高校化学 L01 第 107 講 緩衝液

この講でできるようになること

- 弱酸とその塩、弱塩基とその塩からなる緩衝液の仕組みを説明できる。
- 少量の強酸・強塩基を加えたときの反応を先に考え、その後の平衡から pH を求められる。
- 緩衝作用が成立する条件と、成立しなくなる場合を判断できる。

緩衝液とは

本講では、25℃、指定した物質だけを含む希薄水溶液を扱う。指定塩は完全解離するものとする。少量の濃いHClまたは$NaOH$水溶液を加える場合は添加による体積変化を無視し、希釈操作とは区別する。

活動度やイオン強度による影響は本講の範囲では無視し、計算では同じ混合液の最終体積を共通に用いる。Na^+やCl^-などの傍観イオンの酸塩基作用、水自己電離の影響は扱う濃度範囲で無視できるものとする。 緩衝液とは、少量の酸や塩基を加えても pH の変化が小さい溶液である。

ただし、pH が完全に一定になるわけではなく、酸や塩基を大量に加えて成分を使い切ると緩衝作用は失われる。 代表的な緩衝液には、弱酸とその塩の組合せ、弱塩基とその塩の組合せがある。 弱酸の例として酢酸と酢酸イオンの組合せを考える。

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

酢酸ナトリウムは水中で完全に解離し、

$$CH_3COONa(s) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

となる。 このように、弱酸CH_3COOHとその共役塩基CH_3COO^-が同時に存在することで、外部から加えられた酸や塩基を反応によって受け止める。

酸を加えた場合と塩基を加えた場合

弱酸とその塩からなる緩衝液へ強酸を加えると、加えたH_3O^+は酢酸イオンと反応する。

$$H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$$

一方、強塩基を加えた場合は、OH^-が弱酸と反応する。

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

そのため、適用範囲内では添加した酸や塩基の大部分が緩衝成分と反応し、遊離したH_3O^+やOH^-の増加が抑えられる。 弱塩基とその塩の場合も同様である。アンモニアとアンモニウムイオンの組合せでは、

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

という平衡を利用する。 酸を加えた場合、

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

となり、塩基を加えた場合、

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$$

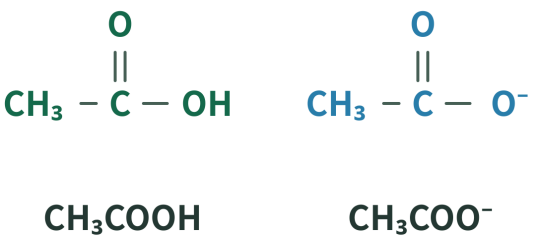
となる。

©ミライコーチング

緩衝液は、H^+を受け渡しできる共役対

酸が加わると塩基成分が、塩基が加わると酸成分が反応する

酸性緩衝液：酢酸と酢酸イオン



CH_3COOH　　CH_3COO^-

$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

H^+ 1個の差でつながる共役対

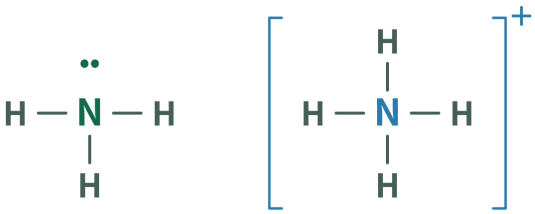
少量の酸：H_3O^+ を受け持つ

$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

少量の塩基：OH^- を受け持つ

$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

塩基性緩衝液：NH_3 と NH_4^+



NH_3　　NH_4^+

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

H^+ 1個の差でつながる共役対

少量の酸：H_3O^+ を受け持つ

$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$

少量の塩基：OH^- を受け持つ

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

酢酸イオンは共鳴構造の一つを表示。NH_3・NH_4^+の配置は平面模式

Na^+・Cl^-は上の中和反応の傍観イオン。水溶液・25℃

図 1　弱酸とその塩、弱塩基とその塩の組合せで、酸と塩基の添加を受け止める。

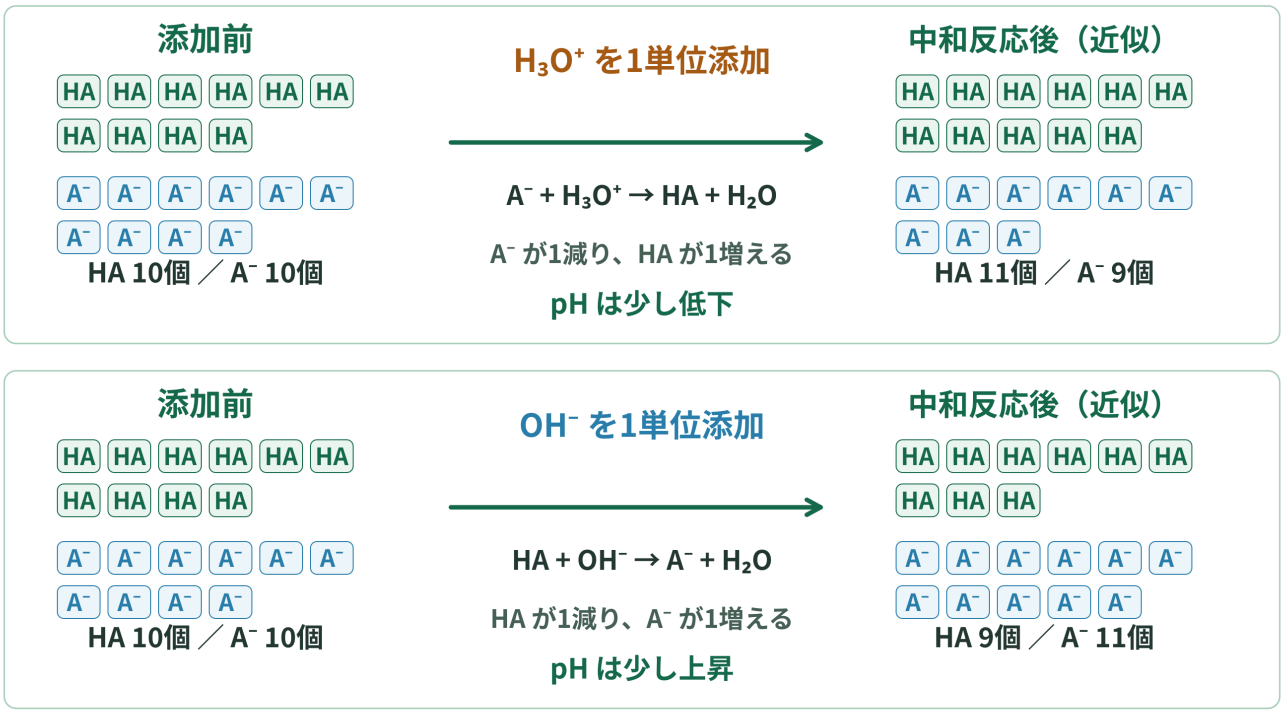


図 2　同じ出発組成でも、酸添加と塩基添加では反応する成分が異なる。

緩衝液の計算の考え方

緩衝液の pH 計算では、いきなり平衡式へ代入しない。まず添加した強酸や強塩基が共役対とほぼ完全に反応すると考える。 計算の流れは、

1. 添加したH_3O^+またはOH^-と、緩衝成分の反応を考える。
2. 反応後に残った弱酸・共役塩基または弱塩基・共役酸の物質量を求める。
3. 残った二成分の比を平衡式へ代入する。

という順序である。 弱酸とその塩からなる緩衝液では、

$$K_{\mathrm{a}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

より、

$$[H_3O^+] \approx K_{\mathrm{a}} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

として扱う。 同じ溶液中の二成分であり最終体積が共通なので、濃度比は物質量比で置き換えられる。ここで用いるnは添加物との反応後、再平衡による微小な成分変化を無視した物質量であり、その変化が各成分量に比べて十分小さい範囲で近似する。

$$[H_3O^+] \approx K_\mathrm{a}\frac{n(HA)}{n(A^-)}$$

となる。 弱塩基とその塩では、

$$K_\mathrm{b} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

より、

$$[OH^-] \approx K_\mathrm{b}\frac{[B]}{[BH^+]}$$

として、

$$[OH^-] \approx K_\mathrm{b}\frac{n(B)}{n(BH^+)}$$

を用いる。 その後、

$$\mathrm{pOH} = -\log_{10}\frac{[OH^-]}{1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}}$$

を求め、

$$\mathrm{pH} = 14.00 - \mathrm{pOH}$$

として pH を求める。 K_aやK_bは 25℃では一定であり、添加によって小さくなるわけではない。変化するのは平衡時の各成分の割合である。

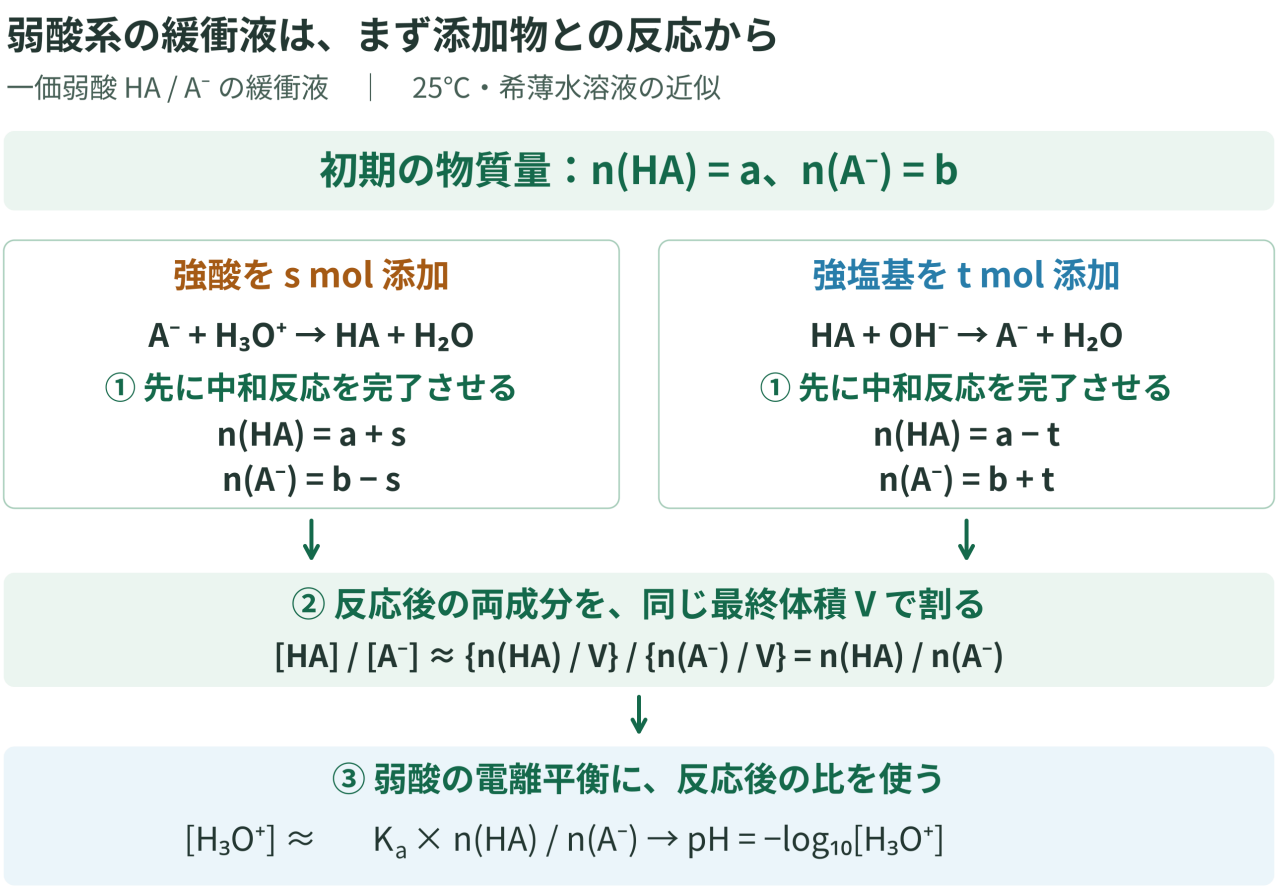


図 3　添加分との反応を先に処理してから、残った二成分の比を平衡式へ代入する。

緩衝作用の成立条件

緩衝作用を示すには、弱酸とその共役塩基、または弱塩基とその共役酸が十分な量で共存している必要がある。 一方の成分がほとんど消費されるほど大量の強酸・強塩基を加えると、近似式は成立しなくなる。 また、弱酸とその塩を大きく希釈しても、成分比が同じで近似範囲内なら pH は大きく変化しにくい。

しかし、溶液 1 体積あたりの成分量が減少するため、単位体積あたりの緩衝能力は低下する。ただし、全量を希釈した場合、溶液全体に含まれる反応可能な成分の総 mol 自体は変化しない。 過度な希釈では水の自己電離の影響や近似条件の破綻が起こるため、同じ考え方をそのまま適用できない。

緩衝液の比較

種類	構成成分	酸添加時	塩基添加時	近似式
弱酸緩衝液	HAとA^-	A^-がH^+を受け取り、加えた酸と反応する	HAがH^+を与え、加えた塩基と反応する	$[H_3O^+] \approx K_a \frac{n(HA)}{n(A^-)}$
弱塩基緩衝液	BとBH^+	BがH^+を受け取り、加えた酸と反応する	BH^+がH^+を与え、加えた塩基と反応する	$[OH^-] \approx K_b \frac{n(B)}{n(BH^+)}$

緩衝液は、酸や塩基を加えたときに共役対が反応することで、急激な pH 変化を防ぐ仕組みである。強酸単独の溶液や、中性塩だけを溶かした溶液とは異なる働きを持つ。

例題

例題 1

25℃、希薄な理想水溶液を考える。弱酸とその共役塩基、または弱塩基とその共役酸が十分に残る範囲で扱い、$K_{\mathrm{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$とする。

1. 酢酸CH_3COOHと酢酸ナトリウムCH_3COONaからなる緩衝液について、構成成分と共役関係を示せ。また、少量の強酸を加えた場合と少量の強塩基を加えた場合に、どの成分が反応するか説明せよ。
2. アンモニアNH_3と塩化アンモニウムNH_4Clからなる緩衝液について、酸添加時と塩基添加時の反応を説明せよ。

解答・解説

1.
酢酸緩衝液は、弱酸CH_3COOHとその共役塩基であるCH_3COO^-の組合せである。

少量の強酸を加えると、加えたH_3O^+は酢酸イオンとの酸塩基反応によって消費される。

$$H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$$

少量の強塩基を加えると、OH^-は酢酸と反応する。

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

このように、共役対が加えた酸・塩基を消費することで、pH 変化が小さくなる。

2.
アンモニア緩衝液は、弱塩基NH_3とその共役酸であるNH_4^+の組合せである。

酸を加えると、NH_3がH^+を受け取る反応によってH_3O^+を消費する。

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

塩基を加えると、NH_4^+がOH^-と反応する。

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$$

酸添加では塩基成分が、塩基添加では酸成分が働くことで、急激な pH 変化を防ぐ。

©ミライコーチング

例題 2

25℃、1.00 L の緩衝液を考える。酢酸CH_3COOHを0.0100 mol、酢酸ナトリウムCH_3COONaを0.0200 mol含む。

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

とする。 必要なら、

$$\log 9 = 0.9542$$

を用いよ。

1. 酢酸の電離平衡を用いて、$[H_3O^+]$を求めよ。
2. この緩衝液の pH を求めよ。

解答・解説

1.
まず、酢酸と酢酸イオンの物質量比を用いる。

酢酸ナトリウムは完全解離するため、

$$n(CH_3COO^-) = 0.0200\,\mathrm{mol}$$

である。 緩衝液では、

$$[H_3O^+] \approx K_{\mathrm{a}} \frac{n(CH_3COOH)}{n(CH_3COO^-)}$$

を用いる。 したがって、

$$[H_3O^+] \approx (1.80 \times 10^{-5}) \frac{0.0100}{0.0200} = 9.00 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。

2.
pH は、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10} \frac{[H_3O^+]}{1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}}$$

より、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}(9.00 \times 10^{-6})$$

である。

$$\log 9 = 2\log 3 = 2(0.4771) = 0.9542$$

より、

$$\mathrm{pH} = -(0.9542 - 6) = 5.0458$$

したがって、

$$\mathrm{pH} \approx 5.05$$

となる。

例題 3

25℃、例題 2 と同じ酢酸緩衝液1.00 Lを考える。少量の濃い塩酸HCl水溶液を加えたが、添加による体積増加は無視できるものとする。

加えたHClは0.00200 molであり、

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

とする。 必要なら、

$$\log 1.2 = 0.0792$$

を用いよ。

1. 強酸との反応後のCH_3COOHとCH_3COO^-の物質量を求めよ。
2. 再平衡後の$[H_3O^+]$と pH を求めよ。

解答・解説

1.
まず、添加したH_3O^+は酢酸イオンとほぼ定量的に反応する。

$$H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$$

添加前は、$CH_3COOH = 0.0100\,\mathrm{mol}$、$CH_3COO^- = 0.0200\,\mathrm{mol}$である。 0.00200 molの$H_3O^+$が反応すると、$CH_3COOH = 0.0120\,\mathrm{mol}$、$CH_3COO^- = 0.0180\,\mathrm{mol}$となる。

2.
反応後、残った酢酸と酢酸イオンによる平衡を考える。

$$[H_3O^+] \approx K_{\mathrm{a}} \frac{n(CH_3COOH)}{n(CH_3COO^-)}$$

より、

$$[H_3O^+] \approx (1.80 \times 10^{-5}) \frac{0.0120}{0.0180} = 1.20 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。 pH は、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}(1.20 \times 10^{-5})$$

である。

$$\log 1.2 = 0.0792$$

より、

$$\mathrm{pH} = -(0.0792 - 5) = 4.9208$$

したがって、

$$\mathrm{pH} \approx 4.92$$

となる。

例題 4

25℃、1.00 L のアンモニア緩衝液を考える。アンモニアNH_3を0.0100 mol、塩化アンモニウムNH_4Clを0.0100 mol含む。

$$K_{\mathrm{b}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

である。 少量の濃い水酸化ナトリウム$NaOH$水溶液を加え、$NaOH$は0.00200 mol、添加による体積増加は無視できるものとする。 必要なら、

$\log 2.7 = 0.4314$

を用いよ。

1. OH^-との反応後のNH_3とNH_4^+の物質量を求めよ。
2. 再平衡後の$[OH^-]$、pOH、pH を求めよ。

解答・解説

1.
まず、添加したOH^-はNH_4^+とほぼ定量的に反応する。

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$$

添加前は、$NH_3 = 0.0100\,\mathrm{mol}$、$NH_4^+ = 0.0100\,\mathrm{mol}$である。 0.00200 molの$OH^-$が反応すると、$NH_3 = 0.0120\,\mathrm{mol}$、$NH_4^+ = 0.00800\,\mathrm{mol}$となる。

2.
再平衡後は、

$$[OH^-] \approx K_{\mathrm{b}} \frac{n(NH_3)}{n(NH_4^+)}$$

を用いる。 したがって、

$$[OH^-] \approx (1.80 \times 10^{-5}) \frac{0.0120}{0.00800} = 2.70 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。 pOH は、

$$\mathrm{pOH} = -\log_{10}(2.70 \times 10^{-5})$$

より、

$$\mathrm{pOH} = -(\log 2.7 - 5)$$

$\log 2.7 \approx 0.4314$なので、

$\mathrm{pOH} \approx 4.57$となる。 25℃では、

$\mathrm{pH} = 14.00 - \mathrm{pOH}$より、

$$\mathrm{pH} = 14.00 - 4.57 = 9.43$$

となる。

演習問題

25℃、希薄な理想水溶液を扱う。$K_{\mathrm{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$とし、指定した塩は完全解離するものとする。活動度、イオン強度、水自己電離の影響、平衡による微小な成分変化は本講で扱う範囲では無視できるものとする。

少量の濃いHClまたは$NaOH$水溶液を加える場合は、添加による体積増加を無視できるものとする。pH は小数第 2 位、濃度は 3 有効数字で答えよ。必要な対数値は各問題で与える。

演習 1

弱酸HAとその共役塩基A^-からなる緩衝液について考える。

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

1. 弱酸HAとその塩からなる緩衝液へ少量の強酸を加えた場合、どの成分が反応するか。また、強塩基を加えた場合、どの成分が反応するか。それぞれの反応式を示せ。
2. 緩衝作用が小さくなるのはどのような場合か。弱酸と共役塩基が十分に残る必要がある理由を説明せよ。
3. 弱塩基Bとその共役酸BH^+からなる緩衝液について、酸添加時と塩基添加時に働く成分を説明し、それぞれの反応式を示せ。

演習 2

25℃、1.00 L の弱酸緩衝液を考える。酢酸CH_3COOHを0.0200 mol、酢酸ナトリウムCH_3COONaを0.0100 mol含む。

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

とする。 必要なら、

$$\log 3.6 = 0.5563$$

を用いよ。

1. 平衡式の近似を用いて$[H_3O^+]$を求めよ。
2. この緩衝液の pH を求めよ。

演習 3

25℃、1.00 L の弱酸緩衝液を考える。初めに酢酸CH_3COOHを0.0100 mol、酢酸ナトリウムCH_3COONaを0.0200 mol含む。

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

である。 この溶液へ少量の濃い水酸化ナトリウム$NaOH$水溶液を加え、$NaOH$を0.00500 mol加えた。添加による体積増加は無視できるものとする。

必要なら、

$$\log 3.6 = 0.5563$$

を用いよ。

1. $NaOH$添加後、酸塩基反応によるCH_3COOHとCH_3COO^-の物質量を求めよ。
2. 再平衡後の$[H_3O^+]$と pH を求めよ。

演習 4

25℃、1.00 L の弱塩基緩衝液を考える。アンモニアNH_3を0.0200 mol、塩化アンモニウムNH_4Clを0.0100 mol含む。

$$K_{\mathrm{b}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

である。 この溶液へ少量の濃い塩酸HCl水溶液を加え、HClを0.00500 mol加えた。添加による体積増加は無視できるものとする。

必要なら、

$$\log 1.8 = 0.2553$$

を用いよ。

1. HCl添加後、酸塩基反応によるNH_3とNH_4^+の物質量を求めよ。
2. 再平衡後の$[OH^-]$、pOH、pH を求めよ。

演習 5

緩衝液の希釈と限界について考える。

弱酸HAとその共役塩基A^-からなる緩衝液を考える。

$$K_{\mathrm{a}} = 1.80 \times 10^{-5}$$

であり、希釈前後でHAとA^-の物質量比は同じである。

1. 緩衝液を全量希釈した場合、近似範囲内では pH が大きく変化しにくい理由と、単位体積あたりの緩衝能力が低下する理由を説明せよ。
2. 強酸または強塩基を大量に加えて一方の成分をほぼ使い切った場合、緩衝近似が使えなくなる理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
弱酸HAとその共役塩基A^-からなる緩衝液では、強酸を加えると、A^-がH^+を受け取る反応によって加えたH_3O^+を消費する。

$$H_3O^+(aq) + A^-(aq) \rightarrow HA(aq) + H_2O(l)$$

強塩基を加えると、HAがH^+を与える反応によってOH^-を消費する。

$$OH^-(aq) + HA(aq) \rightarrow A^-(aq) + H_2O(l)$$

したがって、強酸添加時は共役塩基が、強塩基添加時は弱酸が働く。

2.
緩衝作用は、HAとA^-の両方が十分残っている範囲で成立する。

一方の成分がほぼ消費されるほど大量の酸や塩基を加えると、反応できる相手が不足し、少量添加時の近似が使えなくなる。

3.
弱塩基Bと共役酸BH^+からなる緩衝液では、酸を加えるとBがH^+を受け取る反応によってH_3O^+を消費する。

$$B(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow BH^+(aq) + H_2O(l)$$

塩基を加えると、BH^+がOH^-と反応する。

$$BH^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow B(aq) + H_2O(l)$$

©ミライコーチング

解答 2

1.
酢酸と酢酸イオンの緩衝液では、

$$[H_3O^+] \approx K_\mathrm{a}\frac{n(CH_3COOH)}{n(CH_3COO^-)}$$

を用いる。 与えられた物質量は、

$$n(CH_3COOH) = 0.0200\,\mathrm{mol}$$

$$n(CH_3COO^-) = 0.0100\,\mathrm{mol}$$

である。 したがって、

$$[H_3O^+] \approx (1.80\times10^{-5})\frac{0.0200}{0.0100} = 3.60\times10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。

2.
pH は、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}\frac{[H_3O^+]}{1\,\mathrm{mol\,L^{-1}}}$$

より、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}(3.60\times10^{-5})$$

である。

$$\log 3.6 = \log(36) - 1 = 2\log 6 - 1$$

または与えられた値から、

$$\log 3.6 \approx 0.5563$$

より、

$$\mathrm{pH} = -(0.5563 - 5) = 4.4437$$

したがって、

$$\mathrm{pH} \approx 4.44$$

解答 3

1.
まず、添加した$NaOH$との反応を考える。

$$OH^-(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

添加前は、

$$CH_3COOH = 0.0100\,\mathrm{mol}$$

$$CH_3COO^- = 0.0200\,\mathrm{mol}$$

である。 $NaOH$を0.00500 mol加えると、同量の酢酸が反応する。 したがって、

$$CH_3COOH = 0.0100 - 0.00500 = 0.00500\,\mathrm{mol}$$

$$CH_3COO^- = 0.0200 + 0.00500 = 0.0250\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
反応後の物質量比を用いる。

$$[H_3O^+] \approx K_\mathrm{a}\frac{n(CH_3COOH)}{n(CH_3COO^-)}$$

より、

$$[H_3O^+] \approx (1.80\times10^{-5})\frac{0.00500}{0.0250} = 3.60\times10^{-6}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。 pH は、

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}(3.60\times10^{-6})$$

より、

$$\mathrm{pH} \approx 5.44$$

となる。

解答 4

1.
まず、添加したHClとの反応を考える。

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

添加前は、

$$NH_3 = 0.0200\,\mathrm{mol}$$

$$NH_4^+ = 0.0100\,\mathrm{mol}$$

である。 HClを$0.00500\,\mathrm{mol}$加えると、同量のNH_3が反応する。 したがって、

$$NH_3 = 0.0200 - 0.00500 = 0.0150\,\mathrm{mol}$$

$$NH_4^+ = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150\,\mathrm{mol}$$

となる。

2.
弱塩基緩衝液では、

$$[OH^-] \approx K_\mathrm{b}\frac{n(NH_3)}{n(NH_4^+)}$$

を用いる。 したがって、

$$[OH^-] \approx (1.80 \times 10^{-5})\frac{0.0150}{0.0150} = 1.80 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$$

となる。 pOH は、

$$\mathrm{pOH} = -\log_{10}(1.80 \times 10^{-5})$$

より、

$$\mathrm{pOH} \approx 4.74$$

である。 25℃では、

$$\mathrm{pH} = 14.00 - \mathrm{pOH}$$

より、

$$\mathrm{pH} = 14.00 - 4.74 = 9.26$$

となる。

解答 5

1.
緩衝液を全量希釈した場合、HAとA^-の物質量比が同じなら、

$$[H_3O^+] \approx K_a \frac{n(HA)}{n(A^-)}$$

の比は変化しない。 そのため、近似が成立する範囲では pH は大きく変化しにくい。 しかし、溶液全体が薄くなるため、単位体積あたりに存在するHAやA^-の量が減少する。

そのため、同じ体積の溶液に対して加えられる一定量の強酸・強塩基を受け止める能力は低下する。一方、全量を希釈した場合は、溶液全体に含まれる反応可能なHAやA^-の総 mol 自体は変化しない。単位体積あたりの緩衝能の低下と、全量として反応できる総 mol の変化は区別する。

2.
強酸や強塩基を大量に加えると、HAまたはA^-のどちらか一方がほぼ消費される。 この場合、共役対の両方が十分残るという緩衝近似の条件を満たさなくなる。 したがって、通常の緩衝液としての計算をそのまま適用できない。