

掃除・洗濯の知識講座（１）：「アルカリ性汚れを酸で中和」は間違い

です① ～炭酸カルシウムの水垢汚れ～

横浜国立大学 大矢 勝

【要点】

- ・酸による水垢（炭酸カルシウム）の溶解は「中和」の逆反応
- ・「中和」ではなく「ルシャトリエの原理」で解釈すべき
- ・重要なのは酸との反応で生成するカルシウム塩の溶解性

【TV等でよく見かける「中和反応」は不適】

炭酸カルシウムなどの水垢汚れや鉄さび汚れを除去するのに酸を用いる場合が多いのですが、その説明として下記のようなものがよくみられます。

=====
水垢の成分の炭酸カルシウムはアルカリ性の汚れ。アルカリ性の汚れには酸を反応させれば中和作用で除去できるのです。
=====

これは化学的には間違っているので注意してください。語呂合わせ的に使うのは良いですが、決して「科学」や「化学」の世界では使わないようにしてください。TV局等からの問い合わせでこの内容が非常に多くなってきたのでまとめておきたいと思います。

確かに水垢の成分の炭酸カルシウムは強塩基のアルカリ土類金属（水溶液は強塩基性）と炭酸の塩なので性質上は塩基性物質に分類されます。しかし、それが溶解・除去されるのは中和反応によるものではありません。中和反応ならば、塩基と酸が等量で反応するということになるのですが、炭酸カルシウムは化学量論的に見合った酸では溶解しません。何より、中和反応で溶解するなら、基本的に酸なら何を使ってもよいはずですが、酸として硫酸を使った場合、水垢は除去できません。硫酸は塩酸よりも強い酸なのですが、酸の力では水垢を溶かすことができないのです。一方で炭酸カルシウムは塩酸や酢酸、クエン酸では溶けて除去可能です。

【イオン結晶を酸で溶解？】

では炭酸カルシウムはどのようにして溶解するのでしょうか？実は、カルシウムはカルシウムイオン（プラスの電気的性質の陽イオン）、炭酸は炭酸イオン（マイナスの電気的性質の陰イオン）となって結晶状態で固まっているのが水垢の正体です。この場合はイオン結晶、つまり陽イオンと陰イオンがお互いに電気的な力で引きあって、それが規則的に並んで固まっている状態です。

それを溶かすにはどうするか？水中にたくさんの水素イオン（陽イオン）を送り込みます。H⁺の多い状態、つまり酸性の状態ですね。すると水中のH⁺が多くなりすぎると、どこかからH⁺を消費して安定化しようとしみます。そこで炭酸イオンが狙われます。炭酸イオンとH⁺が反応して炭酸水素イオンに、この炭酸水素イオンと水素イオンが反応して炭酸になり、その一部は二酸化炭素になって空気中に出ていきます。

【カルシウムイオンと酸の陰イオンの相性が重要】

さて、問題は残ったカルシウムイオンです。カルシウムイオンは対になる陰イオンとの相性で溶けやすさが大きく変わります。例えば、炭酸カルシウムを硫酸と反応させると、一瞬炭酸の泡が出ますが、すぐに泡は止まってしまいます。硫酸イオンが炭酸イオンと置き換わるのですが、硫酸イオンとカルシウムイオンが混ざり合うと、これまた溶けにくい硫酸カルシウムの結晶になってしまうのです。シュウ酸やリン酸も生成塩の水溶性が乏しいので水垢汚れの除去には適していません。

塩酸の場合は塩素イオンが、酢酸の場合は酢酸イオンが陰イオンとして放出されますが、これらの陰イオンとカルシウムイオンが交わっても水中では結晶を作らずに溶解してくれるのです。そこで生じる塩である塩化カルシウムや酢酸カルシウムは水溶性なのです。

ややこしいのがクエン酸です。クエン酸も酸として働いて炭酸カルシウムを溶解することができるのですが、クエン酸イオンとカルシウムイオンが交わって時間が経過するとクエン酸カルシウムという水に溶けにくい結晶を生成してしまいます。クエン酸カルシウムは100gの水に25.9mgしか溶解しないとされています。クエン酸を炭酸カルシウムなどの水垢除去に使うのは良いのですが、カルシウム汚れを溶解した後、速やかに水で洗い流さないといけません。水垢汚れにクエン酸の粉末を振りかけて一晩放置するなどの方法がTV番組で紹介され、風呂場の鏡や台所の流し等でクエン酸カルシウムの厄介な汚れが生成してしまったという事故があったとも聞いています。クエン酸で水垢除去の処理を行うならば必ず水ですすぐこと。放置は不可です。

【実は中和の逆反応】

いずれにしても中和という表現に問題があるのですが、その点についてももう少し説明を加えましょう。洗濯用粉末洗剤等に含まれるアルカリ剤である炭酸ナトリウム Na₂CO₃ は強塩基の水酸化ナトリウム NaOH と弱酸の炭酸 H₂CO₃ が反応して生成する塩で、その水溶液は0.5%程度以下なら弱アルカリ性です。この、NaOH と H₂CO₃ が反応して Na₂CO₃ を生成するのは明確な中和反応です。この Na₂CO₃ は（弱）アルカリ性の物質であることに間違いはないのですが、この Na₂CO₃ に大量の HCl を注ぎ込んで酸性状態に保つと、炭酸 H₂CO₃ が生成されるとともに塩化ナトリウム NaCl が生成するのですが、その反応を中和と呼べるでしょうか？

但し、Na₂CO₃ の場合は水に溶けたナトリウムイオンと炭酸イオンなので、HCl 水溶液で

pHをより中性に近づけることも可能で、その操作を中和と混同する場合もあるかもしれません。これは実際には、HClを加えることで H^+ の量を加減して、 $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$ の割合を変えろという操作になります。中和は酸と塩基を反応させて塩を生成する反応ですが、 CO_3^{2-} （塩の状態）から酸である H_2CO_3 生成する反応は中和とは逆方向の反応ですね。

【ルシャトリエの原理】

化学的な立場から言うなら、中和反応というよりもルシャトリエの原理で説明した方が適切です。ルシャトリエの原理とは、ある化学平衡の状態に対して何らかのストレスを与えると、そのストレスを軽減する方向に平衡が移動するという原理です。水が酸性になる、つまり水素イオン H^+ （より正確にはオキソニウムイオン H_3O^+ ）が多くなると、それを減少するように CO_3^{2-} を HCO_3^- や H_2CO_3 に変化させる反応が進むというのが原動力になります。但し、より重要なのは、その酸を構成する陰イオンが、そこで余ったカルシウムイオン Ca^{2+} と反応しても水に溶解したままの状態を保てるか否かという点です。クエン酸のように本来はそのカルシウム塩は溶けにくいのに、溶けにくい結晶が生成するまで時間がかかるといふ変わり者の酸もあるので厄介なのですが。

以上、やや複雑な理屈も含まれますが、より科学的に説明したいのなら水垢汚れの洗浄に関して「アルカリ性汚れを酸で中和するのです」と説明するのは控えるようにしましょう。

2019年8月17日