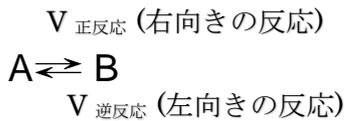
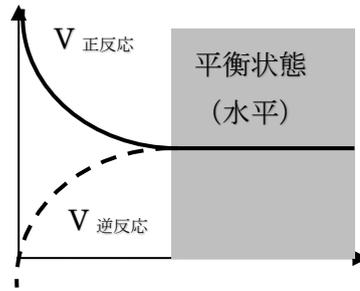


【化学平衡 No.1】

1 化学平衡の状態 (平衡状態)



平衡状態では、 $v_{\text{正反応}} = v_{\text{逆反応}}$ で見かけ上の速度は0ゼロ



2 化学平衡の法則

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons pP + qQ + \dots$ で表される可逆反応の平衡状態において

$$\frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c$$

[A] : 物質 A のモル濃度、a : 係数

K_c : 平衡定数 (温度が変わらなければ一定)

単位 ★必ず計算する! $(\text{mol/L})^{(p+q+\dots)-(a+b+\dots)}$

左辺が分母!

教P. 165 圧平衡定数 も理解しておこう。

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons pP + qQ + \dots$ で表される可逆反応の平衡状態において

A, B, P, Q...が気体のとき、

$$\frac{[P_p]^p [P_q]^q \dots}{[P_A]^a [P_B]^b \dots} = K_p$$

P_A : 物質 A の気体の分圧、a : 係数

K_p : 圧平衡定数 (温度が変わらなければ一定)

単位 : ★必ず計算する!

問19 略。教科書巻末参照。(4) $C(\text{固}) + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ のような、固体が含まれる場合は、平衡定数 K に $[C(\text{固})]$ が含まれるために、書かないのがポイント!

例題1《解説》教科書 P.164 例題6に同じ。★化学平衡は、バランスシート作成が大切です!

類題は、動画をアップする予定です。

【化学平衡 No.2】

例題2 《解説》文字の問題にも慣れておこう。やり方は例題1(教科書例題6)と同じです。

(1) 解離度 $\alpha = \frac{\text{解離した物質の物質質量}}{\text{はじめの物質の物質質量}}$ から、解離した四酸化二窒素 N_2O_4 は $n\alpha$ [mol] である。したがって、平衡状態における各気体の物質質量は次のようになる。



はじめ	n	—	[mol]
解離後	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	[mol]

(2) (1)から、気体の物質質量の総和は次のようになる。 $n(1-\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha)$ [mol]

また、気体の圧力は物質質量に比例するので、

$$\text{成分気体の分圧} = \text{全圧} \times \frac{\text{成分気体の物質質量}}{\text{全物質質量}} \text{ となる。}$$

したがって、四酸化二窒素の分圧 $p_{N_2O_4}$ は、次のようになる。

$$p_{N_2O_4} = P \times \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \text{ [Pa]}$$

(3) $[N_2O_4]=n(1-\alpha)/V$ [mol/l] , $[NO_2]=2n\alpha/V$ [mol/l] なので、平衡定数 K は次のようになる。

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2n\alpha/V)^2}{n(1-\alpha)/V} = \frac{4n\alpha^2}{(1-\alpha)V} \text{ [mol/l]}$$

このときの平衡定数 K は解離定数とよばれる。

3 平衡の移動

①ルシャトリエの原理 ②濃度・圧力・温度

【化学平衡 No.3】

濃度	圧力	温度	触媒
大 ⇒ 小	増 ⇒ 減少 (気体の分子数 減少)	上げる ⇒ 下降 (吸熱反応の方向)	×
小 ⇒ 大	減 ⇒ 増加 (気体の分子数 増加)	下げる ⇒ 上昇 (発熱反応の方向)	

※触媒は平衡を移動させない！！

指針 平衡状態の条件を変化させると、その影響を緩和する方向に平衡が移動する(ルシャトリエの原理)。触媒は、平衡に達するまでの時間を短くするが、平衡は移動させない。

解答 (1) NaOH が溶けて電離すると OH^- が増す。⇒ OH^- 減少方向へ移動。
 (2) 気体は左辺 3 分子、右辺 2 分子。⇒ 分子の総数減少方向へ移動。
 (3) 気体は両辺とも 2 分子で同じ。⇒ 平衡は移動しない。
 (4) 正反応は吸熱反応。⇒ 発熱方向へ移動。
 (5) 触媒で平衡は移動しない。

答 (1) 左 (2) 右 (3) 移動しない (4) 左 (5) 移動しない

例題 3

例題 4《解説》(1) SO_3 の生成反応は発熱反応であり、気体分子が減少する反応である。

冷却すると、温度の低下をやわらげる向き、すなわち、発熱反応の向きに平衡が移動する。 SO_3 の生成は発熱反応なので、低温ほど SO_3 の生成量は大きく、グラフは右下がりとなる。

一方、圧力を高くすると、圧力の増加をやわらげる向き、すなわち、気体分子の数が減少する向きに平衡が移動する。 SO_3 が生成するほど気体分子の数が減少するので、圧力が高いほど SO_3 の生成量は大きく、グラフは高压が上、低压が下となる。

(2) 平衡移動がおこらないとすれば、ボイルの法則より、体積を半分にすると圧力は 2 倍、すなわち、 $2a$ [Pa] となるはずである。しかし、圧力が増加すると、圧力が減少する向きに平衡が移動する。したがって、 $a < b < 2a$ である。

【化学平衡 No.4】

①温度・体積一定でアルゴン Ar を加える

V 一定であるため、 P_{Ar} の分だけ全圧が増加するが、反応に関わる成分気体の分圧は変わらない。
 よって、平衡移動しない。

②温度・全圧一定でアルゴン Ar を加える

P 一定であるため、 P_{Ar} の分だけ各成分気体の分圧が小さくなる。
 よって、分圧を大きくする方向へ、つまり気体の分子数を増やす方向へ 平衡が移動する。

③触媒を加える

触媒は、正反応および逆反応の反応速度はともに大きくなり、平衡移動しない。

- ①発熱 ②低い ③減少 ④高圧 ⑤NH₃ ⑥右 ⑦四酸化三鉄 Fe₃O₄

4

- 水のイオン積

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$
- pH

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(a \times 10^{-n}) = n - \log_{10}a$$

5 弱酸や弱塩基の電離平衡

例1：酢酸

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}, [H^+] = \sqrt{cK_a}$$

K_a：電離定数

c：モル濃度[mol/L]、α：電離度

例2：アンモニア

$$\alpha' = \sqrt{\frac{K_b}{c'}}, [OH^-] = \sqrt{c'K_b}$$

K_b：電離定数

c'：モル濃度[mol/L]、α'：電離度

■電離平衡

[例1]酢酸



(この電離平衡において、次の関係が成立)

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

(酢酸水溶液の濃度を c[mol/L]、
電離度を α とすると)



はじめ c 0 0

(変化量 -cα +cα +cα)

平衡時 c(1-α) cα cα

(K_a の式に代入すると、)

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

ここで電離度 α は極めて小さいため

1-α ≒ 1 とみなせるので、上式は

$$K_a = c\alpha^2$$

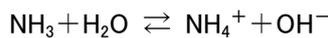
$$\text{ここで } \alpha > 0 \text{ より、 } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$[H^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

$$pH = -\log_{10} \sqrt{cK_a} = -\log_{10}(cK_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore pH = -\log_{10}c^{\frac{1}{2}} - \log_{10}K_a^{\frac{1}{2}}$$

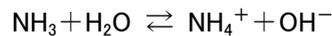
[例2]アンモニア



(この電離平衡において、次の関係が成立)

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

(アンモニア水の濃度を c' [mol/L]、
電離度を α' とすると)



はじめ c' 0 0

(変化量 -c'α' +c'α' +c'α')

平衡時 c'(1-α') c'α' c'α'

(K_b の式に代入すると、)

$$K_b = \frac{c'\alpha' \times c'\alpha'}{c'(1-\alpha')} = \frac{c'\alpha'^2}{1-\alpha'}$$

ここで電離度 α は極めて小さいため

1-α' ≒ 1 とみなせるので、上式は

$$K_b = c'\alpha'^2$$

$$\text{ここで } \alpha' > 0 \text{ より、 } \alpha' = \sqrt{\frac{K_b}{c'}}$$

$$[OH^-] = c'\alpha' = c' \times \sqrt{\frac{K_b}{c'}} = \sqrt{c'K_b}$$

$$pOH = -\log_{10} \sqrt{c'K_b} = -\log_{10}(c'K_b)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore pH = 14 - pOH = -\log_{10}c'^{\frac{1}{2}} - \log_{10}K_b^{\frac{1}{2}}$$