体積やエネルギーはモル数に関係するので、1モルあたりの体積や1モルあたりのエネルギーを考えて量を統一する。

「等温・定積」条件下における平衡条件
… ヘルムホルツの自由エネルギーFが極小なところ。

容器中のヘルムホルツの自由エネルギーFは

$$F = n_A F_{A,m}(T, V_{a,m}) + n_B F_{B,m}(T, V_{B,m})$$

1モルあたりの自由エネルギーとして $F_{A,m}$, $F_{B,m}$
1モルあたりの体積として $V_{A,m}$, $V_{B,m}$ を導入

極値条件 $\delta F = 0$ を計算

$$\delta F = F_{A,m}\delta n_A + n_A \frac{\partial F_{A,m}}{\partial T}\delta T + n_A \frac{\partial F_{A,m}}{\partial V_{A,m}}\delta V_{A,m} + F_{B,m}\delta n_B + n_B \frac{\partial F_{B,m}}{\partial T}\delta T + n_B \frac{\partial F_{B,m}}{\partial V_{B,m}}\delta V_{B,m}$$

・ここで温度は一定なので $\delta T = 0$ となり、

$$\delta F = F_{A,m}\delta n_A + n_A \frac{\partial F_{A,m}}{\partial V_{A,m}}\delta V_{A,m} + F_{B,m}\delta n_B + n_B \frac{\partial F_{B,m}}{\partial V_{B,m}}\delta V_{B,m}$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ から 代入

$$\delta F = F_{A,m}\delta n_A - n_A P_A \delta V_{A,m} + F_{B,m}\delta n_B - n_B P_B \delta V_{B,m}$$

ここで、全体の分子数と体積は変化しない、という条件から、

$n_A + n_B = \mathrm{const.} \longrightarrow \delta n_A + \delta n_B = 0$ … Ⅰ

$n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m} = \mathrm{const.}$

$\longrightarrow n_A \delta V_{A,m} + V_{A,m}\delta n_A + n_B \delta V_{B,m} + V_{B,m}\delta n_B = 0$ … Ⅱ

Ⅰ Ⅱから δF は

$$\delta F = (F_{A,m} - F_{B,m} + P_A V_{A,m} - P_B V_{B,m})\delta n_A + (n_A P_B - n_A P_A)\delta V_{A,m}$$

$\delta F = 0$ となるには各項が0となり、

$P_A = P_B$, $F_{A,m} + P_A V_{A,m} = F_{B,m} + P_B V_{B,m}$

$G = F + PV$ より $G_{A,m} = G_{B,m}$