

V 次の問題 1, 2 に答えよ. 解答はそれぞれ所定の用紙に書け.

問題 1 以下の問 1 ~ 4 に答えよ.

- 問 1 塩化ナトリウム(NaCl)型, セン亜鉛鉱(ZnS)型および塩化セシウム(CsCl)型の結晶構造を図示し, 陽イオンと陰イオンの半径比とこれらの 3 種類の構造との関係を論ぜよ.
- 問 2 結晶の格子エネルギーはマーデルング定数を用いた計算式により求めることができる. NaCl を例としてマーデルング定数を説明せよ.
- 問 3 計算によって求めた格子エネルギーと比較するために, ボルン-ハーバーサイクルを用いて実験的に格子エネルギーを見積ることができる. この方法を説明せよ.
- 問 4 種々の金属が水中でイオン化する傾向をイオン化傾向という. 上述の結晶の場合に考えた様なプロセスを参考にして, イオン化傾向とはどのような過程を含んでいると考えればよいかを述べよ. その際, Zn と Cu とを例にして示せ. また, Zn のイオン化傾向が Cu のそれより大きいのは, 主としてどの項に依存すると推測できるか, その理由と共に述べよ.

問題 2 5 種類の鉄の化合物, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-phenanthroline), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, について, 以下の問 1 ~ 5 に答えよ.

- 問 1 加水分解により, 水溶液が強い酸性を示すものはどれか. その化合物の水溶液の吸収スペクトル (加水分解していない状態) を測定したい. どのような工夫が必要か.
- 問 2 水溶液が濃い赤色 ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示す化合物はどれか. 大きなモル吸光係数を示す理由 (発色原因) を考察せよ.
- 問 3 もっとも大きな磁化率を示す化合物はどれか. その化合物は, 1 分子当たり何個の対電子をもつか.
- 問 4 水溶液を混合するとターンプルブルーなどと呼ばれる濃青色の化合物を生じる二つの化合物がある. その二つの化合物とは何か. また, 濃青色を示す原因は何か.
- 問 5 単核カルボニル鉄(0)錯体 ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) が 5 配位構造である理由を, 単核カルボニルニッケル(0)錯体 ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$) の構造と比較して説明せよ.