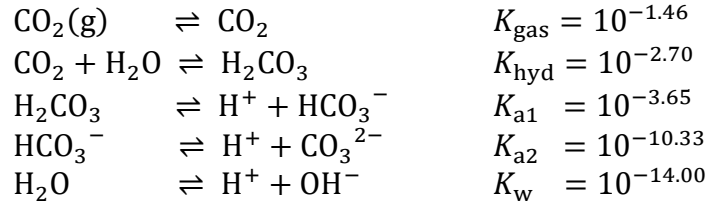


問題 12. 大気中の CO<sub>2</sub> は海水の pH にどのように影響するか？

大気中の二酸化炭素濃度の増加によって生じる海水の酸性化における、炭酸に関する化学平衡を考えよう。以下の平衡反応と平衡定数を用いよ。



ここで、(g)は化学種が気体状態にあることを示している。またこれらの値はCO<sub>2</sub>(g)とH<sub>2</sub>O以外の全ての化学種が水溶液に溶けているときのものである。現在の大気中の二酸化炭素のモル分率 $x_{\text{CO}_2}$ を 410 ppm (= 410 × 10<sup>-6</sup> bar)とする。

1. 純水が大気に晒されると大気から二酸化炭素を吸収し、その結果 pH が変化する。以下の電荷保存の式を用いて、大気と平衡にある水の pH を計算せよ。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

2. 問 1 の大気と平衡にある水に強塩基または強酸を加え、再び大気に晒した結果 pH が±1 だけ変化した。強酸や強塩基を加える前と比べて、吸収されている二酸化炭素の量はどのように変化したか？それぞれの場合に対し、吸収されている二酸化炭素の量の変化を以下の選択肢から選べ。ただし、酸や塩基を追加する過程で液体の体積は変化しないものとする。

- (a) 強塩基 (ΔpH = +1)
- (b) 強酸 (ΔpH = -1)

選択肢

- (1) 吸収されている二酸化炭素の量は初めの値の 2 倍を超えた。
- (2) 吸収されている二酸化炭素の量は初めの値の 1/2 未満になった。
- (3) 吸収されている二酸化炭素の量の変化は選択肢(1)や(2)よりも小さかった。

3. 現在、 $x_{\text{CO}_2}$  は上昇傾向にある。ある報告によると、 $x_{\text{CO}_2}$  は 2070 年には 800 ppm を超えると予想されている(cf. IPCC RCP 8.5)。 $x_{\text{CO}_2}$  が現在の値の 2 倍( $x_{\text{CO}_2} = 2 \times 410 = 820$  ppm)であるような大気と平衡にある水の pH を計算し、現在の $x_{\text{CO}_2}$ を用いた問 1 の結果と比較したときの pH の変化量(正負も含めて)を計算せよ。

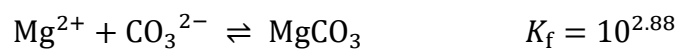
$x_{\text{CO}_2}$  の増加に伴って、海水は純水と同じように酸性度が高まる。現在の海水の pH は空間的、時間的変動はあるものの平均して 8.05 である。18 世紀の産業革命前の値と比較すると、現在の海水の pH は 0.1 低下している。もし将来 pH がさらに 0.2 低下して 7.85 になると、[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]の減少によりサンゴや植物プランクトンを構成するCaCO<sub>3</sub> (あられ石) が低温で溶解するようになり、海の生態系に深刻な損害をもたらす。どれほどの $x_{\text{CO}_2}$ の増加が pH を低下させるか推定しよう。

4. まず、 $x_{\text{CO}_2}$ の増加による海水の酸性化を、炭酸以外の化学平衡を無視して推定しよう。様々なイオンが海に溶解している。強電解質に由来するカチオンとアニオンの濃度差  $C_{\text{C-A}}$  が、電荷保存の式に定数として現れる。

$$[\text{H}^+] + C_{\text{C-A}} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$C_{\text{C-A}} = 0.72 \text{ mM}$  とし、 $x_{\text{CO}_2}$  が 410 ppm から 820 ppm へ増加したときの pH の変化を計算せよ。

5. 実際の海水では、炭酸以外の化学平衡も pH の変化量に影響する。以下の  $\text{MgCO}_3$  イオン対(これは溶存化学種である)のイオン対生成の平衡定数も考慮に入れて pH の変化量を計算しよう。



電荷保存の式は以下のように書ける。

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] + C_{\text{C-A}} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$C_{\text{C-A}} = -105.0 \text{ mM}$  と Mg の全濃度  $C_{\text{Mg}} = 53.0 \text{ mM}$  を用いて、 $x_{\text{CO}_2}$  が 410 ppm から 820 ppm に変化するときの pH の変化量(正負を含めて)を求めよ。 $x \ll 1$  の近似式  $(1-x)^{-1} \sim 1+x$  を用いてもよい。サンゴは生き残れるだろうか？

問3と問4で評価した pH 変化量の意味を、以下のように解離する仮想の弱酸 HA を用いて考察しよう。



解離定数を  $K_a = 10^{-3.00}$  とする(この値は炭酸の解離定数と異なる)。HA の濃度が  $C_{\text{HA}}$ 、共役塩基の塩 NaA の濃度が  $C_{\text{NaA}}$  であるような溶液を調製した。この溶液の pH はこれらの濃度に依存する。 $\text{p}C_{\text{HA}} (= -\log_{10} C_{\text{HA}})$  と  $\text{p}C_{\text{NaA}} (= -\log_{10} C_{\text{NaA}})$  に対する pH の依存性を以下の等高線図に示した。 $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になると  $\text{p}C_{\text{HA}}$  は -0.30 だけシフトする。

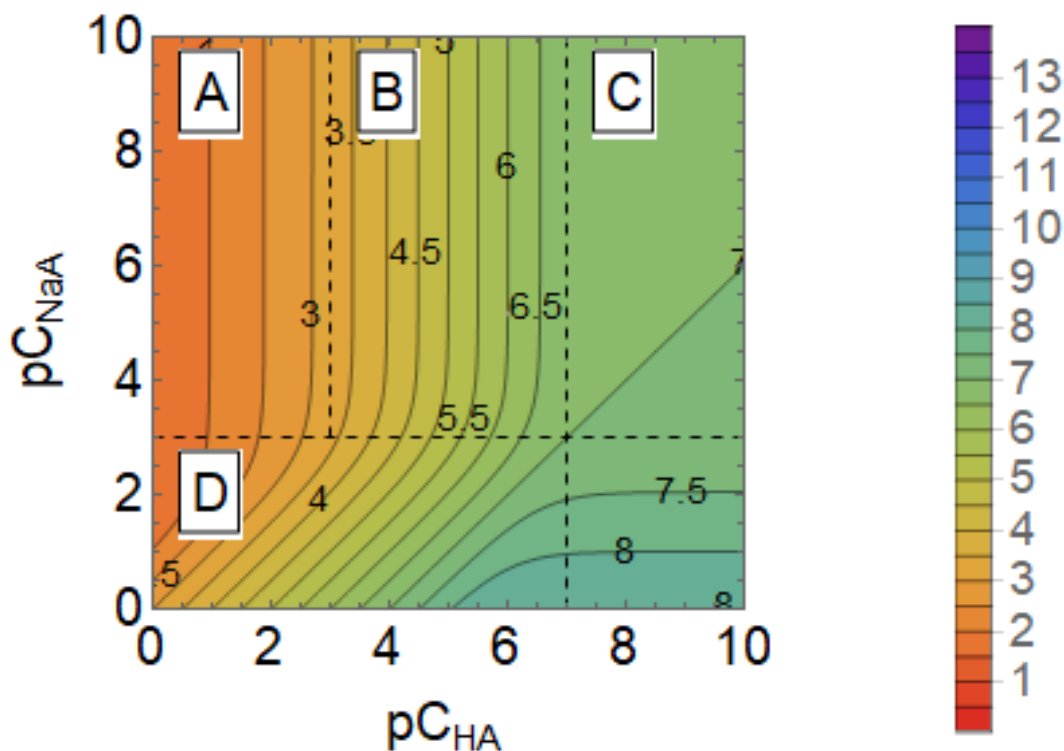


図 1. HA/NaA 溶液の pH の等高線図

6. 問 3 (純水と大気との平衡) では、 $C_{\text{NaA}}$  は理想的に 0 であり無視することができるとして計算した。この状況は、上の等高線図において  $pC_{\text{NaA}}$  が大きな領域 A、B または C に対応し、それぞれの領域では  $pC_{\text{HA}}$  に関して以下の不等式が成立する。

(領域 A)  $pC_{\text{HA}} < pK_a$

(領域 B)  $pK_a < pC_{\text{HA}} < \frac{pK_w}{2}$

(領域 C)  $\frac{pK_w}{2} < pC_{\text{HA}}$

以下の電荷保存の式と上の不等式を用いて、それぞれの領域について、pH を  $pC_{\text{HA}}$  の関数として求めよ。

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

$C_{\text{HA}}$  を 2 倍することは  $pC_{\text{HA}}$  を -0.30 シフトさせることに対応するので、求めた pH の解から pH の変化量が計算できる。 $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になった時の pH の変化量を領域 A、B、C のそれぞれについて計算せよ。

問 3 の状況は領域  に対応する。空白に A、B または C を入れよ。

7. 問 4 の、炭酸以外の化学平衡を無視した  $\text{pH} = 8.05$  の溶液においては、炭酸関連の溶存化学種の中では  $\text{HCO}_3^-$  が主な化学種になっている。従って、この溶液は  $\text{NaHCO}_3$  の水溶液とみなすことができ、これは等高線図の中では  $C_{\text{NaA}}$  が大きく  $pC_{\text{NaA}}$  が小さい領域 D にあたる。領域 D では、 $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$  と  $[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}}$  によって平衡定数  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  を近似した式であるヘンダーソン-ハッセルバルヒの式が成立する。ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式を用いて、領域 D において  $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になったときの pH 変化量(正負を含めて)を計算せよ。