

以下の文章を読んで、後に続く問いに答えよ。なお、溶液中のイオンを示す場合は、イオン式を用いること。

A 君たちは、先生の指導で、次のような実験をした。まず、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の結晶を水に溶かすと、淡青色の溶液になった。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  結晶の水溶液も、同じ色をしていた。これらの溶液に、① アンモニア水を加えると、いずれも濃青色になった。② 硫酸を加えたときには、色の変化はなかった。ところが、③ 濃塩酸を加えるといずれも黄色に変化し、それらの黄色溶液を水で薄めると、元の淡青色に戻った。

A 君「アンモニア水を加えると濃い青色になることは、教科書にあったね。」

B さん「でも、濃塩酸を加えると黄色になるなんて、教科書になかったわ。」

先生「アンモニア水を加えたときと濃塩酸を加えたときとで、溶液中で似た変化が起こると考えてみたらどうかな。ただし、生じるものが異なるだろうから、色が違っていてもおかしくないのじゃないか。硫酸を加えたときに色が変わらなかったことも、参考になるよ。」

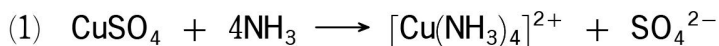
B さん「濃塩酸を加えて黄色になった溶液を水で薄めると、淡い青色に戻ったことは不思議です。」

A 君「水を追加したことで、溶けているものの濃度が変わったからかなあ。」

B さん「でも、アンモニア水を加えて濃い青色になった溶液を水で薄めても、淡い青色には戻らなかったの。どうしてかしら。」

- (1) アンモニア水を加えたときに、水溶液の色が淡青色から濃青色に変わったのはなぜか。化学反応式を示して説明せよ。
- (2) 濃塩酸を加えたときに色が変化し、硫酸を加えたときには色は変化しなかった。このことから、塩酸・硫酸に含まれる陽イオン・陰イオンそれぞれが色の変化に関与したかどうかを推定し、君の考えを述べよ。
- (3) 濃塩酸を加えたときに起こった反応を推定し、その化学反応式を書け。
- (4) 濃塩酸を加えて黄色になった溶液は水で薄めると淡青色に戻ったが、アンモニアを加えて濃青色になった溶液は、水で薄めても淡青色に戻らなかった。この違いの原因について、君の考えを述べよ。

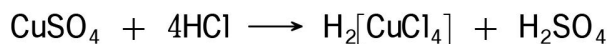
## 解答



銅(II)イオンに対して、水分子の代わりにアンモニア分子が配位結合して、テトラアンミン銅(II)イオンという錯イオンを形成したから。

(2) 塩酸、硫酸に共通に存在する陽イオン  $\text{H}^+$  が色の変化に関与しているならば、塩酸、硫酸ともに色が変わるはず。しかし、塩酸を加えたときだけ色の変化が起こったので、陰イオン  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  のうち、 $\text{Cl}^-$  が色の変化に関与していると推定できる。

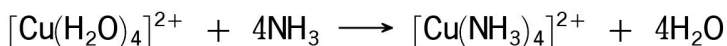
(3) 銅(II)イオンに対して、水分子の代わりに塩化物イオンが配位結合して、テトラクロロ銅(II)酸イオンという錯イオンを形成した。



(4)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  よりも  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  の方が錯イオンとしての安定度が大きいので、黄色の  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  を水でうすめると、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{H}_2\text{O}$  との配位子の交換が起こり、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  を生じて淡青色に戻る。しかし、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  よりも  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の方が錯イオンとしての安定度が大きいので、濃青色の  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を水でうすめても、 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の配位子の交換は起こらず、濃青色の  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  のままである。

## 解説

(1) 水中では、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  として存在するから、過剰に  $\text{NH}_3$  水を加えると、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  との間で配位子交換が起こったと考えられる。



(3)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

(4)  $[\text{CuCl}_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{Cl}^-$