

## 1. ルシャトリエの法則

可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度・圧力・温度を変えるとその影響を緩和するような方向に平衡が移動する。

## ①濃度

- ・反応物質の濃度を大きくすれば、正反応(→)の方向に平衡が移動。
- ・反応物質の濃度を小さくすれば、逆反応(←)の方向に平衡が移動。
- ※ 平衡移動に関係するのは、濃度であって量ではないことに注意。

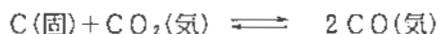
## ②温度

- ・温度を上げると吸熱方向に移動。
- ・温度を下げると発熱方向に移動。

## ③圧力(気体の場合)

- ・圧力を加える(分圧を増加させる)と、体積(分子数)の減少する方向に移動。
- ・圧力を減らす(分圧を減少させる)と、体積(分子数)の増加する方向に移動。
- ※ 反応しても分子数の変化しない場合は、圧力を変化させても平衡は移動しない。
- なお、触媒は反応速度を変化させるのみで、平衡移動には無関係である。

《例題1》 容積可変の密閉容器内で、次の反応が平衡状態にあるとき

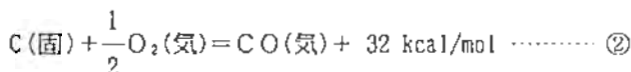
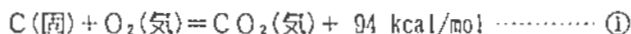


下記の(ア)～(オ)の操作により、平衡が右に移動するものはどれか。ただし、 $\text{CO}_2$ および $\text{CO}$ の生成熱をそれぞれ 94 kcal/mol, 32 kcal/mol とする。

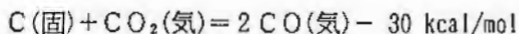
- (ア)全圧を一定に保って温度を上げる。
- (イ)温度を一定に保って圧縮して全圧を大きくする。
- (ウ)温度、全圧を一定に保って少量の無定形炭素を加える。
- (エ)温度、全圧を一定に保って少量のネオンを加える。
- (オ)温度、体積を一定に保って少量のネオンを加える。

## 《解説》

$\text{CO}_2$ および $\text{CO}$ の生成熱が、それぞれ 94 kcal/mol, 32 kcal/mol だから



②×2-①より



(ア) 温度を上げると吸熱方向へ平衡が移動する。つまり、右へ移動。

(イ) 固体の体積は気体に比べて極めて小さいので無視できる。左辺は1分子分の体積、右辺は2分子分の体積である。全圧を大きくすると、分子数の減る左へ平衡が移動する。

(ウ) C(固)の減る右へ平衡が移動すると考えるのは誤りである。固体の炭素を加えても炭素の濃度は変化しないので、平衡状態は移動しない。固体の濃度とは固体の単位体積中のモル数であるから、固体の量には無関係である。

(エ) 全圧一定でネオンを加えると、CO<sub>2</sub>とCOの分圧の合計は減少する。平衡は圧力の上昇する右方向へ移動する。

(オ) 体積一定でネオンを加えても、CO<sub>2</sub>、COの分圧は一定である(分圧とは、体積一定のまま他の成分を排除した時の圧力だから、この場合一定である)。反応に関係のある成分の分圧が一定なので、平衡は移動しない。

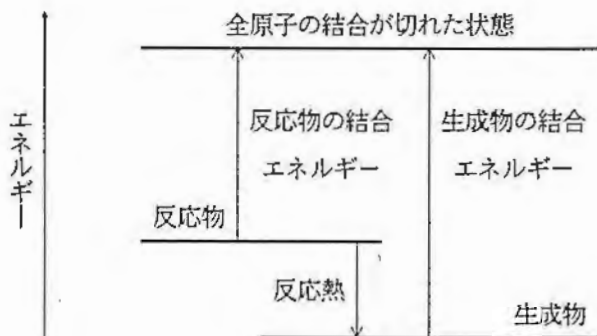
(答) (ア)(エ)

## II. 結合エネルギーと反応熱の関係

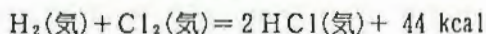
原子が結合して分子や結晶を形成している時、その結合を切るためにはエネルギーが必要である。このエネルギーのことを結合エネルギーという。結合エネルギーが大きいほど、結合は切れにくい。結合エネルギーと反応熱に関して、次の公式が成立する。

$$\text{反応熱} = [\text{生成物の結合エネルギーの総和}] - [\text{反応物の結合エネルギーの総和}]$$

全原子の結合が切れた状態(原子状の気体)を仮定して、図に書くと理解し易い。この公式は覚えておくと便利である。



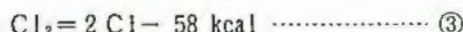
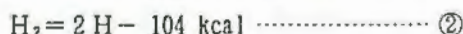
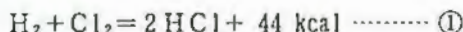
《例題2》 H-HとCl-Clの結合エネルギーは、それぞれ 104 kcal/mol と 58 kcal/mol である。次の熱化学方程式を用いて、H-Clの結合エネルギーを求めよ。



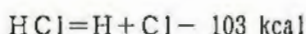
(センター試験)

《解説》

問題文より



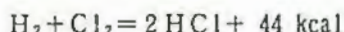
(②+③-①)÷2 より



(答) 103 kcal

《別解》

反応熱は、生成物の結合エネルギーの総和から反応物の結合エネルギーを引いたものだから



H-Clの結合エネルギーをX kcal とすると

$$2X - (104 + 58) = 44$$

$$X = 103$$

H-HとCl-Clの結合エネルギーの平均  $\frac{104+58}{2} = 81 \text{ kcal}$  よりも、H-Clの結合エネルギーの方が大きい。

これは、HとClの間は電気陰性度の差のため正と負に分極しており、HとClの間に生じるクーロン引力のためと考えてよい。

### III. 化学反応の進む方向

化学反応が進行するのは、次の2つの内どちらか1つ以上に当てはまる場合に限られる。

①発熱反応

②乱雑さの増える反応

乱雑さ(エントロピーでもよい。ただし、正確には、乱雑さ=エントロピー×絶対温度)は、次のような場合に増大する。

- ・粒子が広がる場合 …………… 混合・拡散・溶解・蒸発・融解
- ・粒子数が増加する場合 …………… 分解

反応が進行するかしないかを判定するには次のように覚えておくとよい。

- ・発熱反応で乱雑さの増加する反応は進行する。
- ・吸熱反応で乱雑さの減少する反応は進行しない。
- ・発熱反応で乱雑さの減少する反応、または吸熱反応で乱雑さの増加する反応の場合は、熱の出入りと乱雑さの増減とどちらの効果が大きいかによって、反応が進行するかしらないかが決まる。以上のことを熱力学の式で表すと次のようになる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

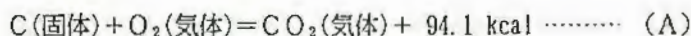
Hはエンタルピーといい、エネルギーに相当する。吸熱反応なら、エネルギーが増加するので、 $\Delta H > 0$ 。発熱反応なら、エネルギーが減少するので、 $\Delta H < 0$ 。Tは絶対温度、Sはエントロピーで、 $T\Delta S$ は乱雑さに相当する。乱雑さ（エントロピー）が増大すれば、 $T\Delta S > 0$  ( $\Delta S > 0$ )である。

Gはギブズの自由エネルギーといい、

$\Delta G < 0$ なら、その方向に反応が進む。  
 $\Delta G > 0$ なら、逆方向に反応が進む。  
 $\Delta G = 0$ なら、平衡状態。

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
+	+	Tにより $\Delta G$ は変化、高温で正反応、低温で逆反応
+	-	$\Delta G > 0$ 、逆反応が起こる
-	+	$\Delta G < 0$ 、その反応は起こる
-	-	Tにより $\Delta G$ は変化、低温で正反応、高温で逆反応

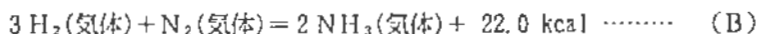
《例題3》 次の (a) ~ (o) に適当な語句を語群から選んで入れよ。



(A) の反応は右方向に進む。その理由を考えて見よう。この反応は (a) 反応で、94.1 kcal の熱エネルギーを放出する。そのため、系がエネルギーの (b) 状態から (c) 状態に変化し、安定な状態になるからである。

一方、タバコの煙が空気中で一様に (d) したり、コーヒーに入れた角砂糖が溶けて (e) する現象に見られるように、自然界では粒子の散らばりぐあい(乱雑さ)はつねに (f) 方向へ変化する。

したがって、物質の変化の方向は、1) エネルギー状態の (g) ほうへ、2) 乱雑さが (h) ほうへという2つの原理によって決まる。エネルギー状態と乱雑さの変化が異なる場合には、強く働くほうによって物質の変化の方向が決まる。



(B) の反応が右方向に進むとエネルギー状態は (i) なるが、乱雑さは (j) する。そのため、この2つの相反する作用がつりあって平衡状態となる。



(C) の反応では、乱雑さは左辺の方が (k) 。しかし、右辺の発熱量が非常に大きいため、右方向へのエネルギーの (l) 効果のほうが左方向への乱雑さの (m) 効果よりも強く働き、反応は右方向に進む。



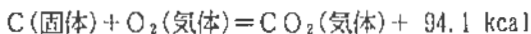
(D) の反応は (n) 反応のためエネルギー状態は不安定となるが、900°Cでは、乱雑さの (o) 効果のほうが強く働き、反応は右方向に進む。

〔語群〕 発熱，吸熱，増大する，減少する，減少，増加，大きい，小さい，高い，低い，高く，低く，分散，拡散

### 《解説》

化学反応は、エネルギーの低い方向、乱雑さの増大する方向へ進む傾向がある。エネルギーの変化と乱雑さの変化の2つの効果のうち、強い方の効果で反応の進む方向が決定される。

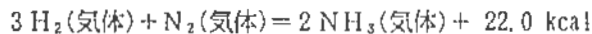
(A) の反応は、エネルギーが安定な状態になろうとするのと、乱雑さが増大しようとするのを推進力とした反応である。



エネルギー	高	→	低
乱雑さ	小	→	大

反応は右に進む。

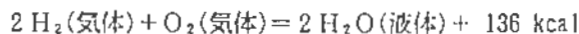
(B) の反応では、発熱方向で分子数が減り、吸熱方向（分解反応）で分子数が増えている。一般に、気体の分子数が減ると乱雑さが減る。この反応では、エネルギー状態が安定になると乱雑さが減ってしまう。このような場合は、この2つの相反する効果がつり合って平衡状態になる。



エネルギー	高	→	低
乱雑さ	大	→	小

平衡状態

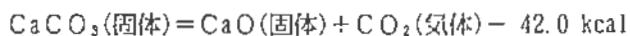
(C) の反応では、発熱量が非常に大きいので、エネルギーが安定になろうとする推進力の方が極めて強く、右方向に反応が進む。



エネルギー	高	→	低
乱雑さ	大	←	小

反応は右に進む。

(D) の反応では、乱雑さの増大による反応の推進力は高温ほど強くなるので、高温(900°C)では乱雑さの増える右方向に反応が進む。



エネルギー 低      ←      高

乱雑さ      小      →      大

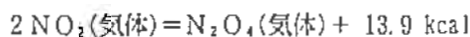
反応は右に進む。

- (答) (a) 発熱      (b) 高い      (c) 低い      (d) 分散      (e) 拡散  
(f) 増大する      (g) 低い      (h) 増大する      (i) 低く      (j) 減少  
(k) 大きい      (l) 減少する      (m) 増大する      (n) 吸熱      (o) 増大する
-

## 【演習問題 1】

ピストン付きのシリンダーに、25°Cで二酸化窒素と四酸化二窒素の平衡状態にあるガス（1気圧、50 ml）が入っている。この状態からそれぞれ次の操作を行い、系が新たな平衡状態に達したときの記述として正しいものはどれか。

ただし、二酸化窒素から四酸化二窒素が生成するときの熱化学方程式は



である。

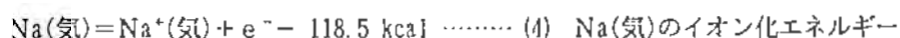
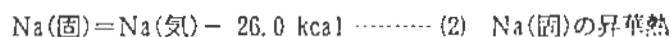
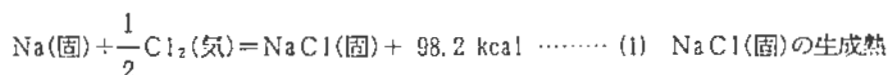
- (1) ピストンが自由に動く状態でシリンダーを0°Cにした。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は多くなる。
- (2) 0°Cでピストンを25 mlの目盛まで押した。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は少なくなる。
- (3) 80°Cでピストンを100 mlの目盛まで引いた。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は少なくなる。
- (4) 0°Cでピストンを100 mlの目盛まで引き、ピストンを固定する。次に25°Cに戻してからピストンを25 mlの目盛まで押した。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は変わらない。

(東工大)

## 【演習問題 2】

塩化ナトリウムの結晶において、結晶を構成する $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ を完全に切り離してばらばらにするのに必要なエネルギーを塩化ナトリウムの結晶エネルギー（格子エネルギー）という。次の熱化学方程式のうち必要なものを用いて、塩化ナトリウムの結晶エネルギー（kcal/mol）を求めよ。

ただし、塩化ナトリウムの水に対する溶解熱を 0.93 kcal/mol（吸熱）とする。解答には、計算式も書け。



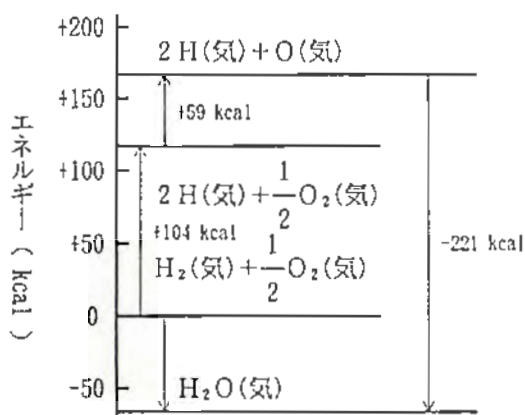
（式中の aq は、多量の水を意味する）

（東大）



### 【演習問題 3】

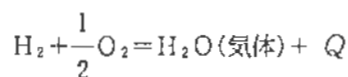
次の文章を読んで、問(1)および(2)に答えよ。



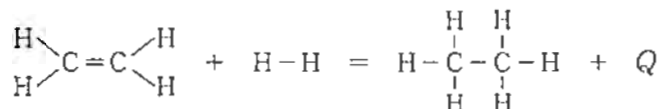
左図は 1 モルの水素分子(気体)と 0.5 モルの酸素分子(気体)の混合物が反応して、1 モルの水分子(気体)が生成するときのそれぞれの物質がもつエネルギー変化を示したものである。ここでは、25°C、1 気圧における H<sub>2</sub>(気体)、O<sub>2</sub>(気体)のエネルギー状態をゼロとする。

(1) (a)~(d)の解答を図より求めて、kcal/mol の単位で記せ。

- 水素分子の H-H 結合の結合エネルギーはいくらか。
- 酸素分子の O=O 結合の結合エネルギーはいくらか。
- 水分子の O-H 結合の結合エネルギーはいくらか。
- 次の反応における Q (反応熱) はいくらか。



(2) (1)の(d)で示されているように、結合エネルギーを用いて反応熱を計算できる。エチレンを水素添加すると、次の反応でエタンが生成する。



- (1)の(a)で得られた値と、次に示す結合エネルギーを用いて、Q (kcal/mol) を求めよ。  
C-C 結合 : 80 kcal/mol, C=C 結合 : 145 kcal/mol, C-H 結合 : 98 kcal/mol
- この反応は、発熱反応か吸熱反応か、上記の結合エネルギーの値を用いずに判別し、その理由を 20 字前後で述べよ。

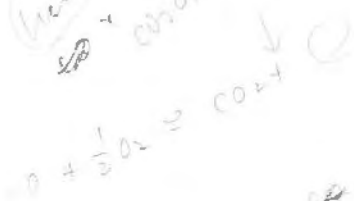
(神戸大 改)

#### 【演習問題 4】



この反応は発熱反応である。また、固体から固体が生じる反応なので、反応に伴う乱雑さの変化はほとんどない。ある温度で、この反応の平衡定数が極めて大きな値であるにもかかわらず、その温度では生成物がほとんど得られなかった。この理由を 60 字前後で述べよ。

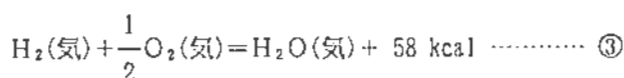
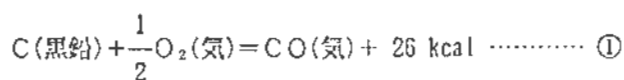
(阪大 改)



【自習問題】

下表は、分子中の結合をすべて切断して、個々の原子に分解するために要するエネルギー  $E$  を記したものである。下表と①～③の熱化学方程式を必要に応じて利用し、問1および2に答えよ。  
計算結果は、小数第1位を四捨五入して記せ。また、Cの原子量は12.0とせよ。

分子 (気体)	$E$ (kcal/mol)
CO	257
CO <sub>2</sub>	384
N <sub>2</sub>	226
NH <sub>3</sub>	280
H <sub>2</sub> O	222



問1 黒鉛 10 g をすべて個々の原子の状態に分解するために要するエネルギーは何kcal か。

問2 黒鉛 10 g を完全燃焼させたときに生じる発熱量は何kcal か。

(東大)