

問題 1 2. 酸化還元反応

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$ の系は分析化学でよく用いられる酸化還元系である。なぜならば、それらの電気化学的平衡は錯体を作ったり pH を変えたりすることによって移動させることができるからである。（訳者注：この問題に必要な数値は下の表にある）

a) 半反応式 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の標準酸化還元電位 E°_3 を計算せよ。

1 mol/dm³ 塩酸中での $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系の標準酸化還元電位は 0.710 V である。（訳者注：問 a で求めた値と異なることに注意せよ。標準酸化還元電位は本来その定義から、問 a で求めた値を指す。0.710 V という値は、問題の条件において鉄(III)、鉄(II)それぞれの全濃度が 1 mol/dm³ のときの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系の酸化還元電位を指すものと思われる。）

b) 錯体 $[\text{FeCl}]^{2+}$ の安定度定数を推定せよ。

Fe^{3+} と Fe^{2+} はともに CN^- イオンと極めて安定な錯体を作る。

c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の全安定度定数の比を計算せよ。

d) H_3AsO_4 と $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ を化学量論比で水に溶かした。もし pH = 2.00 に保った場合、平衡時の $[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{H}_3\text{AsO}_3]$ の比はいくらか。

e) 水溶液中で、次に示す平衡濃度をとることは可能か。もし可能なら、その時の水溶液の pH を計算せよ。

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{H}_3\text{AsO}_3] = [\text{I}_3^-] = [\text{I}^-] = 0.100 \text{ mol/dm}^3.$$

Fe^{2+}/Fe	$E^{\circ}_1 = -0.440 \text{ V}$
Fe^{3+}/Fe	$E^{\circ}_2 = -0.036 \text{ V}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^{\circ}_4 = +0.356 \text{ V}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$	$E^{\circ}_5 = +0.560 \text{ V}$
$\text{I}_3^-/3\text{I}^-$	$E^{\circ}_6 = +0.540 \text{ V}$