高校化学 L01 第 136 講 鉄と鉄イオン

この講でできるようになること

- 鉄Fe、鉄(Ⅱ)イオンFe^{2+}、鉄(Ⅲ)イオンFe^{3+}の変化を電子の授受から説明できる。
- 鉄の水酸化物沈殿について、色の変化と酸化数の変化を対応づけて判断できる。
- 鉄酸化物の還元反応を、酸化数と化学反応式から説明できる。

鉄と鉄イオンの関係

鉄は代表的な金属元素であり、単体の鉄Feでは酸化数は 0 である。

鉄は電子を失うことで鉄イオンとなり、代表的にはFe^{2+}とFe^{3+}の 2 種類の状態をとる。

物質	酸化数	代表的な色
Fe	0	銀灰色の金属
Fe^{2+}	+2	淡緑色系の水溶液
Fe^{3+}	+3	黄〜黄褐色系の水溶液

ただし、水溶液の色は酸性度、配位する物質、濃度などによって変化するため、裸のイオン固有の色として固定して考えない。

鉄原子の状態変化は、電子の出入りによって整理できる。

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

では鉄(Ⅱ)イオンが電子を失い、酸化される。

一方、 $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ では鉄(Ⅲ)イオンが電子を受け取り、還元される。

本講で扱う反応では、Fe^{2+}がFe^{3+}へ変化するときは還元剤として働き、Fe^{3+}がFe^{2+}へ変化するときは酸化剤として働く。酸化剤・還元剤は、実際の電子の授受によって判断する。

鉄の製錬の入口

鉄は自然界では主に酸化物として存在し、製錬では酸化鉄を還元して鉄を得る。

高温条件での代表的な総括反応は、 $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ である。

この反応では、鉄は、 $Fe : +3 \rightarrow 0$ となり還元される。

一方、一酸化炭素中の炭素は、 $C : +2 \rightarrow +4$ となり酸化される。

したがって、CO は還元剤として働く。

実際の反応は複数段階で進むが、高校化学ではこの総括反応で酸化数の変化を考える。

高炉内では、まずコークス中の炭素が燃焼して二酸化炭素を生じる。

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

生じた二酸化炭素は高温でさらに炭素と反応し、一酸化炭素を生じる。

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

©ミライコーチング



図 1　高温で CO が鉄酸化物を還元し、鉄と二酸化炭素が生じる。

鉄単体と酸の反応

鉄は希塩酸や希硫酸のような代表的な非酸化性酸と反応し、水素を発生する。

イオン式では、 $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ である。

この反応では、Fe は、 $0 \rightarrow +2$ となって電子を失い酸化される。

一方、水素イオン中の水素は電子を受け取り還元される。

ただし、「希酸なら必ず水素が発生する」とは限らない。希硝酸には酸化作用があるため、上の反応式をそのまま当てはめない。

また、常温の濃硝酸では鉄表面に緻密な保護膜が形成され、不動態となって反応しにくい。

鉄イオンの酸化還元

鉄(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンの変化は、電子数を合わせて考える。

例えば、塩素によって鉄(Ⅱ)イオンを酸化すると、 $2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$ となる。

Fe(Ⅱ)は 2 個酸化され、それぞれが 1 個ずつ電子を失う。

一方、鉄単体と鉄(Ⅲ)イオンでは、 $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$ となる。

この反応では、Fe 単体は 2 個の電子を失い、2 個のFe^{3+}がそれぞれ 1 個ずつ電子を受け取る。

その結果、3 個の鉄原子はすべてFe^{2+}になる。

©ミライコーチング

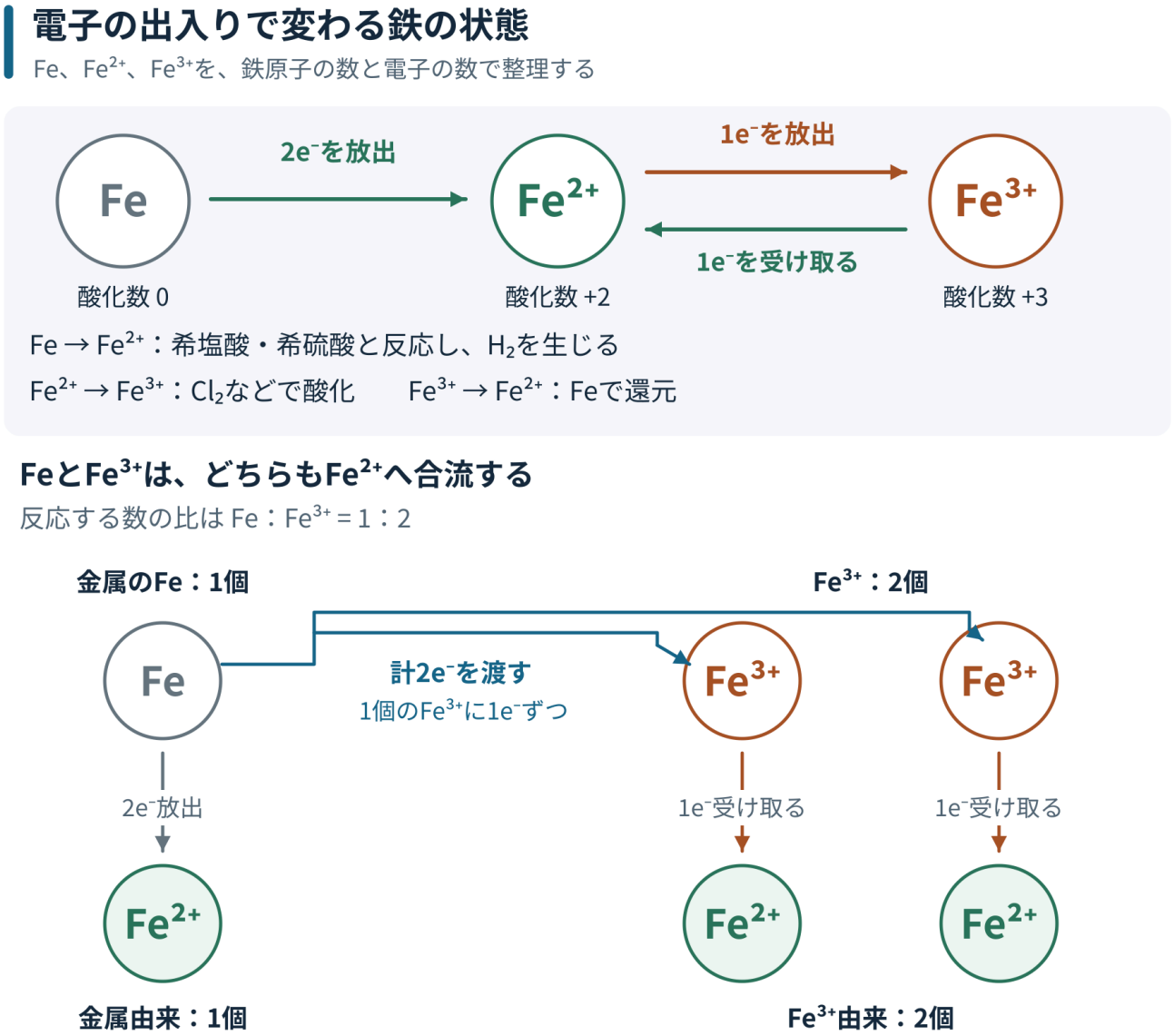


図 2　鉄原子を保ったまま、電子の出入りによって鉄の状態が変わる。

鉄水酸化物の沈殿と色の変化

鉄イオンを含む水溶液に水酸化物イオンを加えると、沈殿が生じる。

鉄(Ⅱ)イオンでは、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となり、生成直後は緑白色（淡緑色）の沈殿を生じる。

この反応では Fe の酸化数は、 $+2$ のままであり、沈殿生成だけでは酸化還元反応ではない。

鉄(Ⅲ)イオンでは、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色の沈殿を生じる。

この反応でも Fe の酸化数は、 $+3$ のままである。

生成した$Fe(OH)_2$は空気中の酸素によって酸化される。

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

この変化では、 $Fe : +2 \rightarrow +3$ となるため、酸化還元反応である。

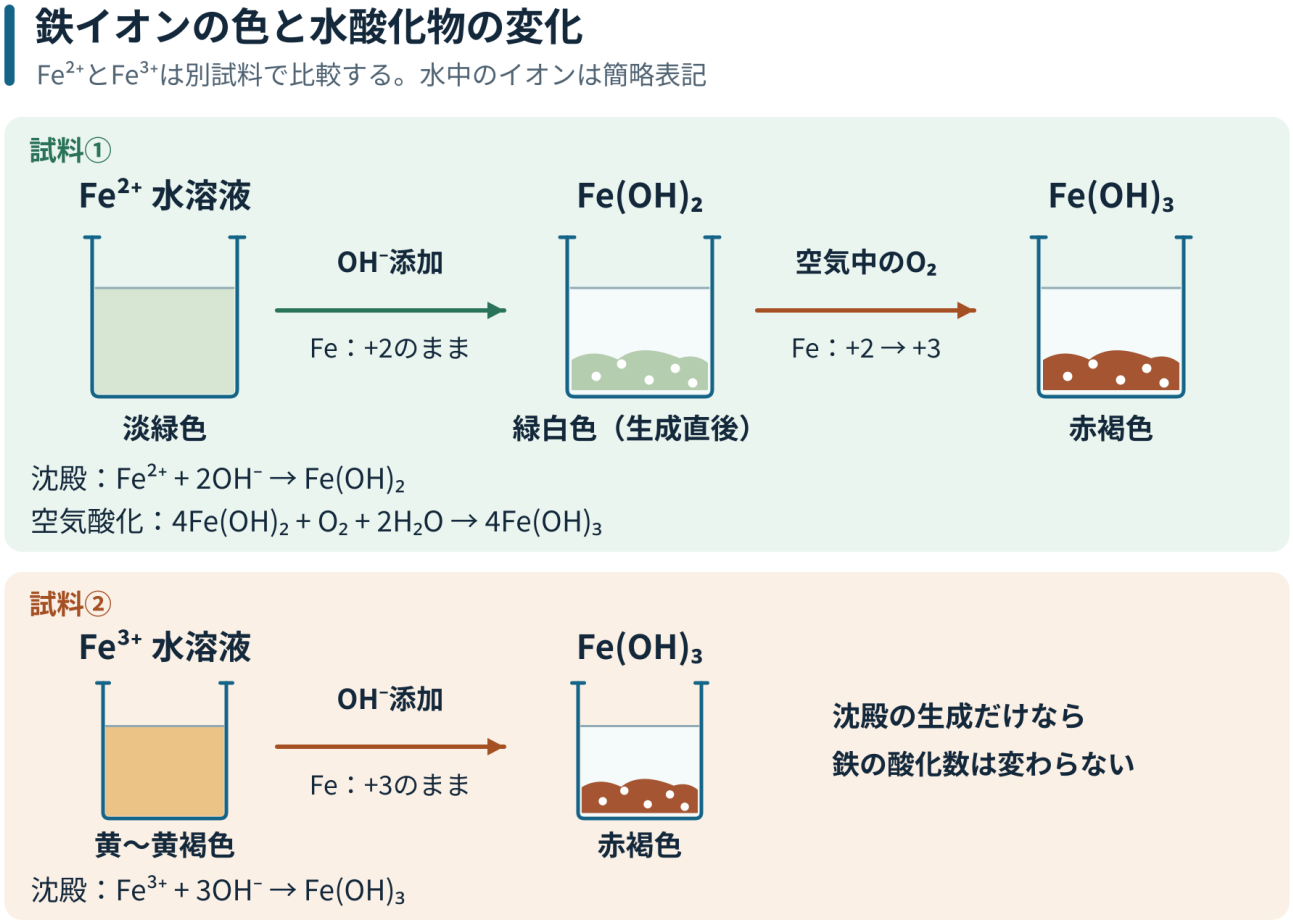


図 3　沈殿ができた直後と、空気に触れた後の状態を分けて比較する。

鉄水酸化物の酸への溶解

$Fe(OH)_2$と$Fe(OH)_3$は、希塩酸などの非酸化性酸を十分量加えると溶解する。ここでは、別の酸化還元反応が起こらない条件を考える。

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$$

これらは酸塩基反応であり、鉄の酸化数は変化しない。

通常の定性分析条件では、これらの水酸化物は過剰な NaOH 水溶液やアンモニア水に溶けにくく、沈殿として残る。

安全に関する扱い

酸や強塩基には腐食性があり、CO には毒性、水素には引火性がある。

本講では反応式や性質の理解を扱い、実際の薬品操作や家庭での実験手順は扱わない。

例題

例題 1

鉄の酸化還元反応について考える。

1. FeからFe^{2+}、Fe^{2+}からFe^{3+}、Fe^{3+}からFe^{2+}への半反応式を示し、それぞれが酸化・還元のどちらであるか説明せよ。
2. 金属FeとFe^{3+}を含む水溶液を反応させる。電子授受を考えて全体の反応式を示せ。

解答・解説

1.

鉄が電子を失う場合、 $Fe \to Fe^{2+} + 2e^-$ となる。

これは Fe の酸化数が、 $0 \to +2$ となるため、酸化反応である。

さらに、 $Fe^{2+} \to Fe^{3+} + e^-$ では、酸化数が、 $+2 \to +3$ となるため酸化反応である。

一方、 $Fe^{3+} + e^- \to Fe^{2+}$ では、酸化数が、 $+3 \to +2$ となるため還元反応である。

2.

金属 Fe は、 $Fe \to Fe^{2+} + 2e^-$ によって電子を 2 個放出する。

Fe^{3+}は 1 個あたり 1 個の電子を受け取るため、2 個必要である。

$$2Fe^{3+} + 2e^- \to 2Fe^{2+}$$

電子を合わせると、 $Fe + 2Fe^{3+} \to 3Fe^{2+}$ となる。

金属 Fe 1 個が 2 個の電子を放出し、2 個のFe^{3+}がそれぞれ 1 個ずつ電子を受け取るため、生成する鉄イオンは 3 個すべてFe^{2+}になる。

例題 2

鉄イオンを含む水溶液について考える。

別々の試料としてFe^{2+}水溶液、Fe^{3+}水溶液を用意し、それぞれに NaOH 水溶液を加える。

1. それぞれの沈殿生成反応式を示し、生成直後の代表的な色を答えよ。
2. $Fe(OH)_2$が空気中で変化する反応式を示し、酸化数変化と沈殿生成との違いを説明せよ。

解答・解説

1.

Fe^{2+}水溶液では、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となる。

生成直後の$Fe(OH)_2$は緑白色（淡緑色）の沈殿である。

Fe^{3+}水溶液では、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となる。

生成する$Fe(OH)_3$は赤褐色の沈殿である。

どちらも沈殿生成時には鉄の酸化数は変化していない。

2.

$Fe(OH)_2$は空気中の酸素によって酸化される。

総括式は、 $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ である。

この反応では、 $Fe : +2 \rightarrow +3$ となり、Fe が酸化される。

酸素O_2が酸化剤として働く。

一方、NaOH を加えて沈殿が生じる反応は、酸化数変化を伴わない酸塩基反応であり、空気酸化とは異なる。

©ミライコーチング

例題 3

純粋な鉄Fe 5.60g を過剰な希塩酸と完全に反応させる。

条件：

- 反応は$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$のみが進行する。
- $M(Fe) = 56.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
- 発生した水素は乾燥され、0℃、1.013×10^5Paで測定する。
- 気体のモル体積は$22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$とする。

1. 消費されるH^+の物質量を求めよ。
2. 発生するH_2の体積を求めよ。

解答・解説

1.
鉄の物質量を求める。

$$n(Fe) = \frac{5.60}{56.0} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

反応式より、 $n(Fe) : n(H^+) = 1 : 2$ である。

したがって、消費されるH^+は、 $0.100 \times 2 = 0.200\,\mathrm{mol}$ となる。

2.
反応式より、 $Fe : H_2 = 1 : 1$ である。

したがって、発生するH_2は、 $0.100\,\mathrm{mol}$ である。

気体の体積は、 $0.100 \times 22.4 = 2.24\,\mathrm{L}$ となる。

よって、発生する水素の体積は2.24 Lである。

例題 4

酸化鉄(III)Fe_2O_3の還元について考える。

条件：

- Fe_2O_3 16.0g を過剰な CO で高温下完全に還元する。
- 反応式は、 $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ とする。
- $M(Fe_2O_3) = 160.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
- $M(Fe) = 56.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. 生成する Fe の質量を求めよ。
2. 消費される CO の物質量を求めよ。

解答・解説

1.
Fe_2O_3の物質量は、 $n(Fe_2O_3) = \frac{16.0}{160.0} = 0.100\,\mathrm{mol}$ である。

反応式より、 $Fe_2O_3 : Fe = 1 : 2$ なので、生成する Fe は、 $0.100 \times 2 = 0.200\,\mathrm{mol}$ である。

質量は、 $0.200 \times 56.0 = 11.2\,\mathrm{g}$ となる。

2.
反応式より、 $Fe_2O_3 : CO = 1 : 3$ である。

したがって消費される CO は、 $0.100 \times 3 = 0.300\,\mathrm{mol}$ となる。

この反応は鉄酸化物中の Fe が還元され、CO が酸化される総括反応であり、実際には複数段階の変化を経て進行する。

演習問題

演習 1

鉄Feの反応について考える。

1. Feと希塩酸の反応式を示し、Fe と水素イオンのそれぞれが酸化・還元のどちらを受けるかを電子の授受から説明せよ。
2. Feが常温の濃硝酸で反応しにくい理由を説明し、「鉄は酸なら必ず水素を発生する」という考えが適切でない理由を述べよ。

演習 2

鉄イオンの酸化還元反応について考える。

1. Fe^{2+}からFe^{3+}への半反応式を示し、酸化・還元のどちらであるか答えよ。
2. Cl_2を酸化剤としてFe^{2+}をFe^{3+}へ変化させる反応について、電子数をそろえて全イオン反応式を示せ。

演習 3

別々のFe^{2+}水溶液、Fe^{3+}水溶液に NaOH 水溶液を加える。

1. それぞれで生じる沈殿の反応式を示し、生成直後の代表的な色を答えよ。
2. 生成した$Fe(OH)_2$が空気中のO_2によって変化する場合の総括反応式を示し、Fe の酸化数変化を説明せよ。

演習 4

鉄水酸化物の反応について考える。

1. $Fe(OH)_2$と$Fe(OH)_3$を希塩酸に溶かす反応式をそれぞれ示し、Fe の酸化数が変化するか説明せよ。
2. 通常の定性分析条件で、$Fe(OH)_2$や$Fe(OH)_3$を過剰な NaOH 水溶液または過剰なアンモニア水に入れた場合の状態を説明し、Al や Zn の場合へ機械的に一般化できない理由を述べよ。

演習 5

Fe^{3+}を0.0600 mol含む水溶液に、十分な純粋な Fe を加える。

条件：

- Fe^{3+}はすべてFe^{2+}へ変化する。
- 他の反応は起こらない。

1. 消費される Fe の物質量を求めよ。
2. 反応後に生成するFe^{2+}の総物質量を求めよ。

演習 6

酸化鉄(III)Fe_2O_3の還元反応について考える。

条件：

- Fe_2O_3 8.00g を過剰な CO で高温下完全還元する。
- 反応式は、 $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ とする。
- $M(Fe_2O_3) = 160.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
- $M(Fe) = 56.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. 生成する Fe の質量を求めよ。
2. 生成するCO_2の物質量を求めよ。

演習 7

鉄の化合物の変化について考える。

1.「緑白色の$Fe(OH)_2$沈殿が空気中で赤褐色へ変化することも、$Fe(OH)_3$が希塩酸に溶けることも、鉄を含む物質が変化するのでどちらも酸化還元反応である」という説明を、酸化数と反応式を用いて訂正せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
希塩酸との反応は、 $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ である。

Fe は酸化数 0 から+2になり、 $0 \rightarrow +2$ の変化で電子を失うため酸化される。

一方、H^+は電子を受け取り、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ となるため還元される。

2.
常温の濃硝酸では、鉄表面に緻密な酸化皮膜が形成され、不動態となる。

そのため、鉄が内部まで反応できず、希塩酸のように水素を発生する反応は進みにくい。

したがって、鉄は酸の種類や条件によって反応が変化し、「酸なら必ず水素を発生する」とは言えない。

解答 2

1.
Fe^{2+}からFe^{3+}への半反応式は、 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ である。

Fe の酸化数は、 $+2 \rightarrow +3$ となるため、電子を失う酸化反応である。

2.
塩素は電子を受け取る酸化剤として働く。

塩素の還元半反応式は、 $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ である。

鉄(Ⅱ)イオン 2 個がそれぞれ 1 個ずつ電子を失うため、 $2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$ となる。

電子を合わせると、 $2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$ となる。

解答 3

1.
Fe^{2+}水溶液では、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となり、生成直後は緑白色（淡緑色）の沈殿を生じる。

Fe^{3+}水溶液では、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色の沈殿を生じる。

これらは沈殿生成反応であり、鉄の酸化数はそれぞれ+2、+3のままである。

2.
$Fe(OH)_2$は空気中の酸素によって酸化される。

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

この反応では、 $Fe : +2 \rightarrow +3$ となるため、鉄が酸化される。

沈殿生成そのものは酸化還元ではなく、空気中の酸素による変化で酸化還元反応が起こる。

解答 4

1.
$Fe(OH)_2$の酸への溶解は、 $Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$ である。

$Fe(OH)_3$の酸への溶解は、 $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$ である。

どちらも Fe の酸化数は変化せず、酸塩基反応である。

したがって、沈殿が酸に溶けること自体は酸化還元反応ではない。

2.
通常の定性分析条件では、$Fe(OH)_2$や$Fe(OH)_3$は過剰な NaOH 水溶液やアンモニア水に入れても沈殿として残る。

一方、$Al(OH)_3$は過剰な NaOH 水溶液には溶けるが、過剰なアンモニア水では沈殿が残る。
$Zn(OH)_2$はどちらにも溶ける。このように、沈殿の溶解は水酸化物と試薬の組合せによって異なる。

したがって、鉄の水酸化物の性質をそのまま Al や Zn へ一般化することはできない。

解答 5

1.
反応は、 $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$ である。

Fe 単体は、 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ により、1 個あたり 2 個の電子を放出する。

一方、Fe^{3+}は、 $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ により 1 個あたり 1 個の電子を受け取る。

したがって、2 個のFe^{3+}を還元するには Fe が 1 個必要である。

Fe^{3+} 0.0600mol に対して、消費される Fe は、 $0.0600 \times \frac{1}{2} = 0.0300\,\mathrm{mol}$ である。

2.
消費された Fe 由来のFe^{2+}は 0.0300mol 生じる。

また、もともとのFe^{3+}はすべてFe^{2+}になるため、 $0.0600\,\mathrm{mol}$ 生じる。

したがって、生成したFe^{2+}の総物質量は、 $0.0300 + 0.0600 = 0.0900\,\mathrm{mol}$ である。

解答 6

1.
Fe_2O_3の物質量は、 $n(Fe_2O_3) = \frac{8.00}{160.0} = 0.0500\,\mathrm{mol}$ である。

反応式は、 $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ である。

反応比より、 $Fe_2O_3 : Fe = 1 : 2$ なので、生成する Fe は、 $0.0500 \times 2 = 0.100\,\mathrm{mol}$ となる。

質量は、 $0.100 \times 56.0 = 5.60\,\mathrm{g}$ である。

2.
反応式より、 $Fe_2O_3 : CO_2 = 1 : 3$ である。

したがって生成するCO_2は、 $0.0500 \times 3 = 0.150\,\mathrm{mol}$ となる。

解答 7

1.
説明は誤りである。

$Fe(OH)_2$が空気中で赤褐色の$Fe(OH)_3$へ変化する反応では、 $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ となり、Fe の酸化数が、 $+2 \rightarrow +3$ へ変化するため酸化還元反応である。

一方、$Fe(OH)_3$が希塩酸に溶ける反応は、 $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$ である。

この反応では Fe の酸化数は+3のままであり、酸化還元反応ではなく酸塩基反応である。

したがって、鉄を含む物質が変化するという理由だけで、すべてを酸化還元反応と判断することはできない。