

нентной системы должны быть равны между собой химические потенциалы каждого компонента во всех фазах.

### § 34. Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса позволяет определить число степеней свободы (число независимых параметров) многокомпонентной, многофазной системы в условиях равновесия.

Рассмотрим  $c$ -компонентную,  $p$ -фазную систему в условиях равновесия.

Для того чтобы определить число степеней свободы, т. е. число независимых переменных, необходимо из общего числа переменных, характеризующих систему, вычесть число зависимых переменных.

Переходим к подсчету полного числа переменных.

Каждая из однородных областей — фаз характеризуется химическим составом (составом по компонентам). Химический состав фазы может быть охарактеризован заданием концентраций веществ, входящих в состав фазы. Если число компонентов в данной фазе  $c$ , то для определения ее химического состава достаточно задать  $c - 1$  концентраций  $x_i$ , а последняя определится из условия

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1.$$

Химический состав всей системы определится  $p(c - 1)$  концентрациями. Это число определит число переменных, характеризующих химический состав системы. К этому числу переменных нужно добавить два термодинамических параметра, определяющих внешние условия, в которых находится равновесная неоднородная система. Обычно в качестве таких параметров выступают давление и температура.

Итак, полное число переменных (которое мы обозначим через  $N_1$ ), определяется следующим уравнением:

$$N_1 = p(c - 1) + 2. \quad (34.1)$$

Число уравнений, связывающих между собой переменные, определим, привлекая условия фазового равновесия (33.5).

Соотношение (33.5) позволяет построить систему

уравнений вида

$$\mu_i^{(k)} = \mu_j^{(k)}.$$

Следовательно, число связей между переменными

$$N_2 = c(p - 1). \quad (34.2)$$

Число независимых переменных определится из уравнений (34.1) и (34.2) как разность  $N_1 - N_2$ .

Если обозначить число независимых переменных через  $n$ , то получим

$$n = c - p + 2. \quad (34.3)$$

Число степеней свободы многофазной многокомпонентной системы равно разности между числами компонентов и фаз, увеличенной на 2.

Уравнение (34.3) носит название правила фаз Гиббса. Так как число степеней свободы существенно положительно, то

$$c - p + 2 \geq 0, \quad (34.3')$$

или

$$p \leq c + 2. \quad (34.4)$$

В условиях равновесия число фаз не может превышать число компонентов более чем на два.

### § 35. Классификация фазовых переходов

Переход вещества из одной фазы в другую (фазовые превращения) принято называть фазовыми переходами. Следует различать фазовые переходы **первого** и **второго** рода.

Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является то, что эти переходы сопровождаются изменением удельного объема и энтропии скачком

$$\Delta v = v_2 - v_1 \neq 0; \quad \Delta s = s_2 - s_1 \neq 0. \quad (35.1)$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  — удельные объемы первой и второй фаз,  $s_1$  и  $s_2$  — удельные энтропии первой и второй фаз.

Так как происходит скачкообразное изменение энтропии, то имеет место выделение или поглощение тепла. Следовательно, фазовые переходы первого рода характеризуются определенной теплотой перехода.

Примерами фазовых переходов первого рода являются все переходы из одного агрегатного состояния в другое (испарение, плавление, сублимация и обратные им процессы) и многие переходы из одной кристалли-