

問題 7. ルシャトリエの原理

ルシャトリエの原理とは、「平衡にある系に攪乱が加わると、系はその攪乱の効果を最小にするように応答する」(アトキンス著 "物理化学") というものである。

この原理がどのように働くか見てみよう。以下に示す理想気体間の反応に対して、化学平衡が成り立っていると考えよう。



絶対温度 400 K において、反応物および生成物の分圧は、それぞれ $p(\text{H}_2) = 0.376 \text{ bar}$, $p(\text{N}_2) = 0.125 \text{ bar}$, $p(\text{NH}_3) = 0.499 \text{ bar}$ である。(訳者注: $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.986923 \text{ atm}$)

このとき、平衡が以下のそれぞれの場合のように攪乱された場合について考えよ。

- a) 一定温度のもとでの系の全圧の増加
- b) 全圧および温度一定のもとでの系内の NH_3 の物質増加
- c) 全圧および温度一定のもとでの系内の N_2 の僅かな物質増加
- d) 全圧および温度一定のもとでの系内の H_2 の僅かな物質増加

1. 400 K における反応(1)の標準反応ギブズエネルギーを計算せよ。

2. 平衡攪乱後の反応物および生成物の任意の分圧に対する反応(1)の反応ギブズエネルギーを示す式(化学反応の等温式)を書け。

3. 問 2 で導いた等温式を用いて、(a)から(d)の平衡攪乱後、反応(1)が全体としてどちらの方向に進むかそれぞれの場合に対して示せ。

4. はじめの平衡分圧が $p(\text{H}_2) = 0.111 \text{ bar}$, $p(\text{N}_2) = 0.700 \text{ bar}$, $p(\text{NH}_3) = 0.189 \text{ bar}$ の場合、問 3 の答えは変化するか?するとすればどのように変化するか答えよ。系の温度および全圧は、問 1 から 3 の場合と同じと仮定せよ。