

緩衝溶液 (厳密な処理)

哲猫

2012 年 1 月 25 日

弱酸とその共役塩基の混合水溶液は緩衝溶液として働く。緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えた場合、pH は殆ど変動しないことは、高校化学に於いては、近似的な処理により説明される。今回は、緩衝溶液 (弱酸とその共役塩基の混合水溶液) に少量の酸や塩基を加えた場合や純水で希釈した場合、pH がどれほど変動するのかを厳密に計算処理することにしたい。

弱酸 HA (酸解離定数を K_a とする) とその共役塩基 NaA との混合水溶液に、少量の塩酸を加えた場合を考える。混合水溶液に於ける弱酸 HA、共役塩基 NaA、塩酸の分析濃度を、それぞれ c_a mol/L、 c_b mol/L、 c mol/L とすると、弱酸に於ける質量均衡式

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

が成り立つ。ここで、弱酸由来の化学種間では電離平衡状態が成立しているので、質量作用の法則

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (2)$$

が成り立つ。更に、混合水溶液では電荷は均衡しているので

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

が成り立つ。ここで、 $[\text{Na}^+] = c_b$ 、 $[\text{Cl}^-] = c$ で、 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ であるから (K_w は水のイオン積である)、

$$[\text{H}^+] + c_b = c + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{A}^-] \quad (3)$$

である。

ここで、(1) 式と (2) 式より、

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c_a + c_b - [\text{A}^-]} = K_a$$

であるから、

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

が得られるから、これを (3) 式に代入すると、

$$[\text{H}^+] + c_b = c + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{(c_a + c_b)K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4)$$

3 次方程式 (4) を解けば、任意の濃度の緩衝溶液に塩酸を加えた場合の、水素イオン濃度が求まるので、pH も計算できることになる。濃度が共に 0.10mol/L である酢酸 ($K_a = 2.69 \times 10^{-5}$ mol/L) と酢酸ナトリウムの混合水溶液に 0.10mol/L の塩酸を加えた場合、pH がどのように変化するかを計算した結果は次の通りである。

塩酸の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0
pH	4.570	4.562	4.553	4.527	4.483

同様に、弱酸 HA(酸解離定数を K_a とする) とその共役塩基 NaA との混合水溶液に、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合を考える。混合水溶液に於ける弱酸 HA、共役塩基 NaA、水酸化ナトリウム水溶液の分析濃度を、それぞれ c_a mol/L、 c_b mol/L、 c mol/L とすると、先程と同様に考えて

$$[\text{H}^+] + c_b + c = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{(c_a + c_b)K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (5)$$

を得る。

濃度が共に 0.10mol/L である酢酸 ($K_a=2.69 \times 10^{-5}$ mol/L) と酢酸ナトリウムの混合水溶液に 0.10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合、pH がどのように変化するかを計算した結果は次の通りである。

NaOHaq の体積 (mL)	0	1.0	2.0	5.0	10.0
pH	4.570	4.579	4.588	4.614	4.658

最後に緩衝溶液を純水で希釈した場合の pH の変動を考えたい。混合水溶液に於ける弱酸 HA、共役塩基 NaA の分析濃度を、それぞれ c_a mol/L、 c_b mol/L とすると、

$$[\text{H}^+] + c_b = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{(c_a + c_b)K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (6)$$

となる。

濃度が共に 0.10mol/L である酢酸 ($K_a=2.69 \times 10^{-5}$ mol/L) と酢酸ナトリウムの混合水溶液を純水で希釈した場合、pH がどのように変化するかを計算した結果は次の通りである。

濃度 (mol/L)	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}
pH	4.570	4.573	4.592	4.733	5.205

これより緩衝溶液を希釈しても pH は余り変動しないことが分かる。ただし、希釈するとそれだけ酸や塩基を加えた場合、pH は変動し易くはなる。