化学平衡 01 化学平衡とその法則

A. 可逆反応と不可逆反応

プロパンガスを完全燃焼させると,二酸化炭素と水が生じます。

しかし、生じた物質が反応してもとのプロパンに戻ることはありません。

このように、ある方向にのみ進む(逆戻りしない)反応を不可逆反応といいます。

一方、水素とヨウ素を高温下で混合すると、ヨウ化水素ができます。

また、ヨウ化水素を高温下で放置すると、分解して水素とヨウ素が生じます。

つまり、ある方向の反応とその逆向きの反応が同時に起こるわけです。

このような反応を可逆反応といいます。

可逆反応のある方向の反応を正の方向の反応、すなわち正反応と決めると、

その逆向きの反応は逆反応と呼ばれます。

このため可逆反応の反応式は、→と←の2つの矢印を用いて表すことになります。

$$H_2 + I_2 \xrightarrow{\overline{E} \overline{D} \overline{C}} 2HI$$

ほとんどの反応は可逆反応で、たとえば、メタンの燃焼も本当は可逆反応で、

 $CH_4 + 2O_2 \neq CO_2 + 2H_2O$ と表されます。

しかし、逆反応 $CH_4 + 2O_2 \leftarrow CO_2 + 2H_2O$ は正反応 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ に比べ無視できるほど起こりにくいので、逆反応を問題としない限り、

通常は、CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O と表します。

B. 化学平衡

可逆反応においては、正反応と逆反応が同時に進行するので、

ある条件で, 見かけ上, 反応が止まってしまいます。

つまり、反応物の量も生成物の量も変化しなくなります。

このように化学反応の速さがつり合った状態を化学平衡の状態といいます。

実際に、反応が停止しているのではありません。

正反応も逆反応も絶えず進行していますが、両反応の速さが同じになっています。

正反応が進んでいる ⇒ 正反応の速さ > 逆反応の速さ

化学平衡の状態 ⇒ 正反応の速さ = 逆反応の速さ

逆反応が進んでいる ⇒ 正反応の速さ < 逆反応の速さ

補足:定常状態は一定の状態と平衡状態はつり合った状態

Bの状態量(質量、物質量、体積、エネルギー、密度、濃度、圧力、温度など)のどれかに注目したとき、その値が一定に保たれているならば「B はその量について定常状態にある」といいます。 たとえば、酵素反応 $E+S \rightleftarrows ES \to E+P$ (E: 酵素、S: 基質、ES: 酵素基質複合体、P: 生成物)において、ES の濃度が一定ならば ES は定常状態にあるといいます。

 $A \supseteq B$ において、 $A \ge B$ のある状態量に注目したとき、それが一定に保たれているならば $A \ge B$ はその量についてつり合った状態、すなわち平衡状態にあるといいます。

C. 化学平衡の法則と平衡定数

可逆反応 $H_2 + I_2$ **2**HI が,ある温度の下で,平衡状態になったとします。 このとき「正反応の速さ=逆反応の速さ」となっているので, 各物質のモル濃度を $[H_2]$ $[I_3]$ [HI], 正反応の速度定数を k_1 , 逆反応のそれを k_2 とすると,

$$k_1[\mathbf{H}_2][\mathbf{I}_2] = k_{-1}[\mathbf{H}\mathbf{I}]^2$$
または $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\mathbf{H}\mathbf{I}]^2}{[\mathbf{H}_2][\mathbf{I}_2]}$ の関係が成り立ちます。

この関係を化学平衡の法則または質量作用の法則といい,

$$K_{\mathrm{C}} = \frac{k_{\mathrm{I}}}{k_{-\mathrm{I}}}$$
 とおき, $K_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathrm{HI}\right]^2}{\left[\mathrm{H}_2\right]\left[\mathrm{I}_2\right]}$ と表したとき, K_{C} を平衡定数といいます。

平衡定数は、温度が一定ならば各物質のモル濃度によらず一定の値を示します。 一般化すると、

可逆反応 $aA + bB + cC + \cdots$ $xX + yY + zZ + \cdots$ の平衡定数 K_C は、

$$\begin{split} K_{\mathbf{C}} &= \frac{\left[\mathbf{X}\right]^{x} \left[\mathbf{Y}\right]^{y} \left[\mathbf{Z}\right]^{z} \cdots \frac{\left[\text{mol/L}\right]^{x+y+z+\cdots}}{\left[\text{mol/L}\right]^{a+b+c+\cdots}} \\ &= \frac{\left[\mathbf{X}\right]^{x} \left[\mathbf{Y}\right]^{y} \left[\mathbf{Z}\right]^{z} \cdots }{\left[\mathbf{A}\right]^{a} \left[\mathbf{B}\right]^{b} \left[\mathbf{C}\right]^{c} \cdots } \left[\text{mol/L}\right]^{(x+y+z+\cdots)-(a+b+c+\cdots)} \end{split}$$

となります。

 $K_{\rm C}$ の値は温度が一定ならば変化しません。

圧平衡定数

体積一定の容器中における気体分子の可逆反応

$$aA + bB + cC + \cdots \rightleftharpoons xX + yY + zZ + \cdots$$

の場合、各気体の分圧はそのモル濃度に比例しますから、

各気体の分圧を p_A , p_B , … とし、平衡定数を K_P とすると、

$$K_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathbf{X}\right]^x \left[\mathbf{Y}\right]^y \left[\mathbf{Z}\right]^z \cdots}{\left[\mathbf{A}\right]^a \left[\mathbf{B}\right]^b \left[\mathbf{C}\right]^c \cdots} \left[\mathrm{mol/L}\right]^{(x+y+z+\cdots) - (a+b+c+\cdots)} \updownarrow \emptyset \ ,$$

$$K_{\mathrm{P}} = \frac{\left[p_{\mathrm{X}}\right]^{x}\left[p_{\mathrm{Y}}\right]^{y}\left[p_{\mathrm{Z}}\right]^{z}\cdots}{\left[p_{\mathrm{A}}\right]^{a}\left[p_{\mathrm{B}}\right]^{b}\left[p_{\mathrm{C}}\right]^{c}\cdots} \left[\mathrm{Pa}\right]^{(x+y+z+\cdots)-(a+b+c+\cdots)}$$
 となります。

このK_pを圧平衡定数といいます。

高校化学の部屋 92

問題

ある一定温度の下, 2.00L のフラスコに水素 2.00mol とヨウ素 2.00mol を入れて反応させたところ平衡状態に達し、その平衡定数の値は 36 であった。平衡状態における各物質のモル濃度を求めよ。

高校化学の部屋 92

解答

 $H_2: 0.25 \text{mol/L} \quad I_2: 0.25 \text{nol/L} \quad HI: 1.5 \text{mol/L}$

解説

$$H_2$$
 + I_2 \rightleftarrows 2HI 反応前のモル濃度 1.00 1.00 0 $+2x$ 悪衡時のモル濃度 $1.00-x$ 1.00 $-x$ 2 x より,

$$K_{\rm C} = \frac{[{\rm HI}]^2}{[{\rm H}_2][{\rm I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1.00 - x)(1.00 - x)} = \left(\frac{2x}{1.00 - x}\right)^2$$

$$\angle k \ge K_C = 36, \quad \frac{2x}{1.00 - x} > 0 \ \angle 9, \quad \frac{2x}{1.00 - x} = 6 \quad \therefore x = 0.75$$

ゆえに,

$$[H_2] = [I_2] = 1.00 - 0.75 = 0.25 \text{ mol/L}$$

$$[HI] = 2 \times 0.75 = 1.5 \text{ mol/L}$$

ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <a href="http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた http://www.toitemita.sakura.ne.jp/