高校化学 L01 第 102 講 温度・触媒と化学平衡

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 発熱反応・吸熱反応について、温度変化による平衡移動を説明できる。
- 温度変化によって平衡定数 K が変化することを説明できる。
- 触媒が平衡へ与える影響と、反応速度への影響を区別できる。

温度変化と化学平衡

可逆反応が平衡状態にある系で外部条件を変化させると、平衡が移動することがある。 移動するときは、温度変化による影響を小さくする方向へ正味反応が進む。この考え方はルシャトリエの原理で説明できる。

温度操作では、体積・各元素の総量を一定とし、閉じた系の理想気体を扱う。温度範囲内では ΔH の符号は変化せず、相変化や副反応は起こらないものとする。各加熱・冷却操作は独立した試料について行い、新しい温度で十分な時間をおいて平衡に達すると考える。

触媒比較では、同じ温度・体積・各化学種の初期量で比較し、触媒添加による体積変化・吸着・副反応による組成変化は無視する。 本講では平衡定数を濃度表記K_cとして扱い、K と略す。仮想反応 A(g)⇄B(g)では、 $K_c = \frac{[B]}{[A]}$ で表す。

同じ書かれた反応式について、温度による K の変化を考える。 以下の例題・演習には、これらの共通条件を適用する。

発熱反応と吸熱反応

正反応が熱を放出する反応を発熱反応、熱を吸収する反応を吸熱反応という。 反応式に熱を含めて考えることもできるが、熱は化学種の濃度として平衡式へ入れるものではない。 反応エンタルピーは、 $\Delta H = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反応物}}$ で表す。

同じ反応式で比較すると、発熱反応では ΔH は負、吸熱反応では ΔH は正になる。

©ミライコーチング

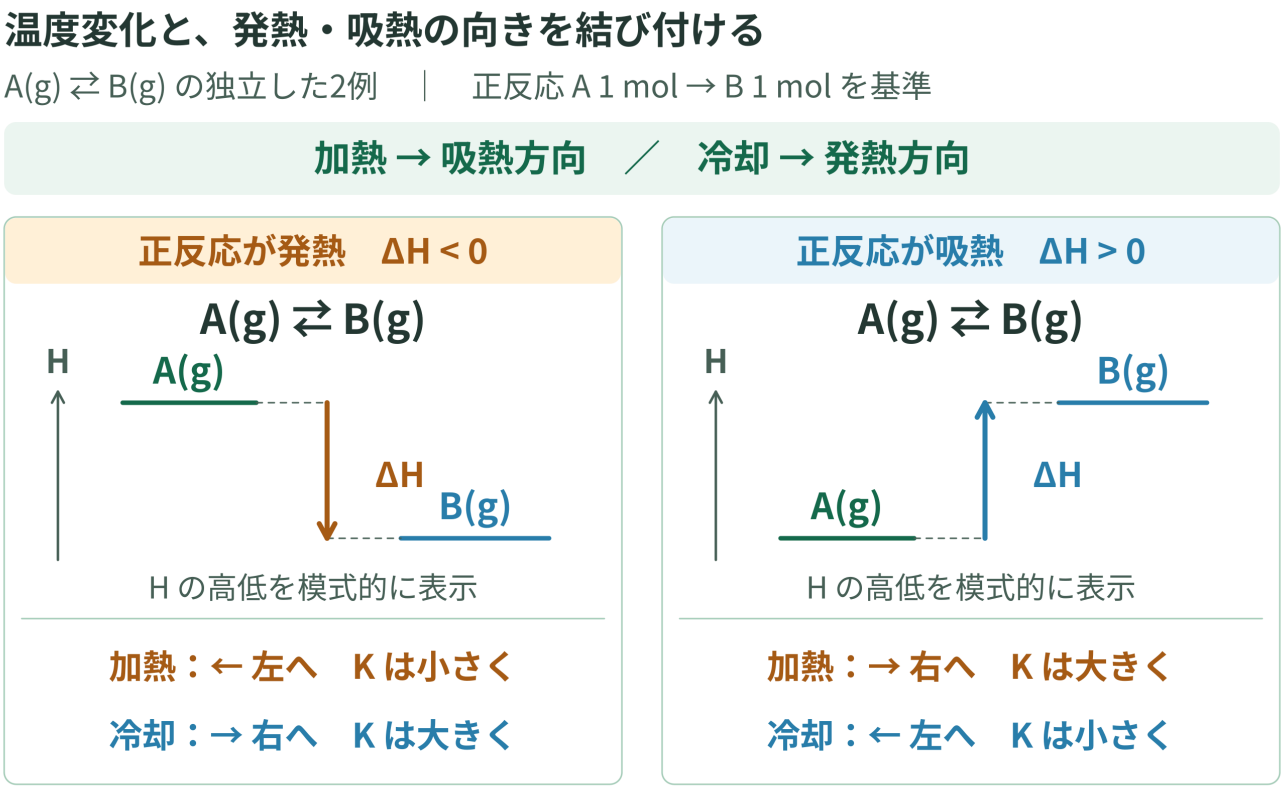

図 1　発熱反応と吸熱反応を分け、加熱・冷却による移動と K の変化を比べる。

図では、発熱反応と吸熱反応について、加熱・冷却による平衡移動を比較している。 発熱反応では、加熱すると熱を消費する逆反応方向へ移動し、K は小さくなる。 冷却すると熱を生成する正反応方向へ移動し、K は大きくなる。

吸熱反応では逆になる。 温度変化による平衡移動は、等温圧縮による気体係数の比較とは異なる考え方で判断する。

触媒と化学平衡

触媒は、活性化エネルギーの低い別の反応経路を与える。 そのため、正反応と逆反応の両方を速める。

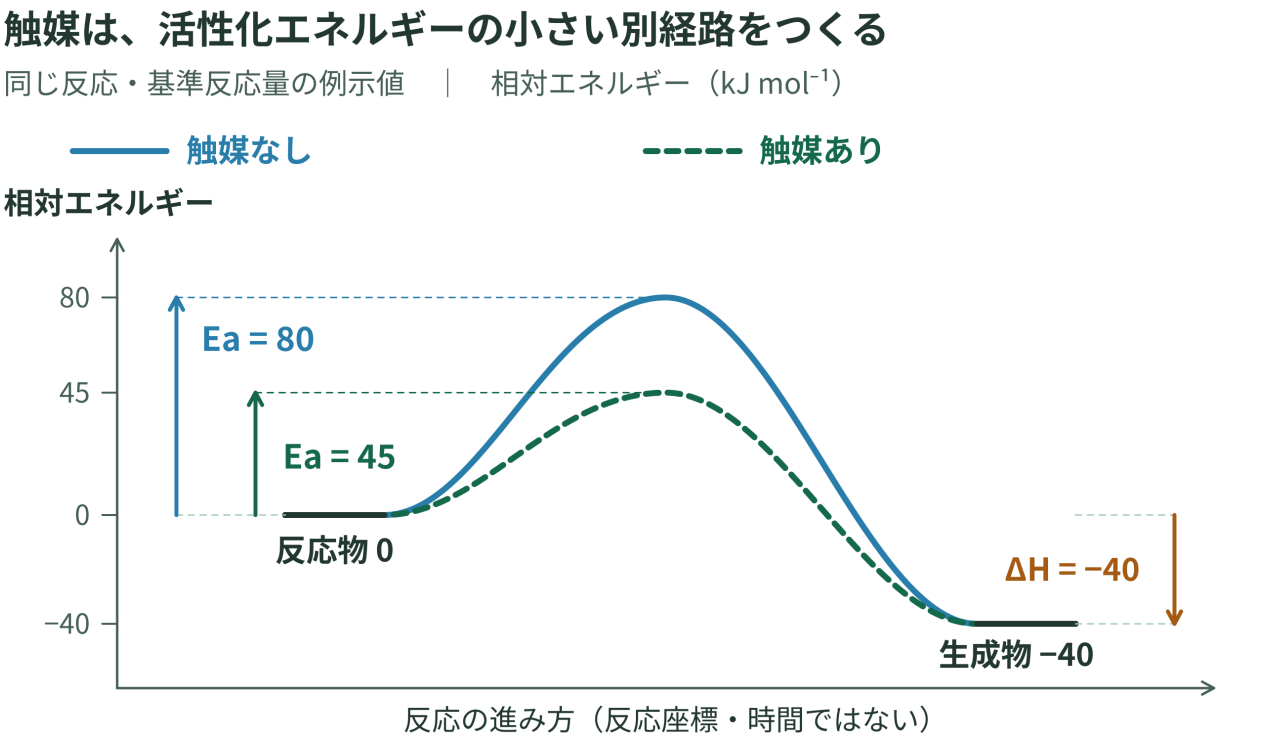

図 2　触媒は反応経路を変えるが、反応物と生成物のエネルギー差を変えない。

図では、触媒ありと触媒なしで反応経路の障壁が変化する様子を示している。 触媒を用いても反応物と生成物のエネルギー差 ΔH は変化しない。 また、同じ温度では平衡定数 K や平衡組成は変化しない。

触媒は平衡へ到達するまでの時間を短縮するが、十分な時間後に到達する平衡状態は同じである。

©ミライコーチング

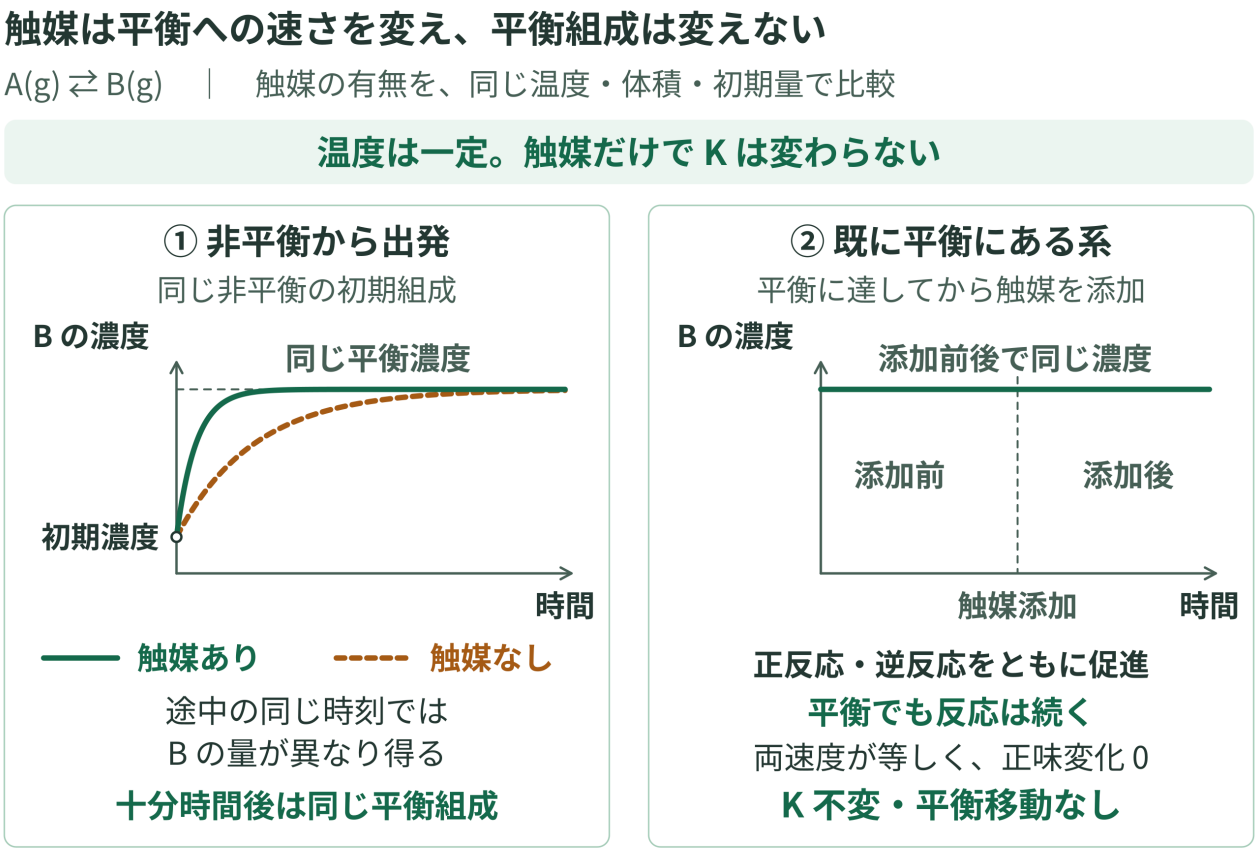

図 3　平衡に近づく速さと、到達する平衡組成を区別する。

図では、触媒によって平衡へ近づく速さが変化するが、到達する平衡組成は変化しないことを示している。 すでに平衡状態にある系へ触媒を加えても、平衡移動は起こらない。 正反応と逆反応の速度はともに大きくなるが、等しい関係は保たれる。

©ミライコーチング

例題 1

反応

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ について、初期温度で平衡にあり、その後温度だけを変更する。一定体積・閉じた系で、新しい温度で十分な時間をおいて平衡に達する。

正反応について、N_2 1 molとH_2 3 molからNH_3 2 molが生じる反応量について、$\Delta H = -92\,\mathrm{kJ}$ である。

1. 加熱した場合、平衡はどちらへ移動し、K はどう変化するか。
2. 冷却した場合、平衡はどちらへ移動し、K はどう変化するか。

解答・解説

1.
発熱反応では、熱は生成物側にあると考える。 加熱すると熱を消費する逆反応方向へ移動する。したがって左へ移動し、K は小さくなる。

2.
冷却すると熱を生成する正反応方向へ移動する。 したがって右へ移動し、K は大きくなる。

例題 2

反応

$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$ について、初期温度で平衡にあり、その後温度だけを変更する。一定体積・閉じた系で、新しい温度で十分な時間をおいて平衡に達する。 正反応について、N_2O_4 1 molからNO_2 2 molが生じる反応量について、$\Delta H = +57\,\mathrm{kJ}$ である。

1. 加熱するとNO_2は増加するか減少するか。また、K はどう変化するか。
2. 冷却した場合の平衡移動方向と K の変化を説明せよ。

解答・解説

1.
正反応は吸熱反応である。 加熱すると熱を吸収する正反応方向へ移動するため、NO_2は増加する。また、K は大きくなる。

2.
冷却すると発熱方向である逆反応へ移動する。 そのためNO_2は減少し、K は小さくなる。

例題 3

仮想反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、同じ非平衡の初期状態から、一定温度・一定体積・閉じた系で反応を開始する。触媒ありと触媒なしを比較する。触媒添加による吸着や副反応などの組成変化は無視する。

1. 一定時間後の B の量と、十分時間後の B の量について比較せよ。
2. 触媒によって K や ΔH が変化するか説明せよ。

解答・解説

1.
一定時間後では、触媒ありの方が反応が速く進むため B の量が異なる場合がある。 しかし、十分時間後では同じ温度の平衡状態に達するため、B の平衡量は同じである。

2.
変化しない。 触媒は反応経路を変えるが、反応物と生成物のエネルギー差 ΔH や平衡定数 K を変えない。

演習問題

演習 1

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ は平衡にあり、体積・各元素の総量を一定にして温度だけを独立に変更する。 正反応が発熱反応である。

1. 加熱した場合の平衡移動方向を答えよ。
2. そのとき K はどのように変化するか説明せよ。

演習 2

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ は平衡にあり、体積・各元素の総量を一定にして温度だけを独立に変更する。 正反応が吸熱反応である。

1. 冷却した場合の平衡移動方向を答えよ。
2. K の変化を説明せよ。

演習 3

仮想反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、同じ反応式で、$T_2 > T_1$かつ$K(T_2) < K(T_1)$である。閉じた系で体積を一定とし、初期温度T_1で平衡にある試料をT_2へ加熱する。

1. 正反応は発熱反応か吸熱反応か。
2. 加熱時の平衡移動方向と理由を説明せよ。

演習 4

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、同じ温度・体積の閉じた系で初めから平衡にあり、触媒を加える。触媒添加による体積変化・吸着・副反応による組成変化は無視する。

1. 平衡移動は起こるか。また B 濃度は変化するか。
2. 正反応速度と逆反応速度はどう変化するか。

演習 5

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、同温度の閉じた系で、体積・各元素の総量を一定にする。触媒添加による体積変化・吸着・副反応による組成変化は無視する。

1. 次の文を訂正せよ。
「触媒は平衡を右へ移動させ、K を大きくする。」

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
左方向へ移動する。 発熱反応では加熱によって熱を消費する方向へ進むためである。

2.
K は小さくなる。 加熱すると左へ移動し、生成物である B が減少して反応物である A が増加するため、新しい温度での $K_c = \frac{[B]}{[A]}$ は小さくなる。

解答 2

1.
左方向へ移動する。 吸熱反応では冷却によって熱を生成する方向へ進むためである。

2.
K は小さくなる。 冷却によって発熱方向へ移動するためである。

解答 3

1.
発熱反応である。

2.
加熱すると逆反応方向である左へ移動する。 発熱反応では熱を消費する逆反応が進み、$K_c = \frac{[B]}{[A]}$が小さい平衡となるためである。

解答 4

1.
平衡移動は起こらず、B 濃度は変化しない。 同じ温度では触媒によって K や平衡組成は変化しないためである。

2.
正反応速度と逆反応速度はともに大きくなる。 ただし、平衡では両者は等しいままであり、正味の変化は 0 である。

解答 5

1.
誤りである。 触媒は正反応と逆反応をともに速めるが、同温度・同じ条件では平衡を特定の方向へ移動させず、K も変化させない。 触媒は平衡へ到達する速さに影響するが、十分時間後の平衡組成は変えない。

©ミライコーチング