

Правило фаз Гиббса – основные термины, вывод

По числу присутствующих фаз системы подразделяют на гомогенные (образованные одной фазой) и гетерогенные (содержащие несколько фаз).

- **Фаза** – это часть системы, характеризующаяся одинаковым составом, физическими и химическими свойствами в отсутствие внешних сил и полей и ограниченная физической поверхностью раздела.

В общем случае фаза – это макроскопическая форма существования чистого вещества или истинного раствора в конкретном агрегатном состоянии. Фаза образована большими совокупностями микрочастиц, которые воспроизводят её определённые физические и химические свойства.

В пространстве системы фаза может занимать одну часть (замкнутую область) или быть разделённой на множество частей. Например, все кристаллы некоторой соли, присутствующей в виде порошка, составляют одну твёрдую фазу. Термин «фаза» не совпадает с термином «агрегатное состояние вещества», в системе могут присутствовать различные фазы в одном агрегатном состоянии. Убедиться в этом просто, для этого можно слить в одном стакане немного воды и растительного масла и увидеть две различные жидкие фазы. Различные фазы, сосуществующие в гетерогенной системе, контактируют друг с другом вдоль физической поверхности – границы раздела фаз (она же «межфазная граница», «граница контакта фаз»).

Число фаз в равновесной системе не может быть произвольным, оно определяется природой системы и значениями термодинамических параметров состояния (температуры, давления, концентраций компонентов). При изменении термодинамических параметров число равновесных фаз в системе может изменяться.

Число термодинамических степеней свободы (вариантность состояния системы) – количество параметров состояния равновесной системы, значения которых можно изменять в некоторых пределах без изменения числа и природы равновесных фаз.

Составляющие вещества – вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне её. Если в системе не протекают химические реакции, то каждое из веществ, составляющих систему, является её **компонентом**.

Число независимых компонентов равно числу составляющих систему веществ за вычетом числа независимо протекающих реакций.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из K компонентов и Φ фаз.

Правило фаз Гиббса: *Число степеней свободы f (вариантность состояния) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу независимых компонентов K минус число равновесных фаз Φ плюс два.*

$$f = K - \Phi + 2$$

Число степеней свободы системы в состоянии равновесия может быть равно нулю (*инвариантное состояние*), единице (*моновариантное состояние*), двум (*бивариантное состояние*) или иному целому положительному числу, зависящему от количества компонентов и числа равновесных фаз.

Число степеней свободы – термин из математики. Если какая-либо система описывается некоторым набором независимых переменных, связанных совокупностью независимых уравнений, то число степеней свободы такой системы будет находиться как разность количества независимых переменных и числа независимых уравнений их связи.

Число степеней свободы термодинамической системы также определяется как разность числа независимых переменных – параметров состояния системы и числа независимых уравнений их связи.

При простейшем выводе правила фаз в качестве переменных используют два внешних параметра – температуру T и давление p , а также химические потенциалы каждого компонента во всех равновесных фазах μ_i^j (нижний индекс – номер компонента, верхний – номер фазы). Температура всех фаз одинакова и равна температуре T системы в целом – *условие термического равновесия*. Давление во всех фазах одинаково и равно давлению p в системе в целом – *условие механического равновесия*. Для каждой фазы надо рассмотреть $K - 1$ химических потенциалов компонентов, так как химический потенциал последнего компонента в каждой фазе может быть выражен через химические потенциалы остальных компонентов, следовательно, он не является независимой переменной. Таким образом, общее количество независимых переменных будет равно $\Phi(K - 1) + 2$.

В качестве независимых уравнений связи в простейшем случае рассматривают условия химического равновесия – химический потенциал каждого компонента одинаков во всех равновесных фазах:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^j = \dots = \mu_1^{\Phi-1} = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2^j = \dots = \mu_2^{\Phi-1} = \mu_2^\Phi \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^j = \dots = \mu_i^{\Phi-1} = \mu_i^\Phi \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_{K-1}^1 &= \mu_{K-1}^2 = \mu_{K-1}^3 = \dots = \mu_{K-1}^j = \dots = \mu_{K-1}^{\Phi-1} = \mu_{K-1}^\Phi \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2 = \mu_K^3 = \dots = \mu_K^j = \dots = \mu_K^{\Phi-1} = \mu_K^\Phi \end{aligned}$$

Как видно, каждая строчка в этой системе уравнений содержит $\Phi - 1$ равенств, общее количество строк равно числу компонентов K . Таким образом, общее количество уравнений связи будет равно $K(\Phi - 1)$. В итоге число степеней свободы будет найдено как разность числа независимых переменных и количества уравнений их связи:

$$f = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = \Phi K - \Phi + 2 - \Phi K + K = K - \Phi + 2$$

Приведённый здесь упрощённый вывод правила фаз может вызвать один естественный вопрос: возможно ли в качестве термодинамических параметров состояния системы использовать химические потенциалы компонентов? Ведь более удобно и понятно было бы в этом контексте говорить не о химических потенциалах, а о концентрациях компонентов. Да, это действительно так. Но при таком подходе вывод правила фаз станет сложнее, так как нам придется использовать новые переменные и дополнительные уравнения. Можно быстро рассмотреть и такой вывод правила фаз, не записывая, а только называя дополнительные уравнения.

Итак, если в качестве переменных мы будем использовать давление и температуру, а также ΦK химических потенциалов компонентов в фазах, выражаемых через $\Phi(K - 1)$ концентраций¹, а в качестве уравнений – записанные выше $K(\Phi - 1)$ равенств химических потенциалов и $K\Phi$ уравнений, выражающих химический

¹ Концентрация (мольная доля) последнего компонента в каждой фазе не является независимой переменной и может быть выражена из уравнения связи $\sum x_i = 1$, поэтому общее количество независимых концентраций равно $\Phi(K - 1)$

потенциал компонента в фазе через его концентрацию, то для числа степеней свободы получим выражение:

$$f = 2 + \Phi K + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) - K\Phi = 2 + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2$$

Видно, что мы уточнили систему уравнений, введя концентрации компонентов в фазах и уравнения связи химических потенциалов компонентов с концентрациями, и получили то же корректное выражение правила фаз. Если мы ещё более конкретизируем систему уравнений, например, введём в рассмотрение активности и коэффициенты активности компонентов в фазах и уравнения для их расчета – мы тем самым одновременно увеличим количество переменных и количество уравнений их связи, а их разность останется неизменной.

При наложении ограничений на параметры состояния (запрещающих их изменение) число степеней свободы уменьшается на количество ограничений. Условная вариантность состояния системы при наличии $n_{\text{огр}}$ ограничений равна:

$$f_{\text{усл}} = K - \Phi + 2 - n_{\text{огр}}$$