

酸と塩基とが共役酸塩基対になっていない場合、これらの混合水溶液は緩衝溶液として働くか
哲猫

2012年1月20日

共役酸塩基対の混合溶液(酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液やアンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液など)は緩衝溶液として働く。このことは高校化学では定性的に説明されるし、定量的にも理解することができる。では、酸と塩基とが共役関係にない混合水溶液(酢酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液など)は緩衝溶液として機能するのか。そういう質問を生徒から受けた。なかなか賢い生徒である。これらの混合水溶液は緩衝溶液としては勿論働く筈であるが、式を立ててきちんと示さなければ納得しては貰えないので、このことを確認することにしたい。

その分析濃度が c_a mol/L である弱酸 HA (酸解離定数を K とする) と、分析濃度が c_b mol/L である NaA' (その共役酸である HA' の酸解離定数を K' とする) の混合水溶液水溶液について考えてみたい。水溶液中ではそれぞれの酸について質量均衡が成り立つから

$$c_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$c_b = [\text{HA}'] + [\text{A}'^-]$$

である。また、それぞれの酸について電離平衡が成立するので、それぞれについて質量作用の法則をあてはめると

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}'^-]}{[\text{HA}']} = K'$$

が得られる。水溶液については電荷均衡が成立するので

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{A}'^-]$$

である。以上の関係式をまとめると

$$[\text{H}^+] + c_b = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K \cdot c_a}{K + [\text{H}^+]} + \frac{K' \cdot c_b}{K' + [\text{H}^+]}$$

という、 $[\text{H}^+]$ に関する 4 次方程式の実数解(正の実数解は 1 つしかない)を解けば、この混合水溶液の pH を求めることが可能である。

また、この混合水溶液にその分析濃度が c mol/L になるように塩酸を加えた場合、混合水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] + c_b = c + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K \cdot c_a}{K + [\text{H}^+]} + \frac{K' \cdot c_b}{K' + [\text{H}^+]}$$

を解くことで求まるし、混合水溶液にその分析濃度が c mol/L になるように水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合、混合水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] + c_b + c = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K \cdot c_a}{K + [\text{H}^+]} + \frac{K' \cdot c_b}{K' + [\text{H}^+]}$$

を解くことで求まる。

では、これらの混合水溶液が緩衝溶液として働くことを具体的に計算することにする。分析濃度が共に 0.10mol/L であるギ酸(酸解離定数 $K=2.88 \times 10^{-4}$ mol/L)と酢酸ナトリウム(酢酸の酸解離定数 $K'=2.69 \times 10^{-5}$ mol/L)の混合水溶液 100mL に、0.10mol/L の塩酸や水酸化ナトリウム水溶液を加えていく場合の pH の変動を計算すると

HCl _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	4.056	4.044	4.032	3.996	3.936	3.814
NaOH _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	4.056	4.069	4.081	4.117	4.178	4.299

となる。従って、共役関係にはなくとも弱酸と別の弱酸の共役塩基との混合水溶液は緩衝溶液として働くことが分かる。

比較の為に、分析濃度が共に 0.10mol/L のギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液 100mL についても同様に pH の変動を計算すると

HCl _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	3.546	3.528	3.511	3.460	3.373	3.189
NaOH _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	3.546	3.563	3.580	3.632	3.720	3.912

となる。

分析濃度が共に 0.10mol/L の酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液 100mL の場合は

HCl _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	4.571	4.553	4.536	4.484	4.395	4.204
NaOH _{aq} の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
pH	4.571	4.588	4.605	4.658	4.747	4.939

となる。

以上より、ギ酸と酢酸ナトリウム混合水溶液の方が、ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液や酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液よりも、寧ろ緩衝力が少し大きいことになり、このことは興味深いことである。