

また、 $G$  の全微分は

$$dG = \sum_i n_i du_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

と表すことができるので

$$VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

と表せて、これが複数の成分が交ざっているときの「ギブス・デュエムの式」

### 相平衡・相律

複数の相を持つ系が平衡にある状態を知るために必要な独立変数の数、すなわち「自由度」はいくらになるのか？

閉じた系で 等温・等圧で平衡状態

|                       |                                     |          |
|-----------------------|-------------------------------------|----------|
| C 個の成分                | $u_1^1, u_1^2, u_1^3, \dots, u_1^C$ | 相 P      |
|                       | $\vdots$                            | $\vdots$ |
|                       | $u_2^1, u_2^2, u_2^3, \dots, u_2^C$ | 相 2      |
| No. 1 の物質の<br>相 1 での値 | $u_1^1, u_1^2, u_1^3, \dots, u_1^C$ | 相 1      |

各組の組成は、 $(C-1)$  個の自由度がある、  
相の数は  $P$  個なので、全体としての自由度は  
ここまでで  $(C-1)P$  個。

図をヨコに見る、  
自由に決められる数が  
 $(C-1)P$ 、残り 1 は  
自動的に決まる。

これに加えて、温度  $T$  と圧力  $P$  が自由に  
設定できるので、2 個の自由度が追加されて、  
ここまでで系の自由度は  $(C-1)P + 2$  (個)。

等温・等圧だから。

ここで系は平衡状態にあるので

$$u_1^i = u_2^i = u_3^i = \dots = u_P^i \quad (i=1, 2, \dots, C) \text{ の関係がある。}$$

これは  $C$  個すべての成分について  $(P-1)$  個の値 (式)、すなわち全体では  
 $(P-1)C$  個の束縛条件があり、その分自由度も減る、  
系の自由度を  $f$  とすると

$$f = \{(C-1)P + 2\} - \{(P-1)C\}$$

$$\therefore f = C - P + 2 \Rightarrow \text{「ギブスの相律」}$$