



東京大学

プルシアンブルーを構成する分子（イオン）の割合、プルシアンブルーに吸着した物質の量を問う問題が的中!

入試問題

前期日程

化学 第2問 II 問ク・コ

河合塾

東大本番プレテスト

第2問 II 問ケ・コ

II 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。

金属イオン M^{n+} は、アンモニア NH_3 やシアン化物イオン CN^- などと配位結合し、錯イオンを形成する。金属イオンに配位結合する分子やイオンを配位子とよぶ。図2-1に NH_3 を配位子とするさまざまな錯イオンの構造を示す。銅イオン Cu^{2+} の錯イオン(a)は4配位で正方形をとる。錯イオン(b)は2配位で直線形、錯イオン(c)は6配位で正八面体形、錯イオン(d)は4配位で正四面体形をとる。

正八面体形をとる錯イオンは最も多く存在し、図2-2に示すヘキサシアニド鉄(II)酸イオン $[Fe(CN)_6]^{4-}$ はその一例である。鉄イオン Fe^{3+} を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ を加えると、古来より顔料として使われるプルシアンブルーの濃青色沈殿が生じる。図2-3に、この反応で得られるプルシアンブルーの結晶構造を示す。 Fe^{2+} と Fe^{3+} は1:1で存在し、 CN^- の炭素原子、窒素原子とそれぞれ配位結合する。鉄イオンと CN^- により形成される立方体の格子は負電荷を帯びるが、格子のすき間にカリウムイオン K^+ が存在することで、結晶の電気的な中性が保たれている。しかし、 K^+ の位置は一意に定まらないため、図2-3では省略している。格子のすき間は微細な空間となるため、プルシアンブルーは気体やイオンの吸着材料としても利用される。

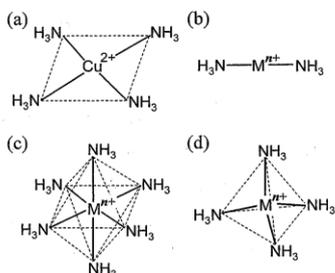


図2-1 NH_3 を配位子とする錯イオン

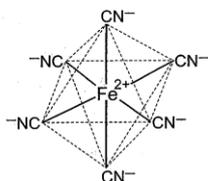


図2-2 ヘキサシアニド鉄(II)酸イオン $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Fe^{2+} が結合する6つの CN^- を示している。

II 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。

鉄に希硫酸を加えると、気体を発生しながら溶けて、淡緑色の水溶液が得られる。この水溶液を2本の試験管に分け取り、一方の試験管に水溶液Xを加えたところ、濃青色の沈殿が生じた。また、もう一方の試験管に水溶液Yを加えたところ、水溶液の色が淡緑色から黄褐色に変化した。

鉄は、常温の水や熱水とは反応しないが、高温の水蒸気とは反応し、化合物Aを生じる。化合物Aは鉄の酸化物であり、鉄(II)イオン Fe^{2+} と鉄(III)イオン Fe^{3+} を物質量比1:2で含む純物質である。化合物Aのように、複数の酸化数をとる同一元素の原子を含む化合物を混合原子価化合物という。

鉄の混合原子価化合物の例として、化合物Aのほかにプルシアンブルー(以下、PB)がある。PBには不溶性PBと可溶性PBの2種類があり、両者の単位格子は、いずれも次の図2-1に示す構造を基本としている。図2-1では、鉄(III)イオン Fe^{3+} が単位格子の頂点と面の中心に位置し、鉄(II)イオン Fe^{2+} が単位格子の中心と辺の中点に位置する。また、シアン化物イオン CN^- は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間をつなぐように配列し、双方と結びついている。

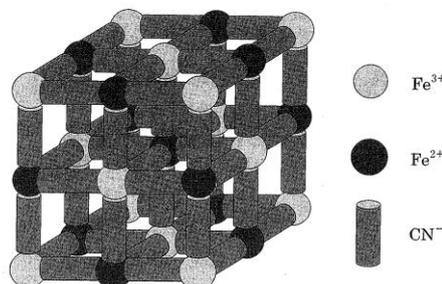


図2-1 プルシアンブルーの基本構造

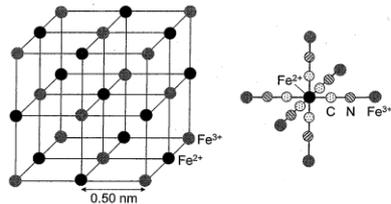


図2-3 プルシアンブルーの結晶構造

周期的に配列する鉄イオンとシアニ化物イオンの一部を取り出した構造である。Fe²⁺とFe³⁺はCN⁻を介して結合するが、左図ではCN⁻を省略し、Fe²⁺とFe³⁺を実線で結んでいる。右図は、Fe²⁺に結合する6つのCN⁻と、これらのCN⁻に結合する6つのFe³⁺を示している。

(問)

カ 下線部⑤に示した錯イオン(b), (c), (d)について、中心の金属イオンとして最も適切なものを、以下の(1)~(3)の中から一つずつ選べ。

(1) Co³⁺, (2) Zn²⁺, (3) Ag⁺

キ Cu²⁺を含む水溶液に、少量のアンモニア水を加えると、青白色沈殿が生じる。この青白色沈殿に過剰のアンモニア水を加えると、錯イオン(a)が生じる。下線部⑥に対応するイオン反応式を記せ。

ク 下線部⑥より、プルシアンブルーを構成するK, Fe, C, Nの割合を、最も簡単な整数比で示せ。

ケ 図2-3に示すように、隣接する鉄イオン間の距離は0.50 nmである。プルシアンブルーの密度は何g/cm³か、有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も示せ。

コ 下線部⑦について、プルシアンブルー1.0 gあたり、300 K、1.0 × 10⁵ Paに換算して60 mLの窒素N₂が吸着した。図2-3に示す一辺が1.00 nmのプルシアンブルーの中に、N₂が何分子吸着したか。小数点第1位を四捨五入して整数で答えよ。答えに至る過程も示せ。N₂は理想気体とみなしてよいものとする。

図2-1の単位格子を8等分した小さい立方体には、それぞれ空隙が存在する。可溶性PBの単位格子は、この空隙の一つおきにカリウムイオンK⁺が入り込んだ構造である。可溶性PBの空隙には、カリウムイオンよりセシウムイオンCs⁺が吸着されやすいため、可溶性PBとセルロースナノファイバーを組み合わせたスポンジが開発され、放射性セシウム(¹³⁷Cs)の除染などに利用されている。

一方、不溶性PBの単位格子は、図2-1の立方体の中心に位置するFe²⁺とそれに結合する6個のCN⁻が欠損した構造である。不溶性PBは、アンモニアの吸着剤として注目されている。吸着されたアンモニアは、加熱や希硫酸を用いた洗浄によって取り出され、肥料などの資源として再利用することができる。

(問)

カ 下線部⑤の反応の化学反応式を示せ。

キ 以下の水溶液のうち、水溶液Xおよび水溶液Yに適する水溶液をそれぞれ答えよ。また、水溶液Yを加えた試験管で起こった反応のイオン反応式を示せ。

ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液 過酸化水素水

ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液 硫化水素水

ク 下線部⑥について、鉄が高温の水蒸気と反応して化合物Aを生じる反応の化学反応式を示せ。

ケ 可溶性PBを構成する各イオンの数の比(K⁺:Fe²⁺:Fe³⁺:CN⁻)を、最も簡単な整数比で記せ。なお、可溶性PBは全体として電氣的に中性である。

コ 1 kgの不溶性PBに吸着されたアンモニアの物質量が12.4 molであるとき、不溶性PBの単位格子あたりに吸着されたアンモニアは平均で何個か、有効数字3桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし、不溶性PBの組成式はFe₃[Fe(CN)₆]₃(式量860)とする。