

## II 化学平衡論概説

### 化学平衡 Chemical Equilibrium

可逆反応において、正反応と逆反応が釣り合って、見かけ上反応が進行しない状態

反応が均一系のとき⇨化学平衡

cf. 反応が不均一系のとき（沈殿等）⇨物理平衡

### 平衡論

分析化学の backbone である

酸塩基平衡／沈殿（or 溶解）平衡／錯体生成平衡／酸化還元平衡

### II-1 化学量論 Stoichiometry

化学反応の量的関係を明らかにすること

一般の化学反応の平衡を考えるときの基礎は「質量保存の法則」

#### II-1-1 質量均衡（or 質量収支）の法則 Material balance(m.b.)

反応系に加えられた原子は、化学反応によって形態は変わってもその系内には必ず存在

Ex. 二価の弱酸  $H_2A$  の水溶液： $H_2A$  の一部が解離している



$H_2A$  の濃度を  $c$ （モル濃度）とすれば、

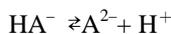
$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$c$  を全濃度（or 分析濃度）、 $[ ]$  で表したものを平衡濃度という

#### II-1-2 電荷均衡（or 電荷収支）の法則 Charge balance(c.b.)

電解質水溶液中の正電荷の総和と負電荷の総和は等しい。

Ex. 二価の弱酸  $H_2A$  の水溶液：水も解離している！



$$[H^+]^* = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]^{**}$$

\*：水の解離と  $H_2A$  の解離に由来するものの合計

\*\*：電荷は-2であるのに  $[A^{2-}]$  はモル濃度で表されているから、2をかけてある

## II-2 化学平衡の法則（質量作用の法則<sup>1)</sup> Law of Mass Action)

可逆反応  $A+B \rightleftharpoons C+D$

において、右向きの反応速度を  $v_1$ 、左向きの反応速度を  $v_2$  とすると、

反応速度 = 分子間の衝突回数  $\propto$  分子数 or (モル)濃度 であるから

$$v_1 \propto [A] \text{ および } v_1 \propto [B] \text{ より、 } v_1 \propto [A][B]$$

反応速度定数を、 $k_1$ ,  $k_2$  とすると、

$$v_1 = k_1[A][B] \text{ および } v_2 = k_2[C][D]$$

平衡状態では、 $v_1 = v_2$  であるから、

$$k_1[A][B] = k_2[C][D]$$
$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (K: \text{平衡定数}^2)$$

一般に、 $aA + bB + \dots \rightleftharpoons pP + qQ + \dots$  とすると、

$$K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = \frac{[\text{Products}]}{[\text{Reactants}]} \quad : \text{この関係を化学平衡の法則}$$

反応速度は分子の数に依存するので、化学平衡を記述するときは必ずモル濃度を用いる！！

化学平衡の法則は、弱電解質水溶液、気体間の反応にはよく当てはまるが、強電解質の場合は希薄溶液（理想溶液）のみに当てはまる。

### 【注】

1) 何故質量作用の法則と呼ばれるか

19世紀中頃、物質の化学反応性の量を”有効なひとかたまり”(active mass)と表現したが、この mass が質量と誤訳されて定着したもの。現在では活量 (activity) と呼ばれる。

2) この平衡定数は「見かけの平衡定数」、厳密には「熱力学的平衡定数」を用いる

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = \frac{a_P^p \cdot a_Q^q \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (\Delta G^0: \text{標準反応自由エネルギー、} a: \text{活量})$$

ただし、希薄溶液（理想溶液）では（重量）モル濃度と活量は等しいと見なせるので、分析化学では「見かけの平衡定数」を用いる。

【問 1】 化学平衡の法則を記述するのに%濃度は不都合であることを確認せよ。

【問 2】 化学平衡の法則（または平衡）の式において、化合物が固体または純粋の液体の場合、その濃度が式中に示されないことがある。その理由を考察せよ。

【問 3】 化学反応  $A+B \rightleftharpoons C+D$  において、反応液 1000mL 中の A、B の量を各 0.20、0.50mol としたとき、平衡成立時の各成分の濃度を求めよ。ただし、 $K=0.30$  とする。

Ans.  $[A]=0.09$ 、 $[B]=0.39$ 、 $[C]=[D]=0.11$

【問 4】 総濃度 0.1mol/L の化合物  $H_2A$  の水溶液がある。平衡成立時の  $H^+$ 、 $HA^-$  および  $A^{2-}$  の濃度を求めよ。ただし、 $K_1=1.0 \times 10^{-7}$ 、 $K_2=1.2 \times 10^{-13}$  とする。

Ans.  $[H^+]=1.0 \times 10^{-4}$ 、 $[HA^-]=9.99 \times 10^{-5}$ 、 $[A^{2-}]=1.2 \times 10^{-13}$

## II-3 化学平衡に影響を及ぼす因子

### II-3-1 化学平衡の移動 Le Chatelier-Van't Hoff の法則

“平衡状態にある化学系に、その平衡状態を変化させる影響を与えれば、その平衡状態は、与えられた影響を取り除く方向に移動する”

### II-3-2 平衡定数に影響を及ぼす諸因子

#### ①濃度

★平衡定数は濃度に依存する ∵反応速度は濃度の相乗積に比例する

★有効濃度 (=活量 activity) は実際の濃度より低い活量係数による補正

#### ②温度

★Arrhenius の式  $K = Ae^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$

A : 定数

$\Delta G^0$  : 標準反応自由エネルギー (標準自由エネルギー差)

#### ③溶媒

★溶媒の種類により、電解質の解離度や溶解度が異なる

#### ④共存異種イオン