

28 可逆変化と化学平衡

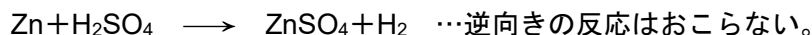
年 組 番号 () 氏名 ()

1. 可逆反応と不可逆反応

化学反応には、一方だけに進行する反応と、逆向きにも進行する反応がある。

(¹) : 一方向だけに進行する反応。

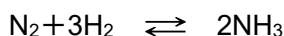
(例) 亜鉛 Zn に希硫酸 H_2SO_4 を加えると、水素 H_2 が発生する反応。



(²) : 逆向きにもおこる反応。 $\rightleftharpoons$ を用いて示される。

(例) 窒素 N_2 と水素を高温に保つと、アンモニア NH_3 を生じる反応。

この反応は、同時に逆向きにもおこり、アンモニアを高温に保つと分解する。



可逆反応において、右向きを(³)、左向きを(⁴)という。

2. 化学平衡

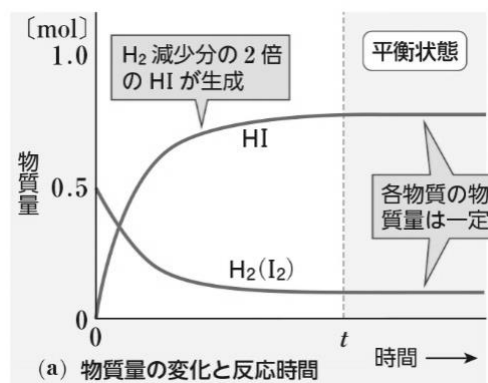
化学反応は、反応物と生成物が混在した状態で、見かけ上停止する場合がある。

(例) 水素 H_2 0.50 mol とヨウ素 I_2 0.50 mol を密閉容器に入れて高温に保つと、ヨウ化水素 HI が生成する。

この反応は可逆反応であり、生成した HI の一部は、分解して H_2 と I_2 を生じる。反応式は次のように表される。



長時間放置すると、 H_2 、 I_2 、HI の物質量の割合は一定の状態を保たれるようになる。



正反応の反応速度 $= v_1$ 、正反応の反応速度定数 $= k_1$

とすると、 v_1 は物質の濃度を用いて次のように表される。

$$v_1 = (\text{⁶})$$

逆反応の反応速度 $= v_2$ 、逆反応の反応速度定数 $= k_2$

とすると、 v_2 は物質の濃度を用いて次のように表される。

$$v_2 = (\text{⁷})$$

反応が進むと

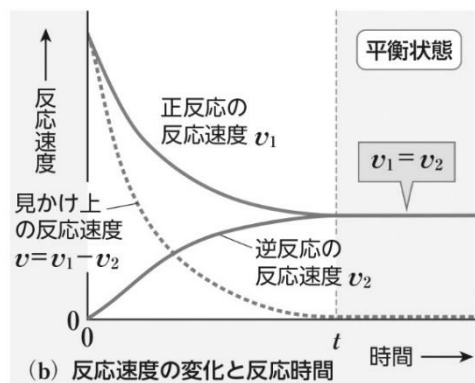
・ $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ が減少 $\Rightarrow v_1$ は徐々に(⁸)なる。

・ $[\text{HI}]$ は増加 $\Rightarrow v_2$ は徐々に(⁹)なる。

見かけ上の反応速度は、 v_1 、 v_2 を用いると $v = (\text{¹⁰})$ で表されるが、反応が十分に進むと

$v_1 = v_2$ となり、 $v = 0$ となる。

(¹¹) の状態(平衡状態)：反応が停止しているように見える状態。

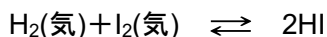


29 平衡定数

年 組 番号 () 氏名 ()

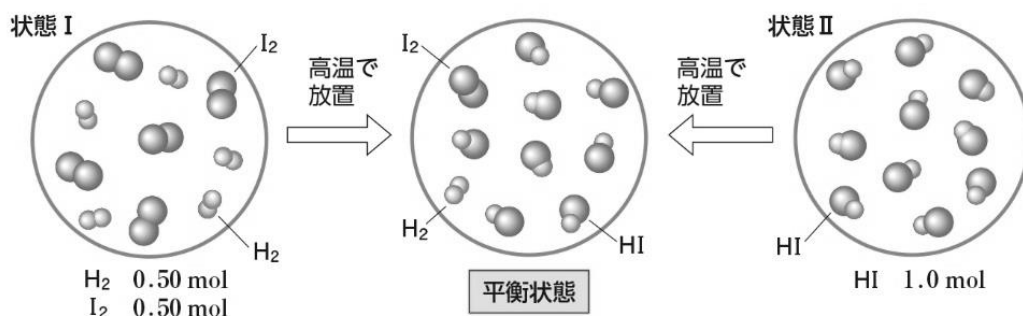
1. 化学平衡の法則と平衡定数

一定の体積の容器に水素 H_2 、ヨウ素 I_2 を 0.50 mol ずつ入れ、高温で放置すると、次式で表される平衡状態に達する。



状態Ⅰ：一定体積の容器に水素 H_2 、ヨウ素 I_2 を 0.50 mol ずつ入れた状態。

状態Ⅱ：状態Ⅰと同体積の容器にヨウ化水素 HI のみを 1.0 mol 入れた状態。



状態Ⅰ、Ⅱをそれぞれ高温で放置すると、同じ平衡状態に達する。

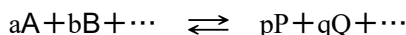
一定体積の容器に、 H_2 、 I_2 、 HI をいろいろな割合(実験 1～4)で入れ、700 K に保って平衡状態の濃度を調べると、下の表のようになる。

実験	初めの濃度 [$\times 10^{-3}$ mol/L]			平衡状態の濃度 [$\times 10^{-3}$ mol/L]			$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	
1	10.67	10.76	0	2.24	2.33	16.86	54.5
2	10.67	11.96	0	1.83	3.12	17.68	54.7
3	8.67	4.84	5.32	4.56	0.73	13.55	55.2
4	0	0	10.69	1.14	1.14	8.41	54.4

このとき、実験 1～4 での $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の値を計算すると、ほぼ同じになることがわかる。

①化学平衡の法則

物質 A, B, …が反応して、物質 P, Q, …が生成する可逆反応は、次のように表される。



この可逆反応が、ある温度で平衡状態にあるとき次式の関係が成り立つ。

(¹) (質量作用の法則)

$$\frac{(\text{²}) \cdots}{(\text{³}) \cdots} = K \quad \leftarrow (\text{⁴}) (\text{一定})$$

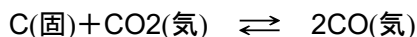
K は、各反応に固有の値であり、温度に応じて決まった値をとる。

②固体と気体，溶液が共存する場合

平衡定数は，気体や溶液の濃度だけで表され，固体は含まれない。

⇒固体の量を変化させても(°)に影響を与えないため。

(例) 高温のコークス C に二酸化炭素 CO₂ を加えると一酸化炭素 CO を生じる反応



この反応の平衡定数は，気体の濃度のみを用いて，次式で表される。

$$\text{平衡定数} : K = \frac{(\text{°})}{(\text{°})} [\text{mol/L}]$$

③平衡定数の求め方

(例) 体積 10 L の密閉容器に四酸化二窒素 N₂O₄ 1.20 mol を入れ，温度を 313 K に保つと，0.20 mol の N₂O₄ が反応して二酸化窒素 NO₂ が 0.40 mol 生じる反応

	N ₂ O ₄ (気)	⇌	2NO ₂ (気)	
はじめ	1.20		0	[mol]
平衡時	(°)		0.40	[mol]

温度 313 K における平衡定数 K は，気体の濃度を用いて，次式で表される。

$$K = \left(\frac{\text{°}}{\text{°}} \right)$$

各物質の濃度の値を代入すると，温度 313 K における平衡定数 K は次のように求められる。

$$K = \frac{\frac{0.40 \text{ mol}}{10 \text{ L}}}{\left(\frac{\text{°}}{\text{°}} \right)} = (\text{°}) \text{ mol/L}$$

(例題 1) 平衡定数

体積 5.0 L の容器に，水素とヨウ素をそれぞれ 2.50 mol ずつ入れて密閉し，ある一定温度に保つと平衡状態に達し，ヨウ化水素が 3.80 mol 生成した。この温度における平衡定数 K はいくらか。

(解)

各物質の物質量は，平衡時には次のように変化した。

	H ₂ (気)	+	I ₂ (気)	⇌	2HI (気)	
はじめ [mol]	2.50		2.50		0	
変化量 [mol]	-1.90		-1.90	(¹²		)
平衡時 [mol]	0.60		0.60	(¹³		)

このとき，平衡定数 K は気体の濃度を用いて次のように表される。

$$K = \left(\frac{\text{°}}{\text{°}} \right)$$

各物質の濃度の値を代入すると、平衡定数 K は次のように求められる。

$$K = \frac{\left(\frac{15}{5.0 \text{ L}} \right)^2}{\frac{0.60 \text{ mol}}{5.0 \text{ L}} \times \frac{0.60 \text{ mol}}{5.0 \text{ L}}} = (^{16})$$

(答) (^{17})

2_4_3

学習日： 年 月 日

30 平衡移動

年 組 番号 () 氏名 ()

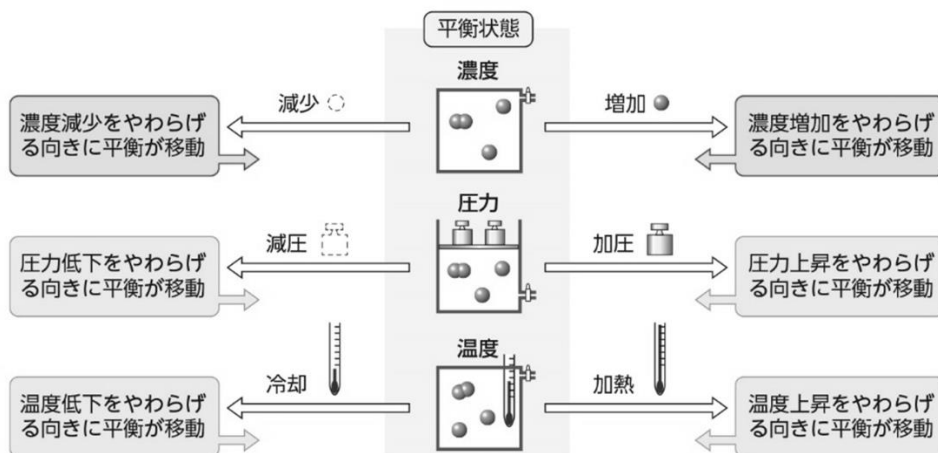
1. ルシャトリエの原理

化学反応が平衡状態にあるとき、成分の濃度や圧力、温度などの条件を変化させると、その影響によって平衡状態が一時的にくずれるが、正反応または逆反応が進んで、新しい平衡状態に達する。

(¹) : ある平衡状態が別の平衡状態に移ること。

(²) (平衡移動の原理)

化学平衡は、濃度、圧力、温度などを変化させると、その影響をやわらげる向きに移動し、新しい平衡状態になる。



2. 濃度変化と平衡移動

可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度を変化させると、その影響をやわらげる向きに(³)する。

- 物質の濃度を増加させる。⇒ その物質の濃度が(⁴)する向きに平衡移動する。
- 物質の濃度を減少させる。⇒ その物質の濃度が(⁵)する向きに平衡移動する。

(例) $\text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{気})$

- H_2 を加えて濃度を増加させる。⇒ H_2 の濃度が(⁶)する右向きに平衡移動する。
- I_2 を取り除いて濃度を減少させる。⇒ I_2 の濃度を増加させる(⁷)向きに平衡移動する。

①濃度変化による平衡移動と平衡定数

(例) $\text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{気})$ が平衡状態にあるときの平衡定数 K

平衡定数 K は、各物質の濃度を用いて次のように表される。

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

・ H_2 を加えて濃度を増加させる。⇒ 加えた直後は $[\text{H}_2]$ が大きくなり、

一時的に $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} < K$ となる。

しかし、一定温度では平衡定数 K が変化しない。

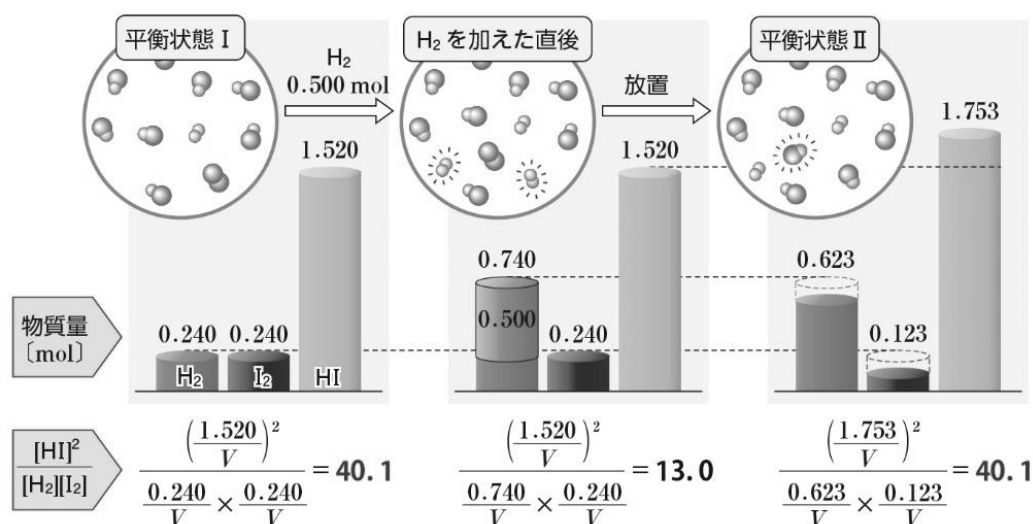
したがって、

・ 分母の $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ ⇒ (9) なる。

・ 分子の $[\text{HI}]$ ⇒ (10) なる。

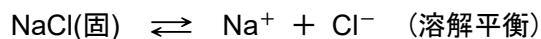
再び $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$ となるところで、別の平衡状態に達する。

すなわち、 H_2 を (11) 向きに平衡が移動したといえる。



②共通イオン効果

(例) 塩化ナトリウムの飽和水溶液が、塩化ナトリウムの結晶と共存しているとき。



これに塩化水素 HCl を通じると、塩化ナトリウムの結晶が析出する。

⇒ 塩化水素が水に溶けて (12) すると、塩化物イオン Cl^- の濃度が (13) なり、ルシャトリエの原理にしたがって、塩化物イオンの濃度が (14) する方向に平衡移動するため。

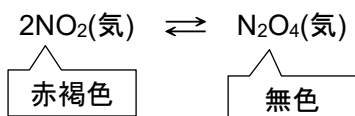
(15) : ある電解質の水溶液に、別の電解質を加えたとき、もとの水溶液中に存在したイオンと同じイオン(共通イオン)が加わると、それが減少する向きに平衡が移動して、別の平衡状態に達する平衡移動。

3. 圧力変化と平衡移動

気体が関係する可逆反応が平衡状態にあるとき、圧力を変化させると、その影響をやわらげる向きに平衡移動する。

- ・混合気体の圧力を増加させる。⇒ 圧力を⁽¹⁶⁾)させる向き(気体分子の総数が⁽¹⁷⁾)する向き)に平衡移動する。
- ・混合気体の圧力を低くする。⇒ 圧力を⁽¹⁸⁾)させる向き(気体分子の総数が⁽¹⁹⁾)増加する向き)に平衡移動する。

(例) 二酸化窒素 NO_2 を注射器にとり、室温に保つと、四酸化二窒素 N_2O_4 が生じ、次式の平衡状態に達する。



- ・加圧する。
⇒加圧直後は、⁽²⁰⁾)が減少して NO_2 の濃度が大きくなり、赤褐色が⁽²¹⁾)なる。
しかし、ただちに分子数が⁽²¹⁾)する向きに移動し、 NO_2 が⁽²²⁾)するため、赤褐色が少し⁽²³⁾)なる。
- ・圧力を低くする。
⇒低くした直後は、体積が増加して NO_2 の濃度が⁽²³⁾)なり、赤褐色が⁽²⁴⁾)なる。しかし、ただちに分子数が⁽²⁵⁾)する向きに移動し、 NO_2 が⁽²⁶⁾)するため、赤褐色が少し⁽²⁷⁾)なる。

<反応の前後で気体分子の総数に増減がない反応>

(例) $\text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{気})$

このような反応では、圧力を変化させても⁽²⁷⁾)はおこらない。

①圧力変化による平衡移動と平衡定数

(例) $2\text{NO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{気})$ が平衡状態にあるときの平衡定数 K

平衡定数 K は各物質の濃度を用いて次のように表される。

$$K = \left(\text{ }^{(28)} \right)$$

- ・体積を半分にする。
⇒直後は、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と $[\text{NO}_2]$ はともに⁽²⁹⁾)倍になる。

$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$ の値はこの温度における平衡定数 K の $\frac{1}{2}$ 倍になる。

しかし、一定温度では平衡定数 K が変化しない。

したがって、

- ・分母の $[\text{NO}_2] \Rightarrow \text{ }^{(30)} \text{)}$ なる。
- ・分子の $[\text{N}_2\text{O}_4] \Rightarrow \text{ }^{(31)} \text{)}$ なる。

再び $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = K$ となるところで、別の平衡状態に達する。すなわち、気体分子の総数を
(³²) 向きに平衡が移動したといえる。

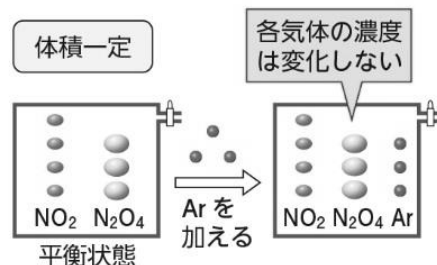
Plusα 反応に直接関係しない気体を加えた場合の平衡移動

①体積一定で Ar を加えた場合

(例) $2\text{NO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{気})$

- ・容器内の全圧 $\Rightarrow$ Ar の分だけ増加する。
- ・各気体のモル濃度 $[\text{NO}_2]$, $[\text{N}_2\text{O}_4] \Rightarrow$ 変化しない。

したがって、平衡は移動しない。

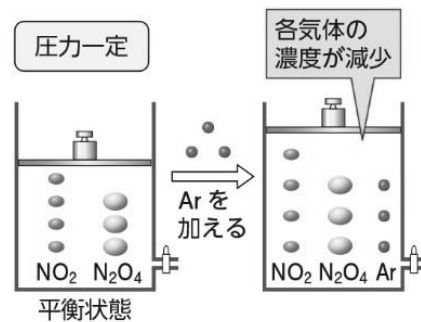


②全圧一定で Ar を加えた場合

(例) $2\text{NO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{気})$

- ・容器の体積 $\Rightarrow$ (³³) する。
- ・各気体のモル濃度 $[\text{NO}_2]$, $[\text{N}_2\text{O}_4] \Rightarrow$ (³⁴) する。
- ・各気体の分圧 p_{NO_2} , $p_{\text{N}_2\text{O}_4} \Rightarrow$ Ar の分圧の分だけ
(³⁵) する。

したがって、圧力が(³⁶) する向き(粒子数が増加する向き)に平衡が移動する。

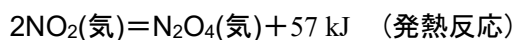


4. 温度変化と平衡移動

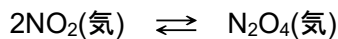
可逆反応が平衡状態にあるとき、温度を変化させると、その影響をやわらげる向きに平衡移動する。

- ・加熱して温度を高くする。 $\Rightarrow$ (³⁷) 熱を伴う向きに平衡移動する。
- ・冷却して温度を低くする。 $\Rightarrow$ (³⁸) 熱を伴う向きに平衡移動する。

(例) 二酸化窒素 NO_2 から四酸化二窒素 N_2O_4 が生じる反応



この反応は可逆反応である。



赤褐色

無色

- ・冷却する。

$\Rightarrow$ (³⁹) 反応の向きに平衡移動する。 NO_2 が (⁴⁰) して赤褐色が
(⁴¹) なることから確かめられる。

- ・加熱する。

$\Rightarrow$ (⁴²) 反応の向きに平衡移動する。 NO_2 が (⁴³) して赤褐色が (⁴⁴)
なることから確かめられる。

①温度変化による平衡移動と平衡定数

(例) $2\text{NO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{気})$ が平衡状態にあるときの平衡定数 K

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

また、正反応の熱化学方程式は次のように表される。

(⁴⁵) + 57 kJ (発熱反応)

温度を上昇させると、平衡定数 K は小さくなる。

したがって、

・分母の $[\text{NO}_2] \Rightarrow$ (⁴⁶) なる。

・分子の $[\text{N}_2\text{O}_4] \Rightarrow$ (⁴⁷) なる。

平衡が左向きに移動していることがわかる。

発熱反応では、温度を高くするほど、平衡定数は小さくなり、平衡は(⁴⁸) 反応の向きに移動する。

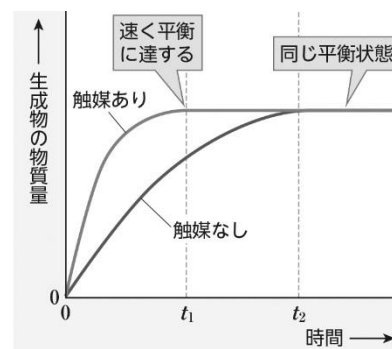
温度	平衡定数 K
273K	1.5×10^3
323K	3.3×10
373K	2.3

温度を変える操作	発熱反応		吸熱反応	
	平衡定数	平衡移動	平衡定数	平衡移動
加熱	小さくなる	吸熱方向	大きくなる	吸熱方向
冷却	大きくなる	発熱方向	小さくなる	発熱方向

5. 触媒と化学平衡

触媒は、可逆反応の正反応と逆反応のどちらの活性化エネルギーも低下させる。

このため、正反応と逆反応の(⁴⁹) はどちらも大きくなり、速やかに平衡状態に到達させる。触媒がある場合は、平衡に達する時間が(⁵⁰) なるが、平衡状態は、触媒のない場合と同じ状態であり、平衡定数 K も変化しない。すなわち、触媒は平衡を移動させない。



重要 p153 整理 平衡移動のまとめ しっかりと頭に入れておくこと！