

## 緩衝溶液 (より厳密な扱い)

哲猫

2009 年 8 月 22 日

濃度が共に  $c$  mol/L である酢酸 (HA と記す) と酢酸ナトリウム (NaA と記す) の混合溶液の緩衝作用について考えたい。まず、混合水溶液の pH を求めることにする。混合溶液については、質量均衡と電荷均衡が成り立つので、

$$2c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1)$$

$$[\text{H}^+] + c = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-] \quad (2)$$

さらに、酢酸の酸解離定数を  $K_a (=2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$  とすると、質量作用の法則より

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (3)$$

が得られる。(3) 式に、(1)・(2) 式を代入すると

$$\frac{[\text{H}^+](c + [\text{H}^+])}{c - [\text{H}^+]} = K_a$$

となるので、

$$[\text{H}^+]^2 + (c + K_a)[\text{H}^+] - c \cdot K_a = 0 \quad (4)$$

が得られる。この式を解けば、(極端に希薄ではない場合の) 任意の濃度の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液の水素イオン濃度が得られることになる (従って、pH も求まることになる)。例えば、濃度が共に 0.10 mol/L となっている酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液の pH を (4) 式を使って求めると、pH=4.56 となる。

因みに、緩衝溶液の水素イオン濃度の近似式は

$$[\text{H}^+] = K_a \quad (5)$$

で与えられるので、(5) 式を使って、この混合水溶液の pH を求めると、やはり 4.56 となる。

しかし、濃度が共に  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  となっている酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液 (このような低濃度の緩衝溶液を用いることはないが) の pH は、(4) 式からは 4.58 となり、近似解とは多少異なってくる。尚、ここからも分かることであるが、0.10mol/L の混合水溶液を 100 倍に希釈しても pH は殆ど変動しないことになる。

次に、濃度が共に  $c$  mol/L のこの混合水溶液に、HCl の濃度が  $c'$  mol/L ( $c \gg c'$  とする) になるように塩化水素を溶かした場合、pH がどうなるかを調べることにする。尚、ここでは、混合水溶液の体積に変化はないものとする。ここでも、質量均衡及び電荷均衡が成り立つので、(1) 式及び

$$[\text{H}^+] + c = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + c' \approx [\text{A}^-] + c' \quad (6)$$

が成り立つ。(1)・(6) 式を、質量作用の法則 (3) 式に代入すると

$$\frac{[\text{H}^+](c - c' + [\text{H}^+])}{c + c' - [\text{H}^+]} = K_a$$

が得られるので、これを展開して、

$$[\text{H}^+]^2 + (c - c' + K_a)[\text{H}^+] - (c + c')K_a = 0 \quad (7)$$

となる。この式を解けば、任意の濃度のこの混合水溶液に塩酸を微量滴下したとき、水素イオン濃度がどうなるか (つまりは pH がどうなるか) が分かる。因みに、濃度が共に 0.10mol/L である酢酸と酢酸ナ

トリウムトリウムの混合水溶液に、濃度が 0.010mol/L になるように塩化水素を溶かした場合、水溶液の pH は 4.47 になる。尚、この問題を近似的に処理すると

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{0.10 + 0.01}{0.10 - 0.01} = 3.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となるので、pH はやはり 4.47 となる。また、濃度が共に 0.10mol/L である酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に、濃度が 0.050mol/L になるように塩化水素を溶かした場合、水溶液の pH は 4.08 になる。尚、この問題を近似的に処理すると

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{0.10 + 0.05}{0.10 - 0.05} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となるので、pH はやはり 4.05 となり、より厳密な解から若干外れる。

最後に、濃度が共に  $c$  mol/L のこの混合水溶液に、その濃度が  $c'$  mol/L ( $c \gg c'$  とする) になるように NaOH を溶かした場合、pH がどうなるかを調べることにする。尚、ここでは、混合水溶液の体積に変化はないものとする。ここでも、質量均衡及び電荷均衡が成り立つので、(1) 式及び

$$[\text{H}^+] + c + c' = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-] \quad (8)$$

が成り立つ。(1)・(8) 式を、質量作用の法則 (3) 式に代入すると

$$\frac{[\text{H}^+](c + c' + [\text{H}^+])}{c - c' - [\text{H}^+]} = K_a$$

が得られるので、これを展開して、

$$[\text{H}^+]^2 + (c + c' + K_a)[\text{H}^+] - (c - c')K_a = 0 \quad (9)$$

となる。この式を解けば、任意の濃度のこの混合水溶液に NaOH を加えたとき、水素イオン濃度がどうなるか (つまりは pH がどうなるか) が分かる。因みに、濃度が共に 0.10mol/L である酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に、濃度が 0.010mol/L になるように NaOH を溶かした場合、水溶液の pH は 4.65 になる。尚、この問題を近似的に処理すると

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{0.10 - 0.01}{0.10 + 0.01} = 2.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となるので、pH は 4.60 となり、近似解はより厳密な解から若干外れることが分かる。