



2020. 8. 3

化学の肝

「化学基礎」編

酸・塩基 化学反応の量的関係 **東大の化学②**

今回は、1997年度の東京大学「化学」の第2問の問題を扱いながら、**化学反応の量的な関係などを深掘りし、論理的な思考力を鍛えていきます。**無機化学で学習する化学反応式や化学平衡に関する内容が出てきますが、「化学基礎」の「酸・塩基」までを学習していれば、それなりに考えることが可能な内容です。また、どの解説本よりも丁寧に説明していきますので、化学初心者の人でもチャレンジしてみてください。(なお、教科書等で mol/L と記載されている単位が、この問題では mol・L⁻¹ と記載されています。)

次の文章を読み、各設問に答えなさい。

海水は中性に近い水溶液で、約 0.5 mol・L⁻¹ ナトリウムイオンとそれよりもやや多い塩化物イオン、約 0.01 mol・L⁻¹ のカルシウムイオン、およびその他のイオンを含む。海水による二酸化炭素の吸収、放出を調べるため、海水に近い組成の水溶液をつくる実験(a)~(c)を行った。この実験に関するア~キに答えよ。なお、必要なら以下の数値を用いよ。

$$\log_{10} 2 = 0.30 \quad \log_{10} 3 = 0.48 \quad \log_{10} 7 = 0.85$$

- (a) 1000 mL の純水に 0.010 mol の炭酸カルシウムを入れよく攪拌したが溶解しなかった。そこで、純水の代わりに塩酸を用いることとし、1.00 mol・L⁻¹ の塩酸 510 mL に 0.010 mol の炭酸カルシウムを徐々に入れると、① 気体を発生しながら全て溶解した。
- (b) (a)の溶液に 0.500 mol の水酸化ナトリウムを徐々に加え、その後全体で 1000 mL になるように純水で希釈した。
- (c) 海水には大気中の二酸化炭素が溶解していることを考え、(b)で得られた溶液に二酸化炭素を通じたところ、② いったん沈殿が生じたが、やがて溶解した。 そのとき、溶液の pH は 6.7 であった。この溶液を A とする。

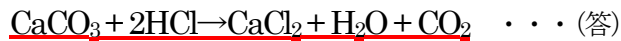
〔問〕

- ア 下線部①での反応式を示せ。
- イ (b)の操作で得られた溶液に含まれる陰イオンを、濃度の高いものから2種類あげ、それらのモル濃度 (mol・L⁻¹) を小数点以下2桁まで示せ。また、この溶液の 25℃での pH を小数点以下1桁まで求めよ。ただし、この溶液中での水のイオン積は純水中と同じ値とし、塩酸と水酸化ナトリウムの電離度は1とする。
- ウ 純水に二酸化炭素が溶けて生じる陰イオンを2種類示せ。
- エ 下線部②の2つの反応(沈殿の生成と溶解)の反応式を示せ。ただし、二酸化炭素を反応式の左辺に含む式とせよ。
- オ 溶液 A に含まれる陰イオンを、濃度の高いものから2種類あげ、それらのモル濃度 (mol・L⁻¹) を小数点以下2桁まで示せ。
- カ 下線部②の沈殿が生じる反応に用いられた二酸化炭素は何 mol か。

キ 溶液 A を海水のモデルとみることができる。海水中の珊瑚礁では、珊瑚虫骨格の形成の反応が起こっている。その反応は、海水中のカルシウムイオンから炭酸カルシウムを生成する反応である。この骨格形成の反応は、二酸化炭素を消費する反応、あるいは二酸化炭素を発生する反応のどちらと考えられるか、上記の実験操作により得られた結果をもとに答えよ。また、その理由を化学反応式を示して3行以内で述べよ。ただし、骨格形成にともなう光合成、呼吸反応などは考えないものとする。

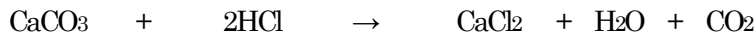
【正答例及び解説】

ア 炭酸カルシウムに塩酸を加えたときの反応は、書けない人はいないでしょう。次のとおりです。

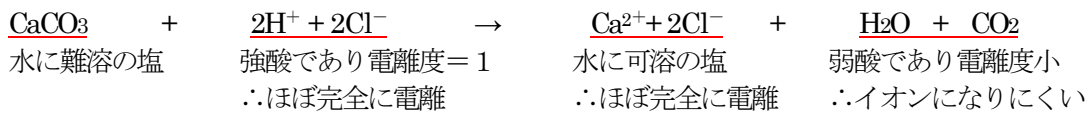


①この反応をイオン反応式になおしてみます。

(イオン反応式とは：反応に関与したイオンだけを抜き出して表した反応式のことです。反応の本質がより見えてくる反応式です。)



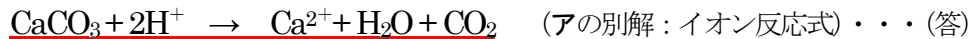
(手順 i) 水溶液中でイオンとして存在しているものはイオン式で表します。



※ 塩が水に溶けるか溶けないかについては、「無機化学」の沈殿生成反応のところで、重要なものを完璧に覚える必要があります。

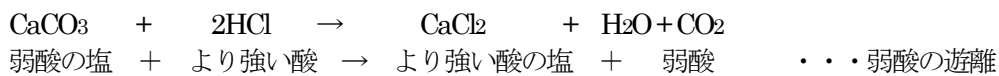
(手順 ii) 両辺に共通するもの(今回は Cl^-)を消去すると、次のようなイオン反応式になります。

今回の問題文では、「反応式を示せ。(化学反応式に限定していない)」となっているので、これも正答になります。



※ Cl^- は、反応の前後で変化していないのでイオン反応式には登場しないということです。

②この反応は、



というパターンの反応で、「弱酸の遊離」と呼ばれています。

CaCO_3 中の CO_3^{2-} は、もともとは炭酸 H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) という電離しにくい(イオンになりにくい)弱酸から生じたイオンです。したがって、もとの $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ という状態に戻りたくて、常々その機会をうかがっているわけです。そこに、イオンになりやすい HCl が入ってくると \dots よりイオンになりやすい HCl (強酸) がイオン (塩) になり、イオンになりにくい CO_3^{2-} が、もともとの $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ に戻る (イオンでなくなる) という、考えてみれば至極あたり前のことが起こるということです。

“強い酸を加えると、弱酸が出てくる” のを “遊離” と表現しているわけですね。

イ 問題文に、「陰イオンを濃度の高いものから 2 種類あげ・・・」とあることから、この問題のポイントは、反応によって溶液中のイオンの物質量 (mol) がどのように変化するかを追跡せよ!ということであることがわかります。そこで、イオンの mol を追跡しやすくするため、イオン反応式で量的関係を考えることにします。(ただし、イについては、本来、消去すべきイオンをあえて () 付きで表に書き記しておきます。∵溶液中に存在するイオンを明らかにしておくためです。)

まず、(a) の下線部①について量的関係を考えます。反応はアで考えたとおりです。

用いた HCl の物質量は、 $1.00 \times 510 / 1000 = 0.510$ [mol] なので、下線部①については、次のようになります。 ※ 反応の前後の量的関係を考える際、次の表は重要です。十分に書き慣れてください

	CaCO ₃	+ 2H ⁺	(+2Cl ⁻)	→	Ca ²⁺	+ H ₂ O + CO ₂	
反応前	0.010	0.510	0.510		0	イオンではないので省略	[mol]
反応量	-0.010	-0.010×2	-		+0.010		[mol]
反応後	0	0.490	0.510		0.010		[mol]

※ Cl⁻は反応しないので、0.510mol がそのまま残ります。

※ 反応後に残っているイオンは、上の表から H⁺:0.490mol Ca²⁺:0.010mol Cl⁻:0.510mol です。

次に (b) について考えます。(a) の溶液には H⁺が残っているので、NaOH を加えると、次のように中和されます。

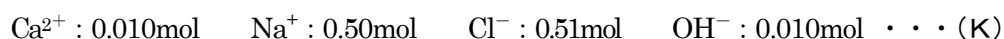
	H ⁺	(+Cl ⁻)	(+Na ⁺)	+OH ⁻	→	H ₂ O	
反応前	0.490	0.510	0.500	0.500		-	[mol]
反応量	-0.490	-	-	-0.490		-	[mol]
反応後	0	0.510	0.500	0.010		-	[mol]

※ Cl⁻ と Na⁺ は反応しないので、それぞれ 0.510mol、0.500mol がそのまま残ります。

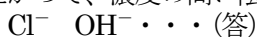


1L(1000mL) に n [mol] 溶けていれば ⇒ n [mol/L] です

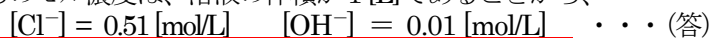
以上のことから、(b) で得られた溶液中に含まれる主なイオン (□で囲んだイオン) は次のとおりです。



したがって、濃度の高い陰イオンは、順に次のとおりとなります。



これらのモル濃度は、溶液の体積が 1 [L] であることから、



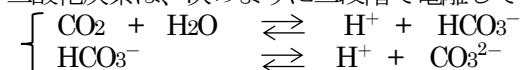
※ 「少数点以下 2 桁まで求めよ」の指示を見落とさないこと。

また、pH は $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 0.010 = 10^{-12}$ [mol/L] より、pH = 12.0 ... (答)

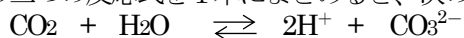
※ 「少数点以下 1 桁まで求めよ」の指示を見落とさないこと。

ウ CO₃²⁻ HCO₃⁻ ... (答)

二酸化炭素は、次のように二段階で電離して少し水に溶けます。



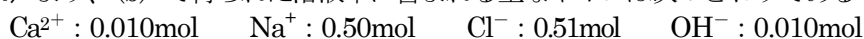
この二つの反応式を 1 本にまとめると、次のようになります。



※ 反応式の両辺が両向きの矢印「 \rightleftharpoons 」で結ばれている場合は、与えられた条件によって、反応がどちら向きにも進む状態であることを示しています。

このように、右向きの反応 (正反応) だけではなく、左向きの反応 (逆反応) も起こる反応を「可逆反応」と呼びます。一方、一方向にしか進行しない反応を「不可逆反応」と呼びます。

エ (K) より、(b) で得られた溶液中に含まれる主なイオンは次のとおりであることを確認します。



この溶液に二酸化炭素を通じると何が起こるのでしょうか？

次の2点に考えが及ぶと、2本の化学反応式にたどり着くはずで。

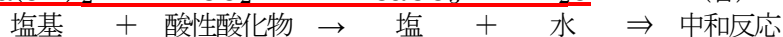
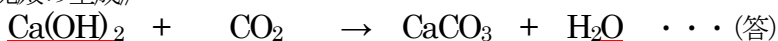
・ Ca^{2+} と OH^- をペアにして Ca(OH)_2 があると考え。

・ 下線部②の「いったん沈殿が生じたが、やがて溶解した。」という特徴的な変化に着目する。

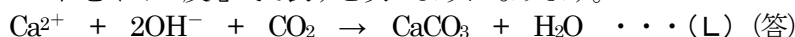
そうですね。化学の受験生必須の「石灰水に二酸化炭素を通じると炭酸カルシウムの白色沈殿が生じる。」「さらに二酸化炭素を過剰に通じると、生じた炭酸カルシウムの沈殿が炭酸水素カルシウムとなって溶解する。」という2本の化学反応式(正式には無機化学で学習する)です。

(Na^+ や Cl^- はもともとイオンになりやすいので、イオンのまま安定な状態で存在します。)

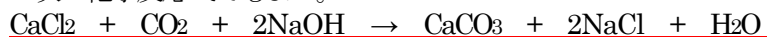
《沈殿の生成》



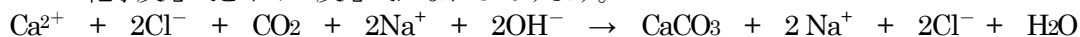
これをイオン反応式で表すと次のようになります。



次の化学反応式でもよい。



この化学反応式をイオン反応式になおしてみます。



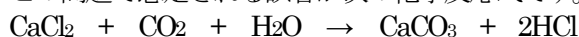
となり、両辺に共通するものを消去すると



となって、結局(L)式と同じイオン反応式になります。つまり、イオンの組み合わせ方によって化学反応式は複数できますが、イオン反応式で表すことにより、起こっている反応は同一の反応であることがわかったということです。

※ OH^- の存在に着目し、この溶液に二酸化炭素を通じると中和反応が起こると考えた場合、 OH^- が中和によってすべて消費されるまで、(L)の反応が進行することがわかります。

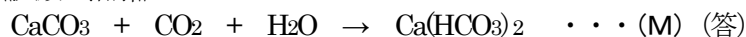
※ この問題で想定される誤答が次の化学反応式です。



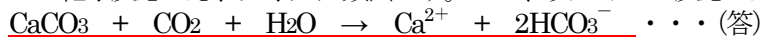
Ca^{2+} や Cl^- が溶液中に存在していることから、それらしく見えますが...

この化学反応式が誤答であることは、問題Aの正答として示した「弱酸の遊離」の逆反応になっていることから明らかです。(「弱酸の遊離」は不可逆反応)

《沈殿の溶解》



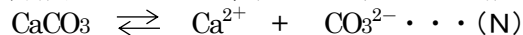
この化学反応式も、大学入試頻出です。また、次のイオン反応式も正答になります。



※ $\text{Ca(HCO}_3)_2$ (炭酸水素カルシウム) は水に溶けやすい塩です。

※ (M) の反応式について、「化学平衡の移動」の原理をもとに解説します。

水に難溶性の CaCO_3 は、極めてわずかに水に溶け、溶解平衡の状態となります。



溶液内に微量存在する CO_3^{2-} は弱酸のイオンなので、 CO_2 を十分に溶かして生じた炭酸 H_2CO_3 から H^+ を受け取り、次式にあるように HCO_3^- に変化します。よって、液中の CO_3^{2-} が減少するので、(N)式の平衡が右へ移動して、 CaCO_3 が溶解するようになるということです。



生成した $\text{Ca(HCO}_3)_2$ の水に対する溶解度は、 CaCO_3 の100倍ほどです。

オ (b) で得られた溶液中に含まれる主なイオンは、(K) で示したように、次のとおりであることを確認しておきます。



この溶液に CO_2 を通じていくと、 OH^- がすべて消費されるまでは、次のような反応が起こります。

	Ca^{2+}	CO_2	2OH^-	\rightarrow	CaCO_3	H_2O	
反応前	0.010	0.005	0.010		0		[mol]
反応量	-0.005	-0.005	-0.010		+0.005		[mol]
反応後	0.005	0	0		0.005		[mol]

※ Na^+ と Cl^- は反応しないので、それぞれ 0.50mol 、 0.51mol がそのまま残ります。

したがって、反応後に残っているイオンは、 $\text{Ca}^{2+} : 0.005\text{mol}$ $\text{Na}^+ : 0.50\text{mol}$ $\text{Cl}^- : 0.51\text{mol}$ です。
この時点で $\text{OH}^- : 0.010\text{mol}$ は消費され、なくなっています。

さらに二酸化炭素を通じると次のような反応が起こります。

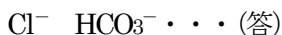
	CaCO_3	CO_2	H_2O	\rightarrow	Ca^{2+}	2HCO_3^-	
反応前	0.005	0.005			0.005	0	[mol]
反応量	-0.005	-0.005			+0.005	+0.010	[mol]
反応後	0	0			0.010	0.010	[mol]

※ Na^+ と Cl^- は反応しないので、それぞれ 0.50mol 、 0.51mol がそのまま残ります。

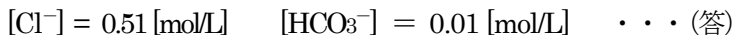
以上のことから、A で得られた溶液中に含まれる主なイオンは次のとおりです。



したがって、濃度の高い陰イオンは、順に次のとおりとなります。



これらのモル濃度は、溶液の体積が 1 [L] であることから、



※ 「少数点以下 2 桁まで求めよ」の指示を見落とさないこと。

カ オの考察から、用いられた CO_2 は、 $0.005 = 5.0 \times 10^{-3}\text{ [mol]}$ \dots (答)
(有効数字等の指定は特にない)

キ 問題文を読むと、次のことを踏まえて考える必要があることがわかります。

「溶液 A を海水のモデルとみることができる。」

⇒ ここでは、溶液 A について考えるということだな！

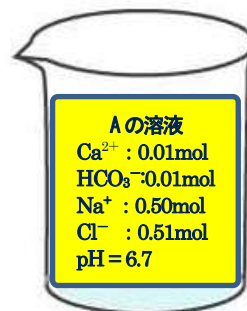
「上記の実験操作により得られた結果をもとに答えよ。」

⇒ 実験で得られた結果をもとに考えるということだな！

まず、溶液 A について考えます。溶液 A は右図にあるような状態です。したがって、溶液 A 中に存在するイオンから推測すると、 Ca^{2+} と HCO_3^- から炭酸カルシウムが生成すると考えたほうがよさそうです。(論理的に思考します。)

すると、(M) 式の逆反応により Ca^{2+} と HCO_3^- から炭酸カルシウムが生成すると考えることが相応しいであろうことがわかってきます。

(教科書では、 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ で表される可逆反応として登場し、左向きの(逆)反応は「この溶液を加熱すると再び炭酸カルシウムが沈殿する」といった表現で説明されています。)



そこで、問題文にある「その理由を化学反応式を示して3行以内で述べよ」にしたがってまとめると、例えば、次のように示すことができます。

【キの解答例】

海水のモデルとなる溶液 A に存在するイオンは Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- であることから、骨格形成の反応は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、すなわち二酸化炭素が発生する反応だと考えられる。

なお、水溶液が塩基性であれば、 CaCO_3 が生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こることも考えられるが、海水（溶液 A）はわずかに酸性 ($\text{pH}=6.7$) であるためこの反応は起こらない。

全体を通じて、次の点を確認しておきます。

※ **イヤオ**の問題は、なかなか手ごわい問題だったかもしれませんが、逆に、論理的な思考力を鍛えるいいトレーニングになったのではないのでしょうか。論理的に考える際は、思い込みを排除して、問題文に示されている内容に沿って忠実に思考していけば正答に辿りつくはずですよ。

考えていく過程の中で次のようなことに気づいた人もいますよ。

$\text{Na}^+ : 0.50\text{mol}$ と $\text{Cl}^- : 0.51\text{mol}$ は、最初に加えたときから最後まで化学変化していない、つまり、存在している量がまったく変化していません。これは、何を意味するのか。 Na^+ 、 Cl^- は、それぞれアルカリ金属、ハロゲンに属する元素であり、陽、陰の違いはあれ、極めてイオンになりやすいという特徴をもっています。つまり、ナトリウムや塩素は、イオンのままでいた方が居心地がよいので、 Na^+ 、 Cl^- という安定なイオンの状態になっていたら、そう簡単には化学変化しないということです。

※ 化学反応式=暗記! と、決めつけている人もいますが、今回、扱った反応のように、高校で学ぶべきある仕組みにもとづいて化学反応している場合もあります。化学反応式、さらには化学全体の学習について言えることですが、できるだけ、**暗記ではなく、なぜそうなるのかを理解すること**を意識して学んでほしいと願います。

最後に、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。

② 設問で与えられた文章を読み解く力（読解力）が身に付いている。

※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など

③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案のつくり方が身に付いている。
(解答用紙がレポート用紙のような様式なので。(設問毎の解答欄がない。))