高校化学 L01 第 99 講 平衡定数と平衡式

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 可逆反応の平衡状態を、濃度を用いた式で表せる。
- 反応式の係数が平衡式の指数になることを説明できる。
- 純固体・純液体と、気体・水溶液中の溶質を平衡式で区別できる。

平衡定数とは

可逆反応が平衡状態にあるとき、各物質の濃度には一定の関係がある。 この関係を数値で表すものが平衡定数である。本講では、温度一定・同じ書き方の反応式・同じ濃度単位で表した平衡定数 Kc を扱う。

濃度で表す Kc の数値には濃度単位の選択が関わるため、濃度はすべて、 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$ で表す。角括弧 [X]は化学種 X の平衡モル濃度を表し、初期濃度を無条件で代入しない。温度が変化すると一般に Kc も変化する。

本講では Kc の単位判定や活量は扱わない。

平衡式の基本

一般的な反応を、 $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ とする。 このとき、平衡定数 Kc は、 $K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ で表される。 生成物は分子に、反応物は分母に置く。

また、反応式の係数は濃度へ掛ける数字ではなく、平衡式の指数になる。 係数 1 の場合は指数 1 であり、通常は省略する。

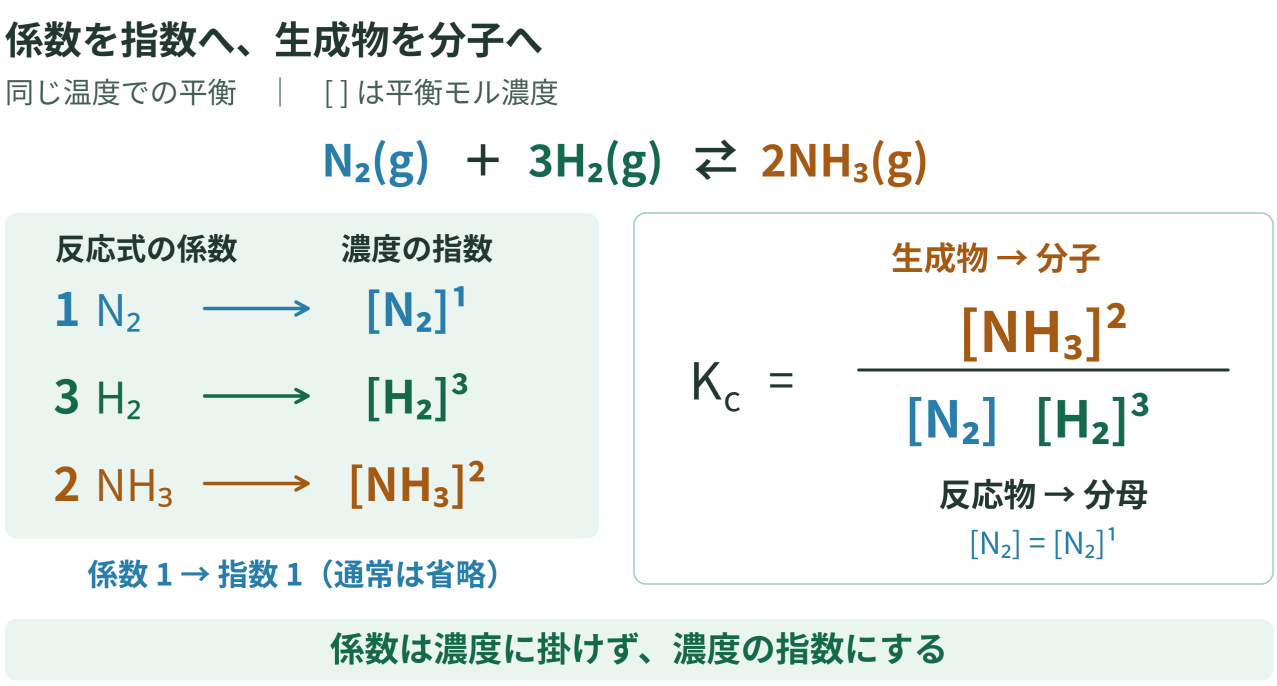

図 1　反応式の係数を平衡式の指数へ対応させる。

例えば、 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ では、 $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ となる。 図の矢印は分子の変化や反応速度を表すものではなく、反応式の係数と平衡式の指数の対応を示している。 速度式の指数は実験から決まる値であり、反応式の係数から一般に決めることはできない。

一方、平衡式の指数は反応式の係数から決まる。

平衡濃度と Kc

同じ温度で同じ反応を考える場合、平衡定数 Kc は一定である。 しかし、平衡状態での各濃度が必ず同じになるわけではない。 初めに入れる物質量などの条件が異なれば、平衡時の濃度も変化する。

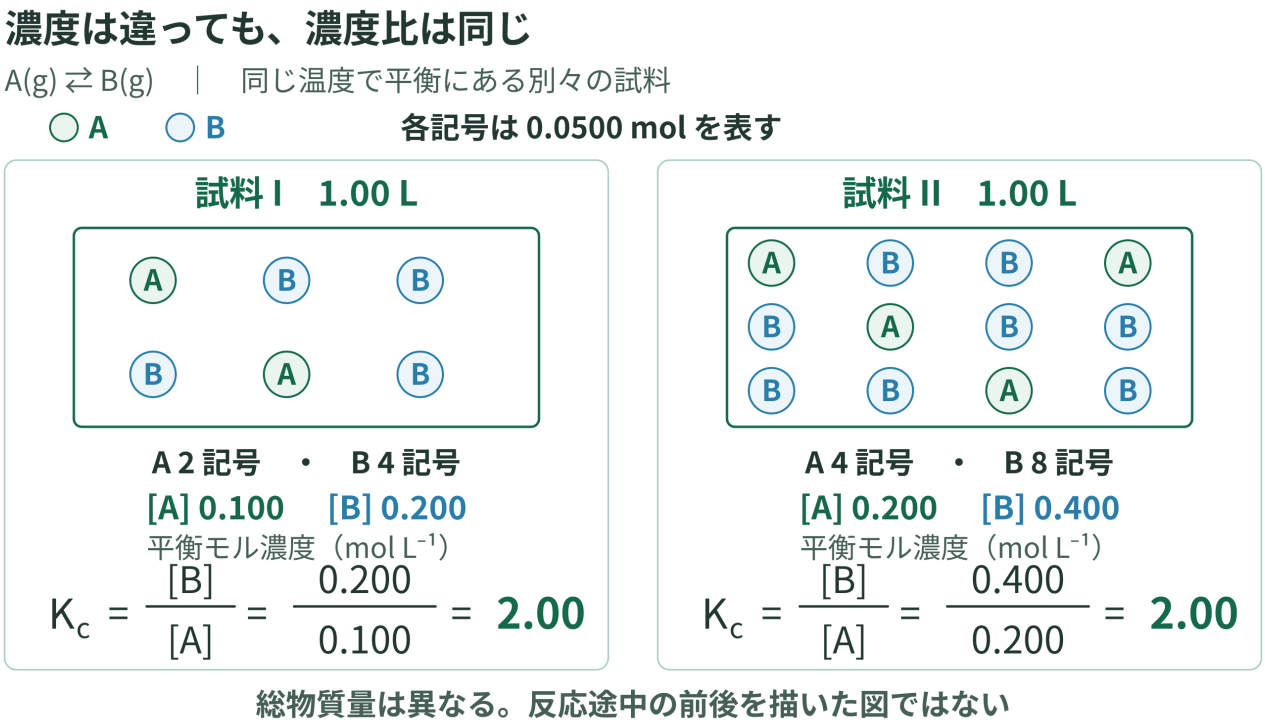

図 2　平衡濃度が異なっても、同じ温度では平衡定数が一致する。

図では、同じ温度で別々の平衡試料を比較している。 I では、 $[A] = 0.100,\ [B] = 0.200$ II では、 $[A] = 0.200,\ [B] = 0.400$ である。 どちらも、 $K_c = \frac{[B]}{[A]} = 2.00$ となる。

これは、濃度そのものではなく、平衡式で表される関係が一定であることを示している。

純固体・純液体の扱い

平衡式では、気体や水溶液中の溶質は濃度を用いて表す。 一方、平衡に存在する純固体や純液体は、一定の性質をもつものとして扱い、平衡式へ明示的に含めない。 これは濃度が 0 という意味ではない。

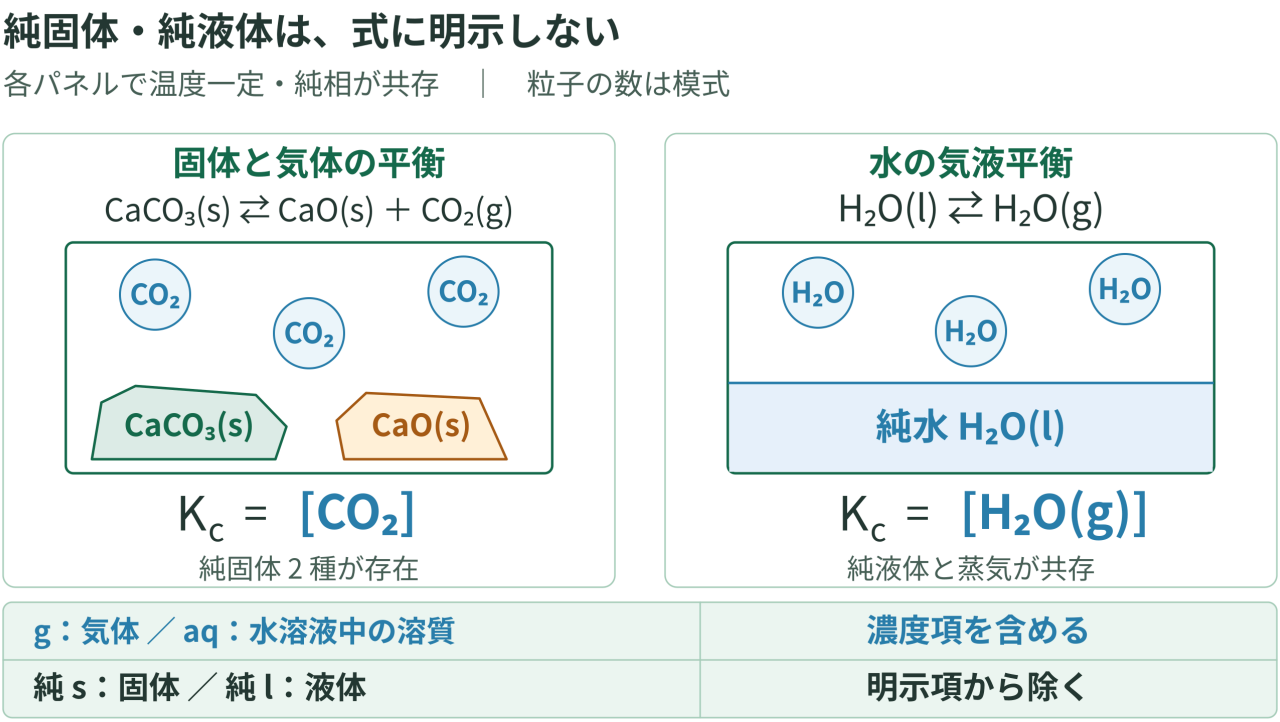

図 3　純固体・純液体と、気体・水溶液中の溶質を区別する。

例えば、$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftarrows \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$ では、一定温度で CaCO3 と CaO の両方の純固体と CO2 気体が共存して平衡にある場合を考える。純固体である CaCO3 と CaO は式へ含めず、$K_c = [\mathrm{CO_2}]$ となる。

また、$\mathrm{H_2O}(l) \rightleftarrows \mathrm{H_2O}(g)$ では、これは化学反応ではなく気液平衡への同じ記法の適用であり、一定温度で純水と水蒸気が共存する場合を考える。純液体の水は含めず、$K_c = [\mathrm{H_2O}(g)]$ として表す。ただし、水溶液中の溶質は aq として存在するため、濃度項に含める。

状態	平衡式での扱い
気体 g	含める
水溶液中の溶質 aq	含める
純固体 s	明示項から除く
純液体 l	明示項から除く

例題 1

反応

$\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{NH_3}(g)$ について、平衡定数 Kc の式を書け。

1. 反応式の係数を用いて Kc を表せ。
2. 係数が平衡式でどのように使われるか説明せよ。

解答・解説

1.
生成物を分子、反応物を分母に置き、係数を指数にする。 $K_c = \frac{[\mathrm{NH_3}]^2}{[\mathrm{N_2}][\mathrm{H_2}]^3}$

2.
係数は濃度へ掛ける値ではなく、平衡式の指数になる。 反応式の係数 2 は、NH3 の濃度を 2 倍する意味ではない。

例題 2

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、ある温度で平衡濃度が、 $[A] = 0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ $[B] = 0.300\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ であった。

1. Kc を求めよ。
2. 同じ温度で別の平衡試料の濃度が異なっても、Kc が同じになる理由を説明せよ。

解答・解説

1.
平衡式は、 $K_c = \frac{[B]}{[A]}$ である。 したがって、 $K_c = \frac{0.300}{0.100} = 3.00$ である。

2.
同じ温度では、同じ反応の平衡状態における濃度の関係が一定だからである。 ただし、各濃度そのものが必ず同じになるわけではない。

例題 3

反応

$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftarrows \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$ について、一定温度で CaCO3 と CaO の両方の純固体と CO2 気体が共存する平衡状態を考える。

1. 平衡式へ含める物質を答え、Kc を表せ。
2. 純固体を平衡式へ含めない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
CaCO3 と CaO は純固体なので含めない。 したがって、 $K_c = [\mathrm{CO_2}]$ となる。

2.
純固体は平衡中でも一定の性質をもつとして扱うためである。 濃度が 0 という意味ではない。

演習問題

演習 1

反応

$2A(g) \rightleftarrows B(g)$ について考える。

1. 平衡定数 Kc の式を書け。
2. 係数 2 が平衡式でどのように使われるか説明せよ。

演習 2

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ で、同じ温度の同じ反応について、試料 I の平衡濃度は $[A] = 0.0500\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$, $[B] = 0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

1. Kc を求めよ。
2. 別の平衡試料 II で、$[A] = 0.150\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$、$[B] = 0.300\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$のとき Kc を求め、試料 I と比較して各濃度と Kc の違いを説明せよ。

演習 3

次の平衡について考える。

$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftarrows \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$

1. 一定温度で CaCO3(s)、CaO(s)、CO2(g)が共存する平衡について、Kc の式を書け。
2. 一定温度で純水(l)と水蒸気(g)が共存する気液平衡について Kc を書き、純液体(l)を除くことが水溶液中の溶質(aq)も除くことを意味するか説明せよ。

演習 4

次の文を訂正せよ。

1.「平衡式の指数は、速度式と同じように実験から決める。」
2.「平衡定数を求めるときは、反応開始前に入れた濃度をそのまま代入すればよい。」

演習 5

1.

次の文を訂正せよ。

「平衡定数 Kc が大きい反応ほど、反応速度が速い。」

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
$K_c = \frac{[B]}{[A]^2}$ である。

2.
係数 2 は、A の濃度を 2 倍する意味ではなく、A の濃度を 2 乗する指数になる。

解答 2

1.
$K_c = \frac{[B]}{[A]}$ より、 $K_c = \frac{0.100}{0.0500} = 2.00$ である。

2.
試料 II では、 $K_c = \frac{0.300}{0.150} = 2.00$ である。 試料 I と試料 II では各濃度は異なるが、濃度比が同じため Kc は一致する。

解答 3

1.
CaCO3 と CaO は純固体なので含めない。 $K_c = [\mathrm{CO_2}]$ である。

2.
純液体の水は含めないため、 $K_c = [\mathrm{H_2O}(g)]$ となる。 これは濃度が 0 という意味ではない。純液体を除く扱いは、水溶液中の溶質(aq)を除くことを意味しないため、aq の溶質は濃度項として残す。

解答 4

1.
誤りである。 平衡式の指数は反応式の係数から決まり、速度式の指数は実験から決まる。

2.
誤りである。 角括弧は平衡濃度を表すため、反応開始前の初期濃度をそのまま代入することはできない。 初期濃度が平衡値であると確認できない限り、必要なのは平衡濃度である。

解答 5

1.
誤りである。 Kc は平衡状態での濃度関係を表す値であり、反応速度の速さを表すものではない。

©ミライコーチング