

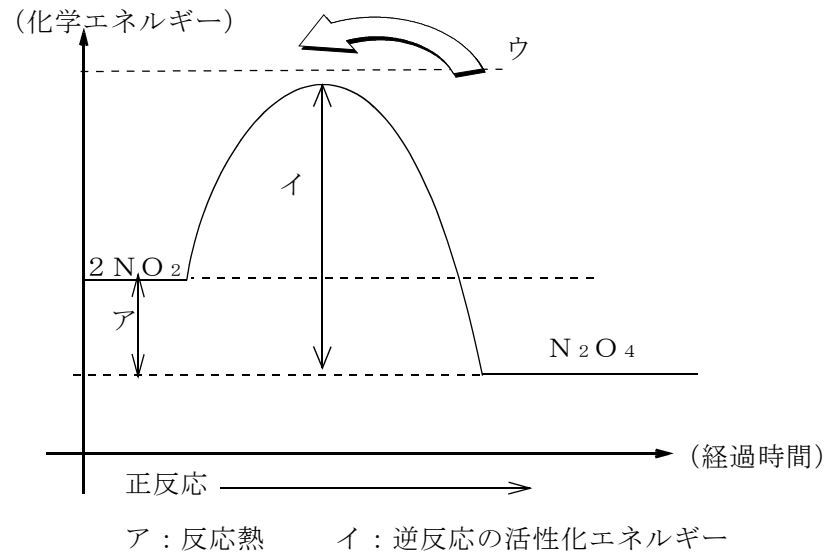
### 活性化エネルギーと平衡

$2\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[v_2]{v_1} \text{N}_2\text{O}_4 + 57\text{kJ}$  において温度を高くすると  
 吸熱反応の方向、すなわち、左向き(←)に平衡は移動する。

$$v_1 = K_1[\text{NO}_2]^2$$

$$v_2 = K_2[\text{N}_2\text{O}_4] \quad \dots\dots\textcircled{1}$$

図を見て、 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 57\text{kJ}$  の反応について、考察してみよう。



温度を高くすると、エネルギー差が大きくとも(イの値が大きくとも)それを乗り越えることができる分子数が増える。つまり、温度を高くすると、矢印ウのように、単位時間内に活性化エネルギーの山を飛び越えることができる分子数が増えるということである。(逆反応が起こりやすくなり、逆反応の反応速度が速くなる。)

また①より、 $v_2$  (逆反応の反応速度)が大きくなるということは、 $K_2$ が大きくなるということの意味する。

平衡状態で、 $v_1 = v_2$  だったのが、 $v_2$  が大きくなったため( $K_2$ が大きくなるため)あらたな平衡状態へと平衡が移動する。

平衡状態では

$$v_1 = v_2$$

$$K_1[\text{NO}_2]^2 = K_2[\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$\therefore \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = K \text{ (平衡定数)}$$

$$K \text{ (平衡定数)} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad \dots\dots\textcircled{2}$$

②式で、 $K_2$  が大きくなると、 $K$ の値は小さくなる。

(参考: 温度が高くなると正反応の反応速度も逆反応の反応速度も速くなるから、 $K_1$ の値も大きくなるが、あらたな平衡に達するまでは、 $K_1$ の値の増加分よりも $K_2$ の値の増加分が大きい。)

$K$ の値が小さくなるということは、②式より $[\text{N}_2\text{O}_4]$ が減少し、 $[\text{NO}_2]$ が増加する方向に平衡が移動することを意味する。

つまり

$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 57\text{kJ}$  において (←)の方向に平衡が移動する。

加熱すると、発熱反応では  $A + B \rightleftharpoons C + D + Q \text{ kJ}$   
 $-Q$ (←)……………左側(←)に平衡が移動

加熱すると、吸熱反応では  $A + B \rightleftharpoons C + D - Q \text{ kJ}$   
 $(\rightarrow) -Q$ ……………右側(→)に平衡が移動

### 温度と化学平衡

平衡状態にある反応系の温度を上げると、吸熱変化の方向への変化が生じ、新たな平衡の状態になる。これを「吸熱の方向に平衡が移動する」という。  
 (つまり、温度上昇を打ち消すような方向に平衡が移動する。)

発熱反応、 $A + B = C + D + Q \text{ kJ}$  においては、温度上昇にともない平衡定数の値が減少する。  
 平衡状態にあるこのような反応系では、平衡定数が減少するということは生成系の物質が減少し、反応系の物質が増加する。すなわち、温度上昇によって、逆反応である吸熱変化が生ずることを意味する。

加熱すると、吸熱方向に平衡が移動する。  
 冷却すると、発熱方向に平衡が移動する。