

# 化学教育における平衡をめぐる理解と誤解について

森 川 鉄 朗\*・林 謙\*\*

(平成11年10月27日受理)

## 要 旨

この論文では、中等高等化学教育における平衡の理解をすすめ指導法を改良するため、平衡に関連してみられる疑問や誤解や思い違いをひろくとりあげ、検討する。生徒や学生が正確に教えられていないことを示唆する思い違い、模型を採用することで生まれる誤謬、動的平衡の歴史的な文献の記述にみられる誤解の伝播、古い化学の解釈を現代化学にそのまま持ち込む誤謬、表記法があいまいなため生まれる誤解、などである。まず、平衡の確認方法を取り上げる。ここでは、系の停留性と可逆性と復帰性の意味や、系の小部分間の相互作用の理解が要点であることを示す。次に、平衡の表現法を述べる。熱力学的法則や古典的化学平衡定数にふれ、質量作用の法則に関連する誤解のゆえんを分析する。最後に、動的平衡の理解と誤解について述べる。動的平衡の説明において、演示用化学実験のみならず、よく引用される同位体交換反応実験には、うっかりする落穴があることを指摘する。こうして、化学教育において、平衡と化学平衡の何を教授し、どこに注意をはらうべきかをあきらかにしようと試みる。

## KEY WORDS

chemical equilibrium	化学平衡	reversibility	可逆性
equilibrium constant	平衡定数	thermodynamic	熱力学的
dynamic equilibrium	動的平衡	understanding	理解
law of mass action	質量作用の法則	misunderstanding	誤解
Le Chatelier's principle	ル・シャトリエの原理	misconception	思い違い
isotope exchange reaction	同位体交換反応	chemistry education	化学教育

## 1 序 論

化学平衡を含む平衡の歴史<sup>1)</sup>は古く、近代化学の発展史の重要部分を占めている。平衡は、現代化学の理解に広く深くかかわる重要事項で、高等学校の化学でも基本的概念の一つ<sup>2)</sup>とされている。だが、化学を教える者も学ぶ者も、化学平衡概念は難しく<sup>3)</sup>多くの思い違いがある<sup>4,5)</sup>といわれてきた。この論文では、化学における平衡をめぐる理解と誤解や思い違いをひろくとりあげ、検討する。

平衡とはおおまかにいえば、巨視的(熱力学的)な系<sup>6)</sup>が安定してかつ静的にみえる現象に

\* 上越教育大学自然系教育講座

\*\* 国立医薬品食品衛生研究所

ついていい、そのときの系の状態を微視的（原子・分子論的）には、電子や原子や分子のふるまいから説明する。例をあげてみる。物質の凝固点降下や沸点上昇は、ある温度におけるその物質の蒸気圧と外圧との平衡で決まる。酸（または塩基）の強弱は、酸（または塩基）の溶液中の解離平衡の程度で決まる。電解質溶液で、共通イオンを含む溶液や塩を加えると、共通イオンの濃度を減少する方向に平衡が移動する。そして、これらの平衡状態における現象は、無数の粒子の挙動の統計的な結果として、解釈される。このように、化学における平衡は、肉眼でみえる熱力学の世界を、肉眼では直接的にみえない原子・分子の世界を思い浮かべながら、理解しようとする。したがって、平衡の正確な理解のためには、まずは巨視的な系の現象について、次に微視的粒子の性質について、はっきりと把握しなければならないのである。

Bergquist と Heikkinen<sup>4)</sup>は、化学平衡に関係していて学生によくみられる混乱をまとめている。また、化学平衡は、物質量の単位であるモルや反応の化学量論などと共に、化学の学習者に正しく理解されていないと、Huddle と Pillay<sup>5)</sup>はいう。それらが抽象的概念 (abstract concept) であるからというのが、その理由である。Huddle と Pillayは、学習者によくみられるとする思い違いを、各種の文献から次のように要約している。正反応の速度は、平衡が成立するまで、時間と共に増加する；反応式の左右の辺は、平衡状態では独立して働く；反応物と生成物との濃度は、平衡状態では等しい；平衡にむかう反応群と可逆的な反応群は同じもの；正反応は、逆反応がはじまる前に、平衡にむかう；反応速度と反応進行度、さらに、物質量と濃度を混同する；平衡状態は、振り子が振動しているようなもの；化学平衡状態は静的なもの；反応式の矢印の長さは反応の速度と等しい；平衡を、日常生活でみられる、両端をもつ絵図のように類推する。ここでの要約をみると、化学平衡に関係する誤解や思い違いは、化学平衡が抽象的だから生まれてくるのではなくて、むしろ教える側がそれを正確に理解してなくて、学ぶ側がそれを正確に教えられていないのでは、と思われてくる。まずは、教える側が化学平衡について正確に理解することが必要であろう。未熟な理解あるいは混乱による誤解は、教師側からみて学生に注意すべきことからではあるが、それらをいくら分析しても、科学のより深い理解には役立たないのである。

化学の対象とする物質の要素粒子（原子や分子など）は、抽象的（実在していない）というよりは、より精密に言えば、不可視的 (invisible) である。原子や分子の世界は、肉眼では直接的に観察できない。その世界における複数の化学種の、それぞれの動きを同時に統計的に、想像することによって、みえるがごとく、理解しなくてはならない。これが平衡の理解の難しさのもとであると、前記の Hildebrand<sup>6)</sup>はいう。この理解の仕方の道筋はどんなに困難であろうとも、化学そのものだから、化学を学ぶ者にはさけては通れない。ここにおける不可視性は原子や分子の世界の、化学に限らず広く科学についてもいえる、困難である。そこで、見えない世界に親しむひとつの仕方として、模型や比喩が使われることになる。後述のように、平衡における模型<sup>7)</sup>の使い方がさらに多くの誤解を生んでいることがわかる。科学を理解するには、科学の手法で接近するべきであり、本稿でもそうする。

科学のどの分野の理解にも、問題演習が大切なことはいうまでもない。平衡系の理解をすすめるためとして、あるいは、理解の程度を調べるとして、計算問題がだされることがある。計算のアルゴリズムを駆使できるならば、計算問題は多くの場合、解けることになる。そこで、学生が計算問題を解けることと、関連する概念を理解していることとは異なる、との指摘<sup>8)</sup>もある。このことも、平衡に関する学生の思い違いをただすため、教師側として心がけるべき注

意点であろう。

本稿では、平衡についての理解をすすめ指導法を改良するため、平衡に関連してみられる疑問や誤解や思い違いを、分析し整理する。既に述べた、生徒や学生が正確に教えられていないことを示唆する誤解、模型を採用することで生まれている誤謬、がある。さらに、動的平衡に関連して、歴史的な文献に記述されている<sup>9)</sup>誤解の伝播、古い化学の解釈を現代化学にそのまま持ち込む<sup>10)</sup>誤解、表記法があいまいなため生まれている誤解、などもある。平衡のより正確な理解を深めるのに有効である疑問も取り上げる。こうして、本稿では、中等高等化学教育において、平衡と化学平衡の何を教授し、どこに注意をはらうべきか、をあきらかにしようと試みる。

## 2 化学における平衡の確認

化学では、いろいろな法則や現象に関連して、平衡という言葉が使われる。現代化学の意味する平衡は、原義<sup>11)</sup>と違っていることに注意しよう。天秤による計測が正しいか否かを判定するうえで大切な点は、さおが左右ほぼ均等に振れていることである。さおが停止しては、ひっかかっているかもしれないので、判定できない。どんぶりのような丸い器に、ビー玉を投げ入れると、ぐるぐる回って、ついには、器の底で静止する。天秤やビー玉のような力学的なモデルは、物理系の平衡の説明によくとりあげられるが、化学でも多くのモデル<sup>7)</sup>が提案されている。モデルの使用で生まれる誤解をさけるには、そのモデルが平衡のどのような性質を説明するためのものか、はっきりさせておくことである。平衡の性質について、議論が必要となる。熱力学的系全体が平衡状態に至るためには、そして平衡状態においても、系の小部分間で相互作用があることが、平衡の前提となっている。この相互作用の結果、問題の系はある条件下である停留値に至る。さらに、どの平衡状態でも、変化の過程は常に可逆性を持たなくてはならない。これらの、相互作用と停留性と可逆性については、以下で順次説明する。

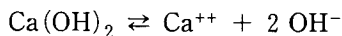
熱力学的孤立系<sup>6)</sup>は放置し十分に時間がたつと、ついに少数の状態変数で、たとえば温度はただひとつで、記述できる平衡状態に至る。ここの変化の途中では、化学反応が起きてよい。系の小部分同士が、熱的に連結していれば熱的平衡状態<sup>12)</sup>に、化学反応によって連結していれば化学的平衡状態に至る。化学であつかう熱力学的系が、湯浴中に放置されている（閉鎖系、系内外でエネルギーのやりとりがあるが、物質のやりとりはない場合）とする。この系の平衡状態を確かめる（みかけ上の平衡の確認）には、系の温度を少しあげるとかして、系の状態を少しだけ変化させても、しばらく放置すると、元の状態にもどることを確認する。これが停留状態の確認である。この例が示すように、注目する熱力学的系が平衡状態か否かは、みかけが静止しているだけでは、不十分である。化学変化の進行がおそいためかもしれないからである。前記の力学モデルは、系の停留性を示している。

Bard と Faulkner<sup>13)</sup>は、平衡においては可逆性が本質的である、と述べている。つまり、平衡という概念は、熱力学的系の変化の過程が平衡の位置から反対方向のいずれにも動きうる、という内容をふくんでいる。熱力学的可逆性については、すでに述べてある<sup>12)</sup>が、ここではかれらにしたがって、可逆性をさらに三種、chemical, thermodynamic, practical, に区別する。化学電池において、もし電極間を短絡するならば、電流が流れ全体としてある化学反応がすすみ、もし外部電源を使って強制的に反対方向に電流を流せば、全体としての化学反応

は完全に逆にすすむとき、この電池は化学的に可逆という。より広くいえば、化学反応における可逆性とは、外界からの仕事（圧力や電位差など）により正逆両方向に進みうることをいう。酢酸のイオン化は可逆反応で、メタンの燃焼は不可逆反応だとする分類は、化学反応のよくある誤解<sup>14)</sup>である。熱力学的可逆性とは、ある過程で、変化の駆動力を無限小だけ逆転させると、変化の過程が逆転するときをいう。この変化は、系がいつも無限小の駆動力を受け取りうるときだけ起こるのだから、系は常に平衡状態にあることになる。化学的に不可逆な電池は、熱力学的な意味では可逆となりえない。系における化学的可逆性は、その系の熱力学的可逆性の必要条件であるが、十分条件ではない。つまり、電池が化学的に可逆であっても、熱力学的に可逆とは限らない。現実のどの過程にも、厳密に言えば、熱力学的可逆性はない。そこで、事実上、熱力学的可逆と考えてよい過程を、Bard と Faulkner は実際的の可逆性とよんでいる。

電池の可逆性について、もう少し詳しく述べる。ある可逆電池が定温の湯浴中に放置されている（閉鎖系）とする。可逆電池の可逆性は、熱力学的の意味だから、この電池を充放電すれば、無論、その変化は熱力学的に可逆である。この電池が充電されていて、電極端子間を開放してある場合（開回路状態の電池系）あるいは電極端子間の抵抗が無限大の場合を考える。この開回路状態を、電気化学では電気化学的平衡<sup>15)</sup>とよぶ。可逆的な電池反応が自発的に起るのをとめている状態である。化学反応系（全体）の平衡状態とは違う使い方に注意しなくてはならない。無限小の充放電は無論、電気化学的平衡状態が連続しているとしてよい。いまこの無限小の変化によって、電池を少し放電したとする。化学エネルギー  $dH$ （エンタルピー変化量）が解放されて、系外に  $dG$ （ギブスエネルギー変化量）が電気エネルギーとしてとりだされて、湯浴には熱  $TdS$  が放出（通常は）される。つまり、 $dH = dG + TdS$  である。このときの電気エネルギーは、無駄なく電池からとり出されている、つまり電池は外部に最大の有効仕事をしている、ことに注意しよう。次に、無限小の変化によって電池を充電する。系外から電気エネルギーとして  $dG$  を加え、湯浴から熱  $TdS$  が吸収（通常は）され、化学エネルギーとして  $dH$  が貯えられる。つまり、 $dG + TdS = dH$  である。このとき、電気エネルギーは無駄なく電池に加えられて（電池は外部から最小の有効仕事をされて）いることに、注意しよう。もし、完全に放電すれば、電池全体では、明らかに化学平衡状態である。つまり、酸化還元反応のいずれも、したがって、反応系全体も、平衡状態にある。まとめてみると、系が変化し元の状態にもどったとき、外界になんらかの変化も残らないならば、その系の変化の過程は、熱力学的に可逆というのである。実際的に可逆性を実現する工夫は、電気化学の実験書に詳しい。どの閉鎖系でも、適当なエネルギー源があれば、もとの前の状態にもどれる。これを、変化の過程の復帰性という。平衡においてみられる誤解をさけるには、可逆性と復帰性<sup>14)</sup>の区別が重要となる。

科学的なゆえんを問う疑問は、科学の理解を深める。平衡の微視的理解のために、Hildebrand<sup>3)</sup>のとりあげている、説明しにくいとされる例を翻訳してみる。Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度積を  $K_S = [Ca^{++}][OH^-]^2$  と教える場合では、学生になぜ  $[OH^-]^2$  かと問われると、教師は、反応式が



なので、三種のイオンの積  $[Ca^{++}][OH^-][OH^-]$  を使わなくてはならない、と答えるかもしれない。 $Ca(OH)_2$  を純水に飽和させると、 $[Ca^{++}]/(\text{mol/L}) = 0.011$  と  $[OH^-]/(\text{mol/L}) = 0.022$  となる。すると、 $Ca^{++} + OH^- + OH^-$  と説明したのだから、そして、それぞれは  $0.011$  だから、学生が、 $K_s/(\text{mol/L})^3 = 0.011 \times 0.011 \times 0.011$  と答えるのは理にかなっている。正しくは無論、 $K_s/(\text{mol/L})^3 = 0.011 \times 0.022 \times 0.022$  である。このことを、教師はうまく説明できるのだろうか？  $CaCO_3$  と  $CaO$  の混合物上の気相  $CO_2$  の平衡圧は、それらの2固相の物質質量に無関係である。なぜか？炭酸は酢酸よりも弱い酸だが、同じモル濃度の溶液では、炭酸水素ナトリウムは酢酸ナトリウムよりもアルカリ性が弱い。どう説明するか？これらの疑問に答えられるためには、平衡の微視的な理解が必要となる。

### 3 平衡の表現について

平衡の成立する必要条件を、より精密に表現してみる。巨視的系（化学熱力学的系）の平衡<sup>16)</sup>は無論、熱力学の第2法則で記述される。たとえば、第2法則は、化学者にとって有力な物理量であるエントロピー  $S$  やギブスエネルギー  $G$  を使えば、 $dS_{U,V} \geq 0$  や  $dG_{p,T} \leq 0$  と表現できる。ここで下つきの、 $U$ ,  $V$ ,  $p$ ,  $T$  は、それぞれ、系の内部エネルギー、体積、圧力、熱力学的温度である。孤立系 ( $U$ ,  $V$  は一定) では、エントロピーは増大する方向に変化し平衡時で極大となる、と最初の不等式は述べている。後の不等式は、 $p$  と  $T$  とが一定ならば、平衡点ではギブスエネルギーは極小となる、と述べている。要するに、実在の孤立系の変化の過程では、 $dS > 0$  であり、平衡状態での変化の過程でだけ、 $dS = 0$  である。つまり、平衡の必要条件は、 $dS = 0$  である。前記の湯浴の中の電池では、放電前の状態変化では  $dG < 0$  で、放電が完了したときの状態変化では、 $dG = 0$  となる。

化学平衡定数の測定実験は、現在の物理化学の教科書<sup>17)</sup>でも欠かせない。化学平衡の有名な古典的実験は、エステル化反応 (M. Berthelot and P. de St. Giles, 1862)<sup>1)</sup>で、次のように再現<sup>18)</sup>できる。酢酸とエタノールを混合し放置すると、酢酸エチルと水ができる。反応前後のそれぞれの物質の濃度を測定し、反応前を分母に反応後を分子にして商を計算する。前記のように、反応系をあたためてから放置したりして、この商の時間変化をみながら、問題の反応系が平衡状態にあることを確認しなければならない。このように平衡状態を確かめる方法は物理化学実験書にはあまり書いてないので、学生に質問するとよい。塩酸を触媒として入れた場合、室温では1週間程度で、湯温では6-7時間で平衡状態となることが知れる。同様に、いろいろな濃度を出发点とする封管をつくり、商を求める。これらの商は、一定温度では、ほぼ一定となり、濃度が低いときほどよく成立する。これが古典的平衡定数である。

反応式の関係する質量作用の法則<sup>19)</sup>には、多くの誤解が知られている。動的平衡と質量作用の法則とを関連させる物理化学の教科書は多い。たとえば、平衡時の系の組成は、温度と圧力が変わらなければ、もはや不変なので、二つの可能性がある<sup>20)</sup>とする。その一は、全ての化学反応が完全に停止している場合で、その二は、正逆の反応が同時に同じ速度で起こる場合である。後者が動的平衡の状態で、C. M. Guldberg and P. Waage (1864) による質量作用の法則<sup>19)</sup>と結びついて、平衡状態にある反応物と生成物の量的関係を決めるとしている。これは、化学が未発達なため生まれた誤謬<sup>10)</sup>である。慶伊はいう：Guldberg と Waage は、反応の進行する速度  $v_f$  と逆行する速度  $v_b$  を等しいと置いた。ここで、 $v_f$  (と  $v_b$ ) は、反応式中の

成分濃度のべき (の積) である。こうすると、確かに、質量作用の法則が得られるが、この導出法はテキストブックエラーである。なぜなら、 $v_f$  (と  $v_b$ ) は、反応式中の濃度のべきをそのまま使っては、一般的には記述できないから。速度式は、実験的に決めるべきものであると。

前段落の誤謬は、反応式が素反応か全反応か、あるいは単に化学量論式か、をはっきりと区別して考えればさけられる。また、序論の要約にみたように、反応式の記号にも学習者の思い違いがみられる。化学教育的には、反応式の表現法にもっと工夫がいるかもしれない。反応式で使われる矢印や化学平衡定数などの物理量をあらわす記号については、IUPACの推奨<sup>21)</sup>がある。化学反応式の左右の辺を、化学量論式では等号=で、左から右にあるいは右から左に進行する場合は右向き矢印 $\rightarrow$ あるいは左向き矢印 $\leftarrow$ で、平衡状態は複号矢印 $\rightleftharpoons$ で、結ぶように推奨している。化学の等号や矢印は、数学の等号や力学の矢印とは違う内容を意味していると、化学の初学者に注意しなくてはならない。

巨視的な系の化学反応 (機構) は、一般的には複数の素反応から組み立てられている。一般に正反応と逆反応は、同時に起るといわれている。閉鎖反応系 (断熱的または等温的) では、正の全反応の速度は時間とともに減少し、逆の全反応のそれは時間とともに増加する。ついには、正逆両全反応の速度が等しくなり、化学変化が見かけ上わからなくなる。系内の物質の変化が認められない状態である。どの化学反応系でも、定温の閉鎖系では、微視的な可逆性を示す平衡に到達する。微視的には、どの素反応においても両方向の反応は停止していないと考えられている。これを動的平衡とよぶ。詳しくは、後の節で議論する。

塩濃度を zero に外挿して得る物理量を一般的に、熱力学的 (thermodynamic, i.e., extrapolated to zero salt concentration<sup>22)</sup>) と形容する。たとえば、熱力学的平衡定数とかその他に、熱力学的溶解度、熱力学的起電力などで、熱力学的データブックの物理量はそれらである。実在の状態を理想状態に補外して得られる極限を考えている。補外するさいには、濃度に対して、問題とする物理量の関数の線形性を確かめること<sup>23)</sup>が大切である。また、熱力学的平衡定数は温度のみで決まるということの熱力学的導出法は、大学水準のたいていの物理化学教科書<sup>24)</sup>に述べられている。古典的平衡定数は、濃度に依存していて、厳密には定数とよべない。それぞれの物質の濃度では厳密でなくて、標準濃度との比つまり物質ごとにその濃度と標準濃度との商を使う方法が、現代的<sup>21)</sup>である。古典的平衡定数は、活量係数<sup>25)</sup>を用いて、熱力学的平衡定数と結ばれる。

平衡の移動する方向は、ル・シャトリエの原理による。この原理は、物理的表現式として厳密にあらわしにくいために、多くの混乱や誤解を生んできた典型例かもしれない。そこで、この原理に対する批判と評価<sup>26)</sup>は数多い。山口と田矢<sup>26)</sup>は、この原理を次のように表現しなおしている。「ある系に安定な平衡が成り立っているならば、その系と系外との間に示強性状態量の差 (外部要因) がつけられ、示量性状態量の伝達 (熱移動、体積変化、成分増減) があった場合、その伝達をなるべく多く吸収して、それに対応する系内の示強性状態量への影響を全体として少なくする方向へ平衡は移動する。」そこで、この表現をもう少し改変整理してみる：平衡系で、系内外の示強性状態量<sup>27)</sup>の差により、系に示量性状態量の伝達があるとき、系の平衡状態は、その伝達を吸収して対応する系内の示強性状態量を全体として小さくする方向に移動する。

#### 4 動的平衡の理解と誤謬について

すでに指摘したように、動的平衡についての教科書や参考書などの説明には、誤解をまねきやすい記述がみられる。動的平衡とは、化学熱力学的系が巨視的には静止状態（平衡状態）にみえるが、微視的には各素反応が右にも左にもすすみ、全体としては動的な変化の釣合状態にあるときをいう。

模型と模型からの類推で、平衡を演示しようとする教材<sup>7)</sup>は多い。だが、模型は生徒や学生に混乱<sup>4)</sup>をあたえやすい。このことは、動的平衡についてもいえる。平衡を教えようとするときの比喩の利用は多くの思い違い<sup>5)</sup>を生むので、その比喩によって平衡のどの性質をあらわそうとしているのか、はっきりとさせることが必要となる。Hildebrand<sup>9)</sup>は  $[\text{OH}^-]^2$  を説明するのに、ハンターが鹿を追う例を取り上げている。平方マイルあたりの鹿の数を濃度に相当するとして、2乗を導いている。このように、模型を数理的な関係の導出に利用するならば、誤解が生まれにくいと思われる。

動的平衡に関連する、生徒や学生にむけての演示用化学実験にも、誤謬はきわめて多い。無色カリウムアルミニウムシウバンの飽和溶液中にその結晶があり、平衡状態とする。この溶液を、紫赤色カリウムクロムシウバンを少し加えて、着色する。着色溶液を数日間、実験室に放置すると、結晶の表層も着色する。この実験は、固体中のイオンと溶液中のイオンの動的平衡を示す<sup>28)</sup>とされた。だが、この解釈は誤謬である。この現象は実験条件を検討すればわかるように単に、溶液の対流などによる溶液中の結晶が溶解したり成長したりした結果であって、動的平衡を示唆していない。ある考え方で、現象（実験）をうまく解釈できるからといって、その考え方が現象を正しく解釈しているとは限らない、そういう教訓である。

同位体の交換反応で、動的平衡の存在を示せたと結論する議論もよくみかける。Hernandezと Alvarino<sup>29)</sup>は次の例をとりあげて、同位体の交換反応の実験では動的平衡の存在を結論できない、としている。ある容器で、固体炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  が熱分解して、固体酸化カルシウム  $\text{CaO}$  と気体二酸化炭素  $\text{CO}_2$  となり、平衡状態にあるとする。別の容器には、放射性炭素-14を含む気体二酸化炭素  $^{14}\text{CO}_2$  が入っている。両容器の温度と気体圧力を等しくして、接触し、放置する。すると、炭酸カルシウム相には、放射性炭素が観測されるようになる。この結果は、熱分解反応の逆反応が起こっているためだから、つまり、 $\text{CaO}$  と  $^{14}\text{CO}_2$  とが反応して放射性炭素を含む固体  $^{14}\text{CO}_3\text{Ca}$  が生成されているためだから、動的平衡を示せたと結論する。ところが、上記の異種の気体の混合はエントロピーの増加をもたらし、 $^{14}\text{CO}_2$  による固体  $^{12}\text{CO}_3\text{Ca}$  との同位体交換反応によっても、 $^{14}\text{CO}_3\text{Ca}$  が生成される。つまり、出発点で両容器別々に平衡状態が成立していたとしても、連結後、反応がすすめば、別のひとつの平衡状態になってしまっているからである。上の測定では、平衡状態に向かう途中の状態での可逆性を観測したのであって、与えられた平衡状態における動的変化を観測したのではない。その他、よくみかける説明<sup>30)</sup>ではたとえば、平衡系  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  を使う。 $\text{D}_2$  を入れると、 $\text{HD}$  を検出できるので、動的平衡を証明できたとする。この化学実験も炭酸カルシウムの場合と同じように、動的平衡の証明と厳密に言えば結論できない。同位体の交換反応実験は、平衡状態の近傍では反応が進行していることを示しているにすぎないのである。

動的平衡の存在のより厳密な証明は、動的平衡でなければ生まれえない現象を観測すればよ

い。動的平衡は、たとえば、NMR スペクトルの線形の温度依存<sup>31)</sup>のような、核磁気共鳴法などの現代分析機器を利用して、初めて可能になった。Hernandez と Alvarino<sup>29)</sup> によれば、それ以前の古典的な実験はすべて、誤謬と考えてよいことになる。

ある著者が論文で、動的平衡を実験的に証明した、ということ、それを引用者がそのまま信じてしまう。この手の誤謬は、化学史書<sup>32)</sup>によくみられる。現代の読者もそのままそれを信じてしまう、これは誤謬の伝播である。歴史的事実（文献に掲載されていること）と自然科学的事実とを、峻別できないために生じた誤謬である。歴史的な記述を読み解くさいには、誤謬をさけるため、注意が必要となる。同様に、物理化学の大家たち、J. H. van't Hoff らによる熱力学的な結論は、大学水準の現代物理化学教科書でも使われていて、正しい。しかしながら、大家たちの微視的な側面の考え方、たとえば、質量作用の法則の導出法は、前出の慶伊<sup>10)</sup>の議論のように、現在では肯定できない。大家らの影響は今世紀半ばに出版された物理化学の著名な教科書、たとえば、S. Glasstone の教科書<sup>20)</sup>にまで及んでいる。

## 註 と 文 献

- 1) 化学平衡と化学親和力の歴史は、M. W. Lindauer, "The Evolution of the Concept of Chemical Equilibrium from 1775 to 1923," *Journal of Chemical Education*, 39(8), pp. 384 - 390 (1962) が詳しい。なお、Lindauer は、C. M. Guldberg と P. Waage の "active mass" は本質的には現在の "concentration" と同じ用語、と述べている。
- 2) たとえば、田丸謙二、高校化学での「探究活動」と「化学の基本概念」としての「平衡」について、「化学と教育」第42巻第3号pp. 214 - 215 (1994) は、平衡は高校化学の学習指導要領にいう基本的概念である、と指摘している。
- 3) 難しいとの指摘は、J. H. Hildebrand, "Catalyzing the Approach to Equilibrium," *Journal of Chemical Education*, 23(12), pp. 589 - 592 (1946) にある。ただし、彼の表記法、 $(Ca^{++}) = 0.02$ などは、各濃度を標準物理量で相殺して無次元化するなどして、現代風に改めた。また、 $Ca(OH)_2$  の溶解度積のデータは、電気化学協会編「電気化学便覧」丸善（第4版1985）によって、 $K_s / (mol/L)^3 = 5.50 \times 10^{-6}$  (25 °C) と修正した。
- 4) 学習者の混乱は、W. Bergquist and H. Heikkinen, "Student Ideas Regarding Chemical Equilibrium," *Journal of Chemical Education*, 67(12), pp. 1000 - 1003 (1990) とその引用文献に説明されている。
- 5) 思い違いは、P. A. Huddle and A. E. Pillay, "An In-Depth Study of Misconceptions in Stoichiometry and Chemical Equilibrium at a South African University," *Journal of Research in Science Teaching*, 33(1), pp. 65 - 77 (1996) とその引用文献を参照のこと。
- 6) 熱力学的系については、森川鉄朗・下村博志、エネルギーの物理化学的諸性質と導入時の問題点、上越教育大学「研究紀要」第17第2号 pp. 855 - 865 (1998) とその引用文献を参照のこと。
- 7) たとえば、O. E. Weigang, Jr., "A Model for Demonstrating Dynamic Equilibria," *Journal of Chemical Education*, 39(3), pp. 146 - 147 (1962) や R. M. Lago, J. Wei and C. D. Prater, "Demonstrating the Dynamic Behavior of Coupled Systems of Chemical Reactions," *Journal of Chemical Education*, 40(8), pp. 395 - 400 (1963) など。
- 8) 計算ができることと概念が理解できていることとの違いの議論は、M. B. Nakhleh and R.



- C. Mitchell, "Concept Learning versus Problem Solving," *Journal of Chemical Education*, 70(3), pp. 190 - 192 (1993) にある。
- 9) H. M. Leicester, *The Historical Background of Chemistry*, Dover (1956), pp. 200, 201 によれば、動的平衡の概念は、Pierre Prevost (1751 - 1839) にまでさかのぼり、Guldberg (1836 - 1902) と Waage (1833 - 1900) による質量作用の法則によって、はっきりと示された、とある。
  - 10) 誤謬との指摘は、慶伊富長「反応速度論」東京化学同人 (1983), 第1章, p. 6 などにみられる。詳しくは、堀内寿郎, 速度定数と平衡定数との関係, 「化学と工業」第9巻第8号 pp. 355 - 361 (1956) とその引用文献を参照するとよい。
  - 11) O.E.D. では, equilibrium の第1の意味は, "In physical sense: The condition of equal balance between opposing forces; that state of a material . . ." として, R. Boyle による, *New experiments physico-mechanicall 1660* における用法を引用している。諸橋敬次「大漢和辞典」大修館 (昭和32年) によれば, 平衡とは「正しいはかり, 転じて, かなよらないで正しいこと」とある。
  - 12) 熱的平衡状態と熱力学的可逆性については, 森川鉄朗・田口 哲, 熱力学的物理量としての温度の導入法について, 上越教育大学「研究紀要」第18巻第1号 pp. 285 - 299 (1998) とその引用文献も参照のこと。
  - 13) ここでの平衡の説明は, A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons (1980) の第2章による。
  - 14) 可逆性と復帰性については, J. A. Campbell, "Reversibility and Returnability, or When Can You Return Again?" *Journal of Chemical Education*, 57(5), 345 (1980) が詳しい。
  - 15) 電気化学的平衡の説明は, 玉虫伶太「電気化学」東京化学同人 (第2版1991) 第3章などにある。
  - 16) 巨視的系の平衡条件については, I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, English translation by D. H. Everett, Longmans Green, London (1954), その和訳は, プリゴジヌとデフェイ「化学熱力学 I, II」妹尾学 訳, みすず書房 (1966) をみよ。平衡系の必要条件には,  $S$  や  $G$  の他にも, 親和力  $A$  などにも使われる。
  - 17) 平衡定数の測定実験は, 千原秀昭編「物理化学実験法」東京化学同人 (第2版1979) や D. P. Shoemaker, C. W. Garland and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, fifth ed., McGraw-Hill (1989) など。
  - 18) ここでのエステル化反応の実験は, 山本大二郎・北出健治・楠見善男「基本物理化学実験」産業図書 (1961) による。
  - 19) 質量作用の法則 (law of mass action) の歴史については, 川井 雄, 質量作用の法則に関するグルベルグとヴォーゲの研究, 「化学史研究」第17号 (1981年9月) pp. 33 - 40, もみよ。この法則を「濃度作用の法則」または「活動量作用の法則」とよぶべき, と述べている。
  - 20) たとえば, S. Glasstone, *The Elements of Physical Chemistry*, D. Van Nostrand Company (1946) の第10章 (p. 291) をみよ。
  - 21) IUPAC の推奨する記号などは, I. Mills *et al.*, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1988); second ed., 1993, とその初版の和訳, 日本化学会標準化専門委員会 監修, 朽津耕三 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」講談社 (1991) をみよ。

- 22) 物理量を形容する熱力学的の意味については, E. A. Guggenheim and J. E. Prue, "The Solubility of Silver Chloride and Some Related Thermodynamic Quantities," *Transactions of the Faraday Society*, **50**, pp. 231 - 236 (1954) をみよ。
- 23) 外挿の仕方は, エベレット著「入門化学熱力学」玉虫伶太・佐藤弦 訳, 東京化学同人, 第2版 (1974) とその原本, D. H. Everett, *An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics*, second ed., Longman (1971) の第9章を参照するとよい。
- 24) たとえば, P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, fourth ed., W. H. Freeman, New York (1990), その和訳は, アトキンス「物理化学」第4版, 千原秀昭・中村恒男 訳, 東京化学同人 (1993) をみよ。最新版は, sixth ed., Oxford University Press, Oxford (1998) である。
- 25) 活量と平衡については, たとえば, 玉虫伶太「活量とは何か」共立出版 (1983) の第3章などをみよ。
- 26) たとえば, 山口達明・田矢一夫, ル・シャトゥリエの原理の再検討, 「化学教育」第30巻第1号 pp. 52-56 (1982) とその引用文をみよ。
- 27) 示量性状態量と示強性状態量については, 森川鉄朗・西山保子, 科学教育における量の計算法について, 上越教育大学「研究紀要」第17巻第1号 pp. 365-375 (1997) とその引用文献を参照のこと。
- 28) たとえば, M. J. Hanson, "A Demonstration of Dynamic Equilibrium," *School Science Review*, **54**(No. 186), p. 101 (1972) をみよ。
- 29) 同位体交換反応の議論は, M. L. Hernandez and J. M. Alvarino, "On the Dynamic Nature of Chemical Equilibrium," *Journal of Chemical Education*, **60**(11), pp. 930 - 932 (1983) が詳しい。
- 30) たとえば, 日本化学会編「高校化学の教え方—暗記型から思考型へ—」丸善 (1997) の第5章など。この例では, 気体の水素と重水素を入れ替える方法を使っているが, やはり平衡に向かう中途を観測していることになる。
- 31) F. P. Gasparro and N. H. Kolodny, "NMR Determination of the Rotational Barrier in N,N-dimethylacetamide," *Journal of Chemical Education*, **54**(4), pp. 258 - 261 (1977) では, 表記の化合物の cis-trans 異性化反応を測定している。

## Understanding and Misunderstanding of the Concept of Equilibrium in Chemistry Education

Tetsuo MORIKAWA\* and Yuzuru HAYASHI\*\*

### ABSTRACT

The concept of equilibrium in chemistry education is put forward for consideration from a standing point of view such that: It is not taught correctly to students so that several misconceptions occur; using models for it makes some mistakes; many misunderstandings in the old chemistry and in the historical literature are now circulating in modern chemistry, and so on. This paper shows that: First, a method for confirming state of equilibrium needs to understand termination, reversibility, returnability, and interaction between subsystems. Secondly, representation of equilibrium relates to the second law of thermodynamics, the classical chemical equilibrium constant, and the law of mass action. Last, there are understandings and misunderstandings of dynamic equilibrium in both chemical experiments for student demonstration and interpretation of isotope-exchange reaction. We thus try to clarify how chemical educators should pay attention to what is taught in both equilibrium and chemical equilibrium.

---

\* Joetsu University of Education, Division of Science Mail to: morikawa@juen.ac.jp

\*\* National Institute of Hygienic Sciences Mail to: fumi@nihs.go.jp