可逆反応と化学平衡

可逆反応

条件（濃度・圧力・温度）の変化によって、正（右向き）・逆（左向き）のいずれの方向にも進む反応。これに対し、一方向にしか起こらない反応を不可逆反応という。

例）　$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$　　（→正反応　、←逆反応）

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

化学平衡の状態

可逆反応において、濃度・圧力・温度を一定に保つと、ついには正逆両反応の反応速度が等しくなり、見かけ上反応は停止する。この状態を化学平衡の状態という。

正反応と逆反応の反応速度

$$A + B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

$v_1 = k_1 [A][B]$　　v_1：正反応の反応速度　　k_1：速度定数
［A］：A のモル濃度　　［B］：B のモル濃度

$v_2 = k_2 [C][D]$　　v_2：逆反応の反応速度　　K_2：速度定数
［C］：C のモル濃度　　［D］：D のモル濃度

係数（a,b,c,d は係数）**がついている場合**の v_1、v_2 は①、②のようになる。

$$a\,A + b\,B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} c\,C + d\,D$$

$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$　　……①

$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$　　……②

【化学平衡】

化学平衡とは、$v_1 = v_2$ の状態であり、見かけ上反応が停止した状態。
（$v_1 - v_2 = 0$ であって、$v_1 = 0$ ，$v_2 = 0$ ではない。）

【平衡定数】 平衡定数Kは、次のようにして定まる。

平衡時においては、$v_1 = v_2$ ……③

③式に①,②を代入して

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\therefore \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K\text{（平衡定数）}$$

（k_1 と k_2 及び Kは、温度によって決まる定数）

質量作用の法則（化学平衡の法則）

$$a\,A + b\,B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} c\,C + d\,D$$

平衡状態のとき　$v_1 = v_2$

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$
$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\therefore \quad k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$K\text{（平衡定数）} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

⇐右辺のモル濃度の相乗積
⇐左辺のモル濃度の相乗積

反応物質（左辺）と生成物質（右辺）の**モル濃度の相乗積の比は一定**である。

上記の関係が成立することを**質量作用の法則**という。

気体どうしの反応では、PV＝nRTより、成分気体の分圧P〔atm〕とモル濃度C〔mol/l〕との間に、P＝CRTの関係がある。

（∵　$PV = nRT$　よって、　$P = \frac{n}{V}RT$　∴　$P = CRT$　）

平衡状態で気体A、B、C、Dの各分圧を P_A、P_B、P_C、P_D とすると、次の式が成り立つ。

$$K\text{（平衡定数）} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(P_C/RT)^c (P_D/RT)^d}{(P_A/RT)^a (P_B/RT)^b}$$

$$= \frac{P_C{}^c \cdot P_D{}^d}{P_A{}^a \cdot P_B{}^b} (RT)^{(a+b-c-d)}$$

$$K_p\text{（圧平衡定数）} = \frac{P_C{}^c \cdot P_D{}^d}{P_A{}^a \cdot P_B{}^b}$$

K_p を圧平衡定数といい、次の関係式が成立する。

$$K = K_p (RT)^{(a+b-c-d)}$$