

緩衝溶液のしくみ

1 緩衝溶液のしくみは数値計算の良いお手本になっている

生体高分子や細胞を取り扱う検査や実験研究の多くは、pH を一定の範囲内に保った水溶液、すなわち緩衝溶液を用いて行われる。そのため、緩衝溶液の性質について理解を深めておくと、今後いろいろな場面で役に立つことだろう。

一方、ここに出てくる数値の様々な処理方法は、これから工学系専門領域において出てくる数値計算に応用できるものである。たとえば精密で複雑な計算式を立てて計算を進めるよりも、無視してかまわない部分は切り捨てて考え、大まかな答えを出す方が実用的な場合が多い(たとえば電気回路の設計)。緩衝溶液の計算はその良いモデルになっている。

2 緩衝溶液がなかったらどうなるか

ビーカーに入った 1 L の純水に 10 mol L^{-1} の HCl を 1 mL 加えて混ぜたとき、pH はいくらになるか。

$$(10 \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ mL}/1001 \text{ mL}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\log(10^{-2}) = 2$$

pH は 2 になる。純水の pH は 7 だから、pH が 5 シフトしたことになる。

多くの蛋白質は pH = 2 の水溶液中では変性して機能を失うし、多くの細胞は死滅する。医療・生命科学の検査・実験研究では、pH 条件を誤ると困った事態に陥るのである。

3 緩衝溶液だったらどうなるか

ここでは代表的な緩衝溶液である、「酢酸/酢酸塩」の系を例に挙げて説明する。これは、生化学や分子生物学の実験で日常的に用いられている系である。生体中では「炭酸/炭酸塩」や「リン酸/リン酸塩」が活躍しているのだが、これらは多段階電離するため計算がややこしくなるので、ここでは計算しやすい「酢酸/酢酸塩」を考える。なお、緩衝系には「弱酸/弱酸と強塩基の塩」もしくは「弱塩基/弱塩基の強酸塩」が用いられる。

3.1 数値計算処理の指針

酢酸 CH_3COOH と酢酸ナトリウム CH_3COONa が溶解している水溶液を考える。それぞれのモル濃度は C_a , C_b とする。これらの濃度範囲としては、数十 mM から数百 mM のあたりが用いられる。数 mM だと緩衝能が足りないし、一桁 M だと濃すぎていろいろと不都合が生じる。

3.1.1 数値の大きさを意識して計算を進める

たとえば $C_a = 25.0 \text{ mM} = 0.0250 \text{ mol L}^{-1}$, $C_b = 50.0 \text{ mM} = 0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ を想定して考えてみよう。これらの数値は最後に代入することとし、まずは「だいたいどれくらいの濃度範囲なのか」だけ意識して計算を進めて行こう。

3.1.2 数値の取り扱いを工夫して計算を効率よく進める

ここでは計算にイロイロと工夫する。数学的に厳密な式を立てて時間をかけて解いて行っても、結局は測定機器の精度や、分析機器の測定限界にぶつかってしまい、苦勞して計算した細かい値が活かされない、というようなことは珍しくない。無駄は省く。楽に計算すればミスも減る。

3.1.3 計算を工夫する(1)

たとえば $a/(1-a)$ という値が計算の途中で出てきた場合を考えてみる。ここで a の大きさによっては $a/(1-a) = a$ と見なして計算してしまっても問題ない場合がある。それを試してみよう。

$a = 0.1$ の場合を考えてみると、

$$a/(1-a) = 0.1/0.9 = 0.111\text{----}$$

$a = 0.01$ の場合、

$$a/(1-a) = 0.01/0.99 = 0.010101\text{----} \doteq 0.01$$

↑ 有効数字 2 桁ならこれは a

$a = 0.001$ の場合、

$$a/(1-a) = 0.001/0.999 = 0.00100100\text{----} \doteq 0.001 = a$$

というわけで、実用的には $a = 0.01$ の場合には $a/(1-a) = a$ と見なせる場合が多いし、 $a = 0.001$ の場合になると、 $a/(1-a) = a$ と見なして問題になる事態は、滅多に無い。

3.1.4 計算を工夫する(2)

同じように考えて、たとえば $(X-a+b)/(Y+a-b)$ というような式が計算の途中で出てきたとする。ここで X や Y の大きさに対して、 a や b の大きさが4桁も5桁も小さかった場合、 a や b は無視して計算しても計算結果に影響は無い。その近似が影響を与えるような事態は非常に珍しい。

従って、 $X, Y \gg a, b$ なら、 $(X-a+b)/(Y+a-b) = X/Y$ としてしまえば計算が楽に片付く。

ためしにやってみよう。仮に $X = 20$ 万、 $Y = 10$ 万、 $a = 10$ 、 $b = 5$ としてみよう。

数学的に厳密に計算してみると、

$$\begin{aligned}(X-a+b)/(Y+a-b) &= (200\,000 - 10 + 5)/(100\,000 + 10 - 5) \\ &= 199\,995/100\,005 = 1.999\,85\end{aligned}$$

次に a と b を切り捨てて計算してみよう。

$$(X-a+b)/(Y+a-b) \doteq X/Y = 200\,000/100\,000 = 2.000\,00$$

1.999 85 と 2.000 00 の違いが問題になる場面は滅多にこない。へたに細かい計算をやっていると計算ミスを犯すので、省略できるところは省略するものなのだ。

3.2 実際に計算してみる

以上を意識して、ところどころ数値の取り扱いに工夫しながら緩衝溶液の pH をみて行こう。

3.2.1 混合溶液の pH を理論計算で求める

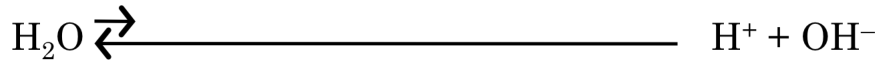
以下の濃度の混合溶液が示す pH を求めてみよう。

$$\begin{aligned}C_a &= [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.0250 \text{ mol L}^{-1} \\ C_b &= [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.0500 \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

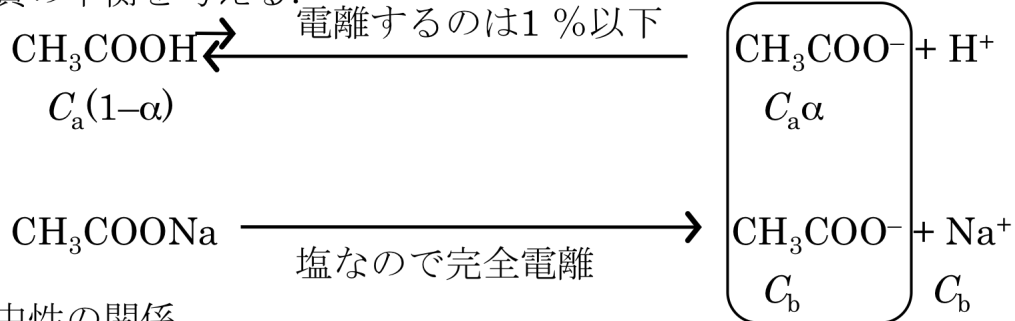
そのためには、 CH_3COOH の電離定数 $K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ が必要である。この値については事典などで $\text{p}K_a = 4.76$ とされているので、今回はこれを使う。

水溶液中なので，まず水の電離平衡を考える．

電離しているのは 10^{-7} mol L⁻¹レベル



次に溶質の平衡を考える．



電気的中性の関係

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \\ \therefore [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \\ &= C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \\ &\approx C_b \end{aligned}$$

酢酸分子数に関する保存関係

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= \text{一定} = C_a + C_b \\ \therefore [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C_a + C_b - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ &= C_a + C_b - C_b \\ &= C_a \end{aligned}$$

酢酸の電離平衡定数 $K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ の変形

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{C_a}{C_b}$$

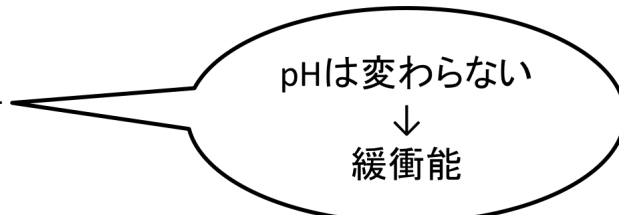
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(K_a \frac{C_a}{C_b}\right) = -\log_{10}K_a - \log_{10}\frac{C_a}{C_b}$$

$$\begin{aligned} &= \text{p}K_a - \log_{10}\frac{C_a}{C_b} = 4.76 - \log_{10}\frac{0.0250}{0.0500} \\ &= 4.76 - \log_{10}0.500 \\ &= 4.76 + 0.300 \\ &= 5.06 \end{aligned}$$

pHは5.06である．

3.2.2 緩衝溶液を希釈するとどうなるか

緩衝溶液は 5 倍や 10 倍に希釈しても pH が変わらない。そのしくみはどうなっているのだろうか。10 倍希釈の場合を考えよう。希釈にともない、 C_a が $(1/10)C_a$ に、 C_b が $(1/10)C_b$ になる。

$$[H^+] = K_a \frac{\frac{1}{10} C_a}{\frac{1}{10} C_b} = K_a \frac{C_a}{C_b}$$


pHは変わらない
↓
緩衝能

●注意

$[H^+] = K_a(C_a/C_b)$ の関係式は常に成り立つわけではない。
 $[CH_3COO^-] \doteq C_b$ とみなすことのできる濃度範囲であることが前提である。もしそうでなければ、この水溶液を 1 億倍に希釈しても $[H^+]$ が変わらないことになる。そのようなことはない。酸でも塩基でも希釈を繰り返して行けば pH は 7 に限りなく近づくからだ。

世の中には便利な公式がたくさんある。しかし、公式にはそれが成り立つ条件というものがある。これまで公式だけ丸暗記して やりくりしてきた者は、ただちにこの悪しき習慣を改め、

- 自分が使う公式は導き出せること
- 導き出すことが困難な場合には、成り立つ条件とセットで覚えることを心がけること。

3.2.3 緩衝溶液に強酸を加えるとどうなるのか

この緩衝溶液 1 L に 10 mol L^{-1} の HCl を 1 mL 加えてみよう. 加えられた後の塩化水素の濃度を ΔH^+ とする. $\Delta\text{H}^+ = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ となる. このときの平衡関係と, 各成分の量的関係を考える. 電離度を α' とする

② 平衡が左側へ動く(ルシャトリエの原理)

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$$

$$C_a(1-\alpha') + \Delta\text{H}^+ \quad C_a\alpha'$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow[\text{平衡には加わらない}]{\text{塩なので完全電離}} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$$

$$C_a\alpha' + C_b - \Delta\text{H}^+$$

①これが ΔH^+ 増える

④ CH_3COO^- が ΔH^+ 減る

③この量が ΔH^+ 増える

このとき $[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

$$= K_a \frac{C_a(1-\alpha') + \Delta\text{H}^+}{C_a\alpha' + C_b - \Delta\text{H}^+}$$

$$\doteq K_a \frac{C_a + \Delta\text{H}^+}{C_b - \Delta\text{H}^+}$$

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log_{10} K_a \left(\frac{C_a + \Delta\text{H}^+}{C_b - \Delta\text{H}^+} \right)$
 $= \text{p}K_a - \log_{10} \left(\frac{C_a + \Delta\text{H}^+}{C_b - \Delta\text{H}^+} \right)$
 $= 4.76 - \log_{10} \left(\frac{0.0250 + 0.01}{0.0500 - 0.01} \right)$
 $= 4.76 + 0.058$
 $= 4.82$

(HClを加える前 : pH 5.06)

α' は 1 よりも数桁小さいので $1 - \alpha' \doteq 1$ とする

α' は 1 よりも数桁小さいので $C_a\alpha'$ は無視する

水の場合は -5 シフトする.

pH シフトは -0.24 に収まる.

pH はほとんど変わらない
 ↓
 緩衝能

pH は 5.06 から 4.82 に下がった. その差は 0.24 である. 一方, 「2 緩衝溶液がなかったらどうなるか」で述べたとおり, 純水に同じ HCl を加えた場合には pH は 5 シフトする. この違いが緩衝能である.

計算問題

1. 上記解説 3.2.3 の考え方で, 1 M の HCl を 1 mL 加えた場合に, 緩衝溶液の pH 増加はいくらになるか求めよ.
2. 上記解説 3.2.3 の考え方で, 1 M の NaOH を 1 mL 加えた場合に, 緩衝溶液の pH 減少はいくらになるか求めよ.
3. プロピオン酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ を 150 mM, プロピオン酸ナトリウム $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ を 200 mM 含む水溶液の pHを求めよ. プロピオン酸の $\text{p}K_a$ は 4.87 とする.
4. 安息香酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ を 25 mM, 安息香酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ を 50 mM 含む水溶液の pHを求めよ. 安息香酸の $\text{p}K_a$ は 4.21 とする. また, この水溶液 1 L に 10 M の HCl を 1 mL 加えたときの pHを求めよ.
5. 弱酸と弱酸の強塩基塩から成る緩衝溶液において, $\text{pH} = \text{p}K_a$ のときに弱酸の電離度が 50 %となることを証明せよ.

解答

$$\begin{aligned} 1. \text{pH} &= \text{p}K_a - \log(C_a + \Delta H / C_b - \Delta H) \\ &= 4.76 - \log\{(0.025 + 0.001) / (0.050 - 0.001)\} \\ &= 4.76 - \log(0.026 / 0.049) \\ &= 4.76 - \log 0.531 \\ &= 4.76 + 0.275 \\ &= 5.04 \\ 5.06 - 5.04 &= \underline{0.02} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \text{前問と } \Delta H^+ \text{の符号を逆にして考えればよい.} \\ \text{pH} &= \text{p}K_a - \log(C_a - \Delta H / C_b + \Delta H) \\ &= 4.76 - \log\{(0.025 - 0.001) / (0.050 + 0.001)\} \\ &= 4.76 - \log(0.024 / 0.051) \\ &= 4.76 - \log 0.471 \\ &= 4.76 + 0.327 \\ &= 5.09 \\ 5.09 - 5.06 &= \underline{0.03} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
3. \text{pH} &= \text{p}K_a - \log(C_a/C_b) \\
&= 4.87 - \log(150/200) \\
&= 4.87 - \log 0.75 \\
&= 4.87 + 0.125 \\
&= \underline{5.00}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
4. \text{pH} &= \text{p}K_a - \log(C_a/C_b) \\
&= 4.21 - \log(25/50) \\
&= 4.21 - \log 0.5 \\
&= 4.21 + 0.30 \\
&= \underline{4.51}
\end{aligned}$$

ここに HCl を加えたとき,

$$\begin{aligned}
\text{pH} &= \text{p}K_a - \log(C_a + \Delta H / C_b - \Delta H) \\
&= 4.21 - \log\{(0.025 + 0.01) / (0.050 - 0.01)\} \\
&= 4.21 - \log(0.035 / 0.040) \\
&= 4.21 - \log 0.875 \\
&= 4.21 + 0.058 \\
&= \underline{4.27}
\end{aligned}$$

5. $\text{pH} = \text{p}K_a - \log(C_a/C_b)$ であるから, $\text{pH} = \text{p}K_a$ のとき $\log(C_a/C_b) = 0$ である.
したがって, このとき $C_a = C_b$
電離している酸の物質と, 電離していない酸の物質との合計量は不変
なので, C_a の存在比は
 $C_a / (\text{酸の合計量}) = C_a / (C_a + C_b) = C_a / 2C_a = (1/2) = 50\%$

□