

[無機・分析化学基礎]

(1) 硫黄フッ化物には、硫黄とフッ素の化学量論比が異なる多くの種類がある。とりわけ六フッ化硫黄は反応不活性な気体で、高圧電気系用の絶縁ガスなどに用いられている。硫黄フッ化物に関する以下の問(a), (b)に答えよ。

- (a) 四フッ化硫黄 ( $\text{SF}_4$ ) および六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) のそれぞれの立体構造について VSEPR モデル (原子価殻電子対反発モデル) をもとに考察して図示し、その構造が属する点群は何かを答えよ。
- (b) 四フッ化硫黄は、フッ化セシウムと反応すると、硫黄を含む多原子陰イオンの溶液を与え、三フッ化ホウ素と反応すると硫黄を含む多原子陽イオンの溶液を与える。それぞれの化学反応式を記せ。

(2) 遷移金属の性質に関する以下の問(c), (d)に答えよ。

- (c) 下記の図 1 は、第 4 周期遷移金属 8 種 (Ti — Cu) の酸性条件下での Frost 図 (電位-酸化状態図) を順不同に示したものである。各図 (ア) — (ク) に合致する金属を、それぞれ元素記号で答えよ。

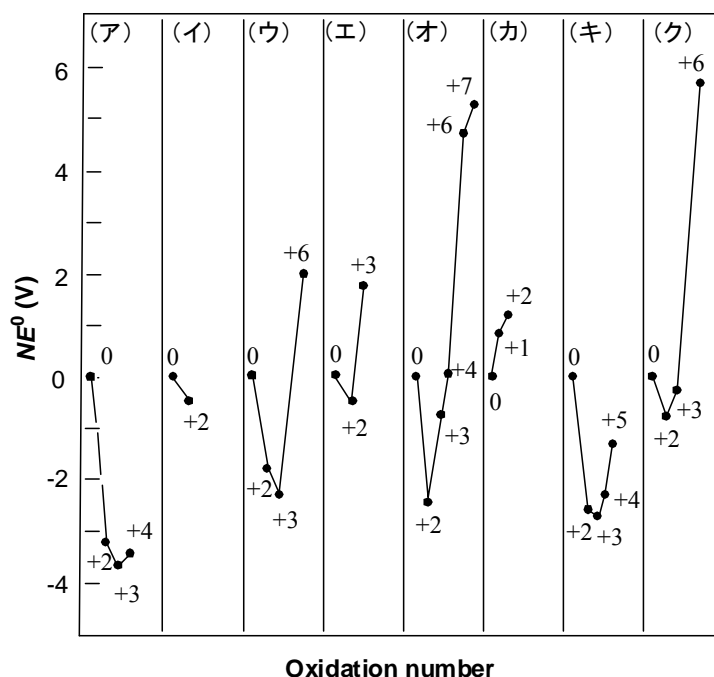
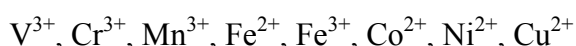


図 1. 遷移金属元素の Frost 図 (酸性溶液)

- (d) 下記の金属イオン種の八面体形錯体において、可能なスピン状態が 2 種存在する d 電子配置を取りうるものを挙げよ。また、それらのイオン種については、2 種のスピン状態の対電子数がそれぞれいくつかを答えよ。



(3) 酸化還元滴定についての次の問(e), (f)に答えよ。

- (e) 溶液中の酸化体(Ox), 還元体(Red)の濃度と電位(E)の関係を示す Nernst の式は、1 電子移動の場合、298 K では次のように表される。

$$E = E^0 + 0.059 \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

ここで  $E^0$  は酸化還元対 Ox/Red の標準電極電位 (vs. SHE (標準水素電極)) である。今、0.1 M 鉄(II)イオンの溶液 10 mL を 0.05 M セリウム(IV)イオン溶液で滴定しながら溶液の電位を測定する実験を考える。

セリウム(IV)溶液を  $x$  mL 滴下したとき、溶液の電位  $E$  を  $x$  に対してプロットした図がどのようになるかを示せ (下記の図 2 を答案用紙に写して、その中にプロットすること。厳密でなくて良いが、曲線の形状や変曲点の位置に注意して描くこと)。

ただし、 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V vs. SHE}$ ,  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.71 \text{ V vs. SHE}$  である。

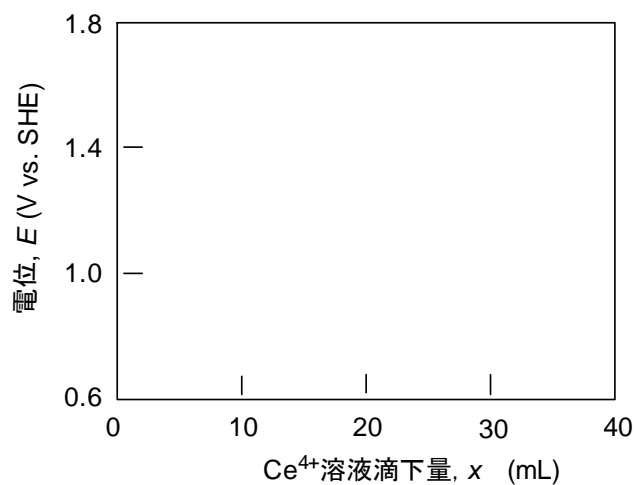


図 2. 酸化還元滴定曲線

- (f) 当量点では  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$  となる。このときの  $\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$  の値 (有効数字 2 桁) を求めよ。