

やさしく図式化した大学の熱力学

3. 化学平衡とエントロピー変化

名古屋工業大学 応用化学科

多賀圭次郎

1 はじめに

二つの系 A と B を接触または混合するとき，いかなる状態変化も生じないときは系 A と B は平衡状態にあり，それぞれの系の中で何らかの状態変化が生じるときは，系 A と B は非平衡の状態にあるという。この状態変化には，温度，圧力，および物質移動に伴う濃度変化が含まれる。

ところで，熱力学的には，周囲との間で熱も物質も移動できない系は孤立系，熱移動のみが可能な系は閉じた系，熱も物質も移動可能な系は開いた系と定義されており，この開いた系の平衡 - 非平衡に関する情報を与えてくれるのが，示強性変数の温度 T ，圧力 P に加えて，物質移動に関連する化学ポテンシャル μ_i を含めた，いわゆる化学熱力学の基本方程式 $dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$ である。

さて，濃度が異なる二つの系 A と B を混合するとき，熱力学第一法則からは，濃度の高い部分と低い部分が別々に不均一に存在していてもかまわないが，経験的には，二つの系 A と B の濃度が等しくなるように変化が進行する。そこで，ここではなぜ濃度が均一になるように変化が進行するのかという理由を，開いた系のギブズの自由エネルギー変化とエントロピー変化を用いて説明する方法を述べる。ただし，系 A と系 B の間は開いた系であるが，二つの系全体は孤立系であるとする。

ここで，ギブズのパラドックスで知られているように，同じ物質を T, P 一定で混合しても状態変化は生じないので，

二つの異なる純物質の混合について以下の説明を行う。例題には、小学校で学ぶ食塩水の濃度の計算を取り上げる。

2 二つの異なる純物質の混合

例題 1.0atm, 25 で, 食塩 20g (系 A) と水 80g (系 B) を混合した。食塩水濃度は何%になるか。

ここで, 食塩 (NaCl) は水溶媒中で電離しない仮想的分子とし, 溶液中では水素結合や水和などは考慮しない。また, 実在系における溶解度や濃度勾配も考慮しない均一な分散系とする。さらに, 溶液は, 全成分について $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ が成立する完全溶液であるとする。この式で, μ_i^* は純物質 i の標準化学ポテンシャル, x_i は成分 i のモル分率である。

さて, 例題 の小学校の解法では, 食塩水の濃度を c とすると, $c = 20 / (20 + 80) \times 100 = 20$ より食塩水濃度は 20% である。ところで, 例題 の系 A と B を混合するとき, 可逆的な混合を考えると, NaCl と水の移動量は互いに独立な変数ではない。可逆過程で系 A の NaCl を系 B に 1g ずつ移動させて平衡状態に達するまでの, それぞれの系の濃度と各成分の質量の変化の様子を一部抜粋して図 1 に示す。図 1 において, w は質量, 添字 1 は溶質 (ここでは NaCl), 添字 2 は溶媒 (ここでは水), 添字 A, B はそれぞれ系 A, B の成分であることを表している。

系 A	100%	82.6%	42.9%	20%
w_{1A} w_{2A}	20 0	19 4	15 20	10 40
w_{1B} w_{2B}	0 80	1 76	5 60	10 40
系 B	0%	1.3%	7.7%	20%

図 1 例題 の系 A と B の食塩水濃度と各成分の質量 (g)

図 1 の各成分の移動量には化学反応の進行度 ξ と同じ関係がある。化学反応の進行度 ξ は、化学反応式 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ において、 $-dn_A/a = -dn_B/b = dn_C/c = dn_D/d = d\xi$ 、あるいは $-\Delta n_A/a = -\Delta n_B/b = \Delta n_C/c = \Delta n_D/d = \xi$ と定義されている。そこで、例題の系 A と B のそれぞれの成分の初期物質量を n_{1A0} 、 $n_{2A0}(=0)$ 、 $n_{1B0}(=0)$ 、 n_{2B0} とし、系 A の成分 n_{1A} と n_{2A} の変化量 Δn_{1A} と Δn_{2A} を、初期物質量に対して同じ割合で変化させると、 $-\Delta n_{1A}/(n_{1A0} - n_{1B0}) = -\Delta n_{2A}/(n_{2A0} - n_{2B0})$ 、 $\therefore \Delta n_{2A} = \{(n_{2A0} - n_{2B0})/(n_{1A0} - n_{1B0})\} \Delta n_{1A} = -(n_{2B0}/n_{1A0}) \Delta n_{1A}$ となる。溶質と溶媒は二つの系全体で一定であるので、 $\Delta n_{1A} + \Delta n_{1B} = 0$ より $\Delta n_{1B} = -\Delta n_{1A}$ が、 $\Delta n_{2A} + \Delta n_{2B} = 0$ より $\Delta n_{2B} = -\Delta n_{2A} = (n_{2B0}/n_{1A0}) \Delta n_{1A}$ が得られる。

さらに、溶質と溶媒の分子量をそれぞれ M_1 、 M_2 とし、物質量を質量に変換すると、 $\Delta n_{1A} = \Delta w_{1A}/M_1$ 、 $\Delta n_{2A} = \Delta w_{2A}/M_2$ 、 $\Delta n_{1B} = \Delta w_{1B}/M_1$ 、 $\Delta n_{2B} = \Delta w_{2B}/M_2$ 、 $n_{1A0} = w_{1A0}/M_1$ 、 $n_{2B0} = w_{2B0}/M_2$ より、 $\Delta w_{2A} = -(w_{2B0}/w_{1A0}) \Delta w_{1A} = -(80/20) \times \Delta w_{1A} = -4 \times \Delta w_{1A}$ 、 $\Delta w_{1B} = -\Delta w_{1A}$ 、 $\Delta w_{2B} = (w_{2B0}/w_{1A0}) \Delta w_{1A} = 4 \times \Delta w_{1A}$ となる。これらの式を用いて NaCl と水の移動後の系 A と B の各成分の質量を求めると、図 1 に示した各成分の質量と同じ結果が得られる。

この物質移動に伴って、系 A と B の NaCl と水の化学ポテンシャルが、 $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ の式に従ってそれぞれ変化する。次節では、この化学ポテンシャルの変化とギブズの自由エネルギー変化 ΔG について考察してみる。

3 二つの異なる純物質の混合の ΔG

例題の混合前の二つの系 A と B 全体のギブズの自由エネルギーは、系 A と B はそれぞれ純物質であるので $G_{\text{前}} = n_{1A} \mu_{1A}^* + n_{2B} \mu_{2B}^* = n_{1A0} \mu_{1A}^* + n_{2B0} \mu_{2B}^*$ で表され、混合後の二つの系全体のギブズの自由エネルギーは、 $G_{\text{後}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_{1A} (\mu_{1A}^* + RT \ln x_{1A}) + n_{2A} (\mu_{2A}^* + RT \ln x_{2A}) + n_{1B} (\mu_{1B}^* + RT \ln x_{1B})$

$+n_{2B}(\mu^*_{2B} + RT \ln x_{2B})$ で表される。ここで、 $\mu^*_{1A} = \mu^*_{1B} = \mu^*_1$ 、 $\mu^*_{2A} = \mu^*_{2B} = \mu^*_2$ であり、溶質と溶媒の物質量は二つの系全体で一定 ($n_{1A} + n_{1B} = n_{1A0}$, $n_{2A} + n_{2B} = n_{2B0}$) であるので、混合前後の二つの式の差を取って整理すると、 $\Delta G = G_{\text{後}} - G_{\text{前}} = n_{1A}RT \ln x_{1A} + n_{2A}RT \ln x_{2A} + n_{1B}RT \ln x_{1B} + n_{2B}RT \ln x_{2B} = RT(n_{1A} \ln x_{1A} + n_{2A} \ln x_{2A} + n_{1B} \ln x_{1B} + n_{2B} \ln x_{2B})$ となる。ただし、 $x_{1A} = n_{1A}/(n_{1A} + n_{2A})$ 、 $x_{2A} = n_{2A}/(n_{1A} + n_{2A})$ 、 $x_{1B} = n_{1B}/(n_{1B} + n_{2B})$ 、 $x_{2B} = n_{2B}/(n_{1B} + n_{2B})$ である。混合後の各成分の物質量は、 $n_{1A} = n_{1A0} + \Delta n_{1A}$ 、 $n_{2A} = n_{2A0} + \Delta n_{2A} = \Delta n_{2A} = -(n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A}$ 、 $n_{1B} = n_{1B0} + \Delta n_{1B} = \Delta n_{1B} = -\Delta n_{1A}$ 、 $n_{2B} = n_{2B0} + \Delta n_{2B} = n_{2B0} + (n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A}$ であるので、これらを ΔG の式に代入して整理すると、 T 、 P 一定で二つの異なる純物質を混合するときの ΔG の一般式が付録の (1) 式として得られる。

付録の (1) 式を例題 に適用すると、NaCl の分子量は $M_1 = 58.5$ 、水の分子量は $M_2 = 18$ より、 $n_{1A0} = 20/58.5 = 0.342 \text{ mol}$ 、 $n_{2B0} = 80/18 = 4.444 \text{ mol}$ となる。これを (1) 式に代入して、系 A の NaCl の物質質量変化 Δn_{1A} を変数として、 Δn_{1A} を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔG を図 2 に示す。

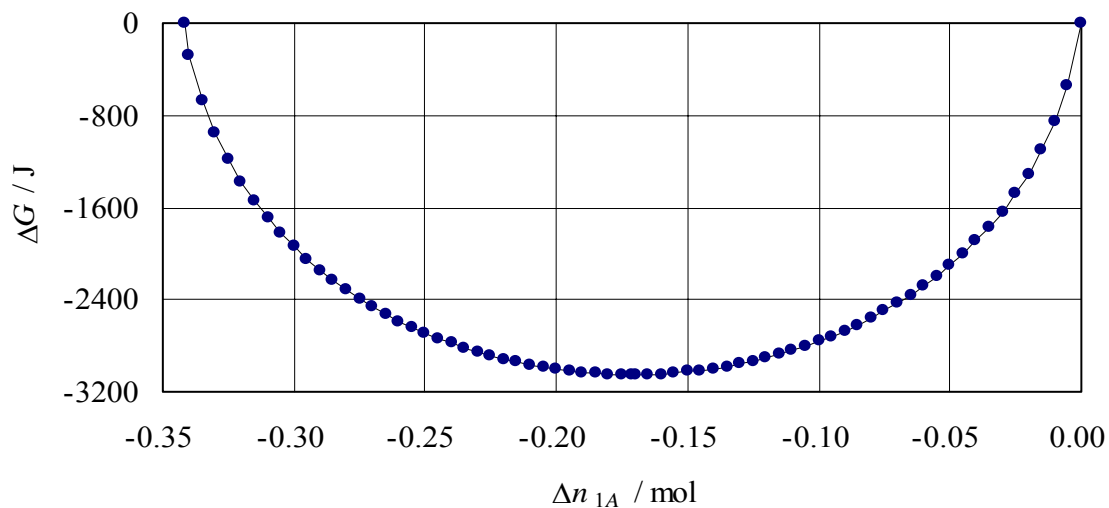


図 2 例題 の混合の ΔG

図 2 より、 $\Delta n_{1A} = -0.171 \text{ mol}$ のときに最小値 $\Delta G = -3050 \text{ J}$ をとり、

このとき， $n_{1A} = n_{1A0} + \Delta n_{1A} = 0.342 - 0.171 = 0.171 \text{ mol}$ ， $n_{2A} = \Delta n_{2A} = -(n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A} = 2.222 \text{ mol}$ ， $n_{1B} = \Delta n_{1B} = -\Delta n_{1A} = 0.171 \text{ mol}$ ， $n_{2B} = n_{2B0} + \Delta n_{2B} = n_{2B0} - \Delta n_{2A} = 4.444 - 2.222 = 2.222 \text{ mol}$ となって，系 A と B の食塩水の濃度は等しくなっている。そして，可逆過程を考えているので，系 A と B が同じ濃度になった後でも，さらに系 A の NaCl を系 B に，系 B の水を系 A に移動させて，最終的には系 A と B の物質量が入れかわるまでの ΔG を計算している。図 2 に示すように， ΔG は対称な曲線を描くように変化しているが，現実の系では，系 A と B の濃度が等しくなったところで変化は停止する。

ところで， T ， P 一定の系における状態変化の自発性は ΔG から判定することができる。図 2 において， $\Delta n_{1A} = -0.171 \text{ mol}$ までは $\Delta G < 0$ であり， $\Delta n_{1A} = -0.171 \text{ mol}$ のとき，すなわち，系 A と B の濃度が等しいときに ΔG は最小となる。つまり，系 A と B の NaCl と水は，自発的にこの ΔG が最小となる濃度に向かって変化が進行していくことがわかる。

次に，例題の濃度（質量 %）にあわせて，それぞれの系の成分の物質量を質量に変換してみる。系 A の NaCl の質量は $w_{1A} = n_{1A}M_1 = (n_{1A0} + \Delta n_{1A})M_1 = w_{1A0} + \Delta w_{1A} = 20 + \Delta w_{1A}$ ，水の質量は $w_{2A} = \Delta w_{2A} = -4 \times \Delta w_{1A}$ より，系 A の食塩水の濃度は $c = 100 \times w_{1A} / (w_{1A} + w_{2A}) = 100 \times (20 + \Delta w_{1A}) / (20 - 3 \times \Delta w_{1A})$ と表される。(1) 式を Δw_{1A} の式に変換して Δw_{1A} を少しずつ変えて計算した系 A の食塩水濃度と二つの系全体の ΔG の関係を図 3 に示す。

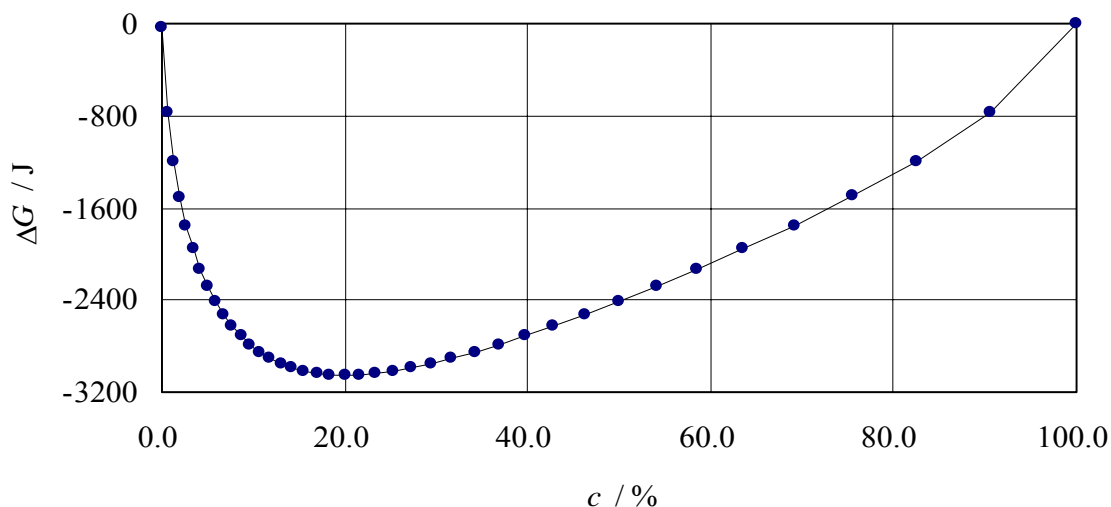


図 3 例題 の系 A の食塩水濃度と混合の ΔG

図 3 に見られるように , 系 A の食塩水濃度と ΔG の関係は非対称な曲線になっているが , やはり小学校の解法で得られた $c=20\%$ のときに ΔG が最小になっている。

一方 , 二つの異なる純物質の混合のギブズの自由エネルギー変化 (混合ギブズ関数) は , $\Delta G = nRT \sum (x_i \ln x_i)$ として誘導されている。この式を例題 に適用すると , $\Delta G = -3050\text{J}$ となって , 図 2 との 3 の最小値 $\Delta G = -3050\text{J}$ と等しいことがわかる。

次節では , 例題 を混合に伴うエントロピー変化 ΔS から調べてみる。

4 二つの異なる純物質の混合の ΔS

開いた系の化学熱力学の基本方程式は , $dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$, また , $dH = VdP + TdS + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$ である。したがって , T, P 一定 ($dT=0, dP=0$) のとき , 系 A と B をあわせた二つの系全体のギブズの自由エネルギーの微小変化は , $dG = dG_A + dG_B = V_A dP - S_A dT + \mu_{1A} dn_{1A} + \mu_{2A} dn_{2A} + V_B dP - S_B dT + \mu_{1B} dn_{1B}$

$\mu_{2B}dn_{2B} = \mu_{1A}dn_{1A} + \mu_{2A}dn_{2A} + \mu_{1B}dn_{1B} + \mu_{2B}dn_{2B}$ となる。一方，二つの系全体は孤立系 ($dH = dH_A + dH_B = 0$)であるので，系全体のエンタルピーの微小変化は， T, P 一定では $dH = 0 = TdS_A + \mu_{1A}dn_{1A} + \mu_{2A}dn_{2A} + TdS_B + \mu_{1B}dn_{1B} + \mu_{2B}dn_{2B} = T(dS_A + dS_B) + dG$ ， $\therefore dG = -T(dS_A + dS_B)$ となる。積分すると $\Delta G = -T(\Delta S_A + \Delta S_B) = -T\Delta S$ が得られ， T, P 一定のときの式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で $\Delta H = 0$ とおいた式と同じである。したがって， T, P 一定のとき，二つの異なる純物質を混合するときの二つの系全体の ΔS は，付録の(1)式を $-T$ で除した式として得られる。

例題 について，(1)式を $-T$ ($T = 298\text{K}$)で除した式に変形して， Δn_{1A} を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔS を図4に示す。

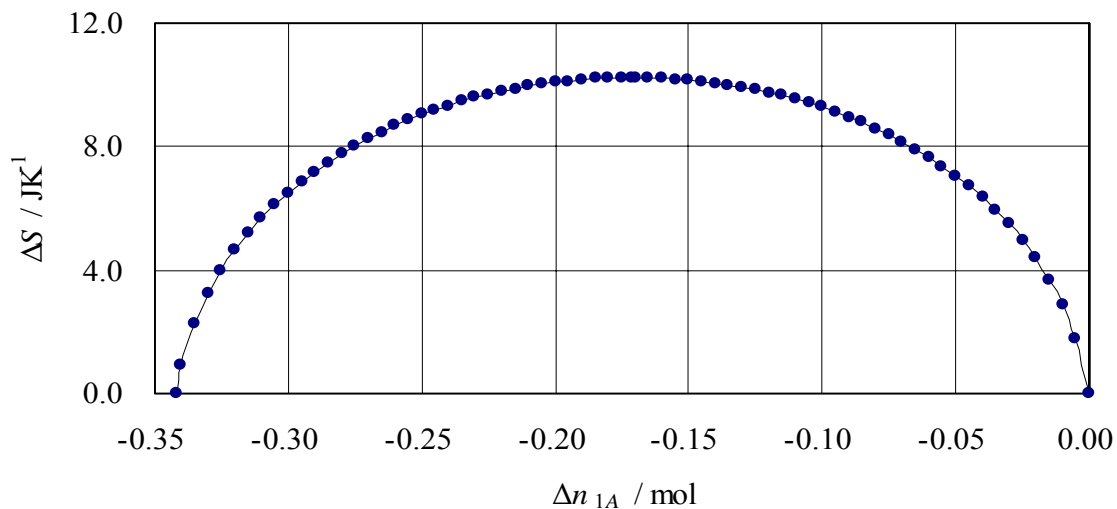


図4 例題 の混合の ΔS

図4より， ΔS が最大 ($\Delta S = 10.2\text{JK}^{-1}$)になるときの系AのNaClの物質量的変化は $\Delta n_{1A} = -0.17\text{mol}$ であり，このとき系AとBの濃度は等しくなっている。図3と同様に系Aの食塩水濃度(質量%)と ΔS の関係を調べると，小学校の解法で得られた $c = 20\%$ のところで ΔS が最大になっている。

また，二つの異なる純物質の混合のエントロピー変化(混

合エントロピー関数) は, $\Delta S = -nR \sum (x_i \ln x_i)$ として誘導されており, この式を例題に適用すると, $\Delta S = 10.2 \text{ J K}^{-1}$ となって, 図4の ΔS の最大値と等しいことがわかる。

次節では, 二つの異なる濃度の食塩水溶液の混合による濃度変化について, ΔG と ΔS から考察してみる。

5 濃度が異なる二つの系の混合

例題 1.0atm, 25 で, 濃度 5% の食塩水 200g (系 A) と濃度 20% の食塩水 100g (系 B) を混合した。食塩水の濃度は何% になるか。

さて, 例題の小学校の解法では, 濃度を c とすると, $c = 100 \times (200 \times 0.05 + 100 \times 0.2) / (200 + 100) = 10$ より食塩水濃度は 10% である。ところで, 例題の系 A と B を混合するとき, 可逆的な混合を考えると, 系 A と B の各成分は互いに独立な変数ではなく, 例題と同様にそれぞれの系において NaCl の移動とともに水も移動する。可逆過程で系 A の NaCl を系 B に 1g ずつ移動させて平衡状態に達するまでの, それぞれの系の濃度と各成分の質量の変化の様子を一部抜粋して図5に示す。

系 A	5.0%	5.8%	7.6%	10%
w_{1A} w_{2A}	10 190	11 179	13 157	15 135
w_{1B} w_{2B}	20 80	19 91	17 113	15 135
系 B	20%	17.3%	13.1%	10%

図5 例題の系 A と B の食塩水濃度と各成分の質量 (g)

図5の各成分の移動量には化学反応の進行度 ξ と同じ関係があり, 成分 n_{1A} と n_{2A} の変化量 Δn_{1A} と Δn_{2A} を, 初期物質量に

対して同じ割合で変化させると、 $-\Delta n_{1A}/(n_{1A0}-n_{1B0})=-\Delta n_{2A}/(n_{2A0}-n_{2B0})$ 、
 $\therefore \Delta n_{2A} = \{(n_{2A0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})\} \Delta n_{1A}$ となる。この式と $\Delta n_{1A} + \Delta n_{1B} = 0$ と
 $\Delta n_{2A} + \Delta n_{2B} = 0$ 、さらに分子量とをあわせて整理すると、
 $\Delta w_{2A} = \{(w_{2A0}-w_{2B0})/(w_{1A0}-w_{1B0})\} \Delta w_{1A} = -11 \times \Delta w_{1A}$ 、 $\Delta w_{1B} = -\Delta w_{1A}$ 、 $\Delta w_{2B} = 11 \times \Delta w_{2A}$ と
なり、これらの式を用いて NaClと水の移動後の系 Aと Bの各成分の質量を求めると、図 5 に示した各成分の質量と同じ結果が得られる。

ところで、 T 、 P 一定のときの二つの系全体のギブズの自由エネルギーの微小変化は、4 節で述べたように $dG = \mu_{1A}dn_{1A} + \mu_{2A}dn_{2A} + \mu_{1B}dn_{1B} + \mu_{2B}dn_{2B}$ と表される。この式の中の系 Aと Bの各成分は互いに独立な変数ではなく、2 節で述べた化学反応の進行度 ξ と同じ関係 ($-dn_A/a = -dn_B/b = dn_C/c = dn_D/d = d\xi$)がある。これを用いて初期物質から得られた各成分の物質の微小変化を dG の式に代入して整理すると、 T 、 P が一定のとき、濃度が異なる二つの系を混合するときの系全体の ΔG の一般式が付録の(2)式として得られる。

さて、例題 を付録の(2)式に適用すると、 $n_{1A0} = 0.171\text{mol}$ 、
 $n_{2A0} = 10.556\text{mol}$ 、 $n_{1B0} = 0.342\text{mol}$ 、 $n_{2B0} = 4.444\text{mol}$ となる。これを(2)式に代入して、系 Aの NaClの物質質量変化 Δn_{1A} を変数として、系 Aと Bの食塩水濃度を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔG を図 6 に示す。

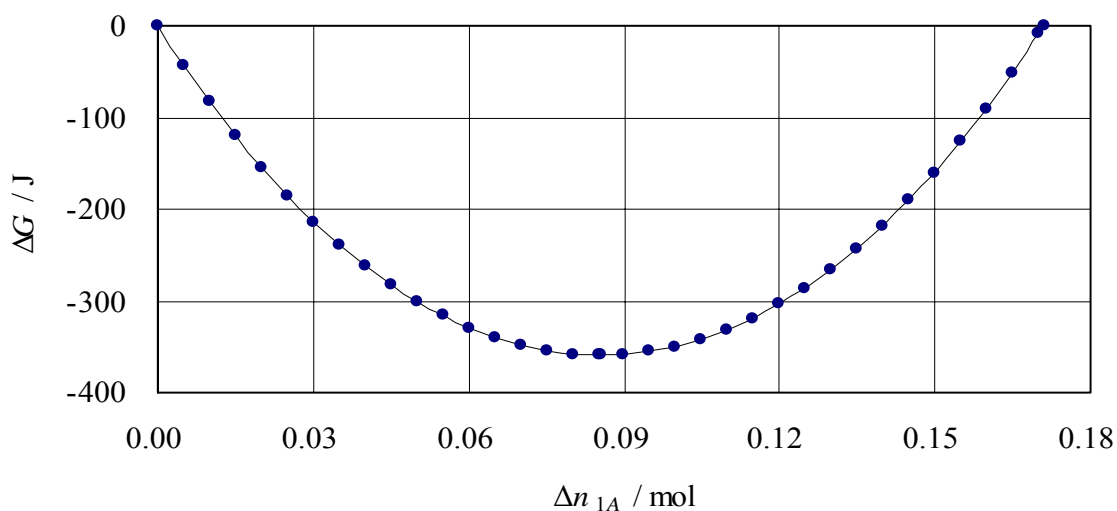


図 6 例題 の混合の ΔG

図 6 より， ΔG が最小 ($\Delta G = -360\text{J}$) になるときの系 A の NaCl の物質量的変化は $\Delta n_{1A} = 0.0855\text{mol}$ であり，このとき，系 A と B の NaCl の物質量はともに 0.2565mol ，水の物質量も 7.5mol と二つの系で等しいので， ΔG が最小のときの系 A と B は同じ食塩水濃度になっている。そして， $\Delta n_{1A} = 0.0855\text{mol}$ の濃度までは $\Delta G < 0$ であり，系 A と B の食塩水は，自発的にこの ΔG が最小となる濃度に向かって変化が進行していくことがわかる。図 6 は可逆過程を考えているが，現実の系では，系 A と B の濃度が等しくなったところで ΔG が最小になって変化は停止する。例題と同様に濃度（質量 %）にあわせて，図 3 と同様にそれぞれの成分の物質量を質量に変換して整理すると，系 A の濃度が小学校の解法で得られた $c = 10\%$ のところで ΔG が最小になっている。

また，例題 について，(2) 式を $-T$ ($25 = 298\text{K}$) で除した式の Δn_{1A} を少しずつ変えて，系 A の濃度（質量 %）にあわせて計算した二つの系全体の ΔS を図 7 に示す。図 7 より，小学校の解法で得られた $c = 10\%$ のところで ΔS が最大 ($\Delta S = 1.21\text{JK}^{-1}$) になっていることがわかる。

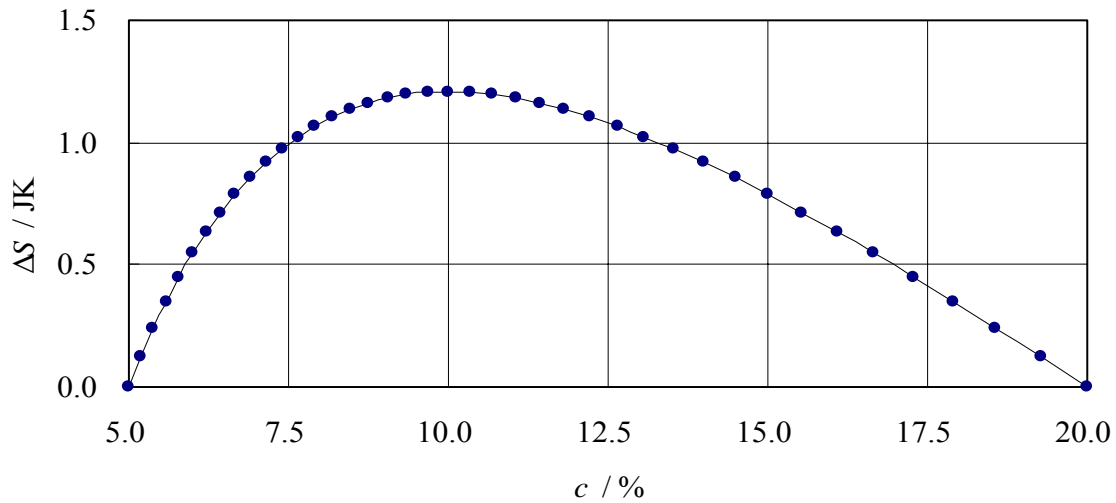


図 7 例題 の系 A の食塩水濃度と ΔS

一方，混合エントロピー関数 $\Delta S = -nR \sum (x_i \ln x_i)$ は，二つの純物質の混合の式であり，例題にはそのまま適用できない。そこで，純物質の NaCl と水からの混合として，例題の系 A と B の混合前の条件について $\Delta S(A)$ と $\Delta S(B)$ をそれぞれ求めると， $\Delta S(A) = 7.28 \text{ JK}^{-1}$ および $\Delta S(B) = 10.24 \text{ JK}^{-1}$ が得られ，混合前の二つの系全体の ΔS の和は $\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B) = 17.52 \text{ JK}^{-1}$ となる。一方，混合後の二つの系全体の $\Delta S(A+B)$ を，二つの系をあわせた純物質の NaCl と水からの混合として求めると $\Delta S(A+B) = 18.74 \text{ JK}^{-1}$ となる。したがって，例題の混合前後の ΔS の差は， $\Delta(\Delta S) = \Delta S(A+B) - \{\Delta S(A) + \Delta S(B)\} = 18.74 - 17.52 = 1.22 \text{ JK}^{-1}$ となって，図 7 で得られた ΔS の最大値にほぼ等しい。混合ギブズ関数 ΔG も $\Delta G = nRT \sum (x_i \ln x_i)$ を用いて同様に計算すると， $\Delta(\Delta G) = -360 \text{ J}$ が得られ，図 6 で得られた ΔG の最小値と同じ値になっている。

6 おわりに

混合のエントロピー変化は $\Delta S = -nR \sum (x_i \ln x_i)$ ，混合のギブズの自由エネルギー変化は $\Delta G = nRT \sum (x_i \ln x_i)$ より計算される。こ

これらの式は，一般に例題のような二つの異なる純物質の混合の式であり，式の中のモル分率 x_i を少しずつ変えて計算した ΔS と ΔG の図は多くの参考書に見ることができる。しかしながら，例題のような濃度が異なる溶液を混合するときの ΔG と ΔS の図示は行われていない。今回はじめて，それぞれの系の成分の化学ポテンシャルと物質量の変化を用いて， ΔG の濃度変化を図式化するために付録の (1) と (2) 式を誘導し，さらに， ΔG を $-T$ で除すことにより ΔS の濃度変化の図式化にも応用することができた。

以上，小学校で学ぶ食塩水の濃度の計算を例に取り上げ，温度と圧力が一定で，濃度が異なる二つの系を混合するとき，なぜ二つの系の濃度が等しくなるように変化が進行するのかという理由を，二つの系全体の濃度が均一になるときに，ギブズの自由エネルギー ΔG が最小に，また，エントロピー変化 ΔS が最大になるためであることを， ΔG と ΔS の変化を図式化することにより説明する方法を述べた。

< 付録 >

T ， P 一定で，二つの異なる純物質を混合するときの，系全体のギブズの自由エネルギー変化の一般式

$$\begin{aligned} \Delta G = RT & \left[(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) \ln \left\{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) / (n_{1A0} + Y \Delta n_{1A}) \right\} \right. \\ & + (-X \Delta n_{1A}) \ln \left\{ (-X \Delta n_{1A}) / (n_{1A0} + Y \Delta n_{1A}) \right\} + (-\Delta n_{1A}) \ln \left\{ (-\Delta n_{1A}) / (n_{2B0} - Y \Delta n_{1A}) \right\} \\ & \left. + (n_{2B0} + X \Delta n_{1A}) \ln \left\{ (n_{2B0} + X \Delta n_{1A}) / (n_{2B0} - Y \Delta n_{1A}) \right\} \right] \dots (1)^{\text{注 } 1, 2, 3)} \end{aligned}$$

ただし， $X = n_{2B0} / n_{1A0}$ ， $Y = (n_{1A0} - n_{2B0}) / n_{1A0}$ である。

T ， P 一定で，濃度が異なる二つの系を混合するときの，系全体のギブズの自由エネルギー変化の一般式

$$\begin{aligned} \Delta G = RT & \left[(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) \ln (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) - n_{1A0} \ln n_{1A0} \right. \\ & - (C) \left\{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (B/C) \right\} \ln \left\{ (C)(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (B) \right\} \\ & \left. + (C) \left\{ n_{1A0} + (B/C) \right\} \ln \left\{ (C)n_{1A0} + (B) \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (A) \{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (B/A) \} \ln \{ (A)(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (B) \} \\
& - (A) \{ n_{1A0} + (B/A) \} \ln \{ (A)n_{1A0} + (B) \} \\
& - \{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) - (D) \} \ln \{ -(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (D) \} + \{ n_{1A0} - (D) \} \ln \{ -n_{1A0} + (D) \} \\
& + (C) \{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) - (F/C) \} \ln \{ -(C)(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (F) \} \\
& - (C) \{ n_{1A0} - (F/C) \} \ln \{ -(C)n_{1A0} + (F) \} \\
& - (A) \{ (n_{1A0} + \Delta n_{1A}) - (E/A) \} \ln \{ -(A)(n_{1A0} + \Delta n_{1A}) + (E) \} \\
& + (A) \{ n_{1A0} - (E/A) \} \ln \{ -(A)n_{1A0} + (E) \}] \dots (2) \text{注 1 , 2 , 3)}
\end{aligned}$$

ただし , $A = (n_{2A0} - n_{2B0}) / (n_{1A0} - n_{1B0})$, $B = (n_{1A0}n_{2B0} - n_{1B0}n_{2A0}) / (n_{1A0} - n_{1B0})$,

$C = (n_{1A0} + n_{2A0} - n_{1B0} - n_{2B0}) / (n_{1A0} - n_{1B0})$, $D = (n_{1A0} + n_{1B0})$,

$E = (n_{1A0}n_{2A0} - n_{1B0}n_{2B0}) / (n_{1A0} - n_{1B0})$, $F = \{ n_{1A0}(n_{1A0} + n_{2A0}) - n_{1B0}(n_{1B0} + n_{2B0}) \} / (n_{1A0} - n_{1B0})$

である。

注 1) 式の誘導の詳細は著者に問い合わせること。

注 2) 計算を行うとき , $0 \ln 0$ が式中にあらわれるとエラーが出るので , $0 \ln 0 = 0$ と置き換えること。

注 3) 二つの異なる純物質の混合の例題 は , 式 (2) を用いても式 (1) と同じ結果が図式化できる。しかしながら , 二つの異なる等モル純物質の混合の場合 , 式 (2) では $C = 0$ が分母に出てくるので , 式 (1) を使用すること。