

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 次の問 1～4 に答えよ。

問 1 AgBr の結晶は岩塩型構造をもつ。AgBr の単位格子を図で示せ。なお、図中 Ag と Br がわかるようにせよ。

問 2 AgBr の単位格子中に Ag, Br はそれぞれ何個ずつ含まれているか。

問 3 AgF, AgCl は AgBr と同様に岩塩型構造をとるが、室温の AgI は閃亜鉛鉱型をとる。その理由として考えられることを述べよ。

参考データ：イオン半径と電気陰性度の値を以下に示す(イオン半径の単位は pm; 括弧内の値は配位数を示す)。

イオン半径：Ag⁺(6) = 129, F⁻(6) = 119, Cl⁻(6) = 167, Br⁻(6) = 182, I⁻(6) = 206.

電気陰性度：Ag = 1.93, F = 3.98, Cl = 3.16, Br = 2.96, I = 2.66

問 4 イオン性結晶の格子エネルギーを求める方法には、陽イオンと陰イオンのクーロン力による寄与と核間の反発力の寄与からなるとして計算から求める方法と、Born-Haber サイクルを利用して実験的に求める方法とがある。前者の方法により求めた格子エンタルピーを $\Delta_L H^{\text{calc}}$ 、後者の方法により求めた格子エンタルピーを $\Delta_L H^{\text{exp}}$ とする。Ag のハロゲン化物と Na のハロゲン化物について、 $\Delta_L H^{\text{calc}}$ および $\Delta_L H^{\text{exp}}$ の値を下の表に示した。この表を見て、以下の(a)～(d)の問いに答えよ。なお、下表中の化合物はすべて岩塩型構造をとっている。

- (a) 計算から求める方法について説明せよ。
 (b) 表中の $(\Delta_L H^{\text{exp}} - \Delta_L H^{\text{calc}})$ の値を、同じ陰イオンをもつ化合物で比較すると、常に、Ag 塩の値の方が Na 塩の値よりも大きくなっている。この理由として考えられることを述べよ。
 (c) Ag⁺のイオン半径と Na⁺のイオン半径はどちらが大きいと考えられるか。表のデータより判断して、理由を付して答えよ。
 (d) Born-Haber サイクルにより AgBr の生成エンタルピーはいくらと見積ることができるか。見積る方法を説明した上で、値を求めよ。必要なら、以下の値を使用せよ。

Ag の第一イオン化エネルギー：731 kJ mol⁻¹； Ag の電子親和力：126 kJ mol⁻¹

Br の第一イオン化エネルギー：1140 kJ mol⁻¹； Br の電子親和力：325 kJ mol⁻¹

臭素分子の解離エンタルピー：193 kJ mol⁻¹；臭素(液体)の蒸発エンタルピー：31 kJ mol⁻¹

銀(固体)の昇華エンタルピー：254 kJ mol⁻¹

岩塩型構造を有するいくつかの化合物の格子エンタルピーの計算値と実験値との比較

(単位：kJ mol⁻¹)

	$\Delta_L H^{\text{calc}}$	$\Delta_L H^{\text{exp}}$	$\Delta_L H^{\text{exp}} - \Delta_L H^{\text{calc}}$
AgF	920	953	33
AgCl	832	903	71
AgBr	815	895	80
NaF	904	919	15
NaCl	757	778	21
NaBr	720	741	21

問題2 1,10-phenanthroline (phen) は可視部に吸収帯がなく無色である。しかし、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は濃赤色 ($\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$, $\epsilon = 11100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) であり、この吸収帯は鉄の比色分析に用いられる。phen は銅(I)とも可視部に強い吸収を示す錯体 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ ($\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$, $\epsilon = 7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を形成する。しかし、微量に共存する鉄(II)が発色して妨害するため、phen は銅の比色試薬としては実用的ではない。

次の問1～5に答えよ (鉄は原子番号26で8族元素、銅は原子番号29で11族元素である)。

- 問1 可視領域で見られる $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の強い吸収帯は、その強度から d-d 吸収帯ではないと予想される。phen が鉄(II)以外にも銅(I)やクロム(0)などの低原子価金属錯体で同様の吸収帯を示すことを参考にして発色の原因を示せ。
- 問2 6配位八面体型の鉄(II)錯体がつりうる2種類の電子配置 (高スピン型, 低スピン型) を図示せよ。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は、いずれの電子配置と考えられるか ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は反磁性)。
- 問3 銅(I)化合物は、無色のものが多い。d軌道の電子配置と関連してその理由を述べよ。
- 問4 4配位の錯体の構造としては、四面体と平面四角形が考えられる。一般に、銅(I)錯体はいずれの構造をとりやすいかを理由とともに記せ。
- 問5 鉄(II)とは発色せず銅(I)の比色試薬として適当であることが見いだされたものにネオクプロイン (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) がある。ネオクプロインが鉄(II)の妨害を受けずに銅の比色試薬となり得るのはなぜか。

