

緩衝液

緩衝液とは、酸や塩基を加えても、pHが変化しにくい性質をもつ溶液のことである。

A. 共役酸と共役塩基

弱酸 HA の水溶液中での電離平衡と共役酸・共役塩基

弱酸 HA の電離平衡



において、



HA が放出した H^+ を H_2O が受け取るから、HA は酸、 H_2O は塩基である。



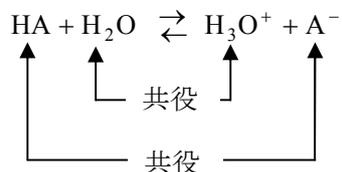
H_3O^+ が放出した H^+ を A^- が受け取るから、 H_3O^+ は酸、 A^- は塩基である。

このように、弱酸の電離平衡では、HA (酸) と A^- (塩基)、 H_2O (塩基) と H_3O^+ (酸) がそれぞれ可逆的に相互変化し合う関係にある。

可逆的に相互変化し合う関係を共役 (きょうやく) というので、

HA は A^- の共役酸であり、 A^- は HA の共役塩基である。

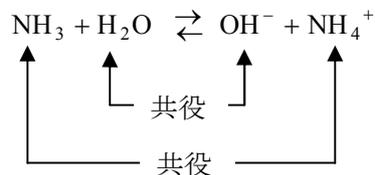
H_2O は H_3O^+ の共役塩基であり、 H_3O^+ は H_2O の共役酸である。



補足 1

弱塩基 NH_3 の水溶液中での電離と共役酸・共役塩基

同様に、弱塩基 NH_3 の場合



NH_3 は NH_4^+ の共役塩基であり、 NH_4^+ は NH_3 の共役酸である。

H_2O は OH^- の共役酸であり、 OH^- の共役塩基である。

補足 2

強酸・強塩基

強酸 HA も、弱酸と同様、電離平衡状態にある。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{例: 塩酸 (25°C) の } K_a = 10^{3.7} \text{ mol/L}$$

しかし、ほとんどが H_3O^+ と A^- であり、HA はごくわずかにしか存在しないため、つまり、 $[\text{HA}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \left([\text{H}^+] = [\text{A}^-] \right)$ であるため、HA を無視しても問題ない場合が多い。これは強塩基でも同じである。

B. 緩衝液

以後、 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ではなく、 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ を用いる。

外から加えた酸や塩基による pH 変化に対し抵抗性をもつ溶液を緩衝液という。

共役酸と共役塩基が存在する溶液に酸や塩基を加えると、

共役酸 HA は塩基を中和吸収することで、つまり、 $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ により、

共役塩基 A^- は酸を中和吸収することで、つまり、 $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$ により、

溶液の pH 変化を抑える。

よって、共役酸と共役塩基が共存する溶液は、

緩衝液であるための必要条件を満たしているといえる。

しかし、共役酸と共役塩基がただ存在するだけでは十分とはいえない。

たとえば、

一定温度の弱酸の溶液に少量の塩基を加えると、

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応により、弱酸の H^+ が消費され減少するが、

同時に、 $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ を一定に保つべく、

HA の電離 $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ が起こるので、消費された H^+ が補われる。

よって、pH 変化が抑制される。

と一見思われるが、

弱酸であるゆえ、溶液中に H^+ と A^- が少量しか存在していない。

そこに塩基 OH^- を加えると、 H^+ がほとんど存在しなくなるため、

中和前の $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ が、 $[\text{H}^+] \ll [\text{A}^-]$ になってしまう。

一方、 K_a 値を保つべく微量の HA が電離するが、

H^+ と A^- が等量かつ微量だけ生成するため、 $[H^+] \ll [A^-]$ の状況は変わらない。
そのため、弱酸に塩基を加えた瞬間、pH は顕著に増加する。
弱酸の中和滴定曲線において、滴定開始時の pH 変化が大きいのはこのためである。
では、pH 変化を抑えるにはどうすればよいかというと、
最初から、 $[H^+] \ll [A^-]$ としておけばよいわけである。
そうすれば、弱酸の H^+ が塩基の中和で消費され、HA が電離しても、
 $[H^+] \ll [A^-]$ のままだから、pH の変化が抑えられる。
そこで、次に、 $[A^-]$ と緩衝作用の関係について考えてみる。

補足 1

実際は、中和と電離平衡の移動がほぼ同時進行するが、説明しやすくするために、中和が終わってから電離平衡の移動が起こるとした。

また、

A^- の共役酸 HA と塩基の反応 $HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$ は、
中和 ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) と電離平衡の移動 ($HA \rightarrow H^+ + A^-$) をまとめたものである。
つまり、 $HA + H^+ + OH^- \rightarrow H^+ + A^- + H_2O$ より、 $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

補足 2

強酸に少量の塩基を加えた場合

強酸も電離平衡状態にあるので、塩基を加えると、弱酸と同じ現象が起こる。
しかし、強酸の場合、もともと多量の H^+ と A^- が多量に存在しているので、
 H^+ が少量の塩基の中和に消費されても、 $[H^+] = [A^-]$ の状態はほとんど変わらない。
よって、pH はほとんど変化しない。
強酸の中和滴定曲線において、滴定開始時の pH 変化がほとんどないのはこのためである。

C. 緩衝能

中和滴定をしていくと、その途中過程で、溶液の pH が変化しにくくなる。

中和滴定曲線でいうと、曲線がほぼ水平になるところであり、

たとえば、

0.1mol/L の酢酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した場合は、pH3.6 から pH5.6 にかけて、

0.1mol/L の塩酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した場合は、pH1.0 から pH2.2 にかけて

曲線はほぼ水平である。つまり、加えた塩基による pH 増加作用に対し抵抗性を示す。

また、水酸化ナトリウムの体積（横軸）を体積減少方向（左向き）に見れば、

つまり、溶液から塩基を除く方向に見ると、

これは溶液に酸を加えていくのと同じことだから、

これらの pH の範囲では、酸による pH 減少作用に対しても抵抗性をもつことを意味する。

よって、

pH3.6 から pH5.6 にかけての酢酸-酢酸ナトリウム混合溶液と

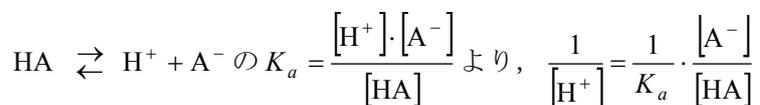
pH1.0 から pH2.2 にかけての塩酸-塩化ナトリウム混合液は緩衝液といえる。

また、グラフがもっとも水平となるときの溶液は緩衝能がもっとも高いといえ、

それは半中和点の溶液であることから、

半中和点、すなわち $[HA] = [A^-]$ のとき、緩衝液の緩衝能は最大といえる。

では、これを確かめてみよう。



常用対数をとると、

$$-\log_{10}[H^+] = -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots \textcircled{1}$$

共役酸と共役塩基は相互変化するから、 c を定数とすると、

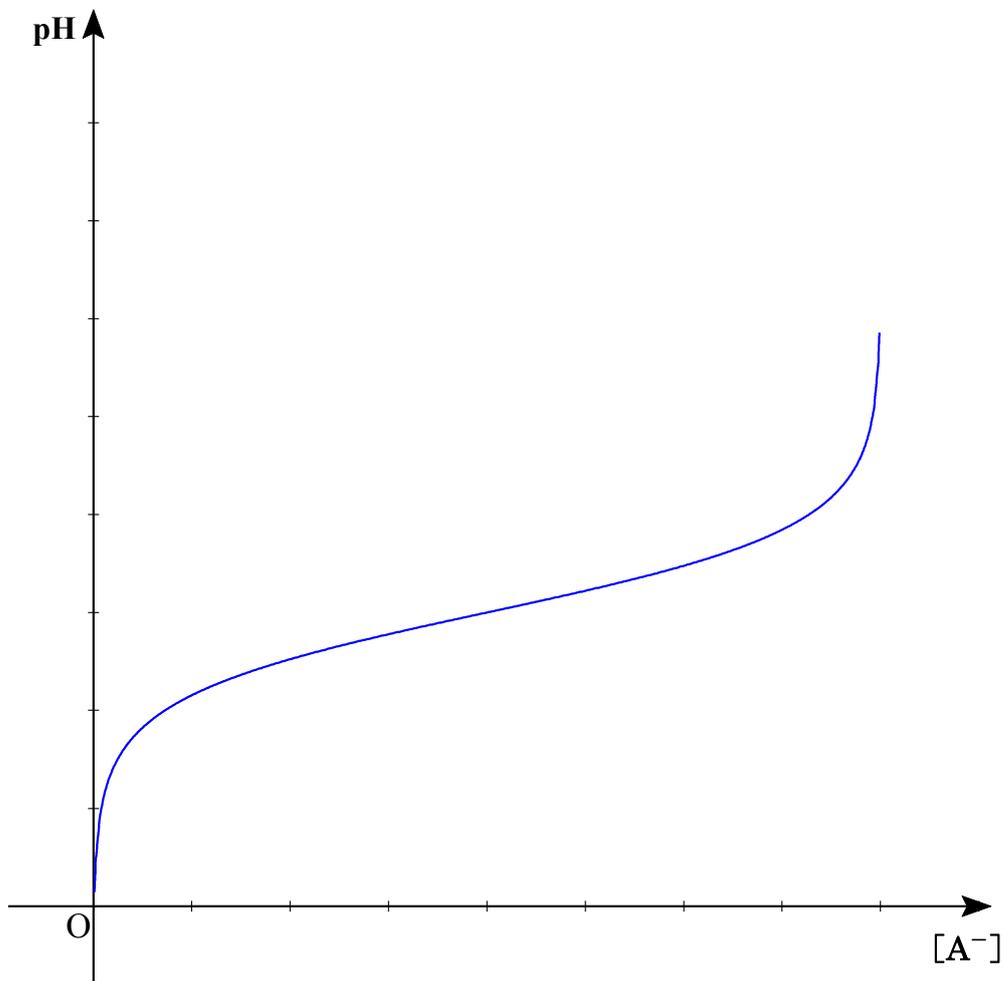
$$[HA] + [A^-] = c \text{ と表せる。}$$

よって、①の右辺を $[A^-]$ を変数とする式にすると、

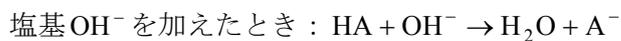
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{c - [A^-]}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} [A^-] - \log_{10} (c - [A^-]) \quad (0 < [A^-] < c) \quad \dots \textcircled{2}$$

②について、横軸に $[A^-]$ ，縦軸に pH をとり，グラフにすると，次のようなグラフが得られる。



ここで，



より，

緩衝液に吸収された酸 H^+ の物質量だけ A^- の物質量が減少し，

緩衝液に吸収された塩基 OH^- の物質量だけ A^- の物質量が増加するから，

緩衝液 1L あたりの酸，塩基の微小吸収量の大きさをそれぞれ $d[H^+]$ ， $d[OH^-]$ とすると，

$$\text{接線の傾き } \frac{dpH}{d[A^-]} = -\frac{dpH}{d[OH^-]} = -\frac{dpH}{d[H^+]} \quad \dots \textcircled{3}$$

よって，曲線の接線の傾きが水平に近いことは，

pH を 1 変化させるのに多量の酸または塩基を吸収しなければならないこと，

すなわち緩衝液の pH 変化に対する抵抗性（緩衝能）が高いことを意味する。

緩衝能の定義と即点緩衝能

緩衝能の定義

緩衝液 1L の pH が 1 変化するとき、緩衝液が吸収する酸 H^+ ・塩基 OH^- の物質量

即点緩衝能

緩衝液 1L あたりの酸・塩基の吸収量と、緩衝液が吸収した酸・塩基の濃度は同じ意味
酸を吸収すると pH は減少し、塩基を吸収すると pH は増加する。

より、

$$\text{緩衝能は、} -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta pH} = \frac{\Delta[OH^-]}{\Delta pH}$$

微小変化をとった場合の緩衝能を即点緩衝能といい、 β で表す。

つまり、

$$\text{即点緩衝能 } \beta = -\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH}$$

③より、 $\beta = \frac{d[A^-]}{dpH}$ が成り立つから、

式②を $[A^-]$ について微分し、 $\frac{dpH}{d[A^-]}$ を求め、

その逆数をとれば即点緩衝能 β の式が得られる。

②を $[A^-]$ について微分すると、

$$pH = pK_a + \log_{10}[A^-] - \log_{10}(c - [A^-]) = pK_a + \frac{\log[A^-] - \log(c - [A^-])}{\log 10}$$

より、

$$\begin{aligned} \frac{dpH}{d[A^-]} &= \frac{1}{\log 10} \left(\frac{1}{[A^-]} + \frac{1}{c - [A^-]} \right) \\ &= \frac{1}{\log 10} \frac{c}{[A^-] \cdot (c - [A^-])} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{d[A^-]}{dpH} = \frac{[A^-] \cdot (c - [A^-])}{c} \cdot \log 10$$

$$\text{ゆえに、} \beta = -\frac{d[H^+]}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH} = \frac{[A^-] \cdot (c - [A^-])}{c} \cdot \log 10 \quad \dots \textcircled{4}$$

ここで、 $[HA] + [A^-] = c$ より、

$$\text{即点緩衝能 } \beta = \frac{[A^-] \cdot [HA]}{[A^-] + [HA]} \cdot \log 10$$

即点緩衝能の最大値

即点緩衝能 β が最大となるのは、④より、

$[A^-] \cdot (c - [A^-])$ が最大となるときだから、

$$[A^-] \cdot (c - [A^-]) = -[A^-]^2 + c[A^-] = -\left([A^-] - \frac{c}{2}\right)^2 + \frac{c^2}{4} \text{ より、}$$

$[A^-] = \frac{c}{2}$ のとき、すなわち $[A^-] = [HA]$ のとき、即点緩衝能の最大値 $\beta_{\max} = \frac{c}{4} \cdot \log 10$

あるいは、

$[A^-] > 0$, $c - [A^-] > 0$ より、

相加平均 \geq 相乗平均を活かして、

$$[A^-] \cdot (c - [A^-]) = \sqrt{[A^-] \cdot (c - [A^-])}^2 \leq \left\{ \frac{[A^-] + (c - [A^-])}{2} \right\}^2 = \frac{c^2}{4}$$

等号成立は、 $[A^-] = c - [A^-]$ より、 $[A^-] = \frac{c}{2}$ のとき、すなわち $[A^-] = [HA]$ のとき

即点緩衝能の最大値 $\beta_{\max} = \frac{c}{4} \cdot \log 10$

$c = [HA] + [A^-]$ より、 c は緩衝液の濃度にあたる。

よって、

即点緩衝能は、 $[A^-] = [HA]$ かつ緩衝液の濃度が高いほど大きい。

補足

緩衝能をもつ pH 範囲は、

緩衝液のもととなる酸（塩基）の $pK_a \pm 1$ ($pK_b \pm 1$) の範囲である。

たとえば、

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液の場合、

酢酸の pK_a は約 4.6 だから、pH3.6~5.6 の範囲で緩衝作用が認められる。