

Ⅲ-5 緩衝溶液 Buffer Solution

水素イオン濃度の変化（少量の酸、塩基の添加、希釈、etc.）に抵抗性を示す溶液

共役酸塩基対の共存溶液が緩衝能を持つ

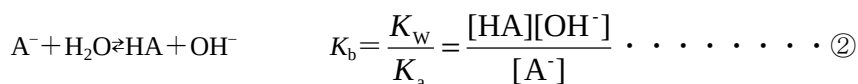
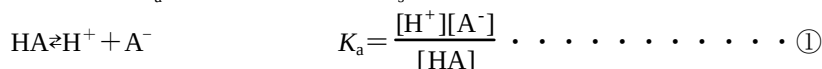
弱酸とその塩 : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$

弱塩基とその塩 : $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$

Ⅲ-5-1 Henderson-Hasselbalch の式

a) 弱酸とその塩

弱酸 HA（濃度 c_a ）／塩 NaA（濃度 c_s ）：混液



質量の釣合 $c_a + c_s = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \dots\dots\dots ③ \quad c_s = [\text{Na}^+] \dots\dots\dots ④$

電荷 $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \dots\dots\dots ⑤$

③、④、⑤より、

$$[\text{A}^-] = c_s + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \dots\dots\dots ⑥ \quad [\text{HA}] = c_a - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \dots\dots\dots ⑦$$

⑥、⑦に①を代入すると、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]\{c_s + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])\}}{c_a - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])} \dots\dots\dots ⑧$$

弱酸であるから、

$$c_a \gg ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) \quad \text{および} \quad c_s \gg ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$$

よって、⑧より、

$$K_a \doteq \frac{[\text{H}^+]c_s}{c_a} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_s} \quad \therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} : \text{Henderson-Hasselbalch の式}$$

これらから、

1) 希釈したとき

濃度比は変わらないから pH も変わらない

2) 少量の酸を加えたとき

$\text{H}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA}$ により $[\text{A}^-](=c_s)$ は減少するが、これは $\text{HA}(=c_a)$ の解離により補われる。

よって、pH の変化は小さい。

3) 少量のアルカリを加えたとき

$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ により $[\text{H}^+]$ が減少するが、これは $\text{HA}(=c_a)$ の解離により補われる。

よって、pH の変化は小さい。

b) 弱塩基とその塩 (MOH : 濃度 c_b と MA : 濃度 c_s)



前と同様に、

$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} \text{ より、}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} \doteq K_b \cdot \frac{[\text{MOH}]}{[\text{MA}]} = K_b \cdot \frac{c_b}{c_s}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{c_s}{c_b}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c_b}{c_s} \quad : \quad \text{Henderson-Hasselbalch の式}$$

c) 一般的留意事項

1) 一般に $\frac{1}{10} < \frac{c_s}{c_a} < 10$ のとき、混液は緩衝性を有する

$$\therefore \text{緩衝性の範囲は } \text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

従って、ある pH の緩衝液を作るには、希望する pH に近い $\text{p}K_a$ を有する弱酸または弱塩基を選ぶ。

Exs. 酢酸 ($\text{p}K_a = 4.74$) : 緩衝範囲は $\text{pH} 3.7 \sim 5.7$

アンモニア ($\text{p}K_a = 9.26$) : 緩衝範囲は $\text{pH} 8.3 \sim 10.3$

2) 緩衝性は、 $c_a = c_s$ のとき最大となる。

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} = \text{p}K_a$$

従って、目的とする pH に等しい (or 最も近い) $\text{p}K_a$ の弱酸 (弱塩基) 選ぶとよい。

3) 濃度は高い方が緩衝能は大きい

d) 緩衝液の濃度

緩衝液を構成する弱酸 (or 弱塩基) とその共役塩基 (or 共役酸) の分析濃度の合計をその緩衝液の濃度という。

【Ex. 1】 0.1mol/L 酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液

酢酸と酢酸ナトリウムの濃度の合計が 0.1mol/L

【Ex. 2】 0.1mol/L 酢酸と 0.15mol/L 酢酸ナトリウム液を等量混和して調整した緩衝液

$$\text{混和後の各濃度} \quad \text{酢酸} : 0.1 \times \frac{1}{2} = 0.05 \quad \text{酢酸ナトリウム} : 0.15 \times \frac{1}{2} = 0.075$$

$$\therefore \text{緩衝液の濃度} = 0.05 + 0.075 = 0.125 \text{mol/L}$$

【Ex. 3】 1mol/L 酢酸 100mL に 1mol/L 水酸化ナトリウム液 50mL を混和し、水を加えて 1000mL とした混液 (緩衝液) の濃度はいくらか。 **Ans.** 0.1mol/L

Ⅲ-5-2 緩衝液の効果

Ex. 0.10mol/L 酢酸 50mL と 0.15mol/L 酢酸ナトリウム 50mL の混液について考える。

ただし、酢酸の $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ とする。

$$c_a = 0.10 \times \frac{50}{50+50} = 0.05 \quad c_s = 0.15 \times \frac{50}{50+50} = 0.075$$

$$\therefore [H^+] = K_a \times \frac{c_a}{c_s} = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.05}{0.075} = 1.17 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pH}4.93$$

この緩衝液 100mL に下記の量の水、酸、塩基を加えて pH の変動を調べる。比較のために、水 100mL にも同様の操作をする。

- ① 水 100mL ② 0.1mol/L 塩酸 1mL ③ 0.1mol/L 水酸化ナトリウム 1mL

a) 水の場合

① pH7.0 (不変)

$$\textcircled{2} [H^+] = 0.1 \times \frac{1}{100+1} = 9.90 \times 10^{-4} \quad \therefore \text{pH}3.00$$

$$\textcircled{3} [OH^-] = 0.1 \times \frac{1}{100+1} = 9.90 \times 10^{-4} \quad \therefore \text{pH}11.00$$

b) pH4.93 の緩衝液の場合

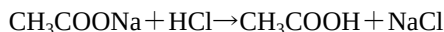
$$\textcircled{1} c_a = 0.05 \times \frac{100}{100+100} = 0.05 \times \frac{1}{2} \quad \text{同様に、} c_s = 0.075 \times \frac{1}{2}$$

$$\therefore [H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.05 \times \frac{1}{2}}{0.075 \times \frac{1}{2}} = 1.17 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pH}4.93 \text{ (不変)}$$

$$\textcircled{2} c_a = 0.05 \times \frac{100}{101} + 0.1 \times \frac{1}{101} = 0.050495 \dots$$

$$c_s = 0.075 \times \frac{100}{101} - 0.1 \times \frac{1}{101} = 0.073267 \dots$$

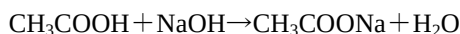
$$\therefore [H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.050495 \dots}{0.073267 \dots} = 1.21 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pH}4.92$$



$$\textcircled{3} c_a = 0.05 \times \frac{100}{101} - 0.1 \times \frac{1}{101} = 0.0485149 \dots$$

$$c_s = 0.075 \times \frac{100}{101} + 0.1 \times \frac{1}{101} = 0.0752475 \dots$$

$$\therefore [H^+] = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.0485149 \dots}{0.0752475 \dots} = 1.13 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pH}4.94$$



Ⅲ-5-3 緩衝液の調製と濃度

【Ex. 1】 原液：0.1mol/L 酢酸、0.1mol/L 酢酸ナトリウム； $K_a=1.75\times 10^{-5}$

①pH4.0 の緩衝液を調製せよ。また、その緩衝液の濃度はいくらか。

$$\text{Ans. } [H^+] = K_a \times \frac{c_a}{c_s} = K_a \times \frac{[AcOH]}{[AcO^-]} \quad \text{より、}$$

$$\frac{[AcOH]}{[AcO^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{1}{0.175} = \frac{1000}{175}$$

酢酸と酢酸ナトリウムを 1000 対 175 の割合で混和する、濃度 0.1mol/L

②0.1mol/L または 0.05mol/L で pH4.0 の緩衝液 1000mL を調製せよ。

$$\text{Ans.} \quad 0.1\text{mol/L : 酢酸} \quad 1000 \times \frac{1}{1 + 0.175} = 851.1\text{mL}$$

$$\text{酢酸ナトリウム} \quad 1000 - 851.1 = 148.9\text{mL}$$

$$0.05\text{mol/L : 酢酸} \quad 425.5\text{mL、酢酸ナトリウム} \quad 74.5\text{mL、水} \quad 500\text{mL}$$

【Ex. 2】 原液：0.1mol/L アンモニア、0.1mol/L 塩化アンモニウム； $K_b=1.75\times 10^{-5}$

①pH10.0 の緩衝液を調製せよ。

アンモニアと塩化アンモニウムを 1000 対 175 の割合で混和する、濃度 0.1mol/L

②0.05mol/L で pH10.0 の緩衝液 1000mL を調製せよ。

$$\text{アンモニア} \quad 425.5\text{mL、塩化アンモニウム} \quad 74.5\text{mL、水} \quad 500\text{mL}$$

【Ex. 3】 原液：0.2mol/L フタル酸水素カリウム、0.2mol/L 塩酸。ただし、フタル酸の

$$K_{a1}=1.3\times 10^{-3}、K_{a2}=3.9\times 10^{-6} \quad \text{とする。}$$

①pH3.0 の緩衝液を調製せよ。また、その緩衝液の濃度はいくらか。

《ヒント》 【Ex. 4】 の解を参照せよ。

フタル酸水素カリウムと塩酸を 1 対 0.43 の割合で混和する、濃度 0.140mol/L

②0.05mol/L で pH3.0 の緩衝液 1000mL を調製せよ。

$$\text{フタル酸水素カリウム} \quad 250\text{mL、塩酸} \quad 107.5\text{mL、水} \quad 642.5\text{mL}$$

【Ex. 4】 原液：0.2mol/L リン酸二水素カリウム、0.2mol/L 水酸化ナトリウム

$$\text{ただし、リン酸の } K_{a1}=7.5\times 10^{-3}、K_{a2}=6.2\times 10^{-8}、K_{a3}=4.8\times 10^{-13} \quad \text{とする。}$$

①pH8.0 の緩衝液を調製せよ。また、その緩衝液の濃度はいくらか。

Ans. $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{KNaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ より、生成した KNaHPO_4 と残った KH_2PO_4 から成る緩衝液 ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$: リン酸の第2解離) を考えればよい。

0.2mol/L リン酸二水素カリウムと 0.2mol/L 水酸化ナトリウムを体積比で 1 : x で混和したとする。

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_{a2} \times \frac{0.2 \times \frac{1-x}{1+x}}{0.2 \times \frac{x}{1+x}} = K_{a2} \times \frac{1-x}{x}$$

$$\frac{1-x}{x} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-8}}{6.2 \times 10^{-8}} = \frac{1}{6.2}$$

これを解くと、 $x = 0.86$ となる。

$$\text{緩衝液の濃度} = 0.2 \times \frac{1}{1+0.86} = 0.1075(\text{mol/L})$$

リン酸二水素カリウムと水酸化ナトリウムを 1 対 0.86 の割合で混和する
濃度 0.108mol/L

【Ex. 5】 原液 : 0.2mol/L リン酸、0.2mol/L 水酸化ナトリウム

《ヒント》リン酸の第2解離の組成になるようにする。

①pH7.0 の緩衝液を調製せよ。また、その緩衝液の濃度はいくらか。

リン酸と水酸化ナトリウムを 1 対 1.38 の割合で混和する、濃度 0.084mol/L

②0.05mol/L で pH7.0 の緩衝液 1000mL を調製せよ。

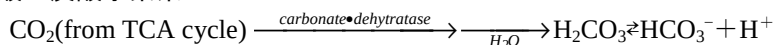
リン酸 250mL、水酸化ナトリウム 345mL、水 405mL

【Ex. 6】 0.2mol/L リン酸に濃度未知の水酸化ナトリウム液を等量加えたところ、pH7.0 になった。この水酸化ナトリウム液の濃度はいくらか。 0.277mol/L

《ヒント》水酸化ナトリウムの濃度を x mol/L として考えよ。これもリン酸の第2解離の組成になるようにする。

Ⅲ-5-4 人体内の酸-塩基平衡

1) 炭酸／炭酸水素系



よって、 $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ の緩衝液系が形成される。

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

において、血液の pH を 7.4 とすれば、 $pK_{a1}=6.35$ であるから、

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7.4 - 6.35 = 1.05 \text{ より、} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 11.2$$

すなわち、血中では、炭酸は大部分が炭酸水素塩(NaHCO_3)として存在する。

アルカローシスとアシドーシス Alkalosis vs. Acidosis

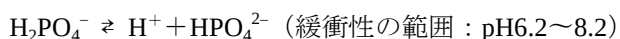
* アルカローシス：血液の $\text{pH} > 7.4$ の状態

$[\text{HCO}_3^-] \uparrow$ または $[\text{H}_2\text{CO}_3] \downarrow$ のとき。過呼吸や発熱で起こる。

* アシドーシス：血液の $\text{pH} < 7.4$ の状態

$[\text{HCO}_3^-] \downarrow$ または $[\text{H}_2\text{CO}_3] \uparrow$ のとき。肺炎等呼吸不良で起こる。

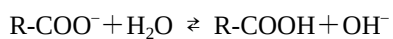
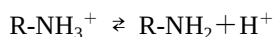
2) リン酸系



* これは炭酸系に比べて寄与は小さい

3) タンパク質／アミノ酸系

いずれも分子内に $-\text{NH}_2$ と $-\text{COOH}$ を有する。これらは血液の pH ではイオン化して存在。



よって、2 種類の緩衝液系を形成する。