

УДК 550.89

## ОБЩИЙ КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСИЯ В ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ШВАРОВ Ю. В.

Показана недостаточность существующих критериев, предназначенных для нахождения равновесных фазовых составов сложных систем методом минимизации свободной энергии. Предложен критерий, применимый к физико-химическим системам любой сложности. Критерий в общем случае сводится к решению вспомогательной задачи расчета равновесия и допускает использование любого алгоритма минимизации свободной энергии.

В настоящее время исследования равновесий в химических системах методом расчета находят все более широкое применение как в геохимии, так и в смежных областях. Однако потенциальные возможности физико-химического моделирования, предоставляемые современной вычислительной техникой, используются далеко не полностью. Расчеты равновесий ограничены сравнительно узким кругом задач, что связано с использованием критериев равновесия, применимых лишь к относительно простым химическим системам. Настоящая статья посвящена выводу критерия равновесия в системе произвольной сложности, включающей любое количество фаз постоянного и переменного состава, в том числе твердых, жидких и газовых растворов любого числа компонентов<sup>1</sup>.

Правило фаз Гиббса ограничивает максимальное число сосуществующих при равновесии фаз. Однако, как правило, заранее неизвестно, какие именно фазы образуют равновесную ассоциацию, поэтому в термодинамическую модель химической системы (которую в дальнейшем для краткости будем называть просто системой) включают обычно все возможные фазы, количество которых значительно превосходит число, определяемое правилом фаз. Задача расчета равновесного состава системы заключается поэтому в первую очередь в выборе той ассоциации фаз (фазового состава системы), для которой достигается равновесие в системе, и лишь затем в нахождении равновесных составов этих фаз. Решение второй задачи (т. е. задачи расчета равновесия в системе заданного фазового состава) сравнительно несложно, и к настоящему времени разработано уже значительное число алгоритмов и машинных программ ее решения. Однако критерия, позволяющего в общем случае найти равновесную ассоциацию фаз, до сих пор не было создано. На практике для этой цели используются частные критерии, позволяющие произвести выбор устойчивой ассоциации лишь среди фаз постоянного состава и в некоторых случаях идеальных растворов.

Общая схема поиска равновесной ассоциации фаз такова. Сначала рассчитывают равновесие для заданного фазового состава. Затем, поль-

<sup>1</sup> Следуя [1], под компонентами будем понимать качественно различные составные части одной фазы, способные, хотя бы в принципе, изменяться количественно независимо одна от другой. Например, компонентами водного раствора являются ионы и нейтральные комплексы, а любая фаза постоянного состава содержит лишь один компонент. Следует обратить особое внимание на то, что *независимыми* компонентами мы будем называть стехиометрические единицы, через которые выражаются составы (зависимых) компонентов.

зуюсь подходящим критерием, определяют, является ли полученное решение равновесным для системы в целом. Если это не так, критерий должен указывать, к какой новой ассоциации фаз следует перейти, чтобы система приблизилась к равновесию. После надлежащего изменения фазового состава системы расчет повторяют заново. Изложенный процесс прекращается, когда критерий указывает на то, что текущий фазовый состав обеспечивает равновесие всей системы.

Для изобарно-изотермических систем, которые здесь рассматриваются, равновесному состоянию соответствует, как известно, минимум свободной энергии (энергия Гиббса  $G$ ). Этот наиболее общий принцип, применимый ко всем системам при постоянных температуре и давлении, не является, строго говоря, пригодным для практических расчетов. Непосредственная проверка минимальности величины свободной энергии в данной точке требует сравнения этой величины со значениями  $G$  для всех других возможных составов системы, что, совершенно очевидно, невозможно осуществить. Однако из общего положения о минимальности свободной энергии могут быть получены следствия, которые можно с успехом использовать для проверки равновесности данного состава системы. Из них чаще всего на практике применяются два — уравнения действующих масс и условия Куна — Таккера.

Уравнения действующих масс строятся на основе стехиометрических уравнений реакций, протекающих в системе. Задание такого уравнения в вычислительной схеме означает, что соответствующая ему реакция становится равновесной, как только концентрации компонентов фаз, участвующих в реакции, достигают значений, удовлетворяющих данному уравнению. Хотя при расчетах равновесий с использованием уравнений действующих масс понятие свободной энергии явно не используется, минимизация  $G$  подразумевается неявно, так как вывод этих уравнений основан на требовании минимума суммарной свободной энергии исходных веществ и продуктов реакции. Уравнения действующих масс — следствие условия минимума изобарно-изотермического потенциала, которое может быть эффективно применено при вычислениях равновесных составов, но они — всего лишь частный случай общего критерия  $\min G$ . Исследователю, использующему эти уравнения, должно быть заранее известно, что та реакция, для которой он пишет уравнение действующих масс, будет иметь место при равновесии. Это условие всегда выполняется, например, для идеальной газовой смеси. Однако такие уравнения не могут быть заданы для реакций, идущих до конца, как, например, реакции между фазами постоянного состава. Расчет равновесия в гетерогенной системе, состоящей из раствора и нескольких фаз постоянного состава, связанных с раствором произведениями растворимости, является, по-видимому, наиболее сложной задачей, которую можно решить этим методом.

Второй критерий — условия Куна — Таккера — появляется вследствие явной постановки задачи расчета равновесий как задачи минимизации функции  $G$ . Теория математического программирования — раздела вычислительной математики, изучающего задачи нахождения экстремумов функций, — дает критерий, позволяющий проверить оптимальность найденного состава, а также множество методов нахождения оптимальной точки. Теорема Куна — Таккера в одной из формулировок утверждает, что данная точка (состав системы) является оптимальной (равновесным), если градиент целевой функции ( $G$ ) может быть выражен как определенная линейная комбинация нормалей к поверхностям ограничений (подробнее об условиях Куна — Таккера см., например, в [2]). Ограничениями в данном случае являются равенства (уравнения баланса масс) и неравенства (условия неотрицательности мольных количеств компонентов  $n \geq 0$ ). Весьма существенно здесь то, что в условия Куна — Таккера входят химические потенциалы всех компонентов системы не-



зависимо от того, отлично от нуля их количество или нет. Это позволяет использовать их в системах, где возможны идущие до конца реакции. Так, задачи нахождения равновесных составов систем, состоящих только из твердых фаз, не образующих растворов, решаются именно минимизацией  $G$  с использованием в качестве критерия равновесия условий Куна — Таккера (это так называемая задача линейного программирования).

Условия Куна — Таккера включают в себя закон действующих масс как частный случай и являются, следовательно, более общим критерием. Но в случае, когда равновесный фазовый состав системы заранее известен, оба подхода к решению задачи расчета равновесия оказываются принципиально эквивалентными. Использование уравнений действующих масс имеет в этом случае даже определенное преимущество, так как константы равновесия реакций могут быть получены, вообще говоря, легче, чем свободные энергии всех компонентов системы.

Кажущаяся универсальность условий Куна — Таккера как критерия равновесности состава химической системы не является, однако, основанием для механического распространения области их применения на более сложные случаи. Ограничения приложимости этих условий обусловлены обстоятельством, которое играло положительную роль в приведенных выше примерах, а именно — необходимостью знания химических потенциалов компонентов, мольные количества которых в текущем составе системы равны нулю. Вопрос о химических потенциалах этих отсутствующих компонентов заслуживает более подробного обсуждения.

В случае, когда компонентом системы является фаза постоянного состава, ее химический потенциал постоянен, т. е. не изменяется при изменении мольного количества компонента в системе. Фаза исчезает, когда ее количество становится равным нулю, а ее химический потенциал остается одним и тем же вплоть до момента исчезновения этой фазы. Наоборот, если фаза постоянного состава, прежде отсутствовавшая, вновь образуется, ее химический потенциал сразу становится равным прежней величине. Это обстоятельство и позволяет применять условия Куна — Таккера, задавая величину химического потенциала фазы постоянного состава даже в том случае, когда она отсутствует в системе. Другими словами, вектор градиента функции  $G$  можно непрерывным образом доопределить вплоть до границы области его определения, соответствующей условию  $n=0$ , где  $n$  — мольное количество фазы в системе.

Вообще условия Куна — Таккера применимы в каждой внутренней точке множества допустимых составов, а также в тех граничных точках этого множества, в которых градиент  $G$  может быть непрерывно доопределен. Однако такое доопределение вектора химических потенциалов может быть сделано не во всех граничных точках. Такой «особой» точкой является угловая точка области допустимых составов, соответствующая случаю отсутствия в системе фазы переменного состава, химические потенциалы компонентов которой зависят от состава фазы.

Рассмотрим в качестве примера идеальный раствор некоторого состава. Химические потенциалы компонентов раствора равны, как известно,

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln x_j,$$

где  $\mu_j^0$  — химический потенциал чистого компонента при заданных условиях, а  $x_j$  — мольная доля  $j$ -го компонента в растворе. Пусть теперь количество раствора уменьшается таким образом, что мольные доли его компонентов не изменяются. Вектор химических потенциалов компонентов раствора будет при этом, очевидно, оставаться постоянным вплоть до полного исчезновения раствора, и предел его будет равен исходному вектору. Если теперь изменить соотношение количеств компонентов ис-

ходного раствора и повторить процесс, мы получим другое предельное значение вектора химических потенциалов компонентов раствора. Таким образом, предел градиента  $G$  при стремлении количества раствора к нулю будет иметь бесконечно много различных значений, зависящих от пути, по которому происходило приближение к угловой точке. Это значит, что в этой точке градиент  $G$  не может быть доопределен так, чтобы он стал непрерывным.

Приведенное выше рассуждение имеет следующий физический смысл. При отсутствии в системе фазы постоянного состава можно образовать бесконечно малое «пробное» количество этой фазы и рассмотреть, как изменится при этом величина свободной энергии системы. При  $\Delta G < 0$  появление фазы уменьшает величину свободной энергии, и фаза должна образоваться; при  $\Delta G > 0$  новая фаза оказывается неустойчивой при данных условиях (именно такой смысл имеют те из условий Куна — Таккера, которые относятся к отсутствующим фазам). Если же в системе отсутствует фаза-раствор, то осуществить такую проверку нельзя, так как эффект от образования «пробного» раствора может существенно зависеть от состава этого раствора. В этом случае условия Куна — Таккера не применимы, и вопрос о равновесии найденного состава системы должен решаться на основе других, более общих следствий из условия минимальности потенциала системы.

Несмотря на то что в условиях Куна — Таккера явно предполагается существование частных производных целевой функции, в [3] была сделана попытка применить эти условия в угловых точках, соответствующих отсутствующим фазам-растворам. Для обсуждения этого результата введем, следуя И. К. Карпову, следующее обозначение:

$$\omega_j = \mu_j^0 + RT \ln x_j - \sum_i a_{ij} u_i, \quad (1)$$

где  $a_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты  $j$ -го компонента раствора, а  $u_i$  — химические потенциалы независимых компонентов (множители Лагранжа). Согласно теории Куна — Таккера, для всех переменных в оптимальной точке выполняется условие  $\omega_j = 0$ , если значение переменной положительно, и  $\omega_j \geq 0$ , если оно нулевое. Разумеется, если раствор существует, то мольные доли  $x_j$  его компонентов имеют вполне определенные значения, и выражение (1) имеет смысл. В этом случае уравнения  $\omega_j = 0$  могут быть использованы и действительно используются в некоторых алгоритмах для расчета равновесий с участием растворов. Если же раствор отсутствует, условия равновесия  $\omega_j \geq 0$  не только не могут быть проверены (так как  $x_j$  не определены), но вообще не имеют смысла, так как необходимые частные производные не существуют. Преобразовав условие  $\omega_j \geq 0$  к виду

$$\exp \left[ \left( -\mu_j^0 + \sum_i a_{ij} u_i \right) / RT \right] - x_j \leq 0$$

и просуммировав полученные неравенства по всем компонентам раствора, И. К. Карпов, игнорируя незаконность этих преобразований, получил условие

$$f_\alpha = \sum_j \exp \left[ \left( -\mu_j^0 + \sum_i a_{ij} u_i \right) / RT \right] - 1 \leq 0, \quad (2)$$

которое используется в программе «Селектор» в качестве критерия равновесия.

Вывод критерия содержит еще одну очевидную ошибку: теорема Куна — Таккера требует выполнения условия  $\omega_j \geq 0$  для каждой переменной, что вовсе не гарантируется условием  $f_\alpha \leq 0$ , так как неположит-



тельность суммы не доказывает неположительности каждого слагаемого в отдельности. Далее будет показано, что, тем не менее, в одном частном случае критерий  $f_\alpha \leq 0$  действительно можно применить.

## КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вместо свободной энергии  $G$  для удобства мы будем рассматривать приведенную энергию  $g = G/RT$ , так как они достигают минимума одновременно (при фиксированных  $P$  и  $T$ ), и для краткости называть ее просто энергией. Стандартную энергию  $j$ -го компонента будем обозначать через  $g_j^0$ .

Пусть на некотором шаге минимизации энергии  $g$  получена ассоциация фаз, находящихся в равновесии между собой. Мы должны определить, является ли эта ассоциация устойчивой.

Разделим вектор  $n$  мольных количеств компонентов системы на два подвектора  $n_1$  и  $n_2$ . Компоненты фаз, входящих в исходную ассоциацию, представлены вектором  $n_1$ ; соответствующие фазы назовем существующими. Фазы, мольное количество которых на данном шаге равно нулю, назовем отсутствующими; их компоненты представлены вектором  $n_2$ .

Решение об устойчивости исходной ассоциации принимается на основании следующих соображений. Если образование любой комбинации фаз как постоянного, так и переменного состава, компоненты которых входят в  $n_2$ , не приводит к уменьшению величины  $g$ , то исходная ассоциация устойчива. Если же может возникнуть комбинация фаз (из компонентов  $n_2$ ), понижающая энергию системы, то ассоциация неустойчива.

Так как вновь образующиеся фазы могут сформироваться только из компонентов, входящих в уже существующие фазы, то они не могут находиться в произвольных количественных соотношениях, а возникающие растворы не могут иметь произвольный состав, т. е. на составы и количества образующихся фаз должны быть наложены, вообще говоря, определенные ограничения.

Независимые компоненты (стехиометрические единицы), через которые выражаются составы компонентов, могут быть выбраны в достаточной степени произвольно. Например, состав минерала можно выразить через химические элементы, через окислы, через другие минералы или компоненты растворов. Для вывода критерия равновесия необходимо перейти к новой системе независимых компонентов, используя в качестве стехиометрических единиц те компоненты из  $n_1$ , через которые можно выразить составы всех остальных компонентов из  $n_1$ . Пусть число этих «базисных» компонентов равно  $r$ , а число независимых уравнений баланса масс системы равно  $m$  ( $r \leq m$ ). После перехода к новым независимым компонентам вид системы уравнений массового баланса, естественно, изменится, хотя преобразованная система останется равносильной прежней, так как при ее преобразовании используются только операции умножения уравнений на число и сложения уравнений. Рассмотрим преобразованную таким образом систему уравнений баланса масс. Благодаря указанному выбору независимых компонентов все компоненты фаз из  $n_1$  будут присутствовать в первых  $r$  уравнениях и не будут входить в остальные. Таким образом, преобразованную систему уравнений материального баланса можно условно разделить на две подсистемы:

$$H_1 n = b,$$

где в матрице  $H_1$  имеются стехиометрические коэффициенты компонентов как существующих, так и отсутствующих фаз, и

$$H_2 n_2 = 0, \tag{3}$$

в которую входят только компоненты отсутствующих фаз ( $r-m$  уравнений). Правые части уравнений (3) равны нулю, так как исходная ассоциация удовлетворяет всем уравнениям материального баланса, в том числе и (3), а для текущего состава системы все  $n_{2i}=0$ . Если в системе возникают новые фазы, то состав системы (векторы  $n_1$  и  $n_2$ ) может измениться при этом только так, чтобы условия материального баланса оставались выполненными.

При образовании в системе бесконечно малого количества новых фаз можно пренебречь изменением мольных количеств и химических потенциалов компонентов существующих фаз; это равносильно тому, что фазы возникают в системе, открытой относительно независимых компонентов существующих фаз с постоянными химическими потенциалами ( $\mu_r$ ). Из [4] следует, что переход к открытой системе может быть осуществлен путем замены уравнений баланса масс уравнениями (3), а термодинамическим потенциалом этой системы будет потенциал Коржинского  $g^k$ , определяемый равенством  $\nabla g^k = \nabla g - H_1' \mu_r$ . Одним из свойств потенциала Коржинского является равенство его нулю для всех вполне подвижных компонентов. Так как в этой системе новые фазы образуются из компонентов с нулевой энергией, их суммарная энергия  $g^k$  численно равна энергетическому эффекту от их образования. Отсюда условие устойчивости исходной ассоциации фаз может быть сформулировано следующим образом: ассоциация фаз устойчива, если для любого вектора  $n_2$ , удовлетворяющего уравнениям (3), имеет место неравенство  $g^k(n_2) \geq 0$ , т. е. образование никаких новых фаз или их комбинаций не может уменьшить энергию системы.

Образование фаз в открытой системе имеет одну особенность, связанную с тем, что, раз возникнув, фазы могут затем неограниченно расти. В самом деле, если вектор  $n_2$  удовлетворяет системе уравнений (3) (что должно выполняться для образовавшихся фаз), то для любого положительного числа  $\alpha$  вектор  $\alpha n_2$  также будет удовлетворять этой системе. С другой стороны, при пропорциональном изменении вектора состава  $n_2$  энергия системы будет также изменяться пропорционально

$$g^k(\alpha n_2) = \alpha g^k(n_2),$$

т. е. знак величины  $g^k$  будет одним и тем же во всех точках прямой, исходящей из начала координат (т. е. из точки  $n_2=0$ ). Поэтому достаточно рассмотреть лишь по одной точке на прямой каждого направления, что может быть достигнуто введением дополнительного ограничения

$$\sum n_{2i} = 1. \quad (4)$$

Условие (4) делает область возможных значений  $n_2$  ограниченной, что позволяет сформулировать конструктивный критерий равновесия.

Этот критерий сводится к решению следующей задачи выпуклого программирования: найти  $\min g^k(n_2)$  при ограничениях (3), (4) и  $n_{2i} \geq 0$ . Пусть  $n_2^*$  есть решение этой задачи, тогда исходная ассоциация фаз устойчива при  $g^k(n_2^*) \geq 0$  и неустойчива при  $g^k(n_2^*) < 0$ . В последнем случае фазы, для которых  $n_{2i}^* > 0$ , следует включить в исходную систему и продолжить минимизацию  $g$ .

Критерий минимальности  $g$  включает в себя задачу минимизации  $g^k$ , для решения которой в свою очередь может снова потребоваться применение описанного критерия минимальности и т. д. Процесс этот, однако, конечен, так как каждый раз размерность задачи уменьшается. Поэтому при составлении универсальной машинной программы расчета равновесий целесообразно оформлять ее в виде рекурсивной процедуры. Рекурсия прекращается, когда либо среди отсутствующих фаз нет растворов, либо ограничения последней задачи состоят из одного уравне-



ния (4). В первом случае к системе применимы условия Куна — Таккера, а второй случай рассмотрим подробнее.

Задачу минимизации  $g^k$  при единственном ограничении (4) можно интерпретировать как задачу расчета равновесия в открытой системе, содержащей один инертный компонент. Согласно правилу фаз для открытых систем [5], устойчивой в ней будет лишь одна фаза, обеспечивающая минимум  $g^k$ . Поэтому равновесный состав этой системы можно определить, рассмотрев последовательно каждую фазу, исключая при этом из рассмотрения остальные. Равновесное значение  $g^k$  системы будет равно наименьшей из энергий рассмотренных таким образом фаз. Энергия  $i$ -й фазы постоянного состава численно равна ее стандартной энергии  $g^k = g_i^{k0}$ , так как из (4) имеем  $n_i = 1$ . Для каждой фазы переменного состава необходимо вычислить ее минимально возможную энергию. Для идеального раствора эта величина может быть найдена непосредственно. Запишем функцию Лангранжа для этой задачи:

$$\Phi = g^k + \lambda \left( \sum_i n_i - 1 \right) = \sum_i n_i (g_i^{k0} + \ln x_i) + \lambda \left( \sum_i n_i - 1 \right).$$

Для определения оптимальной точки следует решить систему уравнений

$$\begin{cases} \partial\Phi/\partial\lambda = \sum n_i - 1 = 0, \\ \partial\Phi/\partial n_i = g_i^{k0} + \ln x_i + \lambda = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Преобразуем уравнения (5) к виду

$$x_i = \exp(-g_i^{k0}) \exp(-\lambda). \quad (6)$$

Просуммировав эти уравнения и подставив полученное выражение для  $\exp(-\lambda)$  в (6), найдем равновесные концентрации компонентов раствора

$$n_i = x_i = \exp(-g_i^{k0}) / \sum \exp(-g_i^{k0}). \quad (7)$$

Имея концентрации всех компонентов, несложно получить выражение для величины энергии идеального раствора

$$g_{ид}^k = -\ln \sum \exp(-g_i^{k0}). \quad (8)$$

Формула (8) позволяет непосредственно получить значение минимальной энергии идеального раствора. Если же раствор не является идеальным, и коэффициенты активности его компонентов не заданы заранее, может потребоваться применение итерационной процедуры минимизации энергии этой фазы. В этом случае значения концентраций компонентов раствора (7) можно использовать в качестве начальных приближений. Заметим, что формула (8) применима и к фазам постоянного состава, если формально рассматривать такие фазы как однокомпонентные растворы: подстановка стандартной энергии компонента в (8) дает  $g_{ид}^k = g_i^{k0}$ .

Рассматривая равенства (2) и (8), видим что  $f_\alpha = \exp(-g_{ид}^k) - 1$ , т. е. условие  $f_\alpha \leq 0$  эквивалентно условию  $g_{ид}^k \geq 0$ . Отсюда становится ясным физический смысл величины  $f_\alpha$ : она определяется минимально возможным значением энергии идеального раствора, на который не наложено никаких ограничений. Таким образом, критерий  $f_\alpha$  нельзя применять в таких системах, в которых возможно образование реальных растворов. Более того, даже если все возможные растворы идеальны, но исходная ассоциация фаз включает не все независимые компоненты системы (случай  $r < m$ ), критерий  $f_\alpha$  также неприменим. Пусть, например,

исходная ассоциация состоит только из фаз постоянного состава, и требуется определить, приводит ли образование идеального водного раствора к уменьшению энергии системы. В этом случае на состав образующегося раствора должны быть наложены ограничения (не учитываемые критерием  $f_{\alpha} \leq 0$ ); число этих ограничений зависит от количества фаз, из которых образуется раствор, но в любом случае среди них имеется уравнение электронейтральности, так как заряд не является в исходной ассоциации фаз независимым компонентом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задача расчета равновесных составов химических систем имеет специфическую особенность, затрудняющую применение обычных численных методов минимизации функций. Эта особенность заключается в том, что в системе возможно образование фаз переменного состава, для предсказания которого традиционные методы оказываются непригодными.

В настоящей статье предложен критерий равновесия, который позволяет преодолеть эту трудность путем сведения задачи расчета равновесия в системе к задаче расчета равновесия в ее более простой подсистеме. Этот критерий носит общий характер, так как он применим к системам произвольной сложности. Общность критерия достигается тем, что при его выводе нигде не используются специфические свойства какого-либо класса растворов, поэтому критерий в равной мере справедлив как для идеальных газовых смесей, так и для реальных растворов со свойствами ограниченной растворимости и т. п.

Предложенный критерий позволяет найти фазовый состав системы в точке равновесия, однако он не предполагает какого-либо определенного метода нахождения равновесных количеств компонентов заданных фаз, оставляя тем самым возможность выбора тех алгоритмов, которые наиболее эффективны для изучаемого класса систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов И. К., Киселев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976, 132 с.
2. Карманов В. Г. Математическое программирование. М.: Наука, 1975, 272 с.
3. Карпов И. К. Теоретические основы физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1979, 56 с.
4. Шваров Ю. В. О минимизации термодинамического потенциала открытой химической системы.— *Геохимия*, 1978, № 12, с. 1892.
5. Коржинский Д. С. Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1949, № 2, с. 3.

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
20.X.1980

## GENERAL EQUILIBRIUM CRITERION FOR THE ISOBARIC-ISOTHERMIC MODEL OF A CHEMICAL SYSTEM

SHVAROV Yu. V.

Unsufficiency of the existing criteria which are used for finding of the equilibrium compositions of phases in multicomponent systems by the free energy minimization technique is shown. The criterion which can be applied to the physics-chemical systems of any complexity is proposed. In a general case the criterion is reduced to solution of the auxilliary equilibrium calculation problem and allows a using of any free energy minimization algorithm.