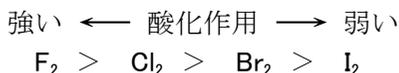


<酸化還元反応No. 6>

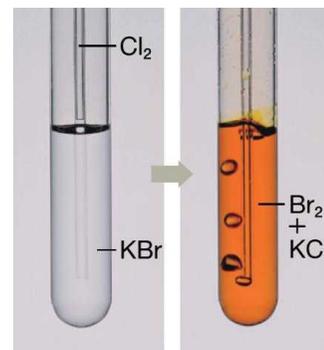
酸化剤・還元剤の強弱は、どうすれば分かるだろうか。

《ハロゲンの酸化作用の強さ》

フッ素 F_2 、塩素 Cl_2 、臭素 Br_2 、ヨウ素 I_2 などのハロゲンの単体は、いずれも電子を受け取って陰イオン（ハロゲン化物イオン）になりやすい性質、すなわち酸化作用をもつ。ハロゲンの酸化作用は

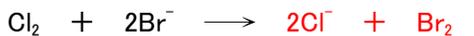


の順である。



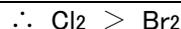
このため臭化カリウム KBr の水溶液に塩素 Cl_2 を通じると、

強い酸化剤+強い還元剤 → 弱い還元剤+弱い酸化剤 この方向に反応しやすい

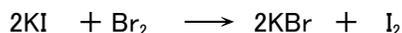
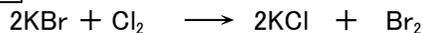


の反応が起こり、臭素 Br_2 が遊離し溶液の色は褐色に変化する。それに対し、塩化カリウム KCl の水溶液に臭素 Br_2 を加えても変化が見られない。

弱い酸化剤+弱い還元剤 → (強い還元剤+強い酸化剤) この方向には反応しない



問3 次の反応から判断して、 S 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 について酸化剤としての強さの順を答えよ。

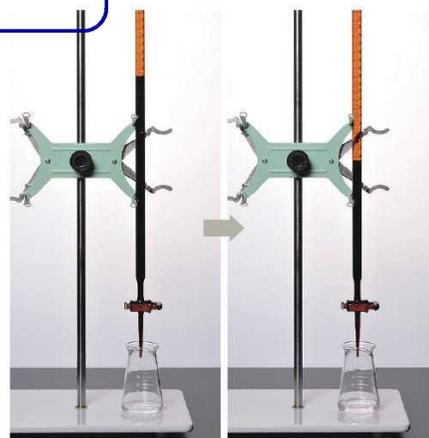


酸化剤・還元剤の濃度を測定するには、どうすればよいだろうか。

《酸化剤と還元剤の量的関係》

還元剤が放出する電子の数と酸化剤が受け取る電子の数が等しいとき、酸化剤と還元剤は過不足なく一定の物質量の比で反応する。

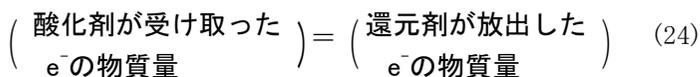
この量的関係を利用すると、濃度が正確にわかっている酸化剤（還元剤）の「標準溶液」を用いて、濃度がわからない還元剤（酸化剤）の濃度を求めることができる。このような容量分析の操作を「酸化還元滴定 redox titration」という。用いる器具と操作法は中和滴定とほぼ同じである（図8）。



▲図8 酸化還元滴定 過酸化水素水に過マンガン酸カリウム水溶液（硫酸酸性）を滴下していく。容器内に H_2O_2 が残っている間は、滴下した MnO_4^- の色が消えるが、 H_2O_2 がなくなると、滴下した MnO_4^- は Mn^{2+} に変われなくなり、 MnO_4^- の色が消えなくなる。つまり、容器内の溶液の色が無色からわずかに赤紫色になったときが、この滴定の終点である。

なお、過マンガン酸カリウム水溶液は光に対して不安定なため、光を通しにくい褐色のビュレットを用いる。

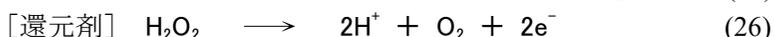
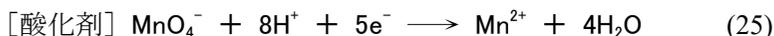
酸化還元滴定の終点では、電子の授受が完了した状態となるため、次の関係が成り立つ。



a 個の電子を受け取る酸化剤が、モル濃度 c_1 [mol/L] の水溶液 V_1 [mL]
 b 個の電子を放出する還元剤が、モル濃度 c_2 [mol/L] の水溶液 V_2 [mL] のとき
 (酸化剤が受け取る e^- の物質質量) = (還元剤が放出する e^- の物質質量) より

$$a \times c_1 \times V_1 = b \times c_2 \times V_2$$

例題 濃度不明の過酸化水素水10.0 mLを濃度が正確にわかっている0.0200 mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定したとき、12.0 mLで終点に達した。この過酸化水素水のモル濃度を求めよ。



(解) 過酸化水素水の濃度を x [mol/L] とすると

$$\text{酸化剤が受け取った } e^- \text{ の物質質量 [mol]} = 0.0200 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} \times 5 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{還元剤が放出した } e^- \text{ の物質質量 [mol]} = x \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 2 = 20 \times 10^{-3} x$$

より、

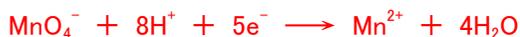
$$0.0200 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} \times 5 = x \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 2 \quad x = 6.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(別解) $a \times c_1 \times V_1 = b \times c_2 \times V_2$ より

$$5 \times 0.0200 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} = 2 \times x \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \quad x = 6.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

問4 0.050 mol/Lシュウ酸水溶液20 mLをとり、硫酸を加えて酸性にした。これを約70 °Cに温めたのち、濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、16 mL加えたところで終点に達した。このとき起こる反応のイオン反応式を書き、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

酸化剤・還元剤の半反応式は、



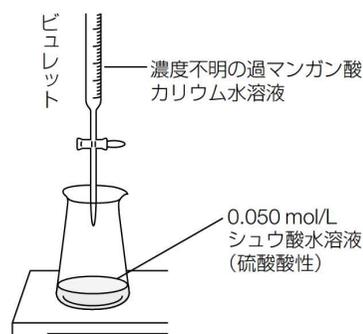
シュウ酸と過マンガン酸カリウムのイオン反応式は、



過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を x とすると

$$x \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} \times 5 = 0.0500 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} \times 2$$

$$x = 0.025 \text{ mol/L}$$



<酸化還元反応No. 7>

・有機物は燃える。つまり酸化される物質である。このことを利用して定量することができるだろうか。

《水質汚染とCOD》

水質汚染を評価する指標のひとつとして、CODがある。これは、湖沼や河川などの水中の有機物の濃度の指標である。CODの数値は、水中の有機物を酸化して分解するのに必要とされる酸素の量 [mg/L] を表しており、**化学的酸素要求量** Chemical Oxygen Demand とよばれる。この値が大きいほど水が汚染されていることになる。CODの値は、次のような実験から求められる。

《CODの測定法》

- ① 過マンガン酸カリウム KMnO_4 a [mol] と 試料水 v [L] との混合溶液は、加熱後も赤紫色であった。これを溶液Aとする。これにより、試料中の有機物を完全に酸化した。このとき、 MnO_4^- は有機物により次の反応で消費される。



- ② 溶液Aにシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ b [mol] を加えると、無色になった。これを溶液Bとする。
- ③ 溶液Bを KMnO_4 で滴定したところ、過不足なく反応するまでに c [mol] 必要であった。



《CODの求め方》

溶液B中に残っている $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の物質量は、

$$c \times \frac{5}{2} = 2.5c$$

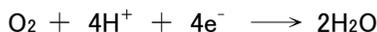
溶液A中に残っている KMnO_4 の物質量は、

$$(b - 2.5c) \times \frac{2}{5} = d$$

溶液Aをつくる過程で有機物などで消費された KMnO_4 の物質量は、

$$(a - d) \quad [\text{mol}]$$

KMnO_4 の代わりに O_2 で酸化したとすると、酸素は次式で消費される。



この試料水 1.0 L に含まれる有機物（還元性物質）を酸化するのに必要な O_2 の質量 [mg] に換算すると、 O_2 のモル質量は、32 g/mol なので、

$$\left\{ (a - d) \times \frac{1000}{v} \times \frac{5}{4} \times 32 \right\} \quad [\text{mg}]$$

となり、この数値がCODとなる。mg/Lであるので単位は、ppmで表す。

※ 汚れた湖沼は 10 mg/L前後である。水道水は 3 mg/L以下が基準となっている。

※ この実験方法は、COD測定の概略を示したものであり、厳密には試薬に使われる溶媒中の還元性不純物の汚染などを次の方法で補正する必要がある。

空試験 blank testとして、試料水の代わりに純水で同じ実験をする。このとき滴下したの体積を試料水の滴定に要した体積から差し引いて計算する。



金属の酸化還元反応

Redox Reaction of Metal

・金属によって反応の激しさが異なるのは、なぜだろうか。

1. 金属のイオン化傾向 ionization tendency

金属が水や水溶液と接しているとき、陽イオンへのなりやすさには違いがある。

ナトリウムNaを水の中に入れると、Naは激しく水素H₂を発生しながら水中に溶解する。一方、亜鉛Znは水とは反応しないが、希塩酸HClに浸すと、水素H₂を発生しながら溶解する。

これらの反応では、いずれも金属元素の単体が電子を失い陽イオンとなって溶け出している。このように、金属が水溶液中で陽イオンになろうとする性質を 金属のイオン化傾向 という。金属のイオン化傾向を、その大きさの順に並べたものを イオン化列 ionization series という。

▼表3 金属単体の反応性の比較

イオン化列	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
常温の空気中での反応	すみやかに酸化される				酸化される。表面に酸化物の被膜を生じる								酸化されない				
水との反応	常温で反応する				熱水と反応	高温の水蒸気と反応する			反応しない								
酸との反応	塩酸や希硫酸と反応して水素を発生する											硝酸や熱濃硫酸には溶ける		王水にだけ溶ける			
天然での存在状態	酸化物や塩化物、硫酸塩、炭酸塩、水溶液中では陽イオンとして存在する				酸化物や硫化物などとして存在する								単体として存在する				

水素H₂は金属ではないが、金属と同じく陽イオンH⁺になり、H₂のイオン化傾向は金属と酸との反応などを考える上で重要であるため、イオン化列に含めてある。

Pbは、水素よりイオン化傾向が大きい、塩酸や希硫酸に溶けない。これは、反応により生じたPbCl₂やPbSO₄が水に溶けないため、Pbの表面を覆ってしまい、それ以上Pbと酸とが反応するのを妨げるためである。

2. 金属の反応性

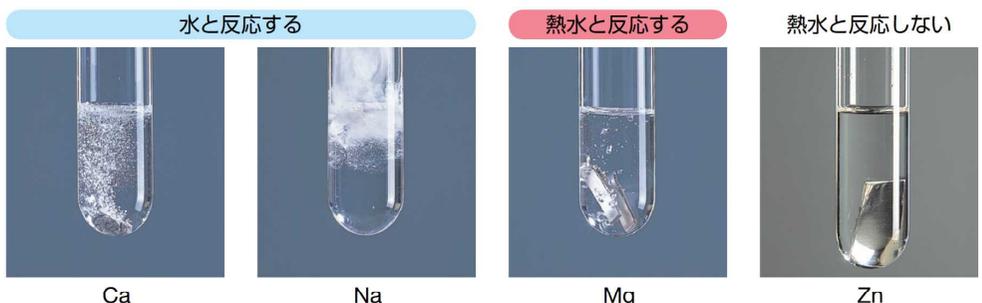
金属と空気（空気中の酸素）、水、酸などとの反応性は、金属のイオン化傾向と関連がある。すなわち、イオン化傾向の大きい金属ほど相手の物質に電子を与えて陽イオンになりやすいので、酸化されやすく反応性が大きい。

《水との反応》

イオン化傾向の大きいLi, K, Ca, Naなどの金属は、常温の水と反応して水素を発生しながら溶け、陽イオンになる。



Mgは常温の水とは反応しないが、熱水と反応して水素を発生する。Mgに次いでイオン化傾向の大きいAl, ZnやFeは高温の水蒸気と反応して水素を発生する。



▲図9 金属と水との反応

<酸化還元反応No. 8>

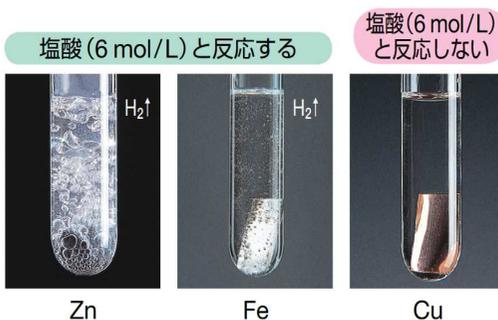
- ・金属はすべて、酸と反応したら水素H₂を発生するだろうか。
- ・酸と反応しない貴金属を溶かすには、どうすればよいだろうか。

《酸との反応》

水素H₂よりイオン化傾向が大きいZn, Feなどの金属は、希塩酸や希硫酸のH⁺と反応してH₂を発生しながら溶け、陽イオンとなる。



一方、水素よりもイオン化傾向が小さいCu, Hg, Agなどの金属は、H⁺を還元することができないため、塩酸や希硫酸には溶けない。



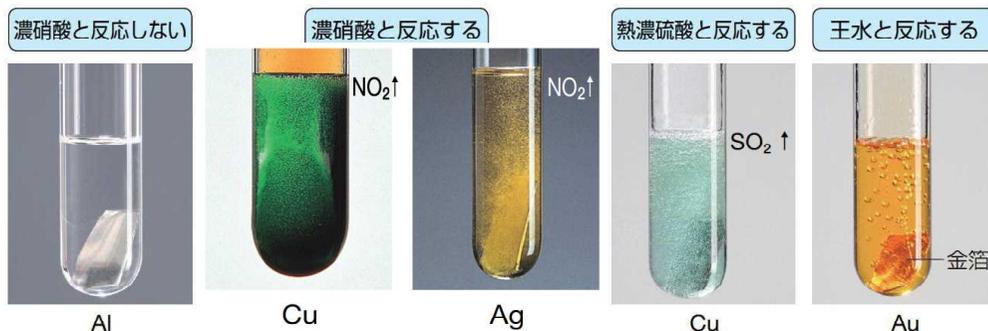
▲図10 金属と酸との反応

《酸化力をもつ酸との反応》

Cu, Hg, Agなどの金属も、硝酸や加熱した濃硫酸（熱濃硫酸）のような強い酸化力をもつ酸には酸化されて溶ける。このとき、発生する気体はH₂ではなく、



が発生する。



▲図11 酸化力のある酸と金属との反応



なお、Al, Fe, Niは濃硝酸には溶けない。これは、金属の表面にち密な酸化物の膜ができて内部を保護する状態になるからである。このような状態を **不動態** passive stateと呼ぶ。

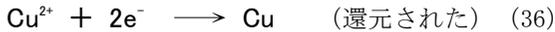
AuやPtは、硝酸や熱濃硫酸にも溶けないが、**王水** aqua regia（濃硝酸と濃塩酸の体積比で1:3の混合物）と呼ばれる、酸化力の非常に強い溶液には溶ける（図11）。

問1 次の(1)～(4)では、どのような反応が起こるか。

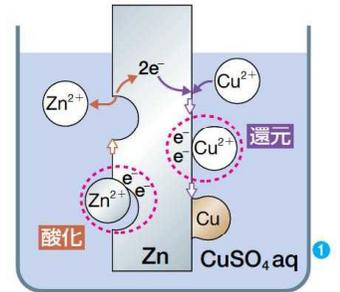
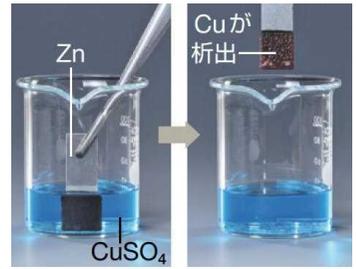
- (1) マグネシウムを水に入れる。 **反応しない** (2) 鉄を希塩酸に入れる。 **→FeCl₂ + H₂**
 (3) 銅を希硫酸に入れる。 **反応しない** (4) 鉄を濃硝酸に入れる。 **反応しない**

3. 金属イオンと金属単体の反応

亜鉛板を硫酸銅（II） CuSO_4 の水溶液に浸すと、 Zn が亜鉛イオン Zn^{2+} となって溶け出し、同時に Cu が亜鉛板上に析出する（図12）。



全体では、次の変化が起こっている。

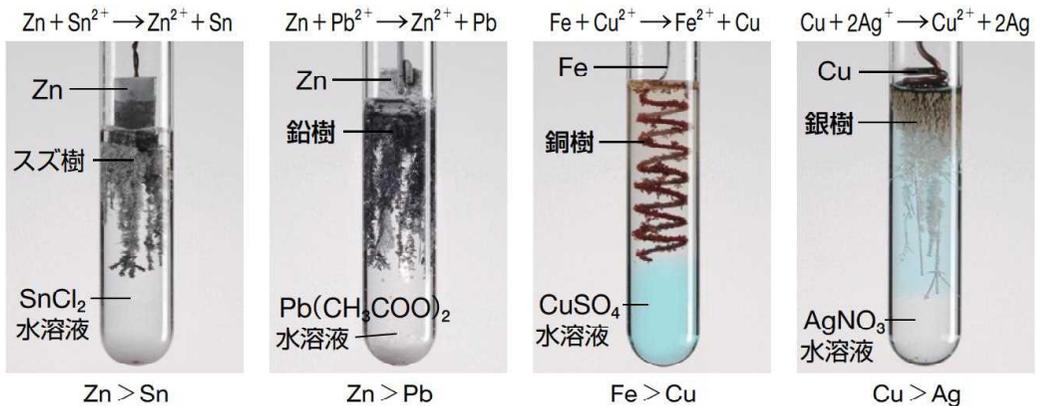


▲図12 硫酸銅（II）水溶液中の亜鉛の反応

これに対して、硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液に Cu 板を入れても、何の変化も見られない。このことから、 Cu より Zn のほうが水溶液中で陽イオンになりやすい、つまりイオン化傾向が大きいことがわかる。

イオン化傾向の小さい金属イオンの水溶液中に、イオン化傾向の大きな金属の単体を入れると、イオン化傾向の大きい金属の表面にイオン化傾向の小さい金属が析出する。このとき、樹木の枝が伸びるように析出するので、金属樹と呼ばれる。

美しい金属樹



▲図13 金属樹 図中の不等式は、それぞれの金属におけるイオン化傾向の大小を示す。

《トタンとブリキ》

金属などの表面を、他の金属の薄膜で覆うことをめっき（鍍金）platingという。めっきは、鉄などの酸化されやすい金属の酸化（腐食、さび）を防ぐためなどに施される。鉄にめっきを施したものに、屋根やバケツなどに用いられるトタンgalvanized sheet steelや、缶詰などに用いられるブリキtinplateがある。トタンは亜鉛、ブリキはスズでめっきしたものであり、いずれも表面に形成される酸化被膜によって、鉄の酸化を防いでいる。

めっきに傷がつき、鉄が露出した場合でも、トタンでは、鉄よりもイオン化傾向の大きい亜鉛が酸化され、陽イオンとなって溶け出し、鉄の腐食を防ぐことができる。一方、ブリキでは、鉄の方がスズよりもイオン化傾向が大きく、鉄の腐食が進行する。

問2 次の金属とイオンの組み合わせで反応が起こるものを選び出し、そのイオン反応式を書け。

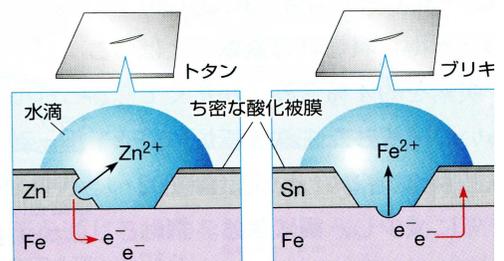
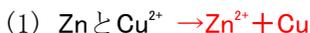


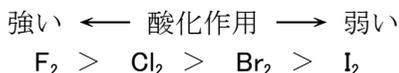
図14 トタンとブリキ

<酸化還元反応No. 6>

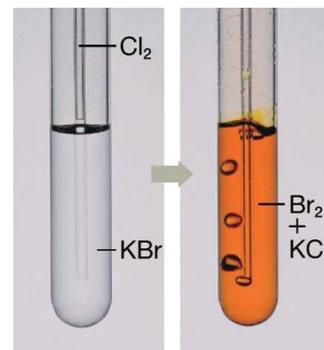
酸化剤・還元剤の強弱は、どうすれば分かるだろうか。

《ハロゲンの酸化作用の強さ》

フッ素 F_2 、塩素 Cl_2 、臭素 Br_2 、ヨウ素 I_2 などのハロゲンの単体は、いずれも電子を受け取って陰イオン（ハロゲン化物イオン）になりやすい性質、すなわち酸化作用をもつ。ハロゲンの酸化作用は

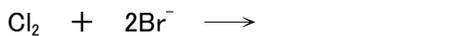


の順である。



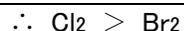
このため臭化カリウム KBr の水溶液に塩素 Cl_2 を通じると、

強い酸化剤+強い還元剤 → 弱い還元剤+弱い酸化剤 この方向に反応しやすい

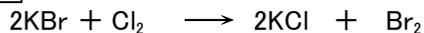


の反応が起こり、臭素 Br_2 が遊離し溶液の色は褐色に変化する。それに対し、塩化カリウム KCl の水溶液に臭素 Br_2 を加えても変化が見られない。

弱い酸化剤+弱い還元剤 → (強い還元剤+強い酸化剤) この方向には反応しない



問3 次の反応から判断して、 S 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 について酸化剤としての強さの順を答えよ。



_____ > _____ > _____ > _____

酸化剤・還元剤の濃度を測定するには、どうすればよいだろうか。

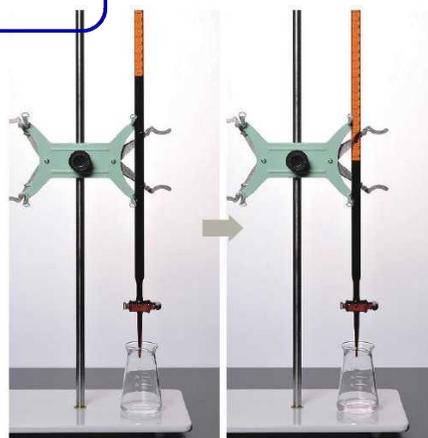
《酸化剤と還元剤の量的関係》

還元剤が放出する電子の数と酸化剤が受け取る電子の数が等しいとき、酸化剤と還元剤は過不足なく一定の物質量の比で反応する。

この量的関係を利用すると、濃度が正確にわかっている酸化剤（還元剤）の [] を用いて、濃度がわからない還元剤（酸化剤）の濃度を求めることができる。このような容量分析の操作を _____ redox titration という。用いる器具と操作法は中和滴定とほぼ同じである（図8）。

酸化還元滴定の終点では、電子の授受が完了した状態となるため、次の関係が成り立つ。

$$\left(\begin{array}{l} \text{酸化剤が受け取った} \\ e^- \text{の物質量} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{還元剤が放出した} \\ e^- \text{の物質量} \end{array} \right) \quad (24)$$



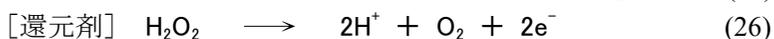
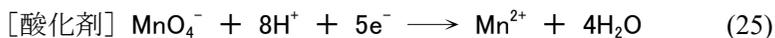
▲図8 酸化還元滴定 過酸化水素水に過マンガン酸カリウム水溶液（硫酸酸性）を滴下していく。容器内に H_2O_2 が残っている間は、滴下した MnO_4^- の色が消えるが、 H_2O_2 がなくなると、滴下した MnO_4^- は Mn^{2+} に変われなくなり、 MnO_4^- の色が消えなくなる。つまり、容器内の溶液の色が無色からわずかに赤紫色になったときが、この滴定の終点である。

なお、過マンガン酸カリウム水溶液は光に対して不安定なため、光を通しにくい褐色のビュレットを用いる。

a 個の電子を受け取る酸化剤が、モル濃度 c_1 [mol/L] の水溶液 V_1 [mL]
 b 個の電子を放出する還元剤が、モル濃度 c_2 [mol/L] の水溶液 V_2 [mL] のとき
 (酸化剤が受け取る e^- の物質質量) = (還元剤が放出する e^- の物質質量) より

$$a \times c_1 \times V_1 = b \times c_2 \times V_2$$

例題 濃度不明の過酸化水素水10.0 mLを濃度が正確にわかっている0.0200 mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定したとき、12.0 mLで終点に達した。この過酸化水素水のモル濃度を求めよ。



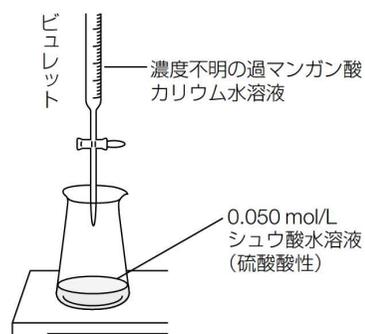
(解) 過酸化水素水の濃度を x [mol/L] とすると

酸化剤が受け取った e^- の物質質量 [mol] =

還元剤が 放出した e^- の物質質量 [mol] =

(別解) $a \times c_1 \times V_1 = b \times c_2 \times V_2$ より

問4 0.050 mol/Lシュウ酸水溶液20 mLをとり、硫酸を加えて酸性にした。これを約70 °Cに温めたのち、濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、16 mL加えたところで終点に達した。このとき起こる反応のイオン反応式を書き、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。



<酸化還元反応No. 7>

・有機物は燃える。つまり酸化される物質である。このことを利用して定量することができるだろうか。

《水質汚染とCOD》

水質汚染を評価する指標のひとつとして、CODがある。これは、湖沼や河川などの水中の有機物の濃度の指標である。CODの数値は、水中の有機物を酸化して分解するのに必要とされる酸素の量 [mg/L] を表しており、**化学的酸素要求量** Chemical Oxygen Demand とよばれる。この値が大きいほど水が汚染されていることになる。CODの値は、次のような実験から求められる。

《CODの測定法》

- ① 過マンガン酸カリウム KMnO_4 a [mol] と 試料水 v [L] との混合溶液は、加熱後も赤紫色であった。これを溶液Aとする。これにより、試料中の有機物を完全に酸化した。このとき、 MnO_4^- は有機物により次の反応で消費される。



- ② 溶液Aにシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ b [mol] を加えると、無色になった。これを溶液Bとする。
- ③ 溶液Bを KMnO_4 で滴定したところ、過不足なく反応するまでに c [mol] 必要であった。



《CODの求め方》

溶液B中に残っている $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の物質量は、

$$c \times \frac{5}{2} = 2.5c$$

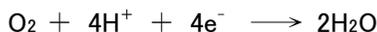
溶液A中に残っている KMnO_4 の物質量は、

$$(b - 2.5c) \times \frac{2}{5} = d$$

溶液Aをつくる過程で有機物などで消費された KMnO_4 の物質量は、

$$(a - d) \quad [\text{mol}]$$

KMnO_4 の代わりに O_2 で酸化したとすると、酸素は次式で消費される。



この試料水 1.0 L に含まれる有機物（還元性物質）を酸化するのに必要な O_2 の質量 [mg] に換算すると、 O_2 のモル質量は、32 g/mol なので、

$$\left\{ (a - d) \times \frac{1000}{v} \times \frac{5}{4} \times 32 \right\} \quad [\text{mg}]$$

となり、この数値がCODとなる。mg/Lであるので単位は、ppmで表す。

※ 汚れた湖沼は 10 mg/L前後である。水道水は 3 mg/L以下が基準となっている。

※ この実験方法は、COD測定の概略を示したものであり、厳密には試薬に使われる溶媒中の還元性不純物の汚染などを次の方法で補正する必要がある。

空試験 blank testとして、試料水の代わりに純水で同じ実験をする。このとき滴下したの体積を試料水の滴定に要した体積から差し引いて計算する。



金属の酸化還元反応

Redox Reaction of Metal

・金属によって反応の激しさが異なるのは、なぜだろうか。

1. 金属のイオン化傾向 ionization tendency

金属が水や水溶液と接しているとき、陽イオンへのなりやすさには違いがある。

ナトリウムNaを水の中に入れると、Naは激しく水素H₂を発生しながら水中に溶解する。一方、亜鉛Znは水とは反応しないが、希塩酸HClに浸すと、水素H₂を発生しながら溶解する。

これらの反応では、いずれも金属元素の単体が電子を失い陽イオンとなって溶け出している。このように、金属が水溶液中で陽イオンになろうとする性質を _____ という。金属のイオン化傾向を、その大きさの順に並べたものを _____ ionization seriesという。

▼表3 金属単体の反応性の比較

イオン化列	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Pt	Au	
常温の空気中での反応	すみやかに酸化される				酸化される。表面に酸化物の被膜を生じる								酸化されない					
水との反応	常温で反応する				熱水と反応	高温の水蒸気と反応する			反応しない									
酸との反応	塩酸や希硫酸と反応して水素を発生する												硝酸や熱濃硫酸には溶ける			王水にだけ溶ける		
天然での存在状態	酸化物や塩化物、硫酸塩、炭酸塩、水溶液中では陽イオンとして存在する				酸化物や硫化物などとして存在する								単体として存在する					

水素H₂は金属ではないが、金属と同じく陽イオンH⁺になり、H₂のイオン化傾向は金属と酸との反応などを考える上で重要であるため、イオン化列に含めてある。

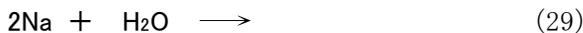
Pbは、水素よりイオン化傾向が大きい、塩酸や希硫酸に溶けない。これは、反応により生じたPbCl₂やPbSO₄が水に溶けないため、Pbの表面を覆ってしまい、それ以上Pbと酸とが反応するのを妨げるためである。

2. 金属の反応性

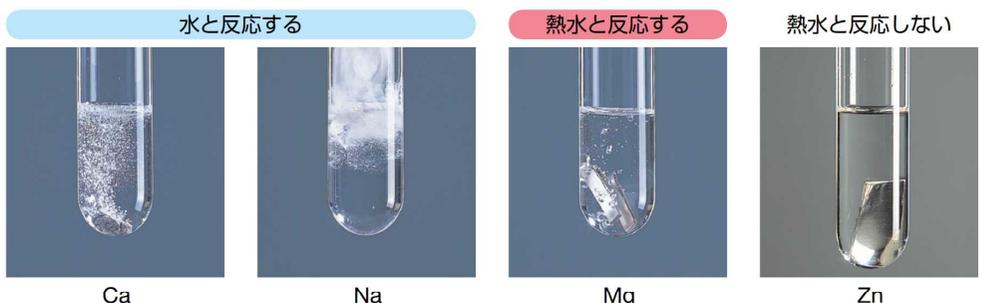
金属と空気（空気中の酸素）、水、酸などとの反応性は、金属のイオン化傾向と関連がある。すなわち、イオン化傾向の大きい金属ほど相手の物質に電子を与えて陽イオンになりやすいので、酸化されやすく反応性が大きい。

《水との反応》

イオン化傾向の大きいLi, K, Ca, Naなどの金属は、常温の水と反応して水素を発生しながら溶け、陽イオンになる。



Mgは常温の水とは反応しないが、熱水と反応して水素を発生する。Mgに次いでイオン化傾向の大きいAl, ZnやFeは高温の水蒸気と反応して水素を発生する。



▲図9 金属と水との反応

<酸化還元反応No. 8>

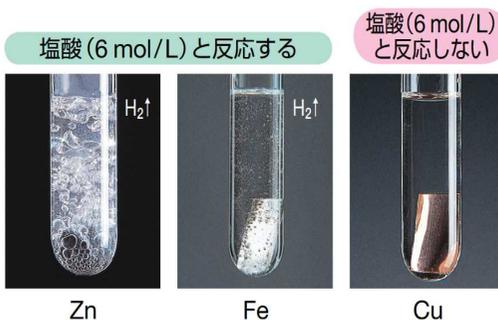
- ・金属はすべて、酸と反応したら水素H₂を発生するだろうか。
- ・酸と反応しない貴金属を溶かすには、どうすればよいだろうか。

《酸との反応》

水素H₂よりイオン化傾向が大きいZn, Feなどの金属は、希塩酸や希硫酸のH⁺と反応してH₂を発生しながら溶け、陽イオンとなる。



一方、水素よりもイオン化傾向が小さいCu, Hg, Agなどの金属は、H⁺を還元することができないため、塩酸や希硫酸には溶けない。



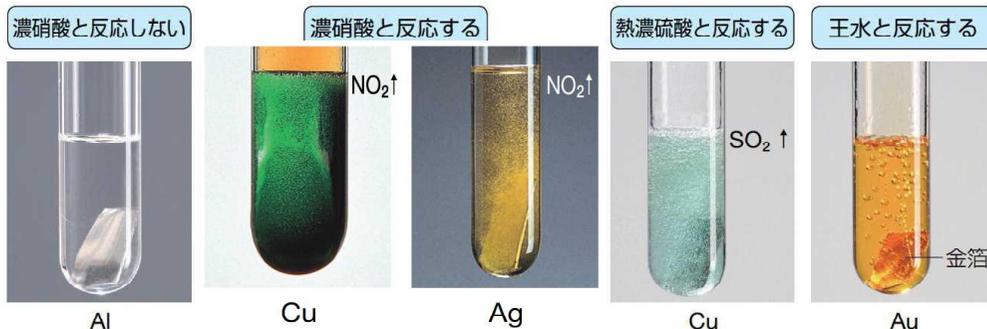
▲図10 金属と酸との反応

《酸化力をもつ酸との反応》

Cu, Hg, Agなどの金属も、硝酸や加熱した濃硫酸（熱濃硫酸）のような強い酸化力をもつ酸には酸化されて溶ける。このとき、発生する気体はH₂ではなく、

濃硝酸	→	-----
希硝酸	→	-----
熱濃硫酸	→	-----

が発生する。



▲図11 酸化力のある酸と金属との反応



なお、Al, Fe, Niは濃硝酸には溶けない。これは、金属の表面にち密な酸化物の膜ができて内部を保護する状態になるからである。このような状態を _____ passive stateと呼ぶ。

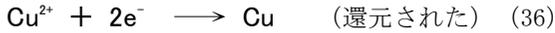
AuやPtは、硝酸や熱濃硫酸にも溶けないが、 _____ aqua regia（濃硝酸と濃塩酸の体積比で1:3の混合物）と呼ばれる、酸化力の非常に強い溶液には溶ける（図11）。

問1 次の(1)～(4)では、どのような反応が起こるか。

- (1) マグネシウムを水に入れる。
- (2) 鉄を希塩酸に入れる。
- (3) 銅を希硫酸に入れる。
- (4) 鉄を濃硝酸に入れる。

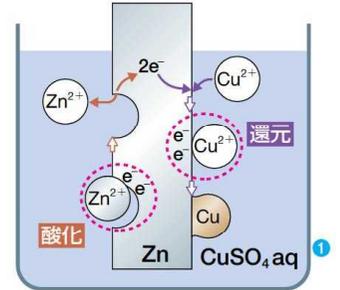
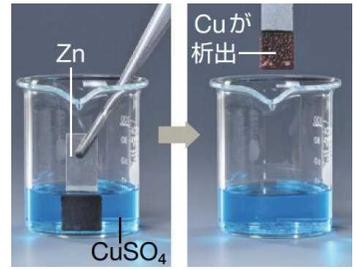
3. 金属イオンと金属単体の反応

亜鉛板を硫酸銅（II） CuSO_4 の水溶液に浸すと、 Zn が亜鉛イオン Zn^{2+} となって溶け出し、同時に Cu が亜鉛板上に析出する（図12）。



全体では、次の変化が起こっている。

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad (37)$$

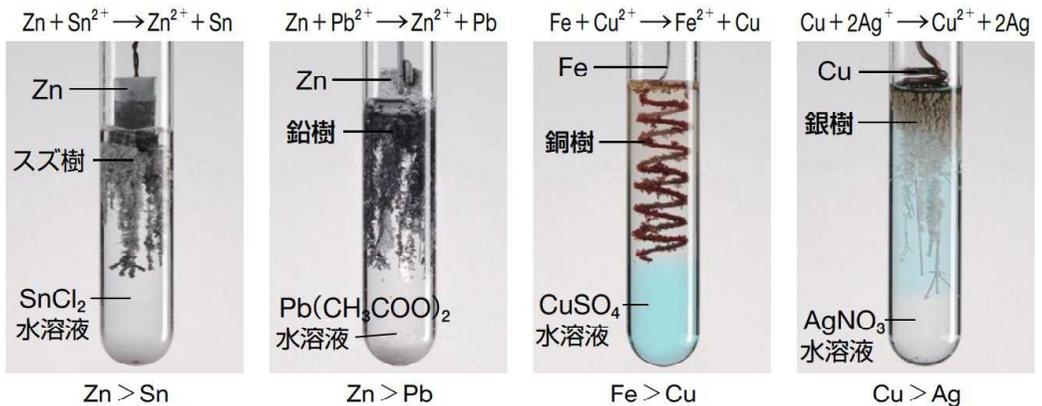


▲図12 硫酸銅（II）水溶液中の亜鉛の反応

これに対して、硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液に Cu 板を入れても、何の変化も見られない。このことから、 Cu より Zn のほうが水溶液中で陽イオンになりやすい、つまりイオン化傾向が大きいことがわかる。

イオン化傾向の小さい金属イオンの水溶液中に、イオン化傾向の大きな金属の単体を入れると、イオン化傾向の大きい金属の表面にイオン化傾向の小さい金属が析出する。このとき、樹木の枝が伸びるように析出するので、金属樹と呼ばれる。

美しい金属樹



▲図13 金属樹 図中の不等式は、それぞれの金属におけるイオン化傾向の大小を示す。

《トタンとブリキ》

金属などの表面を、他の金属の薄膜で覆うことをめっき（鍍金）platingという。めっきは、鉄などの酸化されやすい金属の酸化（腐食、さび）を防ぐためなどに施される。鉄にめっきを施したものに、屋根やバケツなどに用いられるトタンgalvanized sheet steelや、缶詰などに用いられるブリキtinplateがある。トタンは亜鉛、ブリキはスズでめっきしたものであり、いずれも表面に形成される酸化被膜によって、鉄の酸化を防いでいる。

めっきに傷がつき、鉄が露出した場合でも、トタンでは、鉄よりもイオン化傾向の大きい亜鉛が酸化され、陽イオンとなって溶け出し、鉄の腐食を防ぐことができる。一方、ブリキでは、鉄の方がスズよりもイオン化傾向が大きく、鉄の腐食が進行する。

問2 次の金属とイオンの組み合わせで反応が起こるものを選び出し、そのイオン反応式を書け。

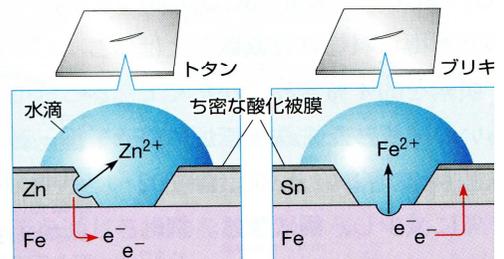
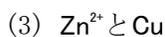


図14 トタンとブリキ