

(1) dブロック遷移金属錯体について以下の問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 酢酸銅(II)水和物 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は通常、銅原子間に弱い相互作用を有する二量体構造として存在する。その構造を描け。
- (b) Zeise 塩 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は白金にエチレンが結合した安定な黄色錯体である。白金-エチレン間の結合について 100 字程度で説明せよ。その際、結合に寄与する軌道の位相がはっきりと分かるように図示せよ。ただし、図は文字数には含めない。
- (c) 鉄イオンの分析に用いられる $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ (phen: フェナントロリン) は赤色を呈し、可視吸収スペクトルにおいて 508 nm に吸収極大をもつ (モル吸光係数 $\epsilon = 11,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。この吸収は錯体内のどのような軌道間の遷移に基づくものか、50 字程度で説明せよ。

(2) 図1は酸性水溶液における鉄の電極電位図 (Latimer 図) である。数字は標準電極電位 E° を示す。以下の問(d)~(g)に答えよ。必要があれば, Faraday 定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 自然対数と常用対数の変換式 $\ln x \approx 2.30 \times \log_{10} x$ を用いよ。

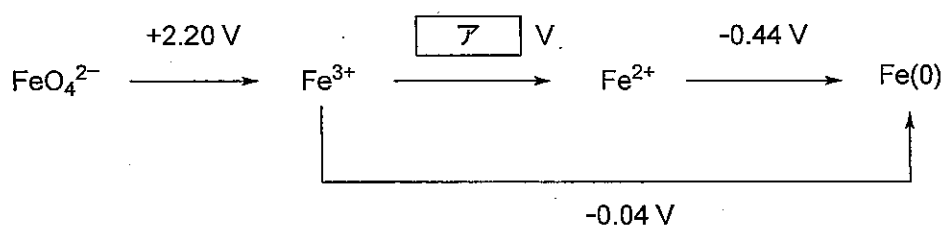


図1 酸性水溶液における鉄の電極電位図

- (d) 空欄アの標準電極電位を答えよ。答えに至るまでの過程も示せ。
- (e) Latimer 図をもとに酸性水溶液における鉄の Frost 図 (横軸に鉄の酸化数 n , 縦軸に nE° をプロットした図) を描け。作図の際は, 次ページの図2を答案用紙に写してその中にプロットすること。
- (f) $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+}$ という不均化反応は自発的に進行するかを Frost 図に基づき, 50 字程度で説明せよ。
- (g) 酸性条件下で FeO_4^{2-} が Fe^{3+} に還元される反応の電極電位は pH によって大きく変化する。pH が 1 だけ大きくなると電位はどれだけ変化するか。温度は $T = 300 \text{ K}$, FeO_4^{2-} と Fe^{3+} の濃度は一定とし, 式を誘導し答えよ。ただし, 計算値は有効数字 2 桁で答えよ。

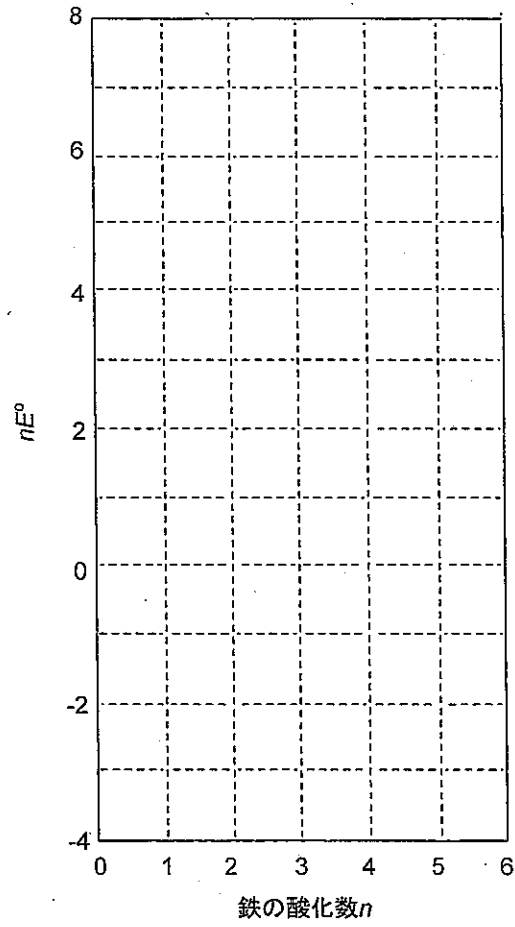


図 2 Frost 図