高校化学 L01 第 122 講 ハロゲンの性質

この講でできるようになること

- フッ素・塩素・臭素・ヨウ素の単体について、常温・常圧での色と状態を区別できる。
- ハロゲン単体の酸化力の順序を示し、電子を受け取る反応と関連付けて説明できる。
- ハロゲン単体の酸化力と、対応するハロゲン化物イオンの還元力の順序が逆向きであることを説明できる。
- 塩素・臭素・ヨウ素について、酸化力の大小から水溶液中の典型的な置換反応が進むかを判断できる。

ハロゲンは周期表の同じ族に属する

同じ族に並ぶ元素

フッ素 F、塩素 Cl、臭素 Br、ヨウ素 I は周期表の同じ族に属する元素であり、まとめてハロゲンと呼ばれる。
この講で扱うハロゲンの単体は、それぞれ F_2、Cl_2、Br_2、I_2 と表される。元素としての F、Cl、Br、I と、単体としての F_2、Cl_2、Br_2、I_2 を区別する必要がある。
同じ族に属するため似た性質を示す一方、単体の状態や色、酸化力には規則的な違いがある。

ハロゲン

ハロゲンとは、周期表の 17 族に属する元素のうち、この講ではフッ素 F、塩素 Cl、臭素 Br、ヨウ素 I を扱う。
これらの単体は二原子分子として存在し、それぞれ F_2、Cl_2、Br_2、I_2 と表す。

単体の色と状態

常温・常圧で比較する

色や状態を比較するときは条件をそろえる必要がある。この講では、常温・常圧の純物質について比較する。

単体	常温・常圧での状態	純物質の代表的な色
F_2	気体	淡黄色
Cl_2	気体	黄緑色
Br_2	液体	赤褐色
I_2	固体	黒紫色

©ミライコーチング

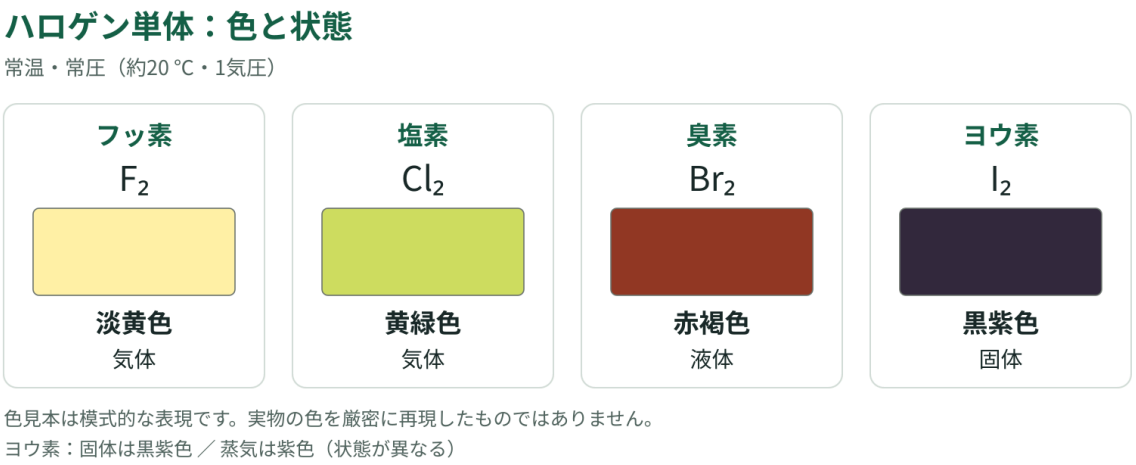


図 1　ハロゲン単体の色と状態

この色比較図は常温・常圧の純物質を模式的に示したものであり、色は厳密な測色値ではない。照明や濃度などによって見え方は変わるため、図の色を水溶液や有機溶媒中の色へそのまま当てはめてはいけない。

ヨウ素では、固体の色と蒸気の色を混同してはいけない。常温・常圧のヨウ素単体 I_2 は黒紫色の固体であるが、ヨウ素蒸気は紫色を示す。

ここは覚える

常温・常圧の純物質では、F_2 は淡黄色の気体、Cl_2 は黄緑色の気体、Br_2 は赤褐色の液体、I_2 は黒紫色の固体である。ヨウ素蒸気は紫色であり、固体の色とは区別する。

状態の変化にも傾向がある

常温・常圧では、フッ素と塩素は気体、臭素は液体、ヨウ素は固体である。

族を下へ進むにつれて粒子どうしの引力の影響が大きくなり、常温で気体から液体、固体へと変化していく。この傾向は単体の状態を整理する手掛かりになる。

ハロゲンの安全性

ハロゲン単体には毒性や強い刺激性をもつものがあり、特にフッ素や塩素は危険性が高い。

この教材では反応式や資料を用いて性質を学び、家庭でハロゲンを発生させたり、直接扱ったりすることは想定しない。観察例を扱う場合も、適切な設備と監督のもとで少量の試薬を扱う実験を前提とする。

©ミライコーチング

ハロゲン単体は電子を受け取る

酸化剤としてのハロゲン

ハロゲン単体は、相手から電子を受け取ってハロゲン化物イオンになることができる。ハロゲン元素を一般に X で表すと、電子を受け取る変化は次のように書ける。

$$X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$$

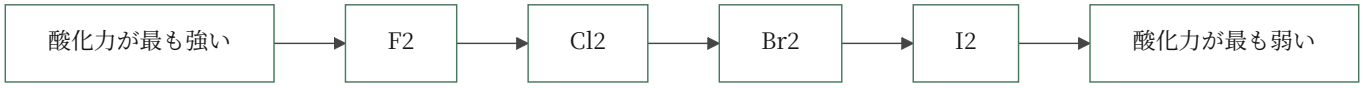
この反応ではハロゲン単体が電子を受け取っているため、ハロゲン単体自身は還元されている。
相手から電子を受け取ることで相手を酸化する物質を酸化剤という。したがって、ハロゲン単体は酸化剤として働く。
「酸化力が強い」とは、この講で扱う比較では、相手から電子を受け取って相手を酸化する力が強いことを意味する。

酸化力の順序

ハロゲン単体の酸化力は、L01 では次の順序で扱う。

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

左にある単体ほど酸化力が強く、右に進むほど弱くなる。
この順序を比較図で表す。



この図の矢印は**酸化力の強いものから弱いものへの並び**を示すだけであり、F_2 が Cl_2 に変化するような反応経路を表しているわけではない。

酸化力の傾向をどこまで理由から説明できるか

周期表との関係と説明の限界

F、Cl、Br、I は同じ 17 族に属し、単体はいずれも電子を受け取ってハロゲン化物イオンになる反応を示す。周期表を下へ進むと電子殻の数が増え、原子の大きさなどにも規則的な変化が見られるため、ハロゲンの性質を周期表と関連付けて考えることができる。
ただし、$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ という酸化力の順序を、**原子半径だけ**や**電子親和力だけ**から厳密に導けると考えてはいけない。
実際の酸化還元の強さには、単体の結合を切る過程、生成するイオンの安定化など複数の要因が関係する。この段階では、

- 同じ族なので似た酸化還元反応を示す
- 単体の酸化力は $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ の順である

という経験的な傾向を正確に押さえることが重要である。
周期表は傾向を整理する手掛かりになるが、酸化力の大小を一つの要因だけで説明し切らない。

ハロゲン化物イオンの還元力

単体とイオンでは比較の向きが逆になる

ハロゲン単体が電子を受け取る反応に対して、ハロゲン化物イオンが電子を失う変化は逆向きである。
一般に Y をハロゲン元素として表すと、ハロゲン化物イオンの酸化は次のように書ける。

$$2\mathrm{Y}^- \rightarrow \mathrm{Y}_2 + 2e^-$$

電子を与えて相手を還元する物質は還元剤である。そのため、ハロゲン化物イオンの還元力を比べると、ハロゲン単体の酸化力とは逆向きになる。

$$\mathrm{I}^- > \mathrm{Br}^- > \mathrm{Cl}^- > \mathrm{F}^-$$

これは還元力の強い順である。
したがって、次の二つを混同してはいけない。

- ハロゲン**単体の酸化力**：$\mathrm{F_2} > \mathrm{Cl_2} > \mathrm{Br_2} > \mathrm{I_2}$
- ハロゲン化物**イオンの還元力**：$\mathrm{I}^- > \mathrm{Br}^- > \mathrm{Cl}^- > \mathrm{F}^-$

「フッ素が最も酸化力が強い」ことと「フッ化物イオンが最も還元力が強い」ことは同じではない。

酸化力から置換反応を判断する

強い酸化剤が弱い酸化剤のイオンを酸化する

ここでは水溶液中の典型的な酸化還元置換について、$\mathrm{Cl_2}$、$\mathrm{Br_2}$、$\mathrm{I_2}$ と、それぞれに対応するハロゲン化物イオンを扱う。
より酸化力の強いハロゲン単体は、より酸化力の弱いハロゲンに対応するハロゲン化物イオンから電子を受け取ることができる。
たとえば、塩素は臭素より酸化力が強いので、$\mathrm{Cl_2}$ は Br^- から電子を受け取る。このとき、半反応式は次のように表される。
塩素が電子を受け取る還元の半反応式は次の通りである。

$$\mathrm{Cl_2} + 2e^- \rightarrow 2\mathrm{Cl}^-$$

臭化物イオンが電子を失う酸化の半反応式は次の通りである。

$$2\mathrm{Br}^- \rightarrow \mathrm{Br_2} + 2e^-$$

電子数をそろえて加えると、全体のイオン反応式が得られる。

$$\mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{Br}^- \rightarrow 2\mathrm{Cl}^- + \mathrm{Br_2}$$

両辺で Cl 原子は 2 個、Br 原子は 2 個で保存されている。また、左辺と右辺の電荷はいずれも -2 であり、電荷も保存されている。
この反応では $\mathrm{Cl_2}$ が電子を受け取る酸化剤、Br^- が電子を与える還元剤である。
適切な実験設備と監督のもとで少量の試薬を用いて観察すると、反応前の臭化物水溶液は無色であり、塩素水との反応後には生成した臭素によって単一の水相が淡黄色から黄橙色に見える場合がある。これは観察される色の変化であり、そこから $\mathrm{Cl_2}$ が Br^- を酸化して $\mathrm{Br_2}$ が生じたと推論する。液量や色の濃さは定量的な値を表さず、実際の見え方は濃度や照明などによって変わる。また、有機溶媒の層や沈殿を表した図ではない。

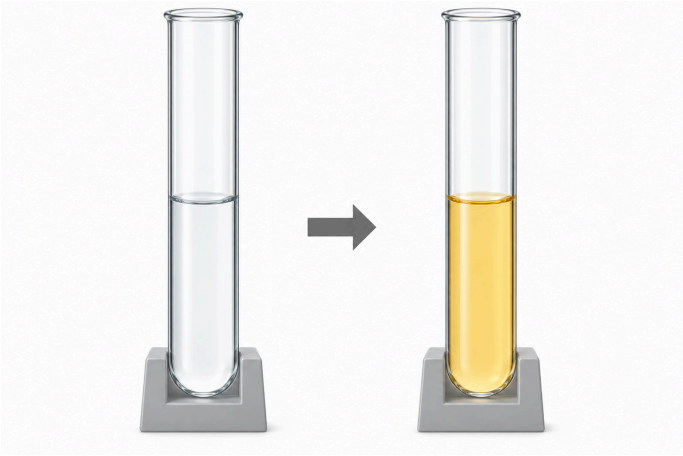


図 3　塩素水と臭化物水溶液の反応のイメージ

図の左は反応前の無色の臭化物水溶液、右は塩素水との反応後に臭素が生じて淡黄色〜黄橙色を示す単一の水相である。
観察される「無色から淡黄色〜黄橙色への変化」と、その原因として「Cl_2 が Br^- を酸化して Br_2 が生じる」と判断することは区別して考える。対応するイオン反応式は $Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$ である。

水溶液中の典型的な置換の判断

Cl_2、Br_2、I_2 の酸化力は $Cl_2 > Br_2 > I_2$ なので、水溶液中の典型的な置換反応は次のように整理できる。

加えるハロゲン単体	Cl^- を含む水溶液	Br^- を含む水溶液	I^- を含む水溶液
Cl_2	同じ組合せ	置換が進む	置換が進む
Br_2	この置換は進まない	同じ組合せ	置換が進む
I_2	この置換は進まない	この置換は進まない	同じ組合せ

表中の「この置換は進まない」は、**ここで扱っているハロゲン単体とハロゲン化物イオンの酸化還元置換が進まない**という意味であり、その物質どうしがあらゆる条件で一切反応しないという意味ではない。
たとえば、Br_2 は I^- を酸化できるため、次の反応が進む。

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

一方、Br_2 は Cl^- をこの置換反応で酸化できない。塩素の方が臭素より酸化力が強く、Cl^- から電子を奪って Cl_2 を生じさせる向きは、この比較では進まないからである。

フッ素を同じ水溶液の表へ入れない

F_2 はハロゲン単体の中で最も強い酸化剤であるが、水そのものとも激しく反応する。
そのため、水溶液中で Cl_2、Br_2、I_2 とハロゲン化物イオンの置換を比べる表へ、F_2 を同じ条件で単純に当てはめてはいけない。
F_2 の酸化力が最も強いという順位と、「水溶液中で他の 3 種類と同じ形式の置換実験を考えてよい」ということは別の話である。

例題

例題 1：色と状態を区別する

問題

常温・常圧の純物質について、次の記述のうち正しいものを選べ。
- A：Cl_2 は黄緑色の気体である。
- B：Br_2 は赤褐色の固体である。
- C：I_2 は紫色の気体として存在する。
- D：F_2 は無色の気体である。

解答・解説

正しいものは **A** である。
Cl_2 は常温・常圧で黄緑色の気体である。
B は誤りである。Br_2 は常温・常圧で赤褐色の**液体**である。
C は誤りである。常温・常圧の純粋な I_2 は黒紫色の**固体**である。ヨウ素蒸気は紫色を示すため、固体の色と蒸気の色を区別する必要がある。
D は誤りである。F_2 は常温・常圧で淡黄色の気体である。

例題 2：塩素と臭化物イオン

問題

少量の Cl_2 を含む水溶液と、Br^- を含む水溶液について、ハロゲンの置換反応を考える。
この酸化還元反応のイオン反応式を書き、酸化剤と還元剤を答えよ。

解答・解説

酸化力は $Cl_2 > Br_2$ であるため、Cl_2 は Br^- から電子を受け取ることができる。
還元の半反応式は次の通りである。

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

酸化の半反応式は次の通りである。

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

二つの半反応式を加えると、次のイオン反応式が得られる。

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

左辺と右辺で Cl 原子は 2 個、Br 原子は 2 個ずつ保存され、電荷も両辺で -2 となっている。
電子を受け取る Cl_2 が**酸化剤**であり、電子を与える Br^- が**還元剤**である。

©ミライコーチング

例題 3：反応する組合せを判断する

問題

水溶液中の典型的なハロゲン置換反応について、次の反応が進むかを判断し、理由を説明せよ。

$$\mathrm{Br_2 + 2Cl^- \rightarrow 2Br^- + Cl_2}$$

解答・解説

この置換反応は**進まない**と判断する。
ハロゲン単体の酸化力は $\mathrm{Cl_2 > Br_2 > I_2}$ の順である。
与えられた反応が進むためには、$\mathrm{Br_2}$ が $\mathrm{Cl^-}$ から電子を受け取って $\mathrm{Cl_2}$ を生じさせる必要がある。しかし、$\mathrm{Br_2}$ は $\mathrm{Cl_2}$ より酸化力が弱いため、このハロゲン置換の向きには進まない。
ここで「進まない」とは、この水溶液中で考えている酸化還元置換についての判断であり、他の条件で起こり得るすべての反応を否定しているわけではない。

演習

演習 1

常温・常圧の純物質について答えよ。
1. $\mathrm{Br_2}$ の色と状態を答えよ。
2. 固体の $\mathrm{I_2}$ の色を答えよ。

演習 2

酸化力と還元力について答えよ。
1. $\mathrm{Cl_2}$、$\mathrm{Br_2}$、$\mathrm{I_2}$ を酸化力の強い順に並べよ。
2. $\mathrm{Cl^-}$、$\mathrm{Br^-}$、$\mathrm{I^-}$ を還元力の強い順に並べよ。

演習 3

水溶液中の典型的な置換反応について答えよ。
1. $\mathrm{Br_2}$ と $\mathrm{I^-}$ の間で置換反応が進む場合、そのイオン反応式を書け。
2. 1.の反応で酸化剤となる物質を答えよ。

演習 4

水溶液中の典型的なハロゲン置換反応として答えよ。
1. $\mathrm{Br_2}$ を $\mathrm{Cl^-}$ を含む水溶液に加えたとき、この置換反応は進むか答え、理由を説明せよ。
2. $\mathrm{I_2}$ を $\mathrm{Br^-}$ を含む水溶液に加えたとき、この置換反応は進むか答え、理由を説明せよ。

演習 5

ハロゲン単体の酸化力が $\mathrm{F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2}$ であるのに対し、対応するハロゲン化物イオンの還元力の順序が逆向きになる理由を、電子の受け渡しに注目して説明せよ。

©ミライコーチング

演習 6

F_2 はハロゲン単体の中で最も酸化力が強い。それにもかかわらず、Cl_2、Br_2、I_2 とハロゲン化物イオンの水溶液中の置換反応を整理した表へ、F_2 を同じ条件で単純に加えない理由を説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

Br_2 は **赤褐色の液体**である。
臭素はハロゲンの中で、常温・常圧で液体として存在する代表的な単体である。

2.

固体の I_2 は **黒紫色**である。
ヨウ素蒸気は紫色であるため、固体の色と蒸気の色を混同しないことが重要である。

解答 2

1.

酸化力の強い順は $Cl_2 > Br_2 > I_2$ である。
ハロゲン単体については、上にあるものほど相手から電子を受け取りやすく、酸化剤として強い。

2.

還元力の強い順は $I^- > Br^- > Cl^-$ である。
ハロゲン化物イオンは電子を与える側なので、対応するハロゲン単体の酸化力とは順序が逆になる。

解答 3

1.

Br_2 は I_2 より酸化力が強いため、I^- から電子を受け取る。イオン反応式は次の通りである。

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

左辺と右辺で Br 原子と I 原子はそれぞれ 2 個ずつ保存され、全電荷は両辺とも -2 である。

2.

酸化剤は $\mathbf{Br_2}$ である。
Br_2 は電子を受け取り、Br^- へ還元されているためである。

解答 4

1.

この置換反応は**進まない**。
酸化力は $Cl_2 > Br_2$ であり、Br_2 は Cl^- から電子を受け取って Cl_2 を生じさせるほど強い酸化剤ではないからである。
この「進まない」という判断は、ここで扱うハロゲンの酸化還元置換についてのものである。

2.

この置換反応は**進まない**。
酸化力は $Br_2 > I_2$ であり、I_2 は Br^- を酸化して Br_2 を生じさせることができないからである。
したがって、この範囲の置換反応では I_2 と Br^- の組合せから臭素単体は生じない。

解答 5

ハロゲン単体は電子を受け取る酸化剤として働き、一般に次の変化をする。

$$X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$$

一方、ハロゲン化物イオンが還元剤として働くときは、電子を与えて逆向きの変化をする。

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$$

したがって、電子を受け取りやすい単体ほど酸化力が強いのに対して、その対応するイオンは電子を与えにくい。逆に、酸化力の弱い単体に対応するイオンほど電子を与えやすいため、還元力の順序は逆向きになる。
このため、ハロゲン単体の酸化力が $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ であるのに対し、ハロゲン化物イオンの還元力は $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ となる。

解答 6

F_2 は水そのものとも激しく反応するため、水溶液中では「ハロゲン単体がハロゲン化物イオンだけから電子を受け取る」という単純な置換だけを切り離して考えることができないからである。
したがって、F_2 の酸化力が最も強いという順位自体は正しいが、Cl_2、Br_2、I_2 について作った水溶液中の単純な置換表へ、同じ条件のまま機械的に当てはめてはいけない。