

# 2 章

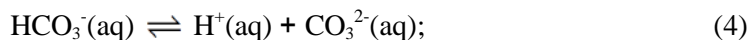
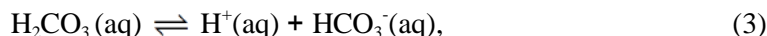
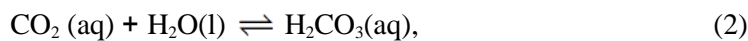
## 海水中の二酸化炭素の溶液化学

### 1. はじめに

この章では、このガイドを理解するために必要な一貫した知識として、海水中の二酸化炭素の化学について概説する。以下の各節では、溶液化学の理解に必要な熱力学の枠組みについて述べる。海洋の現場や実験室で得られた結果の説明に必要な熱力学データは5章に示す。

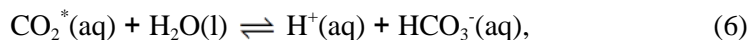
### 2. 溶液反応

二酸化炭素が水溶液中に溶けたときに起きる反応は、次の一連の反応で表される。



記号 (g), (l), (aq) は、それぞれ気体、液体、水溶液の状態を表す。 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ を分析化学的に識別することは難しい。そのため、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ の濃度を合わせ、仮想的な化学種 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ の濃度で表すのがふつうである。

この化学種を使って反応(1), (2), (3)を定義しなおすと、次のようになる。



これらのさまざまな化学種の濃度の間の平衡関係は、次のように表すことができる。

$$K_0 = [\text{CO}_2^*]/f(\text{CO}_2), \quad (7)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*], \quad (8)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]. \quad (9)$$

これらの式の中で、 $f(\text{CO}_2)$  は気相中の二酸化炭素のフガシティを、 $[\ ]$  は括弧内の化学種の化学量論的な濃度を表す。これらの平衡定数は、溶液（たとえば海水）の温度、圧力、塩分の関数であり、さまざまな研究の中で測定が行われてきた（5章参照）。

### 3. フガシティ

二酸化炭素のフガシティは、その分圧—モル分率と全圧の積、 $x(\text{CO}_2) \cdot p$ —と同一ではなく、気相の非理想的な性質を考慮したものである。 $\text{CO}_2$ のような気体のフガシティは、その状態方程式から求めることができる：

$$f(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \cdot \exp \left( \frac{1}{RT} \int_0^p (V(\text{CO}_2) - RT/p') dp' \right). \quad (10)$$

$\text{CO}_2$ のような実在気体の状態方程式は、純粋な気体でも混合気体でも、ビリアル方程式で表すことができる。

$$\frac{pV(\text{CO}_2)}{RT} = 1 + \frac{B(x,T)}{V(\text{CO}_2)} + \frac{C(x,T)}{V(\text{CO}_2)^2} + \dots \quad (11)$$

この式では第3項以下が省略してあるが、たいていは数気圧まで  $p$ - $V$ - $T$  の関係を適切に表すことができる(Dymond and Smith, 1980)。

統計力学から、 $B(x,T)$ 、 $C(x,T)$ などのビリアル係数は、気相における分子間相互作用に関係していることが知られている(Guggenheim, 1967)。この性質は、空気中の  $\text{CO}_2$  のような特定の混合気体の  $B(x,T)$  を、二成分混合気体の測定値や関係する分子の分子間ポテンシャルエネルギーのモデルから評価するためにも使うことができる。フガシティ係数（フガシティと分圧の比）の大きさは、温度と気体組成の両方の関数である（図1）。

<sup>1</sup> 厳密には、式(7)から(9)は、濃度ではなく活量で表現されるべきである。しかし、活量係数は媒体中に低濃度で存在する反応種についてはほぼ一定なので、これらの表現は妥当で、海水媒体というイオン性媒体中の平衡定数については問題ない。

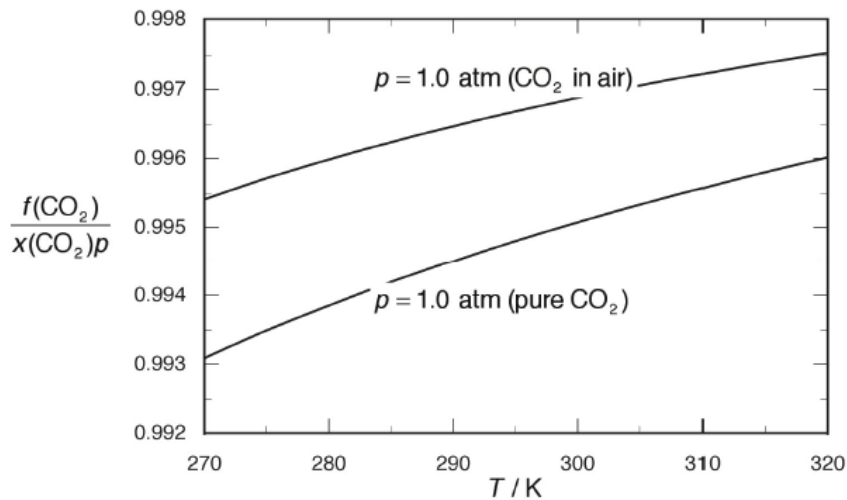


図1 純CO<sub>2</sub>ガスと空気中のCO<sub>2</sub>:  $x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6}$  (このガイドのSOP24で述べる手順で計算した) の全圧1気圧におけるフガシティ係数の温度変化

#### 4. 炭酸系の分析パラメーター

残念ながら、溶液中の炭酸系化学種の濃度を、それぞれ直接測ることはできない。しかし、測ることのできるパラメーターが4つある。これらに関連する情報と合わせて使えば、海水中の炭酸系を完全に記述することができる。これらのパラメーターをそれぞれ測定する方法は、4章で詳しく述べる。

##### 4.1 全炭酸濃度

海水中に溶けている全炭酸濃度は式(12)で定義される。

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

全炭酸濃度は、サンプルを酸性化し、発生するCO<sub>2</sub>を集め、その量を測ることで、直接に測定できる。

##### 4.2 全アルカリ度

海水サンプルの全アルカリ度は、水素イオンの質量保存の関係の形をとる。全アルカリ度は、「海水1 kg中のプロトン受容体(イオン強度0、水温25°Cにおける解離定数が  $K \leq 10^{-4.5}$  の弱酸から形成される塩基)のプロトン供与体( $K > 10^{-4.5}$  の酸)に対する過剰量と等量の水素イオンのモル数」と厳密に定義される(Dickson, 1981)。

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned} \quad (13)$$

省略符号...は、正体が分からないか無視できるほど濃度が低い酸や塩基を表す。 $[H^+]_F$ は、遊離した（水分子とだけ水素結合した）水素イオンの濃度である（式(15)を参照）。

### 4.3 海水サンプルと平衡状態にある空気中のCO<sub>2</sub>のフガシティ

この測定には、一般に既知の圧力と温度の下で海水サンプルと平衡状態にある気相を必要とする。そして、気相中のCO<sub>2</sub>濃度を決定し、その濃度に対応するその温度下での $f(\text{CO}_2)$ を式(10)から評価する。

### 4.4 総水素イオン濃度

海水中的の水素イオン濃度は、ふつうpHとして報告される：

$$\text{pH} = -\log[H^+]. \quad (14)$$

総水素イオン濃度の概念は少し分かりにくい<sup>2</sup>、海水中の酸解離定数を正確に定義するために必要である(Dickson, 1990)。総水素イオン濃度は式(15)で表される。

$$[H^+] = [H^+]_F \cdot (1 + S_T / K_S). \quad (15)$$

$[H^+]_F$ は遊離した水素イオンの濃度、 $S_T$ は硫酸イオンの総濃度 ( $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ )、 $K_S$ は $\text{HSO}_4^-$ の酸解離定数である。pHが4より高ければ、式(15)は式(16)に近似できる。

$$[H^+] = [H^+]_F + [\text{HSO}_4^-]. \quad (16)$$

海水中的の酸-塩基の化学を記述するために必要なさまざまな平衡定数は、実験室で測定されている（推奨される定数については5章を参照）。海水中的の炭酸系を十分に記述するためには、炭酸系パラメーターについて知ることに加えて、測定対象のサンプル中のCO<sub>2</sub>以外のさまざまな酸-塩基系の総濃度を知ることにも必要である。ホウ酸イオン、硫酸イオン、フッ化物イオンといった保存性成分の総濃度は、塩分から推定できる。リン酸イオン、ケイ酸イオン、アンモニア、硫化水素といった非保存性成分の総濃度は測定しなければならないが、ほとんどの目的には、およその「基準」濃度を使っても問題は生じない。海水の化学組成比は一定なので、系を完全に記述するために、平衡定数、温度、圧力、塩分と、測定できる4つのパラメーターのうち2つだけを測定することが、一般に受け入れられている(Park (1969), Skirrow (1975), そしてこの章の附録を参照)。

この計算は、海水中的のすべての酸-塩基化学種の特徴、総濃度、熱力学的性質がすべて完全に分かっていると仮定した上で行っている。今の段階では、どんなサンプルについても、可能な限り4つのうちの3つ以上のパラメーターについて測定を行い、余計なパラメーターのデータは、測定値が、海水中的の酸-塩基反応の熱力学についての我々の理解に合致することを確認するために使うのが、おそらく良いだろう。

<sup>2</sup> 海水について使用されているさまざまなpHスケールについての詳しい議論は、Dickson (1984, 1993)を参照のこと。

## 5. 文献

- Bates, R. G. and Erickson, W. P. 1986. Thermodynamics of the dissociation of 2-aminopyridinium ion in synthetic seawater and a standard for pH in marine systems. *J. Soltn. Chem.* **15**: 891–901.
- Butler, R. A., Covington, A. K. and Whitfield, M. 1985. The determination of pH in estuarine waters. II: Practical considerations. *Oceanol. Acta* **8**: 433–439.
- DelValls, T. A. and Dickson, A. G. 1998. The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water. *Deep-Sea Res.* **45**:1541–1554.
- Dickson, A. G. 1993. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale. *Deep-Sea Res.* **40**: 107–118.
- Dickson, A. G. 1993. The measurement of sea water pH. *Mar. Chem.* **44**: 131–142.
- Millero, F. J., Zhang, J. -Z., Fiol, S., Sotolongo, S., Roy, R. N., Lee, K. and Mane, S. 1993. The use of buffers to measure the pH of sea water. *Mar. Chem.* **44**: 143–152.
- Nemzer, B. V. and Dickson, A. G. 2004. The stability and reproducibility of Tris buffers in synthetic seawater. *Mar. Chem.* **96**: 237–242.
- Ramette, R. W., Culberson, C. H. and Bates, R. G. 1977. Acid-base properties of tris(hydroxymethyl)aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Anal.Chem.* **49**: 867–870.
- Whitfield, M., Butler, R. A. and Covington, A. K. 1985. The determination of pH in estuarine waters. I. Definition of pH scales and the selection of buffers. *Oceanol. Acta* **8**: 423–432.

## 附録

### 海水中の炭酸系を記述する式

次の情報が得られれば、理論的には、ある特定の温度や圧力における海水サンプルの炭酸系を完全に記述することができる<sup>3</sup>。

- 海水中のCO<sub>2</sub>の溶解度、 $K_0$ 。
- 溶液中に存在すると仮定される個々の酸-塩基対の平衡定数。
- CO<sub>2</sub>以外のすべての酸-塩基対の総濃度。
- CO<sub>2</sub>に関連するパラメーター( $C_T, A_T, fCO_2, [H^+]$ )のうち少なくとも2つの数値。

どのパラメーターを測定するのが最適なのかは、研究課題の特徴によって異なり、研究者の裁量に任せられる。CO<sub>2</sub>に関連するパラメーターは、それぞれ互いに独立だが、経験的には相関がある。測定したデータからほかのパラメーターの数値を予測するときに、特定の組み合わせでは精確さに限界がある。これらの誤差は、ここに示す式を通じて伝播してゆく。そうした誤差は、さまざまな平衡定数を含め、実験的に得られる情報すべてから生じる。結果として、ふつうは、特定のパラメーターを4章で詳述する方法のひとつを使って直接的に測定した方が、他の測定データから計算するより良い。

ひとつの海水サンプルについて3つ以上のCO<sub>2</sub>関連パラメーターが測定されているときは、さまざまなパラメーターの可能なペアから他のパラメーターを計算し、系についての我々の知識に、内部矛盾がないかどうかを評価できる。これを行うにあたっては、もう一度、すべての誤差原因を考慮する必要がある。ひとつかそれ以上の炭酸の解離定数の系を独立に記述することもできる。これらの可能性をそれぞれ実現する式を、以下に誘導する。

<sup>3</sup> 海水の酸-塩基化学を記述する平衡式のシステムのラングーすなわち独立変数の数—は、独立な質量保存の関係式の数と酸-塩基対の数（解離定数の数）の和に等しい。

表 1 海水の酸 - 塩基システムの式

質量保存の式<sup>4</sup>

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned} \quad (18)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \quad (19)$$

$$S_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (20)$$

$$F_T = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (21)$$

$$P_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (22)$$

$$Si_T = [\text{Si}(\text{OH})_4] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \quad (23)$$

$$NH_{3T} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (24)$$

$$H_2S_T = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] \quad (25)$$

## 平衡定数

$$K_0 = [\text{CO}_2^*]/f(\text{CO}_2) \quad (26)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2^*], \quad (27)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (28)$$

$$K_B = [\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{B}(\text{OH})_3] \quad (29)$$

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (30)$$

$$K_S = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad (31)$$

$$K_F = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] \quad (32)$$

$$K_{1P} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (33)$$

$$K_{2P} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (34)$$

$$K_{3P} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (35)$$

$$K_{Si} = [\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]/[\text{Si}(\text{OH})_4] \quad (36)$$

$$K_{NH_3} = [\text{H}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (37)$$

$$K_{H_2S} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (38)$$

<sup>4</sup> 水溶液中の Si の化学はやや複雑であり、ここで考慮しているものより多くの化学種が関わっている。アルカリ度に対するケイ酸の寄与を評価するというここでの目的には、この近似で十分である。

表2 式(18)のさまざまな化学種の濃度の表現

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (39)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (40)$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = B_T / (1 + [\text{H}^+] / K_B) \quad (41)$$

$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}^+] \quad (42)$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{P_T [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (43)$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{P_T K_{1P} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (44)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (45)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{P_T K_{1P} K_{2P} K_{3P}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1P} [\text{H}^+]^2 + K_{1P} K_{2P} [\text{H}^+] + K_{1P} K_{2P} K_{3P}} \quad (46)$$

$$[\text{SiO}(\text{OH})_3^-] = S_{iT} / (1 + [\text{H}^+] / K_{Si}) \quad (47)$$

$$[\text{NH}_3] = N_{HT} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{NH}_3}) \quad (48)$$

$$[\text{HS}^-] = H_2 S_T / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (49)$$

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T / K_S) \quad (50)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = S_T / (1 + K_S / [\text{H}^+]_F) \quad (51)$$

$$[\text{HF}] = F_T / (1 + K_F / [\text{H}^+]_F) \quad (52)$$

## $[\text{H}^+]$ と $A_T$

炭酸アルカリ度（全アルカリ度に対する炭酸化学種の寄与）は式(53)で表される。

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]. \quad (53)$$

$A_T$  に寄与する炭酸化学種以外の化学種の濃度は、表 2 に示した式を使って計算できるので、(54)式が得られる。

$$\begin{aligned} A_C = A_T - & ([\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \\ & + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \cdots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \cdots) \end{aligned} \quad (54)$$



したがって(27)から

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2^*]K_1}{[\text{H}^+]}, \quad (55)$$

そして(28)から

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left( \frac{[\text{CO}_2^*]K_1}{[\text{H}^+]} \right) \frac{K_2}{[\text{H}^+]}. \quad (56)$$

(53)に代入して書き直すと

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{A_C[\text{H}^+]^2}{K_1([\text{H}^+] + 2K_2)}, \quad (57)$$

したがって

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A_C[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 2K_2}, \quad (58)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_C K_2}{[\text{H}^+] + 2K_2}. \quad (59)$$

$C_T$ は(17)から、 $f(\text{CO}_2)$ は(26)から計算する:

$$f(\text{CO}_2) = \frac{[\text{CO}_2^*]}{K_0}. \quad (60)$$

## $[\text{H}^+]$ と $f(\text{CO}_2)$

$[\text{CO}_2^*]$ は(26)で表される。

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2). \quad (61)$$

したがって、(27)と(28)から、

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]}, \quad (62)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2}. \quad (63)$$

$C_T$ は(17)から、 $A_T$ は式(18)から計算できる:  $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ は(62)と(63)で表される。その他の項は表2に示した式から計算できる。

## $[\text{H}^+]$ と $C_T$

式(27)と(28)を書き換え、(17)に代入すると式(64)が得られる。

$$C_T = [\text{CO}_2^*] \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right). \quad (64)$$

したがって

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{C_T [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}, \quad (65)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}, \quad (66)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}. \quad (67)$$

$f(\text{CO}_2)$ は(60)から、 $A_T$ は(18)から計算される：計算に必要なさまざまな項は表2に示した式から求める。

### $A_T$ と $C_T$

このパラメーターの組み合わせを使う最も簡単な方法は、 $A_T$ の表現式の(18)を全炭酸濃度と $[\text{H}^+]$ の項で書き直すことである（表2）。結果として得られる式を、ニュートン-ラフソン法か単純な反復法を使って $[\text{H}^+]$ について解く。海水の計算において適切な初期値は  $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$  である。

$[\text{H}^+]$ が計算できたら、

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_T K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}, \quad (68)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C_T K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (69)$$

を計算し、その結果と(70)から $[\text{CO}_2^*]$ を求め、

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (70)$$

(60)から $f(\text{CO}_2)$ を計算する。

### $A_T$ と $f(\text{CO}_2)$

$[\text{CO}_2^*]$ は(26)を変形して次のように表される：

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2). \quad (71)$$

式(27)と(28)は、次のように書き換えることができる

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]}, \quad (72)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_0 K_1 K_2 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]^2}, \quad (73)$$

これらの項を(18)に代入し、他の項も表2の各式を代入する。得られる式を、ニュートン-ラフソン法や単純な反復法を使って、 $[\text{H}^+]$ について解く。海水の計算において適切な初期値は  $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol kg}^{-1}$  である。 $[\text{H}^+]$ が計算できたら、 $[\text{HCO}_3^-]$  と  $[\text{CO}_3^{2-}]$ の計算値を使って(17)から $C_T$ を計算する。

### $C_T$ と $f(\text{CO}_2)$

この計算には、式(74)で示される定数を定義すると便利である。

$$K = K_1 / K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2^*][\text{CO}_3^{2-}]} \quad (74)$$

式(75)の平衡過程では、



$[\text{CO}_2^*]$ は(26)で表される。

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (76)$$

そして (17)と(74)を合わせると、

$$C_T = K_0 f(\text{CO}_2) + [\text{HCO}_3^-] + \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{KK_0 f(\text{CO}_2)} \quad (77)$$

書き直すと

$$[\text{HCO}_3^-]^2 + KK_0 f(\text{CO}_2)[\text{HCO}_3^-] + KK_0 f(\text{CO}_2)(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) = 0 \quad (78)$$

その解は

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{2} \left[ -KK_0 f(\text{CO}_2) + \left( (KK_0 f(\text{CO}_2))^2 - 4(KK_0 f(\text{CO}_2))(K_0 f(\text{CO}_2) - C_T) \right)^{1/2} \right] \quad (79)$$

そして

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T - [\text{CO}_2^*] - [\text{HCO}_3^-] \quad (80)$$

$[\text{H}^+]$ は(27)から計算される：

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 [\text{CO}_2^*]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (81)$$

$A_T$ は(18)から求める：計算に必要なさまざまな項は表2に示した式から求める。

**[H<sup>+</sup>], A<sub>T</sub>とC<sub>T</sub>**

A<sub>T</sub>に寄与する炭酸化学種以外の化学種の濃度は、表2の各式を使って計算する。次に、炭酸アルカリ度A<sub>C</sub>を(54)から計算する。式(17), (27), (53)を結合すると、式(82)が得られる。

$$2C_T - A_C = [\text{CO}_2^*] \left( 2 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right). \quad (82)$$

したがって

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+](2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1}, \quad (83)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1(2C_T - A_C)}{2[\text{H}^+] + K_1}, \quad (84)$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= A_C - C_T + [\text{CO}_2^*] \\ &= \frac{[\text{H}^+]A_C + K_1(A_C - C_T)}{2[\text{H}^+] + K_1}. \end{aligned} \quad (85)$$

[CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>]は、K<sub>2</sub>を使っても表すことができる：

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (86)$$

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]と[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]は(58)と(59)で表すことができるので、

$$[\text{CO}_2^*] = C_T - \frac{A_C([\text{H}^+] + K_2)}{[\text{H}^+] + 2K_2}. \quad (87)$$

f(CO<sub>2</sub>) は(60)から計算できる。

**[H<sup>+</sup>], A<sub>T</sub>とC<sub>T</sub>**

A<sub>T</sub>に寄与する炭酸化学種以外のさまざまな化学種の濃度は、表2の各式を使って計算する。A<sub>C</sub>は(54)から計算する。式(26)から、

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (88)$$

そして(27)から、

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]}, \quad (89)$$

したがって、(28)と(53)から

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_C[\text{H}^+] - K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{2[\text{H}^+]}. \quad (90)$$

これらの計算に使うことができK<sub>1</sub>に依存しない式はない。C<sub>T</sub>は(17)から計算する。

**[H<sup>+</sup>], C<sub>T</sub>とf(CO<sub>2</sub>)**

(26)から、

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2). \quad (91)$$

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]は

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_0 K_1 f(\text{CO}_2)}{[\text{H}^+]}, \quad (92)$$

または(17)と(28)から求めることもできる：

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= C_T - [\text{CO}_2^*] - \frac{[\text{HCO}_3^-] K_2}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{[\text{H}^+](C_T - K_0 f(\text{CO}_2))}{[\text{H}^+] + K_2}. \end{aligned} \quad (93)$$

[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]は、[H<sup>+</sup>]とf(CO<sub>2</sub>)から：

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= C_T - [\text{CO}_2^*] - [\text{HCO}_3^-] \\ &= C_T - K_0 f(\text{CO}_2)(1 + K_1/[\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (94)$$

または(93)の[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]から得ることができる：

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{(C_T - K_0 f(\text{CO}_2)) K_2}{[\text{H}^+] + K_2}. \quad (95)$$

Aは(18)から計算することができ、[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]と[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]の項はK<sub>1</sub>を使って(92)や(94)から求めるか、K<sub>2</sub>を使って(93)や(95)から求める。そのほかの項は表2の各式を使って計算する。

**[H<sup>+</sup>], A<sub>T</sub>, C<sub>T</sub>とf(CO<sub>2</sub>)**

以下の各式は、どれも解離定数K<sub>1</sub>やK<sub>2</sub>を含まない式になっている。まず炭酸アルカリ度A<sub>C</sub>を、A<sub>T</sub>と[H<sup>+</sup>]から(54)や表2中の各式を使って計算する。

[CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>]は(26)から計算する：

$$[\text{CO}_2^*] = K_0 f(\text{CO}_2) \quad (96)$$

そして

$$[\text{HCO}_3^-] = 2C_T - A_C - 2K_0 f(\text{CO}_2), \quad (97)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = A_C - C_T + K_0 f(\text{CO}_2). \quad (98)$$

炭酸の解離定数は(27)と(28)から計算することができる。