

ルシャトリエの原理と平衡の移動

ルシャトリエの原理と化学平衡定数・エネルギー保存則

温度・圧力・モル濃度は平衡定数を決める変数であり、
化学平衡状態にある系において、これらの変数のいずれか1つを変化させると、
一時的にその平衡状態が崩壊するが、
その変化を小さくする方向に平衡の移動が起こることにより平衡状態を回復する。
平衡定数は温度だけで決まるので、平衡状態を回復した時の平衡定数は、
温度変化が原因の平衡の移動の場合、変化するが、
圧力変化またはモル濃度変化が原因の場合、変化しない。
あるいは、
温度・圧力・モル濃度は系のエネルギーを決める変数であり、
エネルギーが一定となっている系に仕事またはエネルギーを与えると、
これらの変数のいずれか1つが変化し、系のエネルギーが一時的に変化する。
すると、系の平衡は、系に与えられた仕事またはエネルギーをチャラにする方向へ移動し、
もとの系のエネルギーを回復する。

つまり、

「ルシャトリエの原理とは、反応系のエネルギー保存則である。」

とも解釈できる。

まとめ

温度を変えると新しい平衡定数へ向けて平衡が移動し、
圧力または濃度を変化させるともとの平衡定数を保つべく平衡が移動する。

補足

ルシャトリエの原理は化学平衡ばかりでなく
物理平衡（たとえば気液平衡など状態平衡など）にも適用できる。

平衡移動の問題への対処法

平衡定数を決める変数（反応系の温度・圧力・モル濃度）のうち、
どの変数が変化したかに注目し、変化した変数に対してルシャトリエの原理を適用する。
たとえば、体積変化が起こっても、それをルシャトリエの原理に結びつけるのではなく、
それによる圧力変化（または濃度変化）をルシャトリエの原理に結びつける。

温度・圧力・モル濃度のうち2つが変化する場合の平衡移動

外から加えた変化により温度・圧力・濃度の3変数のうち2つが変化する場合もある。

この様な場合、

外から加えた変化により直接変化する変数に対してルシャトリエの原理を適用すればよい。

別の言い方をすると、

変数の変化が最も大きいのは、外から加えた変化の影響を直接受ける変数であるから、その変数についてルシャトリエの原理を適用せよ

ということである。

たとえば、加熱によって系の温度と圧力が上がる場合、

その変化の流れは、

「加熱」→「温度上昇」→「熱運動エネルギー増加」→「圧力上昇など種々の変化」である。

温度上昇の直接原因は加熱であり、

圧力上昇など種々の変化の直接原因は温度上昇であるから、

温度上昇が抑えられれば、他の変化も抑えられることになる。

よって、温度の上昇に対し、ルシャトリエの原理を適用すればよい。

わかりにくいときは平衡定数で考えよ

温度を変えると新しい平衡定数へ向けて平衡が移動し、

圧力または温度を変化させると平衡定数を保つべく平衡が移動する。

平衡定数はルシャトリエの原理を理論的に支えるものであるから、

わかりにくいときは、平衡定数から考えるとよい。

たとえば、 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ では、

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \times V^{a+b-(c+d)}$$

または、

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \times \left(\frac{V}{RT}\right)^{a+b-(c+d)}$$

から考えればよい。