

## 化学平衡 02 化学平衡の移動

### A. 化学平衡の移動

可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度・温度・圧力など反応の条件を変えると、反応が正逆いずれかに進んで、新しい平衡状態になります。

この現象を**化学平衡の移動**または単に**平衡移動**といいます。

ある可逆反応を考えてみましょう。

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	C
反応前	100%		100%		0%
平衡状態Ⅰ	60%		60%		40%
平衡状態Ⅱ	40%		40%		60%
平衡状態Ⅲ	70%		70%		30%

反応前の物質は A, B のみとします。

ある条件で、A と B の 40% が反応して平衡状態Ⅰに達しました。

次に条件を変えると、 $A + B \rightarrow C$  の反応すなわち右向きの反応が進んで、新しい平衡状態Ⅱに達しました。

したがって、「平衡が右に移動した」といいます。

また別の条件では、 $A + B \leftarrow C$  の反応すなわち左向きの反応が進んで、さらなる平衡状態Ⅲに達しました。

したがって、「平衡が左に移動した」といいます。

平衡の移動の向き「左」「右」は、反応式上での向きを意味しています。

### B. 平行移動の法則 (ルシャトリエの原理)

1884 年、フランスの化学者ルシャトリエは、平衡の移動に関して、次のような法則を確立しました。

#### 平衡移動の法則 (ルシャトリエの原理)

可逆反応が平衡状態にあるとき、

温度・濃度・物質質量・圧力の状態量のどれか一つに変化を与えると、

その変化をなるべく小さくする方向に平衡が移動し、新しい平衡状態になる。

つまり、

状態量の変化	反応系への外部からの操作	反応の進行方向
温度を上げる	熱を加える	吸熱の方向
温度を下げる	熱を奪う	発熱の方向
ある物質の濃度増加	その物質を加える	その濃度が減少する方向
ある物質の濃度減少	その物質を除く	その濃度が増加する方向
圧力を小さくする	体積を大きくする	総物質質量が増加する方向
圧力を大きくする	体積を小さくする	総物質質量が減少する方向

ということですが、

平衡定数の点から見ると、これら状態量を変えた瞬間、平衡状態が破れます。

つまり、 $aA + bB + cC + \dots \rightleftharpoons xX + yY + zZ + \dots$ において、

$$K_C \neq \frac{[X]^x [Y]^y [Z]^z \dots [\text{mol/L}]^{(x+y+z+\dots)-(a+b+c+\dots)}}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}$$

となります。

よって、

$$K_C = \frac{[X]^x [Y]^y [Z]^z \dots [\text{mol/L}]^{(x+y+z+\dots)-(a+b+c+\dots)}}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}$$

また、平衡定数は温度だけで決まりますから、

温度以外の状態量を変えた場合は、もとの平衡定数に戻る向きに平衡が移動します。

### 例題

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の平衡は、次の条件により、どのように移動するか。

ただし、 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 92\text{kJ}$ とする。

1. 温度を上げる。
2. 水素を加える。
3. 加圧する。
4. 全圧を一定に保ったままアルゴンを加える。
5. 体積を一定に保ったままアルゴンを加える。

### 解答と解説

1. 吸熱方向に反応が進みます。  
よって、平衡は左へ移動します。
2. 水素が減少する方向に反応が進みます。  
よって、平衡は右へ移動します。
3. 圧力を下げる向き、すなわち総物質量が減少する向きに反応が進みます。  
よって、平衡は右へ移動します。  
または、加圧すると体積が小さくなりますから、総物質の濃度が増加します。  
したがって、総物質量が減少する向きに反応が進みます。  
よって、平衡は右へ移動します。
4. アルゴンを加えて全圧を一定に保つには容器の体積を大きくする必要があります。  
すると、反応系の物質の総濃度が減少します。  
よって、平衡は左へ移動します。
5. 反応系の物質の総濃度は変化しません。  
よって、平衡の移動が起こりません。

## 補足

### ハーバー・ボッシュ法

例題の反応はアンモニアの工業的な合成法で、より効率的にアンモニアを合成するためにさまざまな工夫がなされています。化学平衡の立場から考えると、平衡をできるだけ右へ移動させればよいわけですから、低温度・高圧条件が望ましいですネ。しかし、反応の速さを考慮すると、低温では反応速度が小さく合成に時間を要します。また、加えられる圧力にも、反応器の耐久性から、その限界があります。ドイツのハーバーとボッシュは、化学平衡と反応速度の両面を考慮し、最もアンモニアの収率を上げる条件を見い出しました。これがかの有名なアンモニアの工業的製法ハーバー・ボッシュ法です。

### 条件

温度：400～500℃

圧力：200～500 atm

触媒：Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に少量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混ぜたもの（反応速度低下問題はこれで解決）

実際の合成では、ルシャトリエの原理を利用して、次々に窒素と水素を反応系に補給するとともに、生成した気体のアンモニアは冷却により液化し反応系から取り除いています。

## 確認問題

次の可逆反応が平衡状態にあるとき、a～dのような条件を変えると、平衡はどのように移動するか。

- $\text{C (黒鉛)} + \text{H}_2\text{O (気体)} \rightleftharpoons \text{CO (気体)} + \text{H}_2 \text{ (気体)} -131\text{kJ}$ 
  - 温度を上げる
  - 加圧する
  - 水素を取り除く
  - 触媒を加える
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 
  - 塩化アンモニウムを加える
  - 塩化ナトリウムを加える
  - 塩化水素を通じる
  - 加熱する

### 解答と解説

1.

- a. 吸熱方向に反応が進みます。  
よって、平衡は右へ移動します。
- b. 加圧するということは容器の体積を小さくすることです。  
黒鉛は固体ですから濃度変化は無視できますが、気体の総濃度は増加します。  
よって気体の総濃度を減少させるように平衡が移動します。  
ゆえに、平衡は左へ移動します。
- c. 水素が増加、すなわち生成する向きに反応が進みます。  
よって、平衡は右へ移動します。
- d. 触媒は反応速度を変えるだけです。  
したがって、平衡の移動は起こりません。

2.

- a.  $\text{NH}_4^+$ が増加するので、それを減らす方向に反応が進みます。  
よって、平衡は左へ移動します。
- b.  $\text{Na}^+$ も  $\text{Cl}^-$ も反応系の物質ではありません。  
よって、平衡の移動は起こりません。
- c.  $\text{OH}^-$ が、塩化水素からの  $\text{H}^+$ と反応し  $\text{H}_2\text{O}$ に変化することにより、減少します。  
よって、平衡は右へ移動します。
- d. 温度が上昇すると、 $\text{NH}_3$ が気体となって出て行くので、 $\text{NH}_3$ が減少します。  
よって、平衡は左へ移動します。

### ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <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/>