

# 入門化学11

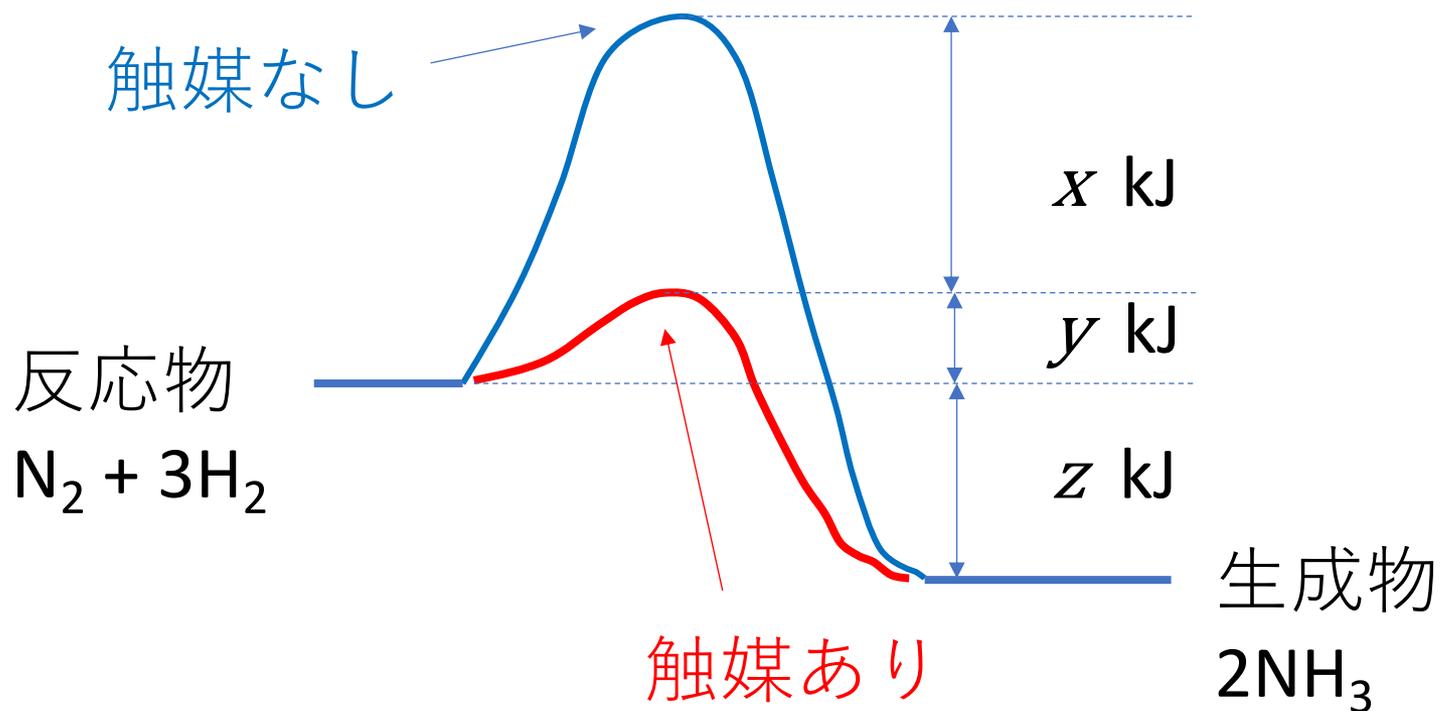
## 化学反応と平衡

可逆反応・平衡状態・  
化学平衡の移動とその状態



ニホンカワトンボ 売買川にて 2021年6月24日

問3 下の図は、窒素と水素が反応してアンモニアが生成するとき、触媒を加えたときと加えないときの反応に伴うエネルギーの変化を示したものである。



次の(1)～(3)を、図の  $x \sim z$  を用いて表せ。

(1) 触媒を用いたときの活性化エネルギー：  
 $y \text{ kJ}$ 、その際の反応熱： $z \text{ kJ}$

(2) 触媒を用いないときの活性化エネルギー： $x+y \text{ kJ}$ 、その際の反応熱： $z \text{ kJ}$

(3) 触媒を用いないときの生成物から反応物に戻る反応の活性化エネルギー： $x+y+z \text{ kJ}$ 、その際の反応熱： $-z \text{ kJ}$

# 問題3 解答

番号	反応の方向	触媒	活性化エネルギー	反応熱
(1)	反応物→生成物	あり	$y$	$z$
(2)	反応物→生成物	なし	$x+y$	$z$
(3)	生成物→反応物	なし	$x+y+z$	$-z$

課題を Copy – Paste で提出するのはやめましょう。  
友達と相談するのは構いませんが、必ず自分でも考えて、  
自分の文章で提出してください。

# 日本種苗新聞連載記事 「人新世を耕す」

- 第32回 (6月21日) 脅かされる生存権ー持続可能性への取り組み
- 第31回 (6月11日) 守らねば失う自然ー子供たちに託す土の未来
- 第30回 (6月1日) 地球温暖化の防止策ー千分の四戦略で炭素を貯留
- 第29回 (5月21日) 植物自ら土づくりー団粒化阻む無理な耕うん
- 第28回 (5月1日) 小規模農家切り捨てー大規模栽培で多様性は減少
- 第27回 (4月21日) 山間地では焼畑農業ー主に雑穀食べるオンナメシ
- 第26回 (4月11日) 大和朝廷起こした稲作ー大規模な水田造成で農民統率
- 第25回 (4月1日) 疲弊しない栽培形態ー日本の自然と調和する農耕
- 第24回 (3月21日) 世界農業文明の盛衰ー真逆な遺産残す西進と東進

[http://timetraveler.html.xdomain.jp/publ.html#paper\\_17](http://timetraveler.html.xdomain.jp/publ.html#paper_17)

# 第3章3節

## 化学平衡



1. 可逆反応と化学平衡
2. 化学平衡の移動
3. 化学平衡と化学工業
4. 電解質水溶液の平衡

## 第3章 3節 化学平衡

( p.152 3-3-3 化学平衡と化学工業まで)

塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の固体を加熱するとアンモニア  $\text{NH}_3$  と塩化水素  $\text{HCl}$  に分解する。しかし、 $\text{NH}_3$  と  $\text{HCl}$  は試験管の口近くで冷えて、再び反応して固体の塩化アンモニウムになる。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おいて、どのようなことが起こるか考えてみよう。

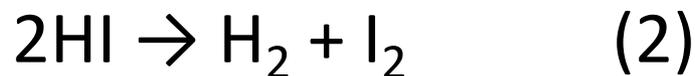
# 1. 可逆反応と化学平衡 p.142-145

A. 可逆反応

B. 化学平衡

C. 化学平衡の法則

# 可逆反応 p.142



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、他方を逆反応という。

通常は、反応式の右向きを正反応、左向きを逆反応と呼ぶ。

正反応と逆反応の両方が起こるとき、その反応を可逆反応という。可逆反応は、記号  $\rightleftharpoons$  を用い、次のように表す。



# 化学平衡 p.142 下

可逆反応においては、どちらかの反応が完結してしまふことはない。反応物も生成物も共存している。式(3)において、正反応の反応速度を $v_1$ 、逆反応の反応速度を $v_2$ とすると、

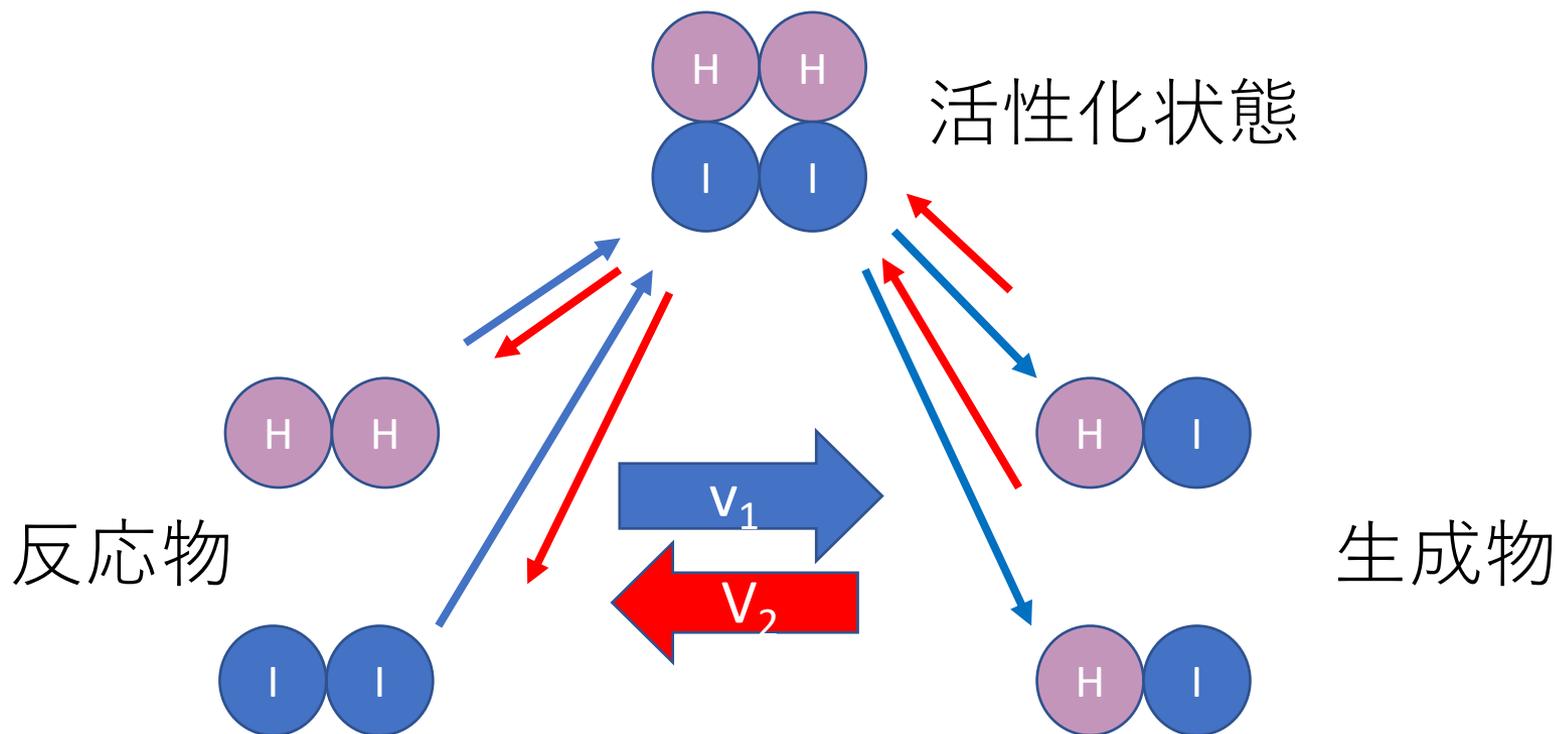
$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

初期の反応は $\text{H}_2$ や $\text{I}_2$ の濃度が大きいので $v_1$ が大きいが、反応の進行とともに $\text{HI}$ の濃度が増加するので $v_2$ がしだいに大きくなる。

みかけの反応速度は $v_1 - v_2$  となり、

平衡状態では、 $v_1 = v_2$  ,  $v_1 - v_2 = 0$  となる。



$V_1 = V_2$  のとき、平衡状態

# 化学平衡の定義 p.143 中 図 1

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の状態または反応の平衡状態という。

この時、次の関係がある。

正反応の反応速度 = 逆反応の反応速度

# 平衡状態と濃度・反応速度

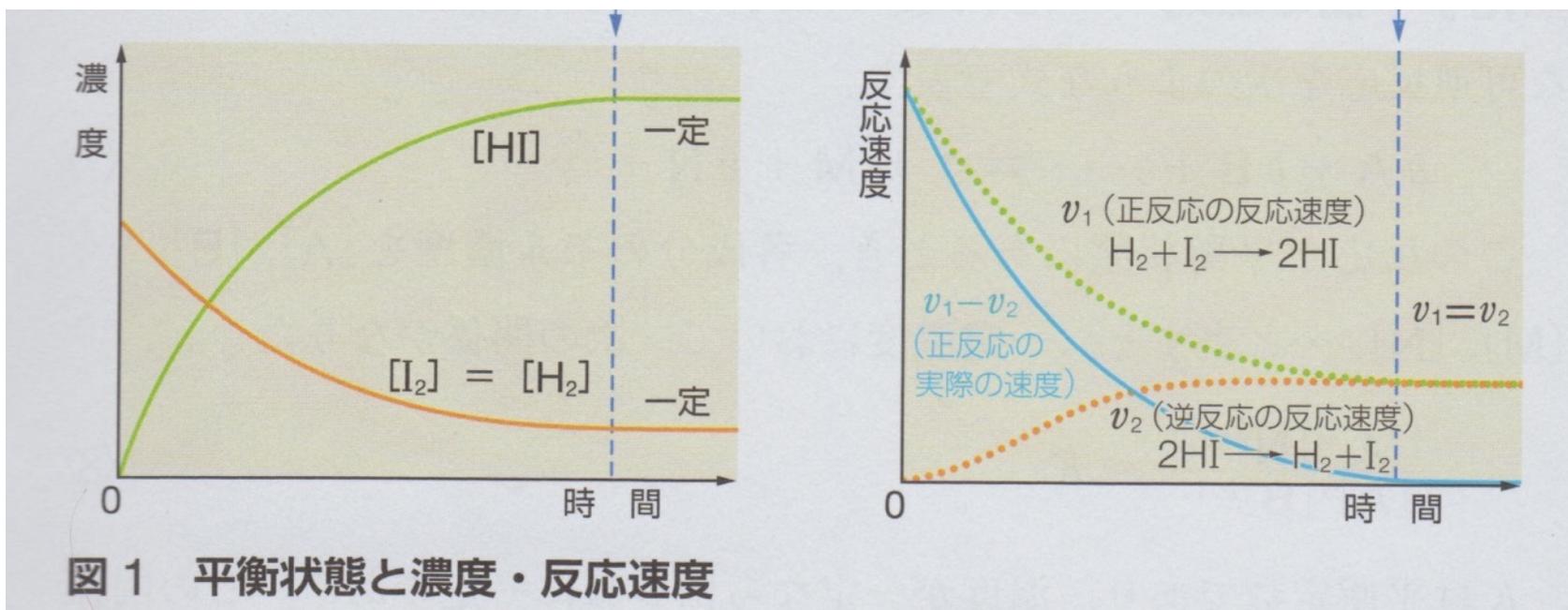
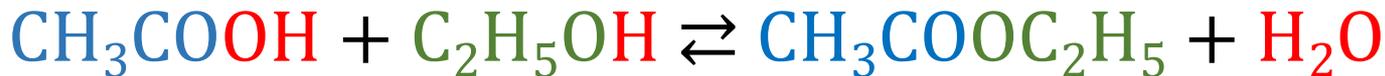


図 1 平衡状態と濃度・反応速度

# 化学平衡の法則 例 p.143 下

酢酸とエタノールが、濃硫酸などの酸を触媒としてエステル化を起こし、酢酸エチルと水を生成する反応は可逆反応である。

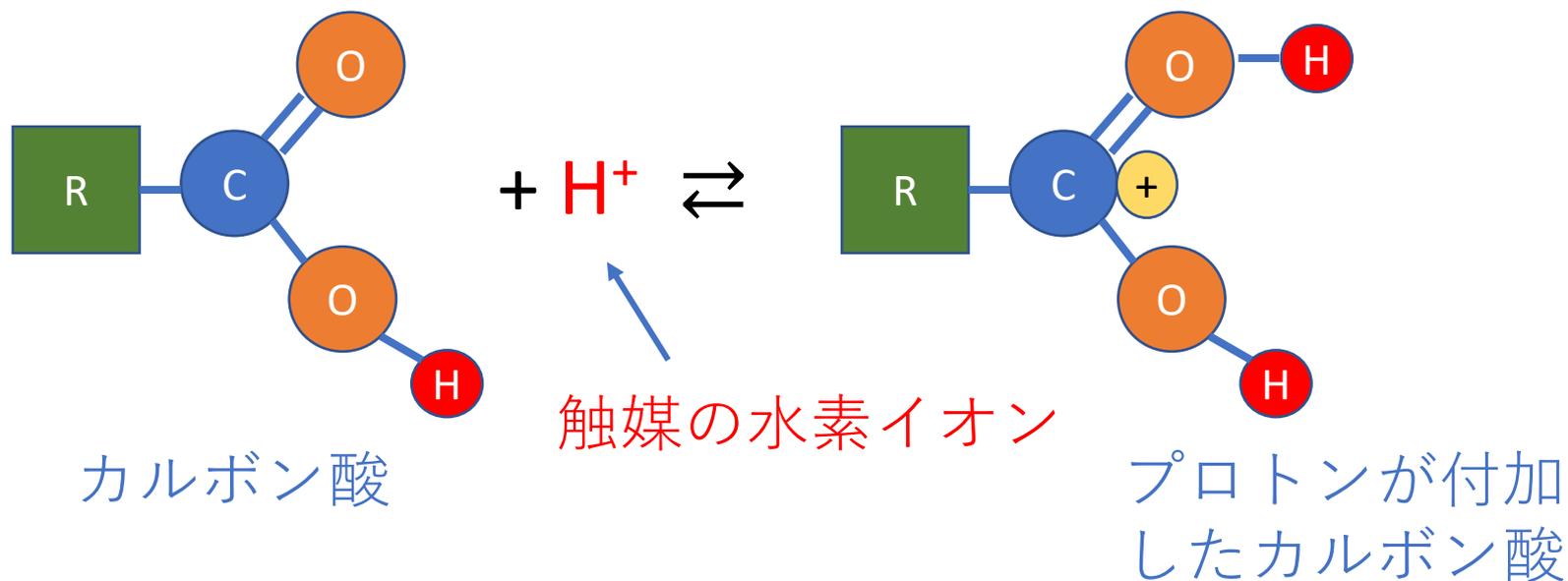
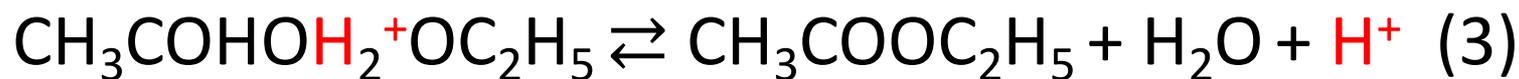
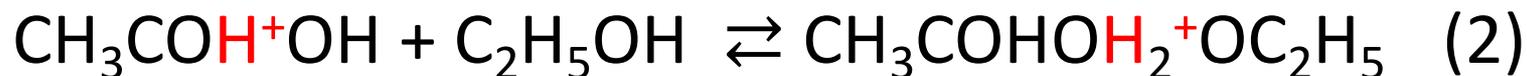


平衡状態では上記の4成分が一定濃度で混合している。

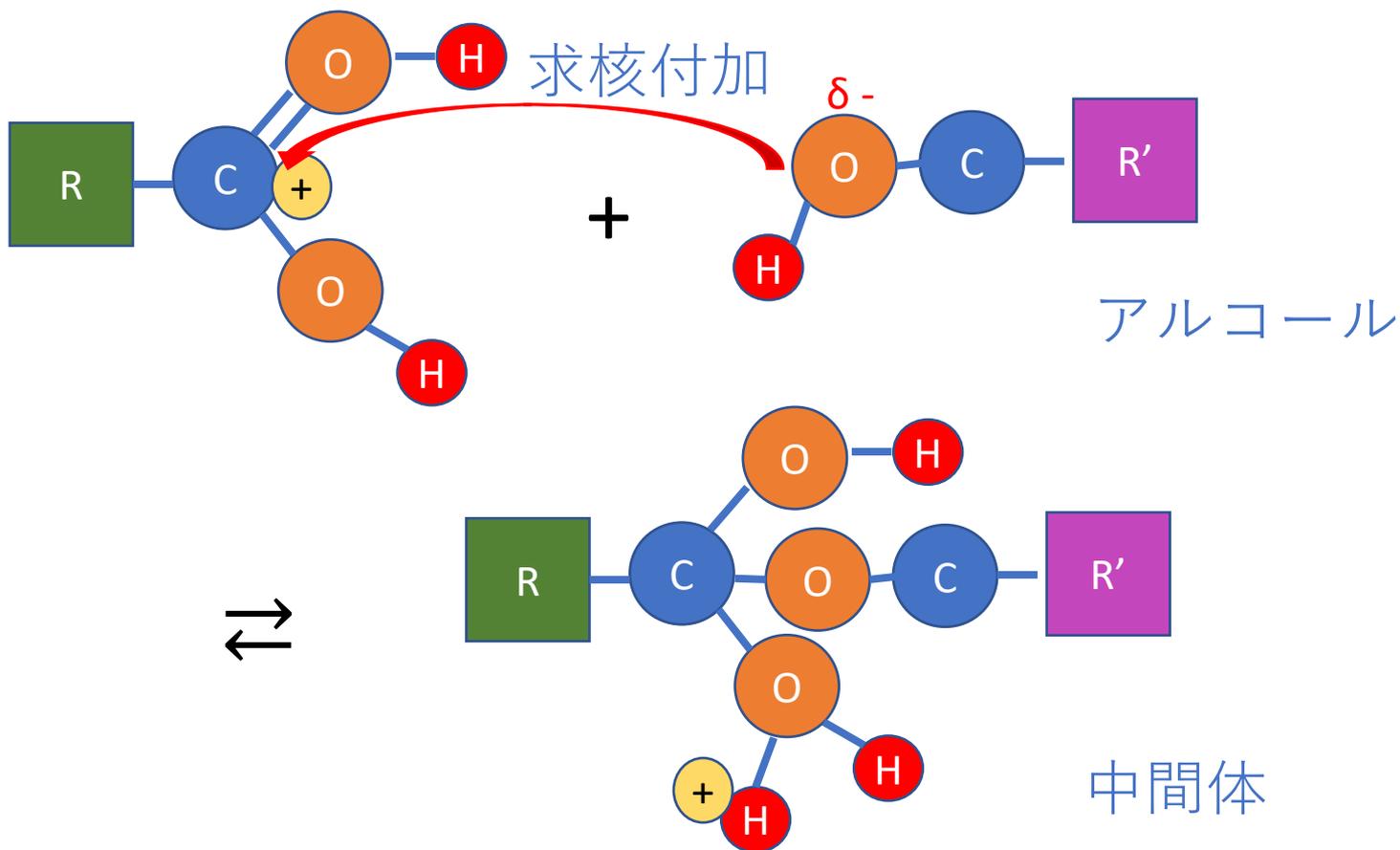
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = K$$

$K$ は、平衡定数であり、温度が一定ならばはじめの物質の濃度に関係なく一定の値となる。

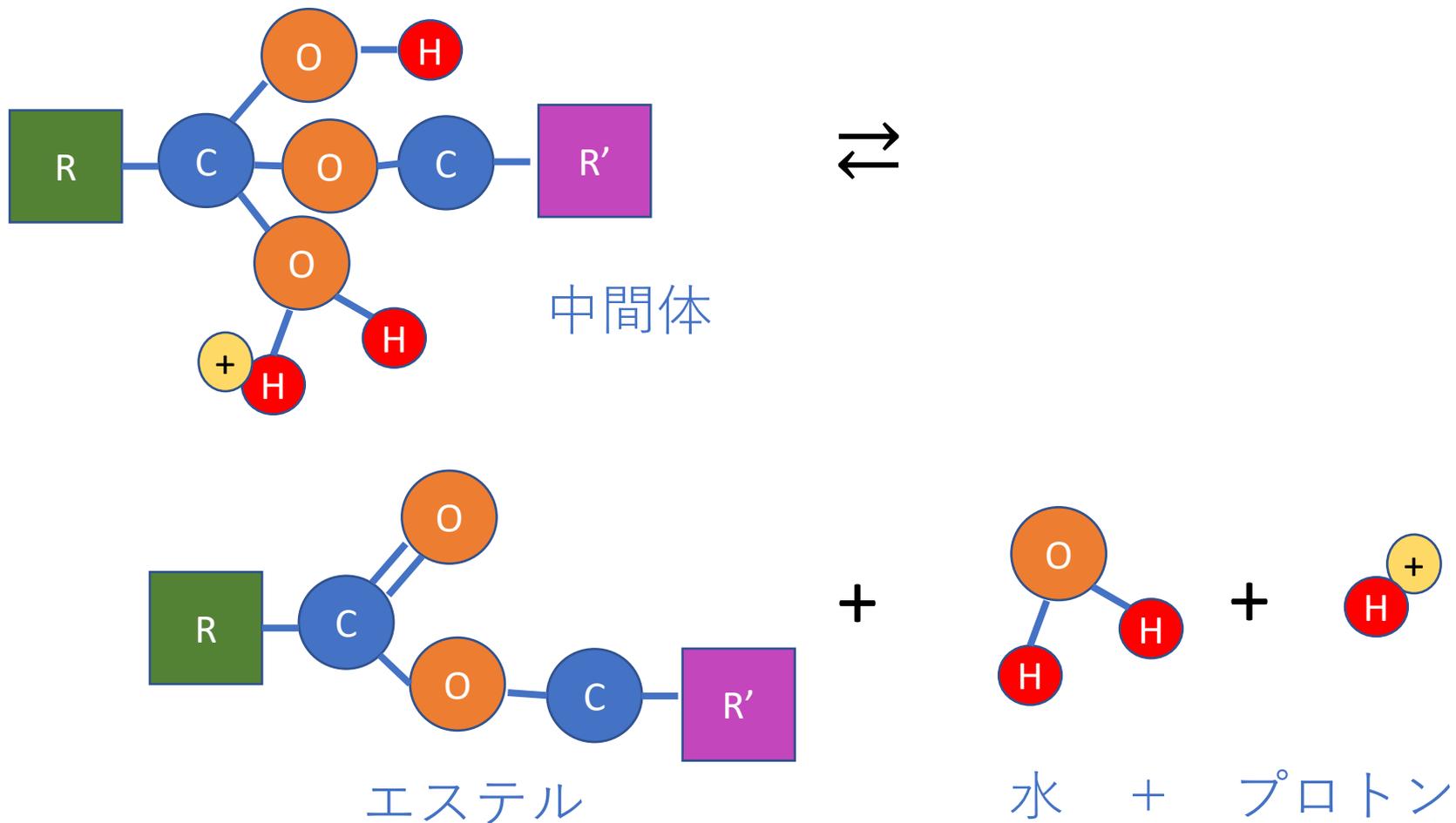
# エステル化反応の進行 (1)



# エステル化反応の進行 (2)



# エステル化反応の進行 (3)

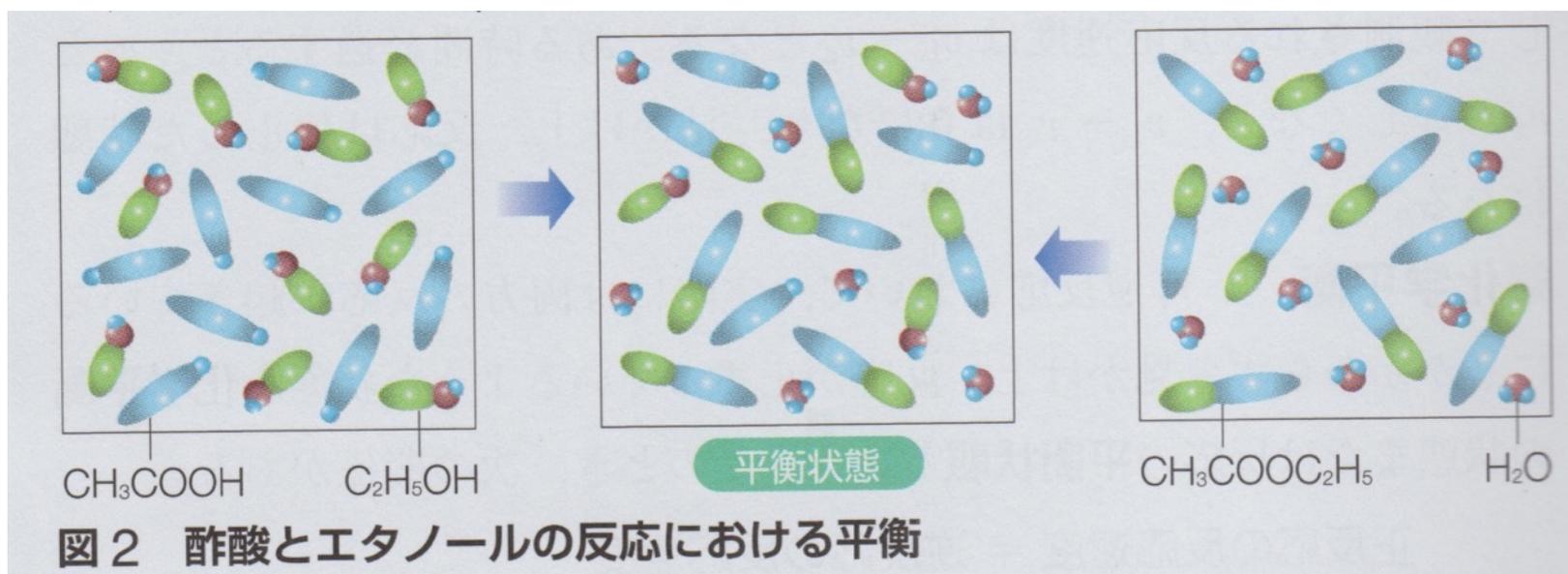


# 化学平衡定数の計算 p.144 上

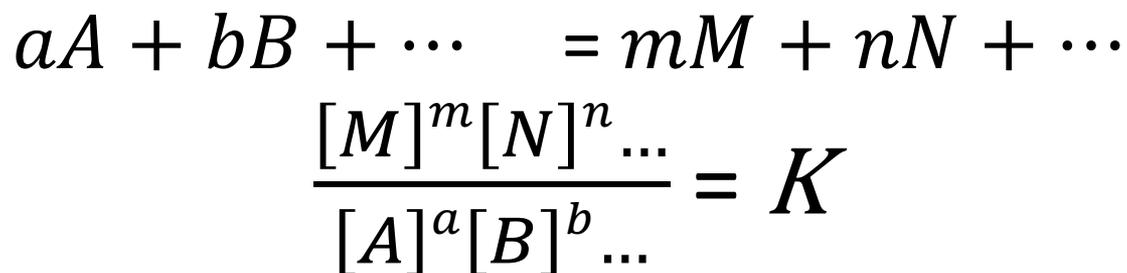
	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
初期濃度 mol/L	10.0	10.0	0	0
平衡濃度 mol/L	3.40	3.40	6.60	6.60

$$K = \frac{6.60 \times 6.60}{3.40 \times 3.40} = 3.77$$

# 酢酸とエタノールの反応における平衡



# 化学平衡の法則 一般化 p.144 中



ただし、 $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[M]$ ,  $[N]$ は各成分のモル濃度。

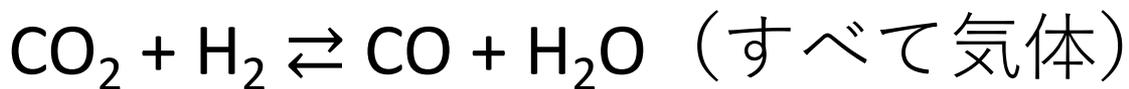
$K$  は平衡定数であり、温度が一定ならばつねに一定である。

この関係を化学平衡の法則

または質量作用の法則という。

# 気体や固体が関係する反応と 平衡定数 (1) p.144下

気体のみが関係する反応と平衡定数

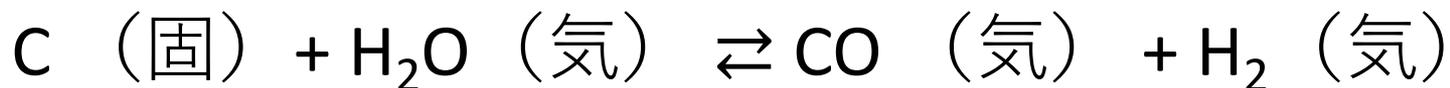


平衡定数は

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

# 気体や固体が関係する反応と 平衡定数 (2) p.144下

## 固体と気体関係する反応と平衡定数



平衡定数は

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

C (固) の濃度は 1 とし、気体成分の濃度のみで計算する。

# 気体の分圧と平衡定数 p.146 上

- 気体の反応では、濃度変化よりも圧力変化の測定のほうが容易なので、濃度のかわりに分圧で平衡定数を表すことが多い。
- 分圧は各成分気体の物質量の割合（モル分率）に比例する。ドルトンの分圧の法則。 p. 89下
- 同温・同圧のとき、気体の体積と物質量 (mol) は比例する。気体の状態方程式から。 p. 89上

# 反応速度と平衡定数 p.146 中

p.142 で示したように、

可逆反応： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  (3) において、

正反応の反応速度： $v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$

逆反応の反応速度： $v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$

平衡状態では  $v_1 = v_2$  だから、

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

平衡定数は、 $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = K$  (一定)

## 2. 化学平衡の移動 p.146 下

- 化学反応が平衡状態にあるとき、濃度・温度・圧力などの反応条件を変化させると、いったん平衡状態ではなくなり、正または逆の反応が進行し、加えた条件に相応した新しい平衡状態になる。
- この現象を化学平衡の移動、または平衡の移動という。

# 平衡移動の原理 = ルシャトリエの原理 p.147 上

- 化学反応が平衡状態にあるとき、濃度・温度・圧力などの反応条件を変化させると、その変化をやわらげる方向に反応が進み、新しい平衡状態になる。

# ルシャトリエの原理

反応条件の変化		平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
濃度	ある物質の濃度減少	その物質の濃度が増加する方向
	ある物質の濃度増加	その物質の濃度が減少する方向
温度	冷却	発熱する方向
	加熱	吸熱する方向
圧力	減圧	気体全体の物質量が増加する方向
	加圧	気体全体の物質量が減少する方向

図3 ルシャトリエの原理

# 濃度変化と平衡の移動

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
ある物質の濃度減少	その物質の濃度が増加する方向
ある物質の濃度増加	その物質の濃度が減少する方向

窒素、水素、アンモニアが平衡状態にあるとき、体積、温度を一定に保ちさらに窒素を加えると、窒素が減少しアンモニアが生成する方向に反応が進み、新しい平衡状態になる。

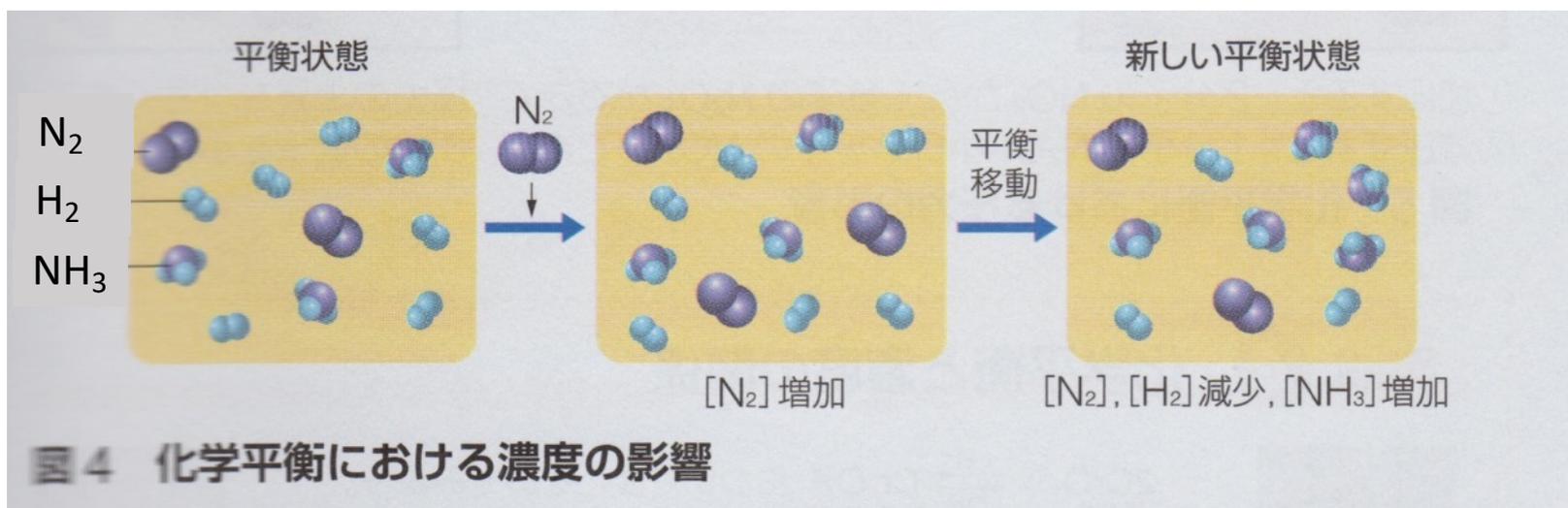
# 濃度変化と平衡定数



$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K \quad (10)$$

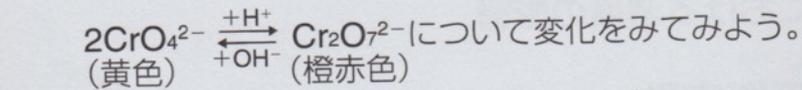
平衡状態で $\text{N}_2$ を加えると、 $[\text{N}_2]$ が増大し、分母が大きくなり、左辺は小さくなる。そこで、左辺の値が $K$ に等しくなるように、 $[\text{N}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$ が減少し、 $[\text{NH}_3]$ が増える方向に平衡が移動する。

# 化学平衡における濃度の影響



# 化学平衡と濃度の関係

## 実験 4 | 化学平衡と濃度の関係



2 mol/L  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
1 滴ずつ加える

0.1 mol/L  
K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5 mL

+ [H<sup>+</sup>]



+ [OH<sup>-</sup>]

1 mol/L  
NaOH  
1 滴ずつ加える



1 滴加えるごとによく振り、色の変化を観察する

問2 次の可逆反応が、一定の温度・体積の下で平衡状態にあるとき、( )内の条件変化を与えると、平衡はどちらに移動するか？

(1)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  (水素分子を加える)

→ 水素の濃度を減らす方向(右側)に平衡が移動する。

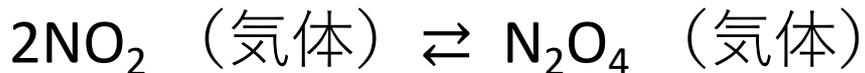
(2)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  (一酸化炭素を除く)

→ 一酸化炭素の濃度を増やす方向(左側)に平衡が移動する。

# 圧力変化と平衡の移動

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
減圧	気体全体の物質量が増加する方向
加圧	気体全体の物質量が減少する方向

赤褐色の気体である二酸化窒素は、無色の気体、四酸化二窒素を生じ、次式で表される平衡状態になる。



正反応が起こると、2 mol の  $\text{NO}_2$  から 1 mol の  $\text{N}_2\text{O}_4$  ができるので、物質量は減る。

二酸化窒素 $\text{NO}_2$ と四酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$ の混合気体を圧縮すると、

平衡移動の原理により、圧力の上昇をなるべく小さくする方向に反応が進む。

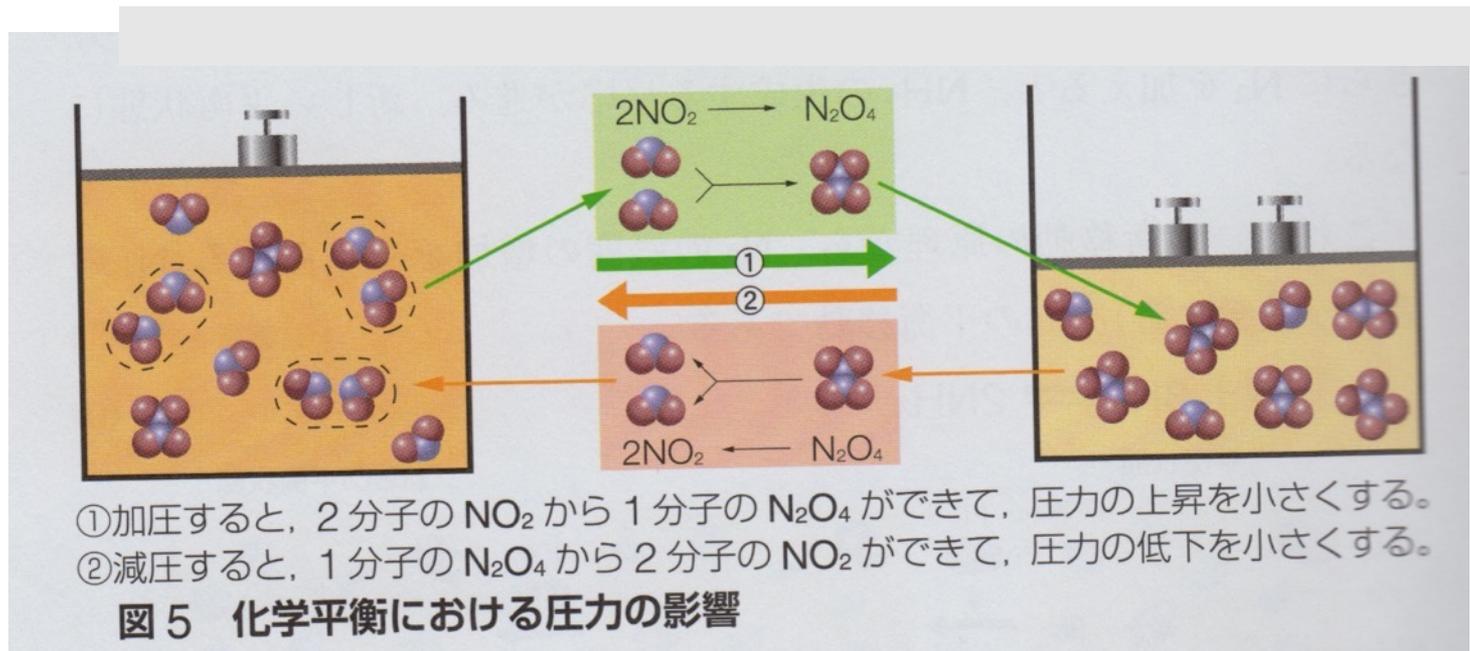
すなわち、混合気体の物質量が減少する、

正反応： $2\text{NO}_2$ （気体） $\rightarrow$   $\text{N}_2\text{O}_4$ （気体）

の方向に反応が進み、圧縮前よりも $\text{NO}_2$ の少ない新しい平衡状態に移動する。

気体分子数の変化がない、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ のような可逆反応では、圧力を変化させても平衡の移動は起こらない。

# 化学平衡における圧力の影響

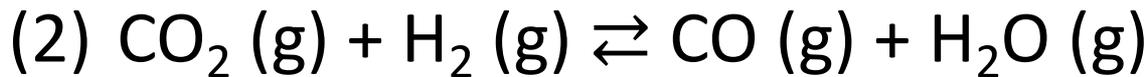




問3 次の気体反応が平衡にあるとき、一定温度で圧力を加えて圧縮すると、平衡はどちらに移動するか？



→ 正反応により物質質量および気体の体積は減少するので、正反応の方向に平衡が移動する。



2 mol から 2 mol

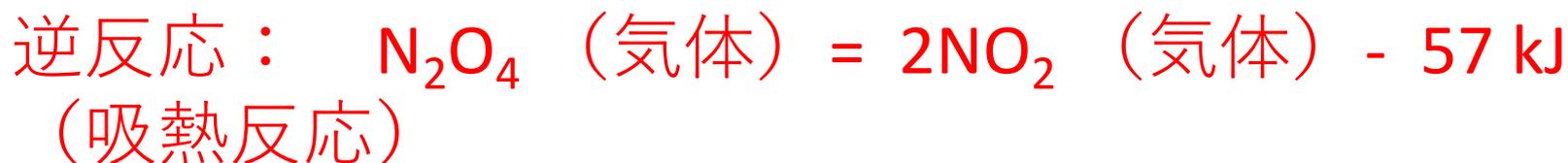
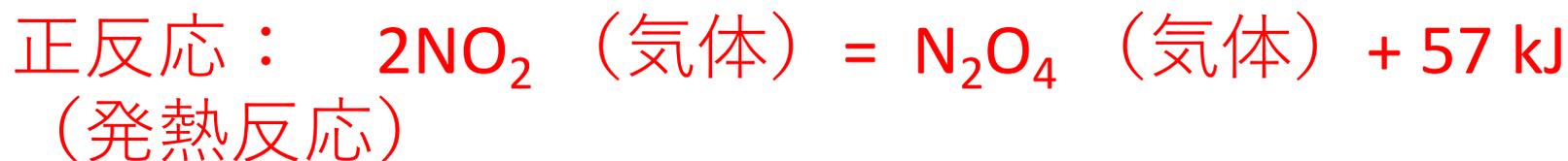
→ 物質質量および気体の体積は、正逆反応ともに変化しないので、平衡は移動しない。



→ 正反応により物質質量および気体の体積は増加するので、逆反応の方向に平衡が移動する。

# 温度変化と平衡の移動 p.150

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
冷却	発熱する方向
加熱	吸熱する方向



# 温度による平衡の移動

発熱反応により  $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増える ← 褐色の  $\text{NO}_2$  と 無色の  $\text{N}_2\text{O}_4$  が室温で平衡 → 吸熱反応により  $\text{NO}_2$  の割合が増える

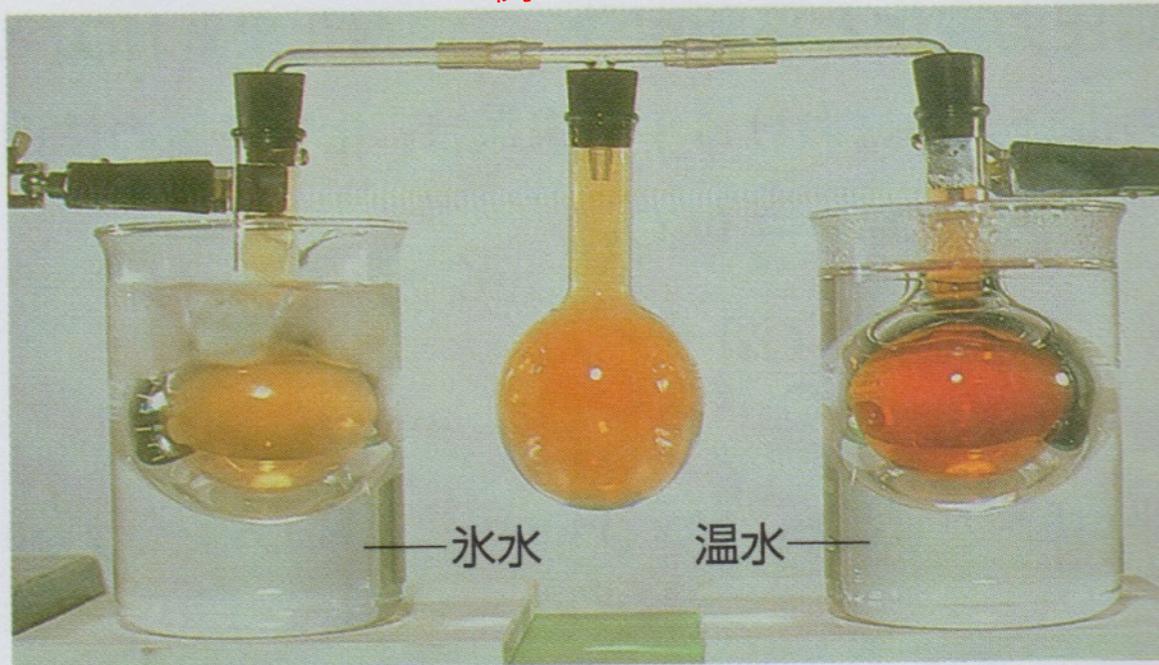
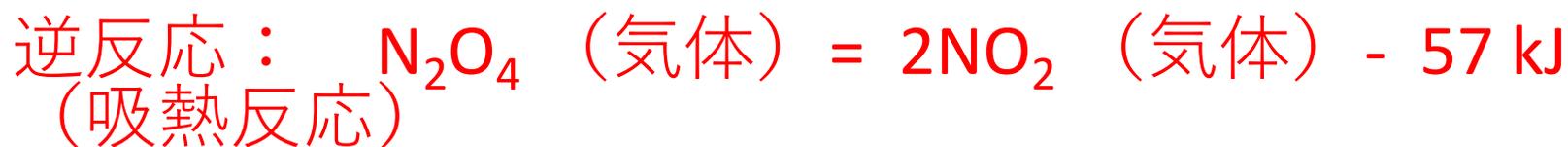


図7 温度による平衡の移動

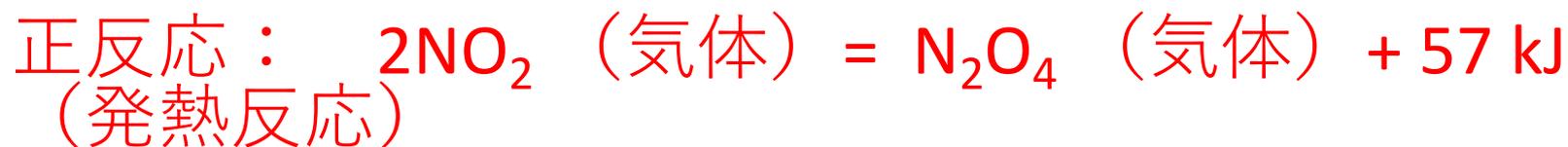
平衡状態にある  $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の混合気体を、  
圧力を変えずに加熱すると、

温度の上昇をなるべく小さくする吸熱の方向に  
反応が進み、



$\text{NO}_2$  の割合が増加し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が減少する。

**逆に冷却すると、**



が進み、 $\text{NO}_2$  の割合が減少し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増加する。

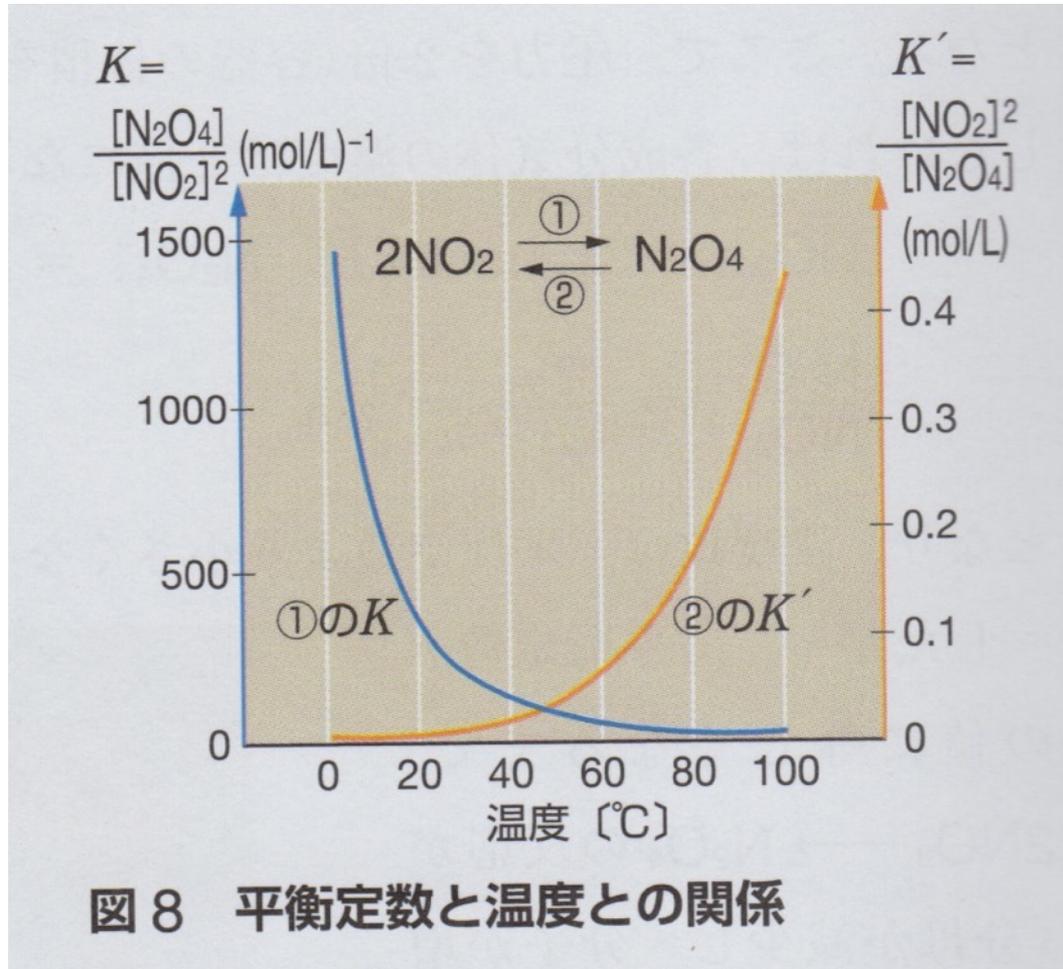
# 温度変化と平衡定数 p.150

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

温度が上昇すると、 $\text{NO}_2$  の割合が増加し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が減少するので、 $K$  は小さくなる。

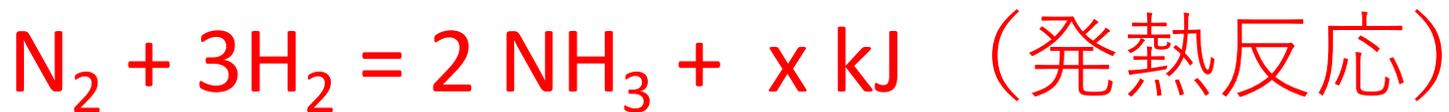
温度が低下すると、 $\text{NO}_2$  の割合が減少し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増加するので、 $K$  は大きくなる。

# 平衡定数と温度との関係



問4 アンモニア生成の反応では、低温にするとアンモニア生成方向に平衡が移動する。アンモニアの生成反応は発熱、吸熱のどちらの反応か？

低温にすると、発熱反応の方向に平衡は移動するので、アンモニアの生成反応は発熱反応である。

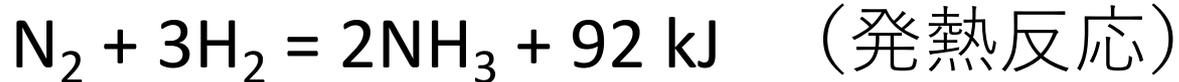


$$x > 0$$

### 3. 化学平衡と化学工業 p.151

#### アンモニアの合成

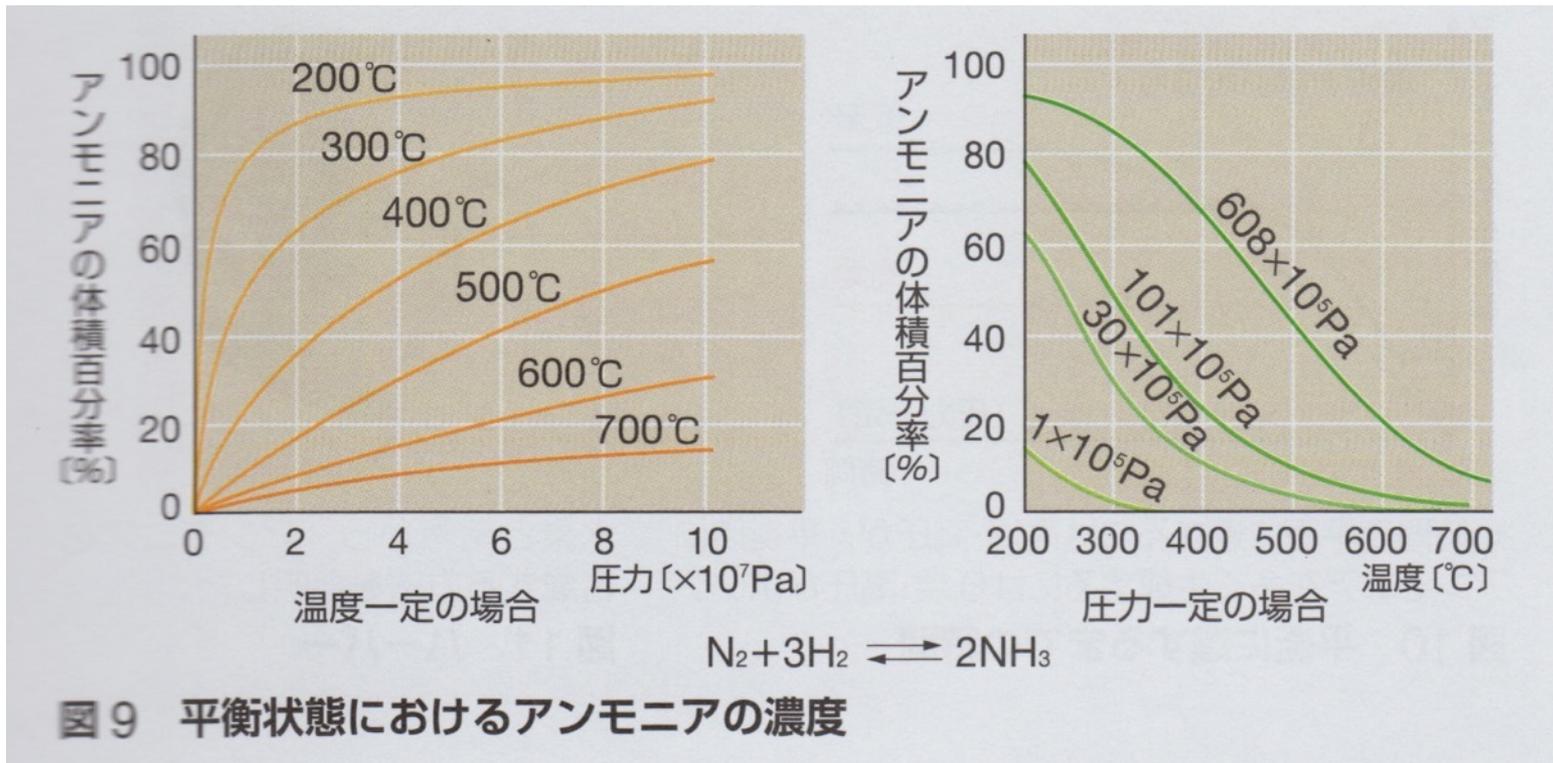
肥料に使う窒素成分は、工業的には、空気中の窒素と水素を反応させて、アンモニアを合成することによって得ている。



1 mol の窒素と 3 mol の水素から 2 mol のアンモニアが生成している。（物質量の減少）

このことから、この反応を進めるためには、低温・高圧な条件が有利である。

# 平衡状態におけるアンモニアの濃度



# ハーバー・ボッシュ法 p.151 下

- ハーバー（ドイツ、1868 – 1934）は、鉄触媒などを用いて、水素と空気中の窒素から直接アンモニアを合成する方法を発明した。
- ボッシュ（ドイツ、1874 – 1940）は、より良い触媒を開発し、高圧に耐える装置を作って工業化を実現した。
- 現在では、 $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8\text{ Pa}$ の圧力の下で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を触媒にして窒素と水素を反応させ、アンモニアを工業的に生産している。

# 反応速度と化学平衡 p.151 下

- アンモニアの生成反応における平衡定数は低温ほど大きいですが、低温で窒素と水素を混合しただけですぐにアンモニアが生成するわけではない。
- 実際に反応が速やかに進行するかどうかは、活性化エネルギーの大きさによる。
- すなわち、平衡定数が大きくても、活性化エネルギーが大きければ、反応は進行しにくく、平衡に達するまでの時間がかかってしまう。

# 触媒と化学平衡 p.152 中 図10

触媒は、正反応と逆反応の活性化エネルギーを小さくし、正反応とともに逆反応の速さも大きくする。

したがって、

触媒が加わると、平衡にたっする時間は短くなるが、平衡定数は変わらない。

# 反応速度と平衡定数の大きさとの関係 (1) p.152 中

水素と酸素の反応の平衡定数はきわめて大きな値である。

すなわち、平衡は生成物の水の側に偏っている。

しかし、室温で酸素と水素の混合気体をそのままにしておいても、水が生成することはない。

反応を進めるためには、大きな活性化エネルギーが必要だからである。

いったん火花などで点火されれば、反応は爆発的に進行する。

# 反応速度と平衡定数の大きさとの関係 (2) p.152 中

水素と酸素から水が生成する反応の化学反応式と平衡定数。



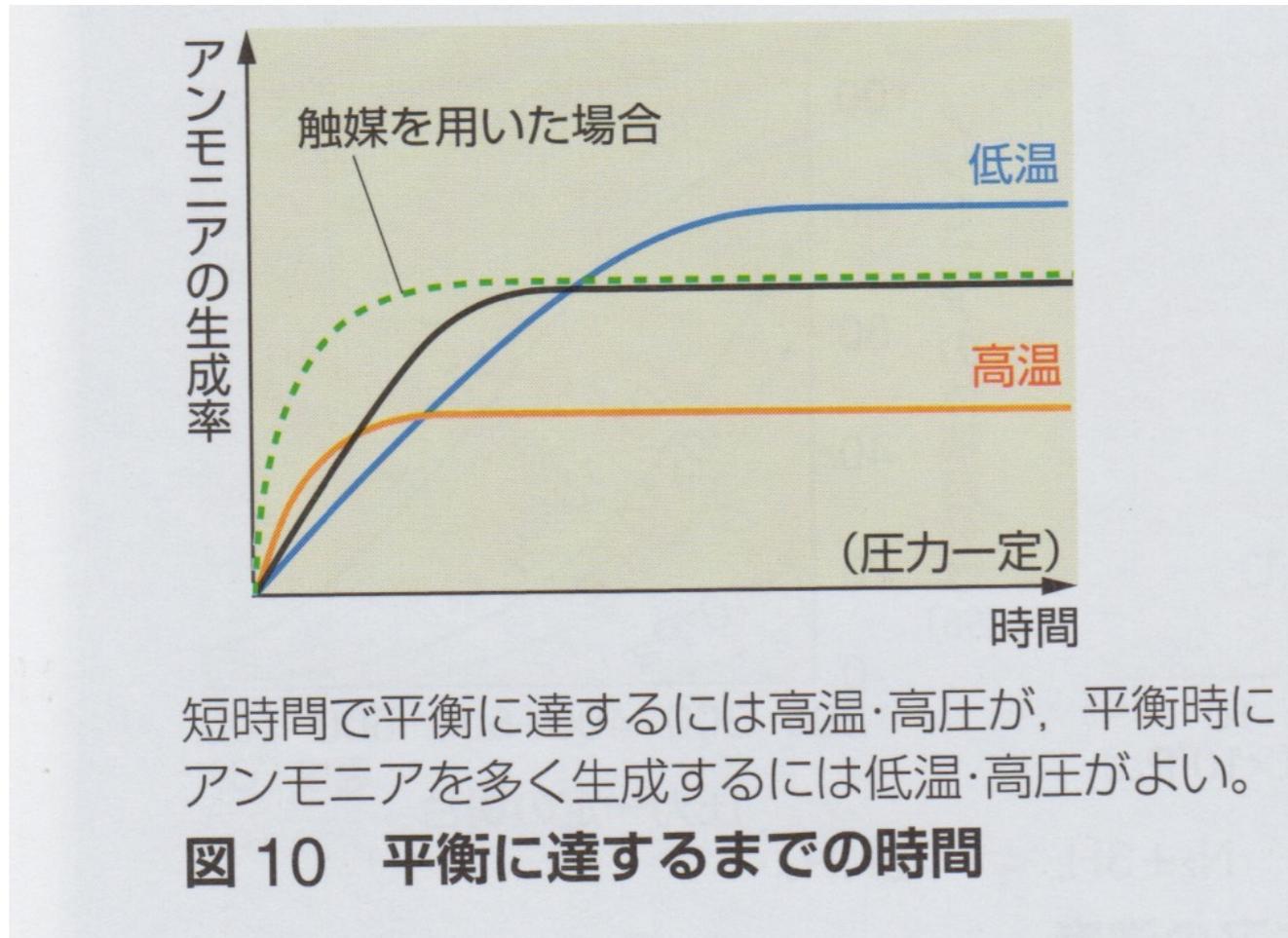
$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}} \doteq 10^{40}$$

# 触媒と化学平衡 p.152 中 図10

触媒は、正反応と逆反応の活性化エネルギーを小さくし、正反応とともに逆反応の速さも大きくする。

したがって、触媒が加わると、  
平衡に達する時間は速くなるが、  
平衡定数は変わらない。

# 平衡に達するまでの時間



# 第3章 3節 4項

## 電解質水溶液の平衡

電解質とは

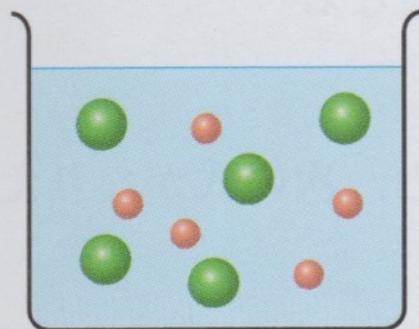
酸、塩基、塩など、水に溶かすと陽イオンと陰イオンを生成する物質

# 電離平衡

p.152 下

酸・塩基・塩などの電解質を水に溶かすと、電離してイオンを生じ、電離していないもとの化合物との間で平衡状態になる。このような電離による平衡を電離平衡という。

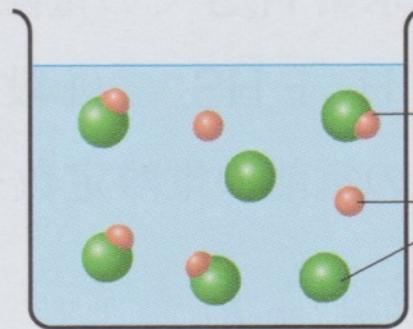
# 電解質溶液の電離度



強電解質

$\alpha$ は1

例；NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ など



電解質

電離したイオン

弱電解質

$\alpha$ は1より非常に小さい

例； $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$ など

図 12 電解質溶液の電離度

# 電離度

p.152 下

- 水に溶かした溶液の化合物のうち、電離したものの割合を電離度という。
- 電離度を  $\alpha$  とすると、 $\alpha$  は次式のように表される。

- 電離度  $\alpha = \frac{\text{電離した電解質の物質質量}}{\text{溶かした電解質の物質質量}}$

# 電離度と濃度 p.153 上

電離度は濃度によっても変わり、通常、濃度が薄いほど電離度は大きい。

強電解質である塩化ナトリウムのような塩、

強酸である塩化水素、硝酸、硫酸、

強塩基である水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

などの希薄水溶液は、ほぼ完全に解離しており、

電離度はほぼ **1** である。

# 弱電解質の解離

弱電解質である、  
酢酸のような弱酸、  
アンモニアのような弱塩基では、  
電離度は 1 より非常に小さい。

例えば、25°Cで、0.1 mol/L の酢酸の電離度は、  
0.017 で、溶かした酢酸の1.7% が電離して、  
H<sup>+</sup> と CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> になり、残りの 98.3% は、  
電離せずに、CH<sub>3</sub>COOH のままである。

# 弱酸の電離平衡

酢酸の場合、

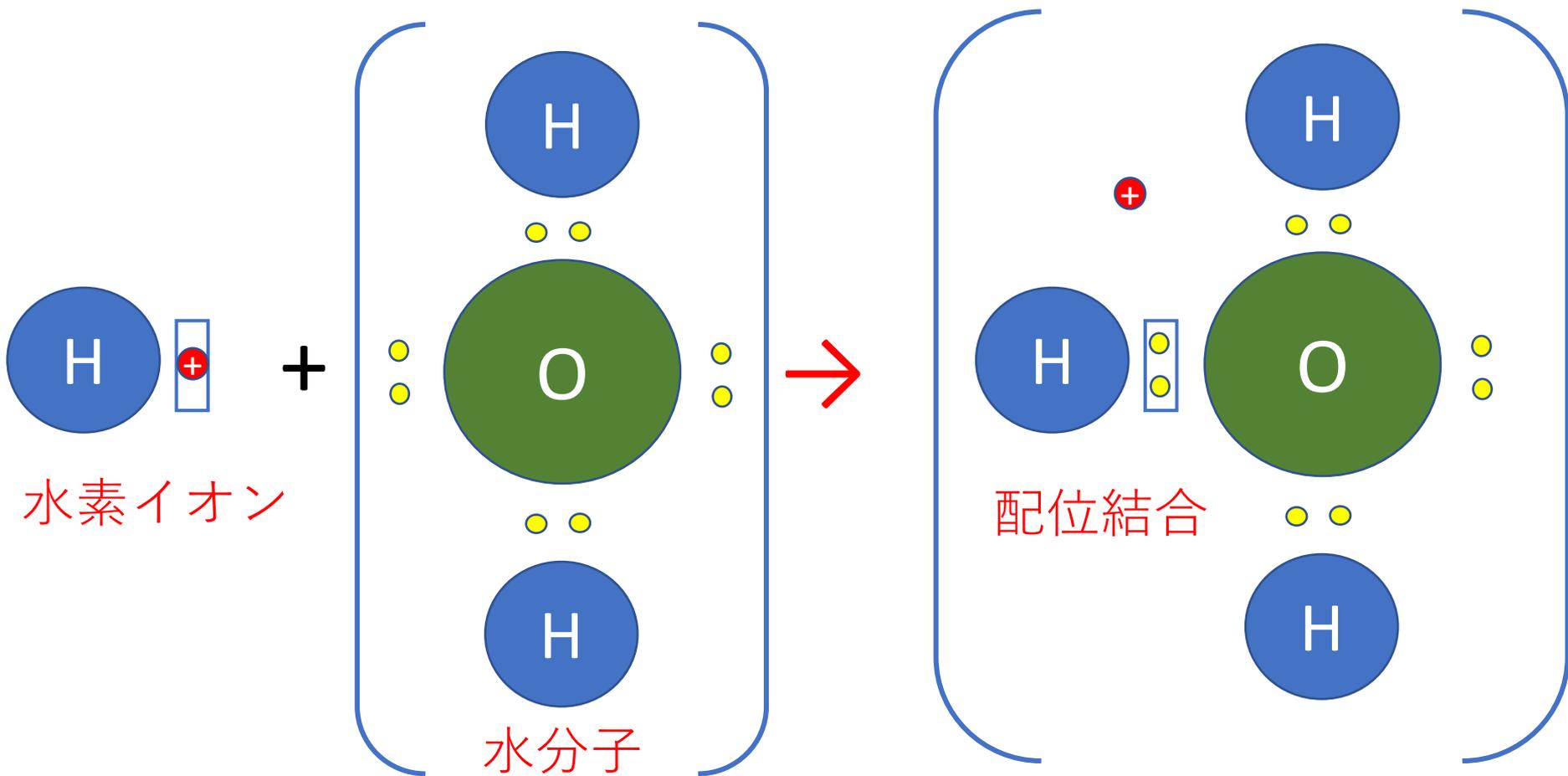


化学平衡の法則から、

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

$K_a$  : 酸の電離定数 (解離定数) という。

# ヒドロキソニウムイオン (オキソニウムイオン)



水溶液中ではこちらのイオンが安定

# 酢酸水溶液の濃度と電離度

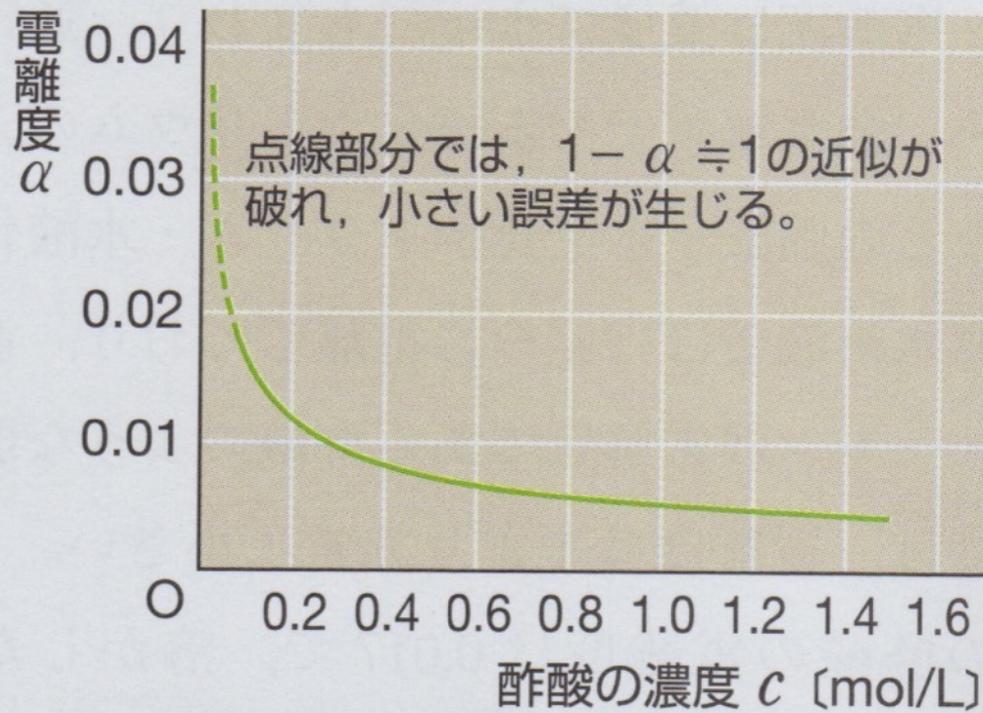


図 13 酢酸水溶液の濃度と電離度

# 電離度 $\alpha$ と電離定数 $K_a$ の関係



最初の酢酸の濃度が  $c$  の場合、各成分の濃度は

$$c(1-\alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha \qquad (\text{mol/L})$$

$$K_a = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} \doteq c\alpha^2$$

$\alpha$  は非常に小さい値なので  $1-\alpha \doteq 1$  とみなした。

$$\alpha^2 \doteq K_a/c, \quad \alpha \doteq \sqrt{K_a/c}$$

濃度が小さいほど電離度  $\alpha$  は大きくなる。

# 酢酸（弱酸）水溶液における 水素イオン濃度 $[H^+]$ の計算



最初の酢酸の濃度が  $c$  の場合、各成分の濃度は

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1 - \alpha) \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c\alpha \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha \text{ mol/L}$$

$\alpha \doteq \sqrt{K_a/c}$  なので

水素イオン濃度  $[\text{H}^+] \doteq c\alpha = \sqrt{cK_a}$  (mol/L) となる。

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \sqrt{cK_a}$$

今回はここまで。

「第3節 化学平衡」 はまだ続きますが、分量が多くなるので、ここで区切りとします。

# 出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

[kiyosi.tutuki@icloud.com](mailto:kiyosi.tutuki@icloud.com)

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想**などを書いてください。

別途、**課題**を出すことがあります。その際は、**別のメール**で送ってください。課題の締め切りは概ね1週間程度とします。

# 7月1日課題 締切 7月6日 (水)

## 問1 平衡の移動



この反応を右側へ進めるのに適した条件  
(温度・圧力) を述べなさい。

## 問2 弱酸の電離平衡

酢酸の電離定数は  $2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  である。

0.1 mol/L の酢酸水溶液の水素イオン濃度  
とpHを求めなさい。

左：ゼンテイカ（エゾカンゾウ）と、  
右：エゾキスゲ

