

2023
ズバリ! 的中



化学

名古屋大学

正八面体錯イオンの立体異性体を考える問題が的中

入試問題

前期日程

問題II 設問(6)

化学 問題II

次の文章を読んで、設問(1)~(7)に答えよ。

原子の中の電子は、K殻、L殻、M殻、N殻…という電子殻に収容される。電子殻中にはさらに、電子が収容される軌道というものが存在し、各軌道には最大2個まで電子が収容される。これらの軌道はs軌道、p軌道、d軌道、f軌道と分類される。さらに、軌道の名称には軌道を表すアルファベットの前に、K殻では1、L殻では2…と数字をつける。電子殻に存在する軌道の数と収容できる電子数は表1のようになる。

第4周期の遷移元素は最外殻電子の数が1または2という共通の特徴をもつ。原子の電子配置では、「 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \dots$ 」のようにエネルギーの低い軌道から順に電子が入っていくことが多い。アルゴン原子Arでは3p軌道まで電子が入っているが、次の周期のカリウム原子Kとカルシウム原子Caでは4s軌道に電子が入る。さらに、スカンジウム原子Sc以降の遷移元素になると4s軌道と3d軌道へ部分的に電子が入るようになる。その結果、最外殻の電子数が1または2となる。

第4周期の遷移元素の原子がイオン化するときは4s軌道にある電子から失われる。イオンの電子配置において3d軌道へ部分的に電子が入っている場合、そのイオンを含む水溶液は特定の色を示す。その色はイオンの種類やイオンの価数に依存する。

また、遷移元素は錯イオンをつくるものが多く、錯イオンの配位子の種類や配置によっても水溶液の色が変化する。ニッケル(II)イオン Ni^{2+} の水溶液は緑色であるが、アンモニア NH_3 を配位子とする錯イオン $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ の水溶液は青紫色を示す。 $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ 塩の水溶液では、電離した錯イオンの立体構造の違いによって紫色か緑色のどちらかを示す。

河合塾

冬期講習

名大化学

第3講 3-3 設問(7)

3-③ 金属の性質

次の文章を読んで、設問(1)~(7)に答えよ。

鉄は、地殻中に酸素、ケイ素、アに次いで多く含まれる元素であり、主に酸化物として存在している。鉄の酸化物を主成分とする鉄鉱石をコークス、石灰石とともに溶鉱炉に入れ、熱風を吹きこむと、主にコークスの燃焼によって生じた①一酸化炭素が鉄鉱石を還元することで、鉄の単体が得られる。このとき溶鉱炉の底に融解した状態で得られる鉄をイという。固体となったイは硬くてもろい。融解したイを転炉に移し、②酸素を吹きこみ不純物の含有量を少なくした鉄をウという。ウは硬くて強度があるので、建築材料や鉄道のレールなど、さまざまな用途に用いられる。鉄はさまざまな金属と合金をつくる。鉄とクロムとニッケルの合金をエといい、さびにくいので台所用品などに使われる。

鉄(III)イオン、クロム(III)イオン、ニッケル(II)イオンを含む水溶液100 mLがある。それぞれの金属イオンを分離するために、以下の実験1~5を行った。ただし、はじめの水溶液の金属イオンの濃度はいずれも0.10 mol/Lであり、各イオンの分離は完全に行われたものとする。

- 実験1 この水溶液に少量のアンモニア水を加えると、いずれの金属イオンも水酸化物として沈殿した。
- 実験2 実験1で沈殿が生じた水溶液に、アンモニア水を過剰に加えると、③沈殿の一部が錯イオンとなって溶解した。これを、沈殿Iとろ液Iに分けた。
- 実験3 沈殿Iに水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えると、沈殿の一部はテトラヒドロキシド錯イオンとなって溶解した。これを、沈殿IIとろ液IIに分けた。
- 実験4 ④ろ液IIに過酸化水素水を加えて加熱すると水溶液の色が黄色になった。さらに加熱して未反応の過酸化水素を分解した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黄色の沈殿IIIが生じた。
- 実験5 沈殿IIを取り出して純水で洗浄した後、十分に加熱・乾燥すると、単一の酸化物からなる赤色の固体が得られた。この固体の質量を測定すると0.680 gであった。

表1

電子殻	K		L			M			N			
電子軌道	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
軌道の数	1	1	3	1	3	ア	1	3	ア	7		
収容できる電子数の合計	2	2	6	2	6	イ	2	6	イ	エ		
最大収容電子数	2		8			ウ	オ					

設問(6) 下線⑤に関して、この錯イオンの立体構造を次のように考える。図1に示すように $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は正八面体形をとる。この錯イオンの2個の配位子をそれぞれ塩化物イオン Cl^- に置き換えると、2種類の異なる立体構造を与える。2種類の立体構造の違いがわかるように、 Cl^- が配位する位置を図2の例にならって解答欄の○を黒く塗りつぶして示せ。ただし、解答欄ではあらかじめ1個目の Cl^- の位置を黒く塗りつぶしてある。

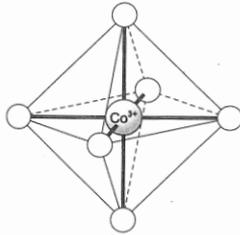


図1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の正八面体形構造。細線と破線は構造をわかりやすくするための補助線である。太線は金属イオンと配位子の間の結合を示し、○は NH_3 配位子の位置を示す。

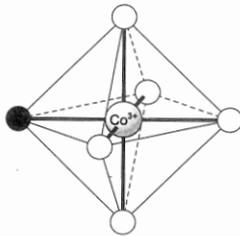


図2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ の1個の NH_3 配位子を Cl^- に置き換えた構造。置き換えた位置を●で示す。

設問(1): 文中の空欄「ア」～「エ」にあてはまる最も適切な語句を記せ。

設問(2): 下線①で起きる反応を化学反応式で記せ。ただし、鉄鉱石の成分は酸化鉄(Ⅲ)とする。

設問(3): 下線②で酸素を吹きこむ理由を、句読点を含めて25字以内で記せ。

設問(4): 下線④で起きる反応をイオン反応式で記せ。ただし、この反応で過酸化水素は酸化剤としてはたらいっている。また、沈殿Ⅲの化学式を記せ。

設問(5): 実験5で得られた固体の収率[%]はいくらか、有効数字2桁で答えよ。導出過程も記せ。この場合の収率とは、理論上得られる固体に対して実際に得られた固体の質量の割合である。

設問(6): 下線③で起きる反応をイオン反応式で記せ。ただし、この錯イオンの配位数は6である。

設問(7): Co^{3+} は Fe^{3+} と同様に正八面体形の錯イオンを形成する。図1に錯イオン $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の立体構造を示す。図1にならって、錯イオン $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の可能な立体構造をすべて記せ。

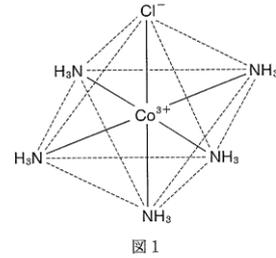


図1