

## 緩衝溶液

哲猫

2007年12月5日

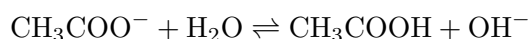
緩衝溶液 (buffer solution) とは、普通は pH に対する緩衝溶液を指す場合が多いが、少量の強酸 ( $H^+$ ) 水溶液や強塩基 ( $OH^-$ ) 水溶液が加えられても、殆ど pH が変動しない溶液をいう。弱酸 (HA) と共役塩基 ( $A^-$ ) の混合溶液や、弱塩基 (BOH) と共役塩基 ( $B^+$ ) の混合溶液が干渉溶液となる。緩衝溶液が示すこの作用を緩衝作用 (buffer action) というが、緩衝溶液の濃度が大きいほど、緩衝作用は大きくなる。

緩衝溶液が何故緩衝作用を持つのか、酢酸とその共役塩基である酢酸ナトリウムの混合水溶液で考えて見ることにする。純水 100ml に pH=0 の塩酸を 1ml 加えると、pH は 7 からほぼ 2 に大きく変動する。また、純水 100ml に pH=14 の水酸化ナトリウム水溶液を 1ml 加えると、pH は 7 からほぼ 12 に大きく変動する。しかし、濃度が共に 1mol/l になっている酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液 (pH=4.6) に 100ml に pH=0 の塩酸を 1ml 加えても、pH=14 の水酸化ナトリウム水溶液を 1ml 加えても、どちらの場合も水溶液の pH は 4.6 から殆ど変動しない。

何故、酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液に強酸や強塩基の水溶液を加えても pH は殆ど変動しないのであろうか。それは、濃度が共に 1mol/l になっている酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液中で、酢酸の電離

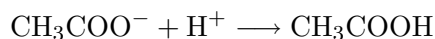


は殆ど起きておらず (それは、酢酸イオンが共存する為である)、酢酸ナトリウムの加水分解

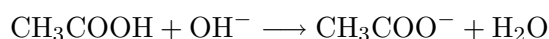


も殆ど起きていない (それは、酢酸分子が共存する為である) ので、酢酸  $CH_3COOH$  とその共役塩基  $CH_3COO^-$  が一定濃度 (この場合はほぼ同濃度の 1mol/l) で共存できているからである。

この酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液に強酸の水溶液 ( $H^+$ ) を少量加えても、

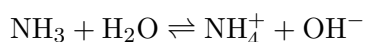


の反応が起こり、加えられた  $H^+$  の大部分が反応で消費され、加えられた量ほど水素イオン濃度は大きくなり、従って、pH も殆ど変化しないことになるのである。また、強塩基の水溶液 ( $OH^-$ ) を少量加えても



の反応により、加えられた  $OH^-$  の大部分が反応で消費され、加えられた量ほど水酸化物イオン濃度は大きくなり、従って、pH も殆ど変化しないことになるのである。勿論、pH 変動の抑制が可能となるのは、混合水溶液中の酢酸と酢酸イオンの濃度のバランスがある程度とれている場合であり、多量の強酸水溶液や強塩基水溶液を加えれば、緩衝溶液でもそれなりに pH は変動することになる。

このことは、弱塩基とその共役塩基の混合水溶液でも同じことである。例えば、濃度が共に 1mol/l になっているアンモニア-塩化アンモニウム混合水溶液では、アンモニアの加水分解



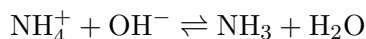
とアンモニウムイオンの加水分解



は、互いに互いを抑制する関係になっているので、混合水溶液に於けるアンモニアとアンモニウムイオンの濃度はほぼ 1mol/l になっている。従って、この混合水溶液 (緩衝溶液) に酸の水溶液を少量加えても



の反応により、水素イオン濃度は余り増えないし、塩基の水溶液を少量加えても



の反応により、水酸化物イオン濃度は余り増えないことになる。

以上が、弱酸とその共役塩基の混合水溶液、或いは、弱塩基とその共役酸の混合水溶液は、共に緩衝溶液になることの定性的な説明である。では、各緩衝溶液の pH は、それぞれどのような値になるのだろうか。

濃度が共に 1mol/l になっている酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液では、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 1$  mol/l である。ここで、酢酸の電離定数 (酸解離定数)  $K_a = 2.75 \times 10^{-5}$  mol/l であり、混合水溶液では酢酸は電離平衡状態にあるので、質量作用の法則から

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

が成り立つので、 $[\text{H}^+] \approx K_a$  となる。よって、 $\text{pH} \approx -\log K_a = 4.56 = 4.6$  となるのである。

濃度が共に 1mol/l になっているアンモニア-塩化アンモニウム混合水溶液では、 $[\text{NH}_3] \approx [\text{NH}_4^+] \approx 1$  mol/l である。ここで、アンモニアの電離定数 (塩基解離定数)  $K_b = 1.74 \times 10^{-5}$  mol/l であり、混合水溶液ではアンモニアは電離平衡状態にあるので、質量作用の法則から

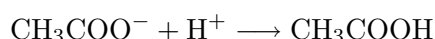
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

が成り立つので、 $[\text{OH}^-] \approx K_b$  となる。よって、 $\text{pOH} \approx -\log K_b = 4.76 = 4.8$  となり、 $\text{pH} = 9.2$  となるのである。

pH=2 の塩酸を純水で 10 倍に希釈すると、pH=3 と pH は変動するが、緩衝溶液を純水で希釈しても pH は殆ど変化しない。これは、例えば、濃度が共に 1mol/l になっている酢酸-酢酸ナトリウム水溶液で確認すると、この混合水溶液を 10 倍に希釈すると、勿論、酢酸も酢酸イオンも濃度は小さくなるのであるが、共に 10 倍に希釈されるのは同じであるから、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  が依然として成り立つ為である。とはいえ、緩衝水溶液が希釈されると、それだけ緩衝作用は弱くなる。何故ならば、 $\text{H}^+$  を受け取ったり、 $\text{OH}^-$  と反応する化学種の濃度が小さくなる為である。

最後に、濃度が共に 1mol/l である酢酸-酢酸ナトリウム混合水溶液 (緩衝溶液: pH=4.56) 100ml に、強酸と強塩基を少量加えたとき、pH はどれだけ変動するかについて、近似処理にて計算してみることにする。加える前の溶液中の各化学種の物質量は、 $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- = 100$  m mol である。

まず、1.0mol/l の HCl を 1ml 加えると、加えられた  $\text{H}^+$  は 1 m mol であるが、

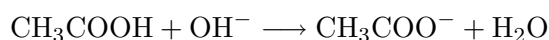


の反応により、酢酸イオンが 1 m mol 減少して、酢酸分子が 1 m mol 増加するので、 $\text{CH}_3\text{COOH} = 101$  m mol、 $\text{CH}_3\text{COO}^- = 99$  m mol となる。依然として、酢酸の電離平衡は成立するので、

$$\frac{[\text{H}^+] \times 99}{101} = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

となる。これより、 $[\text{H}^+] = 2.81 \times 10^{-5}$  mol/l、よって、 $\text{pH} = 4.55$  となり、pH は殆ど変動しないことが分かる。

次に、この緩衝溶液 100ml に 1.0mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 1ml 加えると、加えられた  $\text{OH}^-$  は 1 m mol であるが、



の反応により、酢酸分子が 1 m mol 減少して、酢酸イオンが 1 m mol 増加するので、

$$\frac{[\text{H}^+] \times 101}{99} = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

より、 $[\text{H}^+] = 2.70 \times 10^{-5}$  mol/l、よって、 $\text{pH} = 4.57$  となり、pH は殆ど変動しないことが分かる。