

[無機・分析化学標準]

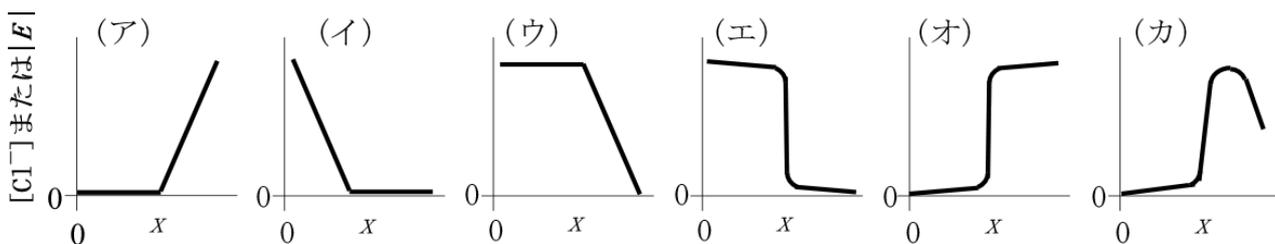
(1) AgCl は水に対する溶解度積が $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]=1.6 \times 10^{-19} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6}$ (25°C) の難溶性塩である。 AgCl の溶解度を求める方法に関する以下の設問に答えよ。ただし、溶液を混合した場合に混合後の体積は混合前の体積の和となるとし、また活量は濃度で近似できるものとする。

(a) $|\text{Ag}|\text{Ag}^+$ (溶液(i)) $||$ Ag^+ (溶液(ii)) $|\text{Ag}|$ の濃淡電池を作り、起電力 E を測定しながら溶液(i)の側に約 0.01 mol dm^{-3} の Cl^- を含む溶液(iii)を滴下する。滴定を始める前は溶液(i)(ii)中の $[\text{Ag}^+]$ は等しく、 0.01 mol dm^{-3} とする。溶液(ii)の $[\text{Cl}^-]$ を溶液(iii)の滴下量 x に対してプロットするとどのようになるか、最も近いものを下図のグラフ(ア)~(カ)から選び、理由を3行程度で説明せよ。
ただし、 $[\text{AgCl}_n]^{(n-1)-}$ ($n \geq 2$) の影響は無視する。

(b) 問 (a) において、溶液(i), (ii)中の $[\text{Ag}^+]$ をそれぞれ y, z とする。気体定数を R , ファラデー定数を F , 温度を T として起電力 E を y, z, R, F, T を用いて表せ。

(c) 起電力 E の絶対値を溶液(iii)の滴下量 x に対してプロットするとどのようになるか、最も近いものを下図のグラフ (ア) ~ (カ) から選び、理由を3行程度で説明せよ。

(d) 上記の実験によって AgCl の溶解度積を求めるにはどうすればよいか。ただし、滴定前の溶液 (iii)中の $[\text{Cl}^-]$ は正確にはわかっていないものとする。測定誤差が少なくなるように考慮を行った上で、5行程度で説明せよ。



(2) ハロゲン化銀の性質に関する下記の設問に答えよ。

(e) AgCl , AgBr は岩塩型構造をとるが、 AgI は格子定数 0.6473 nm の閃亜鉛鉱構造 (ZnS 構造) をとり、氷 (氷 I_h , 格子定数 0.45135 nm の六方格子を安定面とする六方晶) と AgI 結晶のある面について、対称性と原子間隔の周期性があるため、氷の安定性を高めることができ、人工降雨に使われる。 AgI の結晶構造を

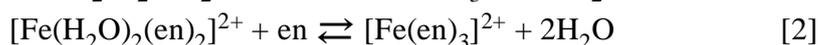
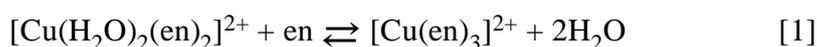
図示し、氷の安定面と対称性が同じで原子間隔の周期性に近い面の指数を答えよ。

(f) AgI は高圧下では岩塩型構造に変化する。このことを踏まえ、なぜ AgI のみが岩塩型構造ではなく閃亜鉛鉱構造になるかを下記の用語のうち3つを用いて定性的に説明せよ。数値を示す必要はない。

用語： イオン性、イオン半径の差、共有結合性、静電エネルギー。

(g) ハロゲン化銀は銀塩写真に用いられる。写真を得るためには、光化学反応と引き続く現像過程によりハロゲン化銀から生じる銀を残し、未反応のハロゲン化銀を溶かす必要がある（写真の定着）。このためにチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) が用いられる。どのような反応により難溶性のハロゲン化銀が溶けるのか簡潔に答え、溶液中で銀がどのような化学種として存在しているか図示せよ。

(3) 錯体の配位子の置換に関する下記の設問に答えよ。

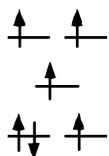


(ただし、en = ethylenediamine, $H_2NCH_2CH_2NH_2$)

上記の反応の平衡定数は、[1]がおよそ $10^0 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ 、[2]がおよそ $10^2 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ であり、平衡[1]が平衡[2]に比べて左に偏っていることがわかる。ただし、 $[Fe(H_2O)_2(en)_2]^{2+}$ 、 $[Fe(en)_3]^{2+}$ の Fe はいずれも高スピン状態にあるものとする。

(h) $[Cu(en)_3]^{2+}$ 、 $[Fe(en)_3]^{2+}$ の Cu, Fe について 3d 電子の配位子場分裂と電子配置をそれぞれ、例にならって図示せよ。ただし、どちらの錯体も配位子場は正八面体と同じ対称性を持つと近似すること。

例.



(i) 平衡[1]が平衡[2]に比べて左に偏っている理由は、主に $[Cu(H_2O)_2(en)_2]^{2+}$ の幾何構造に由来する相対的な安定化に起因する。この理由を錯体の幾何構造と電子配置に触れながら5行程度で説明せよ。必要があれば図を使ってもよく、図は行数に含めない。