

# I X 混合物の熱力学

## 【混合物】

[モル分率]

$$\underline{x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}} \quad (9 \cdot 1)$$

$$\underline{x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}} \quad (9 \cdot 2)$$

[理想気体の分圧]

$$\underline{p_A = x_A P} \quad (9 \cdot 3)$$

$$\underline{p_B = x_B P} \quad (9 \cdot 4)$$

## 【混合エントロピー】

[理想混合]

$$\underline{\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)} \quad (T, P: \text{一定}) \quad (9 \cdot 5)$$

[問9・1] 混合前と混合後の温度と圧力が等しい理想気体があるとき、混合することによるエントロピーの変化量（混合エントロピー）が上式（9・5）になることを示せ。

[問9・2] 25 °C , 2 atm の水素（理想気体とする） 10 dm<sup>3</sup> と 25 °C , 2 atm の窒素（理想気体とする） 30 dm<sup>3</sup> を混ぜて、25 °C , 2 atm の混合物を得た。この時の混合エントロピーを求めよ。 《15.285 J K<sup>-1</sup>》

[問9・3] 25 °C , 40 dm<sup>3</sup> の水素（理想気体とする） 2 mol と 25 °C , 40 dm<sup>3</sup> の窒素（理想気体とする） 2 mol を混ぜて、25 °C , 40 dm<sup>3</sup> の混合物を得た。この時のエントロピーの変化を求めよ。 《0 J K<sup>-1</sup>》

## 【混合エンタルピー】

[理想混合]

$$\underline{\Delta H_{\text{mix}} = 0} \quad (9 \cdot 6)$$

## 【混合自由エネルギー】

[理想混合]

$$\underline{\Delta G_{\text{mix}} = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)} \quad (T, P: \text{一定}) \quad (9 \cdot 7)$$

[問9・4] 混合前と混合後の温度と圧力が等しいときに、混合する際に、体積に変化がなく熱の出入がない場合を「理想混合」という。そのような混合の際の自由エネルギーの変化量（理想混合自由エネルギー）が上式（9・7）になることを示せ。

[問9・5] 25 °C , 1 atm のメタン 2 mol とエタン 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（混合による自由エネルギーの変化量）を求めよ。 《-8.342 kJ》

【混合物の自由エネルギー】

[理想混合物]

$$\Delta G_{\text{mixture}} = n_A \Delta G_{f, T}^* (A) + n_B \Delta G_{f, T}^* (B) + RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (T, P: \text{一定}) \quad (9 \cdot 8)$$

( $\Delta G_{f, T}^*$  : 温度  $T$ , 圧力  $P$  での純粋な物質の生成自由エネルギー)

[問9・6] 理想混合された混合物の自由エネルギーが、上式(9・8)になることを示せ。

[問9・7] メタン(g)の  $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$  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。メタン 2 mol とエタン 3 mol の気体混合物の  $25^{\circ}\text{C}$ , 1 atm での自由エネルギーを求めよ。いずれの気体も理想気体とする。《 $-208.60 \text{ kJ}$ 》

[問9・8]  $1000 \text{ K}$ , 10 atm でのメタン(理想気体とする) 2 mol とエタン(理想気体とする) 3 mol を混合した。この混合物の自由エネルギーを求めよ。

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

《 $185.51 \text{ kJ}$ 》

[問9・9] トルエン(l) 1 mol と エチルベンゼン(l) 3 mol の 液体混合物(理想混合とする)の  $80^{\circ}\text{C}$  での自由エネルギーを求めよ。

$$\begin{aligned} \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{トルエン, l}) / \text{kJ mol}^{-1} &= -12.00 \\ \Delta G_{f, 298}^{\circ} (\text{トルエン, l}) / \text{kJ mol}^{-1} &= 114.15 \\ c_p (\text{トルエン, l}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} &= 166.0 \\ \Delta H_{f, 298}^{\circ} (\text{エチルベンゼン, l}) / \text{kJ mol}^{-1} &= -12.46 \\ \Delta G_{f, 298}^{\circ} (\text{エチルベンゼン, l}) / \text{kJ mol}^{-1} &= 119.72 \\ c_p (\text{エチルベンゼン, l}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} &= 185.9 \end{aligned}$$

《 $559.66 \text{ kJ}$ 》

[問9・10] 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  $19.3 \text{ g cm}^{-3}$  である。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  $21.37 \text{ g cm}^{-3}$  である。 $300^{\circ}\text{C}$ , 100 atm での金 600 mg と白金 200 mg を均一に混合(理想混合とする)した混合物の自由エネルギーを求めよ。《 $-20.84 \text{ J}$ 》