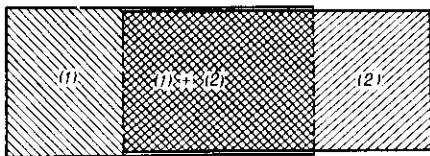


мигающего фотометра. При этом оба сравниваемых гетерохромных световых потока поступают в глаз попеременно. Если скорость смены световых потоков (мигания) увеличивать, то наступит такой момент, когда глаз перестанет воспринимать различие в цветности сравниваемых световых потоков. При этой скорости и проводят фотометрирование. Гетерохромные излучения удобно сравнивать по интенсивности с помощью фотоэлектрич. приёмников, если тем или иным способом придать кривой спектральной чувствительности приёмника форму кривой видности человеческого глаза. Для целей гетерохромной фотометрии удобна также методика счёта фотонов.

Лит. см. при ст. Фотометрия.
ГИББСА ПАРАДОКС — отсутствие непрерывности для энтропии при переходе от смешения различных к смешению тождеств. газов. Этот факт установлен и объяснён Дж. У. Гиббсом (J. W. Gibbs) в 1875.

Возрастание энтропии при смешении разл. идеальных газов равно $\Delta S = R \sum n_i \ln(n/n_i)$, где R — газовая постоянная. Энтропия смешения ΔS зависит лишь от числа молей n_i компонентов и от их суммы $n = \sum n_i$, но не зависит от природы смешиваемых газов. Если считать газы тождественными, то приходим к парадоксальному выводу, что энтропия возрастает на $nR \ln 2$ при удалении перегородки между равными долями газов, состоящих из одинаковых молекул и находящихся в одинаковом термодинамич. состоянии. Но конечное состояние системы макроскопически не отличается от начального, т. е. $\Delta S = 0$. Поэтому приведённая ф-ла справедлива лишь для разл. газов, следовательно, непрерывный переход от смешения разл. газов к смешению одинаковых невозможен.

Г. п. можно пояснить, рассматривая обратимое разделение газов с помощью полупроницаемых перегородок. Энтропия смеси газов, вообще говоря, не равна сумме энтропий исходных газов, а превышает её на ΔS . Лишь в частном случае, когда каждый компонент имеет объём, равный объёму смеси, ту же темп-ру T и соответствующее парциальное давление P_i , энтропия смеси равна сумме энтропий её компонентов $S(T, P, n_i) = \sum n_i S_i(T, P_i)$, где S_i — энтропия одного моля i -го



компонента. В этом случае процесс смешения можно провести обратно с помощью полупроницаемых перегородок, напр. с помощью цилиндров равных объёмов, вдвигающихся без трения один в другой (рис.). Мембрана первого цилиндра непроницаема только для газа 1, второго цилиндра — для газа 2. Для того чтобы оценить изменение энтропии при диффузии, нужно с помощью изотермич. сжатия довести давление каждого компонента до суммарного давления P . Сумма энтропий компонентов перед диффузией равна $S_0 = \sum n_i S_i(T, P)$. Следовательно, изменение энтропии в результате диффузии равно $\Delta S = S - S_0 = \sum n_i [S_i(T, P_i) - S_i(T, P)]$, откуда для идеального газа получим прежнее значение ΔS . Приведённое рассуждение теряет смысл для тождеств. газов, для к-рых не существует полупроницаемых перегородок.

Иногда Г. п. наз. появление в выражениях для энтропии (и др. термодинамич. ф-ций) при их статистич. определении неаддитивных членов $\sim N \ln N$. Такие члены появляются, если ф-ция распределения частиц по координатам q_i и импульсам p_i нормируется с элементом фазового объёма $d\Gamma_N = dp_1 dq_1 \dots dp_N dq_N$. Для систем с пост. числом частиц неаддитивность можно устранить выбором произвольной константы в энтро-

пии, но для систем с перем. числом частиц этого сделать нельзя. Гиббс предложил нормировать ф-цию распределения с элементом фазового объёма, уменьшенным в $N!$ раз, где $N!$ — число перестановок N частиц, т. е. фактически с учётом неразличимости частиц. Если рассматривать классич. статистику как предельный случай квантовой, получаем нормировку с элементом фазового объёма $d\Gamma_N = dp_1 dq_1 \dots dp_N dq_N / N! h^{3N}$. Величина h^3 — объём мин. ячейки в фазовом пространстве одной частицы, естеств. единица фазового объёма; множитель $N!$ связан с тем, что перестановка тождеств. частиц не меняет квантового состояния системы.

Лит.: Лоренц Г. А., Лекции по термодинамике, пер. с англ., М. — Л., 1946; Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, пер. с нем., М., 1955, § 13; Гиббс Дж. У., Термодинамика. Статистическая механика, пер. с англ., М., 1982, с. 167—69. Д. Н. Зубарев.

ГИББСА ПРАВИЛО ФАЗ — закон термодинамики многофазных многокомпонентных систем, согласно к-рому число фаз r , сосуществующих в равновесии, не превосходит числа независимых компонентов n более чем на два: $r \leq n + 2$. Г. п. ф. установлено Дж. У. Гиббсом в 1875.

В основе Г. п. ф. лежит предположение, что каждой фазе соответствует свой термодинамический потенциал (напр., энергия Гиббса) как ф-ция независимых термодинамич. параметров. Фазу можно определить как однородную совокупность масс, термодинамич. свойства к-рых одинаково связаны с параметрами состояния. Г. п. ф. есть следствие условий термодинамич. равновесия многокомпонентных многофазных систем, т. к. число независимых термодинамич. переменных в равновесии не должно превышать числа ур-ний для них. Макс. число сосуществующих фаз достигается, когда число переменных равно числу ур-ний, определяющих термодинамич. равновесие. Г. п. ф. задаёт число независимых переменных, к-рые можно изменить, не нарушая равновесия, т. е. число термодинамич. степеней свободы системы: $f = n + 2 - r \geq 0$. Число f наз. числом степеней свободы или вариантностью термодинамич. системы. При $f = 0$ система наз. ин(нон)вариантной, при $f = 1$ — моно(уни)вариантной, при $f = 2$ — ди(би)вариантной, при $f \geq 3$ — поливариантной. Г. п. ф. справедливо, если фазы однородны во всём объёме и имеют достаточно большие размеры, так что можно пренебречь поверхностными явлениями, и если каждый компонент может беспрепятственно проходить через поверхности раздела фаз, т. е. отсутствуют полупроницаемые перегородки. Цифра 2 в Г. п. ф. связана с существованием 2 переменных (тем-ры и давления), одинаковых для всех фаз. Если на систему действуют внеш. силы (напр., электр. или магн. поле), то число степеней свободы возрастает на число независимых внеш. сил. При рассмотрении фазового равновесия в системах с дисперсной жидкой фазой необходимо учитывать силы поверхностного натяжения. В этом случае число степеней свободы возрастает на единицу и Г. п. ф. выражается соотношением $n + 3 - r \geq 0$.

Если в системе не происходит хим. превращений, то число независимых компонентов равно числу простых веществ, из к-рых состоит смесь. Если в системе возможны хим. взаимодействия, то условия равновесия включают, помимо обычных условий равновесия фаз, ур-ния хим. реакций. Число дополнит. условий равно числу независимых реакций, протекающих в системе. Ур-ние баланса хим. реакции налагает ограничения на изменение параметров состояния, сокращая на единицу число независимых переменных. Если в системе, состоящей из n веществ и r фаз, протекает k независимых реакций, то число независимо изменяющихся параметров состояния равно $f = n - k - r + 2$.

Г. п. ф. является основой физ.-хим. анализа сложных систем, его использовали для классификации разл. случаев хим. равновесия. При помощи Г. п. ф. были открыты новые вещества и определены условия, при к-рых они могут существовать.