高校化学 L01 第 101 講 濃度・圧力による平衡移動

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 濃度変化によって可逆反応の平衡がどちらへ移動するか説明できる。
- 気体の圧力や体積変化による平衡移動を、気体係数の和から判断できる。
- 不活性気体を加えた場合に、固定条件による違いを説明できる。

平衡移動の考え方

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、その影響を小さくする方向へ正味反応が進む。この考え方をルシャトリエの原理という。

本講では、操作前は平衡状態であり、操作中に物質の出入りがあった場合でも、その後は閉じた系として物質の出入りを止め、一定温度で十分な時間をおいて新しい平衡に達する場合を扱う。各系は理想気体や単純な可逆反応のモデルとして考える。 平衡移動は、正反応や逆反応が停止することではない。

条件変化の影響を小さくする方向へ正味反応が進むが、元の濃度へ完全に回復するという意味ではない。温度変化や触媒による影響は本講では扱わない。 各例題・演習の各小問と、比較する二つの条件は、それぞれ別の初期平衡に対する独立した操作とする。

本講では He は反応せず、気体は理想気体として扱う。

濃度変化による平衡移動

反応物を加えると、その物質を消費する方向へ正味反応が進む。 生成物を取り除くと、取り除かれた物質を補う方向へ正味反応が進む。 逆に、生成物を加える場合や反応物を取り除く場合は、それぞれ逆方向へ移動する。

濃度変化では、体積変化を無視できる条件で特定の気体成分や水溶液中の溶質の濃度を変化させる操作を考える。存在する純固体や純液体の量を増やすだけの操作へは一般化しない。 同じ温度では Kc は変化しないため、平衡状態が変化しても平衡定数そのものは変わらない。

©ミライコーチング

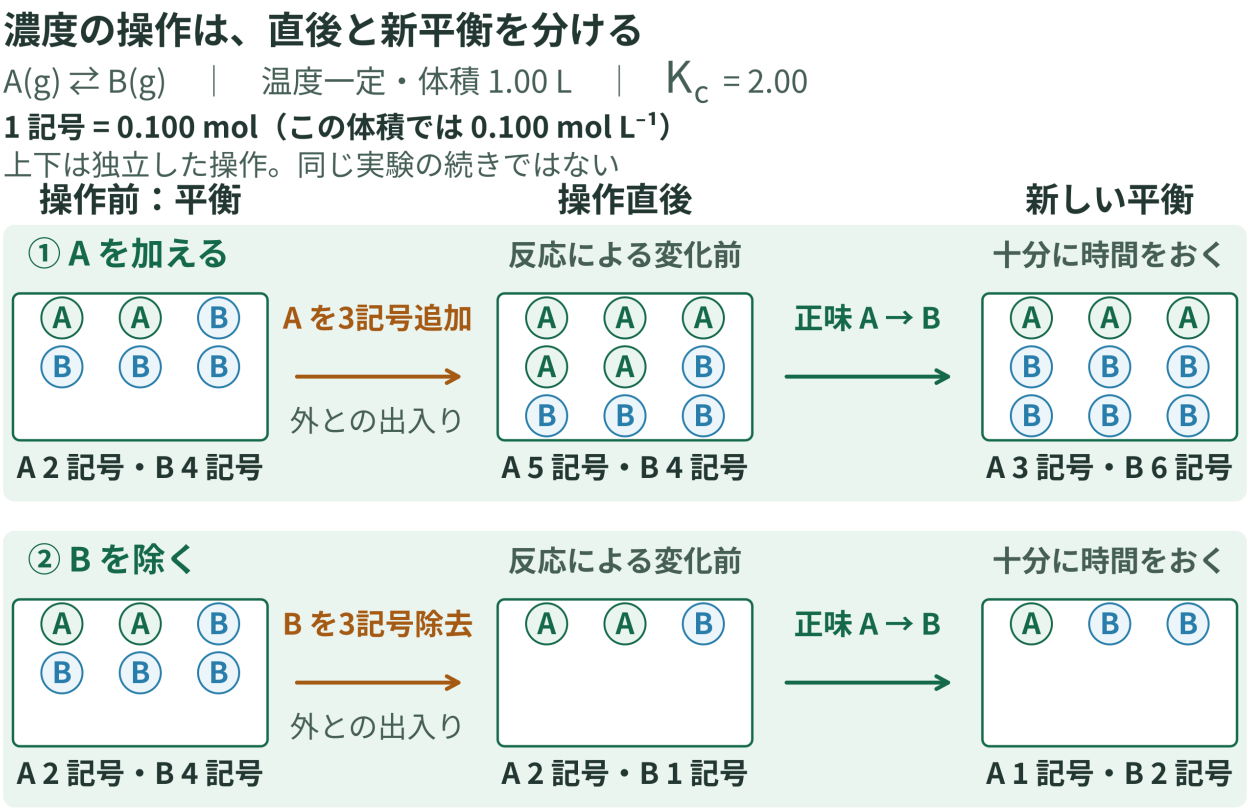


図 1　操作直後と新しい平衡を分け、濃度が元通りとは限らないことを確かめる。

図では、A⇄B の平衡に対して、A 添加と B 除去という 2 つの独立した操作を示している。 操作直後は反応が進む前の状態であり、その後正味反応が進んで新しい平衡になる。 入れた量や除いた量が、そのまま元の状態へ戻るわけではない。

気体の圧力・体積による平衡移動

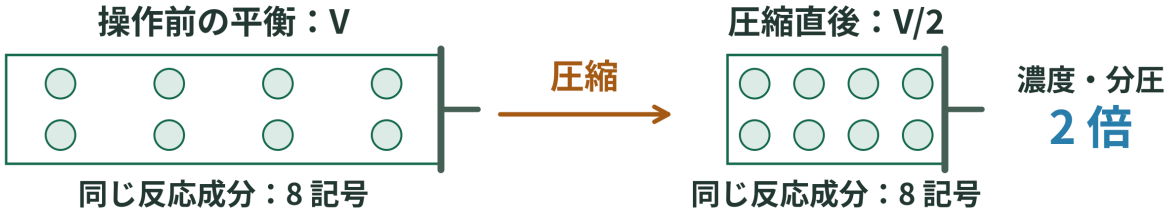
気体反応では、温度一定で体積を変えると、各気体の濃度や分圧が変化する。 等温圧縮では、操作直後は気体の物質量 n は変わらず、体積 V が小さくなるため、各気体の濃度や分圧が増加する。 その後、気体の係数の和が小さい側へ正味反応が進む。

等温膨張では、気体の濃度や分圧が低下し、気体係数の和が大きい側へ正味反応が進む。

体積変化と、気体の係数和を組み合わせる

温度一定・理想気体　｜　圧縮と膨張を別々に考える

等温圧縮の模式図：反応が進む前を比べる



操作直後の物質量 n は不変。ここは新平衡ではない

反応式（状態を確認）	気体係数和	圧縮	膨張
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$	4 ⇄ 2	→ 右	← 左
$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$	1 ⇄ 2	← 左	→ 右
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$	2 ⇄ 2	移動なし	移動なし
$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$	0 ⇄ 1	← 左	→ 右

I_2 は気相。純固体・純液体は気体係数和に含めない

$CaCO_3$ と CaO の両純固体は、操作後も残る条件

方向矢印は正味の平衡移動を示し、反応速度の大小は表さない

図 2　体積変化と気体の係数和を組み合わせ、平衡移動を判断する。

気体の係数の和を比較するとき、純固体や純液体は数えない。 例えば、 $\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{NH_3}(g)$ では左辺 4、右辺 2 なので、圧縮すると右へ移動する。 一方、 $\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{HI}(g)$ では左右の係数の和が 2 で等しいため、等温の体積変化による平衡移動は起こらない。

ただし、濃度や全圧そのものは変化する。

不活性気体の影響

不活性気体 He を加えた場合は、体積条件によって考え方が異なる。 一定体積では、反応成分の物質量と体積が変わらないため、反応成分の濃度や分圧は変化しない。 そのため、平衡移動は起こらない。

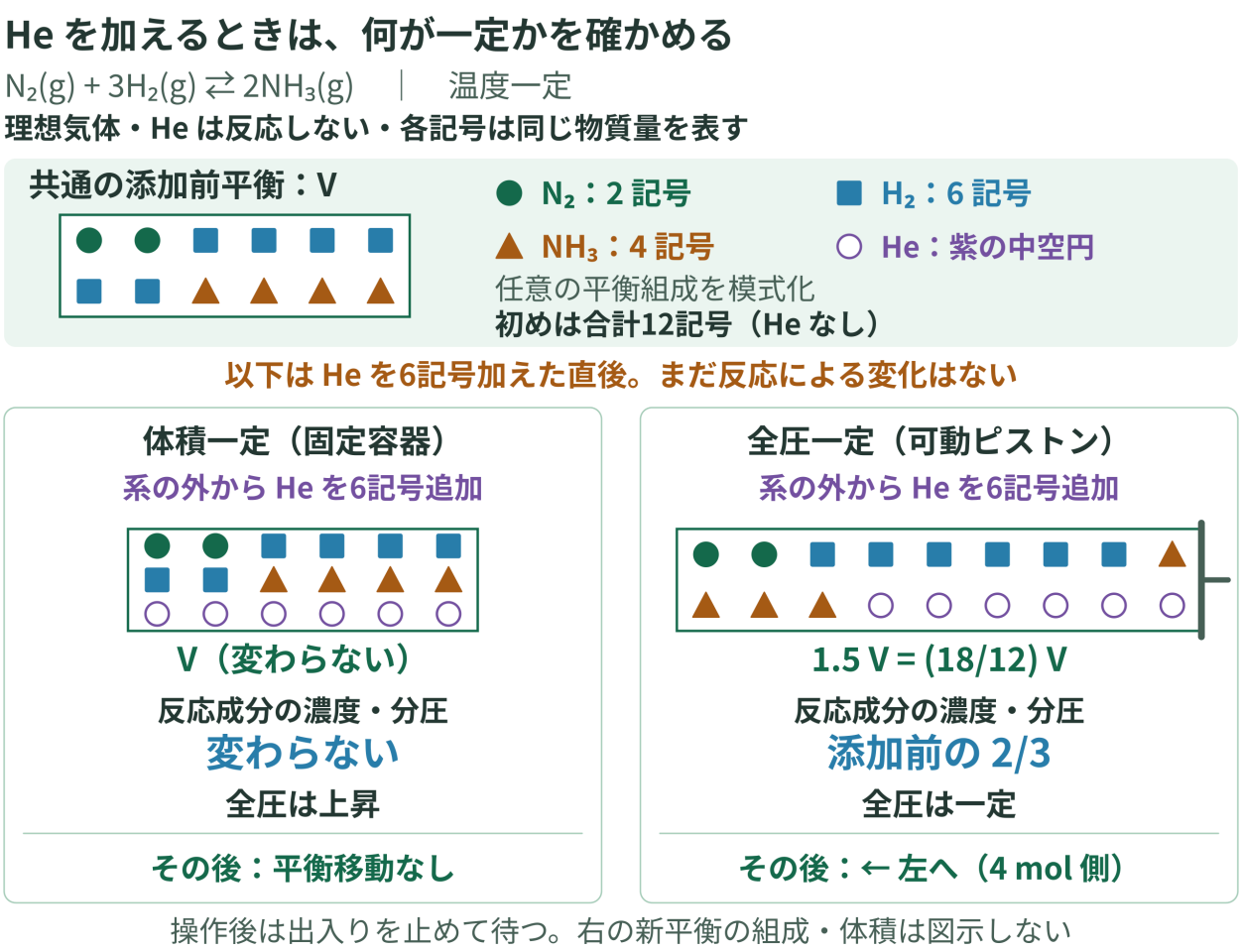


図 3　不活性気体を加えるときは、体積一定と全圧一定を区別する。

一方、一定全圧で可動ピストンを用いる場合、He 添加によって体積が増加する。 その結果、反応成分の濃度や分圧が低下し、気体係数の和が大きい側へ移動する。左右の気体係数の和が等しい場合は移動しない。

全圧が上昇したという情報だけでは、平衡移動の方向は決められない。 まず反応成分の濃度や分圧が変化したかを確認する必要がある。

例題 1

仮想反応

$A(g) + B(g) \rightleftarrows C(g)$ について、一定温度・一定体積の閉じた系で平衡に達している。A を加える操作と C を取り除く操作は、それぞれ別の初期平衡に対して行う。

1. A を加えた場合、平衡はどちらへ移動し、同じ温度で Kc は変化するか。
2. C を取り除いた場合、平衡はどちらへ移動し、同じ温度で Kc は変化するか。

解答・解説

1.
A を加えると反応物が増加する。 そのため、A を消費する正反応方向へ移動する。同じ温度では Kc は変化しない。

2.
C を取り除くと生成物が減少する。 そのため、C を補う正反応方向へ移動する。同じ温度では Kc は変化しない。

例題 2

反応

$\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{NH_3}(g)$ について、一定温度で平衡にある。操作前は平衡状態であり、圧縮後も物質の出入りはなく、十分な時間をおいて新しい平衡に達する。

1. 容器を等温圧縮した場合、平衡はどちらへ移動するか。理由を気体係数の和から説明せよ。
2. 別の平衡として、気体状態のヨウ素を含む$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{HI}(g)$
について、一定温度で容積を小さくする操作を行う。平衡は移動するか、理由を説明せよ。

解答・解説

1.
右方向へ移動する。 圧縮すると気体濃度や分圧が増加する。左辺の気体係数の和は 4、右辺は 2 であり、気体係数の少ない右側へ移動する。

2.
移動しない。 左右の気体係数の和はどちらも 2 であり、等温の容積変化による平衡移動は起こらない。ただし、各気体の濃度や全圧が変化しないという意味ではない。

©ミライコーチング

例題 3

反応

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ について、理想気体の初期平衡に、一定温度で反応しない He を加える。二つの条件は別々の初期平衡への独立操作とする。

1. 容器を固定して体積一定で He を加えた場合、平衡は移動するか。
2. 一定全圧を保つ可動容器で He を加えた場合、どちらへ移動するか。

解答・解説

1.
移動しない。 一定体積では反応成分の濃度や分圧が変化しないためである。

2.
左方向へ移動する。 体積が増加して反応成分の濃度や分圧が低下し、気体係数の和が大きい左側へ移動する。

演習問題

演習 1

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、同じ温度・一定体積の閉じた系で平衡にある。A 添加と B 除去は、それぞれ独立した操作である。

1. A を加えた場合の平衡移動方向と理由を説明せよ。
2. B を除いた場合の平衡移動方向と、新平衡で B 濃度が元通りになるかを理由つきで説明せよ。

演習 2

反応

$2A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、操作前は平衡状態である。一定温度・物質の出入りなしで、圧縮と膨張をそれぞれ別の初期平衡から行う。

1. 等温圧縮した場合の平衡移動方向と理由を説明せよ。
2. 等温膨張した場合の平衡移動方向と理由を説明せよ。

演習 3

反応

$A(g) \rightleftarrows B(g)$ について、一定温度・一定体積の初期平衡から、A 除去と B 添加をそれぞれ独立に行う。

1. A を除いた場合、どちらへ移動するか。
2. B を加えた場合、どちらへ移動するか。

©ミライコーチング

演習 4

反応

$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftarrows \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$ について、一定温度で初めに平衡にあり、両純固体は各操作後も残る。

1. 等温圧縮した場合の平衡移動方向と理由を説明せよ。
2. 等温膨張した場合の平衡移動方向と理由を説明せよ。

演習 5

反応

$\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftarrows 2\mathrm{NH_3}(g)$ について、初期平衡から、一定温度・He は反応しない・理想気体の条件で He を加える。次の 2 条件を比較する。

1. 固定容器で体積一定の場合と、可動ピストンで全圧一定の場合について、平衡移動の有無や方向と理由を比較して説明せよ。

演習 6

1. 次の文を訂正せよ。
「全圧が上がれば、平衡は必ず気体係数の少ない側へ移動する。」

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
正反応方向へ移動する。 A を消費する方向へ正味反応が進むためである。

2.
右向きに移動する。 B を生成して除去の影響を小さくする方向へ進むが、元の B 濃度へ完全に戻るわけではない。 この単純な 1:1・一定体積モデルでは、B 除去によって A+B の総濃度が小さくなり、同温度で[B]/[A]は一定であるため、新平衡の B 濃度は元より低くなる。

解答 2

1.
右方向へ移動する。 圧縮によって反応成分の濃度や分圧が一様に増加し、気体係数の和が 2 から 1 へ小さくなる右側へ移動する。

2.
左方向へ移動する。 膨張によって反応成分の濃度や分圧が一様に低下し、気体係数の和が大きい左側へ移動する。

©ミライコーチング

解答 3

1.
逆反応方向へ移動する。 A を補う方向へ進むためである。

2.
逆反応方向へ移動する。 B を消費する方向へ進むためである。

解答 4

1.
気体だけを数えると、左側は 0、右側は 1 である。 圧縮によって CO_2 の分圧が上昇するため、CO_2 を消費する左向きへ移動する。

2.
膨張によって CO_2 の分圧が低下するため、CO_2 を生成する右向きへ移動する。 純固体は気体係数の和に含めない。温度一定で両純固体が操作後も残る条件では、CO_2 分圧は操作前と同じ平衡値へ近づく。

解答 5

1.
固定容器で体積一定の場合、He を加えても反応成分の濃度や分圧は変化せず、全圧だけが上昇するため平衡移動は起こらない。 一定全圧の可動ピストンでは、He 添加によって容積が増加し、反応成分の濃度や分圧が低下する。そのため、気体係数の和が大きい左側へ移動する。

全圧と反応成分の分圧は区別して考える必要がある。

解答 6

1.
誤りである。 全圧だけでは平衡移動の方向は決められない。 例えば、一定温度・一定体積で He を加えると全圧は上昇するが、反応成分の濃度や分圧は変化しないため平衡移動は起こらない。

気体係数の和による判断は、等温の体積変化によって反応成分の濃度や分圧が一様に変化するときに適用する。特定成分だけを加える場合は、その成分の変化を考える必要がある。

©ミライコーチング