

【化学平衡】 chemical equilibrium

例: AとBが反応してCとDになる反応では、  
一般に、  
逆にCとDも反応してAとBを生成する。



質量作用の法則 (law of mass action: 集団作用の法則、化学平衡の法則)

ノルウェーの数学者・化学者 Guldberg(グルベルグ) と  
その義弟の化学者 Waage(ヴォーゲ) (1864年)



平衡定数

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

化学平衡は右式で表されるように  
右と左の濃度分布がつりあう状態。

Kは温度と圧力に依存。

van't Hoff は化学反応速度論から上式を議論した。

上式の正確な導出は熱力学による。

化学平衡の定義、右辺の化学ポテンシャルの和と  
左辺のそれが一致するということから導かれる。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

は成り立つの?

例  $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$  425°C, 濃度は  $\times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$

| [HI]   | [H <sub>2</sub> ] | [I <sub>2</sub> ] | [H <sub>2</sub> ][I <sub>2</sub> ]/[HI] <sup>2</sup> |       |
|--------|-------------------|-------------------|--|-------|
| 3.531  | 0.4789            | 0.4789            | 0.01840  | → 正反応 |
| 8.410  | 1.1409            | 1.1409            | 0.01840  |       |
| 15.588 | 3.5600            | 1.2500            | 0.01831  | ← 逆反応 |
| 17.671 | 1.8813            | 3.1292            | 0.01835  |       |

強電解質の場合、電離度は、ほぼ1であるので水溶液中では完全に  
イオンになっているが、弱電解質の電離度は非常に小さいので、  
電離平衡がおこる。この時の平衡定数を解離定数という。



電離平衡 希薄水溶液

$$K = \frac{[HgCl^+][Cl^-]}{[HgCl_2]}$$

平衡定数 (equilibrium constant)

(解離定数)  
(電離定数)

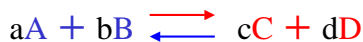
酸、塩基の場合  
(dissociation constant)

equilibrium constant 平衡定数(解離定数)(電離定数)

$$K = \frac{[HgCl^+][Cl^-]}{[HgCl_2]}$$

左式は理想溶液の場合。  
実際には非理想溶液であるので、  
正確には[濃度]ではなく、  
活量  $a$  を用いる。

したがって、一般式:



K =

K =

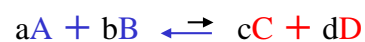
固体の活量は25°C、  
1気圧で1と定義する。

— 平衡指数 —

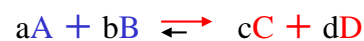
Kの値そのものではなく、その対数(log<sub>10</sub>)を用いた方が便利

$$pK = -\log K = \log\left(\frac{1}{K}\right) \quad \text{pHと同じ定義}$$

pK値が大きい = 10<sup>-x</sup>のxが大きい。= あまり解離しない。



pK値が小さい = 解離しやすい。= 強電解質に近い。



【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

難溶性塩が固体として溶液中に共存する時の、わずかに溶けたイオンの積

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^- \quad (\text{固体})$$

$$K = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}} = a_{B^+} \cdot a_{A^-}$$

ここで、 $a_{BA}$  は固体なので、定義により1である。

例:  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$K_{sp} =$$

solubility product

Copyright: A.Asano 7

【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

弱酸の解離反応における平衡定数

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}}$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

dissociation constant (ionization constant)

希薄水溶液=水の濃度は

例:  $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$

$$K_a =$$

Copyright: A.Asano 8

【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

弱塩基の解離反応における平衡定数

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B \cdot a_{H_2O}}$$

$$K_b = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B}$$

dissociation constant (ionization constant)

希薄水溶液=水の濃度は一定

例:  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.9 \times 10^{-5}$$

Copyright: A.Asano 9

【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

水の自己プロトリス定数(自己プロトン解離) autoprolysis constant

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2}$$

$$K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

25°Cの時、

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ [mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}]$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

水のイオン積 (ion product)

→ pH = 7

Copyright: A.Asano 10

【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

金属イオンMが配位子(ligand)Lと反応し、錯体(complex)を形成するときの平衡定数

formation (stability) constant

$$M + L \rightleftharpoons ML$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2$$

$$\vdots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

全生成定数 (overall formation constant)

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}$$

逐次生成定数 (stepwise formation constant)

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \dots K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L}$$

Copyright: A.Asano 11

錯体の生成反応例:  $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.4 \times 10^7$$

配位数=2 (coordination number)

単座配位子 直線2配位

【いろいろな平衡定数】

- 溶解度積
- 酸の解離定数
- 塩基の解離定数
- 水のイオン積
- 錯体の生成定数
- 酸化還元平衡定数

酸化還元反応 (redox reaction): 酸化体  $Ox_1$  と還元体  $Red_2$  が反応し、還元体  $Red_1$  と酸化体  $Ox_2$  となる反応 [例: 電池の反応]

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

$$Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$$

$$K = \frac{a_{Red_1} \cdot a_{Ox_2}}{a_{Ox_1} \cdot a_{Red_2}} = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Ce^{3+}]^2}{[Sn^{2+}] \cdot [Ce^{4+}]^2}$$

$$K = 5.4 \times 10^{43}$$

Copyright: A.Asano 12

【化学平衡と自由エネルギー】 なぜ化学平衡は存在するのか？ (熱力学的考察)

例: エステル交換反応

$$\text{CH}_3\text{-C(=O)-OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-C(=O)-OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

70 °Cにおける反応

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{[0.665][0.665]}{[0.335][0.335]} = 3.940_5$$

Copyright: A. Asano 13

なぜ化学平衡は存在するのか？ (熱力学的考察)  $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = \Delta H - T\Delta S$

Copyright: A. Asano 14

A  $\leftrightarrow$  B の単純な系において、温度  $T$  と圧力  $P$  が一定の時、この系のギブス自由エネルギーは、定義により

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

$$\longrightarrow dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

反応が右へ少し進んだとすると、 $dn_A = -d\xi$  であり、 $dn_B = +d\xi$  である。

$$dG = (\mu_B - \mu_A)d\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A$$

反応の進行方向 (勾配) を表す。

$\mu_i$ : 成分  $i$  の化学ポテンシャル

Copyright: A. Asano 15

【平衡定数と自由エネルギー】

混合時の標準モルギブス自由エネルギー  $\Delta G_m$  は

$$\int dG = (\mu_B - \mu_A) \cdot \int d\xi = (\mu_B - \mu_A) \cdot \Delta\xi \equiv \mu_B^\circ - \mu_A^\circ$$

化学ポテンシャルは活量を用いて、

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln a_A \quad \text{--- ②}$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T, P) + RT \ln a_B \quad \text{--- ③}$$

①~③より

$$RT \ln \left(\frac{a_B}{a_A}\right)_e = -(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)$$

$e$ : equilibrium (平衡)

平衡時  $\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A = 0$  --- ①

$\ln \left(\frac{a_B}{a_A}\right)_e = -\frac{\Delta G_m}{RT}$

平衡定数  $K$

$$\Delta G_m = -2.303RT \log K$$

標準ギブス自由エネルギーは測定されているので、各種反応の平衡定数を計算できる。

Copyright: A. Asano 16

例: 次の酸化還元反応における25°Cの平衡定数を求めよ。

ただしそれぞれの標準ギブス自由エネルギー(化学ポテンシャル)は、 $\text{Fe}^{2+}$ : -84.9kJ、 $\text{Fe}^{3+}$ : -10.5kJ、 $\text{Hg}^{2+}$ : 164.8kJ、 $\text{Hg}_2^{2+}$ : 153.9kJである。

$$\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$$

Red Ox Ox Red

(解答)  $\Delta G_m = -2.303RT \log K$  を用いる。

$$\Delta G_m = \underbrace{\mu_B^\circ}_{\text{Red Ox}} - \underbrace{\mu_A^\circ}_{\text{Ox Red}} = \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\therefore \log K =$

$$K =$$

平衡定数は比であるので単位はない

Copyright: A. Asano 17

平衡位置への温度の影響 平衡定数は  $K$  であるが、実際はさまざまな変数に影響を受ける。例として温度の影響を考慮して  $K(T)$  と書くとすると、

温度  $T$  における平衡状態では  $\Delta G_m(T) = -RT \ln K(T) \longrightarrow \ln K(T) = -\frac{\Delta G_m(T)}{RT}$

同様に温度  $T^*$  では、 $\ln K(T^*) = -\frac{\Delta G_m(T^*)}{RT^*}$

したがって、両辺で下式から上式を引くと、

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta G_m(T)}{RT} - \frac{\Delta G_m(T^*)}{RT^*} \right\}$$

ここで、ギブス自由エネルギーの定義  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  を用いて、

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta H_m(T) - T\Delta S_m(T)}{RT} - \frac{\Delta H_m(T^*) - T^*\Delta S_m(T^*)}{RT^*} \right\}$$

Copyright: A. Asano 18

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta H_m(T)}{RT} - \frac{\Delta H_m(T^*)}{RT^*} \right\} - \left\{ \frac{\Delta S_m(T)}{R} - \frac{\Delta S_m(T^*)}{R} \right\}$$

温度  $T$  と  $T^*$  でエンタルピーとエントロピーが同じと仮定すれば、 $\rightarrow = 0$

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \frac{\Delta H_m}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right\} = \ln K(T) - \frac{\Delta H_m}{RTT^*} \Delta T$$

発熱反応の時:  $\Delta H_m < 0$        $K(T^*) = \frac{[B]}{[A]}$        $\Delta T = T - T^*$

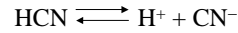
温度が上がる  $\Rightarrow \Delta T < 0 \Rightarrow \ln K(T^*)$  減少  $\Rightarrow$  左側に反応が進行

温度が下がる  $\Rightarrow \Delta T > 0 \Rightarrow \ln K(T^*)$  増加  $\Rightarrow$  右側に反応が進行

吸熱反応の時:  $\Delta H_m > 0$  は上記と逆で温度が上がると生成物が増え、  
温度が下がると原系が増える。

LeChatelier - van't Hoffの法則: 化学平衡を決めている因子に変化が生じた時、  
その変化を打ち消す方向に平衡は移動する。

例: シアン化水素酸の45°Cの平衡定数を求めよ。ただし25°Cの平衡定数は、 $K = 2.9 \times 10^{-10}$  であり、この平衡のエンタルピー  $\Delta H_m$  は 46kJ である。



(解答)  $\ln K(T^*) = \ln K(T) + \frac{\Delta H_m}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right\}$  を用いる。

$$\log K(318.1) =$$

=

$$= -10 + 0.462 + 0.507 = -9.03$$

$$\therefore K = 10^{-9.03} = 10^{-10} \times 10^{0.97} = 9.3 \times 10^{-10}$$

吸熱反応であるから、  
温度を上げると反応が  
右側に進行し、平衡定  
数の値が大きくなる。

例2: 1 atm、25°Cの水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-3}$  で、純水の  
pHは7.0となる。50°CのpHを求めよ。ただし、水の電離平衡のモル  
標準エンタルピー(中和熱)  $\Delta H_m$  は 56.5 kJ である。

(解答)

$$\ln K(50\text{C}) =$$

$$\log K(50\text{C}) =$$

$$= -14 + 0.7666 = \log(\quad)$$

$$\therefore K(50\text{C}) = 10^{(0.7666 \times 10^{-14})} \longrightarrow K(50\text{C}) = 5.84 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \quad \longrightarrow \text{pH} = -\log(2.417 \times 10^{-7}) = 6.62$$