Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. С. ПАЛАТНИК и А. И. ЛАНДАУ

К ТЕОРИИ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 XII 1954)

Обозначения. M, V, S, P, T — масса, объем, энтропия, давление и температура всей системы; M_i, X_i — масса и концентрация i-й компоненты во всей системе; m_j, v_j, s_j — масса, объем, энтропия j-й фазы; m_{ij}, x_{ij}, μ_{ij} — масса, концентрация и химический потенциал i-й компоненты в j-й фазе; n — число компонент; r — число фаз в системе; y — число термодинамических степеней свободы системы; за внешние параметры системы принимаются термодинамические величины, которые могут быть заданы произвольно (например, V, S, M_i или X_i); за внутренние — являющиеся функциями внешних (например, v_j, s_j, m_j, m_{ij} или x_{ij}); экстенсивные величины аддитивно зависят от массы, а интенсивные от массы не зависят.

Как известно, правило фаз Гиббса ([1]):

$$y = n - r + 2 \geqslant 0 \tag{1}$$

может быть получено на основании анализа системы уравнений ([1-5]):

$$\mu_{i1}(P, T, x_{11}, \ldots, x_{n-1,1}) = \ldots = \mu_{ir}(P, T, x_{1r}, \ldots, x_{n-1,r}),$$
$$i = 1, 2, \ldots, n. \tag{2}$$

Выведенное таким образом правило (1) может быть применено лишь к термодинамическим системам, не замкнутым по массовому составу, так как в системе уравнений (2) не содержится функциональной зависимости концентраций x_{ij} от величин X_i. Далее, в системе уравнений (2) вместо масс m_{ij} и m_j фигурируют в качестве переменных их отношения $m_{ij}/m_j = x_{ij}$. Поэтому правило (1) дает подсчет термодинамических степеней свободы незамкнутой гетерогенной системы только случая, когда определяющими ее величинами считаются, кроме температуры и давления, лишь концентрации x_{ij}, а не абсолютные массы m_{ij} компонент в фазах.

В связи с этим наблюдается некоторое несоответствие между числом y гиббсовых (интенсивных) степеней свободы, найденных по формуле (1), и числом z измерений на диаграмме равновесия гетерогенных термодинамических систем. Например, при $n = 2$ и $P = \text{const}$ на диаграмме типа «эвтектика» из ограниченных твердых растворов для однофазного жидкого или ненасыщенного твердого раствора $y = 2$, а для двухфазных смесей (областей расслоения) $y = 1$, между тем как для гомогенных, так и гетерогенных областей число измерений одинаково ($z = 2$); линии тройных точек отвечает $y = 0$ при $z = 1$ и т. п. Полное соответствие между числами y и z ($y = z$) соблюдается лишь для однофазных систем либо для отдельных фаз гетерогенной системы на границах областей их существования (например, для насыщенных растворов). Для комплекса же сосуществующих фаз гетерогенной системы изображающая его фигуративная точка лежит в области диаграммы, где $z > y$.

Для изучения различных процессов в многокомпонентых системах представляет интерес рассмотрение систем, частично замкнутых — по некоторым термодинамическим параметрам. Такое рассмотрение часто проводится в химии, металловедении, металлургии, галургии, силикатной и других отраслях промышленности, когда для упрощения диаграмм равновесия производятся различные их сечения, отвечающие фиксированию параметров P или T и т. п. В частности, при исследовании процессов окисления, а также цементации, азотирования или других видов химико-термической обработки сплавов целесообразно рассмотрение систем, частично замкнутых по массовому составу (незамкнутых по одному из компонентов O, C, N и т. п.). Для таких частично замкнутых систем может оказаться $z < y$.

С целью обобщения правила фаз и безусловного выполнения лежащего в основе учения Курнакова ([2]) принципа соответствия, согласно которому каждому комплексу сосуществующих фаз (так же как и каждой фазе) отвечает определенный геометрический образ на диаграмме равновесия, необходимо найти систему уравнений, в которой будет выражена зависимость абсолютных масс m_{ij} (или концентраций x_{ij}) термодинамической системы от всех ее внешних параметров (X_i и др.). Такая система уравнений, в которой за внутренние параметры термодинамической системы принимаются абсолютные массы компонент в фазах, содержится в оригинальных работах Гиббса ([1]) и Планка ([3]) и имеет следующий вид:

$$\mu_{i1}\left(P, T, \frac{m_{11}}{m_1}, \ldots, \frac{m_{n-1,1}}{m_1}\right) = \ldots = \mu_{ir}\left(P, T, \frac{m_{1r}}{m_r}, \ldots, \frac{m_{n-1,r}}{m_r}\right),$$

$$i = 1, 2, \ldots, n; \tag{3}$$

$$m_{i1} + m_{i2} + \ldots + m_{ir} = M_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n; \tag{4}$$

$$m_{1j} + m_{2j} + \ldots + m_{nj} = m_j, \quad j = 1, 2, \ldots, r; \tag{5}$$

$$v_1(P, T, m_{11}, \ldots, m_{n1}) + \ldots + v_r(P, T, m_{1r}, \ldots, m_{nr}) = V; \tag{6}$$

$$s_1(P, T, m_{11}, \ldots, m_{n1}) + \ldots + s_r(P, T, m_{1r}, \ldots, m_{nr}) = S. \tag{7}$$

Легко видеть, что система уравнений (3) — (7), так же как и система (1), не имеет решения при $r > n + 2$. Таким образом, сохраняется неравенство Гиббса $r \leqslant n + 2$, вытекавшее из правила (1). Далее, из анализа системы (3) — (7) следует, что при всех $r \leqslant n + 2$ и при заданных внешних параметрах V, S и M_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) она позволяет в любом случае* полностью разрешить термодинамическую систему, т. е. однозначно определить P, T и все остальные величины: v_j, s_j, μ_{ij}, m_j и m_{ij}, характеризующие систему. Следовательно, полностью замкнутая термодинамическая система не имеет никаких термодинамических степеней свободы: $y = 0$. Если же некоторое количество q' внешних параметров V, S и M_i изменяется произвольно (не задано), то термодинамическая система, как видно из анализа системы уравнений (3) — (7), приобретает $y = q'$ экстенсивных термодинамических степеней свободы (y_{Ext}), где $0 \leqslant q' \leqslant n + 2$. Если, однако, изменение полной массы гетерогенной системы не считать за ее степень свободы, то получим окончательно

$$y_{\text{Ext}} = q; \quad 0 \leqslant q \leqslant n + 1. \tag{8}$$

---

* Если в фазах участвуют не все компоненты, то одинаково уменьшается число неизвестных и число уравнений (ср. ([1])).

Напомним, что этот результат относится к случаю, когда за определяющие термодинамическую систему внутренние параметры принимаются абсолютные массы m_{ij} компонент в фазах, а не концентрации x_{ij}. Заметим, что в этом случае термодинамическую систему однозначно определяет при всех $r \leqslant n+2$ набор внешних параметров: V, S и все M_i. Набор величин P, T и все M_i может однозначно определить гетерогенную систему лишь при $r \leqslant n$. При $r = n+1$, $n+2$ интенсивные величины P и T, как видно из системы (3) — (7), уже нельзя задать произвольно, и для полного определения термодинамической системы мы должны прибегнуть к помощи каких-либо экстенсивных (аддитивных) величин, например V и S. Ввиду этого можно ввести еще величину $y'_{\text{Ext}} = q'_1 + q_2$, где q'_1 — число произвольно изменяющихся параметров M_i $(0 \leqslant q_1 \leqslant n)$, а q_2 — число произвольно изменяющихся параметров P и T $(0 \leqslant q_2 \leqslant \beta)$; β — наименьшее из чисел 2 и $n+2-r$. Если изменение полной массы M не считать за степень свободы, то получим окончательно:

$$y'_{\text{Ext}} = q_1 + q_2, \tag{9}$$

где $0 \leqslant q_1 \leqslant n-1$.

Рассмотрим теперь случай, когда за внутренние параметры гетерогенной системы принимаются не абсолютные массы m_{ij} компонент в фазах, а лишь их концентрации x_{ij}. Для этого необходимо иметь систему уравнений, в которой будет выражена зависимость уже не абсолютных масс m_{ij}, а концентраций x_{ij} термодинамической системы от всех ее внешних параметров. Воспользовавшись обобщенным методом «центра тяжести» ([6]), мы можем записать уравнения (3) — (5) следующим образом:

$$\mu_{i1}(P, T, x_{11}, \ldots, x_{n-1,1}) = \ldots = \mu_{ir}(P, T, x_{1r}, \ldots, x_{n-1,r}),$$
$$i = 1, 2, \ldots, n; \tag{10}$$

$$\sum_{j=1}^{r} \frac{\Delta_j}{\Delta_L} x_{ij} = X_i, \quad i = r+1, \ldots, n; \tag{11}$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \ldots + x_{nj} = 1, \quad j = 1, 2, \ldots, r; \tag{12}$$

где

$$\Delta_L = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots x_{1r} \\ \ldots\ldots \\ x_{r1} \ldots x_{rr} \end{vmatrix} \neq 0\ ^*, \qquad \Delta_j = \begin{vmatrix} x_{11} \ldots x_{1,j-1}\ X_1\ x_{1,j+1} \ldots x_{1r} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_{r1} \ldots x_{r,j-1}\ X_r\ x_{r,j+1} \ldots x_{rr} \end{vmatrix}. \tag{13}$$

Система уравнений (10) — (12) действительно позволяет однозначно найти все концентрации x_{ij}, если заданы все параметры P, T и X_i (при $r \leqslant n$) или те из них, которые допускают произвольное задание (при $n < r \leqslant n+2$). Таким образом, мы видим, что для определения только лишь концентраций x_{ij} термодинамической системы при всех

---

* Здесь и ниже полагаем для простоты, что $\Delta_L \neq 0$ при любом выборе строк (по компонентам) в матрице концентраций $\begin{pmatrix} x_{11} \ldots x_{1r} \\ \ldots\ldots \\ x_{n1} \ldots x_{nr} \end{pmatrix}$. Случаи, когда часть образованных таким образом детерминантов равняется нулю, в настоящей статье не рассматриваются. Они должны стать предметом специального исследования. Следует, однако, отметить, что уравнения (11) выполняются (после соответствующей нумерации строк) и в том случае, если хотя бы один из детерминантов отличен от нуля (ср. ([7])).

$r \leqslant n+2$ достаточно знать интенсивные величины P, T и X_i и нет нужды прибегать к экстенсивным величинам (V и S или др.). При $r > n+2$ система уравнений (10) — (12), так же как и система (3) — (7), не имеет решения, а следовательно, термодинамическая система не может существовать как равновесная.

Подсчитаем теперь при помощи уравнений (10) — (12) число интенсивных (гиббсовых) термодинамических степеней свободы y_{Int} в предположении, что концентрации x_{ij} полностью определяют термодинамическую систему. Из однозначности решения системы (10) — (12) при заданных P, T и X_i следует, что и в этом случае для полностью замкнутых термодинамических систем $y = 0$. Рассмотрим теперь незамкнутую или частично замкнутую термодинамическую систему, когда некоторое количество параметров P, T и X_i изменяются произвольно (не заданы). Учитывая сделанное выше предположение о неравенстве нулю всех детерминантов Δ_L, легко получить на основании анализа системы уравнений (10) — (12) следующую формулу для числа интенсивных термодинамических степеней свободы:

$$y_{\text{Int}} = q_1 + q_2 \text{ при } 0 \leqslant q_1 \leqslant \alpha; \quad y_{\text{Int}} = \alpha + q_2 \geqslant 0 \text{ при } q_1 > \alpha, \quad (14)$$

где α — наибольшее из чисел $(n-r)$ и 0.

Смысл различия между записями (9) и (14) заключается в следующем. Пусть из числа внешних параметров X_i термодинамической системы произвольно изменяются величины $X_{\eta_1}, X_{\eta_2}, \ldots, X_{\eta_{q_1}}$. Натянем на них q_1-мерное линейное пространство $\mathscr{L}$. Тогда разность чисел экстенсивных и интенсивных термодинамических степеней свободы, найденных, соответственно, по формулам (9) и (14): $y'_{\text{Ext}} - y_{\text{Int}}$, даст нам размерность «гиперконноды» — подпространства $\mathscr{L}' \subset \mathscr{L}$, все точки которого соответствуют одним и тем же фазам и концентрациям x_{ij} гетерогенной системы. Полученная таким образом гиперконнода представляет собой симплекс с вершинами, которые соответствуют фазам, находящимся в равновесии. При $n \leqslant r \leqslant n+2$ размерность гиперконноды $\mathscr{L}'$ совпадает с размерностью $\mathscr{L}$. При $r < n$ и $q_1 \leqslant n-r$ гиперконнода вырождается в точку. Для построения гиперконноды $\mathscr{L}'$ достаточно изменять величины $X_{\eta_1}, X_{\eta_2}, \ldots, X_{\eta_{q_1}}$ так, чтобы при фиксированных x_{ij} не нарушались уравнения (11).

Построим пространство $\mathscr{L}''$, дополняющее $\mathscr{L}'$ до $\mathscr{L}$. Линейно независимый базис подпространства $\mathscr{L}''$ будет указывать на диаграмме равновесия гетерогенной системы направления, соответствующие гиббсовым степеням свободы, движение вдоль которых влечет за собой изменение внутренних параметров гетерогенной системы.

Обобщенное выше правило фаз (8) и (14), а также системы уравнений (3) — (7) и (10) — (12) могут быть распространены на реальные равновесные и квазиравновесные термодинамические системы. При этом, кроме известных для идеальной системы термодинамических параметров, следует учитывать и другие внешние и внутренние параметры, оказывающие влияние на физические свойства реальных систем.

В заключение авторы выражают благодарность проф. И. М. Лифшицу за интерес к работе.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
1 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. [2] Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1936. [7] М. Планк, Введение в теоретическую физику, ч. 5, Теория теплоты, 1935. [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951. [5] М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, 1951. [6] Л. С. Палатник, ДАН, **95**, 1927 (1954). [7] Л. С. Палатник, В. М. Конторович, ЖФХ, **28**, 1599 (1954).