

熱物理学演義 No.15 (2026 年 1 月 28 日)

小テスト問題：温度 T , 壓力 p の等温・定压環境下で化学反応 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ を考える。化学反応を抑制する触媒を作用させた状況での平衡状態でそれぞれの物質量が $n_i = n_i^{(0)}$ であったとする ($i = 1, 2, 3$ はそれぞれ N_2 , H_2 , NH_3 に対応)。その後触媒を化学反応を促進するものに変えて、しばらく待つと系は新しい平衡状態に達した。

- (1) 新しい平衡状態における物質量を $n_i = n_i^{(0)} + \delta n_i$ とする。 $\lambda = \delta n_1$ とおくと, δn_2 と δn_3 は λ を使ってどう書けるか。
- (2) 化学反応を促進する触媒を作用させると, 系に λ という新しい変数(自由度)が導入される。つまり, 触媒の変更は系の拘束条件を解除する役割を果たすので, 化学平衡における λ の値は, Gibbs の自由エネルギー最小の条件から決まる。この事実から, 各気体の化学ポテンシャル μ_i が化学平衡で満たす条件式を書き下せ。
- (3) N_2 , H_2 , NH_3 を全て理想気体とみなすと, それらの化学ポテンシャルは, R を気体定数として,

$$\mu_i(T, p, x_1, x_2, x_3) = \mu_i^{(0)}(T, p) + RT \ln x_i$$

と書ける(講義ノート式(6.122))。ここで, $x_i = n_i / \sum_i n_i$ は各気体 i の分率, $\mu_i^{(0)}(T, p)$ は各気体が単独で存在する時の化学ポテンシャルである。この点に注意して, 質量作用の法則,

$$\prod_{i=1,2,3} x_i^{\nu_i} = K(p, T)$$

$$K(p, T) = \exp \left[-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}(p, T) \right]$$

を導け。ただし $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$, $\nu_3 = -2$ とする。