

【実験1】

問1. 実験手順 (1)~(2) で実施した、塩化鉄(II)水溶液および塩化鉄(III)水溶液とアンモニア水からマグネタイトが生成するときの化学反応式を答えよ。



問2. 実験手順 (6) において磁性流体にスパイク状の突起が生じる。磁石との位置関係によって突起の様子がどのように変化したか記述せよ。また、水酸化テトラメチルアンモニウムはどんな役割を果たしていると考えられるか、述べよ。さらに、どのような条件を満たしたときスパイク状の突起が生じると考えられるか、記述せよ。

観察結果の解答例

流体をトレイ上に薄く広げた後に、磁石をトレイに付けると突起は生じなかったが、磁石を遠ざけると突起が生じ、更に遠ざけると突起が消えた。突起が生じた状態で磁石を左右に動かすと突起の方向が変化した。

考察の解答例

水酸化テトラメチルアンモニウムが分散剤として働き、マグネタイト微粒子が液中に分散し、均一な流体が形成された。流体層の厚さ、流体の粘性（マグネタイトの濃度）、表面張力、磁力のバランスによって、磁力線の方向に突起が立つ形状がエネルギー的に最も安定になったため、スパイクが形成された。

問3. 以下に示す実験手順 (1)~(3) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

解答例

アンモニア水添加前の溶液の色は透明な茶色であった。

アンモニア水を添加すると白煙が生じた。

アンモニア水添加直後に茶色沈殿が生成し、攪拌すると沈殿が消え溶液が透明になった。

3~4 mL アンモニア水を添加すると溶液が濁りはじめ茶色沈殿が消えなくなった。

その後アンモニア添加量が増えると懸濁液の色が濃くなった。

アンモニア水添加終了後に磁石を近づけたが、磁石には応答しなかった。

2023年8月29日(火)実施 化学グランプリ 2023 二次選考 解答例と解説

問4. 以下に示す実験手順 (4)~(5) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

解答例

アンモニア水添加前の溶液の色は透明な薄い緑色であった。

アンモニア水を添加すると白煙が生じた。

2~4 mL のアンモニア水を添加してもほとんど生成物は見られなかった。

アンモニア水添加直後に緑色の沈殿が生成し、攪拌すると沈殿が消え溶液が透明になった。

5~6 mL アンモニア水を添加すると急激に緑色の沈殿が生成した。

その後アンモニア添加量が増えると懸濁液の色が濃くなった。

アンモニア水添加終了後に磁石を近づけたが、磁石には応答しなかった。

問5. 以下に示す実験手順 (6)~(7) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

解答例

アンモニア水添加前の溶液の色は透明な茶色であった。

アンモニア水を添加すると白煙が生じた。

アンモニア水添加直後に茶色沈殿が生成し、攪拌すると沈殿が消え溶液が透明になった。

3~4 mL アンモニア水を添加すると溶液が濁りはじめ茶色沈殿が消えなくなった。

（※ここまでは溶液1に類似の挙動です）

7~8 mL アンモニア水を添加すると茶色沈殿の中に黒色沈殿が生成し、添加直後は黒くなるが攪拌すると茶色に戻った。

10~11 mL アンモニア水を添加すると沈殿の色が急に黒くなり、茶色に戻らなくなった。

アンモニア水添加終了後に磁石を近づけると、沈殿物が磁石に引き寄せられた。

問6. 問3~問5の観察結果を比較することで、マグネタイトの生成機構を考察せよ。

解答例

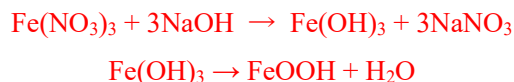
観察結果から、アンモニア水を添加した際に沈殿が生じる順番は溶液1 (Fe^{3+})、溶液2 (Fe^{2+}) であったことから、混合溶液中では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の順番で沈殿が生成し、両者が反応することでマグネタイトが生成したと考えられる。

解説

問3と問4の観察結果から、水酸化鉄の沈殿が生じる順番が溶液1 (Fe^{3+})、溶液2 (Fe^{2+}) であることがわかる。問5の観察結果から、途中までの溶液の様子が溶液1 (Fe^{3+}) と類似しており、問4の沈殿が生成するアンモニア水の添加量 (5~6 mL) を超えた 10~11 mL において沈殿の色が黒から茶色に戻らなくなることがわかる。観察結果を総合して考えると、解答例のように記述できる。観察結果から、考えられることを矛盾なく記述できるかが問われる問題である。

【実験 2】

問 7. 手順 (2)~(4) では、水酸化鉄 (III) が生成する。この水溶液を塩基性に保ったまま、60 °C で 1~2 日間加熱すると、ゲーサイトになる。水酸化鉄の生成と水酸化鉄からゲーサイトへの変化を表す 2 つの化学反応式を記せ。

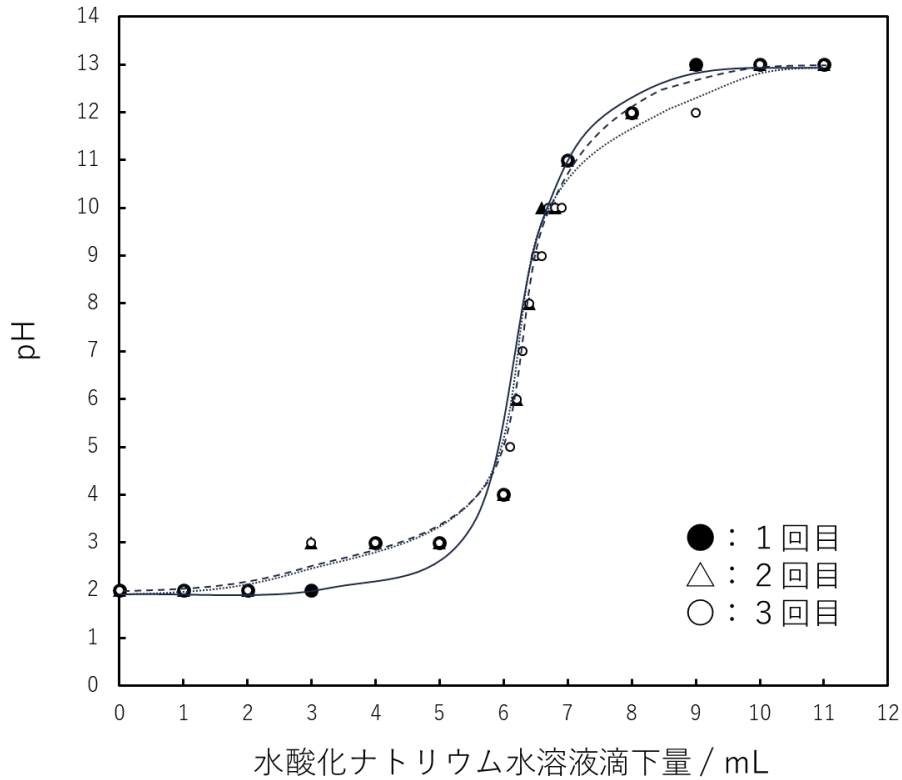


問 8. 手順 (2)~(7) で確認した、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と pH の関係を表にまとめよ。
表 滴下量と pH の関係 解答例

滴下量 (mL)	pH	滴下量 (mL)	pH	滴下量 (mL)	pH
1 回目	1 回目	2 回目	2 回目	3 回目	3 回目
0	2	0	2	0	2
1	2	1	2	1	2
2	2	2	2	2	2
3	2	3	3	3	3
4	3	4	3	4	3
5	3	5	3	5	3
6	4	6	4	6	4
7	11	6.2	6	6.1	5
8	12	6.4	8	6.2	6
9	13	6.6	10	6.3	7
10	13	6.8	10	6.4	8
11	13	7	11	6.5	9
		8	12	6.6	9
		9	13	6.7	10
		10	13	6.8	10
		11	13	6.9	10
				7	11
				8	12
				9	12
				10	13
				11	13

問9. 問8で記録した、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と pH の関係を図示せよ。横軸を水酸化ナトリウム水溶液の滴下量、縦軸を pH とする。図には適切な軸ラベル、目盛、単位等をつけ、すべて解答欄の方眼紙内に示し、3 回分の実験結果を一つの図に重ね書きすること。

図の作成例



水酸化ナトリウム水溶液の添加量と pH の関係図
 ———— : 1 回目の中和曲線、 - - - - - : 2 回目の中和曲線、 : 3 回目の中和曲線

【実験3】

問 10. マグネタイトおよびゲーサイトの磁性および色が加熱でどのように変化したか記述せよ。

	加熱前の磁性の有無	加熱後の磁性の有無	加熱前の色	加熱後の色
マグネタイト	あり	なし (ありでも可)	黒	赤 (黒でも可)
ゲーサイト	なし	なし	黄	赤

問 11. ヘマタイトと炭素を混合して加熱するとヘマタイトの磁性および色がどのように変化したか記述せよ。

磁性の変化の解答例

ヘマタイトは元々磁石に引き寄せられなかったが、グラファイトと混合して加熱すると磁石に引き寄せられるようになった。

色の変化の解答例

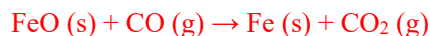
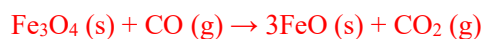
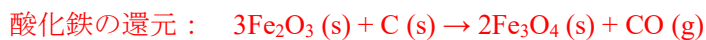
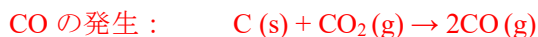
加熱前のヘマタイトは赤色であったが、グラファイトと混合して加熱すると黒色に変化した。

解説

これらの変化は、反強磁性体のヘマタイト微粒子から、強磁性体の金属鉄微粒子に変化したことに起因する。

問 12. 手順 (5) では、十分に加熱され反応が十分に進んだとき、ヘマタイトはマグネタイト、FeO (ウスタイト)、金属鉄へと段階的に還元されると考えられる。この反応は製鉄の基礎となる反応である。ヘマタイトから金属鉄に段階的に還元される際の化学反応式をすべて記述せよ。

解答例



問題 13 (1) 図 10 にヘマタイトの鉄イオンの配列の一部分を示す。図 9a と同じ方向からの投影図であり、枠線は単位格子の約 $1/3$ の領域を示している。鉄イオン間には酸化物イオンが存在するが、簡単のため省略し、鉄イオンのスピンの方向の一部を矢印で示している。矢印を示したイオン同士には交換相互作用が働きスピンは平行となっている。ヘマタイトが反強磁性体であることを考慮して、解答用紙の図に残りの鉄イオンのスピンの向きを矢印で示せ。

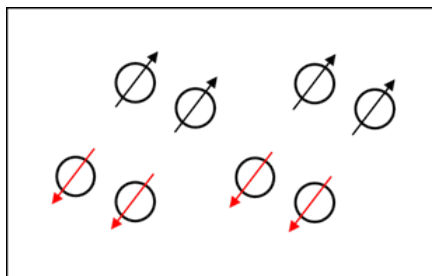


図 10 ヘマタイトの鉄イオンの配列の一部分

問題 13 (2) 図 11 にマグネタイトの鉄イオンの配列の一部分を示す。図 9b とほぼ同じ方向からの投影図であり、枠線は単位格子とほぼ同じサイズである。鉄イオン間の酸化物イオンは省略した。A サイトの Fe^{3+} のスピンの向きが図のようになっているとする。解答用紙の図に残りの鉄イオンのスピンの向きを矢印で示せ。

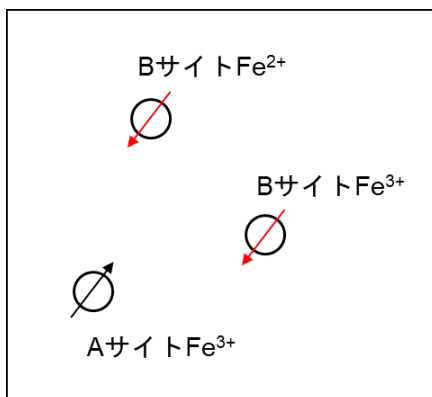


図 11 マグネタイトの鉄イオンの配列の一部分

2023年8月29日(火)実施 化学グランプリ 2023 二次選考 解答例と解説

問題 13 (3) 鉄イオンの価電子は 5 つの 3d 軌道に配置されており、Fe³⁺ ではそれぞれの軌道にスピンを平行にして電子が一つずつ配置されている。マグネタイト (Fe₃O₄) 1 単位あたりの 3d 電子の合計数、また、そのうち自発磁化をもたらす 3d 電子の数を答えよ。また、式 (2) を用いてマグネタイトの磁気モーメント (単位: μ_B) を計算せよ。

3d 電子の合計数

16 個

解説

Fe の原子番号は 26 で電子配置は [Ar] 4s² 3d⁶ であるため、Fe²⁺ と Fe³⁺ の電子配置はそれぞれ [Ar] 3d⁶ と [Ar] 3d⁵ になる。Fe₃O₄ には Fe²⁺ が 1 つと Fe³⁺ が 2 つと含まれるため、3d 電子の数は合計で 16 個となる。

自発磁化をもたらす 3d 電子の数

4 個

解説

Fe²⁺ は 3d 電子が 6 個あるため、5 つの軌道のうち 1 つにはスピン対が形成され、不対電子は 4 個になる。問題 13(2) から、自発磁化をもたらす 3d 電子は Fe²⁺ の不対電子であるため、答えは 4 個である。

マグネタイトの磁気モーメント (単位: μ_B)

$2\sqrt{6}$ (4.90)

解説

式 (2) から以下のように計算できる。

$$\mu_B \sqrt{n(n+2)} = \mu_B \sqrt{4(4+2)} = 2\sqrt{6}\mu_B$$

問題 13 (4) マグネタイトの B サイトの Fe²⁺ をその他の遷移金属イオンに置換した酸化物磁性体のことをフェライトという。ニッケルフェライト (NiFe₂O₄) の磁気モーメント (単位: μ_B) を計算せよ。

$2\sqrt{2}$ (2.83)

解説

Ni の原子番号は 28 で電子配置は [Ar] 4s² 3d⁸ であるため、Ni²⁺ の電子配置は [Ar] 3d⁸ である。3d 電子が 8 つあるため、5 つの軌道のうち 3 つにはスピン対が形成され、自発磁化をもたらす不対電子は 2 個になる。磁気モーメントは式 (2) から以下のように計算できる。

$$\mu_B \sqrt{n(n+2)} = \mu_B \sqrt{2(2+2)} = 2\sqrt{2}\mu_B$$