

2025 ズバリ! 的中



化学

同志社大学

コバルト錯体の化学式の決定および錯イオンの立体異性体の数に関する思考力を要する問題が的中

入試問題

2月4日実施 理系全学部
P.12(5)

- (5) 本文中の下線部②に関して次の問い (i) ~ (iv) に答えよ。なお、 Cl^- 、 NH_3 ともに Co^{3+} に対して配位結合が可能であり、錯イオンに含まれない Cl^- のみが硝酸銀と反応すると考えよ。
- (i) (a) $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ 、(b) $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ 、(c) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ の組成式を有する錯塩中の錯イオンを、それぞれ本文中の下線部①にならって化学式で答えよ。
- (ii) 次の (a) ~ (c) の水溶液について、凝固点降下度の大きいものから小さいものになるよう、左から順に記号で記せ。なお、すべての錯塩は完全に陽イオンと陰イオンに電離するものとする。
- (a) $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ の 0.10 mol/kg 水溶液
 (b) $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ の 0.20 mol/kg 水溶液
 (c) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ の 0.25 mol/kg 水溶液
- (iii) 色の異なる 2 種類の $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ 中の錯イオンは、ともに正八面体形ではあるが、異なる立体構造をもつことが知られている。図 1(a) の錯イオンの構造例にならって、立体構造の異なる 2 つの錯イオンの構造を示せ。
- (iv) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ に異性体が 2 つしかないことも正八面体形であることの根拠の 1 つになる。仮に $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ 中の錯イオンが平面六角形構造を有しているとする、立体構造の異なるすべての錯イオンの構造を図 1(b) の錯イオンの構造例にならって答えよ。

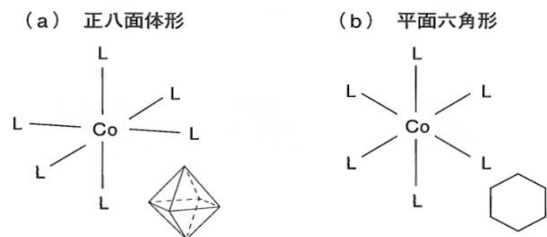


図 1 錯イオンの構造例 (L には NH_3 あるいは Cl^- のいずれかが入る。 Cl^- イオンの電荷は省略して書く。)

(50点)

河合塾

大学受験科 完成シリーズ
化学T
第3講 3-3 問1・3・4

第3講

【演習問題】

3-3 コバルトの錯塩

次の文章を読み、問 1 ~ 5 に答えよ。ただし、原子量は $\text{H}=1.0$ 、 $\text{N}=14$ 、 $\text{Cl}=35.5$ 、 $\text{Co}=59$ 、 $\text{Ag}=108$ とする。

コバルト(Ⅲ)イオン Co^{3+} がアンモニア分子や塩化物イオンと配位結合してできた錯イオンを含む錯塩 A、B、C がある。それらの組成式は下のように表される。錯塩 A ~ C に対して (1)、(2) の実験を行い、その結果を表にまとめた。ただし、A ~ C に含まれるアンモニア分子は、そのすべてが Co^{3+} に配位しているものとして考えよ。

A: $\text{CoCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ B: $\text{CoCl}_3 \cdot x \text{NH}_3$ C: $\text{CoCl}_2 \cdot y \text{NH}_3$ (ただし、 x, y は正の整数)

- (1) A、B、C のそれぞれについて、0.100 g を十分量の水酸化ナトリウム水溶液に加えて加熱した。この条件下では、配位していたアンモニアはすべて気体となって発生した。この発生したアンモニアを 0.100 mol/L の希硫酸 20.0 mL に通して完全に吸収させた後、この溶液を、メチルレッドを指示薬として 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までの滴下量として表に示した結果を得た。
- (2) A、B、C のそれぞれについて、0.100 g を蒸留水に溶かして水溶液とした。これらの水溶液に過剰量の硝酸銀水溶液を加えると、いずれも白色沈殿を生じた。沈殿をろ別して十分に乾燥した後、沈殿の質量を測定したところ、表に示した結果を得た。

表

錯塩	(1)の滴下量(mL)	(2)の沈殿の質量(g)
A	20.0	0.115
B	17.6	0.161
C	22.9	0.061

問 1 B および C の組成式の x および y はそれぞれいくつか。

問 2 1 mol の A に含まれる塩化物イオンのうち、錯イオンを形成しているものは何 mol か。

問 3 A、B、C の錯塩の化学式を、次の例にならって配せ。

【例】ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム: $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

問 4 C の錯イオンには、配位子の配置が異なる 2 種類の異性体が存在する。

(a) この錯イオンの構造を、(7)~(9)の中から選んで記号で記せ。ただし、それぞれの図形や立体の中心(重心)に Co^{3+} が位置し、各頂点には、 Co^{3+} に結合している原子またはイオンが位置するものとする。

(7) 直線形 (8) 正三角形 (9) 正方形 (10) 正六角形
 (11) 正四面体 (12) 立方体 (13) 正八面体 (14) 三角柱

(b) この 2 種類の構造を、次の例にならって立体的に図示せよ。

【例】

