**４節　化学平衡**

Chemical Equilibrium

**NH4Cl** の固体を加熱すると **NH3** と **HCl** に分解する。しかし，**NH3** と **HCl** は試験管の口近くで冷えて，再び反応して固体の**NH4Cl** になる。このように，一方向だけでなく逆方向にも進行する化学反応について考えてみよう。



↑塩化アンモニウムの分解と生成

**１　可逆反応と化学平衡**

**Ａ　可逆反応**

**▶可逆反応**　水素 **H2** とヨウ素 **I2** を密閉容器に入れて高温に保つと，**H2** と **I2** が反応してヨウ化水素 **HI** ができる。

**H2**＋**I2** → **2HI**  〈1〉

また，**HI** を密閉容器に入れて高温に保つと，**HI** が分解して **H2**と**I2** ができ，式〈1〉と逆向きの反応が起こる。

**2HI** → **H2**＋**I2**  〈2〉

このように，ある反応について，その逆向きの反応も起こるとき，一方を **正反応**(forward reaction) ，他方を **逆反応**(reverse reaction) という。通常は，反応式の右向きを正反応，左向きを逆反応という。正反応と逆反応の両方が起こるとき，その反応を **反応**(reversible reaction) という。可逆反応は，記号⇄を用い，次のように表す。

**H2** ＋**I2** ⇄ **2HI**  〈3〉

**▶不可逆反応**　可逆反応に対し，一方向にだけ進行する反応を **不可逆反応**(irreversible reaction) という。爆発反応や開放状態で気体が発生する反応などは，通常，不可逆反応である。

**問1**　次の反応のうち不可逆反応になると考えられるのはどれか。

⑴　 亜鉛に塩酸を加えて水素を発生させる。

⑵ 　窒素と水素を反応させてアンモニアを生成する。

**Ｂ　化学平衡**

**▶可逆反応と反応速度**　一定体積の容器に同じ物質量の水素 **H2** とヨウ素 **I2** を入れて高温に保つと，**H2** と **I2** の濃度は下の図のように時間とともにしだいに減少し，ヨウ化水素 **HI** が生成してくる。しかし，いくら長時間たっても，**H2** と **I2** が完全に **HI** に変化してしまうことはない。この反応は可逆反応であり(▶p.134式〈3〉)，生成した **HI** 分子間にも衝突が起こり，**HI** が **H2** と **I2** に分解する反応が同時に起こるからである。

**H2** ＋ **I2** ⇄ **2HI** 〈3〉

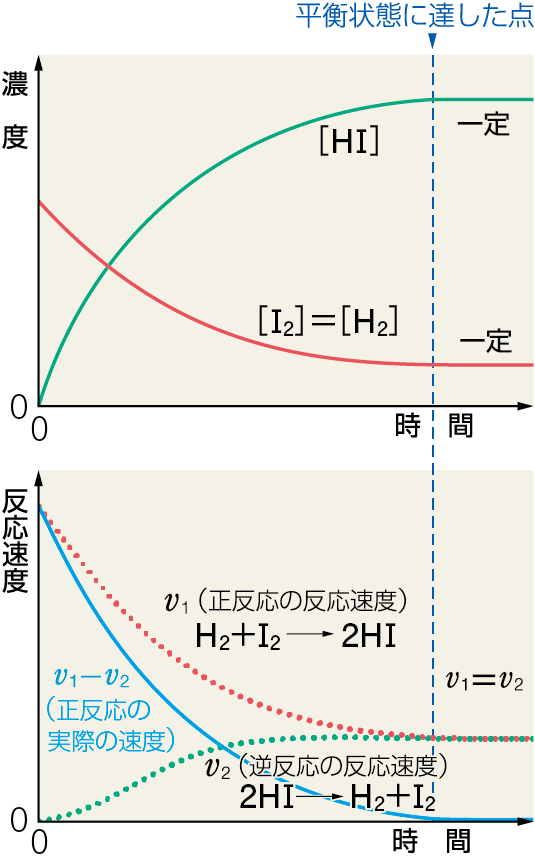
正反応の反応速度（**HI** の生成速度）を *v*1，逆反応の反応速度（**HI** の分解速度）を *v*2 とすると，反応速度式は次のようになる(▶p.119式〈7〉)。

*v*1＝*k*1［**H2**］［**I2**］ 〈4〉

*v*2＝*k*2［**HI**］**2**　　　*k*1，*k*2は比例定数（反応速度定数） 〈5〉

反応の初期は，**H2** や **I2** の濃度が高く，*v*1 が大きいが，反応が進行していくと，**H2** や **I2** の濃度が減少して **HI** の濃度が増加するので，*v*2 がしだいに大きくなる。したがって，実際に正反応として観測される反応速度は *v*1 － *v*2 となる。ある時間経過すると，*v*1 と *v*2 が等しくなり，*v*1 － *v*2 は0になり，見かけ上，反応は停止した状態になる。

**▶化学平衡**　可逆反応において，実際には両方の反応が起きているにもかかわらず，見かけ上，反応が止まっているような状態を **化学平衡**(chemical equilibrium) の状態または反応の **平衡状態**(equilibrium state) という。このとき，次の関係がある。



**↑図1　平衡状態と濃度・反応速度**

**化学平衡において　正反応の反応速度＝逆反応の反応速度**

**Ｃ　化学平衡の法則**

**▶平衡定数**　酢酸 **CH3COOH** とエタノール **C2H5OH** は，濃硫酸などの酸を触媒としてエステル化(▶p.301)を起こし，酢酸エチル **CH3COOC2H5** と水が生成する。しかし，この反応は酢酸やエタノールがすべて消費されるまで進行することはなく，反応がある程度進むと，平衡状態に達する。

**CH3COOH**＋**C2H5OH** ⇄❶ **CH3COOC2H5**＋**H2O** 〈6〉

平衡状態では，酢酸，エタノール，酢酸エチル，水がある濃度で混合している。それぞれの物質のモル濃度を［**CH3COOH**］，［**C2H5OH**］，［**CH3COOC2H5**］，［**H2O**］と表すと，一定温度では，次の関係がなりたつ。

〈7〉



*K* を **平衡定数**❷(equilibrium constant) という。

**▶平衡定数の値**　温度が決まると，平衡定数 *K* は一定の値となり，温度が異なれば違った値となる。また，**温度が一定ならば，はじめの物質の濃度に関係なく， *K* の値は一定である**。表1は，温度 76 ℃ で酢酸とエタノールをさまざまな濃度で混合してエステル化を行った実験結果である。どの場合においても，式〈7〉の左辺の値はほぼ等しく，平衡定数 *K* が一定であることを示している。

**表1　CH3COOH ＋ C2H5OH ⇄ CH3COOC2H5 ＋ H2Oの平衡時の濃度（76℃）**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **実験** | **測定** | **物質のモル濃度　〔mol /L〕** | | | | **平衡定数*K*** |
| **［CH3COOH］** | **［C2H5OH］** | **［CH3COOC2H5］** | **［H2O］** |
| **①** | **初期**  **変化量**  **平衡時** | 1.000  －0.658  0.342 | 1.000  －0.658  0.342 | 0  ＋0.658  0.658 | 0  ＋0.658  0.658 | 3.70 |
| **②** | **初期**  **変化量**  **平衡時** | 0.800  －0.448  0.352 | 0.600  －0.448  0.152 | 0  ＋0.448  0.448 | 0  ＋0.448  0.448 | 3.75 |
| **③** | **初期**  **変化量**  **平衡時** | 0  ＋0.305  0.305 | 0  ＋0.305  0.305 | 1.000  －0.305  0.695 | 0.800  －0.305  0.495 | 3.70 |

❶　IUPAC（国際純正および応用化学連合）では，平衡状態を表すときには，記号⇌ を用いる。

❷　濃度に関する定数なので **濃度平衡定数**(concentration constant) ともよぶ。濃度（concentration）の *c* を斜体添字として *Kc* と表すこともある。

**▶化学平衡の法則**　化学式に大文字，係数に小文字を用いて，一般的な可逆反応を次のような式で表す。

***a*A ＋ *b*B ＋ …… ⇄ *m*M ＋ *n*N ＋ ……** 〈8〉

この反応が平衡状態にあるとき，各成分のモル濃度を［**A**］，［**B**］，**…，**［**M**］，［**N**］，…と表すと，一定温度において，次の関係がなりたつ。

**化学平衡の法則**(law of chemical equilibrium)**(質量作用の法則**(law of mass action)**)**

　（*K* **の単位:**（**mol /L**）（*m*＋*n*＋ …）－（*a*＋*b*＋ …）） 〈9〉



*K*は平衡定数であり，**温度が一定ならばつねに一定**である❶。

**《気体のみが関係する反応と平衡定数》**　化学平衡の法則を用いると，気体反応の平衡定数 *K* は，各気体成分のモル濃度を用いて下表のように表すことができる。

**表2　気体反応の平衡定数**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **可逆反応** | **平衡定数 *K* を表す式** | | **単位** |
| **N2O4 ⇄ 2NO2** |  | | mol /L |
| **N2 ＋ 3H2 ⇄ 2NH3** |  |  | （mol /L）－2 |
| **2SO2** **＋ O2 ⇄ 2SO3** |  | | （mol /L）－1 |
| **CO2 ＋ H2 ⇄ CO ＋ H2O**（気） |  |  | ── |

**《固体と気体が関係する反応と平衡定数》**　赤熱したコークス **C** に水蒸気 **H2O** を反応させると，一酸化炭素 **CO** と水素 **H2** が生成し，平衡に達する。

**C**（固） ＋ **H2O**（気） ⇄ **CO**（気） ＋ **H2**（気） 〈10〉

このように，**気体が固体と平衡状態にあるとき，**平衡定数 *K* は，**気体成分のモル濃度によって表される**❷。

〈11〉



❶　固体物質が関係する化学平衡を考えるとき，**平衡定数を表す式に固体物質は含めない**（▶p.170）。また，溶液中の化学平衡を考えるとき，溶質に比べて多量にある溶媒の濃度を一定とみなすことができるため，**平衡定数を表す式に溶媒の濃度は含めない**（▶p.151,154,157）。

❷　**液体と気体が平衡状態にあるときも**，平衡定数は，**気体成分のモル濃度だけで表される**。

**問2**　可逆反応 **N2**＋**3H2** ⇄ **2NH3** が化学平衡の状態にあるとき，正しい記述はどれか。

⑴ 　反応は止まる。　　　⑵　**N2，H2，NH3** の濃度が等しくなる。

⑶　 **NH3** の生成速度と分解速度が等しい。

**【例題１】　化学平衡の法則**

酢酸 **CH3COOH**1.0 mol とエタノール **C2H5OH**1.0 mol を混合し，少量の濃硫酸を加えて混合液全体の体積を100 mL とした。ある一定の温度で反応させたところ，酢酸エチル **CH3COOC2H5** が 0.60 mol 生成したところで平衡に達した。混合液の体積は変わらないとしたとき，次の化学反応式で表される。この反応の平衡定数 *K* を求めよ。

**CH3COOH**＋**C2H5OH** ⇄ **CH3COOC2H5** ＋**H2O**

**【解】**　平衡状態における各物質の物質量の関係は，次のようになる。

**CH3COOH**＋**C2H5OH** ⇄ **CH3COOC2H5**＋**H2O**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 反応前 | 1.0 | 1.0 |  | 0 | 0 | 〔mol〕 |
|  | ↓－0.60 | ↓－0.60 |  | ↓＋0.60 | ↓＋0.60 |  |
| 平衡時 | 0.40 | 0.40 |  | 0.60 | 0.60 | 〔mol〕 |

混合液の体積が一定（100 mL）なので，平衡時の各物質の濃度は，



したがって，平衡定数 *K* は❶



**答**　*K*＝2.3

**【類題１ａ】**　酢酸3.0 mol とエタノ－ル 3.5 mol に触媒量の硫酸を加えて，一定温度で反応させたら，酢酸エチルが1.8 mol 生成して平衡になった。この温度での平衡定数を求めよ。

**【類題１ｂ】**　容積一定の容器に水素 **H2** 0.50 mol とヨウ素 **I2** 0.35 mol を入れて，一定温度で反応させ平衡に達したとき，ヨウ化水素**HI** が0.60 mol 生成した。このときの平衡定数を求めよ。また，この温度で **H2** 1.0 mol と **I2** 1.0 mol を反応させたら，平衡状態では **HI** は何 mol が生成するか。

❶　この化学反応式の右辺にある水 **H2O** は，生成物の一つであり，溶媒ではない。よって，平衡定数を表す式に［**H2O**］を含めて考える必要がある。

**▶気体の分圧と平衡定数**　気体の反応では，濃度変化よりも圧力変化の測定が容易なので，濃度のかわりに分圧で平衡定数を表すことが多い。たとえば，**N2**＋**3H2** ⇄ **2NH3** という可逆反応が平衡状態にあるとき，平衡時のそれぞれの分圧を ，，とすると，平衡定数 *Kp*は次のように表される。



**圧平衡定数**  〈12〉



ここで，*Kp*❶ を **圧平衡定数** といい，濃度平衡定数 *K* と同様に，圧平衡定数 *Kp* は，温度が変わらなければ，一定の値となる。

**▶圧平衡定数と濃度平衡定数の関係**　気体の状態方程式(▶p.24)から，分圧は濃度に比例するので，濃度平衡定数 *K* から圧平衡定数 *Kp* を求めることができる。たとえば，**N2** **＋ 3H2 ⇄ 2NH3** の反応が平衡状態にあるとき，体積を*V* 〔L〕，**N2**，**H2**，**NH3** の物質量をそれぞれ ,，,，〔mol〕，温度を *T* 〔K〕，気体定数を *R* とすると，それぞれの分圧は，気体の状態方程式から次のように表される。



，　　 〈13〉



これらを式〈12〉に代入すると，圧平衡定数は次のように表される。

〈14〉



温度が一定ならば，*K* は一定であり，*RT* も一定となるので， *Kp* の値も一定になる。一般に，気体の可逆反応が次式のとき，

***a*A**＋***b*B**＋**……** ⇄ ***m*M**＋***n*N**＋**……** 〈15〉

*Kp* と *K* の関係は次の式〈16〉になる。

**圧平衡定数***Kp*=*K*(*RT*)(*m*＋*n*＋…)－(*a*＋*b*＋…)(**単位：Pa**(*m*＋*n*＋…)－(*a*＋*b*＋…)) 〈16〉

❶　*Kp* の添え字 *p* は，pressureの頭文字で，物理量である圧力に基づくので斜体文字で示す。

**【例題２】　圧平衡定数**

容積一定の容器に圧力1.0 × 105 Pa の状態で四酸化二窒素 **N2O4** の気体を封入し，温度一定に保ったら，次式のように反応して，**N2O4** の80 %が気体の二酸化窒素 **NO2** に解離して平衡に達した。　 **N2O4 ⇄ 2NO2**

⑴ 　平衡状態での **N2O4** と **NO2** の分圧をそれぞれ求めよ。

⑵ 　この温度における圧平衡定数を求めよ。

**【解】**　⑴　 封入時の **N2O4** が*n*〔mol〕であったとすると，平衡状態での **N2O4** と **NO2** の物質量はそれぞれ次のようになる。

**N2O4** ：*n*（1－0.80）＝0.20*n*〔mol〕，　**NO2**:0.80*n* × 2＝1.6*n*〔mol〕

気体の状態方程式から，気体の分圧は，そのモル濃度に比例する。



**答**　**N2O4** の分圧2.0×104 Pa　　**NO2** の分圧1.6×105 Pa

⑵ 　圧平衡定数 *Kp*は，



**答**　*Kp*＝1.3×106Pa

**【類題２】**　一定温度で容積一定の容器に圧力2.0×105 Pa の状態で四酸化二窒素 **N2O4** を封入して，平衡状態にしたら，容器内の気体の圧力が3.2 ×105 Pa となった。

⑴　 このとき，気体 **N2O4** は何 ％ 解離したか。

⑵ 　このときの温度での圧平衡定数を求めよ。

**参考　逆反応の反応速度式の予測**

可逆反応 *a***A**＋*b***B** ⇄ *c***C**＋*d***D**が平衡状態に達したとき，正反応の速度を*v*1，逆反応の速度を*v*2とする。このとき，実験から，正反応の反応速度式が次の式のように表されたとする（正反応の反応速度定数を *k*1 とする）。

*v*1＝*k*1［**A**］*a*［**B**］*b* ①

平衡状態では，正反応と逆反応の速度が等しいから，

*v*1＝*v*2 ②

また，平衡時には化学平衡の法則により，次の式がなりたつ。

③



以上から，次の関係式が得られる（逆反応の反応速度定数を *k*2 とする）。

④

