実験　化学平衡

アンモニア水の電離

①　$NH_3 + H_2O \underset{(\leftarrow)}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-$

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

NH_3 と　NH_4Cl の混合水溶液は、緩衝溶液である。

②　$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

③　$NH_3 + H_2O \underset{(\leftarrow)}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-$

$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$

④　$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$

・上記の平衡の移動については、加水分解反応は無視できる。
加水分解で、平衡を移動させるだけの濃度変化はない。

・NH_4^+ と Cl^- や　Na^+ と Cl^- とで イオン対やクラスタを作っている
と考えられるが、NH_4^+ と Cl^- でのイオン対の形成が、実験で判断できるほど
平衡の移動に影響をもたらすものではない。

・NH_4^+ や CH_3COO^- の加水分解においては、平衡は大きく左に傾いている。

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$

加水分解によって生じる NH_3 や CH_3COOH の量はわずかである。

アンモニウムイオンの反応

ⓐ　$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$

ⓑ　$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$

（　$NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+$　）

H_2O と OH^- （［OH^-］は、ある程度の大きさが必要） が共存していると、
NH_4^+ は、 ⓐの反応をする。ⓑ の反応をすれば、引き続き中和反応ということに
なるが……。そのようには、ならない。

つまり、アルカリ性の水溶液では NH_4^+ の加水分解は無視できる。

【参考】

Al^{3+} は、NH_3 と OH^- が共存していると、OH^- と結びつく（錯体をつくる）。
Al^{3+} は、アルミン酸イオンになりアンミン錯体をつくらない。
金属イオンの反応も錯体や平衡を理解すると『なぜか？』を理解できる。
（ルイスの酸・塩基、錯体平衡、溶解度積……など）

例）　塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加えたときの化学反応式

$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$

式の組み立て

$AlCl_3 \longrightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$

$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow$　……　㋐

$+ \quad 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow 3NH_4^+ + 3OH^-$

$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$

㋐について　Al^{3+}　ルイス酸　（空きのある軌道をもつ金属イオン）

OH^-　ルイス塩基（非共有電子対をもつ配位子）

㋐はルイスの酸・塩基反応である。

$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$

アンモニア水を過剰に加えたとしても［OH^-］は、それほど大きくならず、またNH_3と錯イオンを形成するわけでもないから、生成した$Al(OH)_3$ ↓は沈殿のままである。

過剰の水酸化ナトリウム水溶液の場合は［OH^-］が、大きくなり［$Al(OH)_4]^-$テトラヒドロキソアルミン酸イオンをつくり、再溶解する。

$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow [Al(OH)_4]^- + Na^+$

$[Al(H_2O)_3(OH)_3] \downarrow$

$[Al(OH)_3(H_2O)(H_2O)_2]^{3+} + Na^+ + OH^- \xrightarrow{H^+} [Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + Na^+ + H_2O$

6配位

$[Al(OH)_4]^-$

4配位の方に平衡が片寄っている。

テトラヒドロキソアルミン酸イオンは4配位である。

Al^{3+}と OH^- の反応

$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow$

NaOH aq
NH_3 aq

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

$[Al(H_2O)_3(H_2O)_3]^{3+} + 3OH^- \xrightarrow{3H^+} [Al(H_2O)_3(OH)_3] \downarrow + 3H_2O$

ブレンステッドの酸・塩基反応（中和反応）と考えてよい。

CrO_4^{2-} と $Cr_2O_7^{2-}$

$2CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + OH^-$

クロム酸イオン　黄色　　**ニクロム酸イオン**　赤橙色

塩酸を加えたとき

$2CrO_4^{2-} + H^+ \underset{(\rightarrow)}{\rightleftarrows} Cr_2O_7^{2-} + OH^-$

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

より正確な表し方

$2CrO_4^{2-} + H^+ \underset{(\rightarrow)}{\rightleftarrows} Cr_2O_7^{2-} + OH^-$

$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

水酸化ナトリウムを加えたとき

$2CrO_4^{2-} + H^+ \underset{(\leftarrow)}{\rightleftarrows} Cr_2O_7^{2-} + OH^-$

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

より正確な表し方

$$2\,CrO_4^{2-} + H^+ \underset{(\leftarrow)}{\rightleftarrows} Cr_2O_7^{2-} + OH^-$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

平衡の移動と液性を混同しないこと

○ 二クロム酸カリウム（$K_2Cr_2O_7$）水溶液の液性は、加水分解により弱酸性である。

$$\underset{\text{橙色}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{黄色}}{2\,CrO_4^{2-}} + 2H^+$$

平衡は左に大きく傾いているから、色は橙色である。
塩基を加えると、黄色になる。

○ クロム酸カリウム（K_2CrO_4）水溶液の液性は、加水分解により弱塩基性である。

$$\underset{\text{黄色}}{2\,CrO_4^{2-}} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{橙色}}{Cr_2O_7^{2-}} + 2OH^-$$

平衡は左に大きく傾いているから、色は黄色である。
酸を加えると、橙色になる。

NO_2 と N_2O_4

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 13.1\ KCal$$

$$\therefore\ \underset{\substack{\text{四酸化二窒素}\\ \text{無色}}}{N_2O_4} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{二酸化窒素}\\ \text{褐色}}}{2NO_2} - 13.1\ KCal$$

$$\boxed{N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - 13.1\ KCal}$$

・加圧（圧縮）すると、平衡は（　左　）に移動する。……色は（　薄く　）なる。
・減圧すると、平衡は（　右　）に移動する。……色は（　濃く　）なる。
・加熱すると、平衡は（　右　）に移動する。……色は（　濃く　）なる。
・冷却すると、平衡は（　左　）に移動する。……色は（　薄く　）なる。

はじめの状態➡圧縮➡体積が小さくなる➡濃度が大になる ➡ 平衡が移動する
（圧力が大になる）

はじめの色（基準の色合い） —圧縮→ 色が濃くなる → 色が薄くなる

○ゴム管を連結するのはなぜか？

・圧力の影響を取り除くため。条件を一つにするため。
つまり、圧力を同じにして、温度だけの変化による平衡の移動を考える。

圧力変化の原因
- ・加熱による気体の膨張でもたらされる圧力変化
  （体積一定ならば、容器内部の圧力は増す。）
- ・平衡の移動による圧力変化

資料　http://candy.zapto.org/yisiguro/
http://yyy1496.web.fc2.com/