

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 を変えることによって変え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  $E^\circ_3$  を計算せよ。ただし、 $1 \text{ mol/dm}^3$  HCl 中での  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の系の標準酸化還元電位は  $0.710 \text{ V}$  である。
- b) 錯体  $[\text{FeCl}]^{2+}$  の安定度定数を推定せよ。ただし、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  はともに  $\text{CN}^-$  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)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  と  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  は水に化学量論的に溶ける。もし  $\text{pH} = 2.00$  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。

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

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$E^\circ_1 = -0.440 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	$E^\circ_2 = -0.036 \text{ V}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$E^\circ_4 = +0.356 \text{ V}$
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3$	$E^\circ_5 = +0.560 \text{ V}$
$\text{I}_2/2 \text{ I}^-$	$E^\circ_6 = +0.540 \text{ V}$