

L'equazione di Gibbs-Duhem deriva direttamente dalle proprietà delle grandezze parziali molari, cioè delle grandezze definite come derivata parziale di una grandezza estensiva,  $M$ , rispetto al numero di moli del componente  $i$  ( $n_i$ ), a temperatura, pressione e numero di moli di tutti gli altri componenti costanti

$$\bar{M}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

Per tutte le grandezze di questo tipo, indicando con  $x_i$  la frazione molare del componente  $i$ , si dimostra che vale la relazione

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

nota come equazione di Gibbs-Duhem.

Considerando i potenziali chimici, che sono le grandezze parziali molari dell'energia libera

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

si ha

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

Questa equazione può essere scritta in diverse forme, tutte perfettamente equivalenti, in termini di fugacità,  $f_i$ , attività,  $a_i$ , o coefficienti di attività.  $\gamma_i$ . In particolare

- ricordando che, a temperatura costante

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

si ricava

$$\sum x_i d \ln f_i = 0 \quad (2)$$

- dalla definizione di attività, come rapporto tra la fugacità e la fugacità in uno stato di riferimento ( $a_i = f_i/f_i^\circ$ ), l'equazione di Gibbs-Duhem può essere posta nella forma

$$\sum x_i d \ln a_i = 0 \quad (3)$$

- è comodo anche far riferimento ai coefficienti di attività  $\gamma_i = a_i/x_i$  e scrivere, quindi

$$\sum x_i d \ln \gamma_i x_i = 0$$

Con semplici passaggi si ricava

$$\begin{aligned} \sum x_i d \ln \gamma_i x_i &= \sum x_i d \ln \gamma_i + \sum x_i d \ln x_i = \\ &= \sum x_i d \ln \gamma_i + \sum \frac{x_i}{x_i} dx_i = \sum x_i d \ln \gamma_i + \sum dx_i \end{aligned}$$

ovvero, considerando che  $\sum x_i = 1$  e  $\sum dx_i = 0$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4)$$

Ovviamente, le equazioni (1-4) sono perfettamente equivalenti. L'equazione (4) è, forse, la più frequentemente usata perchè esprime direttamente una relazione tra i coefficienti di attività dei componenti in soluzione; in particolare, per una miscela a due componenti, la (4) diviene

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

che consente di calcolare il coefficiente di attività del componente 1 in una soluzione a composizione  $x_1^0$  se è noto il coefficiente di attività del componente 2 nelle soluzioni a composizione compresa tra  $x_1 = 1$  (componente 1 puro) e  $x_1 = x_1^0$ .