

第8章 混合物の熱力学

§ 1. 混合物

[モル分率]

$$x_A \equiv \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1)$$

$$x_B \equiv \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2)$$

[理想気体の分圧]

$$p_A = x_A P \quad (3)$$

$$p_B = x_B P \quad (4)$$

[問1] (a) 2つの成分から構成されている理想気体の混合物がある。成分Aが n_A mol, 成分Bが n_B mol である。その混合物中の成分Aの圧力(Aの分圧)を p_A で, 成分Bの圧力(Bの分圧)を p_B で表わす。この混合物の温度を T , この混合物全体の体積を V とすると,

$$p_A V = n_A R T \quad (A)$$

$$p_B V = n_B R T \quad (B)$$

で表わされる。

(b) この混合物全体の圧力(全圧) P は,

$$P = p_A + p_B \quad (C)$$

であり, この混合物全体の体積 V との間には,

$$P V = (n_A + n_B) R T \quad (D)$$

の関係がある。

(c) 成分Aの分圧 p_A と, 成分Bの分圧 p_B が

$$p_A = x_A P \quad (x_A: \text{成分Aのモル分率}) \quad (E)$$

$$p_B = x_B P \quad (x_B: \text{成分Bのモル分率}) \quad (F)$$

となることを示せ。

§ 2. 混合エンタルピー

[理想混合物]

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (5)$$

[問2] (a) 圧力一定の条件下で, 可逆的に成分Aと成分Bを混合した。このとき, 熱の発生, 吸収がない場合, すなわち,

$$d q = 0$$

であるとき, 混合する際のエンタルピー変化は

$$d H_{\text{mix}} = 0$$

であることを示せ。

(b) 混合する前とその後でのエンタルピーの変化である混合エンタルピー ΔH_{mix} は

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0$$

であることを示せ。

[問3] 2つの液体を混合したとき, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ とみなせる場合と, 明らかに違う場合を, 例示せよ。

§ 3. 混合エントロピー

[理想混合物]

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (T, P: \text{一定}) \quad (6)$$

[問4] n mol の理想気体の体積が、温度一定条件下で V_1 から V_2 に変化した。このときのエントロピーの変化は、次式で表わされる。

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (A)$$

理想気体Aが n_A mol, 理想気体Bが n_B mol ある。この2つを混合したとき、その体積は混合前の2つの気体の体積の和であるとする。混合したことによるエントロピーの変化は、気体Aについては、混合前の気体Aの体積が混合後の体積(2つの気体の体積の和)に変化したものとして求まる。

$$\Delta S(\text{気体Aについての混合}) = n_A R \ln \left(\frac{V(\text{混合後の全体積})}{V(\text{混合前の気体Aの体積})} \right) \quad (B)$$

同じように、気体Bについても、

$$\Delta S(\text{気体Bについての混合}) = n_B R \ln \left(\frac{V(\text{混合後の全体積})}{V(\text{混合前の気体Bの体積})} \right) \quad (C)$$

である。

2つの気体を混合したときのエントロピーの変化は、

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S(\text{気体Aについての混合エントロピー}) + \Delta S(\text{気体Bについての混合エントロピー}) \quad (D)$$

で求まる。このことから、 ΔS_{mix} は、混合前と混合後の気体の圧力が変わらない(一定である)時には、

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (T, P: \text{一定}) \quad (E)$$

となることを示せ (x_A : 混合気体の成分Aのモル分率, x_B : 混合気体の成分Bのモル分率)。

[問5] 25°C , 1 mol の水素(理想気体) 10 dm^3 と 25°C , 3 mol の窒素(理想気体) 30 dm^3 を混ぜて、 25°C , 40 dm^3 の気体混合物を得た。この時の混合エントロピーを求めよ。《 18.702 J K^{-1} 》

[補足1] 混合前のA成分の体積が V_A , B成分の体積が V_B であるとき、混合後の全体の体積が $V_A + V_B$ になるような場合には、気体、液体、固体を問わず、 $\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$ が成立する。

[問6] 水とエタノールを混合した場合のように、混合後の全体の体積は、混合前の体積の合計量よりも小さくなることがある。このようなときには、混合エントロピーの式 $\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$ を修正する必要がある。複雑な式にならない範囲で、合理的な式を、その式に至った科学的な説明を添えて、提案せよ。

§ 4. 混合自由エネルギー

[理想混合物]

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (T, P: \text{一定}) \quad (7)$$

[問7] (a) 温度と圧力が一定の条件下で、物質を混合するときの自由エネルギーの変化は、次式となることを示せ。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (A)$$

(b) 2種類の物質から構成されている混合物が、理想的な混合物であるときには、混合エンタルピーと混合エントロピーは、

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (B)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (C)$$

であることから、混合自由エネルギー(混合による自由エネルギーの変化量)は、

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (D)$$

となることを示せ。

[問8] 25°C, 1 atm のメタン 2 mol と, 25°C, 1 atm のエタン 3 mol を混ぜ, 同温同圧の混合物を得た。このときの混合自由エネルギーを求めよ。《-8.342 kJ》

§ 5. 混合物の自由エネルギー

[理想混合物]

$$\Delta G_{\text{mixture}} = n_A \Delta G_{f,T}^*(A) + n_B \Delta G_{f,T}^*(B) + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

($\Delta G_{f,T}^*$: 温度 T , 圧力 P での生成自由エネルギー) (T, P : 一定) (8)

[問9] (a) A, B の2成分から構成されている混合物がある。温度 T , 圧力 P で, このA成分の純粋な状態でのモル生成自由エネルギーが $\Delta G_{f,T}^*(A)$, B成分のそれが $\Delta G_{f,T}^*(B)$ であるとする, この混合物全体の自由エネルギーは, 混合自由エネルギーを ΔG_{mix} とすると, 次式となることを示せ。

$$\Delta G_{\text{mixture}} = n_A \Delta G_{f,T}^*(A) + n_B \Delta G_{f,T}^*(B) + \Delta G_{\text{mix}} \quad (\text{A})$$

(b) この混合物が理想的な混合物である場合には, 以下の式となることを示せ。

$$\Delta G_{\text{mixture}} = n_A \Delta G_{f,T}^*(A) + n_B \Delta G_{f,T}^*(B) + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (\text{B})$$

[問10] メタン(g)の $\Delta G_{f,298}^*$ は $-50.794 \text{ kJ mol}^{-1}$, エタン(g)のその値は $-32.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。25°C, 1 atm で, メタン 2 mol とエタン 3 mol の気体混合物の自由エネルギーを, 理想的な混合物として求めよ。《-208.60 kJ》

[問11] 1000 K, 10 atm でのメタン 2 mol とエタン 3 mol の理想気体混合物の自由エネルギーを求めよ。

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{メタン, g}) &= -74.848 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{f,298}^0(\text{メタン, g}) &= -50.794 \text{ kJ mol}^{-1} \\ c_p(\text{メタン, g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} &= 20.27 + 52.81 \times 10^{-3} T \\ \Delta H_{f,298}^0(\text{エタン, g}) &= -84.667 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{f,298}^0(\text{エタン, g}) &= -32.89 \text{ kJ mol}^{-1} \\ c_p(\text{エタン, g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} &= 26.46 + 100.02 \times 10^{-3} T \end{aligned}$$

《185.51 kJ》

[問12] トルエン(液体) 1 mol とエチルベンゼン(液体) 3 mol の理想混合物の 80°C での自由エネルギーを求めよ。

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{トルエン, l}) &= 12.00 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, l}) &= 114.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ c_p(\text{トルエン, l}) &= 166.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta H_{f,298}^0(\text{エチルベンゼン, l}) &= -12.46 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{f,298}^0(\text{エチルベンゼン, l}) &= 119.72 \text{ kJ mol}^{-1} \\ c_p(\text{エチルベンゼン, l}) &= 185.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

《555.17 kJ》

[問13] 金(原子量: 196.97)の定圧比熱容量は $0.127 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 密度は 19.3 g cm^{-3} である。また, 白金(原子量: 195.08)の定圧比熱容量は $0.136 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 密度は 21.37 g cm^{-3} である。300°C, 100 atm での金 600 mg と白金 200 mg の均一な固体混合物(固溶体と呼ばれる)の自由エネルギーを求めよ。

[ヒント: $n(\text{金}) = 0.003046 \text{ mol}$, $x(\text{金}) = 0.7482$, $n(\text{白金}) = 0.001025 \text{ mol}$, $x(\text{白金}) = 0.2518$]
《-20.833 J》