高校化学 L01 第 123 講 ハロゲン化水素と塩素の反応

この講でできるようになること

- ハロゲン化水素 HX の状態や水溶液中での存在粒子の違いを説明できる。
- HF、HCl、HBr、HI の酸としての性質を条件とともに整理できる。
- 塩素の水やアルカリとの反応を、酸化数変化と生成物の違いから判断できる。

ハロゲン化水素 HX と水溶液

ハロゲン化水素は一般式HXで表される化合物である。 ここで重要なのは、同じ化学式でも物質の状態によって主に存在する粒子が異なることである。

気体の塩化水素HClは分子として存在する。一方、水に溶かした塩化水素は塩酸となり、水中では電離している。

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

したがって、気体のHClと水溶液中の塩酸は同じ状態ではない。

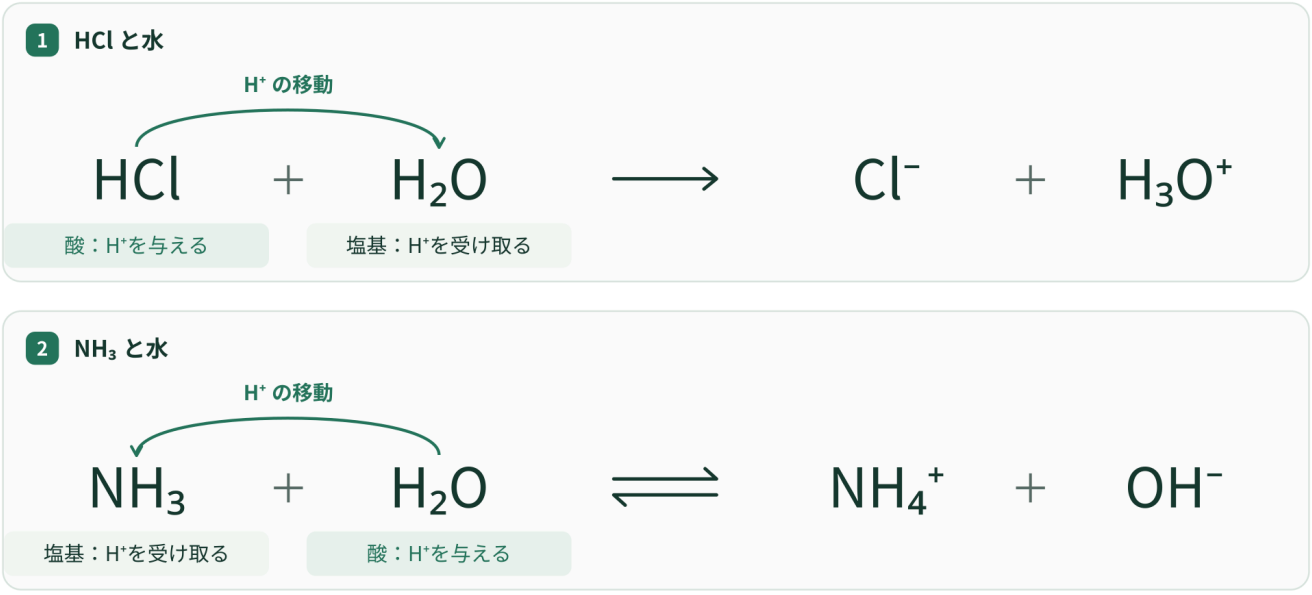


図 1　HCl から水への H+移動を示し、NH3 のように水が酸として働く場合を対照する。

ハロゲン化水素の酸性

ハロゲン化水素の水溶液では、酸としての強さが異なる。 高校化学では、

- HCl、HBr、HI：強酸
- HF：弱酸

として扱う。 HF が弱酸であることは、単純に「フッ素の電気陰性度が大きいから」とだけ考えることはできない。水溶液中でどの程度電離するかによって酸の強さを判断する。

また、弱酸である HF も危険性が低いという意味ではない。酸の強弱と濃度、安全性は別の性質である。

©ミライコーチング

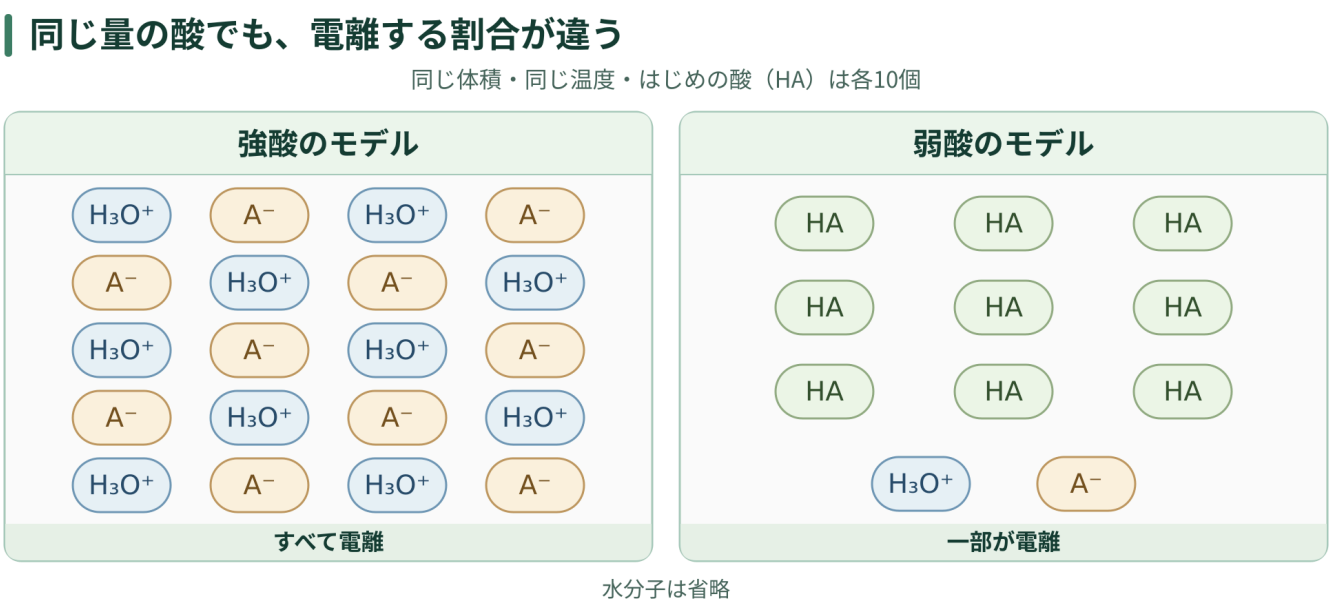


図 2　左右の HA は異なる一価酸であり、水を省略した模式図として強酸と弱酸の電離の違いを比較する。粒子割合は概念比較であり、HF の実測電離度を示すものではない。

塩素の反応

塩素Cl_2は条件によって異なる反応を示す。 塩素と水では、単純に水へ溶けるだけではなく、次の反応が起こる。

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

上の式は分子式で示した総括表現であり、HCl は水中では電離している。この反応では、塩素の酸化数は 0 から変化する。 HCl 中の Cl は、 $0 \to -1$ となり還元される。 一方、HClO 中の Cl は、$0 \to +1$

となり酸化される。 1 つの物質Cl_2中の同じ元素が酸化と還元の両方を受ける反応を不均化という。

HClO（次亜塩素酸）は酸化作用を持ち、漂白や殺菌に利用される。これは塩酸HClの酸としての作用とは異なる。

塩素とアルカリの反応

塩素は、アルカリ水溶液でも条件によって生成物が変化する。 冷たい希 NaOH 水溶液では、

$$Cl_2 + 2NaOH \to NaCl + NaClO + H_2O$$

となる。 NaClO は次亜塩素酸ナトリウムであり、NaCl 側の Cl は還元され、NaClO 側の Cl は酸化される。酸化数は、 $0 \to -1$, $0 \to +1$ となる。 一方、熱く濃い NaOH 水溶液では、

$$3Cl_2 + 6NaOH \to 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

となる。 $NaClO_3$は塩素酸ナトリウムであり、NaCl 側の Cl は還元され、$NaClO_3$側の Cl は酸化される。酸化数は、 $0 \to -1$, $0 \to +5$ となる。

どちらの反応も塩素の不均化であり、条件によって酸化される側の生成物が変化する。 係数は、原子数だけでなく電子の受け渡しでも確認できる。冷希 NaOH では還元側と酸化側の Cl 原子の比が 1 : 1、熱濃 NaOH では還元側と酸化側の Cl 原子の比が5 : 1になる。

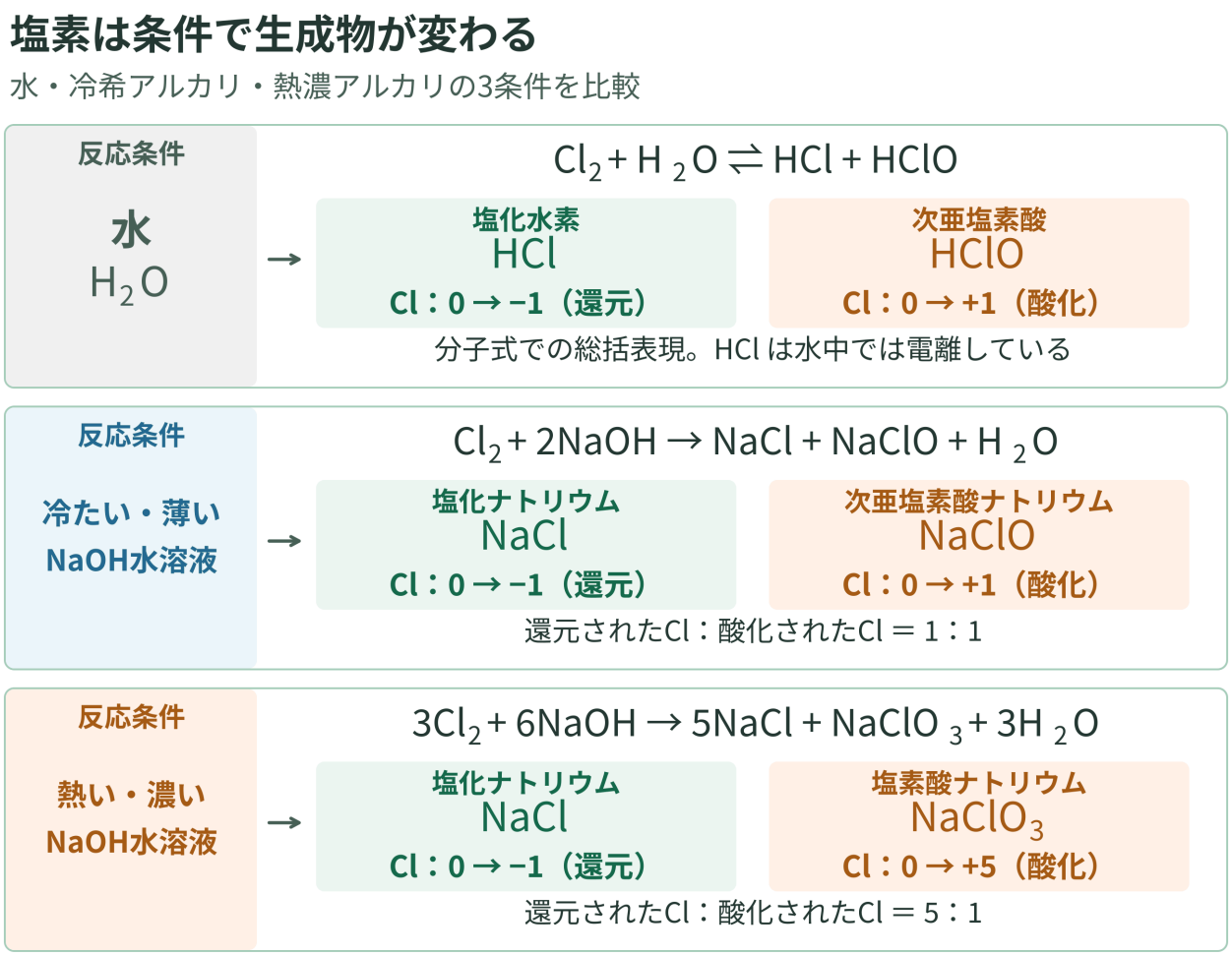


図 3　塩素は水や NaOH との反応条件によって異なる生成物を生じる。

塩素・ハロゲン化水素の利用と安全

塩酸HClは酸として中和などに利用される。 一方、次亜塩素酸塩は酸化作用を利用して漂白や殺菌などに使われる。 塩素やハロゲン化水素には毒性や腐食性があるものがあり、特に酸と塩素系漂白剤を混ぜることは危険である。

本講では反応条件と性質の理解を扱い、家庭での生成、混合、加熱などの操作方法は扱わない。

物質・条件	主な特徴	代表的な理解
HCl 気体	分子として存在	塩化水素
HCl 水溶液	H_3O^+とCl^-を生じる	塩酸
HF 水溶液	弱酸	電離しにくい
Cl_2+水	不均化	HCl と HClO 生成
Cl_2+冷希 NaOH	不均化	NaCl と NaClO 生成
Cl_2+熱濃 NaOH	不均化	NaCl と$NaClO_3$生成

ハロゲン化水素や塩素の反応では、化学式だけを見るのではなく、状態、水溶液かどうか、反応条件を先に確認して生成物を判断することが重要である。

©ミライコーチング

例題

例題 1

気体の塩化水素HClと、その水溶液である塩酸について考える。また、HF水溶液とHCl水溶液の酸性の強さを比較する。

1. 気体のHClと塩酸では、主な状態と存在粒子がどのように異なるか。水に溶けたHClから水へのH^+の移動を反応式で示せ。
2. HF水溶液とHCl水溶液の電離の違いを説明し、酸の強さとの関係を説明せよ。

解答・解説

1.
気体のHClは分子として存在する。

一方、塩酸はHClを水に溶かした水溶液であり、水中ではH^+が水へ移動して電離している。 反応式は、

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

である。 したがって、気体の塩化水素HClと塩酸では、同じ化学式を持つが、状態と主な存在粒子が異なる。

2.
HCl水溶液では、HClがほぼ完全に電離するため、強酸として扱う。

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

一方、HF水溶液では、一部のHFだけが電離し、未電離のHFも残るため弱酸として扱う。

酸の強さは、単に水素を含むかではなく、水溶液中でどの程度電離するかによって決まる。

©ミライコーチング

例題 2

塩素Cl_2と水の反応を考える。

1. 塩素と水の反応を簡略分子式で示し、生成する物質を答えよ。
2. この反応で塩素の酸化数がどのように変化するかを示し、不均化である理由を説明せよ。

解答・解説

1.
塩素と水では、単純な溶解ではなく次の反応が起こる。

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

生成物は塩酸HClと次亜塩素酸$HClO$である。 この反応では、塩素由来の Cl の一部が HCl 側、別の一部が HClO 側となり、異なる酸化数を持つ。

2.
反応前のCl_2中の Cl の酸化数は 0 である。

生成したHClでは、 $0 \to -1$ となり、Cl は還元される。 一方、$HClO$では、 $0 \to +1$ となり、Cl は酸化される。 同じ元素が 1 つの反応で酸化と還元の両方を受けるため、この反応は不均化である。

このように、塩素は反応相手によって酸化される側と還元される側の両方になる。

例題 3

塩素Cl_2を NaOH 水溶液と反応させる。

条件 A：冷たい希 NaOH 水溶液と反応させる。 条件 B：熱く濃い NaOH 水溶液と反応させる。

1. 条件 A での反応式を書き、生成物を答えよ。
2. 条件 B での反応式を書き、生成物を答えよ。

解答・解説

1.
冷たい希 NaOH 水溶液では、塩素は次の反応をする。

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

この反応でも不均化が起こる。 Cl の酸化数は、

- 還元側：$0 \rightarrow -1$
- 酸化側：$0 \rightarrow +1$

となる。 電子の移動を考えると、

Cl の変化	電子の変化	Cl 原子比
$0 \rightarrow -1$	1 電子受容	1
$0 \rightarrow +1$	1 電子放出	1

となるため、還元される Cl 原子と酸化される Cl 原子の比は1 : 1になる。

2.
熱く濃い NaOH 水溶液では、生成物が変化する。

$$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

この場合も不均化である。 Cl の酸化数は、

- 還元側：$0 \rightarrow -1$
- 酸化側：$0 \rightarrow +5$

となる。 電子の移動を比較すると、

Cl の変化	電子の変化	Cl 原子比
$0 \rightarrow -1$	1 電子受容	5
$0 \rightarrow +5$	5 電子放出	1

となる。 酸化される Cl 原子 1 個が 5 個分の還元された Cl 原子を支えるため、還元側:酸化側の Cl 原子比は5 : 1になる。

同じCl_2でも、NaOH の濃度や温度などの条件によって生成物が変化するため、条件を確認して判断する必要がある。

演習問題

演習 1

塩化水素HClについて考える。気体のHClと、水に溶かした塩酸は状態が異なる。

1. 気体のHClと塩酸について、それぞれ主に存在する粒子と名称の違いを説明せよ。
2. HClが水に溶けたときの反応式を書き、水がどのような役割をしているか説明せよ。

演習 2

ハロゲン化水素の水溶液について考える。高校化学では、HF、HCl、HBr、HIの酸としての強さを水溶液中での電離の程度で判断する。

1. HF、HCl、HBr、HIを強酸・弱酸に分類せよ。
2.「HF は弱酸だから薄く安全な酸である」という説明を訂正し、酸の強さと濃度・安全性の違いを説明せよ。

演習 3

塩素Cl_2と水の反応を考える。水中では単純な溶解ではなく、反応が起こるものとする。

1. 塩素と水の簡略分子反応式を書き、生成する物質を答えよ。
2. 生成物中の Cl の酸化数を求め、この反応が不均化である理由を説明せよ。

演習 4

塩素Cl_2を NaOH 水溶液と反応させる。

条件 A：冷たい希 NaOH 水溶液を用いる。 条件 B：熱く濃い NaOH 水溶液を用いる。

1. 条件 A で起こる反応を化学反応式で表せ。
2. 条件 B で起こる反応を化学反応式で表せ。

演習 5

次亜塩素酸$HClO$や次亜塩素酸ナトリウム$NaClO$は漂白や殺菌に用いられる。

1. $HClO$や$NaClO$が漂白・殺菌に利用される理由を、酸化作用と関連づけて説明せよ。
2. 塩酸の中和作用と、次亜塩素酸塩の酸化作用の違いを説明し、酸性物質と塩素系漂白剤を不用意に混合してはいけない理由を説明せよ。

演習 6

熱く濃い NaOH 水溶液と塩素Cl_2の反応では、

$$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

が起こるものとする。

1. 還元される Cl と酸化される Cl の原子数の比が$5:1$になる理由を、酸化数変化と電子授受から説明せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
気体の塩化水素HClは、分子として存在する物質である。

一方、塩酸はHClを水に溶かした水溶液であり、水中では電離してH_3O^+とCl^-が存在する。

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

したがって、同じ化学式でも気体のHClと水溶液の塩酸では、主に存在する粒子が異なる。

2.
この反応では、水がH^+を受け取る。

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

水は塩基として働き、H^+を受け取ってオキソニウムイオンH_3O^+を生じる。

HClは水中でほぼ完全に電離するため、塩酸は強酸として扱う。

解答 2

1.
水溶液中での分類は、

- HF：弱酸
- HCl：強酸
- HBr：強酸
- HI：強酸

である。 強酸は水中でほぼ完全に電離するが、HF は一部しか電離しない。

2.
「HF は弱酸だから薄く安全な酸である」という説明は誤りである。

弱酸とは、水中で電離する割合が小さいという意味であり、濃度が低いことや安全であることを意味しない。

酸の強さ、濃度、危険性はそれぞれ別の性質として考える必要がある。

解答 3

1.
塩素と水では、単なる溶解ではなく反応が起こる。

$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

生成物は塩酸HClと次亜塩素酸$HClO$である。 水中では生成したHClは電離し、

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

として存在する。

2.
反応前のCl_2中の Cl の酸化数は 0 である。

HCl中では、 $0 \rightarrow -1$ となり、Cl は還元される。 $HClO$中では、 $0 \rightarrow +1$ となり、Cl は酸化される。

同じ元素 Cl の一部が還元され、別の一部が酸化されるため、この反応は不均化である。

解答 4

1.
冷たい希 NaOH 水溶液では、

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

が起こる。 NaCl 中の Cl は酸化数−1、NaClO 中の Cl は酸化数+1であり、Cl_2中の 0 から両方向へ変化する不均化反応である。

2.
熱く濃い NaOH 水溶液では、

$$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

が起こる。 NaCl 中では Cl の酸化数は−1、$NaClO_3$中では+5である。

条件によって酸化される Cl の行き先が変化するため、同じCl_2でも冷希条件と熱濃条件で生成物が異なる。

解答 5

1.
$HClO$や$NaClO$は酸化作用を持つため、微生物や色素などを酸化する働きを利用して漂白や殺菌に使われる。

これは塩酸の酸としての性質ではなく、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンが持つ酸化作用による。

2.
塩酸は水中でH_3O^+を生じる酸として、中和反応などに関わる。

一方、$HClO$やClO^-を含む物質は酸化作用を利用する。

酸性物質と塩素系漂白剤を混合すると、有毒な塩素が発生するおそれがあるため、不用意に混合してはいけない。

解答 6

1.
熱く濃い NaOH 水溶液との反応では、

$$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

が進む。 Cl_2中の Cl の酸化数は 0 である。 還元される Cl は、 $0 \rightarrow -1$ であり、Cl 原子 1 個あたり 1 個の電子を受け取る。 酸化される Cl は、 $0 \rightarrow +5$

であり、Cl 原子 1 個あたり 5 個の電子を放出する。

Cl の変化	電子の変化	Cl 原子数
$0 \rightarrow -1$	1 個受容	5 個
$0 \rightarrow +5$	5 個放出	1 個

酸化側の Cl 1 個が放出する 5 個の電子を、還元側の Cl 5 個が 1 個ずつ受け取ることで電子がつり合う。 したがって、還元される Cl と酸化される Cl の原子比は、 5 : 1 となる。

反応式では$3Cl_2$に含まれる Cl 原子は 6 個であり、そのうち 5 個が$NaCl$側、1 個が$NaClO_3$側へ移ることで電子収支が一致する。