

酸性雨について

2006年8月7日

大気中に存在する二酸化炭素が溶け込んでいるので雨水は酸性となる。しかし、大気中に二酸化炭素よりも更に酸性の強い気体物質が含まれると、雨水の酸性はずっと強くなる。これが酸性雨である。通常、pHが5.5未満のものを酸性雨という。これら酸性の強い気体物質は、普通は人間の様々な活動で発生するので、酸性雨は人為的なものである。日本では雨水の平均のpHは4.7程度であるとされているが、pH2.5の雨が観測されたこともあるようである。

それでは、天然の雨水のpHがどの程度の値になるかを考えることにする。ここで、二酸化炭素は2価の弱酸で、その電離定数は、 $K_1=4.47 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ で $K_2=4.68 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$ である。濃度が $c \text{ mol/l}$ の炭酸水の水素イオン濃度は、2価弱酸水溶液の場合

$$[\text{H}^+]^4 + K_1[\text{H}^+]^3 + (K_1 \cdot K_2 - K_w - c \cdot K_1)[\text{H}^+]^2 - K_1(K_w + 2c \cdot K_2)[\text{H}^+] - K_1 \cdot K_2 \cdot K_w = 0 \quad (1)$$

で与えられる (<http://www.k5.dion.ne.jp/~mikecat/chem/2pacid.pdf> を参照すること)。しかし、現実的には

$$[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1(K_2 - c)[\text{H}^+] - 2c \cdot K_1 \cdot K_2 = 0 \quad (2)$$

で、近似できる。

ところで、天然の雨水への二酸化炭素の溶解量であるが、二酸化炭素の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)のとき、この二酸化炭素と接して溶解平衡状態にある水への二酸化炭素の溶解度は 20°C で $5.37 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ である。ここで、大気中の二酸化炭素の分圧は、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ であるから、雨水の二酸化炭素濃度は、ヘンリーの法則より $1.83 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であることになる。よって、(2)を解いて、雨水のpHを計算すると、その理論値は5.58となる。従って、雨水のpHが5.5を下回る場合は、何らかの人為的な原因により雨水が酸性になっているということになる。