

# 化学 直前3 V

YCAFXK-21C2-01

## 2 問題

《17族元素》

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ フッ素はすべての元素の中で最も酸化力が強いので、フッ化物と他の物質との反応でフッ素を製造することはほとんど期待できない。しかし、フランスの化学者モアッサンは、フッ化カリウムを溶かした液体フッ化水素を電気分解することによってフッ素を得た。

〔問〕

ア 電気分解であれば、きわめて酸化力が強く活性なフッ素でも得られる理由を簡潔に記せ。

こう考える！

フッ素の酸化力より強い酸化力を外部から与えればよい。酸化力・還元力は相対的なものである。

イ フッ化水素のみを電気分解しようとしてもフッ素は得られず、フッ化カリウムを入れることにより電気分解が可能になる。その理由を、フッ化水素の電気伝導性に着目して述べよ。

こう考える！

フッ化水素は分子間で水素結合し、電離しにくい。

ウ 実験室的にフッ化水素を発生させるのに用いられる反応の化学反応式を1つ書け。

エ フッ化水素酸(フッ化水素の水溶液)はガラスを溶かす性質がある。フッ化水素酸とガラス(主成分  $\text{SiO}_2$ )との反応を化学反応式で記せ。

Ⅱ ヨウ素の単体は黒紫色で水にわずかししか溶けないが、ヨウ化カリウムを加えると、ヨウ素は水によく溶けるようになり、溶液は濃い褐色になる。また、ヨウ素は多くの有機溶媒にもよく溶け、四塩化炭素に溶かしたときの溶液は紫色を示す。

塩素と臭素の原料として、海水中の塩化物と臭化物が利用される。それに対し、海水中のヨウ化物は海藻が選択的に吸収するため、その濃度はきわめて低く、ヨウ素の原料として利用するのは難しい。そこで、海藻を焼いた灰や、海藻の堆積層から得られる地下水(かん水という)をヨウ素の原料として利用している。実験室でも次に示す方法で、海藻からヨウ素を分離することができる。

- (1) 長さ約 50 cm の乾燥したコンブを、三脚にのせたブリキ缶のふたの上で強熱して灰にする。この灰を約 20 mL の蒸留水とともにビーカーに入れ、煮沸した後ろ過する。
- (2) このろ液に希硫酸を滴下し、過酸化水素水を加える。
- (3) この溶液を分液漏斗に移し、四塩化炭素でヨウ素を抽出する。
- (4) ヨウ素の四塩化炭素溶液を蒸発皿に入れ、溶媒を蒸発させると少量の黒紫色の固体が得られる。

〔問〕

オ 下線部の理由をイオン反応式を用いて説明せよ。

**こう考える!**

分子性物質が水によく溶けるのは、分子自体に親水基をもつ(極性が大きい)か、(錯)イオンを形成するかによる。

カ (2)の過酸化水素とヨウ化物イオンの反応をイオン反応式で示せ。また、ここで希硫酸を加える理由を述べよ。

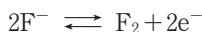
**こう考える!**

過酸化水素は酸性条件下で強い酸化力を示す。

キ (4)の後、ヨウ素のもつ性質を利用して、得られた固体を精製することができる。ヨウ素のどのような性質を利用するのか述べよ。

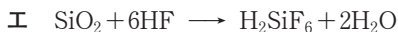
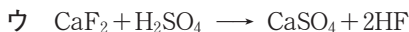
**解答**

I ア 電気分解では、外部から電気的エネルギーを加えることにより、強制的に電子を奪い取ることができるため、加える電圧を高くすれば、陽極で



の平衡を右へ移動させ、 $\text{F}_2$ を得ることが可能であるから。

イ 純粋なフッ化水素は分子間に強い水素結合をつくるため、電離しにくく電気伝導性が乏しい(電気を通しにくい)。このため、フッ化水素だけでは電気分解できないが、イオン性物質であるフッ化カリウムを溶かして電気伝導性を与えることにより、電気分解が可能になるから。



II オ  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  と反応し、水に易溶な三ヨウ化物イオンが生じるから。

カ  $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
(希硫酸を加える理由) 過酸化水素の酸化力を高めるため。

キ 昇華しやすい性質

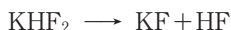
**解説**

I  
イ 純粋なフッ化水素の電気伝導度は蒸留水と同程度であるが、フッ化物を加えると高い電気伝導度を示す。モアッサンは、最初フッ化カリウムの混入したフッ化水素の電気分解でフッ素を得た

補足

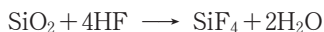
が、このときはフッ化カリウムの必要性に気づかなかった。公開実験でフッ化水素を2回蒸留したところ、実演に失敗し、フッ化カリウムが必要であることを見出したという。

ウ 別の製法としては、フッ化水素カリウムを熱分解する方法がある。



フッ化水素は無色で発煙性の液体(沸点 19.5℃)であり、水に非常に溶けやすい。

エ ちなみに、フッ化水素(気体)の場合は

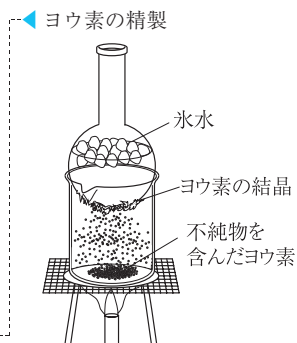


II

オ ヨウ素の単体の水への溶解度は  $3.4 \times 10^{-2} \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O} (25^\circ\text{C})$  である。このように水には溶けにくいですが、有機溶媒には溶けやすい性質をもつ。ヨウ素が有機溶媒に溶けたときの色は、蒸気と同系色(紫色)を示すことが多いが、酸素を含む有機溶媒(アルコール、エーテルおよびアセトンなど)では褐色になるなど一定していない。

キ ヨウ素は加熱しても液体にならず、直接昇華して紫色の蒸気になる。冷却すると黒紫色の結晶となる。この性質を利用して、不純物を含んだヨウ素を精製する(右図)。

◀ こちらの製法の方が純度の高い HF が得られる。



### 採点基準

#### 配点 20点

I ア:3点 イ:4点 ウ:2点 エ:2点

II オ:3点 カ:4点 キ:2点

#### 配点のめやす

I

ア 3点

- ・「電圧をかけることによって、通常起こり得ない方向に平衡を移動させることができる」ことがわかっていれば可
- ・「電気エネルギーを用いて強制的に酸化還元反応を起こさせるから」も可

イ 4点

- ・理由のポイントは、次の2点。

- フッ化水素は電気伝導性が乏しい(ほとんどない) 2点
- フッ化カリウムは電気伝導性を高めるために加える 2点

ウ 2点

エ 2点

- ・気体の反応： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ を示したものは1点

Ⅱ

オ 3点

- ・化学反応式  $\text{I}_2 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{KI}_3$  で説明しているものは-1点

カ 4点(イオン反応式2点, 理由2点)

(イオン反応式)

- ・「 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ 」「 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 」は不可

(理由)

- ・「触媒として働いている」は不可

キ 2点

- ・「昇華」, 「昇華性」は可