

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. С. КОРЖИНСКИЙ

**ПРАВИЛО ФАЗ И СИСТЕМЫ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ  
КОМПОНЕНТАМИ**

Параметры состояния термодинамических систем разделяют на интенсивные — температура ( $T$ ), давление ( $P$ ), химические потенциалы компонентов ( $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$ ), концентрации их в фазах системы и прочие, не зависящие от массы фазы величины — и экстенсивные, как внутренняя энергия ( $U$ ), энтропия ( $S$ ), объем ( $V$ ), массы ( $m$ ) компонентов в отдельных фазах или в системе в целом. Каково общее число независимых параметров, интенсивных и экстенсивных, в простой равновесной системе? Это число может быть выведено тем же методом, каким выводится правило фаз Гиббса.

Как известно, полный дифференциал внутренней энергии отдельной фазы выражается следующим образом:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_k dm_k, \quad (1)$$

причем

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu_1 = \frac{\partial U}{\partial m_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial U}{\partial m_2}, \dots, \quad \mu_k = \frac{\partial U}{\partial m_k}. \quad (2)$$

Всего здесь имеется  $2k + 5$  переменных ( $m_1, \mu_1, m_2, \mu_2, \dots, m_k, \mu_k, U, S, V, T, P$ ), связанных  $(k + 3)$  уравнениями, т. е. для отдельной фазы только  $(k + 2)$  переменных независимы. При наличии  $r$  не взаимодействующих фаз число переменных было бы  $(k + 2)r$ . Однако в равновесной системе должны соблюдаться условия равенства температур, давлений и химических потенциалов соответствующих компонентов во всех фазах, что дает  $(k + 2)(r - 1)$  новых уравнений связи. Отсюда число независимых параметров, равное общему их числу минус число связей, равно:  $(k + 2)r - (k + 2)(r - 1) = k + 2$ . Итак, общее число интенсивных  $f_i$  и экстенсивных  $f_e$  независимых параметров в простой равновесной системе не зависит от числа фаз:

$$f_i + f_e = k + 2. \quad (3)$$

Правило фаз Гиббса дает максимальное число независимых интенсивных параметров в предположении, что все экстенсивные параметры (кроме масс  $r$  фаз) зависимы от интенсивных (что, конечно, возможно только в вполне открытых системах):

$$f_i^{\max} = k + 2 - r. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует:

$$r \leq f_e \leq k + 2, \quad 0 \leq f_i \leq k + 2 - r, \quad (5)$$

т. е. наибольшее число фаз равно числу независимых экстенсивных параметров, а наибольшее число последних на два больше числа компонентов.

Отношение любых двух экстенсивных параметров одной и той же фазы является интенсивным параметром. Поэтому мы не можем задать более, чем по одному экстенсивному параметру для каждой фазы, так как каждый последующий будет равносильным введению независимого интенсивного параметра. Но мы можем ввести суммарные экстенсивные параметры, относящиеся к неоднородной системе в целом:

$$U^0 = \sum U^i, \quad S^0 = \sum S^i, \quad V^0 = \sum V^i,$$

$$m_1^0 = \sum m_1^i, \quad m_2^0 = \sum m_2^i, \dots, m_k^0 = \sum m_k^i,$$

где суммирование произведено по всем фазам системы.

Каждый из этих новых параметров связан одним уравнением с прежними, и потому введение их не изменяет общего числа независимых параметров. Отношения таких суммарных экстенсивных параметров не являются интенсивными параметрами, так как зависят от отношения масс фаз. Состояние равновесной неоднородной системы может быть целиком характеризовано одними такими суммарными экстенсивными параметрами в количестве  $k + 2$  параметров, например массами каждого из компонентов в системе, энергией и объемом системы. Так как только  $k + 2$  параметров системы могут быть независимы, то все остальные параметры будут функцией взятых экстенсивных. Отсюда видно, что равновесные изолированные системы, энергия, объем и массы компонентов в которых по определению постоянны, всегда инвариантны. В закрытых системах, для которых постоянны массы всех компонентов, число независимых интенсивных параметров, т. е. число степеней свободы, не может превосходить 2, независимо от числа компонентов и фаз. Отсюда видно, что правило фаз применимо только к открытым системам, тогда как в литературе можно встретить противоположные указания.

Мнение о связи правила фаз с изолированными системами основано на том, что равенство температур, давлений и химических потенциалов в фазах равновесной системы, используемое при выводе правила фаз, первоначально выводится для изолированной системы. Но, как указывает Гиббс <sup>(1)</sup>, любая равновесная система, если мы ее изолируем, останется равновесной, не изменяя своего состояния, а потому указанные условия должны быть действительны для любой равновесной системы, в частности, и открытой.

Независимые интенсивные параметры системы могут рассматриваться как внешние условия, которым подчиняется система, тогда как независимые экстенсивные параметры характеризуют данный частный случай системы и так или иначе зависят от ее предыдущих состояний. Изолированные и близкие к ним системы не зависят от внешних условий и характеризуются, соответственно, одними экстенсивными независимыми параметрами — массами компонентов, объемом и энергией. В случае свободного теплообмена возникают изотермические системы, в которых устанавливается температура внешней среды. В изотермо-изобарических системах устанавливаются температура и давление внешней среды. Наконец, возможны такие системы, в кото-

рых не только температура и давление, но и химические потенциалы некоторых компонентов зависят от внешних условий. Такие системы могут быть названы „системами с вполне подвижными компонентами“, причем „вполне подвижными“ называются те компоненты, для которых независимым параметром является интенсивная величина — химический потенциал, в отличие от „инертных“ компонентов, для которых независимы экстенсивные параметры, именно массы этих компонентов в системе. Большое значение систем с вполне подвижными компонентами для минералогии и петрологии показано в ряде исследований автора (2).

В системах с вполне подвижными компонентами число независимых экстенсивных параметров равно числу инертных компонентов  $k_i$ , а число независимых интенсивных параметров равно числу вполне подвижных компонентов плюс два (химический потенциал каждого вполне подвижного компонента, температура и давление). При постоянных внешних условиях состояние такой системы зависит, очевидно, только от содержания инертных компонентов. В частности, содержание вполне подвижных компонентов в таких условиях будет функцией содержаний инертных компонентов. Делая в правиле фаз Гиббса подстановку

$$k + 2 = f_i + f_e = f_i + k_i,$$

получаем:

$$(f_e)_{T, P, \nu_m} = f_i^{\max} - f_i = k_i - r. \quad (6)$$

Разность между наибольшим возможным и действительным числом независимых интенсивных параметров дает вариантность тех зависимых изменений концентраций компонентов в фазах, которые могут быть вызваны изменением содержаний инертных компонентов при постоянных внешних условиях. Число степеней свободы таких зависимых вариаций концентраций всех компонентов в фазах, при постоянных температуре, давлении и химических потенциалах вполне подвижных компонентов, мы обозначим символом  $(f_e)_{T, P, \nu_m}$ . Это число равно числу инертных компонентов минус число фаз. Отсюда следует, что число фаз не может превосходить числа инертных компонентов. При  $r = k_i$  состав фаз инвариантен в отношении всех компонентов и т. д. Интересен случай, когда все возможные фазы системы имеют постоянный состав, т. е. вариации состава для отдельных фаз невозможны и, следовательно,  $(f_e)_{T, P, \nu_m} = 0$ . В этом случае, очевидно,  $r = k_i$ , т. е. при произвольном общем составе система будет сложена столькими фазами, сколько в ней содержится инертных компонентов.

Найдем потенциальную функцию систем с вполне подвижными компонентами. В изотермо-изобарических системах с независимыми переменными  $T, P, m_1, \dots, m_k$  потенциал выражается функцией  $\Phi$ :

$$\Phi = U - TS + PV = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_k m_k, \quad (7)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_k dm_k. \quad (8)$$

Благодаря наличию термического и механического равновесия необратимые процессы в такой системе могут состоять лишь из химических процессов с уменьшением химических потенциалов компонентов, что при постоянстве их масс приводит к понижению величины потенциала  $\Phi$ . Обратимые изотермические и изобарические процессы с изменением энтропии и объема системы потенциала  $\Phi$  не изменяют.

В системах с вполне подвижными компонентами для последних химическое равновесие обеспечено и необратимые процессы могут заключаться лишь в понижении химических потенциалов инертных компонентов. Вместе с тем здесь становятся возможными обратимые процессы изменения масс вполне подвижных компонентов в системе при постоянной величине их химических потенциалов. Такие обратимые процессы изменяют величины произведений  $\mu_j m_j \dots \mu_k m_k$  для вполне подвижных компонентов, в то время как они не должны отражаться на величине искомого потенциала системы с вполне подвижными компонентами. Искомый потенциал мы можем получить, вычтя эти произведения из выражения изотермо-изобарического потенциала  $\Phi$ , чем мы достигнем также замены независимых переменных для вполне подвижных компонентов ( $m_j \dots m_k$  на  $\mu_j \dots \mu_k$ ):

$$\Phi_m = \Phi - \mu_j m_j - \dots - \mu_k m_k = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_i m_i, \quad (9)$$

$$d\Phi_m = d\Phi - \mu_j dm_j - m_j d\mu_j - \dots - \mu_k dm_k - m_k d\mu_k = \\ = -SdT + VdP + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_i dm_i - m_j d\mu_j - \dots - m_k d\mu_k. \quad (10)$$

Полученная функция  $\Phi_m$  является функцией состояния, так как выражается (9) через одни функции состояния. Полный дифференциал ее (10) выражается через дифференциалы независимых параметров системы с вполне подвижными компонентами ( $T, P$ , масс инертных компонентов  $m_1, \dots, m_i$  и химических потенциалов вполне подвижных компонентов  $\mu_j, \dots, \mu_k$ ). Функция  $\Phi_m$  не изменяется при возможных в такой системе обратимых процессах с изменением энтропии и объема системы и масс в ней вполне подвижных компонентов при постоянных  $T, P$  и постоянных химических потенциалах вполне подвижных компонентов. Единственно возможные в такой системе необратимые процессы понижения химических потенциалов инертных компонентов приводят к уменьшению функции  $\Phi_m$ . В силу этих свойств функция  $\Phi_m$  является потенциалом системы с вполне подвижными компонентами. Условием равновесия системы с вполне подвижными компонентами при постоянных внешних условиях (т. е. при постоянных температуре, давлении и химических потенциалах вполне подвижных компонентов) будет минимум потенциала  $\Phi_m$ :

$$(\delta\Phi_m)_{T, P, \mu_m} \geq 0. \quad (11)$$

Таким образом, если изучаются процессы при постоянных внешних условиях, системы с вполне подвижными компонентами ведут себя как более простые, с меньшим числом компонентов, как будто они были сложены одними инертными компонентами. Это обстоятельство значительно облегчает анализ природных геохимических систем.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
22 XI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. W. Gibbs, The Scientific Papers of J. W. Gibbs, 1, 1906, p. 62. <sup>2</sup> Д. С. Коржинский, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, в. 61 (1945); в. 29 (1947); в. 68 (1948).