

Back to 1990: 銅塩の水溶液

この問題は 1990 年にパリで開催された第 22 回 IChO から再録したものである。本問題は準備問題ではないが、前回フランスで行われた IChO の回想としてここに掲載する。

水和した Cu^{2+} イオンの酸性度と水酸化物の沈殿について

$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の硝酸銅(II)水溶液を考える。水溶液の pH は 4.65 である。

1. 水和した Cu^{2+} イオンの共役塩基形成の反応式を書きなさい。
2. 対応する酸塩基対の $\text{p}K_{\text{a}}$ を計算しなさい。
3. 水酸化銅(II) の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1 \cdot 10^{-20}$ である。この溶液中で $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が沈殿しているときの pH を計算しなさい。水和した Cu^{2+} イオンの共役塩基の存在量が無視できるほど小さいことを示し、計算結果を正当化しなさい。

銅(I)イオンの不均化反応

Cu^+ イオンは 2 つの酸化還元対に関与する

- 酸化還元対(1): $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$ 標準電極電位 $E_1^\circ = 0.52 \text{ V}$
- 酸化還元対(2): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}^+(\text{aq})$ 標準電極電位 $E_2^\circ = 0.16 \text{ V}$

4. $\text{Cu}(\text{I})$ イオンの不均化反応の反応式を書き、平衡定数を計算しなさい。
5. $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の $\text{Cu}(\text{I})$ イオンを 1.0 L の水に溶解したとき得られる水溶液に含まれる化学種の濃度を mol L^{-1} で計算しなさい。
6. Cu^+ 以外に水溶液中で不均化する化学種を 2 つ挙げ、その不均化反応の反応式を書きなさい。不均化が観察される実験条件を描写しなさい。

$1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の銅(II) イオン溶液における酸化銅(I) Cu_2O の安定性を検討する。酸化銅(I) の溶解度積は次の通りである。: $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}$

7. Cu_2O が安定になる pH を計算しなさい。
8. Cu_2O の沈殿を観察するための単純な実験方法を調べなさい。

$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$ イオンを含む錯体生成

9. 錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の解離定数は $K_{\text{D1}} = 1 \cdot 10^{-11}$ である。酸化還元対 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$ の標準電極電位 E_3° を計算しなさい。
10. 酸化還元対 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq})$ の標準電極電位は $E_4^\circ = -0.02 \text{ V}$ である。錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の解離定数 K_{D2} を計算しなさい。
11. 次の反応の標準電極電位 E_5° を推定しなさい。
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$$
12. 陽イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の不均化は起こるか? はい、またはいいえで答えなさい。