＜付録の式の誘導の詳細＞

① 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

純物質iの標準化学ポテンシャルをμ^*_i，成分iのモル分率をx_iとすると，完全溶液では$\mu_i = \mu^*_i + RT\ln x_i$が成立する。したがって，添字1を溶質，添字2を溶媒，添字A，Bをそれぞれ系A，Bの成分であるとすると，系AとBの各成分の化学ポテンシャルは，$\mu_{1A} = \mu^*_{1A} + RT\ln x_{1A}$，$\mu_{2A} = \mu^*_{2A} + RT\ln x_{2A}$，$\mu_{1B} = \mu^*_{1B} + RT\ln x_{1B}$，$\mu_{2B} = \mu^*_{2B} + RT\ln x_{2B}$で表される。ただし，$\mu^*_{1A} = \mu^*_{1B} = \mu^*_1$，$\mu^*_{2A} = \mu^*_{2B} = \mu^*_2$であり，モル分率は，$x_{1A} = n_{1A}/(n_{1A} + n_{2A})$，$x_{2A} = n_{2A}/(n_{1A} + n_{2A})$，$x_{1B} = n_{1B}/(n_{1B} + n_{2B})$，$x_{2B} = n_{2B}/(n_{1B} + n_{2B})$である。

二つの異なる純物質の系AとBにおいて，それぞれの成分の初期物質量をn_{1A0}，$n_{2A0}(=0)$，$n_{1B0}(=0)$，n_{2B0}とすると，混合前の二つの系AとBはそれぞれ純物質であるので，二つの系全体のギブズの自由エネルギーは，$G_{前} = n_{1A}\mu^*_{1A} + n_{2B}\mu^*_{2B}$ $= n_{1A0}\mu^*_1 + n_{2B0}\mu^*_2$であり，混合後の二つの系全体のギブズの自由エネルギーは，$G_{後} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_{1A}(\mu^*_{1A} + RT\ln x_{1A}) + n_{2A}(\mu^*_{2A} + RT\ln x_{2A})$ $+ n_{1B}(\mu^*_{1B} + RT\ln x_{1B}) + n_{2B}(\mu^*_{2B} + RT\ln x_{2B}) = n_{1A}\mu^*_1 + n_{1A}RT\ln x_{1A} + n_{2A}\mu^*_2 + n_{2A}RT\ln x_{2A}$ $+ n_{1B}\mu^*_1 + n_{1B}RT\ln x_{1B} + n_{2B}\mu^*_2 + n_{2B}RT\ln x_{2B}$となる。また，溶質と溶媒は二つの系全体で一定であるので，$n_{1A} + n_{1B} = n_{1A0}$と$n_{2A} + n_{2B} = n_{2B0}$を用いて混合前後の二つの式の差を取ると，二つの系全体の混合に伴うギブズの自由エネルギー変化は，$\Delta G = G_{後} - G_{前} = n_{1A}RT\ln x_{1A} + n_{2A}RT\ln x_{2A} + n_{1B}RT\ln x_{1B} + n_{2B}RT\ln x_{2B}$ $= RT(n_{1A}\ln x_{1A} + n_{2A}\ln x_{2A} + n_{1B}\ln x_{1B} + n_{2B}\ln x_{2B})$となる。

ところで，可逆過程で移動する各成分の物質量の変化量には，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$aA + bB \quad cC + dD$において，$-\mathrm{d}n_A/a = -\mathrm{d}n_B/b$ $= \mathrm{d}n_C/c = \mathrm{d}n_D/d = \mathrm{d}\xi$，あるいは$-\Delta n_A/a = -\Delta n_B/b = \Delta n_C/c = \Delta n_D/d = \xi$と定義

されており，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，$-\Delta n_{1A}/(n_{1A0}-n_{1B0}) = -\Delta n_{2A}/(n_{2A0}-n_{2B0})$，$\therefore \Delta n_{2A} = \{(n_{2A0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})\}\Delta n_{1A} = -(n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A}$ となる。系全体で溶質と溶媒の物質量は一定であるので，$\Delta n_{1A}+\Delta n_{1B}=0$ 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。

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，$n_{1A}+n_{2A}=n_{1A0}+\Delta n_{1A}-(n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A} = n_{1A0}+\{(n_{1A0}-n_{2B0})/n_{1A0}\}\Delta n_{1A}$，$n_{1B}+n_{2B}=-\Delta n_{1A}+n_{2B0}+(n_{2B0}/n_{1A0})\Delta n_{1A} = n_{2B0}-\{(n_{1A0}-n_{2B0})/n_{1A0}\}\Delta n_{1A}$ となる。

ここで，式を簡略化するために $X=n_{2B0}/n_{1A0}$，$Y=(n_{1A0}-n_{2B0})/n_{1A0}$ とおくと，$n_{1A}=n_{1A0}+\Delta n_{1A}$，$n_{2A}=-X\Delta n_{1A}$，$n_{1B}=-\Delta n_{1A}$，$n_{2B}=n_{2B0}+X\Delta n_{1A}$，また，$n_{1A}+n_{2A}=n_{1A0}+Y\Delta n_{1A}$，$n_{1B}+n_{2B}=n_{2B0}-Y\Delta n_{1A}$ となり，モル分率は，$x_{1A}=n_{1A}/(n_{1A}+n_{2A})=(n_{1A0}+\Delta n_{1A})/(n_{1A0}+Y\Delta n_{1A})$，$x_{2A}=n_{2A}/(n_{1A}+n_{2A}) = (-X\Delta n_{1A})/(n_{1A0}+Y\Delta n_{1A})$，$x_{1B}=n_{1B}/(n_{1B}+n_{2B})=(-\Delta n_{1A})/(n_{2B0}-Y\Delta n_{1A})$，$x_{2B}=n_{2B}/(n_{1B}+n_{2B})=(n_{2B0}+X\Delta n_{1A})/(n_{2B0}-Y\Delta n_{1A})$ と表される。

こうしてすべての変数が Δn_{1A} を用いて表されたので，これらを先の ΔG の式に代入すると，T，P 一定で二つの異なる純物質の系 A と B を混合するときの，ギブズの自由エネルギー変化の一般式が得られる。

$$\Delta G = RT\left[(n_{1A0}+\Delta n_{1A})\ln\{(n_{1A0}+\Delta n_{1A})/(n_{1A0}+Y\Delta n_{1A})\} + (-X\Delta n_{1A})\ln\{(-X\Delta n_{1A})/(n_{1A0}+Y\Delta n_{1A})\} + (-\Delta n_{1A})\ln\{(-\Delta n_{1A})/(n_{2B0}-Y\Delta n_{1A})\} + (n_{2B0}+X\Delta n_{1A})\ln\{(n_{2B0}+X\Delta n_{1A})/(n_{2B0}-Y\Delta n_{1A})\}\right] \cdots\cdots(1)$$ [注１，２）]

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

② 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

T，P一定のとき二つの系AとB全体の混合のギブズの自由エネルギー変化の微小変化は，$\mathrm{d}G=\mu_{1A}\mathrm{d}n_{1A}+\mu_{2A}\mathrm{d}n_{2A}+\mu_{1B}\mathrm{d}n_{1B}+\mu_{2B}\mathrm{d}n_{2B}$で与えられる。溶液は完全溶液であるとしているので，各成分の化学ポテンシャルは，$\mu_{1A}=\mu^*{}_{1A}+RT\ln x_{1A}$，$\mu_{2A}=\mu^*{}_{2A}+RT\ln x_{2A}$，$\mu_{1B}=\mu^*{}_{1B}+RT\ln x_{1B}$，$\mu_{2B}=\mu^*{}_{2B}+RT\ln x_{2B}$と表される。ただし，$\mu^*{}_{1A}=\mu^*{}_{1B}=\mu^*{}_1$，$\mu^*{}_{2A}=\mu^*{}_{2B}=\mu^*{}_2$であり，モル分率は，$x_{1A}=n_{1A}/\left(n_{1A}+n_{2A}\right)$，$x_{2A}=n_{2A}/\left(n_{1A}+n_{2A}\right)$，$x_{1B}=n_{1B}/\left(n_{1B}+n_{2B}\right)$，$x_{2B}=n_{2B}/\left(n_{1B}+n_{2B}\right)$である。これらを代入すると，$\mathrm{d}G=\left(\mu^*{}_1+RT\ln x_{1A}\right)\mathrm{d}n_{1A}+\left(\mu^*{}_2+RT\ln x_{2A}\right)\mathrm{d}n_{2A}$ $+\left(\mu^*{}_1+RT\ln x_{1B}\right)\mathrm{d}n_{1B}+\left(\mu^*{}_2+RT\ln x_{2B}\right)\mathrm{d}n_{2B}$となる。ここで，二つの系の各成分は互いに独立な変数ではなく，系全体で溶質と溶媒は一定であるので，$\mathrm{d}n_{1A}+\mathrm{d}n_{1B}=0$と$\mathrm{d}n_{2A}+\mathrm{d}n_{2B}=0$を代入すると，$\mathrm{d}G=RT\ln x_{1A}\mathrm{d}n_{1A}+RT\ln x_{2A}\mathrm{d}n_{2A}+RT\ln x_{1B}\mathrm{d}n_{1B}+RT\ln x_{2B}\mathrm{d}n_{2B}$となる。$RT$でまとめて整理すると，$\mathrm{d}G/RT=\ln x_{1A}\mathrm{d}n_{1A}+\ln x_{2A}\mathrm{d}n_{2A}+\ln x_{1B}\mathrm{d}n_{1B}+\ln x_{2B}\mathrm{d}n_{2B}$ $=\ln\left\{n_{1A}/\left(n_{1A}+n_{2A}\right)\right\}\mathrm{d}n_{1A}+\ln\left\{n_{2A}/\left(n_{1A}+n_{2A}\right)\right\}\mathrm{d}n_{2A}+\ln\left\{n_{1B}/\left(n_{1B}+n_{2B}\right)\right\}\mathrm{d}n_{1B}$ $+\ln\left\{n_{2B}/\left(n_{1B}+n_{2B}\right)\right\}\mathrm{d}n_{2B}=\ln n_{1A}\mathrm{d}n_{1A}-\ln\left(n_{1A}+n_{2A}\right)\mathrm{d}n_{1A}+\ln n_{2A}\mathrm{d}n_{2A}-\ln\left(n_{1A}+n_{2A}\right)\mathrm{d}n_{2A}$ $+\ln n_{1B}\mathrm{d}n_{1B}-\ln\left(n_{1B}+n_{2B}\right)\mathrm{d}n_{1B}+\ln n_{2B}\mathrm{d}n_{2B}-\ln\left(n_{1B}+n_{2B}\right)\mathrm{d}n_{2B}$となる。

さらに，可逆過程で移動する各成分の物質量の変化量は互いに独立な変数でなく，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$aA+bB$　$cC+dD$において，$-\mathrm{d}n_A/a=-\mathrm{d}n_B/b=\mathrm{d}n_C/c=\mathrm{d}n_D/d=\mathrm{d}\xi$と定義されているので，系$A$と$B$のそれぞれの成分の初期物質量を$n_{1A0}$，$n_{2A0}$，$n_{1B0}$，$n_{2B0}$として，成分$n_{1A}$と$n_{2A}$の変化量$\mathrm{d}n_{1A}$と$\mathrm{d}n_{2A}$を，化学反応の進行度と同じ割合で変化させると，$-\mathrm{d}n_{1A}/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)=-\mathrm{d}n_{2A}/\left(n_{2A0}-n_{2B0}\right)$，$\therefore\mathrm{d}n_{2A}=\left\{\left(n_{2A0}-n_{2B0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)\right\}\mathrm{d}n_{1A}$となる。

また，微少混合後の系Aの各成分の物質量は，$n_{1A}=n_{1A0}+\mathrm{d}n_{1A}$と$n_{2A}=n_{2A0}+\mathrm{d}n_{2A}$より，$\mathrm{d}n_{1A}=n_{1A}-n_{1A0}$と$\mathrm{d}n_{2A}=n_{2A}-n_{2A0}$となり，先に得られた$\mathrm{d}n_{2A}=\left\{\left(n_{2A0}-n_{2B0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)\right\}\mathrm{d}n_{1A}$に代入すると，

$(n_{2A}-n_{2A0})=\{(n_{2A0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})\}(n_{1A}-n_{1A0})$が得られる。$n_{2A}$を$n_{1A}$で表すと，$n_{2A}=\{(n_{2A0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})\}n_{1A}+(n_{1A0}n_{2B0}-n_{1B0}n_{2A0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$，さらに，$n_{1A}+n_{2A}=\{(n_{1A0}+n_{2A0}-n_{1B0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})\}n_{1A}$ $+(n_{1A0}n_{2B0}-n_{1B0}n_{2A0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$となる。ここで，$A=(n_{2A0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$，$B=(n_{1A0}n_{2B0}-n_{1B0}n_{2A0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$，$C=(n_{1A0}+n_{2A0}-n_{1B0}-n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$とおくと，$\mathrm{d}n_{2A}=A\mathrm{d}n_{1A}$，$n_{2A}=An_{1A}+B$，$n_{1A}+n_{2A}=Cn_{1A}+B$となる。

一方，二つの系全体で溶質の物質量は一定であるので，$\mathrm{d}n_{1A}+\mathrm{d}n_{1B}=0$より$\mathrm{d}n_{1B}=-\mathrm{d}n_{1A}$となる。したがって，微少混合後の溶質の物質量は$n_{1B}=n_{1B0}+\mathrm{d}n_{1B}$と$n_{1A}=n_{1A0}+\mathrm{d}n_{1A}$より，$\mathrm{d}n_{1B}=n_{1B}-n_{1B0}$と$\mathrm{d}n_{1A}=n_{1A}-n_{1A0}$となり，$\mathrm{d}n_{1B}=-\mathrm{d}n_{1A}$に代入すると，$(n_{1B}-n_{1B0})=-(n_{1A}-n_{1A0})$，$\therefore n_{1B}=-n_{1A}+(n_{1A0}+n_{1B0})$が得られる。$D=n_{1A0}+n_{1B0}$とおくと$n_{1B}=-n_{1A}+D$となる。また，二つの系全体で溶媒の物質量も一定であるので，$\mathrm{d}n_{2A}+\mathrm{d}n_{2B}=0$より$\mathrm{d}n_{2B}=-\mathrm{d}n_{2A}=-A\mathrm{d}n_{1A}$となる。そして，微少混合後の物質量は，$n_{2B}=n_{2B0}+\mathrm{d}n_{2B}$と$n_{1A}=n_{1A0}+\mathrm{d}n_{1A}$より，$\mathrm{d}n_{2B}=n_{2B}-n_{2B0}$と$\mathrm{d}n_{1A}=n_{1A}-n_{1A0}$となり，したがって，$(n_{2B}-n_{2B0})=-A(n_{1A}-n_{1A0})$が得られる。$n_{2B}$を$n_{1A}$で表すと，$n_{2B}=-An_{1A}+(n_{1A0}n_{2A0}-n_{1B0}n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$となり，$E=(n_{1A0}n_{2A0}-n_{1B0}n_{2B0})/(n_{1A0}-n_{1B0})$とおくと$n_{2B}=-An_{1A}+E$となる。また，$n_{1B}+n_{2B}=-An_{1A}+E-n_{1A}+D=-(A+1)n_{1A}+E+D$を整理すると，$n_{1B}+n_{2B}=-Cn_{1A}+[\{n_{1A0}(n_{1A0}+n_{2A0})-n_{1B0}(n_{1B0}+n_{2B0})\}/(n_{1A0}-n_{1B0})]=-Cn_{1A}+F$が得られる。ここで，$F=\{n_{1A0}(n_{1A0}+n_{2A0})-n_{1B0}(n_{1B0}+n_{2B0})\}/(n_{1A0}-n_{1B0})$である。

以上をまとめて，$\mathrm{d}n_{2A}$，$\mathrm{d}n_{1B}$，$\mathrm{d}n_{2B}$を$\mathrm{d}n_{1A}$で，n_{2A}，n_{1B}，n_{2B}をn_{1A}で表すと，$\mathrm{d}n_{2A}=A\mathrm{d}n_{1A}$，$\mathrm{d}n_{1B}=-\mathrm{d}n_{1A}$，$\mathrm{d}n_{2B}=-A\mathrm{d}n_{1A}$，$n_{2A}=An_{1A}+B$，$n_{1B}=-n_{1A}+D$，$n_{2B}=-An_{1A}+E$，$n_{1A}+n_{2A}=Cn_{1A}+B$，$n_{1B}+n_{2B}=-Cn_{1A}+F$となる。これらを$\mathrm{d}G/RT$の式に代入すると，$\mathrm{d}G/RT=\ln n_{1A}\mathrm{d}n_{1A}-\ln(n_{1A}+n_{2A})\mathrm{d}n_{1A}$ $+\ln n_{2A}\mathrm{d}n_{2A}-\ln(n_{1A}+n_{2A})\mathrm{d}n_{2A}+\ln n_{1B}\mathrm{d}n_{1B}-\ln(n_{1B}+n_{2B})\mathrm{d}n_{1B}+\ln n_{2B}\mathrm{d}n_{2B}$ $-\ln(n_{1B}+n_{2B})\mathrm{d}n_{2B}=\ln n_{1A}\mathrm{d}n_{1A}-\ln(Cn_{1A}+B)\mathrm{d}n_{1A}+\ln(An_{1A}+B)(A\mathrm{d}n_{1A})$ $-\ln(Cn_{1A}+B)(A\mathrm{d}n_{1A})+\ln(-n_{1A}+D)(-\mathrm{d}n_{1A})-\ln(-Cn_{1A}+F)(-\mathrm{d}n_{1A})$ $+\ln(-An_{1A}+E)(-A\mathrm{d}n_{1A})-\ln(-Cn_{1A}+F)(-A\mathrm{d}n_{1A})$ $=\ln n_{1A}\mathrm{d}n_{1A}-\ln(Cn_{1A}+B)\mathrm{d}n_{1A}+A\ln(An_{1A}+B)\mathrm{d}n_{1A}-A\ln(Cn_{1A}+B)\mathrm{d}n_{1A}$ $-\ln(-n_{1A}+D)\mathrm{d}n_{1A}+\ln(-Cn_{1A}+F)\mathrm{d}n_{1A}-A\ln(-An_{1A}+E)\mathrm{d}n_{1A}+A\ln(-Cn_{1A}+F)\mathrm{d}n_{1A}$とな

る。積分の公式 $\int_{x_1}^{x_2}\ln(ax+b)\mathrm{d}x=\left[(x+b/a)\ln(ax+b)\right]_{x_1}^{x_2}-\left[x\right]_{x_1}^{x_2}$ を用いて，$n_{1A}=n_{1A0}$ から $n_{1A}=n_{1A0}+\Delta n_{1A}$ まで積分して整理すると，T，P が一定のとき，濃度が異なる二つの系 A と B 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が得られる。

$$
\begin{aligned}
\Delta G = RT\Big[&\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)\ln\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)-n_{1A0}\ln n_{1A0}\\
&-(C)\left\{\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(B/C)\right\}\ln\left\{(C)\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(B)\right\}\\
&+(C)\left\{n_{1A0}+(B/C)\right\}\ln\left\{(C)n_{1A0}+(B)\right\}\\
&+(A)\left\{\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(B/A)\right\}\ln\left\{(A)\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(B)\right\}\\
&-(A)\left\{n_{1A0}+(B/A)\right\}\ln\left\{(A)n_{1A0}+(B)\right\}\\
&-\left\{\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)-(D)\right\}\ln\left\{-\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(D)\right\}+\left\{n_{1A0}-(D)\right\}\ln\left\{-n_{1A0}+(D)\right\}\\
&+(C)\left\{\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)-(F/C)\right\}\ln\left\{-(C)\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(F)\right\}\\
&-(C)\left\{n_{1A0}-(F/C)\right\}\ln\left\{-(C)n_{1A0}+(F)\right\}\\
&-(A)\left\{\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)-(E/A)\right\}\ln\left\{-(A)\left(n_{1A0}+\Delta n_{1A}\right)+(E)\right\}\\
&+(A)\left\{n_{1A0}-(E/A)\right\}\ln\left\{-(A)n_{1A0}+(E)\right\}\Big]\cdots\cdots(2)
\end{aligned}
$$
注１，２）

ただし，$A=\left(n_{2A0}-n_{2B0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)$，$B=\left(n_{1A0}n_{2B0}-n_{1B0}n_{2A0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)$，
$C=\left(n_{1A0}+n_{2A0}-n_{1B0}-n_{2B0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)$，$D=\left(n_{1A0}+n_{1B0}\right)$，
$E=\left(n_{1A0}n_{2A0}-n_{1B0}n_{2B0}\right)/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)$，$F=\left\{n_{1A0}\left(n_{1A0}+n_{2A0}\right)-n_{1B0}\left(n_{1B0}+n_{2B0}\right)\right\}/\left(n_{1A0}-n_{1B0}\right)$
である。

注１）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２）二つの異なる純物質の混合の例題①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。