**４節　化学平衡**

　身のまわりで起こる自然現象の中には，融解と凝固のようにたがいに正反対の変化がある。化学変化の中にも，同様に正反対に進む反応が見られる。このような，両方向に進む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　可逆反応と不可逆反応**

▶**可逆反応**　密閉容器に水素**H2**とヨウ素**I2**を入れて加熱すると，両者が反応してヨウ化水素**HI**が生成する。

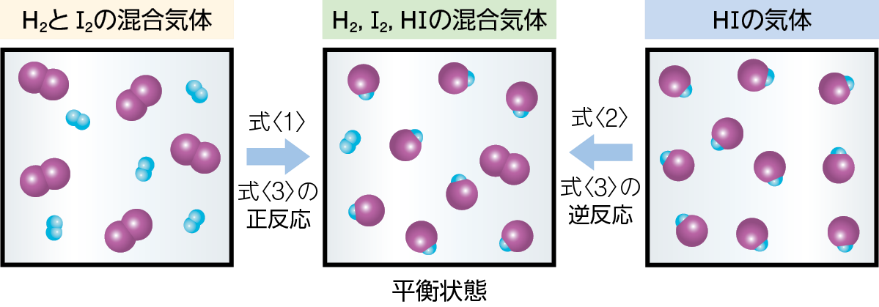
**H2** ＋ **I2** → **2 HI** 　〈1〉

逆に，純粋な**HI**を密閉容器に入れて加熱すると，**HI**がしだいに分解して**H2**と**I2**が生成する。

**2 HI** → **H2** ＋ **I2** 　〈2〉

このように，どちらの方向にも進む反応を**反応**といい，化学反応式で表すときは，記号 ⇄ を使う。また，反応式の右向きを**正反応**，左向きを**逆反応**という。

**H2**＋**I2** ⇄ **2 HI**  　〈3〉



▲図1　ヨウ化水素の生成と分解

**▶不可逆反応**　可逆反応に対して，燃焼反応のように，一方向だけが起こる反応を**反応**という。

CrO42−

Cr2O72−

可逆反応

（二クロム酸イオンの変化→p.168）



不可逆反応

（スチールウールの燃焼）

**Ｂ　化学平衡**

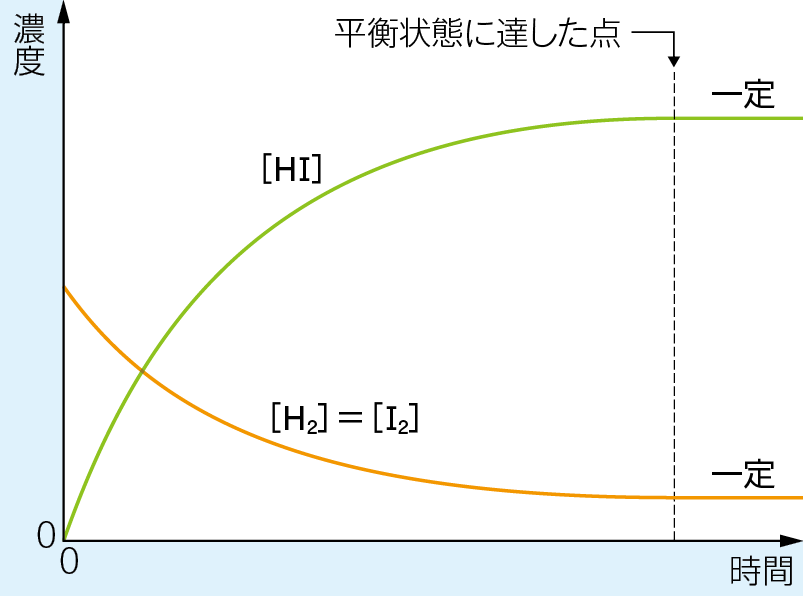
**▶化学平衡と反応速度**　密閉容器に同じ物質量の**H2**と**I2**を入れて加熱すると，**HI**が生成する。しかし，この反応は式〈3〉で示される可逆反応であり，**HI**の生成と同時に，**HI**が**H2**と**I2**に分解する逆反応が起こりはじめる。その後，**H2**，**I2**や**HI**の濃度は，図2のように変化する。

このとき，式〈3〉における正反応の速度（**HI**の生成速度）*v*1は，**H2**と**I2**の濃度が大きいほど大きくなる。また，逆反応の速度（**HI**の分解速度）*v*2は，**HI**の濃度が大きいほど大きくなる。

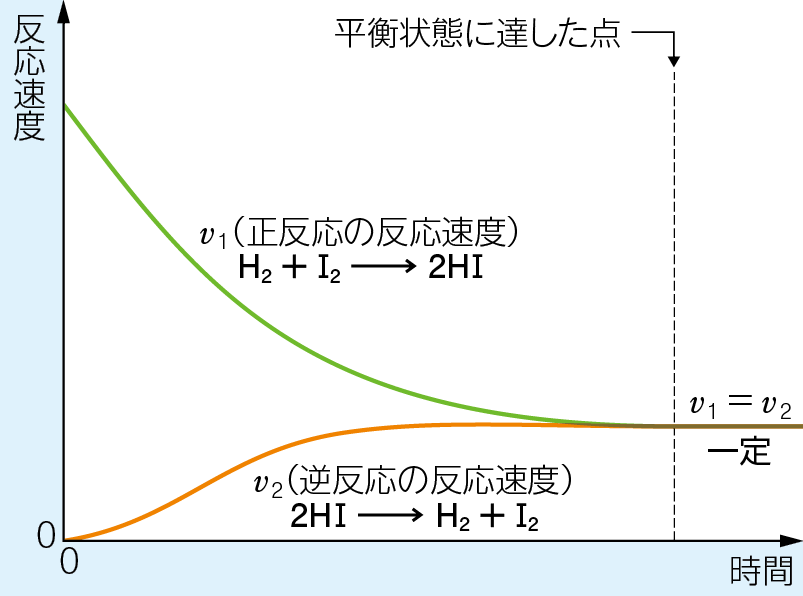
反応の最初は，**H2**と**I2**の濃度が大きいが，反応が進むにつれて濃度が減少するため，正反応の速度*v*1はしだいに小さくなる。一方，反応の最初は**HI**が存在しないので，逆反応の速度*v*2＝0であるが，反応が進むにつれて**HI**の濃度が増加するため，*v*2はしだいに大きくなる。やがて，一定の時間がたつと，*v*1と*v*2が等しくなる（図3）。このとき，**H2**，**I2**や**HI**の濃度が一定となり，見かけ上，反応が止まった状態❶になる。

このように，可逆反応において，実際には両方向の反応が起こっているにもかかわらず，見かけ上，反応が止まって見える状態を**化学平衡◆の状態**，または反応の**平衡状態**という。平衡状態では，次の関係がなりたつ。

**正反応の反応速度＝逆反応の反応速度**



▲図2　**H2**，**I2**，**HI**の濃度の時間変化



▲図3　**HI**の生成と分解の平衡

❶　*v*1と*v*2の反応速度は等しいが，反応速度は0ではない。

◆**復習**　平衡

平衡には，化学反応の平衡（化学平衡）だけでなく，気液平衡（→p.15）や溶解平衡（→p.43）などもある。

**Ｃ**　**化学平衡の法則**

**▶平衡定数**　濃硫酸などを触媒にして，酢酸**CH3COOH**とエタノール**C2H5OH**を反応させると，酢酸エチル**CH3COOC2H5**と水**H2O**が生成する❶。この反応は可逆反応で，反応が完全に終了する前に平衡状態になる。

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

この反応が平衡状態に達したとき，それぞれの物質のモル濃度を［**CH3COOH**］，［**C2H5OH**］，［**CH3COOC2H5**］，［**H2O**］で表すと，一定温度で，次の関係がなりたつ。

　（一定） 　〈4〉

このとき，*K*は**平衡定数**とよばれ，温度が一定ならば，反応開始時の物質の濃度に関係なく，常に一定の値をとる。

**▶化学平衡の法則**　化学式に大文字，係数に小文字を用いて可逆反応を表すと，一般に次のような反応式になる。

*a*A＋*b*B＋… ⇄ *m*M＋*n*N＋… 　〈5〉

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**

　（一定） 　〈6〉

この関係を**化学平衡の法則（質量作用の法則）**という。このとき，*K*は平衡定数であり，温度が一定ならば常に一定である❸。

**問1**　**H2**＋**I2** ⇄ **2 HI**が平衡状態にあるとき，次のうち，正しい記述はどれか。

⑴　反応は止まっている。　　　　　⑵**H2**，**I2**，**HI**の濃度が等しい。

⑶　**HI**の生成速度と分解速度が等しい。

**問2**　次の可逆反応が平衡状態にあるとき，平衡定数*K*を表す式を書け。

⑴　**H2**＋**I2** ⇄ **2 HI**　　　　　⑵　**2 NO2** ⇄ **N2O4**

⑶　**2 NH3** ⇄ **N2**＋**3 H2**

❶　この反応をエステル化（→p.212）という。

❷　**IUPAC**（→p.309）の規則では，平衡状態を表すときには，記号⇄を用いる。

❸　各成分の中に固体があるときは，化学平衡の法則の式に固体成分は含めない。→p.122

**【例題１】**　酢酸**CH3COOH** 2.00 molとエタノール**C2H5OH** 2.00 molを混合し，触媒として濃硫酸を入れ，ある一定温度で反応させた。すると，酢酸エチル**CH3COOC2H5**が1.20 mol生成したところで平衡状態になった。

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

この混合溶液の体積を*V*〔L〕とし，反応中に体積は変化しないものとしたとき，平衡定数*K*の値を小数第一位まで求めよ。

**【解】**　この反応において，**CH3COOC2H5**が1.20 mol生成したので，反応式より，**CH3COOHとC2H5OH**がそれぞれ1.20 mol反応したことがわかる。

よって，平衡状態でのそれぞれの物質の量的関係は，次のようになる。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **CH3COOH** | ＋ | | **C2H5OH** | ⇄ | **CH3COOC2H5** | ＋ | **H2O** |
| 反応前〔mol〕 | 2.00 |  | | 2.00 |  | 0 |  | 0 |
| 変化量〔mol〕 | －1.20 |  | | －1.20 |  | ＋1.20 |  | ＋1.20 |
| 平衡時〔mol〕 | 0.80 |  | 0.80 | |  | 1.20 |  | 1.20 |

混合溶液の体積を*V*〔L〕とすると，平衡時の各物質の濃度は，





したがって，平衡定数*K*は，

　　　　　**答**

**【考え方】**

各物質の平衡時の物質量から濃度を求め，平衡定数の式にあてはめる。平衡時の物質量は，反応前の物質量と変化量から導くことができる。

反応前の**CH3COOH**と**C2H5OH**の物質量と，平衡時の**CH3COOC2H5**の物質量から変化量を求め，平衡時の各物質の物質量を求める。

平衡時の各物質の濃度を求めるため，平衡時の体積*V*〔L〕で割る。そして，各物質の濃度を平衡定数の式に代入し，平衡定数を求める。

**【類題１】**　酢酸**CH3COOH**とエタノール**C2H5OH**をある量ずつとり，濃硫酸を加えて例題1と同じ温度で反応させた。この反応が平衡状態に達したとき，酢酸は0.10mol/L，酢酸エチルは0.23mol/Lの濃度だった。このとき，次の値を求めよ。ただし，この温度での反応の平衡定数は2.3とし，反応の前後で体積は変化しないものとする。

⑴　反応が平衡状態のときに生成した水のモル濃度

⑵　はじめに調製した溶液中のエタノールのモル濃度

**【類題２】**　体積1.00Lの密閉容器に，水素**H2**とヨウ素**Ｉ2**をそれぞれ2.00mol入れて490℃に保ったところ，  
**H2**＋**Ｉ2** ⇄ **2 HＩ**の反応が平衡に達して3.08molのヨウ化水素**HＩ**が生成した。このときの平衡定数の値を小数第一位まで求めよ。