

[無機・分析化学基礎]

以下の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の用語(a)～(e)のうち三つ選択し、それぞれを簡潔に説明せよ。必要があれば説明に図を用いてもよい。

- (a) ランタノイド収縮
- (b) 理論段数
- (c) 共通イオン効果
- (d) 無機ベンゼン (ボラジン)
- (e) ハプト数

(2) 炭素とケイ素は14族元素であり、最外殻電子数はともに4である。ケイ素化合物の分子構造は炭素化合物の分子構造と異なる点がある。以下の問(f)～(i)に答えよ。必要があれば説明に図を用いてもよい。

- (f) 二酸化ケイ素(SiO_2)は標準状態で安定な固体の化合物である。二酸化ケイ素におけるケイ素と酸素間の結合に着目し、構造の特徴を簡潔に説明せよ。
- (g) ケイ素は六フッ化ケイ酸イオン($[\text{SiF}_6]^{2-}$)のような6配位化合物を形成する。六フッ化ケイ酸イオンの分子構造を描け。
- (h) なぜ炭素化合物と異なりケイ素は上記のような6配位構造を形成できるのか。その理由を簡潔に説明せよ。
- (i) トリメチルアミン($\text{N}(\text{CH}_3)_3$)とトリシリルアミン($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)は分子構造が全く異なる。構造の違い並びにその理由について簡潔に説明せよ。

(3) 電位差滴定法に関する以下の問(j), (k)に答えよ。

- (j) 電位差滴定を行う実験装置の概略図を示し、電位差滴定の原理について簡潔に説明せよ。
- (k) 300 K で Fe^{2+} を MnO_4^- で電位差滴定する。当量点での起電力 E (V) に関する式を E°_{Fe} (V), E°_{Mn} (V), F (C mol^{-1}), R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), pH を用いて表せ。答えに至るまでの計算過程も示せ。ただし、 E°_{Fe} , E°_{Mn} はそれぞれ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ の標準酸化還元電位、 F はファラデー定数、 R は気体定数である。必要があれば $\log_e x \approx 2.3 \times \log_{10} x$ の関係式を用いよ。

[Inorganic and Analytical Chemistry: Basic]

Answer the following problems (1) through (3).

(1) Choose **three terms** from the following (a)–(e), and explain them briefly. If necessary, figures can be used for your explanation.

- (a) lanthanoid contraction
- (b) theoretical plate number
- (c) common ion effect
- (d) inorganic benzene (borazine)
- (e) hapticity

(2) Carbon and silicon are group 14 elements in the same periodic group and have four valence electrons. The molecular structures of silicon compounds are often different from those of carbon compounds. Answer the problems (f)–(i). If necessary, figures can be used for your explanation.

- (f) The stable compound of silicon and oxygen under standard conditions is solid silicon dioxide (SiO_2). Considering the bonding between silicon and oxygen, explain the characteristics of the structure briefly.
- (g) Silicon forms six-coordinated compounds such as hexafluorosilicate ion ($[\text{SiF}_6]^{2-}$). Draw the molecular structure of hexafluorosilicate ion.
- (h) Briefly explain why silicon can form six-coordinated structures unlike carbon compounds.
- (i) The molecular structure of trisilylamine ($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$) is different from that of trimethylamine ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$). Briefly explain the difference in the molecular structures and the reason for the difference.

(3) Answer the problems (j) and (k) concerned with potentiometric titration.

- (j) Explain potentiometric titration briefly by illustrating the schematic view of the equipment.
- (k) Potentiometric titration of Fe^{2+} is performed using MnO_4^- at 300 K. Express electromotive force E (V) at titration end point in terms of E°_{Fe} (V), E°_{Mn} (V), F (C mol^{-1}), R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), and pH, where E°_{Fe} and E°_{Mn} are standard oxidation-reduction potentials of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, F is the Faraday constant, and R is the gas constant. Show the calculation process. If necessary, the relational expression of $\log_e x \approx 2.3 \times \log_{10} x$ can be used.