

以下の問(1)～(5)に答えよ。

(1) 錯体 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ には二つの異性体が存在する(ここでは α , β とする)。この錯体はシュウ酸との反応で α 型は $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ を形成し、 β 型は $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ を形成する。

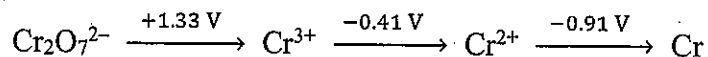
(a) α 型と β 型の構造式の違いがわかるように記せ。

(b) 溶液中の $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ と $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ を区別するためには、どのような分光学的方法を用いるか。理由とともに100字程度で答えよ。

(2) 次の分子の点群を答えよ。分子構造は原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルに基づいて予測せよ。

(c) CH_2FCl (d) CF_3Cl

(3) 酸性溶液中のCrのLatimer diagramを以下に記す。



(e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の半反応式を記せ。

(f) Cr^{3+} からCrへの還元電位を求めよ。

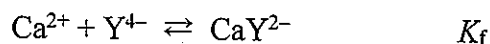
(4) EDTA (EDTA: ethylenediaminetetraacetic acid)を H_4Y とする。水溶液中の錯体 $[\text{CdY}]^{2-}$ について、 Cd^{2+} に配位する元素とその個数を答えよ。

(5) Ca^{2+} のEDTA滴定に関する以下の問(g)～(j)に答えよ。なお、濃度の単位 mol/L をMとする。

10.0 mMの Ca^{2+} を含む水溶液 50 mLを、10.0 mMのEDTA溶液で滴定するときの滴定曲線を考える。次の4段階の酸解離反応の解離定数を K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} とする。



また、 Ca^{2+} -EDTA錯形成反応の生成定数を K_f とする。



(g) EDTA溶液のpHが10.0の時、溶液中に存在する Y^{4-} のモル分率を求めよ。

(h) 溶液中に存在する Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} のモル分率を縦軸に、pH 4.0～pH 14.0を横軸にとって図で示せ。

- (i) pH 10.0 における Ca^{2+} -EDTA 錯形成反応の条件付き生成定数 K_f' を $1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ とする. Ca^{2+} 水溶液の pH が 10.0 の条件で EDTA 滴定を行う時, 溶液中に存在する遊離 Ca^{2+} の濃度を以下の(I)~(III)の場合について求めよ.
- (I) EDTA 25 mL 滴下した時
 - (II) 当量点
 - (III) EDTA 60 mL 滴下した時
- (j) EDTA 滴定による Ca^{2+} の定量分析は, 酸性溶液条件で行うことが難しい. その理由を 200 字程度で答えよ. 必要であれば図を用いてもよい. ただし, 図は字数に含めない.

[Inorganic and Analytical Chemistry: Basic]

Answer the following problems (1) through (5).

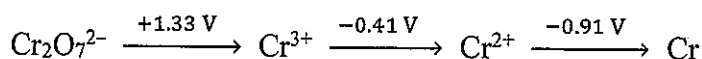
- (1) A complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ exists in two isomeric forms (named as α and β). The α -form reacts with oxalic acid to form $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ whereas the β -form gives $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$.

- (a) Give the structural formulas of α - and β -forms.
(b) What kind of physical methods can be used to differentiate between $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ in a solution? Explain the reason in approximately 50 words.

- (2) Answer the point group of the following molecules. Presume molecular structures based on the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) rule.

- (c) CH_2FCl (d) CF_3Cl

- (3) The Latimer diagram of Cr in an acidic solution is shown below.



- (e) Describe the half reaction equation of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.
(f) Provide the skip step reduction potential for the Cr^{3+} to Cr change.

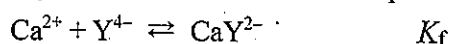
- (4) EDTA (EDTA: ethylenediaminetetraacetic acid) is described as H_4Y . Regarding the $[\text{CdY}]^{2-}$ complex, specify the atoms that coordinate with Cd^{2+} and the number of such atoms.

- (5) Answer the following questions (g) through (j) regarding the EDTA titration of Ca^{2+} . The unit of concentration M stands for mol/L.

Consider a titration curve when 50 mL of an aqueous solution containing 10.0 mM Ca^{2+} is titrated with a 10.0 mM EDTA solution. The dissociation constants for the following four steps of H_4Y are defined as K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} and K_{a4} .



The stability constant of Ca^{2+} -EDTA complex formation reaction is defined as K_f .



- (g) When the pH of the EDTA solution is 10.0, find the mole fraction of Y^{4-} present in the solution.

- (h) Draw a diagram showing the mole fraction of Y^{4-} , HY^{3-} , and H_2Y^{2-} present in the solution on the vertical axis, with plotting pH 4.0 to pH 14.0 on the horizontal axis.
- (i) The conditional stability constant K_f' of the Ca^{2+} -EDTA complex at pH 10.0 is set to $1.25 \times 10^{10} M^{-1}$. When titrating EDTA under the condition that the pH of the Ca^{2+} aqueous solution is 10.0, determine the concentration of free Ca^{2+} present in the solution for the following cases (I) to (III).
- (I) Titrated with 25 mL EDTA
 - (II) Equivalence point
 - (III) Titrated with 60 mL EDTA
- (j) Quantitative analysis of Ca^{2+} by EDTA titration is difficult to perform under acidic solution conditions. Explain the reason in approximately 100 words. Diagrams may be used if necessary. The words used in the diagrams are not counted towards the word limit.