В. П. ДРЕВИНГ
Я. А. КАЛАШНИКОВ

ПРАВИЛО ФАЗ

В. П. ДРЕВИНГ, Я. А. КАЛАШНИКОВ

536.7

ПРАВИЛО ФАЗ

с изложением основ термодинамики

(издание второе, переработанное и дополненное)

3538

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1964

Цель книги — ознакомить читателя достаточно подробно с теорией фазовых переходов, а также подготовить его к чтению и использованию сложных диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Первые главы посвящены основам термодинамики, причем для их чтения требуется знакомство лишь с началами высшей математики. Эти вводные главы достаточны для рассмотрения всех описываемых далее закономерностей с термодинамической точки зрения. Большое внимание уделено расчетам состава систем на основании диаграмм состояния, а также освещен вопрос о фазовых переходах при высоких давлениях.

Книга написана в соответствии с программой курса, читаемого для студентов-геохимиков Московского государственного университета, но помимо своего прямого назначения она может представлять интерес для студентов, научных и научно-технических работников специальностей: химия, геология, геохимия, металлургия, керамика, строительные материалы и других специальностей, связанных с изучением многофазных систем.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава I. Первый закон термодинамики

§ 1. Введение 9
§ 2. Первый закон термодинамики 11
§ 3. Выводы из первого закона термодинамики 14
§ 4. Равновесные и необратимые процессы 20
§ 5. Закон Гесса 23
§ 6. *Теплоемкости. Формула Кирхгофа* 30
§ 7. Цикл Карно 33
§ 8. Цикл реальной машины 37

Глава II. Второй закон термодинамики

§ 9. Второй закон термодинамики 40
§ 10. Теорема Карно — Клаузиуса и теорема Карно . . . 41
§ 11. Энтропия 45
§ 12. Расчеты изменения энтропии 50
§ 13. Физический смысл энтропии 56
§ 14. *Термодинамические потенциалы* 61
§ 15. Характеристические функции 66
§ 16. Уравнение Гиббса — Гельмгольца 70
§ 17. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса 71

Глава III. Растворы

§ 18. Растворы 77
§ 19. Химический потенциал 79
§ 20. Закон Рауля. Идеальные растворы 84
§ 21. Растворы газов. Закон Генри 88
§ 22. *Растворы нелетучих веществ в летучих растворителях.* Температура кипения и температура замерзания раствора 90
§ 23. Осмотическое давление 94
§ 24. Растворы электролитов 98
§ 25. Растворы двух жидких летучих компонентов . . . 100

Глава IV. Химическое равновесие

§ 26. Константа равновесия 104
§ 27. Примеры расчета состава равновесных систем . . . 107
§ 28. Изотерма реакции. Изобара реакции. Принцип *Ле-Шателье* 112
§ 29. Теорема Нернста 117
§ 30. Расчет работы реакции и константы равновесия . . 123

Глава V. Уравнение Гиббса
§ 31. Процесс приближения к равновесию 129
§ 32. Фаза 133
§ 33. Компонент 134
§ 34. Уравнение Гиббса 136
§ 35. Расчет числа фаз, числа компонентов и числа степеней свободы 141
§ 36. Определение числа компонентов и числа степеней свободы при наличии химических реакций между веществами, образующими систему 143
§ 37. Уравнение Гиббса при наличии в системе двух и более фаз одинакового состава 145
§ 38. Размерности концентраций 147

Глава VI. Однокомпонентные системы
§ 39. Диаграммы состояния 149
§ 40. Возможное число фаз в однокомпонентной системе . 153
§ 41. Объемная диаграмма состояния однокомпонентной системы 153
§ 42. Плоская диаграмма состояния однокомпонентной системы 155
§ 43. Диаграмма состояния воды 159
§ 44. Диаграмма состояния серы 163
§ 45. Энантиотропия и монотропия 165

Глава VII. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава
§ 46. Основные типы объемных и плоских диаграмм состояния 168
§ 47. Системы, не образующие химических соединений . . 169
§ 48. Термический анализ 176
§ 49. Криогидраты 178
§ 50. Правило рычага 179
§ 51. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения) 180
§ 52. Системы, образующие химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением) 182

Глава VIII. Физико-химический анализ
§ 53. Физико-химический анализ и его приложения . . . 187
§ 54. Принцип непрерывности 194
§ 55. Принцип соответствия 196
§ 56. Сингулярные точки 198

Глава IX. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем, образующих более одной фазы переменного состава
§ 57. Испарение и кристаллизация в случае неограниченной взаимной растворимости компонентов во всех фазах . . 200
§ 58. Переход от диаграмм в координатах «давление — состав» к диаграмме «температура — состав» . . . 205
§ 59. Кристаллизация с образованием твердого раствора . 206
§ 60. Разгонка 209
§ 61. Системы, образующие азеотропные смеси 212
§ 62. Диаграммы состояния систем в области, лежащей выше критических температур 214
§ 63. Ограниченная взаимная растворимость компонентов в конденсированных системах 219

§ 64. Давление и состав пара над расслаивающимся раствором 225
§ 65. Системы из двух компонентов, взаимно неограниченно растворимых в жидкой фазе и с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии 229
§ 66. Условия сосуществования трех и четырех фаз двухкомпонентной системы 231
Глава X. Примеры более сложных диаграмм двухкомпонентных систем
§ 67. Сплавы металлов и их соединений. Интерметаллические соединения 235
§ 68. Дальтониды и бертоллиды 238
§ 69. Процессы упорядочения в твердых растворах . . . 242
§ 70. Диаграмма системы «железо — углерод» 244
§ 71. Диаграмма системы «медь — цинк» 250
§ 72. Диаграмма бинарной силикатной системы 251
§ 73. Равновесие кристаллогидратов с растворами и парами 253
Глава XI. Трехкомпонентные системы
§ 74. Построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем 257
§ 75. Простейшая объемная диаграмма состояния . . . 261
§ 76. Системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно 272
§ 77. Системы с одним тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно 274
§ 78. Системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно 276
§ 79. Расслаивание в тройных системах 280
§ 80. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы в прямоугольных координатах 282
§ 81. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом в случае образования двойной соли 286
§ 82. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом в случае образования кристаллогидратов 288
§ 83. Взаимные пары солей 291
§ 84. Коэффициент распределения 294
§ 85. Коэффициент распределения диссоциирующих и ассоциирующих веществ 296
§ 86. Изучение равновесий с помощью коэффициента распределения 299
§ 87. Экстрагирование 300
Глава XII. Диаграммы состояния двух- и трехкомпонентных систем при постоянной температуре
§ 88. Плоские и объемные диаграммы при переменном давлении 302
Глава XIII. Четырехкомпонентные системы
§ 89. Тетраэдрическая диаграмма состояния 307
§ 90. Прямоугольная диаграмма состояния 311
§ 91. Растворы взаимных пар солей. Диаграмма Енеке . . 314
§ 92. Диаграмма Левенгерца 315
Глава XIV. Термодинамика систем, находящихся под действием высокого давления
§ 93. Уравнения состояния 321
§ 94. Летучесть 329
§ 95. Расчет свойств веществ по экспериментальным данным 335

§ 96. Некоторые вопросы критических явлений и закон соответственных состояний 343
§ 97. Многокомпонентные системы 351
§ 98. Влияние давления на растворимость 354
§ 99. Смеси газов при высоких давлениях 364
§ 100. Различные переходы в твердых телах под высоким давлением 373
Глава XV. Примеры расчетов. Двухкомпонентные системы
§ 101. Треугольник Таммана 381
§ 102. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной эвтектикой 382
§ 103. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей одно химическое соединение, плавящееся конгруэнтно 385
§ 104. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей одно химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно 389
§ 105. Доля бинарной жидкой смеси, переходящей в пар при различных температурах 391
§ 106. Схема расчета числа тарелок ректификационной колонки 392
§ 107. Изобарно-изотермический потенциал двойной системы 396
Глава XVI. Примеры расчетов. Трехкомпонентные системы
§ 108. Плоская диаграмма состояния системы с одной тройной эвтектикой 404
§ 109. Плоская диаграмма состояния трехкомпонентной системы, образующей одно двойное химическое соединение, плавящееся конгруэнтно 412
§ 110. Плоская диаграмма состояния системы, образующей одно двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно 417
§ 111. Диаграмма состояния системы SiO_2—Al_2O_3—CaO . . 431
§ 112. Диаграмма состояния взаимной пары солей . . . 433
§ 113. Прямоугольная диаграмма 439
§ 114. Экстракция 441
§ 115. Активность 443
§ 116. Расчет активности на основании коэффициента распределения 447
Предметный указатель 452

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящего учебного пособия был положен курс лекций, читавшийся в течение ряда лет на геологическом факультете МГУ для студентов-геохимиков. Сравнительно невысокая математическая подготовка слушателей и специальные интересы аудитории обусловили особенности данного курса.

Для достаточно теоретически обоснованного изложения правила фаз оказалось необходимым ввести сжатый курс термодинамики, охватывающий лишь самые необходимые вопросы.

Правило фаз и его приложение к различным диаграммам состояния изложены с рядом подробностей, которые должны облегчить понимание материала. Большое внимание уделено количественным расчетам составов закристаллизовавшихся расплавов.

Настоящее издание является самостоятельным учебным пособием в отличие от первого издания книги «Правило фаз» В. П. Древинга, вышедшего в 1954 году и являющегося дополнением к основному учебнику физической химии.

В данное учебное пособие введены новые разделы, посвященные вопросам равновесия при высоких давлениях, сложным диаграммам состояния систем, образующих твердые растворы, диаграммам состояния трех- и четырехкомпонентных систем, диаграммам состояния взаимных систем и ряду других вопросов, необходимых учащимся для овладения чтением сложных диаграмм состояния.

Авторы стремились вести изложение, проводя все математические выкладки с максимальной полнотой, чтобы у недостаточно подготовленного читателя не оставалось неясных мест в ходе рассуждений. С этой же целью везде, где это

требовалось по ходу изложения, текст снабжался необходимыми диаграммами и рисунками.

По нашему мнению, книга может быть полезной не только студентам университетов — геологам и химикам, но и студентам втузов, а также аспирантам, научным и научно-техническим работникам, которым по характеру их специальности приходится сталкиваться с вопросами фазовых равновесий, и работающим в области химии, геологии, металлургии, строительных материалов и др.

Главы I—XIII, XV и XVI написаны В. П. Древингом, глава XIV — Я. А. Калашниковым. Общая редакция В. П. Древинга.

Авторы выражают искреннюю признательность члену-корреспонденту АН СССР профессору Я. И. Герасимову за ряд ценных советов, профессору А. Н. Крестовникову и доценту И. В. Смирновой за просмотр рукописи и замечания по отдельным вопросам, а также Ю. Г. Гольшуху, приславшему критические замечания по первому изданию «Правила фаз».

Авторы приносят особую благодарность профессору М. Х. Карапетьянцу за исключительно тщательный просмотр всей рукописи, ряд ценных замечаний и множество редакционных поправок.

Все замечания о недостатках данного руководства будут приняты авторами с вниманием и благодарностью.

В. Древинг,
Я. Калашников

Правило фаз — единственное широкое обобщение в учении о равновесии гетерогенных систем, оказавшее химии неисчислимые услуги, позволившее исследовать и классифицировать чрезвычайно обширный и сложный комплекс явлений химических равновесий. *Правило фаз* в настоящее время вышло из стадии теоретического *интереса и вплотную* вошло в ряд прикладных наук: *галургию (изучение солей в широком* смысле слова), металлургию, технику *перегонок и т. д.*

А. В. Раковский. Техническая энциклопедия, т. 17. Изд-во «Советская энциклопедия», ОГИЗ, РСФСР, М., 1932.

ГЛАВА I

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика представляет собой раздел теоретической физики. В этом разделе изучаются: 1) *тепловые эффекты,* сопровождающие физические и химические изменения *систем,* т. е. тел или групп тел, находящихся во взаимодействии и мысленно *обособляемых* от окружающей среды, а также *работа,* совершаемая при этих изменениях систем; 2) зависимость тепловых эффектов и работы от *условий, при* которых происходят указанные изменения; 3) условия, необходимые для самопроизвольного протекания физических и химических процессов, и предельные равновесные состояния, к которым приводят эти процессы.

В основе всех термодинамических выводов лежат первый, второй и третий законы термодинамики. Эти законы не могут быть выведены и представляют собой умозаключения, *обобщающие* опыт, накопленный деятельностью человечества.

Первый закон является следствием закона сохранения энергии и вещества, впервые сформулированного М. В. Ломоносовым в 1745—1746 годах. Первый закон установлен в результате работ Гесса (1836), Джоуля (1840), Майера (1842) и Гельмгольца (1847). *Второй закон,* открытый в середине XIX века в результате работ Карно (1824),

Кельвина (1850) и Клаузиуса (1850), может быть сформулирован различным образом. Одной из его формулировок является следующее утверждение: теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому. *Третий закон* был открыт Нернстом в начале XX века (1906). Область применения этого закона значительно более ограничена, чем первых двух. Третий закон в основном находит свое приложение при исследовании химического равновесия.

Поскольку все три закона термодинамики, несмотря на многочисленные и разнообразные исследования, остаются неопровергнутыми, все выводы, сделанные на основании этих законов, можно считать достоверными. И действительно, все выводы и предсказания, сделанные на основании термодинамики, всегда оправдываются на практике. Благодаря безупречности формул, выводимых термодинамически, точность расчетов, производимых по этим формулам, полностью зависит от точности подставляемых в формулы величин. Иначе говоря, точность расчетов зависит от точности измерений тепловых эффектов, работы, давления, температуры и т. д., а также от погрешностей, связанных с допущениями, которые вводятся при преобразовании или интегрировании первоначальных формул.

Ни один из законов термодинамики ничего не говорит о скорости тех или иных процессов. Поэтому термодинамическое изучение рассматриваемых превращений позволяет лишь установить, в каком направлении данное превращение может протекать самопроизвольно и к какому равновесному состоянию должна прийти система. О времени, необходимом для каждого превращения, можно судить лишь на основании молекулярно-кинетической теории.

Термин «термодинамика» означает «движение теплоты». Этот термин сохранился исторически. На самом деле именно движения, т. е. скорости превращений систем, скорости передачи теплоты и совершения работы, классическая термодинамика, как указано выше, не рассматривает, она лишь сопоставляет различные состояния систем и выясняет возможность самопроизвольного перехода из одного состояния в другое.

Правда, в последние годы начали появляться в значительном количестве работы по термодинамике необратимых процессов; в этих работах учитываются скорости теплопередачи, перемещения вещества и т. п.

Термодинамика применима только к макроскопическим системам. Макроскопическая система — это система, состоящая из такого количества частиц (молекул, атомов, ионов), чтобы их поведение в целом можно было описывать законами статистики. Это условие определяет нижнюю границу размера систем, к которым применима термодинамика. С другой стороны, имеется верхняя граница размеров систем: термодинамика неприменима к системам бесконечным (Вселенная).

§ 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии. Допустим, что система, пройдя ряд изменений по некоторому циклу, возвращается в исходное состояние. Во время прохождения этого цикла система получала теплоту и совершала работу. Разумеется, на различных стадиях цикла как полученная теплота, так и совершенная работа могут быть и положительными и отрицательными. Согласно закону сохранения энергии, система, вернувшаяся в исходное состояние, обладает точно таким же запасом энергии, как и в исходный момент перед совершением цикла, и, следовательно, вся полученная системой теплота должна быть израсходована к моменту окончания цикла на совершение работы

$$Q = A, \tag{1}$$

где Q — количество теплоты, полученное системой, и A — вся совершенная системой работа. Величина Q считается положительной, когда система получает теплоту. Величина A считается положительной, когда система сама совершает работу. И, следовательно, при отдаче системой теплоты и в том случае, когда работа совершается внешними силами над системой, величины A и Q отрицательны.

Равенство (1) показывает, что невозможно построить такую машину, которая, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, давала бы возможность увеличить количество энергии в изолированной системе. Эта формулировка первого закона термодинамики часто дается в более сжатом виде: вечный двигатель первого рода невозможен.

Разобьем цикл на два участка I и II. Проходя участок I, система получает количество теплоты Q_1 и совершает работу A_1, при прохождении участка II имеем соответственно Q_2 и A_2. Согласно уравнению (1) записываем

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \tag{2}$$

или

$$Q_1 - A_1 = A_2 - Q_2. \qquad (3)$$

Если путь II система проходит в обратном направлении, т. е. от точки *а* до точки *в*, то знаки полученной теплоты и совершенной работы меняются на обратные, и мы можем записать, что при переходе системы от состояния *а* к состоянию *в* по двум разным путям имеет место равенство

$$Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2.$$

Повторив то же рассуждение применительно к путям I и III, I и IV и т. д., мы приходим к выводу, что при любом пути перехода системы из состояния *а* в состояние *в* разность $Q - A$ остается постоянной:

$$Q - A = \text{const}. \qquad (4)$$

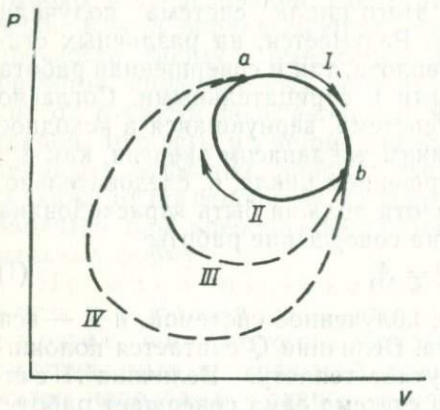


Рис. 1. Различные циклы, проходящие через состояние *а* и *b*

Как показывает опыт, константа — const может быть как положительной, так и отрицательной, и, следовательно, полученная системой теплота при переходе от состояния *а* в состояние *в* может быть и больше и меньше совершенной работы. Но энергия, согласно закону сохранения энергии, не исчезает и не образуется из ничего. Следовательно, избыток теплоты, не израсходованной на совершение работы, должен поглощаться системой, а избыток работы, совершенной сверх полученной теплоты, должен быть получен за счет энергии, имевшейся ранее в системе. Таким образом, мы приходим к представлению о внутренней энергии системы U, запас которой может как пополняться, так и расходоваться при различных превращениях системы. Мы ничего не можем сказать об абсолютной величине запаса внутренней энергии системы, но величину ΔU, т. е. изменение этого запаса, мы можем во многих случаях измерять очень точно, определяя тепловой эффект и совершаемую работу при различных физических и

химических превращениях систем *. Таким образом, уравнение (4) можно переписать в виде

$$Q = \Delta U + A, \tag{5}$$

т. е. теплота, поглощенная системой, может быть использована только на увеличение внутренней энергии этой системы и на совершение работы.

Это и есть аналитическое выражение первого закона термодинамики.

При термодинамических исследованиях значения величин Q, A и ΔU обычно относятся к одному молю изучаемого вещества.

На основании предыдущего мы видим, что внутренняя энергия U есть функция состояния системы, так как ее изменение не зависит от пути перехода из одного состояния в другое. Величины же Q и A зависят от пути, проходимого системой, так как различные пути могут быть связаны с различными количествами поглощенной теплоты и совершенной работы.

Уравнение (5) часто удобно представлять в дифференциальном виде

$$\delta Q = dU + \delta A, \tag{6}$$

где символ d выражает дифференциал, т. е. бесконечно малое приращение наличной величины, связанной с состоянием системы, в данном случае некоторого запаса внутренней энергии; а символ δ указывает лишь на бесконечно малое количество полученной теплоты или совершенной работы в процессе наблюдаемого изменения системы.

Член A, выражающий совершенную работу, удобно представить в виде двух слагаемых: работы расширения $p\Delta v$, где p — внешнее давление и v — объем системы, и A' — сум-

---

* Ни один из трех законов термодинамики никак не затрагивает вопроса о строении материи. Поэтому, придя к выводу о наличии в материальных системах некоторого запаса внутренней энергии, термодинамика не в состоянии решить, каковы формы и каковы запасы этой энергии в той или иной системе.

С точки зрения теории строения вещества внутренняя энергия системы складывается из поступательной, вращательной и колебательной энергии молекул как целых образований, а также из всех видов внутримолекулярной и внутриатомной энергии. Но мы не располагаем исчерпывающими данными относительно строения молекул и образующих их атомов, и поэтому у нас нет возможности рассчитывать абсолютные значения внутренней энергии.

мы всех прочих видов работ, не связанных с изменением объема системы.

При этом уравнения (5) и (6) принимают вид

$$Q = \Delta U + p\Delta v + A' \tag{5а}$$

и

$$\delta Q = dU + p\,dv + \delta A'. \tag{6а}$$

Работа, не зависящая от расширения или сжатия, может быть лишь работой, связанной с изменением внутренней структуры системы. В дальнейшем будут рассматриваться лишь те внутренние изменения, которые вызваны химической реакцией. При всякой химической реакции имеет место перегруппировка электронов. Если реакция протекает в гальваническом элементе, то электроны, переходящие от одного вещества к другому, могут совершать работу (работу электрического тока), которая называется работой химической реакции. Эта величина и будет обозначаться A' или A_v — работа при постоянном объеме. На практике гальванические элементы осуществимы далеко не для всякой реакции. Но это уже вопрос техники, а не термодинамики. Другие виды работы, не связанные с изменением объема системы, например, работу, обусловленную поверхностным натяжением, магнитными силами, светом и др., мы рассматривать не будем. Работа A' носит название *полезная работа.*

§ 3. ВЫВОДЫ ИЗ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим, что дает использование первого закона термодинамики при исследовании свойств простейшей однокомпонентной однофазной системы, т. е. системы, состоящей из одного индивидуального вещества, и однородной во всем объеме. Такая система представляет собой либо газ, либо жидкость, либо кристалл. Мы будем считать, что вещество не претерпевает никаких химических изменений, т. е. не разлагается, не полимеризуется и т. д. При этом условии $A'=0$, и уравнение первого закона термодинамики принимает вид

$$\delta Q = dU + p\,dv. \tag{7}$$

Рассмотрим выводы, которые можно сделать из уравнения (7) в частных случаях, когда соблюдаются условия: а) постоянства объема (процесс *изохорический*), б) постоянства температуры (процесс *изотермический*), в) постоянства давления (процесс *изобарический*) и г) полной изоляции

системы (процесс *адиабатический*). Эти условия не являются искусственными. Они обычно встречаются на практике.

а) $v=\text{const}$. При этом условии $dv=0$, и, следовательно,

$$\delta Q_v = dU, \tag{8}$$

т. е. при постоянном объеме вся теплота, поглощенная системой, используется на повышение ее внутренней энергии. Если система поглощает теплоту, то состояние системы изменяется. Интегрируем уравнение (8) от первого состояния до второго

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU, \quad \text{откуда} \quad Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U^*. \tag{9}$$

Если поглощение теплоты не вызывает изменения агрегатного состояния системы, т. е. плавления, испарения и т. д., то увеличение внутренней энергии выражается только в повышении температуры системы.

Чтобы найти зависимость возрастания внутренней энергии от повышения температуры, берем производную

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta Q_v}{dT}.$$

Но $\frac{\delta Q_v}{dT} = C_v$ (C_v — теплоемкость одного моля вещества при постоянном объеме) и, следовательно,

$$dU = C_v\, dT. \tag{10}$$

В случае идеального газа значение C_v не зависит ни от температуры, ни от объема, занимаемого газом. В случае реальных систем теплоемкость при постоянном объеме зависит как от температуры, так и от объема, занимаемого системой, а следовательно, и от давления.

б) $T=\text{const}$. При этом условии $dT=0$, и уравнение (7) в случае идеального газа принимает вид

$$\delta Q = p\, dv, \tag{11}$$

поскольку U *идеального газа* зависит только от температуры и, следовательно, при постоянной температуре и при отсутствии агрегатных превращений вся теплота, поглощенная

---

* При интегрировании $\int_1^2 \delta Q$ получаем не приращение, а некоторое абсолютное количество теплоты Q, так как Q не есть полный дифференциал.

системой, расходуется на совершение работы. Интегрируя уравнение (11) от первого состояния до второго, получаем

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 p\,dv, \quad \text{откуда} \quad Q = \int_1^2 p\,dv. \tag{12}$$

Интеграл правой части уравнения (12) можно взять лишь в том случае, если известно уравнение состояния рассматриваемого вещества и, следовательно, известна явно функциональная зависимость p от v. Для реальных систем эти функции очень сложны и обычно неизвестны. В случае идеального газа на основании уравнения Клапейрона — Менделеева $pv = nRT$, где n — число молей газа, можно записать $p = \frac{nRT}{v}$. Подставив это выражение в (12), получаем

$$Q = \int_1^2 \frac{nRT}{v}\,dv, \quad \text{откуда} \quad Q = nRT \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{13}$$

и, поскольку по уравнению Бойля — Мариотта $p_1 v_1 = p_2 v_2$ при $T = \text{const}$, уравнение (13) может быть также записано в форме

$$Q = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{14}$$

в) $p = \text{const}$. При этом условии дифференциальное уравнение первого закона термодинамики легко интегрируется:

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 p\,dv, \quad \text{откуда} \quad Q_p = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1), \tag{15}$$

где Q_p — теплота, полученная системой при постоянном давлении.

Уравнение (15) показывает, что при постоянном давлении *теплота, поглощаемая системой, расходуется в двух направлениях*. Часть теплоты идет на повышение внутренней энергии системы, при этом либо повышается температура, если ни одна из частей системы не меняет своего агрегатного состояния, либо теплота поглощается как теплота плавления, испарения и т. д.; другая же часть теплоты используется на совершение работы.

Из уравнения (15) получаем

$$Q_p = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1)$$

или, так как $p = \text{const}$,

$$Q_p = (U + pv)_2 - (U + pv)_1.$$

Сумма $U + pv$ называется *энтальпией* системы и обозначается буквой H,

$$H = U + pv. \tag{16}$$

Поскольку внутренняя энергия и объем являются функциями состояния системы, энтальпия при постоянном давлении тоже является функцией состояния системы. На основании определения величины H имеем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \tag{16а}$$

т. е. при постоянном давлении количество теплоты, поглощенное системой, равно увеличению ее энтальпии.

Абсолютное значение энтальпии измерить нельзя, так как в сумму $U + pv$ входит неизвестное значение внутренней энергии. Изменения энтальпии ΔH во многих случаях могут быть измерены с большой точностью; подробнее об этом будет сказано в § 5.

Изменения энтальпии, так же как и изменения внутренней энергии, как правило, относятся к одному молю изучаемого вещества.

Энтальпия иначе называется «полное теплосодержание системы». Этот термин возник, когда термодинамика не была еще достаточно разработана, и сохраняется по традиции. Правильнее было бы заменить его выражением «полное количество энергии, необходимое для построения данной системы». Действительно, энтальпия представляет собой сумму внутренней энергии, т. е. энергии, которую должна содержать система в данном состоянии, и энергии, выражаемой произведением pv. Это произведение представляет собой работу, которую надо совершить против внешнего давления p, чтобы ввести в среду с давлением p предмет, объем которого равен v.

Следует отметить, что в общем случае при переходе системы из одного состояния в другое могут изменяться и внутренняя энергия, и объем, и давление так, что

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + p_2v_2) - (U_1 + p_1v_1).$$

Но в подобном случае величина ΔH уже не будет равна количеству теплоты, поглощенной при переходе из первого состояния во второе, как это имеет место при постоянном давлении, когда возможен только один путь перехода.

55338

Для выражения зависимости значения энтальпии от температуры при $p = \text{const}$ берем производную H по T и записываем на основании (16), рассматривая H как функцию p и T, следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \text{или} \quad \frac{dH}{dT} = C_p \quad \text{или} \quad dH = C_p dT, \qquad (17)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

В случае идеальных газов C_p и C_v связаны простой зависимостью

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \qquad (18)$$

но по закону Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v^*,$$

откуда

$$C_p - C_v = p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial\left(\frac{RT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p \quad \text{или} \quad p\frac{d\left(\frac{RT}{p}\right)}{dT} = R.$$

Равенство $C_p = C_v + R$ часто используется в термодинамических расчетах. Отношение C_p/C_v обозначается буквой γ.

г) Если система изолирована и изменение протекает адиабатически, то $\delta Q = 0$. Уравнение первого закона термодинамики принимает при этом вид

$$0 = dU + p\,dv \quad \text{или} \quad \delta A = -dU \qquad (19)$$

или

$$\delta A = -C_v dT. \qquad (19а)$$

δA в этих уравнениях выражает только работу расширения pdv, поскольку химическая работа, по принятому в начале параграфа условию, равна нулю. Уравнения (19) показывают, что работа адиабатического расширения совершается за счет внутренней энергии системы.

Интегрируя уравнение (19а), получаем

$$\int_1^2 \delta A = -\int_1^2 C_v dT, \quad \text{откуда} \quad A = -\int_1^2 C_v dT.$$

* Согласно соотношению (10) изменение U идеального газа определяется только изменением температуры.

Для расчета работы необходимо знать зависимость C_v от T. В случае идеального газа C_v от температуры не зависит. В реальных системах изменением C_v при изменении T часто можно пренебречь, если рассматривается небольшой интервал температуры. При постоянном C_v получаем

$$A = C_v(T_1 - T_2). \tag{20}$$

В случае идеального газа формула (20) может быть преобразована так:

$$A = \frac{C_v}{R}(p_1 v_1 - p_2 v_2). \tag{20а}$$

Если свойства реального газа приближаются к свойствам идеального газа, то выбор между формулами 20 и 20а зависит от того, что удобнее измерять, объем и давление или температуру.

Таким образом, работа адиабатического расширения положительна, когда $T_1 > T_2$, т. е. когда температура системы понижается вследствие уменьшения внутренней энергии, расходуемой на совершение работы.

Работа расширения идеального газа для рассмотренных выше четырех частных случаев изображена графически на рис. 2 в виде площадей на диаграммах в координатах p и v.

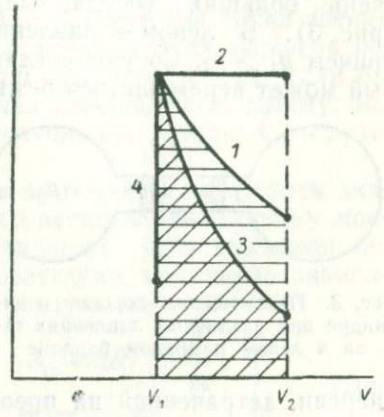


Рис. 2. Графическое изображение работы расширения идеального газа при различных процессах. Процессы: *1* — изотермический, *2* — изобарический, *3* — адиабатический, *4* — изохорический

Рис. 2. показывает, что система, находящаяся при начальном давлении p_1 и расширяющаяся от объема v_1 до объема v_2, совершает различную работу в зависимости от наложенных условий. Изобарическое расширение газа дает наибольшую работу. Постоянство давления в этом случае поддерживается за счет постепенного повышения температуры расширяющегося газа. Работа изотермического расширения больше работы адиабатического расширения. Это объясняется тем, что в первом случае состояние газа изме-

няется по изотерме, а во втором случае точка, выражающая связь между объемом и давлением, вследствие уменьшения температуры системы переходит по мере ее расширения на все более низкие изотермы, отчего площадь, описываемая кривой, оказывается меньше, чем при изотермическом расширении.

При изохорическом процессе возможно только изменение давления и температуры, и точка, выражающая состояние газа, должна перемещаться вверх или вниз по перпендикуляру, отвечающему заданному объему, так что площадь, описываемая точкой, равна нулю.

§ 4. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Для того чтобы разобраться в смысле найденных выражений для работ расширения, рассмотрим простейший пример изобарического расширения. Допустим, что имеется два очень больших сосуда, заполненных идеальным газом (рис. 3). В левом — давление p_1, в правом — давление p_2, причем $p_1 > p_2$. Сосуды соединены трубкой с поршнем, который может перемещаться без всякого трения. Самопроизвольное движение поршня возможно лишь слева направо, так как p_1 больше p_2. Оценим работу, которую совершает поршень, перемещаясь из положения *1* в положение *2*, т. е. проходя объем трубки Δv.

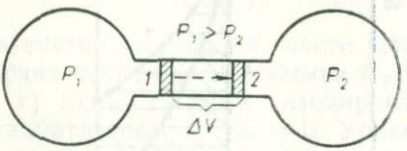


Рис. 3. Перемещение поршня в цилиндре при различных давлениях газа в левом и правом баллоне

Совершенная работа определяется количеством энергии, затраченной на преодоление того или иного сопротивления. В данном случае, двигаясь направо, поршень преодолевает давление p_2, а потому работа, которую он совершает, равна $p_2\Delta v$. Мы принимаем, что давления p_1 и p_2 не изменяются во время перемещения поршня, так как объем трубки ничтожен по сравнению с объемами сосудов. Совершаемая работа совсем не зависит от величины p_1. Чем больше p_1 при данной величине p_2, тем большая доля возможной работы газа левого сосуда оказывается неиспользованной, так как максимальная возможная работа действующей силы равна $p_1\Delta v$.

Желая лучше использовать возможную работу газа левого сосуда, мы должны повышать давление в правом сосуде. Чем меньше делается разность между p_1 и p_2, тем полнее

используется возможная работа газа левого сосуда, но одновременно уменьшается скорость самопроизвольного движения поршня. И в тот момент, когда p_1 делается равным p_2, и, казалось бы, достигнуто полное использование возможной работы газа в левом сосуде, система оказывается в равновесии, и поршень вообще не может сдвинуться с места.

Таким образом, во всякой реальной системе никогда нельзя использовать до конца всю возможную работу действующей силы. Действующая сила должна быть обязательно больше силы преодолеваемой, если мы хотим, чтобы процесс шел с конечной скоростью. И чем эта разность больше, тем быстрее идет процесс. И именно ради скорости процесса даже в самой совершенной с технической точки зрения машине оставляют неиспользованной иногда очень значительную долю работоспособности действующей силы.

Однако в термодинамических исследованиях очень важно знать именно максимальную работу изучаемых превращений. Для этого делается невозможное с физической точки зрения предположение, что, например, в нашем случае поршень перемещается слева направо и при условии $p_1 = p_2$. Если бы это было правильно, то, вычисляя совершаемую работу, мы имели бы право написать для получаемой работы $A_m = p_1 \Delta v$, где A_m — максимальная работа.

Таким образом, подставляя в выражения для работы значения действующих давлений, мы записываем величину *максимальной* работы, которая является недостижимым на практике пределом, и, следовательно, правильно записывать найденные выше равенства следует так:

$$\left.\begin{aligned} A_m = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{или} \quad A_m = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}, \\ A_m = p(v_2 - v_1); \quad A_m = C_v (T_1 - T_2). \end{aligned}\right\} \qquad (20б)$$

Однако для упрощения формул индекс m обычно в этих уравнениях не пишется как само собой разумеющийся.

Следует обратить внимание на то, что при изотермическом и адиабатическом расширении давление работающего газа непрерывно уменьшается и для получения максимальной работы падающему давлению p_1 надо противопоставить равное ему и тоже непрерывно изменяющееся давление p_2.

Хотя величина максимальной работы никогда не может быть получена на практике, однако знать ее необходимо, так как она является мерилом использованных возможностей при получении работы во время реальных процессов.

Все реальные процессы, идущие самопроизвольно с конечной скоростью, *необратимы,* так как действующая сила в таких процессах всегда больше преодолеваемой.

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренный выше воображаемый процесс, идущий при $p_1 = p_2$ (рис. 3), представляет собой непрерывный ряд равновесий. Такие процессы называются *равновесными процессами.* Это определение очень удачное, так как уже заключает в себе допущенное противоречие, т. е. совмещение процесса и равновесия, которые взаимно исключают друг друга.

Равновесный процесс может с одинаковой вероятностью или, вернее, с одинаковой невероятностью идти как в прямом, так и в обратном направлении. В последнем случае бывшее действующее давление оказывается преодолеваемым, а бывшее преодолеваемое — действующим. Это свойство равновесного процесса называется его *обратимостью. Обратимым процессом* называется процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений во внешней среде и в самой системе. Направление всякого равновесного процесса можно выбирать совершенно произвольно. Все зависит от того, какой вопрос решается.

Так, например, если газ заперт в цилиндре с поршнем, и давление газа уравновешено внешним давлением, то мы имеем возможность рассматривать как равновесное расширение газа, так и его равновесное сжатие. В первом случае объем газа увеличивается, и газ сам совершает работу против внешнего давления. Эта работа считается положительной. Если же газ сжимается, то уменьшение его объема происходит за счет действия внешнего давления. Работа, совершаемая над газом, считается отрицательной. Уравнения (20б) отражают эти зависимости. Рассмотрим изотермическое расширение. Ему отвечает соотношение $v_2 > v_1$, при котором $A>0$. При изотермическом сжатии $v_2<v_1$ и $A<0$. Те же знаки работы получаются и при изобарическом и адиабатическом сжатии и расширении.

В принципе всякий процесс можно провести равновесно. Для этого необходимо, чтобы каждое действие встречало равное себе противодействие. Рассмотренный выше пример касался давлений по обе стороны поршня. Но равновесно может передаваться теплота, если источник и приемник теплоты находятся при одинаковой температуре. Равновесно может идти химическая реакция, если она протекает в гальваническом элементе, и электродвижущей силе, возникающей на

электродах, противопоставлена равная ей электродвижущая сила и т. д. Во всех этих воображаемых случаях процесс сопровождается максимальной работой.

В реальных необратимых процессах возможны два случая. Первый, это когда действующей силе противопоставляется сила несколько меньшая. При этом процесс идет с конечной скоростью и совершается некоторая работа. Во втором случае действующей силе ничего не противопоставляется, и работа процесса равна нулю; например, когда газ расширяется в пустоту, или когда химическая реакция протекает не в элементе, и электроны, переходящие от одних атомов к другим, не должны преодолевать никакой противоположно направленной электродвижущей силы.

§ 5. ЗАКОН ГЕССА

В 1840 году Гессом был установлен закон: Тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, через которые она проходит, и зависит лишь от природы и состояния исходных и конечных веществ.

Закон Гесса сохранил имя автора, так как был открыт до того, как был сформулирован первый закон термодинамики. Закон Гесса можно рассматривать как одно из следствий первого закона термодинамики. Действительно, в случае реакции, идущей не в гальваническом элементе, и, следовательно, не сопровождаемой никакой химической работой, согласно (7) имеем

$$\delta Q = dU + p\,dv.$$

Таким образом, реакции, идущие при постоянном объеме или при постоянном давлении, без совершения полезной работы подчиняются уже известным уравнениям (9) и (16а).

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad \text{и} \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Поскольку внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния, переход системы от одного значения U (или H) к другому должен сопровождаться поглощением или отдачей строго определенного количества теплоты Q_v (или Q_p) независимо от того, через какие промежуточные стадии идет реакция. В случае *экзотермических* процессов, т. е. процессов, идущих с выделением теплоты, ΔU или соответственно ΔH отрицательны. Процессам *эндотермическим*, т. е. иду-

щим с поглощением теплоты, отвечают положительные значения ΔU или соответственно ΔH.

Значения ΔU и ΔH реакций широко используются при различных термодинамических расчетах. Они собраны в специальные справочники. Поскольку величины ΔU и ΔH зависят от температуры, все справочные данные отнесены к стандартной температуре 298° К (25° С), т. е. даются для реакций, когда температура исходных и конечных веществ равна 298° К. В тех же таблицах приводятся данные, необходимые для расчета значений ΔU или ΔH при другой температуре. Опытное определение ΔU или ΔH реакций проводится в специальных калориметрах.

Пользуясь законом Гесса, можно рассчитывать ΔH или ΔU реакций, которые трудно или невозможно провести на практике. Для этого выбирается некоторая группа веществ, которые могут превратиться в группу других веществ, проходя различные ряды промежуточных реакций. При этом промежуточные реакции подбираются таким образом, чтобы в их число входила интересующая нас реакция, а все остальные промежуточные реакции были осуществимы экспериментально. Зная ΔH или ΔU всех промежуточных реакций двух рядов, кроме одной, мы приравниваем суммы значений ΔH или ΔU первого и второго ряда и получаем уравнение с одним неизвестным, из которого и находим интересующее нас значение ΔH или ΔU.

В задачниках по физической химии даются уже готовые наборы необходимых вспомогательных уравнений. В исследовательских работах подбор вспомогательных уравнений зависит от изобретательности экспериментатора.

Пример: найти ΔH образования этилена из простых веществ при 25° С и при постоянном давлении, если известны значения ΔH сгорания С, H_2 и C_2H_4.

Для решения запишем реакцию, ΔH которой требуется найти, и данные реакции с известными значениями ΔH:

1) $2H_{2(г)} + 2C_{(тв)} = C_2H_{4(г)}$ $\quad \Delta H_1 = x,$

2) $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ $\quad \Delta H_2 = -94\,052$ *кал/моль*,

3) $H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)}$ $\quad \Delta H_3 = -68\,317$ *кал/моль*,

4) $C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$ $\quad \Delta H_4 = -337\,230$ *кал/моль*.

Как видно из записанных уравнений, мы воспользовались несколькими реакциями сгорания. Это очень распространенный прием, так как ΔU сгорания можно точно определять, проводя сожжение в калориметрической бомбе.

Пользуясь данным набором уравнений, составляем два ряда реакций, которые приводят от простых веществ C, H_2 и O_2 к продуктам CO_2 и H_2O. Первый путь — это непосредственное сожжение углерода и водорода, т. е. реакции 2) и 3). Второй путь начинается с получения этилена, который затем сжигается до водяного пара и углекислоты, т. е. реакции 1) и 4). Коротко это записывается так:

$$\text{I....2)} + \text{3) и II....1)} + \text{4).}$$

По закону Гесса суммы ΔH обоих путей должны быть одинаковы. Вводя соответствующие стехиометрические коэффициенты, получаем

$$-2 \cdot 94\,052 - 2 \cdot 68\,317 = \Delta H_1 - 337\,230, \qquad (21)$$

откуда находим: $\Delta H_1 = +12\,490$ *кал/моль*, т. е. образование этилена из простых веществ идет с поглощением 12 490 калорий теплоты на 1 *моль*.

Следует обратить внимание на точность полученного результата. Допустим, что значения ΔH реакций 2), 3), 4) были найдены с точностью 0,5%. Это значит, что абсолютные ошибки величин ΔH равны

$$\text{для } \Delta H_2 \ldots\ldots 94\,052 \cdot 0{,}005 = 470 \text{ кал},$$

$$\text{для } \Delta H_3 \ldots\ldots 68\,317 \cdot 0{,}005 = 342 \text{ кал},$$

$$\text{для } \Delta H_4 \ldots\ldots 337\,230 \cdot 0{,}005 = 1686 \text{ кал}.$$

Умножая абсолютные ошибки на соответствующие стехиометрические коэффициенты и складывая, получаем в сумме

$$470 \cdot 2 + 342 \cdot 2 + 1686 = 3310 \text{ кал}.$$

Это и есть возможная ошибка, с которой мы получаем решение уравнения Гесса (21) 12 490 *кал*. Следовательно, конечный результат найден с точностью всего лишь

$$\frac{3310 \cdot 100}{12\,490} = 27\%.$$

Чем меньше разница между уменьшаемым и вычитаемым при расчетах (по уравнению (21)), тем меньше точность конечного результата. Таким образом, мы видим, что калориметрические данные, по которым ведутся расчеты, должны быть получены с точностью, значительно превосходящей требуемую точность конечного результата. В настоящее время во всех странах

уделяется большое внимание непрерывному усовершенствованию методов точных калориметрических измерений.

Ту же задачу можно решить другим способом, для чего пользуются уравнениями реакций, включающими и количество выделившихся калорий теплоты, например

$$C + O_2 = CO_2 + 94\,052 \text{ кал/моль } (p = \text{const}).$$

В уравнении такого вида символы C, O_2 и CO_2 представляют собой энтальпии одного моля соответствующих веществ, поскольку размерность всех членов уравнения должна быть одинакова. Строго говоря, это уравнение должно быть записано в виде

$$\underbrace{H_C + H_{O_2}}_{H_1} = \underbrace{H_{CO_2}}_{H_2} + 94\,052 \text{ кал}.$$

Последнее уравнение показывает, что сумма энтальпий исходных веществ H_1 больше энтальпий конечных веществ H_2 на 94 052 *кал*.

$$H_1 = H_2 + 94\,052 \text{ кал},$$

откуда

$$94\,052 \text{ кал} = H_1 - H_2 = -\Delta H,$$

и мы можем записать

$$C + O_2 = CO_2 - \Delta H.$$

Этот вид записи и используется при втором способе решения задачи.

Для решения поставленной задачи записываем одно под другим все заданные уравнения, содержащие количества выделившейся теплоты, и над ними уравнения, ΔH которого является искомой величиной.

$$\begin{array}{c|l} -1 & 2C + 2H_{2(г)} = C_2H_{4(г)} - \Delta H \\ +2 & C + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 94\,052 \text{ кал} \\ +2 & H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} + 68\,317 \text{ кал} \\ -1 & C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 337\,230 \text{ кал} \end{array}$$

$$0 = 2 \cdot 94\,052 + 2 \cdot 68\,317 - 337\,230 - \Delta H$$

Слева проводится вертикальная черта и слева от черты записываются коэффициенты, на которые надо умножать каждое из уравнений, чтобы после сложения всех уравнений

неизвестные нам энтальпии реагирующих веществ взаимно уничтожились.

Как видно из примера, после сложения получается такое же уравнение с одним неизвестным, как и при первом способе. Второй способ особенно удобен в тех случаях, когда задача содержит большое число вспомогательных уравнений с известными значениями — ΔH.

В настоящее время расчет ΔH реакции может быть произведен по таблицам. Этот путь избавляет нас от вышеописанного подбора реакций с известными значениями — ΔH. Идеальными таблицами были бы таблицы, в которых даны абсолютные значения H всех известных соединений. Тогда ΔH любой реакции определялось бы по формуле, аналогичной (16а)

$$\Delta H = \sum H_{\text{кон}} - \sum H_{\text{исх}}, \qquad (16б)$$

где $\Sigma H_{\text{кон}}$ и $\Sigma H_{\text{исх}}$ — суммы энтальпий конечных и исходных веществ.

Но, как было уже отмечено выше, абсолютные значения H реагирующих веществ определить невозможно. Чтобы выйти из этого затруднения, все значения H отсчитываются от некоторого условного нуля, подобно тому, как по термометру со шкалой Цельсия все температуры отсчитываются вверх или вниз от произвольно принятой за нуль температуры таяния льда. Для получения такой отправной точки условно принято, что H всех простых веществ при стандартных условиях, т. е. при температуре 298° К (25° С) и давлении 1 *атм*, равны нулю. Агрегатные состояния простых веществ берутся в соответствии со стандартными условиями, т. е. ртуть рассматривается жидкой, хлор — газообразным, железо — твердым и т. д. Если простое вещество в выбранном агрегатном состоянии может существовать в различных модификациях, то принимается равной нулю энтальпия той модификации, которая наиболее распространена и обычно наиболее устойчива, например, в случае углерода — энтальпия графита. При стандартных температуре и давлении графит переходит в алмаз с поглощением 0,453 *ккал/моль* теплоты. Это превышение энтальпии алмаза над энтальпией графита обозначается через $\Delta H^{\circ}_{C_{(\text{алм})}}$ и называется стандартной теплотой образования алмаза.

При термодинамических расчетах широко используются таблицы, в которых собраны стандартные теплоты образования различных химических соединений из простых веществ в стандартных условиях. Значения ΔH°_{298} простых веществ,

согласно принятому условию, равны нулю. В тех случаях, когда это не может вызвать недоразумения, для упрощения записей формул стандартные величины ΔH°_{298} можно записывать ΔH_{298} или ΔH°.

Таким образом, имеем

$$\Delta H^\circ_{C(граф)} = 0,$$

$$\Delta H^\circ_{C(алм)} = 0{,}453 \text{ ккал/моль},$$

или

$$\Delta H^\circ_{O_2(газ)} = 0,$$

$$\Delta H^\circ_{O_3(газ)} = 34 \text{ ккал/моль},$$

но в случае фосфора белая модификация получается легче, чем красная, более устойчивая; поэтому в таблицах дано

$$\Delta H^\circ_{P(бел)} = 0,$$

$$\Delta H^\circ_{P(кр)} = -4{,}4 \text{ ккал/моль}.$$

Приняв такую систему, мы можем для расчета ΔH° реакции вместо абсолютных значений H различных химических соединений пользоваться величинами ΔH° образования этих соединений из элементов, взятых при стандартных условиях. Значение ΔH° вещества положительное, если это вещество образуется с поглощением теплоты, и отрицательное, если образование вещества идет с выделением теплоты.

Значения ΔH° образования веществ из элементов при стандартных условиях собраны в таблицы, называемые таблицами стандартных величин. Таким образом, для стандартных условий ΔH° любой реакции находится по формуле (16в), составленной так же, как и (16б),

$$\Delta H^\circ_{реакц} = \sum \Delta H^\circ_{кон} - \sum \Delta H^\circ_{исх}. \qquad (16в)$$

Вид уравнения (16в) говорит о том, что всякую реакцию можно рассматривать как процесс, идущий в две стадии. Первая стадия — разложение исходных веществ на простые вещества и, следовательно, значения ΔH° исходных веществ берутся с обратным знаком. Вторая стадия — образование конечных веществ из простых. Такой путь для расчета ΔH° реакций вполне допустим, так как по закону Гесса ΔH° реакции не зависит от промежуточных стадий, через которые эта реакция проходит.

В качестве примера найдем ΔH реакции сгорания пропана при стандартных условиях

$$C_3H_{8(г)} + 5O_{2(г)} = 3CO_{2(г)} + 4H_2O_{(ж)}.$$

Все данные, как в этом, так и во всех следующих примерах, взяты из «Краткого справочника физико-химических величин» под редакцией К. П. Мищенко (Госхимиздат, 1959). В табл. 12 справочника даны величины ΔH°_{298} простых веществ и химических соединений в килокалориях на моль при стандартных условиях. На основании (16в) записываем

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = (3\Delta H^\circ_{CO_2} + 4\Delta H^\circ_{H_2O}) - (\Delta H^\circ_{C_3H_8} + 5\Delta H^\circ_{O_2}).$$

Подставляя данные справочника, получаем

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = (-3 \cdot 94{,}052 - 4 \cdot 68{,}317) - (-24{,}820 + 0) =$$

$$= -530{,}604 \text{ } ккал/моль.$$

Знак ответа показывает, что реакция идет с выделением теплоты. Расчет ΔH реакций при других температурах будет рассмотрен в § 6.

Если система находится под небольшим давлением, то можно, не внося существенных погрешностей, рассчитывать изменения состояния газообразных веществ по формулам для идеальных газов. Этот же прием используется для ориентировочных расчетов при повышенных давлениях. В главе XIV будут рассмотрены формулы, в которых учитываются свойства реальных газов.

Расчет ΔU реакции делается теми же способами. Однако в таблицах стандартных величин даются значения только ΔH°_{298}.

Чтобы найти связь между ΔH и ΔU реакции, записываем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pv)$$

и при $p = \text{const}$

$$\Delta H = \Delta U + (pv_2 - pv_1).$$

Если в системе имеются конденсированные и газообразные вещества, объемом первых можно пренебречь и разность $pv_2 - pv_1$ выразить как $n_2RT - n_1RT$, откуда

$$\Delta H = \Delta U + RT(n_2 - n_1),$$

где n_2 и n_1 — числа молей конечных и исходных газообразных веществ.

§ 6. ТЕПЛОЕМКОСТИ. ФОРМУЛА КИРХГОФА

Зависимость U и H индивидуальных веществ от температуры была найдена выше (9) и (17):

$$dU = C_v dT \quad \text{и} \quad dH = C_p dT.$$

Все дальнейшие выводы из обоих уравнений совершенно одинаковы, а потому мы ограничимся рассмотрением только одного уравнения.

Интегрируя от T_1 до T_2, получаем

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{или} \quad H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \tag{22}$$

Если допустить, что теплоемкость C_p постоянна, то

$$H_2 = H_1 + C_p (T_2 - T_1).$$

В случае идеального газа это уравнение верно для любого интервала температур. В случае реальных веществ, полагая C_p постоянным, мы вносим ошибку, так как все теплоемкости зависят от температуры, и этой ошибкой можно пренебречь лишь при небольших температурных интервалах.

При больших изменениях температуры для вычисления интеграла (22) теплоемкость нужно выразить как функцию температуры.

Непосредственное измерение теплоемкостей при высоких температурах связано с большими трудностями, и получаемые при этом результаты часто мало надежны. Значительно более точные величины теплоемкостей получаются в настоящее время на основании теоретических расчетов, использующих квантовую теорию и спектроскопические данные. В результате сопоставления данных, полученных теоретически и опытным путем, отобраны наиболее надежные величины, и на их основании составлены различные интерполяционные формулы, охватывающие температурный интервал приблизительно от 300 до 2000° К. Наиболее употребительные формулы имеют вид

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{или} \quad C_p = a + bT + c' \frac{1}{T^2}. \tag{23}$$

В справочниках физико-химических величин имеются специальные таблицы значений коэффициентов a, b, c, c' и d для различных веществ. Подставляя на основании данных

справочника одну из формул (23) в уравнение (22), мы могли бы рассчитать энтальпию вещества при температуре T_2, если бы была известна его энтальпия при температуре T_1, но абсолютные значения энтальпий определить невозможно.

Нам часто приходится применять эту формулу для установления зависимости ΔH химической реакции или другого превращения системы, например, парообразования от температуры.

Дифференцируя по температуре уравнение

$$\Delta H = \sum H_2 - \sum H_1,$$

где ΣH_2 и ΣH_1 — суммы энтальпий конечных и исходных веществ, получаем

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum \frac{dH_2}{dT} - \sum \frac{dH_1}{dT},$$

или согласно (17)

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum C_{p_2} - \sum C_{p_1}; \quad \frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p,$$

где ΣC_{p_2} и ΣC_{p_1} — суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ; откуда

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT. \tag{24}$$

Интегрируя от T_1 до T_2, получаем

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \tag{25}$$

Эта формула была выведена Кирхгофом. Она позволяет рассчитать изменение энтальпии при температуре T_2, если известны: а) изменение энтальпии той же реакции при температуре T_1 и б) зависимость теплоемкостей каждого из исходных и конечных веществ от температуры.

Проведя то же рассуждение для реакции, идущей при постоянном объеме, получаем аналогичную формулу

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT. \tag{25а}$$

В качестве примера использования формулы Кирхгофа рассмотрим расчет значения ΔH сгорания пропана при некоторой произвольной температуре, например 1000° К. При температуре 298° К $\Delta H_{298°}$ этой реакции при условии, что H_2O не конденсируется равно — 488,528 *ккал/моль*.

Расчет $\Delta H_{1000°}$ ведется по формуле (25). Коэффициенты интерполяционных формул теплоемкости берутся из той же таблицы 12 справочника.

После подстановки теплоемкостей реагирующих веществ получаем формулу (25б)

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (3C_{p_{CO_2}} + 4C_{p_{H_2O}} - C_{p_{C_3H_8}} - 5C_{p_{O_2}})\, dT, \qquad (25б)$$

где в данном случае $T_1 = 298°$ К и $T_2 = 1000°$ К.

Выписываем из справочника формулы теплоемкостей; их размерность *кал/моль · град*.

$$C_{p_{CO_2}} = 10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3}T - 2{,}04 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2},$$

$$C_{p_{H_2O}} = 7{,}20 + 2{,}70 \cdot 10^{-3}T,$$

$$C_{p_{C_3H_8}} = -1{,}147 + 73{,}449 \cdot 10^{-3}T - 38{,}279 \cdot 10^{-6}T^2 + 7{,}827 \cdot 10^{-9}T^3,$$

$$C_{p_{O_2}} = 37{,}60 + 0{,}81 \cdot 10^{-3}T - 0{,}90 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2}.$$

Умножаем каждую из теплоемкостей на соответствующий коэффициент согласно формуле (25б) и изменяем у теплоемкостей исходных веществ знаки на обратные. После сложения коэффициентов при одинаковых степенях температуры получаем

$$\Delta H_{1000°} = -488\,528 + \int_{298°}^{1000°} (23{,}997 - 60{,}219 \cdot 10^3 T -$$

$$- 1{,}62 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} + 38{,}279 \cdot 10^{-6}T^2 - 7{,}827 \cdot 10^{-9}T^3)\, dT.$$

Вычисление интеграла дает

$$\Delta H_{1000°} = -499{,}014 \text{ } ккал/моль.$$

§ 7. ЦИКЛ КАРНО

Найденные выше значения максимальных работ при различных процессах расширения идеального газа позволяют рассчитывать предельный коэффициент полезного действия η тепловой машины, которая использует идеальный газ в качестве рабочего вещества и работает за счет теплоты теплоотдатчика, отдавая неиспользованную теплоту другому более холодному резервуару, называемому теплоприемником.

Если машина работает циклически, т. е. периодически возвращается в исходное состояние, то, располагая достаточно емкими теплоотдатчиком и теплоприемником, она может совершить неограниченно большую работу за счет потребляемой теплоты теплоотдатчика. Коэффициентом полезного действия подобной машины является отношение величины совершенной работы A к количеству теплоты Q, заимствованной у теплоотдатчика

$$\eta = \frac{A}{Q}. \qquad (26)$$

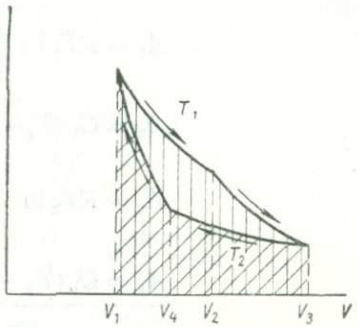


Рис. 4. Прямой цикл Карно, совершаемый идеальным газом. Работы обозначены: положительная — вертикальной штриховкой; отрицательная — косой штриховкой

Карно (1824) вывел формулу для предельного коэффициента полезного действия подобной машины при условии, что весь рабочий процесс, т. е. передача теплоты и совершение работы, протекает равновесно.

Цикл, рассмотренный Карно, совершается идеальным газом; газ помещен в цилиндр с поршнем; при этом принимается, что поршень перемещается в цилиндре без всякого трения и что потерь на теплоизлучение нет.

Цикл состоит из четырех стадий (рис. 4). В первой — газ, занимающий объем v_1 и находящийся при той же температуре T_1, что и теплоотдатчик, получает от последнего количество теплоты Q_1 и за счет этой теплоты, расширяясь изотермически до объема v_2, совершает работу A_1. Затем цилиндр изолируется от теплоотдатчика, и газ, расширяясь адиабатически до объема v_3, совершает работу A_2. При этом его давление несколько падает, и температура понижается до T_2.

На третьей стадии цилиндр приводится в соприкосновение с теплоприемником, температура которого тоже T_2. Газ, отдавая холодному резервуару (теплоприемнику) количество теплоты Q_2, сжимается изотермически до объема v_4. На это сжатие требуется затратить работу A_3. (Работа газа A_3 — отрицательная). Объем v_4 выбирается так, чтобы во время четвертой стадии, представляющей собой адиабатическое сжатие, газ мог бы снова вернуться в исходное состояние, отвечающее объему v_1 и температуре T_1. При этом газ совершает отрицательную работу A_4.

Общая работа, совершенная газом во время цикла, равна сумме работ отдельных стадий. Полагая, что в цилиндре находился один моль газа, имеем на основании (20б):

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1},$$

$$A_2 = C_v (T_1 - T_2),$$

$$A_3 = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = -RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4},$$

$$A_4 = C_v (T_2 - T_1),$$

$$A_{\text{цикла}} = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Графически работа завершенного цикла равна площади этого цикла.

Теплота, затраченная на совершение цикла, представляет собой теплоту, поглощенную газом во время первой стадии. Эта теплота, согласно уравнению (13), равна работе, совершенной во время первой стадии

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Теплота — Q_2, *отданная теплоприемнику*, равна работе, совершенной над рабочим газом во время его изотермического сжатия

$$-Q_2 = -RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Таким образом, коэффициент полезного действия цикла равен

$$\eta = \frac{A_{\text{цикла}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}}{RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1}}. \qquad (27)$$

Можно показать, что *

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4},$$

а потому после сокращения получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \qquad (28)$$

---

* Условия адиабатического процесса:

$$dU + p\,dv = 0 \quad \text{или} \quad C_v\,dT + p\,dv = 0.$$

В случае идеального газа подставляем $p = \frac{RT}{v}$:

$$C_v\,dT + \frac{RT}{v}\,dv = 0 \quad \text{или} \quad C_v \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} = 0.$$

Интегрируя, получаем

$$\int C_v \frac{dT}{T} + \int R\frac{dv}{v} = C_1, \quad \text{откуда} \quad C_1 = \ln (T^{C_v}) + \ln (v^R),$$

и, преобразуя далее, находим

$$T^{C_v} v^R = C_2; \quad T^{C_v} v^{(C_p - C_v)} = C_2; \quad T v^{\frac{C_p}{C_v} - 1} = C_3;$$

$$T v^{\gamma - 1} = C_3, \qquad (29)$$

где C_1, C_2, C_3 — константы.

Формула (29), связывающая T и v газа при адиабатическом процессе, позволяет написать для второй и четвертой стадии рассмотренного цикла.

$$T_1 v_2^{\gamma - 1} = T_2 v_3^{\gamma - 1}, \qquad (30)$$

$$T_1 v_1^{\gamma - 1} = T_2 v_4^{\gamma - 1}. \qquad (31)$$

Деля уравнение (30) на (31) и извлекая корень степени $\gamma - 1$, получаем

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}. \qquad (32)$$

Итак, коэффициент полезного действия машины, работающей равновесно по циклу Карно между тепловыми резервуарами с температурами T_1 и T_2, может быть выражен через температуры теплоотдатчика и теплоприемника.

Эту же машину можно заставить работать и в обратном направлении, заставляя все равновесные процессы идти в противоположную сторону, как это показано на рис. 5. В этом случае газ совершает положительную работу, расширяясь сначала адиабатически от v_1 до v_4, а затем изотермически от v_4 до v_3. При изотермическом расширении газ поглощает теплоту Q_2 из холодного резервуара с температурой T_2 и совершает работу $A = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}$. Затем следует адиабатическое сжатие от v_3 до v_2 и изотермическое сжатие от v_2 до v_1, при котором горячему резервуару с температурой T_1 отдается теплота Q_1 и совершается отрицательная работа $A = -RT \ln \frac{v_2}{v_1}$. Общий итог цикла — холодный резервуар отдал Q_2 калорий теплоты, а горячий получил Q_1 калорий теплоты, которая складывается из Q_2, отданных холодным резервуаром, и $(Q_1 - Q_2)$ — теплоты, в которую перешла работа, затраченная внешними силами, заставлявшими машину работать в обратном направлении.

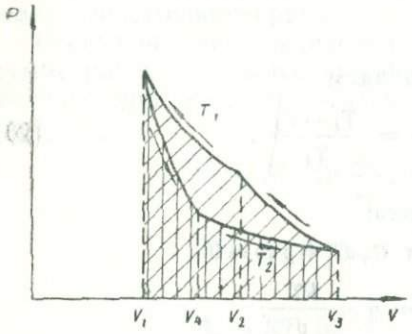


Рис. 5. Обратный цикл Карно, совершаемый идеальным газом. Работы обозначены: положительная — вертикальной штриховкой; отрицательная — косой штриховкой

Рассмотрим числовой пример.

а) Температура теплоотдатчика $T_1 = 400°$ К. Температура теплоприемника $T_2 = 300°$ К. Совершая прямой цикл Карно, машина взяла от теплоотдатчика 1000 *кал* теплоты. Рассчитать количество совершенной работы.

Решение. На основании (27) и (28):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{400 - 300}{400} = 0{,}25;$$

$$A = Q_1 \eta = 1000 \cdot 0{,}25 = 250 \text{ } кал.$$

б) При тех же тепловых резервуарах машина совершает обратный цикл Карно. При этом затрачена внешняя работа

400 *кал*. Определить, сколько теплоты потерял холодный резервуар и сколько теплоты получил горячий резервуар?

Решение. Если бы машина работала в прямом направлении и сама совершила работу 400 *кал*, то, поскольку $\eta=0{,}25$, Q прямого цикла составляло бы $\frac{400}{0{,}25}=1600$ *кал* и в холодный резервуар поступило бы 1600—400 = 1200 *кал*. Следовательно, при обратном цикле холодный резервуар отдает 1200 *кал*, а горячий резервуар получает 1600 *кал*, которые складываются из указанных выше 1200 *кал* и 400 *кал*, в которые перешла затраченная работа.

Обратный цикл Карно используется в холодильных машинах, которые работают по схеме второго примера.

§ 8. ЦИКЛ РЕАЛЬНОЙ МАШИНЫ

Рассмотрим теперь реальную машину, совершающую цикл между теплоотдатчиком с температурой T_1 и теплоприемником с температурой T_2. Реальная машина должна работать с некоторой конечной скоростью, а для этого надо, чтобы теплота переходила от горячего резервуара к рабочему газу тоже с конечной скоростью, что возможно лишь при условии, что температура расширяющегося рабочего газа несколько ниже температуры теплоотдатчика, и температура сжимаемого газа выше температуры теплоприемника. В реальных машинах температура расширяющегося и сжимаемого газа не обязательно постоянна и может меняться различным образом, оставаясь, конечно, соответственно меньше T_1 и выше T_2. От характера изменения температуры рабочего газа зависит величина совершаемой работы.

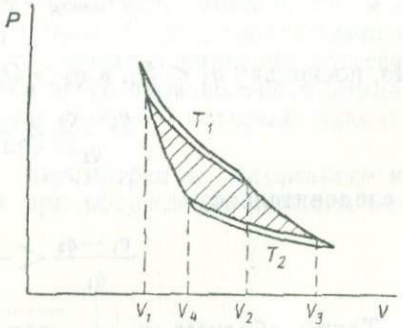


Рис. 6. Заштрихованная площадь — цикл, совершаемый идеальным газом с конечной скоростью между теплоотдатчиком с температурой T_1 и теплоприемником с температурой T_2

Рассмотрим простейший случай, когда газ совершает цикл, подобный циклу Карно. Это значит, что первая стадия цикла, т. е. изотермическое расширение рабочего газа, протекает по изотерме, лежащей ниже изотермы T_1 (рис. 6).

Площадь, описываемая этой изотермой, оказывается меньше, чем при равновесной передаче теплоты, и, следовательно, количество теплоты q_1, полученное рабочим газом от теплоотдатчика в реальном процессе, меньше количества теплоты Q_1, полученной в равновесном цикле. Этот реальный процесс является неравновесным и, следовательно, необратимым.

После второй стадии, представляющей собой адиабатическое расширение, рабочий газ изотермически сжимается, отдавая теплоту теплоприемнику. Этот процесс тоже протекает необратимо, так как сжатие газа происходит по изотерме, лежащей выше изотермы, отвечающей температуре T_2. Таким образом, в этой стадии абсолютная величина получающейся отрицательной работы больше, чем в равновесном цикле. А потому и количество теплоты q_2, отданное теплоприемнику, необратимого цикла $\eta_{\text{необр}}$ рассчитывается так же, как и больше величины Q_2 идеального цикла.

Коэффициент полезного действия подобного реального $\eta_{\text{равн}}$ для равновесного цикла

$$\eta_{\text{необр}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}. \tag{33}$$

Но, поскольку $q_1 < Q_1$, а $q_2 > Q_2$

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} < \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \tag{34}$$

а следовательно,

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{34а}$$

Таким образом, $\eta_{\text{необр}}$ реального цикла всегда меньше $\eta_{\text{равн}}$ идеального цикла, если теплоотдатчик и теплоприемник одни и те же в обоих случаях.

Следует подчеркнуть, что на самом деле η реального цикла еще меньше, чем это получается по формуле (33).

При выводе формулы (33) мы рассматривали только потерю работы, получающуюся из-за разницы температур рабочего газа и тепловых резервуаров. Но газ, расширяющийся в первой и второй стадиях цикла, может совершать работу, если преодолеваемое им давление меньше давления самого газа, а последующее сжатие требует большего давления и затраты большей работы, чем в идеальном цикле. Все это еще больше снижает η реального цикла.

Кроме перечисленных причин коэффициент полезного действия идеального цикла Карно уменьшается еще за счет трения поршня, теплоизлучения всей системы и т. п. Все эти потери, весьма существенные с технической точки зрения, являются второстепенными с точки зрения термодинамики. Можно допустить, что со временем техника доведет трение поршня и теплоизлучение почти до нуля, но перепадов температуры и перепадов давления никогда нельзя будет избежать, так как только благодаря этим перепадам машина работает с конечной скоростью, и, следовательно, η реального необратимого цикла неизбежно меньше, чем η цикла идеального, совершаемого равновесно.

Если рассматривать произвольный цикл, совершаемый между температурами T_1 и T_2, то мы приходим к тем же выводам, так как произвольный цикл можно разбить на несколько циклов, составленных из изотерм и адиабат, например, как на рис. 7. Если число таких элементарных циклов возрастает до бесконечности, то сумма их работ в пределе равна работе рассматриваемого произвольного цикла. Но η каждого из таких элементарных реальных циклов, как мы только что нашли, меньше η цикла Карно, совершаемого между температурами T_1 и T_2, а потому и значение общего коэффициента полезного действия всего произвольного цикла тоже меньше η идеального цикла Карно, который описан вокруг данного произвольного цикла.

Выводы, полученные при рассмотрении идеального и реального циклов, потребуются при обсуждении второго закона термодинамики.

ГЛАВА II

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 9. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В связи с первым законом термодинамики мы пришли к понятию внутренней энергии, которая является функцией состояния. В § 3 было показано, что изменение внутренней энергии можно измерить, так как оно равно количеству поглощенной теплоты или количеству совершенной работы при соответствующих условиях. Но первый закон не дает никаких указаний относительно направления самопроизвольно идущих процессов. Для того чтобы установить критерий, позволяющий решать, в каком направлении может идти самопроизвольное превращение системы, мы должны обратиться ко второму закону термодинамики, который, как и первый закон, является обобщением опыта человечества. Второй закон не может быть выведен теоретически и принимается как постулат. Имеется несколько формулировок второго закона термодинамики. Так, Клаузиус (1850 г.) ввел в термодинамику следующий постулат: «теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему». Формулировка Планка гласит: «невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и охлаждению теплового резервуара». Иными словами, Планк утверждает, что теплота не может самопроизвольно переходить в работу без каких-либо других изменений в системе. Эта мысль кроется и в постулате Клаузиуса, так как при самопроизвольном пе-

реходе теплоты из холодного резервуара в горячий теплота может быть затем использована для совершения работы, например, с помощью цикла Карно, и в результате мы не будем иметь никаких изменений, кроме затраты теплоты и получения работы, поскольку рабочая система возвращается в исходное состояние.

Исходя из второго закона термодинамики, Клаузиус нашел новую функцию состояния, энтропию. Энтропия используется во всех термодинамических исследованиях, в которых решается вопрос о возможности протекания и о направлении самопроизвольного процесса.

В случае изолированных систем изменение энтропии и направление процесса связаны однозначно, а именно в результате процесса, который идет в системе самопроизвольно, энтропия системы увеличивается. Если же в системе идет равновесный процесс, то энтропия остается постоянной. На основании этой закономерности мы можем, не производя опыта, определить, которое из двух состояний замкнутой системы является более устойчивым. Необходимо лишь рассчитать изменение энтропии системы при ее переходе из одного состояния в другое.

В следующих параграфах (§10, 11) приводится последовательность рассуждений, с помощью которой была найдена эта исключительно ценная функция состояния.

§ 10. ТЕОРЕМА КАРНО—КЛАУЗИУСА И ТЕОРЕМА КАРНО

Найденный в предыдущей главе коэффициент полезного действия равновесного цикла Карно η был получен при условии, что в качестве рабочего вещества используется идеальный газ. Возникает вопрос, может ли равновесный цикл, составленный из двух изотерм и двух адиабат, дать иной коэффициент полезного действия, чем в случае идеального газа, если работа проводится с другим веществом, но при тех же температурах теплоотдатчика и теплоприемника?

Для получения ответа на этот вопрос проведем следующее рассуждение. Допустим, что подобный цикл с иным значением коэффициента полезного действия η' найден. Рассмотрим на числовых примерах два случая, когда $\eta > \eta'$ и $\eta < \eta'$.

Предположим, что $\eta = 0{,}2$ и $\eta' = 0{,}1$. Заставим цикл с $\eta = 0{,}2$ работать в прямом направлении и будем использовать получаемую работу для осуществления обратной работы второго цикла с $\eta' = 0{,}1$.

Допустим, что от теплоотдатчика взято 1000 *кал* на проведение прямого цикла. Поскольку $\eta = 0{,}2$, работа цикла равна 200 *кал*, и 800 *кал* передается теплоприемнику. 200 *кал* работы, затраченные на совершение обратного цикла с $\eta' = 0{,}1$, позволяют отнять у холодного резервуара 1800 *кал* теплоты и отдать горячему резервуару 2000 *кал* теплоты. После завершения обоих циклов получаем следующий баланс.

Работа: прямой цикл + 200; обратный цикл — 200; всего 0 *кал*.

Горячий резервуар: прям. цикл. — 1000; обр. цикл. + 2000; всего + 1000 *кал*.

Холодный резервуар: прям. цикл. + 800; обр. цикл. — 1800; всего — 1000 *кал*.

Баланс показывает, что мы построили систему, которая без затраты работы позволяет переводить теплоту от холодного резервуара к теплому. Наши рассуждения не противоречат первому закону термодинамики, однако мы пришли к результату, который не согласуется с опытом всей деятельности человечества, поскольку не установлено ни одного случая самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Обилие и разнообразие накопленного экспериментального материала позволяют рассматривать как установленную закономерность постулат, что теплота не может самопроизвольно переходить от тела менее нагретого к телу более нагретому.

При введении этого постулата в термодинамику он получил название второго закона термодинамики, так как наравне с первым законом лег в основу всего дальнейшего развития термодинамики.

Несогласие полученного вывода со вторым законом термодинамики говорит о том, что в исходных положениях предпринятого рассуждения была сделана ошибка. Единственное допущение, которое было сделано, — это возможность существования равновесного цикла с коэффициентом η', меньшим, чем η.

Если мы допустим, что $\eta' > \eta$, то можно опять построить систему из двух циклов, заставив цикл с большим коэффициентом полезного действия работать в прямом направлении, а цикл с меньшим коэффициентом полезного действия — в обратном направлении, и это опять привело бы к выводу, что теплота переносится от холодного резервуара к горячему без затраты работы.

Таким образом, при данных двух резервуарах с температурами T_1 и T_2 все равновесно прове-

денные циклы, построенные из двух изотерм и двух адиабат, обладают одним и тем же коэффициентом полезного действия для любого рабочего тела. Это положение носит название теоремы Карно—Клаузиуса. При ее выводе был использован второй закон термодинамики, а следовательно, этот закон оказывается заложенным и во все следствия, вытекающие из теоремы Карно—Клаузиуса.

Второй теоремой, характеризующей цикл Карно, является теорема Карно: идеальный цикл, построенный из двух изотерм и двух адиабат, обладает наибольшим коэффициентом полезного действия по сравнению со всеми другими циклами, работающими между теми же нагревателем и холодильником (т. е. между теми же температурами).

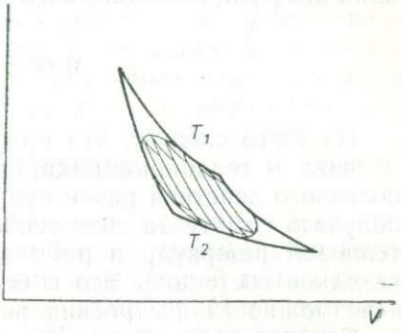


Рис. 7. Цикл Карно, описанный вокруг произвольного цикла. Произвольный цикл разбит на множество циклов Карно, каждый из которых требует особой температуры для теплоотдатчика и теплоприемника

Рассмотрим некоторый произвольный цикл (рис. 7). Для того чтобы оценить количество получаемой и отдаваемой теплоты и количество совершаемой работы во время прохождения цикла, проведем две изотермы, отвечающие температурам T_1 и T_2; это крайние температуры, между которыми расположен данный цикл. Затем разобьем весь цикл на бесконечно большое число вписанных в него циклов из адиабат и изотерм.

Работа цикла равна его площади. При бесконечно большом числе вписанных элементарных циклов сумма их площадей приближается к площади рассматриваемого цикла. Коэффициент полезного действия всего цикла должен представлять собой усредненный коэффициент полезного действия всех элементарных циклов. Но изотермы части элементарных циклов не совпадают с граничными изотермами при T_1 и T_2. А потому при выполнении этих циклов за счет теплоотдатчика с температурой T_1 и теплоприемника с температурой T_2 имеют место перепады температуры при переходе теплоты от горячего резервуара к рабочему веществу и от

рабочего вещества к холодному резервуару, и, следовательно, как это показано в § 8, η' части элементарных циклов меньше η цикла Карно. А это значит, что коэффициент полезного действия всего цикла тоже меньше коэффициента полезного действия цикла Карно.

Из свойств цикла Карно вытекает ряд следствий. К следствиям относятся невозможность существования вечного двигателя второго рода и недостижимость абсолютного нуля.

Выше было установлено, что при данных температурах T_1 и T_2 теплоотдатчика и теплоприемника возможен только один коэффициент полезного действия цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Из этого следует, что при равенстве температур теплоотдатчика и теплоприемника, т. е. при $T_1 = T_2$, коэффициент полезного действия равен нулю. Иными словами, невозможно получать работу за счет теплоты, если имеется только один тепловой резервуар и работающая система возвращается в исходное состояние. Это и есть формулировка положения о невозможности построения вечного двигателя второго рода.

Следует подчеркнуть, что превращение теплоты в эквивалентное количество работы не противоречит первому закону термодинамики, вытекающему из закона сохранения энергии, но несовместимо со вторым законом, согласно которому переход теплоты в работу должен обязательно сопровождаться тем или иным изменением системы.

Так, например, во время стадии изотермического расширения газа в идеальном цикле Карно вся теплота, поглощенная рабочим газом, полностью переходит в работу, но при этом объем газа увеличивается. Если бы мы построили бесконечно длинный цилиндр с поршнем, мы могли бы получить неограниченно большое количество работы за счет теплоты, поступающей только из одного теплового резервуара, но при этом рабочий газ должен был бы бесконечно расширяться.

Такой путь получения работы практически непригоден. Реальная машина должна периодически возвращаться в исходное состояние. В связи с этим превращение теплоты в работу должно сопровождаться каким-либо другим изменением системы. В случае цикла Карно этим изменением является переход теплоты от горячего резервуара к холодному.

Для вывода второго следствия рассмотрим, каково макси-

мально возможное значение коэффициента полезного действия цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

η возрастает, когда уменьшается значение T_2. При $T_2 = 0$ коэффициент полезного действия достигает максимума, т. е. единицы, при любом значении температуры T_1 теплоотдатчика. Если $\eta = 1$, то это означает, что после завершения цикла вся теплота, полученная рабочим газом, полностью переходит в работу, причем никаких других изменений в системе не происходит. Такое положение противоречит второму закону термодинамики, и, следовательно, η не может быть равным единице; из этого вытекает, что T_2 не может равняться нулю; таким образом, мы приходим к выводу, что абсолютный нуль недостижим.

§ 11. ЭНТРОПИЯ

В предыдущем параграфе было установлено, что коэффициент полезного действия цикла Карно, проведенного равновесно между двумя резервуарами с различной температурой, имеет только одно значение при любом рабочем веществе. Это положение, благодаря его общности, представляет значительный практический интерес. Но несравненно больше теоретическое значение как самого положения, так и следующих из него выводов, поскольку в этом положении заложены и первый и второй законы термодинамики.

Рассмотрим уравнение (28)

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Вычитая по единице из правой и левой части уравнения и преобразуя его, получаем

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0, \tag{35}$$

где Q_1 — теплота полученная, а Q_2 — теплота, отданная рабочим телом. Уравнение (35) можно рассматривать как алгебраическую сумму полученных теплот, деленных на соответствующую температуру, при которой совершалась передача теплоты. Тогда уравнение (35) принимает вид

$$\sum \frac{Q}{T} = 0. \tag{36}$$

Величины $\frac{Q_1}{T_1}$ и $\frac{Q_2}{T_2}$ называются *приведенными теплотами.* Уравнение (36) показывает, что сумма приведенных теплот цикла Карно равна нулю.

Рассмотрим теперь некоторый произвольный цикл (рис. 8). Его контуры показывают, что температура рабочего тела во время цикла непрерывно меняется; поэтому, чтобы найти сумму приведенных теплот для этого цикла, разбиваем его

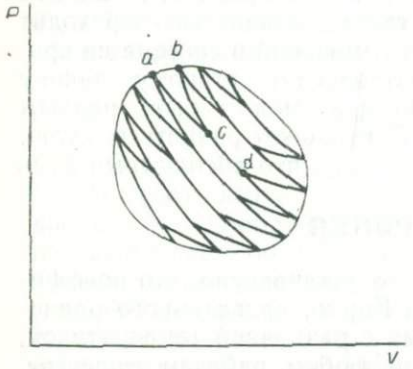


Рис. 8. Произвольный цикл, разбитый на множество циклов Карно

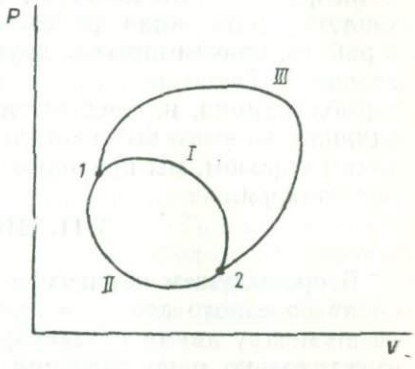


Рис. 9. Различные пути перехода системы из состояния 1-*го* в состояние 2-*е*

на бесконечно большое число элементарных циклов Карно и суммируем приведенные теплоты всех элементарных циклов.

Чтобы совершить произвольный цикл равновесно, необходимо располагать бесконечно большим числом тепловых резервуаров с бесконечно близкими температурами, чтобы в каждый момент температура рабочего вещества и температура соответствующего резервуара были одинаковы.

При бесконечно большом числе элементарных циклов суммирование заменяем интегрированием и получаем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \qquad (37)$$

где $\oint$ означает, что интеграл взят по замкнутому контуру.

Если интеграл, взятый по замкнутому контуру, равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал от переменных состояния, а сама функция есть функция состояния *.

* См. А. Я. Хинчин. Краткий курс математического анализа. Гостехиздат, М., 1955.

Действительно, разобьем некоторый цикл на два участка (рис. 9). На основании (37) имеем:

$$\underset{\text{(I путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} + \underset{\text{(II путь)}}{\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}} = 0. \tag{38}$$

Если путь I заменить путем III, то для нового цикла имеем

$$\underset{\text{(III путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} + \underset{\text{(II путь)}}{\int_2^1 \frac{\delta Q}{T}} = 0. \tag{39}$$

Вычитая из уравнения (38) уравнение (39), получаем

$$\underset{\text{(I путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} - \underset{\text{(III путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} = 0 \quad \text{или} \quad \underset{\text{(I путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} = \underset{\text{(III путь)}}{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}. \tag{40}$$

Мы получим то же равенство (40), если путь III заменим путем IV, V и т. д. Таким образом, величина интеграла $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ не зависит от пути перехода из первого состояния во второе. Подынтегральное выражение $\frac{\delta Q}{T}$ есть дифференциал функции состояния, которая называется *энтропией* и обозначается буквой S:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \tag{41}$$

Интегрирование уравнения (41) позволяет найти изменение значения энтропии при переходе системы из первого состояния во второе.

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S. \tag{42}$$

Размерность энтропии внешне похожа на размерность теплоемкости, но теплоемкость есть отношение числа калорий к *приращению температуры*, а энтропия представляет собой отношение числа калорий к *абсолютной температуре*. Величина энтропии выражается в энтропийных единицах, которые обозначаются э. е. и имеют размерность *кал/град · моль*.

Итак, изучая цикл, проходящий равновесно, мы установили, что с состоянием каждой системы связано некоторое значение функции S, именуемое энтропией. Если система переходит из первого состояния во второе *равновесно*, то по формуле (42) можно рассчитывать изменение значения энтропии. Абсолютное значение энтропии на основании первого и второго законов термодинамики рассчитать невозможно, так как при интегрировании $dS = \frac{\delta Q}{T}$ получаем

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0, \tag{42а}$$

где S_0 — константа интегрирования, значение которой не может быть определено без введения дополнительных допущений.

При отсутствии химического превращения по первому закону термодинамики $\delta Q = dU + pdv$, и выражение (42а) можно представить в следующем виде:

$$S = \int \frac{C_v\, dT}{T} + \int \frac{p\, dv}{T} + S_0. \tag{42б}$$

Исходной формулой для всех выводов, сделанных в данном параграфе, является формула (28), которая была получена для идеального цикла Карно. Теперь мы повторим то же рассуждение, но исходя из формулы (34), справедливой для необратимого цикла,

$$\frac{q_1 - q_2}{q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Вычитая единицу из обеих частей, получаем

$$-\frac{q_2}{q_1} < -\frac{T_2}{T_1}, \text{ или } \frac{q_2}{q_1} > \frac{T_2}{T_1}, \text{ или } \frac{q_1}{T_1} < \frac{q_2}{T_2},$$

$$\text{или } \frac{q_1}{T_1} + \frac{-q_2}{T_2} < 0,$$

откуда для необратимого цикла, состоящего из двух изотерм и двух адиабат,

$$\sum \frac{q}{T} < 0, \tag{43}$$

а для произвольного цикла, совершенного необратимо,

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0. \tag{44}$$

Допустим, что система совершает цикл, одна часть которого выполняется необратимо, а другая равновесно. Поскольку один участок цикла необратимый, весь цикл тоже необратимый, и можно записать

$$\underset{\text{(необр.)}}{\int_1^2} \frac{\delta q}{T} + \underset{\text{(равн.)}}{\int_2^1} \frac{\delta Q}{T} < 0. \tag{45}$$

Перенеся второй член левой части неравенства направо, получаем

$$\underset{\text{(необр.)}}{\int_1^2} \frac{\delta q}{T} < \underset{\text{(равн.)}}{\int_1^2} \frac{\delta Q}{T}$$ или, согласно уравнению (42),

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} < S_2 - S_1, \tag{45а}$$

т. е. сумма приведенных теплот при реальном переходе системы из первого состояния во второе меньше изменения энтропии, отвечающего этому переходу*. Это значит, что для расчета $S_2 - S_1 = \Delta S$ при изменении состояния системы нельзя пользоваться экспериментально найденными тепловыми эффектами, сопровождающими процессы, которые протекают необратимо. Величина ΔS может быть вычислена только теоретически на основании

* Следует обратить внимание на то, что в правую сторону перенесен именно второй член левой части уравнения (45). После переноса перед интегралом появляется знак минус, и, чтобы от него избавиться, мы поменяли местами пределы интегрирования. Последнюю операцию можно делать лишь при условии, что берется интеграл для равновесного процесса. В случае необратимого перехода, которому в (45) отвечает интеграл $\int_1^2 \frac{\delta q}{T}$, пределы интегрирования менять нельзя, так как данный процесс может идти только в одном направлении.

теплот равновесных процессов, приводящих систему к тому же состоянию.

Зная на основании расчета изменение энтропии, мы можем определить направление процесса в *изолированной* системе. Действительно, уравнение (42)

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$$

выведено для равновесного процесса. Если систему, в которой идет этот процесс, изолировать, то $\delta Q = 0$ и

$$\Delta S = 0, \tag{46}$$

т. е. при равновесном процессе в данной системе энтропия системы остается постоянной.

Уравнение (45а)

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} < S_2 - S$$

выведено для процесса необратимого. Если этот процесс идет в изолированной системе, то $\delta q = 0$ и

$$\Delta S > 0, \tag{47}$$

т. е. необратимый процесс в изолированной системе приводит к увеличению энтропии системы.

§ 12. РАСЧЕТЫ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ

Если рассматриваемая система состоит из нескольких частей и каждая часть получает или теряет некоторое количество теплоты, то общее изменение энтропии всей системы представляет собой алгебраическую сумму разностей ΔS, рассчитанных для каждой части отдельно.

Расчет ΔS особенно прост, если процесс идет при постоянной температуре. В этом случае

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}. \tag{48}$$

Пользуясь формулой (48), рассмотрим простейший пример определения направления процесса в изолированной системе. Допустим, что изолированная система состоит из

двух настолько больших кусков металла, что небольшое количество калорий теплоты, потерянных или полученных этими кусками, практически не меняет их температуру. Рассмотрим три процесса, при которых из первого куска во второй переходит 1000 *кал*. Энтропии и температуры кусков металла будем обозначать индексами 1 и 2.

1. $T_1 = 500°$ К и $T_2 = 250°$ К. При переходе 1000 *кал*

$$\Delta S_1 = -\frac{1000}{500} = -2 \text{ э. е.}; \quad \Delta S_2 = +\frac{1000}{250} = 4 \text{ э. е.};$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = -2 + 4 = +2 \text{ э. е.}$$

2. $T_1 = 500°$ К и $T_2 = 500°$ К. При переходе 1000 *кал*

$$\Delta S_1 = -\frac{1000}{500} = -2 \text{ э. е.}; \quad \Delta S_2 = +\frac{1000}{500} = +2 \text{ э. е.};$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = -2 + 2 = 0.$$

3. $T_1 = 250°$ К и $T_2 = 500°$ К. При переходе 1000 *кал*

$$\Delta S_1 = -\frac{1000}{250} = -4 \text{ э. е.}; \quad \Delta S_2 = +\frac{1000}{500} = +2 \text{ э. е.};$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = -4 + 2 = -2 \text{ э. е.}$$

В первом случае ΔS всей системы положительно, и на основании предыдущего заключаем, что намеченный переход теплоты может осуществиться самопроизвольно. Во втором случае ΔS равно нулю; это значит, что система находится в равновесии, и реально никакого перехода теплоты в системе не будет. В третьем случае ΔS отрицательно; это значит, что намеченный процесс нереален, т. е. невозможен самопроизвольный переход теплоты. Затратив соответствующее количество работы, этот переход осуществить, конечно, можно.

Рассмотренный пример элементарен. Но в принципе таким же путем решается вопрос о возможном направлении процесса и в различных сложных случаях.

Если при получении или отдаче теплоты температура системы меняется, то значение ΔS находится интегрированием выражения (42)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Рассмотрим простейший случай расчета ΔS для n молей идеального газа, температура которого повышается по мере поглощения теплоты. Для этого рассмотрим равновесный переход из одного состояния в другое.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p\,dv}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v\,dT}{T} + \int_1^2 \frac{nR\,dv}{v},$$

откуда

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{v_2}{v_1}. \qquad (49)$$

Подставляя в (49) $v_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$ и $v_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$, получаем

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{nRT_2}{nRT_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

и после упрощения

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (50)$$

Подставляя в (49) $T_1 = \frac{p_1 v_1}{nR}$ и $T_2 = \frac{p_2 v_2}{nR}$, получаем

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_v \ln \frac{v_2}{v_1} + nR \ln \frac{v_2}{v_1}$$

и после упрощения

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_p \ln \frac{v_2}{v_1}. \qquad (51)$$

Формулы (49), (50) и (51) позволяют рассчитывать ΔS идеального газа, если известно его исходное и конечное состояние.

Следует еще раз подчеркнуть, что значения ΔS определяются лишь параметрами исходного и конечного состояний и совсем не зависят от того, как проходило изменение, равновесно или необратимо, но рассчитать ΔS можно, лишь рассматривая равновесный переход.

Если один из параметров газа не меняется, то формулы (49), (50) и (51) упрощаются. Например, при изотермическом расширении равенства (49) и (50) принимают вид

$$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{и} \quad \Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}. \qquad (52)$$

Пример. Смешаны 1 *л* водорода и 4 *л* кислорода, взятых при нормальных условиях. Объем смеси 5 *л*. Определить ΔS системы.

Газы смешиваются необратимо, т. е. не совершая никакой работы. Следовательно, никакого поглощения теплоты при расширении каждого из них до 5 *л* не происходит, но состояние газов меняется, а потому меняется и значение их энтропий.

Для водорода $n = \frac{1}{22,4}$, $v_1 = 1$ *л*, $v_2 = 5$ *л*, $T = 273°$ К

$$\Delta S_{H_2} = \frac{1}{22,4} \cdot 1,987 \cdot 2,3 \lg \frac{5}{1} = 0,143 \text{ э. е.}$$

Для кислорода $n = \frac{4}{22,4}$, $v_1 = 4$ *л*, $v_2 = 5$ *л*, $T = 273°$ К

$$\Delta S_{O_2} = \frac{4}{22,4} \cdot 1,987 \cdot 2,3 \lg \frac{5}{4} = 0,078 \text{ э. е.}$$

ΔS всей системы $= \Delta S_{H_2} + \Delta S_{O_2} = 0,143 + 0,078 = 0,22$ э. е.

Изменение энтропии при нагревании идеального газа при постоянном объеме или постоянном давлении также легко рассчитывается по формулам (49) и (50), поскольку теплоемкости C_v и C_p идеального газа — величины постоянные.

Большой практический интерес представляет путь расчета ΔS реальных газов, жидкостей и кристаллов при постоянном давлении. В этих случаях при интегрировании уравнения (42) используется теплоемкость при постоянном давлении

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{C_p\, dT}{T}. \tag{53}$$

Для интегрирования уравнения (53) можно использовать одну из формул (23). Но эти формулы представляют собой некоторое усреднение опытных данных. Поэтому наиболее надежно использовать сами опытные данные. В этом случае интегрирование ведется графически (рис. 10, *а, б*). Возможны два варианта графического интегрирования выражения (53). Первый способ состоит в том, что по оси абсцисс откладываются значения температур, а по оси ординат — соответствующие, измеренные опытным путем величины C_p, деленные на отвечающую им абсолютную температуру. Площади, заштрихованные на рис. 10, *а*, и представляют собой искомые величины. При втором способе по оси абсцисс откладываются значения $\lg T$, а по оси ординат — значения C_p. Величину найденной площади надо умножить на 2, 3, так как

$$\frac{dT}{T} = d\ln T = 2{,}3d\lg T.$$

На рис. 10, *а, б* даны соответствующие построения для расчета ΔS при переходе 1 моля H_2O от состояния льда при —20° С до состояния воды при +100° С. Значения C_p приняты постоянными: для льда 9 $\frac{кал}{моль \cdot град}$ и для воды 18 $\frac{кал}{моль \cdot град}$

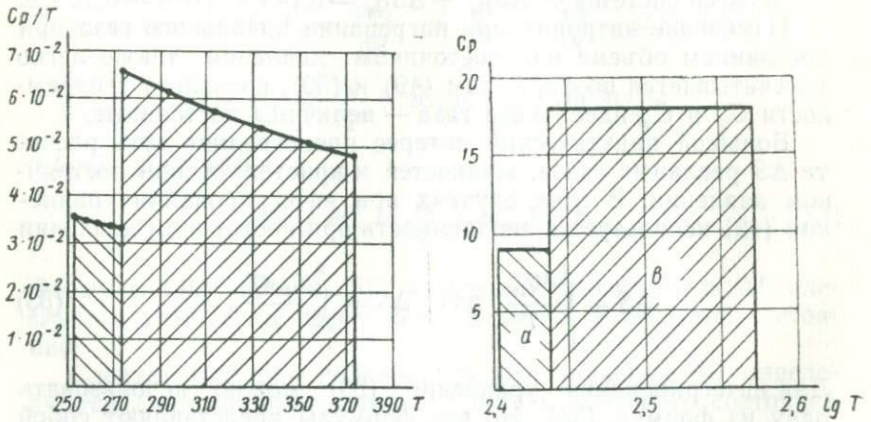
$\frac{C_p}{T}$ для льда	$\frac{C_p}{T}$ для воды
9/253 = 0,0356	18/273 = 0,0660
9/258 = 0,0349	18/293 = 0,0614
9/263 = 0,0342	18/313 = 0,0575
9/268 = 0,0336	18/333 = 0,0540
9/273 = 0,0333	18/353 = 0,0510
	18/373 = 0,0483

Для рис. 10, *а*

площадь для льда 3,345 кв.
площадь для воды 28,125 кв.

всего квадратов 31,57

Цена одного квадрата:
$1 \cdot 10^{-2} \cdot 20 = 0{,}2$ э.е. ΔS в процессе нагревания $= 0{,}2 \cdot 31{,}57 = 6{,}31$ э.е.



а) б)

Рис. 10. Примеры построения чертежа при графическом расчете изменения энтропии:

а — в координатах $\frac{C_p}{T} - T$; *б* — в координатах $C_p - \lg T$.

К полученной величине добавляем ΔS плавления льда при 273°.

Общее повышение энтропии $\Delta S = 6{,}31 + \frac{80 \cdot 18}{273} = 11{,}59$ э. е. (удельная теплота плавления льда 80 *кал/г*, молекулярный вес H_2O — 18 *г/моль*).

Во втором случае (рис. 10, *б*) расчет площадей упрощается *, поскольку значения теплоемкостей приняты постоянными. На рис. 10, *б* получаются два прямоугольника. Сумма их площадей $a + b$ равна 9 (lg273 — lg253) + 18 (lg373 — — lg273) = 9 (2,4362 — 2,4031) + 18 (2,5717 — 2,4362) = 0,298 + 2,439 = 2,737. Полученный результат умножаем на 2,3 и к ΔS нагрева добавляем ΔS плавления

$$\Delta S_{\text{общее}} = 2{,}737 \cdot 2{,}3 + \frac{80 \cdot 18}{273} = 6{,}295 + 5{,}28 = 11{,}57 \text{ э. е.}$$

Небольшое расхождение первого и второго ответов объясняется некоторой погрешностью при определении величины площади контура (рис. 10, *а*). Эти погрешности неизбежны.

Таким образом, зная величины теплоемкостей вещества в большом интервале температур, можно рассчитывать изменения энтропий, не пользуясь интерполяционными формулами теплоемкостей, при любых переходах вещества от одного состояния к другому. Поскольку все агрегатные превращения, идущие равновесно, протекают при постоянной температуре, ΔS перехода представляет собой частное от деления теплоты перехода на соответствующую температуру. Таким образом, в общем случае формула для расчета ΔS при переходе кристаллов, взятых при температуре T_1, в пар при температуре T_2 имеет вид

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{крист})}}{T}\, dT + \frac{\lambda_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{жидк})}}{T}\, dT + \frac{\lambda_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_{p(\text{пар})}}{T}. \tag{54}$$

Здесь $\lambda_{\text{пл}}$ и $\lambda_{\text{кип}}$ — мольные теплоты плавления и кипения соответственно.

При пользовании этой формулой следует иметь в виду, что графическое интегрирование имеет смысл лишь в тех случаях, когда температурные интервалы велики, и вследствие этого теплоемкости C_p изменяются значительно. Если теплоемкости можно считать постоянными, то расчет ΔS очень упрощается, так как при $C_p = \text{const}$ интеграл берется без

---

* Для определения величины площади можно: 1) нанести чертеж на миллиметровую бумагу и подсчитать клетки; 2) воспользоваться планиметром; 3) нанести чертеж на бумагу, затем вырезать полученный контур и взвесить его. Полученный вес разделить на вес квадрата, отвечающего единице площади.

всяких осложнений; например, вышеописанная задача решается следующим образом:

$$\Delta S = \int_{253}^{273} C_{p_{\text{тв}}} \frac{dT}{T} + \frac{\lambda_{\text{пл}}}{273} + \int_{273}^{373} C_{p_{\text{ж}}} \frac{dT}{T};$$

$$\Delta S = \int_{253}^{273} 0{,}5 \cdot 18 \cdot d \ln T + \frac{80 \cdot 18}{273} + \int_{273}^{373} 1 \cdot 18 \cdot d \ln T;$$

$$\Delta S = 0{,}5 \cdot 18 \cdot 2{,}3 \lg \frac{273}{253} + \frac{1440}{273} + 1 \cdot 18 \cdot 2{,}3 \lg \frac{373}{273};$$

$$\Delta S = 0{,}69 + 5{,}28 + 5{,}61 = 11{,}58 \text{ э. е.}$$

Небольшое расхождение с ответами, найденными выше, объясняется округлениями, допущенными при работе с логарифмами.

ΔS при изменениях состояния полученного пара можно рассчитывать по формулам (49), (50), (51), если изменения температуры и давления невелики.

§ 13. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТРОПИИ

Энтропия играет в термодинамике исключительно важную роль, и поскольку она не поддается непосредственному измерению подобно объему, давлению, температуре и т. д., необходимо остановиться на ее физическом смысле.

На основании (41) имеем $\delta Q = TdS$, но при постоянной температуре теплота может переходить в эквивалентное количество работы $\delta Q = \delta A$. Работа же δA представляет собой произведение двух сомножителей, например, pdv, Edq, σds, где p — давление, E — электрический потенциал, σ — поверхностное натяжение являются факторами интенсивности, а v — объем, q — количество электричества и т. д. — факторами экстенсивности или емкости. Если какой-либо из факторов интенсивности в различных областях системы имеет различное значение, то в системе может начаться самопроизвольный процесс, ведущий к выравниванию значения фактора интенсивности во всех частях системы, и этот процесс сопровождается изменениями факторов емкости. Лишь по окончании выравнивания факторов интенсивности система приходит в равновесие.

Совершенно так же произведение TdS можно рассматри-

вать как произведение фактора интенсивности T на дифференциал фактора емкости dS. Если температура системы в разных ее областях не одинакова, то происходит самопроизвольное выравнивание температуры во всей системе, сопровождаемое передачей теплоты от одной части системы к другой. При этом меняется и значение S отдельных частей системы. Когда температура выравнивается, наступает равновесие. Одновременно перестают изменяться и энтропии всех частей системы, а следовательно, и общая энтропия всей системы.

Количество калорий, получаемых системой, равно произведению числа энтропийных единиц на температуру этой системы. Тело, находящееся при температуре 300° К и получающее 3000 *кал* теплоты, увеличивает свою энтропию на 3000/300 = 10 э. е. Если температура тела равна 600° К, то прирост энтропии будет соответственно 5 э. е. Поскольку теплота всегда переходит самопроизвольно лишь от тела горячего к телу холодному, число энтропийных единиц, потерянное источником теплоты, всегда меньше числа энтропийных единиц, полученных приемником теплоты, и энтропия всей системы в целом увеличивается.

Графически эту зависимость можно представить следующим образом. Откладывая значения температуры по оси ординат, а число энтропийных единиц по оси абсцисс, мы можем количество теплоты, полученной системой, выразить как площадь $T(\Delta S) = Q$ (рис. 11).

Если система находится при температуре T_1 и получает количество калорий Q, то прирост ее энтропии равен $(\Delta S)_1$. Сообщив то же число калорий Q более холодной системе с температурой T_2, мы повышаем энтропию этой системы на $(\Delta S)_2$, которое больше, чем $(\Delta S)_1$.

Из этого графика ясно видно, что при самопроизвольном переходе теплоты из горячей части изолированной системы в холодную энтропия всей системы должна увеличиться.

Больцман (1896) показал, что энтропия системы связана с вероятностью существования той или иной молекулярно-кинетической структуры рассматриваемой системы. Поэтому энтропия, а следовательно, и второй закон термодинамики являются отражением статистических законов, управляющих расположением и перемещением громадных количеств частиц, из которых построены все реальные системы. Ниже будет приведен упрощенный вывод формулы Больцмана, приложимый к идеальному газу.

Вероятность, рассматриваемая Больцманом, есть вероят-

ность термодинамическая. Она представляет собой число способов построения системы, находящейся в данном состоянии. Рассмотрим замкнутый сосуд с объемом v_1, в котором находится одна молекула идеального газа (рис. 12). Система «сосуд с одной молекулой» может быть осуществлена многими способами, так как молекула может находиться в различных точках внутреннего пространства сосуда. Разобьем внутреннее пространство сосуда на некоторое строго определенное число одинаковых ячеек и будем считать, что перемещением молекулы внутри каждой ячейки можно пренебречь. Тогда число способов построения системы равно числу ячеек, на которое разбито внутреннее пространство сосуда.

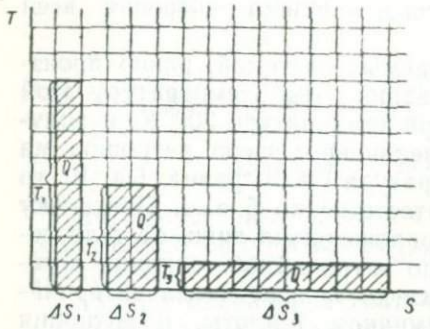


Рис. 11. Сопоставление ΔS системы в трех случаях, когда она получает каждый раз одно и то же количество калорий теплоты, но предварительно нагрета до различных температур T_1, T_2, T_3

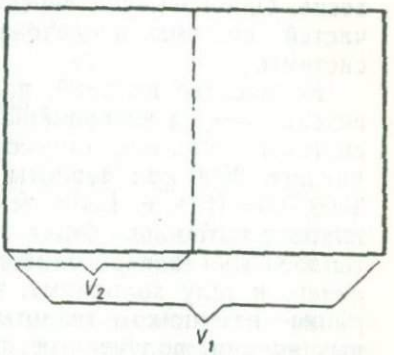


Рис. 12. Сосуд объемом v_1, в котором воображаемой границей выделен объем v_2

Рассмотрим теперь другую систему: тот же сосуд с одной молекулой, но молекула находится в левой части сосуда, объем которой равен v_2. Число способов построения такой системы равно числу ячеек, входящих в объем v_2. И поэтому отношение термодинамических вероятностей существования систем W_1 и W_2 равно отношению объемов v_1 и v_2

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{v_2}{v_1}.$$

И так как $v_1 > v_2$, то более вероятно найти молекулу вообще где-нибудь в пределах всего объема v_1, чем именно в пределах объема v_2.

Допустим теперь, что в сосуде находятся две молекулы. Тогда, закрепив первую молекулу в первой ячейке сосуда, мы можем помещать вторую молекулу последовательно во все ячейки; затем повторить это перемещение, когда первая молекула находится во второй ячейке, затем в третьей и т. д. Каждое из двойных расположений будет новым способом осуществления системы «сосуд с двумя молекулами». Термодинамическая вероятность такой системы равна квадрату числа ячеек в сосуде.

Рассмотрев таким же образом все возможные положения двух молекул в левой части сосуда, получаем

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{(v_2)^2}{(v_1)^2}.$$

Повторяя то же рассуждение, доведем число молекул в сосуде до числа Авогадро N_A. Тогда

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{N_A} \quad \text{или} \quad \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^{\frac{1}{N_A}}. \tag{55}$$

Согласно (52) для одного моля идеального газа при постоянной температуре имеем

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Подставив (55) в (52), получаем

$$S_2 - S_1 = R \ln \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^{\frac{1}{N_A}} \quad \text{или} \quad S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \ln W_2 - \frac{R}{N_A} \ln W_1.$$

Дробь R/N_A Больцман обозначил через k. Эта величина называется константой Больцмана. Преобразуя дальше полученное выражение, получаем

$$S_2 - k \ln W_2 = S_1 - k \ln W_1. \tag{56}$$

Мы можем сопоставлять объем v_1 с другими объемами v_3, v_4 и получим равенства, подобные (56),

$$S_1 - k \ln W_1 = S_3 - k \ln W_3 \quad \text{и т. д.}$$

Из этого следует, что для всех случаев

$$S - k \ln W = \text{const}. \tag{57}$$

Больцман доказал, что это равенство верно для всех систем, а не только для идеальных газов, и что const=0. Откуда

$$S = k \ln W. \qquad (57)$$

Это и есть уравнение Больцмана, устанавливающее зависимость между энтропией системы и термодинамической вероятностью ее структуры.

Поясним эту зависимость на числовом примере. Допустим, что на рис. 12 $v_2/v_1 = 1/2$. Это значит, что в объеме v_2 ячеек вдвое меньше, чем в объеме v_1, и поскольку объем v_2 составляет часть объема v_1, число положений одной молекулы в объеме v_2 составляет лишь определенную долю от общего числа положений во всем объеме v_1, а потому для одной молекулы

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{2}.$$

В случае двух молекул, как было выведено выше,

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 = \frac{1}{4}.$$

В случае десяти молекул

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{10} = \frac{1}{1024}.$$

В случае двадцати молекул

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{20} \simeq \frac{1}{10^6} \text{ и т. д.}$$

Эти расчеты показывают, что число случаев, когда, например, двадцать молекул окажутся случайно в одной половине сосуда, составляет в среднем около одной миллионной доли от общего числа способов размещения двадцати молекул во всем сосуде.

Для ста молекул доля вероятных случаев составляет $1/10^{30}$, и поскольку все случаи чередуются один за другим, то продолжительность пребывания 100 молекул в одной половине сосуда составляет в среднем одну секунду за $3 \cdot 10^{16}$ миллионов лет. Но что такое 100 молекул по сравнению с $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул? Или даже с минимальными количествами, поддающимися определению и состоящими ориентировочно из 10^{15} молекул? Таким образом, при тех громадных количествах молекул, с которыми нам приходится иметь

дело, даже самые незначительные отклонения от наиболее вероятного состояния системы — в нашем случае это равномерное распределение газа во всем объеме,— оказываются столь редкими случаями, что ими можно пренебрегать даже при самых точных расчетах.

Если газ занимает часть объема сосуда, а затем перегородка удаляется, газ распределяется равномерно по всему объему именно потому, что распределение молекул случайно, а число способов их равномерного распределения неизмеримо больше числа способов неравномерного распределения. Поскольку энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности, возрастание энтропии при самопроизвольном установлении концентрации неизбежно.

§ 14. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Выяснение возможных направлений процессов на основании расчета изменений энтропии часто связано с трудностями, которые заключаются в том, что необходимо рассматривать замкнутую систему. Поэтому приходится рассчитывать не только изменение энтропии самой интересующей нас системы, но и изменение энтропии окружающей ее среды. Объем этой среды должен быть настолько большим, чтобы за его границами уже не происходило никаких изменений, связанных с рассматриваемым процессом. Для преодоления этого затруднения необходимо найти какой-либо иной критерий возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении. В качестве такого критерия используется работа. Действительно, при самопроизвольном процессе работа может быть только положительной. Если работа отрицательна, то это значит, что система изменяется под влиянием работы, затрачиваемой извне, а такой процесс уже не является самопроизвольным.

Работа — это величина, поддающаяся измерению. Поэтому, если будет найдена функция состояния, изменение которой можно выразить через совершенную работу, то эта функция могла бы служить для решения вопроса о возможном направлении процесса.

Начнем с рассмотрения уже известных функций состояния U и H. На основании (6а) и (41) записываем

$$dU = TdS - pdv - \delta A'. \qquad (59)$$

Уравнение (59) показывает, что при постоянной энтропии положительная работа $pdv + \delta A'$ равна убыли внутренней

энергии. Но мы не располагаем средствами, позволяющими поддерживать в изменяющейся системе постоянное значение энтропии. Поэтому внутренняя энергия не пригодна для решения поставленного вопроса.

Другая уже известная функция состояния — это энтальпия. Чтобы найти dH, дифференцируем равенство $H=U+pv$ и затем подставляем (59)

$$dH = dU + pdv + vdp \quad \text{и} \quad dH = TdS - pdv - \delta A' + pdv + vdp,$$

откуда

$$dH = TdS + vdp - \delta A'. \tag{60}$$

Уравнение (60) показывает, что изменение энтальпии может выражать полезную работу только при условии, что процесс идет при постоянной энтропии и при постоянном давлении. Как и в предыдущем случае, необходимость постоянства энтропии делает использование энтальпии невозможным.

Поскольку уже известные нам функции состояния оказались непригодными, необходимо искать новые функции. Для этого, подставив (41) в (6), определим, изменению какой функции отвечает полная работа, совершенная системой. Подстановка дает

$$\delta A = TdS - dU.$$

Полагаем температуру постоянной и интегрируем это уравнение от первого состояния до второго. После интегрирования имеем

$$A = (TS_2 - TS_1) - (U_2 - U_1) \quad \text{или} \quad A = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Обозначим выражение $U-TS$ через F. Функция

$$F = U - TS \tag{61}$$

является при постоянной температуре функцией состояния, так как величины U и S представляют собой функции состояния. Функция F называется *свободной энергией* или *изохорно-изотермическим потенциалом* или сокращенно *изохорным потенциалом*. Произведение TS называется *связанной энергией*. Мы можем записать, что при условии $T=\text{const}$

$$A = F_1 - F_2 = -\Delta F, \tag{62}$$

т. е. полная работа системы при постоянной температуре равна убыли свободной энергии.

Связанная энергия — это та часть внутренней энергии, которая при данной температуре T не может быть превращена в работу.

Чтобы найти уравнение, позволяющее рассчитывать изменения функции F, дифференцируем уравнение (61) и подставляем вместо dU его выражение из уравнения (59)

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{и} \quad dF = TdS - pdv - \delta A' - TdS - SdT$$

и после упрощения получаем

$$dF = -SdT - pdv - \delta A'. \tag{63}$$

Уравнение (63) показывает, что при $T=\text{const}$ убыль свободной энергии выражает полную работу; при $T=\text{const}$ и $v=\text{const}$ — только полезную работу; а при $T=\text{const}$ и при отсутствии химической реакции, т. е. при $\delta A'=0$, — только работу расширения.

Свободная энергия F широко используется в термодинамических исследованиях, так как условия постоянства температуры и объема легко осуществимы на практике с большой степенью точности.

Проведя подобное же рассуждение, мы можем найти еще одну функцию состояния, изменение которой может выражать только полезную работу. На основании (59) записываем

$$\delta A' = TdS - dU - pdv$$

и интегрируем это выражение от первого состояния до второго, приняв, что температура и давление постоянны. После интегрирования имеем

$$A' = (TS_2 - TS_1) - (U_2 - U_1) - (pv_2 - pv_1)$$

или

$$A' = (U + pv_1 - TS_1) - (U_2 + pv_2 - TS_2),$$

обозначим выражение $U+pv-TS$ через Z:

$$Z = U + pv - TS \quad \text{или} \quad Z = H - TS. \tag{64}$$

Поскольку величины U, v, S представляют собой функции состояния, функция $Z = U + pv - TS$ тоже может быть использована как функция состояния, если изменения в системе протекают при постоянных p и T. Функция Z называется *термодинамическим потенциалом,* или *изобарно-изотермическим потенциалом,* или сокращенно *изобарным потенциалом.*

При $T=\text{const}$ и при $p=\text{const}$

$$A' = Z_1 - Z_2 = -\Delta Z, \tag{65}$$

т. е. полезная работа системы при постоянной температуре и при постоянном давлении равна убыли изобарного потенциала.

Чтобы найти уравнение, позволяющее рассчитывать изменения Z, дифференцируем (64) и подставляем в него dU из уравнения (59):

$$dZ = dU + pdv + vdp - TdS - SdT$$

и

$$dZ = TdS - pdv - \delta A' + pdv + vdp - TdS - SdT.$$

После упрощения получаем

$$dZ = -SdT + vdp - \delta A'. \qquad (66)$$

Изобарный потенциал с большим успехом используется при изучении термодинамики химических реакций, так как его изменение выражает полезную работу при соблюдении легко выполнимых условий T=const и p=const. Эти условия являются весьма распространенными в химической практике.

Функции состояния U, H, F, Z называются термодинамическими потенциалами. Уравнения (67)

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ dU = TdS - pdv - \delta A';\ dU = -\delta A' \\ \text{при} \\ S = \text{const} \quad \text{и} \quad v = \text{const}; \\ 2)\ dH = TdS + vdp - \delta A';\ dH = -\delta A' \\ \text{при} \\ S = \text{const} \quad \text{и} \quad p = \text{const}; \\ 3)\ dF = -SdT - pdv - \delta A';\ dF = -\delta A' \\ \text{при} \\ T = \text{const} \quad \text{и} \quad v = \text{const}; \\ 4)\ dZ = -SdT + vdp - \delta A';\ dZ = -\delta A' \\ \text{при} \\ T = \text{const} \quad \text{и} \quad p = \text{const}. \end{array}\right\} \qquad (67)$$

показывают, что при соблюдении постоянства соответствующих параметров убыль термодинамических потенциалов равна полезной работе химической реакции. При реакциях, идущих самопроизвольно, работа положительна, и происходит уменьше-

ние значения U, H, F, Z. Иными словами, эти функции при соблюдении условий (67) стремятся к минимуму, отвечающему состоянию равновесия; когда это состояние достигнуто, соответствующая выбранным условиям функция может только либо оставаться постоянной, либо увеличиваться за счет энергии внешней среды. Например, для функции F после того, как система достигла равновесия при постоянных T и v, имеем,

$$\text{если } dU=0, \text{ то } \delta A'=0 \text{ и, если } dU>0, \text{ то } \delta A'<0. \qquad (68)$$

Подобные же строки можно записать и для остальных трех функций. Строка (68) показывает, что при соблюдении постоянства соответствующих независимых переменных после достижения химического равновесия в системе возможны лишь такие изменения, при которых химическая работа либо равна нулю, т. е. имеет место переход в другое состояние, равновесное с первым, либо отрицательна, т. е. внешние силы совершают работу над системой, переводя ее в термодинамически менее устойчивое состояние.

В связи с изложенным уместно напомнить, что при отсутствии химической работы возможна лишь работа расширения. С работой расширения связаны изменения только двух термодинамических потенциалов

$dU=-pdv$ при $S=\text{const}$ и $dF=-pdv$ при $T=\text{const}$.

Равенства (67) описывают также уже известные нам соотношения, а именно при отсутствии как химической работы, так и работы расширения dU и dH выражают количество теплоты, полученной системой, при условии, что в первом случае $v=\text{const}$, а во втором случае $p=\text{const}$. Эти соотношения рассмотрены в § 4.

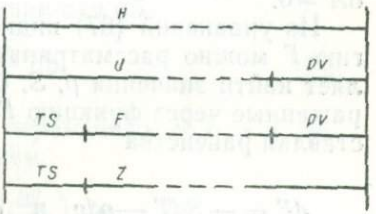


Рис. 13. Формы энергии, из которых складывается энтальпия

Уравнения (67) позволяют рассчитывать максимальную работу равновесных переходов из одного состояния в другое. Для реальных необратимых процессов совершенная работа оказывается меньше, чем найденная по уравнениям (67).

Соотношение между термодинамическими потенциалами можно представить в виде схемы (рис. 13), изображающей графически зависимости, найденные в формулах (16), (61), (64). График показывает, на какие слагаемые можно разбить энтальпию системы, т. е. полное количество энергии,

содержащееся в системе. Поскольку абсолютное значение энтальпии определить нельзя, отрезок, выражающий значение H, дан с разрывом. Такой же разрыв имеется и на других отрезках, абсолютную величину которых определить невозможно.

График справедлив для определенного состояния системы и определенных условий ее существования. При изменении условий или при изменениях внутри системы величины отрезков тоже изменяются.

§ 15. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой и (или) посредством частных производных (разных порядков) которой по соответствующим переменным могут быть явно выражены термодинамические свойства системы.

Наиболее широко применяемыми характеристическими функциями являются U, H, F, Z, S; характеристическими функциями являются также p, T, v. Через каждую из них можно выразить термодинамические свойства системы. Для этого необходимо правильно выбрать независимые переменные, определяющие значение выбранных функций.

Рассмотрим несколько примеров для случаев, когда в системе не происходит химических превращений, и поэтому $\delta A' = 0$.

Из уравнений (67) видно, что, например, свободную энергию F можно рассматривать как функцию T и v, это позволяет найти значения p, S, U, H, Z, C_v и другие свойства, выраженные через функцию F и ее производные по v и T. Сопоставляя равенства

$$dF = -SdT - pdv \quad \text{и} \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T dv,$$

можно записать

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T. \tag{69}$$

На основании (61), (16), (64) имеем

$$U = F + TS, \; H = U + pv, \; Z = H - TS.$$

Откуда

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v;\quad H = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v - v\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T;$$
$$Z = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v - v\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = F - v\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T. \tag{70}$$

Используя вторые производные, можно найти выражение для C_v.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v;\quad C_v = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v -$$
$$-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v. \tag{71}$$

Выше приведены простейшие преобразования. Выражения для многих свойств значительно сложнее.

Если выбрать в качестве характеристической функции U, H или Z, то выражения для всех остальных термодинамических параметров находятся совершенно так же, как и в разобранном примере.

В качестве второго примера рассмотрим выражения, полученные через энтропию. Дифференциал энтропии входит в уравнения 1) и 2) выражения (67). Поэтому выбор независимых переменных определяется тем, какое из этих уравнений мы возьмем в качестве исходного. Выбираем уравнение 2) $dH = TdS + vdp$ и находим выражение для dS:

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{v}{T}dp. \tag{72}$$

Выбираем в качестве независимых переменных H и p и, сопоставляя уравнение (72) с уравнением

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H dp,$$

получаем

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \quad \text{и} \quad \frac{v}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H,$$

откуда

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} \quad \text{и} \quad v = -T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}. \tag{73}$$

Затем выписываем остальные функции состояния

$$U = H - pv;\ F = U - TS;\ Z = H - TS$$

и, подставляя (73), получаем

$$\left.\begin{aligned} U &= H + p\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p};\quad F = H + p\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p} - \frac{S}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p};\\ Z &= H - \frac{S}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}. \end{aligned}\right\} \qquad (74)$$

Все вышеприведенные зависимости, найденные с помощью характеристических функций, представляют собой лишь теоретические результаты. Для их практического использования в каждом конкретном случае необходимо найти зависимость рассматриваемой характеристической функции от выбранных независимых переменных в явной форме. Если такая зависимость получена, а это удается сделать далеко не в каждом случае, то расчет можно довести до числовых результатов.

Кроме вычисления термодинамических свойств системы характеристические функции позволяют находить различные зависимости между этими свойствами. Рассмотрим два примера. Воспользуемся соотношением, известным из математики. Если в равенстве

$$dZ = Adx + Bdy$$

dZ есть полный дифференциал, то имеет место равенство

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y.$$

Если записать это же равенство, например, применительно к уравнениям 1) и 3) из (67), то при условии, что в системе не протекает никаких химических превращений, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \qquad (75)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \qquad (76)$$

Выше было отмечено, что не существует прибора, который позволял бы поддерживать в системе постоянную энтропию, подобно тому, как термостат поддерживает постоянную температуру. Однако уравнение (75) позволяет найти зависимость между температурой и объемом при постоянной энтропии, если известна зависимость между давлением и энтропией при постоянном объеме. Вторую зависимость, например, в случае газов можно измерять очень точно, и таким образом мы получаем возможность определить первую зависимость.

Особенно большое значение имеет уравнение (76). Оно используется при изучении фазовых переходов. Если известна теплота фазового перехода λ и изменение объема вещества, например при плавлении кристаллов, при испарении жидкости, то мы можем с достаточной степенью точности рассчитать правую часть уравнения (76). Для этого частную производную левой части заменяют отношением конечных приращений $\frac{\Delta S}{\Delta v}$

$$\frac{\Delta S}{\Delta v} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v;$$

подставляя $\Delta S = \frac{\lambda}{T}$ и $\Delta v = v_2 - v_1$, получаем уравнение

$$\frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \qquad (77)$$

где v_1 — объем исходной фазы, v_2 — объем конечной фазы. Это уравнение связывает температуру перехода, теплоту перехода, изменение объема и равновесное давление, при котором этот переход совершается. Уравнение (77) называется уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Оно было выведено до того, как стали известны характеристические функции. Подробнее это уравнение будет рассмотрено в § 17.

При изменении состояния системы значения ее характеристических функций тоже изменяются. Рассмотрим один из простейших примеров численного расчета таких изменений.

Допустим, что 1 *г* воды переходит в пар при постоянной температуре 373° К и при постоянном давлении 1 *атм*.

Требуется рассчитать численные значения ΔU, ΔH, ΔF, ΔZ, Δv, ΔS. $\Delta H = 539$ *кал/г*, т. е. ΔH равно полной теплоте испарения.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{539}{373} = 1{,}45 \text{ э. е.}$$

Рассчитывая $\Delta v = v_2 - v_1$, объемом жидкой воды v_1 пренебрегаем как величиной очень малой по сравнению с объемом пара

$$\Delta v = v_2 = \frac{nRT}{p} = \frac{1}{18} \cdot \frac{0{,}082 \cdot 373}{1} = 1{,}7 \text{ л/г},$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta v = 539 - \frac{1 \cdot 1{,}7}{0{,}041} = 539 - 41{,}5 = 497{,}5 \text{ кал/г},$$

0,041 — число *л·атм*, отвечающих одной калории

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 497{,}5 - 539 = -41{,}5 \text{ кал/г},$$

или

$-41{,}5$ *кал/г* (из выражения для ΔU).

Действительно, объем системы увеличивается, и совершается положительная работа. Следовательно, изохорный потенциал F убывает. При T=const и при отсутствии химической реакции $-\Delta F$ есть работа расширения $p\Delta v$.

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S = 539 - 539 = 0.$$

Этот результат можно было найти и без расчета, так как при постоянных температуре и давлении $-\Delta Z$ — это работа химической реакции, а при испарении воды никаких химических изменений не происходит.

§ 16. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Из уравнений (64), (65) и (67) можно найти зависимость между работой и тепловым эффектом химической реакции. Рассмотрим систему, в которой протекает химическая реакция при постоянной температуре. В первом состоянии ей отвечают Z_1, H_1 и S_1, а во втором состоянии Z_2, H_2 и S_2. Для сопоставления изменения термодинамических потенциалов Z и H находим разность

$$\begin{array}{r} Z_1 = H_1 - TS_1 \\ - \quad Z_2 = H_2 - TS_2 \\ \hline Z_1 - Z_2 = (H_1 - H_2) - T(S_1 - S_2) \end{array}$$

$$Z_1 - Z_2 = (H_1 - H_2) + T\left(\frac{\partial Z_1}{\partial T} - \frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_p$$

$$A' = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p \qquad (78)$$

Уравнение (78) называется уравнением Гиббса—Гельмгольца. Оно позволяет сопоставить максимальную работу химической реакции A', протекающей идеально равновесно, и количество теплоты, выделяющейся при той же реакции,—ΔH, когда эта реакция идет полностью необратимо, не совершая никакой работы. Уравнение (78) показывает, что эти величины не равны одна другой. Их разность равна произведению производной полезной работы по температуре на температуру, при которой идет реакция. Указанная производная может быть как положительной, так и отрицательной. Иногда ее абсолютная величина очень мала.

Таким образом, возможны два случая: первый, когда $-\Delta H > A'$. Это значит, что в работу, совершаемую при равновесном течении реакции, переходит только часть того количества энергии, которое выделяется в виде теплоты при том же превращении, но протекающем полностью необратимо. Та часть энергии, которая не использована для работы, выделяется в виде теплоты одновременно с равновесным течением реакции, и температура системы повышается.

Второй случай, когда $-\Delta H < A'$. Такое неравенство говорит о том, что при равновесном течении реакции совершаемая максимальная работа больше, чем количество теплоты, которое выделяется при полностью необратимом течении реакции. Иными словами, система использует еще дополнительное количество внутренней энергии, что приводит к понижению температуры системы, если реакционная смесь изолирована. Если же система находится в термостате, то постоянство температуры реакционной смеси поддерживается за счет энергии термостата, и таким образом часть работы, выполняемой системой, совершается за счет энергии окружающей среды. Это возможно, так как система изменяется.

В принципе можно ожидать, что найдется реакция, температурный коэффициент работы которой будет равен нулю $\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p = 0$. В этом случае $A' = -\Delta H$ и при равновесном проведении реакции система не будет ни нагреваться, ни охлаждаться.

§ 17. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Каждое вещество в зависимости от условий — температуры и давления — может находиться в различных агрегатных состояниях — газообразном, жидком и кристаллическом, при-

чем возможны различные кристаллические модификации. Каждое состояние, отличающееся от других, представляет особую фазу. Мольные объемы* вещества во всех фазах различны. Если соблюдается постоянство давления, то устойчивому состоянию каждой фазы отвечает определенный интервал температуры, причем фазе, устойчивой при более высокой температуре, как правило, отвечает больший мольный объем. Поэтому переходы вещества из одного состояния в другое при повышении температуры сопровождаются скачкообразными увеличениями объема системы.

Допустим, что вещество, находящееся в замкнутом пространстве, объем которого поддерживается постоянным, образует две фазы, находящиеся в равновесии между собой. Такие сочетания, как жидкость и насыщенный пар или кристаллы и насыщенный пар, могут существовать при различных температурах. Жидкость и кристаллы находятся в равновесии тоже при различных температурах. Но всегда нужно определенное сочетание значений T и p для равновесного превращения. Если нагревать подобные системы, то давление внутри постоянного объема начинает повышаться. При наличии пара это объясняется тем, что давление насыщенных паров при повышении температуры увеличивается. В случае полностью конденсированных систем жидкость — жидкость, жидкость — кристаллы, кристаллы — кристаллы повышение давления является следствием стремления одной из фаз перейти в другую и тем самым увеличить объем системы.

Поскольку объем сосуда остается постоянным, переход более плотной фазы в менее плотную совершиться не может, и по мере повышения температуры в сосуде развивается все большее давление.

Зависимость между температурой и давлением в подобных двухфазных системах, находящихся при постоянном объеме, может быть рассчитана на основании уравнения Клапейрона—Клаузиуса (77), если известны теплота перехода вещества из одного состояния в другое, температура, при которой этот переход совершается, и мольные объемы исходной и конечной фаз.

Необходимо подчеркнуть, что по мере изменения температуры изменяются и теплота перехода, и мольные объемы, а потому значение выражения $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ тоже зависит от температуры. Однако при рассмотрении небольших температур-

* То есть объем, занимаемый одним молем вещества.

ных интервалов этим непостоянством можно пренебречь и заменить $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ отношением конечных приращений $\frac{\Delta p}{\Delta T}$, тогда уравнение Клапейрона—Клаузиуса принимает вид

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \qquad (77а)$$

Это уравнение может быть использовано для числовых расчетов. Рассчитаем, например, скольким атмосферам равно давление, развиваемое водой, при ее переходе в лед в замкнутом сосуде. Вода, как известно, является исключением; лед занимает больший объем, чем то же количество воды. В качестве исходной системы берем воду при температуре $T=273°$ К и рассчитываем величину Δp при $\Delta T=-1°$. Для одного грамма воды имеем: теплота замерзания $\lambda=-80$ *кал/г*, объем 1 *г* воды $v_1=1$ *см*^{3}*/г*, объем 1 *г* льда $v_2=1{,}1$ *см*^{3}*/г*. На основании (77а) получаем

$$\Delta p = \frac{\Delta T\lambda}{T(v_2 - v_1)} = \frac{(-1)\cdot(-80)}{273\,(1{,}1-1)}\ \frac{\text{град}\cdot\text{кал}\cdot\text{г}}{\text{град}\cdot\text{г}\cdot\text{см}^3}.$$

Для того чтобы размерность Δp была выражена в атмосферах, необходимо перейти к таким размерностям величин, входящих в правую часть уравнения, чтобы в числителе появились атмосферы. В данном случае можно, не прибегая к справочнику, воспользоваться известными значениями газовой постоянной, выраженной в различных единицах

$$R = 2\,\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}};\quad R = 0{,}082\,\frac{\text{л}\cdot\text{атм}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$$

и

$$R = 82\,\frac{\text{см}^3\cdot\text{атм}}{\text{моль}\cdot\text{град}},$$

откуда

$$1\ \text{кал} = 41\ \text{см}^3\cdot\text{атм}.$$

Подставляя найденный переходный множитель, получаем

$$\Delta p = \frac{(-1)\cdot(-80)\cdot 41}{273\cdot(1{,}1-1)}\ \frac{\text{град}\cdot\text{атм}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}}{\text{град}\cdot\text{г}\cdot\text{см}^3} = 120\ \text{атм}.$$

Таким образом, при охлаждении воды в замкнутом сосуде от 0 до —1° в этом сосуде развивается давление 120 *атм*. Поскольку величины, использованные при расчете, меняются с температурой незначительно, мы можем без большой

ошибки принять, что охлаждение до —10° дает около 1200 *атм*.

В случае равновесных систем пар—жидкость и пар—кристаллы в уравнение (77) можно внести упрощения, позволяющие его проинтегрировать, и таким образом найти зависимость между давлением и температурой для более широкого интервала температур. Этот интервал, конечно, тоже ограничен пределами, за границами которых внесенные упрощения приводят к слишком большим ошибкам.

Упрощения состоят в том, что во-первых, пренебрегаем объемом жидкости или кристаллов по сравнению с объемом пара. В случае жидкости это допустимо лишь при температурах значительно ниже критических, когда жидкость, переходя в пар, увеличивает свой объем в тысячу и более раз. Объем кристаллов всегда гораздо меньше объема равновесного с ними пара. Во-вторых, полагаем, что насыщенный пар, равновесный с кристаллами или жидкостью, подчиняется уравнению Клапейрона—Менделеева. Это допущение тоже не вносит большой ошибки, если давление насыщенного пара невелико. В-третьих, считаем, что теплота возгонки или испарения не зависит от температуры. Последнее допущение приемлемо, если рассматриваются небольшие интервалы температуры.

Внося перечисленные упрощения и заменяя $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ на $\frac{dp}{dT}$, поскольку мы ограничиваемся только случаями, когда объем всей системы $v = \text{const}$, получаем, например, для перехода жидкости в пар, при обозначениях v_1 — объем жидкости, v_2 — объем пара, λ — теплота кипения и T — температура перехода

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv_2}; \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{TRT}; \quad \frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2}\,dT,$$

и после интегрирования от первого состояния до второго получаем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \tag{79}$$

Это уравнение позволяет рассчитывать теплоту испарения, если измерены давления насыщенного пара при двух температурах. Интервал между температурами не должен быть слишком большим. Обычно берутся температуры, отличающиеся на 5—20°.

В качестве примера рассчитаем теплоту испарения озона, если давление его пара при 104,2° К $p_1 = 4{,}8$ *мм рт. ст.* и при 120° К $p_2 = 33{,}8$ *мм рт. ст.*

Принимаем, что теплота испарения не зависит от температуры, и подставляем данные задачи в уравнение (79).

$$2{,}3 \lg \frac{33{,}8}{4{,}8} = \frac{\lambda}{1{,}987}\left(\frac{1}{104{,}2} - \frac{1}{120}\right),$$

откуда $\lambda = 3060$ *кал/моль*.

Для получения удовлетворительных результатов при таком расчете исходные данные должны быть достаточно точными. Если точность измерения давления насыщенного пара не очень велика, то все же можно получить достаточно удовлетворительное значение теплоты испарения, если провести 10—12 или больше измерений при различных температурах и затем усреднить опытные данные. Усреднение производится графически.

Расчет основан на том, что неопределенный интеграл уравнения (77) имеет вид

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C' \quad \text{или} \quad \lg p = -\frac{\lambda}{2{,}3R} \cdot \frac{1}{T} + C, \quad (80)$$

где C' и C — константы интегрирования. Уравнение (80) представляет собой уравнение прямой. Если рассматривать $\lg p$ как функцию $\frac{1}{T}$ и откладывать по оси абсцисс значения $\frac{1}{T}$, а по оси ординат — отвечающие им значения $\lg p$, то получим прямую (рис. 14). Коэффициент при $\frac{1}{T}$ равен тангенсу угла наклона прямой α. Чертеж на рис. 14 обычно выполняется на миллиметровой бумаге. Построив произвольный прямоугольный треугольник с катетами a и b, определяют их длину по клеткам, разумеется с учетом масштаба, и находят $\operatorname{tg} \alpha$. Следует учесть, что угол α отрицательный, а потому и катет b тоже отрицательный. Таким образом, имеем

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{b}{a}; \quad -\frac{b}{a} = -\frac{\lambda}{2{,}3R}; \quad \lambda = 2{,}3R\frac{b}{a}, \quad (81)$$

где b — абсолютная величина вертикального катета.

Ниже приведен пример обработки опытных данных, полученных для озона.

Таблица 1

Расчет теплоты испарения озона

Опытные данные		Обработка	
T°K	p мм рт. ст.	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	lg p
104,2	4,8	9,596	0,6812
120,0	33,8	8,333	1,5289
136,0	146,6	7,353	2,1661
147,8	334	6,761	2,5237
158,4	611,8	6,313	2,7866
164,7	840,8	6,071	2,9247

Взяв на графике произвольную точку A, строим прямоугольный треугольник и находим

$$a = 2{,}69\cdot 10^{-3}$$

$$b = 1{,}7$$

$$\lambda = 2{,}3\cdot 1{,}987\cdot \frac{b}{a} = 4{,}575\cdot \frac{1{,}7}{2{,}69\cdot 10^{-3}} = 2900 \text{ кал/моль}$$

Примечание. Прямая проводится на глаз так, чтобы по обе ее стороны оказалось примерно одинаковое количество точек, не укладывающихся на прямую. График рис. 14 показывает, что найденная усредненная прямая позволяет получить более надежное значение теплоты испарения, чем расчет по двум соседним точкам, так как прямые, проведен-

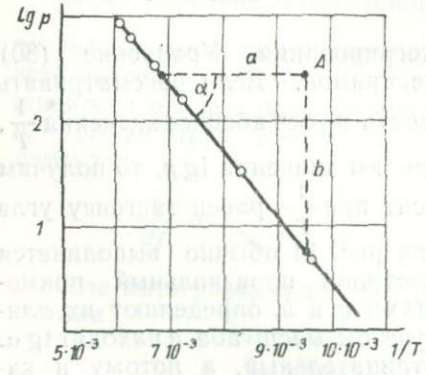


Рис. 14. Пример графического расчета теплоты испарения по ряду значений T и p насыщенного пара

ные через различные пары соседних точек, могут дать углы α, значительно отличающиеся от усредненного угла α.

Если величина λ известна, то по уравнениям (78) и (79) можно рассчитать, например, давление пара при заданной температуре, если дано давление при другой температуре.

Уравнение Клапейрона—Клаузиуса широко используется при изучении переходов веществ из одного агрегатного состояния в другое.

ГЛАВА III

РАСТВОРЫ

§ 18. РАСТВОРЫ

Раствором называется однородная система, состоящая из нескольких индивидуальных веществ. Индивидуальные вещества — это вещества, состоящие из одинаковых молекул. Раствор может быть газообразным, — смесь нескольких газов, жидким — например — водный раствор соли, сахара, и твердым — когда, например, в узлах кристаллической решетки атомы двух металлов расположены в хаотическом беспорядке.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Понятия растворитель и растворенное вещество являются условными и используются в термодинамике лишь для удобства изложения. Растворителем обычно называется тот компонент, который входит в раствор в наибольшем количестве. Растворителем также принято называть компонент, который в свободном состоянии представляет собой жидкость, если все остальные компоненты в свободном состоянии являются газами или твердыми телами.

Мы будем рассматривать в основном двухкомпонентные растворы, обозначая все величины, относящиеся к растворителю, индексом 1, а к растворенному веществу — индексом 2. Закономерности, найденные для двухкомпонентного раствора, могут быть перенесены на растворы более сложные.

Составы растворов могут быть выражены различным образом. Обычно используются следующие выражения концентраций.

Мольная доля x — дробь, показывающая, какую часть от общего числа молей, образующих систему, составляет число молей рассматриваемого компонента

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots},$$

где n_1, n_2, ... — числа молей каждого из компонентов, а i — один из индексов 1, 2, 3 ... Очевидно, что сумма мольных долей всех компонентов равна единице.

$$x_1 + x_2 + x_3 + \ldots = 1.$$

Мольность c — число молей рассматриваемого компонента в одном литре раствора.

Нормальность N — число грамм-эквивалентов компонента в одном литре раствора.

Моляльность m — число молей рассматриваемого компонента в одном килограмме растворителя.

Весовые проценты % — число граммов рассматриваемого вещества в ста граммах раствора.

Объемные проценты, объемн.% — число миллилитров вещества в ста миллилитрах раствора. Этим способом выражения концентрации можно пользоваться лишь в том случае, если допустимо пренебречь возможным сжатием системы при образовании раствора.

Способ выражения состава раствора обычно выбирается так, чтобы максимально упростить как преобразования при выводах, так и формулировку окончательного результата.

Компоненты раствора называются неограниченно взаимно растворимыми, если они образуют растворы всех составов от чистого первого компонента до чистого второго компонента, например, растворы воды и спирта.

Компоненты раствора называются ограниченно взаимно растворимыми, если некоторую область концентраций осуществить невозможно. Так, при температуре 20° С могут существовать растворы фенола в воде от 0 до 7,2% и от 72 до 100% фенола. Или, например, содержание поваренной соли в водном растворе при той же температуре не может превышать 26,4%.

Растворы с максимальной возможной концентрацией рассматриваемого вещества называются *насыщенными* относительно этого вещества.

Концентрация насыщенного раствора какого-либо вещества называется *растворимостью* этого вещества.

§ 19. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Общее состояние всего раствора в целом может быть охарактеризовано такими же параметрами состояния, как и состояние индивидуального вещества. Факторы интенсивности p, T и т. д. должны быть постоянными во всем объеме раствора. Факторы экстенсивности — v, S и т. д. в случае смеси идеальных газов складываются из величин объемов, энтропий и т. д., вносимых в смесь отдельными ее компонентами. Но каждый из экстенсивных факторов реального раствора ни коем случае не будет обязательно равен сумме соответствующих факторов отдельных компонентов, находящихся в чистом виде при той же температуре и том же давлении. Условия существования каждого компонента изменяются при его переходе из чистого состояния в раствор, и это приводит к отклонениям от аддитивности v, S и т. д. Молекулы компонентов раствора могут оказаться связанными сильнее или слабее, чем в чистом веществе. В первом случае освобождается некоторое количество энергии и раствор образуется с выделением теплоты. Во втором случае ослабление связей между молекулами сопряжено с поглощением энергии и образование раствора сопровождается поглощением теплоты. Таким образом, v, S, H и т. д. раствора являются сложными функциями количеств образующих его компонентов.

В качестве примера рассмотрим несколько подробнее объем раствора. Помимо количеств входящих в раствор компонентов объем зависит от температуры и давления, при которых находится система. Если температура и давление постоянны, то изменение объема раствора определяется изменением количеств каждого из компонентов раствора. При наличии двух компонентов можно записать

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial v}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} dn_2, \qquad (82)$$

где n_1 и n_2 — числа молей каждого из компонентов раствора. Чтобы уяснить себе смысл частных производных уравнения (82), допустим, что изменяется только n_1, тогда

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1. \qquad (83)$$

Уравнение (83) показывает, что $\left(\frac{dv}{dn_1}\right)_{T,p,n_2}$ представляет собой изменение объема всего раствора, когда к раствору добавлен один моль первого компонента. Следует подчерк-

нуть, что это определение верно лишь при условии, что введение в раствор одного моля первого компонента не изменяет условий существования веществ, образующих раствор, а это значит, что не изменяются концентрации всех компонентов. Этого можно достичь, если объем раствора настолько велик, что введение одного моля первого компонента не изменяет практически ни одной концентрации. Или же к ограниченному количеству раствора добавляется очень небольшое количество первого компонента, и измеряется изменение объема раствора, а затем это изменение относится к одному молю.

Величина $\left(\frac{dv}{dn_1}\right)_{T,p,n_2}$ называется *парциальным мольным объемом* первого компонента в растворе. Как показывает опыт, эта величина может заметно отличаться от мольного объема компонента в чистом виде. В принципе даже возможно, что добавление небольшого количества какого-нибудь из компонентов вызовет не увеличение объема раствора, а, наоборот, сжатие. В этом случае парциальным объемом добавленного компонента оказывается величина отрицательная. Этот результат характеризует, конечно, не только данный компонент, но и условия, в которые он попадает, т. е. раствор именно данного состава. С изменением состава парциальные мольные объемы могут заметно изменяться.

От состава раствора зависят и его термодинамические потенциалы. В качестве примера рассмотрим изобарно изотермический потенциал Z; мы остановимся на потенциале Z, так как он является функцией независимых переменных p и T (67), т. е. именно тех параметров, которые обычно легче других поддаются регулированию.

Выражение для полного дифференциала изобарного потенциала раствора имеет вид

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1 + \\ + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} dn_2. \qquad (84)$$

Чтобы уяснить себе физический смысл частных производных по n_1 и n_2, и т. д., рассмотрим раствор, находящийся при постоянной температуре и постоянном давлении, и допустим, что система настолько велика, что добавление к ней очень небольшого количества n_1 молей первого компонента не изменяет практически ни концентрацию первого компонента, ни концентрацию второго компонента. Поэтому состояние

обоих компонентов останется без изменения, и единственным последствием добавки оказывается увеличение числа молей первого компонента и соответственно увеличение изобарного потенциала всего раствора

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} dn_1. \qquad (85)$$

Уравнение (85) показывает, что частная производная Z по n_1 представляет собой изобарный потенциал одного моля первого компонента, когда тот входит в состав данного раствора. Эта величина называется *химическим потенциалом* первого компонента и обозначается буквой μ с индексом 1.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}. \qquad (86)$$

Необходимо совершенно ясно представлять себе разницу между химическим потенциалом μ и изобарным потенциалом Z. Функция Z характеризует только чистое вещество, функция μ — вещество, входящее в состав однородной многокомпонентной системы и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонентов. Поэтому условия существования любого из веществ, составляющих систему, изменяются как с переменой концентрации самого рассматриваемого вещества, так и с изменением концентрации каждого из других компонентов, и это приводит к изменениям химических потенциалов всех входящих в раствор компонентов. Значения μ могут быть как больше, так и меньше Z.

Подставив значения μ из (86) в уравнение (84), получаем

$$dZ = -SdT + vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2,$$

а при постоянных T и p

$$dZ = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \qquad (84a)$$

В некоторых случаях для сохранения единообразия терминологии говорится о химическом потенциале μ чистого вещества, например, при сопоставлении свойств воды в паре и в растворе. Но говорить о функции Z применительно к компоненту раствора совершенно недопустимо.

В реальных системах форма зависимости химического потенциала отдельного вещества от его концентрации очень

сложна. Но если рассматривать смесь газов, находящуюся под небольшим давлением, то можно с достаточно хорошим приближением считать, что все газы ведут себя как идеальные, и взаимодействие между ними настолько незначительно, что химические потенциалы компонентов смеси равны изобарным потенциалам этих же газов в чистом виде. Для изучения свойств подобной смеси необходимо установить форму функции Z идеального газа, выраженной через независимые переменные p и T.

Согласно уравнениям (64), (22) и (42б)

$$Z = H - TS;\ H = H_0 + \int_0^T C_p dT;\ S = S_0 + \int \frac{C_v}{T} dT + \int \frac{pdv}{T}.$$

Чтобы ввести в (42б) независимое переменное p вместо v, делаем подстановку $C_v = C_p - R$ и $v = \frac{RT}{p}$ и интегрируем

$$S = S_0 + \int \frac{C_p}{T} dT - R \ln T + R \ln RT - R \ln p \quad (42в)$$

и затем подставляем (22) и (42в) в (64)

$$Z = H_0 + \int_0^T C_p dT - TS_0 - T \int \frac{C_p}{T} dT +$$

$$+ RT \ln T - RT \ln R - RT \ln T + RT \ln p,$$

и после упрощения получаем

$$Z = H_0 + \int_0^T C_p dT - TS_0 - T \int \frac{C_p}{T} dT - RT \ln R + RT \ln p. \quad (87)$$

В правой части уравнения (87) все члены, кроме последнего, представляют собой либо постоянные величины, либо функции только одной температуры. Поэтому сумму всех этих членов можно рассматривать как некоторую функцию температуры. Эта функция обозначается через $Z°$, и, таким образом, уравнение (87) можно записать в виде

$$Z = Z° + RT \ln p, \quad (88)$$

где $Z°$ при постоянной температуре — величина постоянная.

В случае смеси газов, подчиняющихся законам идеальных газов, мы можем выразить химический потенциал каждого

газа подобной же формулой, например, для первого компонента

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1, \tag{89}$$

где p_1 есть парциальное давление первого компонента в газовой смеси. Поэтому изобарный потенциал Z всей смеси газов при постоянной температуре равняется сумме произведений μ на n

$$Z = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2, \tag{90}$$

или после подстановки μ из уравнения (89)

$$Z = \mu_1^0 n_1 + n_1 RT \ln p_1 + \mu_2^0 n_2 + n_2 RT \ln p_2. \tag{91}$$

Химические потенциалы были введены Гиббсом (1873—1878). Они являются весьма мощным орудием при термодинамических исследованиях. Весь последующий материал этой книги в большей своей части построен на использовании химических потенциалов.

Если повторить вышеприведенный вывод, начиная с формулы (84), применительно к термодинамическим потенциалам U, H и F, то мы также придем к химическим потенциалам компонентов смеси, например,

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,v,n_2}; \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{S,p,n_2}; \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{v,T,n_2}. \tag{92}$$

Однако первые два равенства имеют лишь теоретическое значение, так как они требуют постоянства энтропии. Третье равенство имеет большую практическую ценность. Им пользуются при изучении систем, находящихся при постоянном объеме и постоянной температуре.

На основании уравнения (90) записываем дифференциал Z при T=const и p=const (p — общее давление смеси газов).

Вычитая из полного выражения дифференциала Z уравнение (84а), получаем

$$\begin{array}{rl} dZ = & \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \\ dZ = & \mu_1 dn_1 \qquad\quad + \mu_2 dn_2 \\ \hline 0 = & \qquad n_1 d\mu_1 \qquad + \quad n_2 d\mu_2 \end{array} \tag{84б}$$

Разделив уравнение (84б) на n_1+n_2, получаем уравнение Гиббса—Дюгема

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0, \tag{84в}$$

которое часто используется при термодинамических исследованиях многокомпонентных систем.

В случае смеси газов уравнению Гиббса—Дюгема можно придать и другой вид. Если продифференцировать (89) при T=const, получаем

$$d\mu = d(\mu^\circ + RT \ln p) = RTd \ln p, \tag{89а}$$

подставляя (89а) в (84в), получаем

$$RTx_1 d \ln p_1 + RTx_2 d \ln p_2 = 0 \tag{84г}$$

или после сокращения на RT

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0 \tag{84д}$$

и после подстановки $d \ln p = \frac{dp}{p}$

$$\frac{x_1}{p_1} dp_1 + \frac{x_2}{p_2} dp_2 = 0. \tag{84е}$$

§ 20. ЗАКОН РАУЛЯ. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В данном параграфе будут рассмотрены только жидкие двухкомпонентные растворы, состоящие из жидкого растворителя и нелетучего растворенного вещества. Как уже было отмечено выше, условия существования веществ в чистом виде и в растворе неодинаковы и зависят от состава раствора. В частности, это отражается на давлении насыщенного пара, равновесного с жидкостью.

Раулем (1886) было установлено, что в случае разбавленных растворов нелетучего вещества в летучем растворителе давление пара растворителя пропорционально его мольной доле в растворе

$$p_1 = x_1 p_1^0, \tag{93}$$

где p_1° — давление насыщенного пара растворителя над чистым жидким растворителем, p_1 — давление пара растворителя над раствором, а x_1 — мольная доля растворителя.

Чтобы связать давление насыщенного пара растворителя с содержанием растворенного вещества, заменяем x_1 в (93) на $1-x_2$ и после преобразования получаем

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2. \tag{93а}$$

Выражение $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ называется *депрессией,* или *относительным понижением давления пара над раствором.* Депрессия представляет собой дробь, которая показывает, какая часть давления насыщенного пара над чистым растворителем теряется при образовании раствора.

Формула Рауля выражает закономерность, согласно которой в разбавленных растворах условия существования молекул растворителя практически остаются теми же, что и в чистом растворителе, так как только при этом давление пара растворителя может быть пропорциональным его мольной доле в растворе.

При переходе к растворам с большими концентрациями формула Рауля перестает быть верной, за исключением случаев, когда компонентами раствора являются вещества с одинаковыми химическими свойствами, например, оптические изомеры или вещества, отличающиеся по изотопному составу. Такие растворы подчиняются закону Рауля при любых концентрациях от $x_1=0$ до $x_1=1$. Они называются *идеальными растворами.*

Поскольку раствор и насыщенный пар находятся в равновесии, химические потенциалы растворителя в растворе и в насыщенном паре одинаковы

$$\mu_{1\text{жидк}} = \mu_{1\text{пар}} = \mu^0_{1\text{пар}} + RT \ln p_1.$$

Чтобы выразить $\mu_{1\text{жидк}}$ через концентрацию, используем формулу Рауля (93)

$$\mu_{1\text{жидк}} = \mu^0_{1\text{пар}} + RT \ln p_1^0 + RT \ln x_1.$$

Обозначая сумму $\mu^0_{1\text{пар}} + RT \ln p_1^\circ$ через $\mu^0_{1\text{жидк}}$, получаем $\mu_{1\text{жидк}} = \mu^0_{1\text{жидк}} + RT \ln x_1$. Индексы «пар» и «жидк» обычно опускаются. Химические потенциалы нелетучих компонентов выражаются по аналогии так же, например, $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2$. Подставляя значения μ_1 и μ_2 компонентов жидкого раствора в (84в), получаем для идеального жидкого раствора

$$x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0. \qquad (94)$$

Хотя реальные растворы и не подчиняются строго закону Рауля, но формула (93) оказывается часто пригодной для приближенных расчетов и в области не очень малых концентраций.

График рис. 15 показывает, как зависит от температуры давление насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем.

Следует обратить внимание на то, что согласно закону Рауля отношение отрезков p_1 и p_1° для данного раствора остается постоянным при всех температурах. Поэтому разность между давлениями $p_1^\circ - p_1$ по мере повышения температуры постепенно увеличивается.

Пользуясь графиком (рис. 15), можно найти температуру кипения и температуру замерзания раствора. В первом случае надо продолжить график до температуры T_k, при которой давление насыщенного пара над раствором p_1 оказывается равным внешнему давлению $p_{вн}$ и, следовательно, раствор может закипеть. Отрезок ΔT_k, представляющий собой разность между температурами кипения раствора T_k и чистого растворителя T_k^0,

$$\Delta T_к = T_к - T_к^0$$

называется *повышением температуры кипения раствора.*

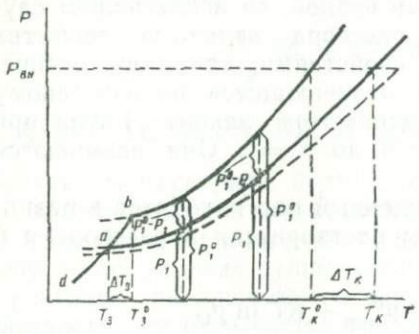


Рис. 15. Графическое определение температуры кипения T_k и температуры замерзания $T_з$ раствора

Замерзание разбавленных растворов начинается с выделения кристаллов одного растворителя. Самопроизвольный переход растворителя из жидкого состояния в твердое возможен только для тех температур, при которых химический потенциал растворителя в растворе больше химического потенциала растворителя в кристаллическом состоянии; т. е. когда кристаллизация может сопровождаться положительной работой. В этом случае, аналогично уравнению (65) для индивидуального вещества, мы можем записать

$$A = \underset{\text{в растворе}}{\mu_1} - \underset{\text{в кристаллах}}{\mu_1} > 0. \qquad (95)$$

Для вычисления работы A мы можем применить очень распространенный в термодинамике прием: химические потенциалы конденсированных фаз заменить равными им химическими потенциалами насыщенных паров, равновесных с этими фазами, т. е.

$$A = \underset{\text{пар над раствором}}{\mu_1} - \underset{\text{пар над кристаллом}}{\mu_1}. \qquad (96)$$

Если давление паров не превышает 1 атмосферы, они практически подчиняются законам идеальных газов, и мы имеем право подставлять в формулу (96) равенство (89), после чего получаем

$$A = (\mu_1^\circ + RT \ln p_1) - (\mu_1^\circ + RT \ln p_{1\text{тв}}), \qquad (97)$$

где $p_{1\text{тв}}$ давление насыщенного пара над кристаллами растворителя.

Работа A положительна, когда $p_1 > p_{1\text{тв}}$, так как все остальные величины в обоих скобках одинаковы.

После преобразования уравнение (97) принимает вид

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_{1\text{тв}}}. \qquad (98)$$

Чтобы воспользоваться этим уравнением, на график рис. 15 наносится кривая давления пара над кристаллическим растворителем *db*. Точки ее пересечения с кривыми давления паров жидкого растворителя и раствора *b* и *a* отвечают температурам T_3° и T_3. Полученный график показывает, что чистый растворитель может самопроизвольно переходить в лед при температурах ниже T_3°, а растворитель, входящий в раствор, при температурах ниже T_3, поскольку при этом соблюдается условие (95). Если же раствор находится при температуре T_3, то из него могут выделяться кристаллы лишь при условии, что от раствора отводится теплота. При температурах выше T_3, наоборот, будет происходить самопроизвольный переход кристаллов в раствор, так как при этом $p_{1\text{тв}} > p_1$. Таким образом, температура, до которой необходимо охладить раствор, чтобы он мог начать замерзать, отвечает точке *a*. Разность $\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3$ называется *понижением температуры замерзания раствора.*

Следует подчеркнуть, что температуры T_k и T_3 являются лишь температурами начала кипения или замерзания раствора. Как только раствор начинает терять растворитель, уходящий в виде пара или выделяющийся в виде кристаллов, концентрация раствора увеличивается, и давлению пара нового раствора отвечает уже другая кривая, например, помеченная на рис. 15 пунктиром. Чем больше потеряно растворителя, тем ниже проходит новая кривая. Таким образом,

температура кипения раствора непрерывно повышается, а температура замерзания непрерывно понижается.

В случае идеальных растворов двух летучих компонентов каждый из них подчиняется закону Рауля при любом составе раствора. В реальных растворах зависимость парциальных давлений паров компонентов от концентрации довольно сложна. Она будет рассмотрена в главе VIII. Здесь мы только отметим, что летучий компонент, мольная доля которого в растворе невелика, например компонент 2, находится в совсем иных условиях, чем в чистом состоянии. Каждая его молекула окружена практически только молекулами компонента 1, и, следовательно, силы, которые необходимо преодолевать молекулам при испарении, иные, чем в чистом компоненте 2. В результате при малых концентрациях летучего компонента 2 давление пара этого компонента над раствором хотя и пропорционально мольной доле x_2, но коэффициент пропорциональности иной, чем в формуле Рауля.

§ 21. РАСТВОРЫ ГАЗОВ. ЗАКОН ГЕНРИ

Генри (1803) при изучении растворимости газов в жидкостях установил, что в случае малорастворимых газов растворимость газа в жидкости, выраженная в весовых единицах, прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью,

$$c = Kp, \tag{99}$$

где p — давление газа над жидкостью, K — константа, зависящая от температуры, и c — мольность или моляльность; в случае разбавленных растворов оба эти выражения концентрации практически равны одно другому.

К газам, мало растворимым в воде, относятся, например, азот и кислород. При давлении 1 *атм* и температуре 18° С в 1000 *г* воды растворяется азота $7{,}4 \cdot 10^{-4}$ моля, а кислорода $14{,}1 \cdot 10^{-4}$ моля. Труднорастворимыми газами являются также водород, гелий, аргон.

Следует отметить, что зависимость, найденная Генри, аналогична закону Рауля. В обоих случаях устанавливается пропорциональность между давлением вещества в газовой фазе и концентрацией этого вещества в растворе. Разница лишь в том, что Рауль рассматривает вещество, составляющее основную массу раствора, а Генри —вещество, составляющее очень малую долю массы раствора.

Газы, вступающие в химическое соединение с водой, растворяются в воде гораздо лучше. Например, при давлении

1 *атм* и при температуре 18° С в 1000 *г* воды растворяется сернистого ангидрида — 0,19 моля, хлористого водорода — 2 моля, аммиака 3,2 моля. Растворимость этих газов уже не подчиняется закону Генри.

Концентрация c в уравнении Генри (99) представляет собой отношение n/V, где n — число молей растворенного газа, а V—объем растворителя. По уравнению Клапейрона—Менделеева $n = \frac{pv}{RT}$. Подставляя выражения для c и затем для n в уравнение (99), получаем

$$\text{а) } \frac{n}{V} = Kp; \text{ б) } \frac{pv}{RT} \cdot \frac{1}{V} = Kp; \text{ в) } \frac{v}{V} = KRT. \qquad (100)$$

Отношение $\frac{v}{V}$ называется *коэффициентом растворимости* газов. Он выражает растворимость газа в объемных единицах, т. е. показывает, какой объем газа растворяется в единице объема растворителя. Согласно равенству (100) при постоянной температуре растворимость газа, выраженная в объемных единицах, не зависит от давления, под которым находится газ. Эту закономерность можно рассматривать как вторую формулировку закона Генри. Она, конечно, верна только в случае труднорастворимых газов.

Коэффициент растворимости газов зависит от температуры. С повышением температуры в большинстве случаев растворимость газов уменьшается.

Если жидкость соприкасается со смесью труднорастворимых газов, то согласно закону Генри — Дальтона растворимость каждого газа, входящего в смесь, определяется его парциальным давлением и его коэффициентом растворимости.

Растворимость газов в водных растворах солей изучал Сеченов. Он установил (1892), что в присутствии солей растворимость газов падает

$$\lg \frac{N_0}{N} = Kc,$$

где N_0 и N — растворимости газов в чистой воде и в солевом растворе, K — константа и c — концентрация соли в *моль/литр*. Эта зависимость была получена Сеченовым в связи с исследованием растворимости газов в крови.

§ 22. РАСТВОРЫ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРА

Выше уже было отмечено, что условием равновесия системы, составленной из индивидуального вещества в различных состояниях — твердом, жидком, газообразном, — является равенство изобарных потенциалов вещества в этих состояниях. Точно так же и вещество, входящее в раствор, находится в равновесии со своим паром или со своими кристаллами, если при переходе из раствора в пар или в кристаллы химический потенциал вещества не меняется.

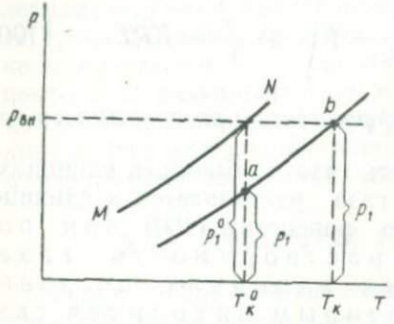


Рис. 16. График для расчета молекулярного повышения температуры кипения раствора

Эти равновесные переходы так же, как и в случае индивидуального вещества, связаны с изменением энтальпии и подчиняются уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Для разбавленных растворов можно принять, что ΔH перехода растворителя из раствора в кристаллы или в пар не зависит от концентрации раствора. Это допущение позволяет использовать уравнение Клапейрона — Клаузиуса в сочетании с уравнением Рауля для расчета зависимости температур начала кипения и начала замерзания раствора от его концентрации.

Зависимость давления пара чистого растворителя от температуры описывается на рис. 16 кривой MN, кривая давления пара над раствором лежит ниже. Возьмем определенный интеграл уравнения Клапейрона — Клаузиуса по отрезку нижней кривой от точки a, отвечающей температуре кипения чистого растворителя, до точки b, отвечающей температуре кипения раствора. В точке a давление пара растворителя равно p_1, в точке b оно равно p_1°, т. е. давлению пара чистого растворителя в точке его кипения. После подстановки этих давлений в уравнение (79) получаем

$$\ln \frac{p_1^\circ}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_к^\circ} - \frac{1}{T_к}\right) \text{ или } \ln \frac{p_1^\circ}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{\Delta T_к}{T_к^\circ T_к}\right), \quad (102)$$

где $T_к^\circ$ и $T_к$ — температуры кипения растворителя и раствора соответственно, а $\Delta T = T_к - T_к^\circ$. Поскольку раствор разбавленный, эти температуры очень близки и произведение $T_к^\circ T_к$ можно заменить на $(T_к^\circ)^2$. Согласно (93) $p_1/p_1^\circ = x_1$, а $x_1 = 1 - x_2$ (§ 15). После подстановки имеем

$$-\ln(1-x_2) = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{\Delta T_к}{(T_к^\circ)^2}\right). \qquad (103)$$

Для упрощения полученного выражения левую часть уравнения разлагаем в ряд по формуле

$$\ln(1-x) = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \ldots \qquad (104)$$

и, поскольку x_2 очень мало, отбрасываем все члены, начиная со второго

$$x_2 = \frac{\lambda}{R(T_к^\circ)^2} \cdot \Delta T_к. \qquad (105)$$

Но $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, а при малом n_2 $x_2 = \frac{n_2}{n_1}$,
откуда

$$\Delta T_к = \frac{R(T_к^\circ)^2}{n_1 \lambda} \cdot n_2. \qquad (106)$$

Уравнение (106) показывает, что увеличение температуры кипения раствора пропорционально числу молей растворенного вещества n_2, если число молей растворителя n_1 постоянно. В качестве стандартного количества растворителя в термодинамике принято 1000 *г*, так что во всех случаях

$$n_1 = \frac{1000}{M_1}, \qquad (107)$$

где M_1 — молекулярный вес взятого растворителя. Подставляя (107) в (106), получаем

$$\Delta T_к = \frac{R(T_к^\circ)^2 M_1}{1000\,\lambda} \cdot n_2 \quad \text{или} \quad \Delta T_к = E_к n_2, \qquad (108)$$

где

$$\frac{R(T_к^\circ)^2 M_1}{1000\,\lambda} = E_k. \qquad (108а)$$

E_k называется *мольным повышением температуры кипения*, т. е. повышением температуры кипения идеального раствора, состоящего из 1000 *г* растворителя и одного моля растворенного вещества. E_k можно вычислить, если известны температура кипения, теплота испарения и молекулярный вес растворителя. Например, в случае воды имеем

$$\lambda = 539 \cdot 18 \text{ кал/моль}, \quad M_1 = 18 \text{ г/моль}, \quad T_к^0 = 373^\circ K,$$

откуда

$$E_к = \frac{1{,}987 \frac{кал}{моль \cdot град} \cdot 373^2 \text{ град}^2 \cdot 18 \frac{г}{моль}}{1000 \text{ г} \cdot 539 \frac{кал}{г} \cdot 18 \frac{г}{моль}} = 0{,}52 \frac{град}{моль}.$$

Таким образом, повышение температуры кипения растворов любого вещества в данном растворителе определяется только числом молей вещества, растворенных в 1000 *г* растворителя.

При определении величины $E_к$ опытным путем необходимо работать с раствором, содержащим значительно меньше одного моля растворенного вещества на один килограмм растворителя, так как при $n_2 = 1$ закон Рауля уже неприменим к реальным растворам.

Зная $E_к$, можно по повышению температуры кипения достаточно разбавленного раствора определять молекулярный вес растворенного вещества. Действительно, имея навеску растворителя $m_1 г$ и растворив в ней $m_2 г$ изучаемого вещества, находим, что в 1000 *г* растворителя для получения такого же раствора надо растворить $m_2 \frac{1000}{m_1}$ *г* изучаемого вещества, и, следовательно,

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{m_1}. \tag{109}$$

Подставив (109) в (108), получаем

$$\Delta T_к = E_к \cdot \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{m_1}. \tag{110}$$

По этой формуле можно рассчитать молекулярный вес M_2 на основании измеренного значения $\Delta T_к$ и известных $E_к$, m_1, m_2.

Пример: 1% раствор тростникового сахара в воде кипит при 100,015° С. Определить молекулярный вес сахара.

На основании (110) записываем

$$M_2 = \frac{E_к m_2 1000}{\Delta T m_1},$$

подставляя $E_к = 0{,}52 \frac{град}{моль}$, $m_1 = 99$ *г*, $m_2 = 1$ *г*, $\Delta T_к = 0{,}015$ *град*,

$$M_2 = \frac{0{,}52 \cdot 1 \cdot 1000}{0{,}015 \cdot 99} \frac{град \cdot г \cdot г}{моль \cdot град \cdot г} = 346 \text{ } г/моль.$$

Истинный молекулярный вес 342,2. Ошибка ~ 1% при этом методе допустима.

Зависимость понижения температуры замерзания от состава раствора находится подобным же образом (рис. 17). Интегрируем уравнение Клапейрона—Клаузиуса для двух превращений растворителя: один раз для его перехода из кристаллического состояния в парообразное по линии *ab* и второй раз для его перехода из жидкого раствора в пар по линии *ac*. Пределами интегрирования выбираем температуру замерзания раствора $T_з$ и температуру замерзания растворителя $T_з^\circ$. Обозначая через p_1^0 —давление пара над чистым жидким растворителем, p_1 — давление пара растворителя над раствором, $p_к$ — давление пара над растворителем кристаллическим, получаем после соответствующей подстановки величин в (102) для интеграла по пути *ab*

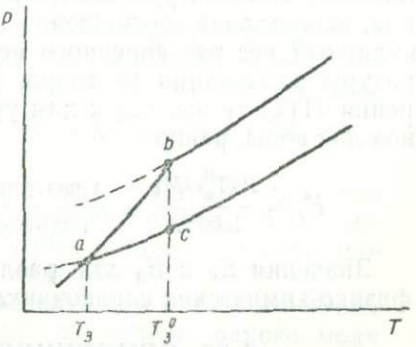


Рис. 17. График для расчета мольного понижения температуры замерзания раствора

$$\ln \frac{p_к(b)}{p_к(a)} = \frac{\lambda_{возг}}{R} \cdot \frac{(T_з^\circ - T_з)}{(T_з^\circ)^2}, \qquad (111)$$

а для интеграла по пути *ac*

$$\ln \frac{p_1(c)}{p_1(a)} = \frac{\lambda_{кип}}{R} \cdot \frac{(T_з^\circ - T_з)}{(T_з^\circ)^2}. \qquad (112)$$

Вычитаем (112) из (111), и поскольку $\lambda_{возг} - \lambda_{кип} = \lambda_{пл}$, $p_к(a) = p_1(a)$ и $T_з^\circ - T_з = \Delta T_з$,

получаем

$$\ln \frac{p_к(b)}{p_1(c)} = \frac{\lambda_{пл}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{(T_3^\circ)^2}. \qquad (113)$$

Поскольку $p_к$ в точке b равно p_1°

$$\frac{p_1(c)}{p_к(b)} = \frac{p_1(c)}{p_1^\circ} = x_1 = 1 - x_2.$$

Далее, повторяя без всяких изменений ход рассуждений от (102) до (108), получаем уравнение

$$\Delta T_з = E_з n_2 \qquad (114)$$

такого же вида, как и уравнение (108), где $E_з$ — *мольное понижение температуры замерзания.* С помощью этого уравнения, использовав соотношение (109), можно определять молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора. Границы применимости уравнения (114) те же, что и для уравнения (108). $E_з$, вычисленное для воды, равно

$$E_з = \frac{R(T_3^0)^2 M_1}{1000\,\lambda} = \frac{1{,}987 \cdot 273^2 \cdot 18}{1000 \cdot 80 \cdot 18} = 1{,}86 \ \textit{град/моль}.$$

Значения $E_к$ и $E_з$ для различных жидкостей имеются в физико-химических справочниках.

§ 23. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмотическим давлением называется давление, которое возникает в замкнутом сосуде с раствором, когда в него поступает через полупроницаемую перегородку один из компонентов раствора. Переход компонента возможен лишь в том случае, если концентрация этого компонента вне сосуда больше, чем внутри сосуда.

Механизм перехода веществ через полупроницаемую перегородку еще недостаточно изучен. Согласно одним взглядам полупроницаемая перегородка пронизана тончайшими порами, пропускающими только молекулы определенных размеров или определенной формы. В других работах говорится о растворении вещества в материале перегородки и о его последующем выделении по другую сторону перегородки. Мы не будем касаться молекулярно-кинетических объяснений этого явления и рассмотрим его с термодинамической точки зрения.

Допустим, что имеется замкнутый цилиндр (рис. 18), разделенный на две части поршнем, представляющим собой полупроницаемую перегородку, пропускающую только растворитель. В нижней части цилиндра находится идеальный раствор, в верхней части чистый растворитель. Растворитель проходит через полупроницаемую перегородку самопроизвольно, если этот переход сопровождается уменьшением химического потенциала и может совершаться работа. Эти условия соблюдаются при переходе растворителя из верхней части цилиндра в расположенный ниже раствор. Действительно, работа, совершаемая одним молем растворителя при равновесном проведении процесса, равна

$$A = \underset{\text{в чистом растворителе}}{\mu_1} - \underset{\text{в растворе}}{\mu_1}. \qquad (115)$$

Заменяя μ_1 в конденсированных фазах на μ_1 равновесных с ними насыщенных паров (см. § 21 (95), (96), (97)), находим работу перехода одного моля чистого растворителя в раствор:

$$A = (\mu_1^\circ + RT \ln p_1^\circ) - (\mu_1^\circ + RT \ln p_1) = RT \ln p_1^\circ / p_1. \quad (116\text{—}117)$$

Работа, совершаемая конденсированной системой при этом переходе, является работой поршня, который должен смещаться вследствие увеличения объема раствора за счет проникающего через перегородку растворителя.

При переходе одного моля растворителя в раствор объем последнего должен увеличиваться на объем одного моля жидкого растворителя V'. Если процесс идет равновесно, то этот сдвиг поршня сопровождается работой

$$A = \pi V', \qquad (118)$$

где π — максимальное давление, развиваемое внутри раствора проникающим туда растворителем, т. е. осмотическое давление. Приравнивая два различных выражения одной и той же работы A, получаем

$$\pi V' = RT \ln \frac{p_1^0}{p_1}. \qquad (119)$$

При выводе равенства (119) раствор рассматривался как идеальный, и, следовательно, считалось, что объем одного моля чистого растворителя и его парциальный мольный объем в растворе в точности одинаковы. Кроме того, предполагалось, что в течение всего смещения поршня осмотиче-

ское давление оставалось постоянным, а это можно допустить лишь при условии, что объем раствора очень велик, и можно пренебречь изменением концентрации при введении еще одного моля растворителя.

Рис. 18. Принципиальная схема прибора, позволяющего измерить осмотическое давление

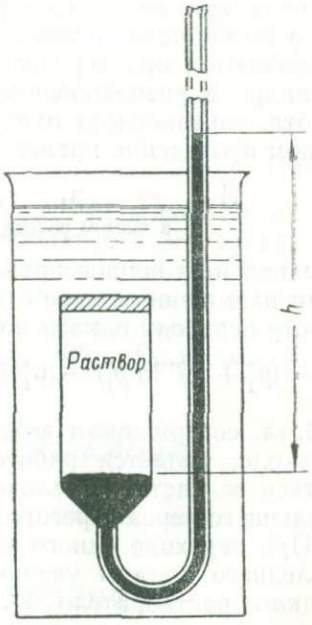


Рис. 19. Схема осмометра

Уравнение (119) позволяет вычислить осмотическое давление раствора на основании давлений пара, равновесного с раствором и с чистым растворителем.

Чтобы найти зависимость осмотического давления от состава раствора, можно преобразовать уравнение (119), воспользовавшись описанным выше разложением в ряд (103—104), так как $\ln \frac{p_1^0}{p_1} = -\ln x_1$, после подстановки получаем

$$\pi V' = RTx_2 \text{ или } \pi = \frac{1}{V'} \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot RT. \qquad (120)$$

Произведение $V'n_1$ равно объему V всего растворителя в растворе, а $n_2/V = c$ мольность, т. е. число молей растворенного вещества в единице объема раствора; объемом растворенного вещества пренебрегаем. В результате получаем

$$\pi = cRT. \qquad (121)$$

Хотя внешний вид зависимости осмотического давления от мольности раствора такой же, как и зависимости давления газа от его концентрации, выведенной из уравнения Клапейрона — Менделеева, однако эти зависимости относятся к совершенно различным явлениям и не вытекают одно из другого.

Уравнение (121) выведено Вант-Гоффом (1887), который дал ему следующую формулировку: осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре.

Как видно из самих выводов, все формулы, полученные в данном параграфе, относятся к очень разбавленным идеальным растворам. Приложение их к реальным растворам дает тем большую ошибку, чем выше концентрация реального раствора.

Приборы для измерения осмотического давления бывают различных конструкций. Мы рассмотрим в качестве примера только одну из них. Схема прибора дана на рис. 19. Прибор состоит из цилиндра, закрытого с одной стороны полупроницаемой перегородкой. Другой конец цилиндра заканчивается U-образно изогнутой узкой трубкой. Нижняя часть цилиндра и U-образное колено трубки заполняются ртутью. Выше ртути до самой полупроницаемой перегородки цилиндр заполнен раствором. При погружении прибора в растворитель, как показано на рис. 19, растворитель начинает проникать через полупроницаемую перегородку в раствор, объем последнего увеличивается, и уровень ртути в цилиндре понижается. В связи с этим начинается повышение уровня ртути в узкой трубке, и поскольку поперечное сечение этой трубки во много раз меньше поперечного сечения цилиндра, уровень ртути в трубке поднимается гораздо быстрее, чем падает в цилиндре. В результате после проникновения в раствор лишь небольшого количества растворителя раствор уже оказывается под значительным давлением. Подъем ртути в трубке прекращается, когда давление столба ртути делается равным осмо-

тическому давлению раствора. Величина осмотического давления определяется по высоте h подъема ртути в узкой трубке. Строго говоря, при этом способе измеряется осмотическое давление не изучаемого раствора, а несколько более разбавленного. Но в ряде случаев этой ошибкой можно пренебречь. При точных работах измеренное осмотическое давление сопоставляется с концентрацией раствора, получившегося в цилиндре после опыта.

Если по обе стороны полупроницаемой перегородки имеются два раствора различной концентрации, то осмотическое давление возникает со стороны более концентрированного раствора, и оно пропорционально разности концентраций рассматриваемых растворов.

§ 24. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При изучении осмотического давления различных растворов Вант-Гоффом было найдено (1886), что определенное опытным путем осмотическое давление некоторых растворов выше осмотического давления, рассчитанного по формуле (121).

В 1887 году Аррениус показал, что повышенное осмотическое давление находится в связи со способностью растворов проводить электрический ток. При дальнейшей разработке теории электролитической диссоциации Аррениус пришел к выводу, что величина осмотического давления, а следовательно, и давление пара над раствором определяется не числом молекул растворенного вещества, а числом отдельных частиц, образующихся в результате процесса растворения. Если вещество при растворении диссоциирует на ионы, то каждый ион влияет на величину осмотического давления так же, как и недиссоциированная молекула. Поэтому при расчете осмотического давления раствора необходимо вводить дополнительный множитель, вносящий поправку на фактически имеющееся в растворе число частиц. Этот множитель называется коэффициентом Вант-Гоффа и обозначается буквой i. Он зависит от степени диссоциации растворенного вещества α. Величина α представляет собой отношение числа диссоциированных молей к исходному числу молей растворенного вещества после установления равновесия диссоциации.

Для выяснения зависимости между i и α допустим, что в растворе имеется 100 молекул AX_3, где A — катион, и X — анион и степень диссоциации α растворенной соли равна 0,3. Диссоциированная молекула AX_3 распадается на 4 иона.

Число частиц, образующихся в растворе из 100 молекул AX_3, равно

$$\begin{array}{l} 100 \cdot 0{,}7 = 70 \text{ недиссоциированных молекул} \\ 100 \cdot 0{,}3 \cdot 4 = 120 \text{ ионов} \\ \hline \text{Всего 190 частиц из 100 молекул} \end{array}, \qquad (122)$$

а из одной молекулы в среднем образуется 190/100 = 1,9 частиц. 1,9 и есть коэффициент i.

Чтобы выразить формулу в общем виде, обозначим начальное число молекул через n и число ионов, на которое распадается одна диссоциированная молекула, через z. На основании (122) получаем выражение для i:

$$i = \frac{n(1-\alpha) + n\alpha z}{n} = 1 + \alpha(z-1). \qquad (123)$$

Коэффициент Вант-Гоффа входит в качестве поправочного множителя к числу молей растворенного вещества, распадающегося на ионы, в формулах (121), (93а), (108), (114),

$$\pi = cRTi;\ \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2 i}{n_1};\ \Delta T_к = E_к n_2 i;\ \Delta T_з = E_з n_2 i.$$

Значение коэффициента Вант-Гоффа можно найти по любой из приведенных формул, если известна концентрация и измерены соответственно π, p_1, $\Delta T_к$, $\Delta T_з$.

Следует иметь в виду, что величина α, а следовательно, и i зависят от температуры, и поэтому найденный коэффициент Вант-Гоффа имеет смысл только для температуры, при которой выполнены измерения. При переходе от одного растворителя к другому степень диссоциации растворенного вещества изменяется, а следовательно, изменяется и коэффициент Вант-Гоффа. Наиболее точный путь определения α и i — это расчет, основанный на результатах измерения электропроводности растворов. Этот метод рассматривается в электрохимии.

Расчет коэффициента Вант-Гоффа имеет смысл лишь в случае разбавленных растворов слабых электролитов. При изучении растворов сильных электролитов и более концентрированных растворов слабых электролитов рассматривается не степень диссоциации, а активность ионов.

§ 25. РАСТВОРЫ ДВУХ ЖИДКИХ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

При изучении растворов, состоящих из двух летучих жидкостей, как и при исследовании растворов с одним летучим компонентом, большое внимание уделяется пару, равновесному с жидким раствором. Знание закономерностей, которым подчиняется испарение раствора двух летучих компонентов, имеет и теоретическое, и практическое значение. На основании величин парциальных давлений паров компонентов раствора можно рассчитывать изменения химических потенциалов компонентов жидкой смеси. От соотношения между составами жидкости и пара зависит успешность разделения раствора на составляющие его компоненты с помощью перегонки.

При образовании раствора каждый из компонентов оказывается в иных условиях, чем он был в чистом состоянии. В одних случаях компоненты раствора взаимодействуют с повышенной энергией, они оказываются связанными сильнее, чем в чистом состоянии. При этом за счет освобождения энергии образование раствора сопровождается выделением теплоты. Испарение каждого из компонентов такого раствора оказывается более затрудненным, чем из чистой жидкости. В других случаях компоненты раствора оказываются связанными менее интенсивно, чем в чистом состоянии. Образование таких растворов сопровождается поглощением теплоты, которая используется на увеличение энергии компонентов. Испарение каждого из компонентов такого раствора оказывается менее затрудненным, чем из чистой жидкости.

Связь между составами жидкости и пара в равновесной системе может быть найдена термодинамическим путем. Рассмотрим уравнение (84е) для двухкомпонентной системы

$$\frac{x_1}{p_1} dp_1 + \frac{x_2}{p_2} dp_2 = 0.$$

Оно связывает мольные доли компонентов в растворе и парциальные давления тех же компонентов в паре, равновесном с раствором. Для того чтобы проследить, как меняется это соотношение с изменением мольной доли, например, второго компонента, разделим предыдущее уравнение на dx_2

$$\frac{x_1}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{x_2}{p_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2} = 0. \qquad (124)$$

Обозначим мольные доли компонентов в паре через y_1 и y_2. Если давления паров невелики, то $\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2}$. Общее давление паров над раствором обозначим через P

$$P = p_1 + p_2. \tag{125}$$

Дифференцируя (125) по x_2, получаем

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2}. \tag{126}$$

Из уравнения (124) находим выражение для $\frac{dp_1}{dx_2}$ и подставляем его в формулу (126)

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2}\left(1 - \frac{p_1 x_2}{p_2 x_1}\right). \tag{127}$$

Так как отношение парциальных давлений компонентов пара равно отношению мольных долей y_1 и y_2 этих компонентов в паре, то

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2}\left(1 - \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2}{x_1}\right). \tag{128}$$

Уравнение (128) показывает, что изменение общего давления пара над раствором при увеличении мольной доли второго компонента в растворе зависит от того, какой знак у выражения в скобках правой части уравнения (128). Действительно, производная $\frac{dp_2}{dx_2}$ всегда положительна, так как с ростом содержания второго компонента в растворе парциальное давление пара этого компонента тоже должно увеличиваться и решение вопроса определяется величиной выражения $\frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2}{x_1}$. Если пар более богат вторым компонентом, чем жидкость, т. е. $\frac{y_2}{y_1} > \frac{x_2}{x_1}$, то выражение в скобках положительно и величина P возрастает с увеличением x_2. Если же доля второго компонента в паре меньше, чем в жидкости, т. е. $\frac{y_2}{y_1} < \frac{x_2}{x_1}$, то величина P с ростом x_2 уменьшается.

Когда $\frac{y_2}{y_1} = \frac{x_2}{x_1}$, разность в скобках (128) обращается в нуль; иными словами, в тех случаях, когда составы жидкости

и пара одинаковы, общее давление пара над раствором не меняется при изменении состава раствора.

Рассмотренные зависимости были найдены экспериментально Д. П. Коноваловым (1881), который сформулировал их в виде двух положений.

I. Пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара (или при данном давлении снижает температуру кипения) (первый закон Д. П. Коновалова).

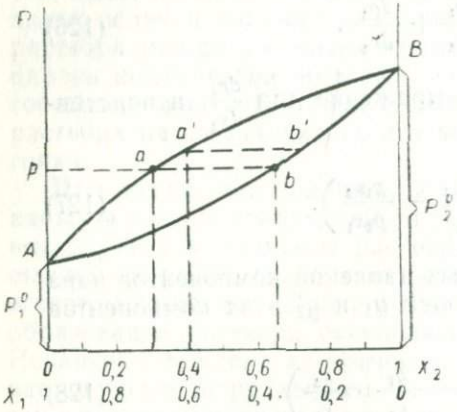


Рис. 20. Диаграмма зависимости состава и давления насыщенного пара при постоянной температуре от состава раствора, образованного двумя летучими веществами (схема)

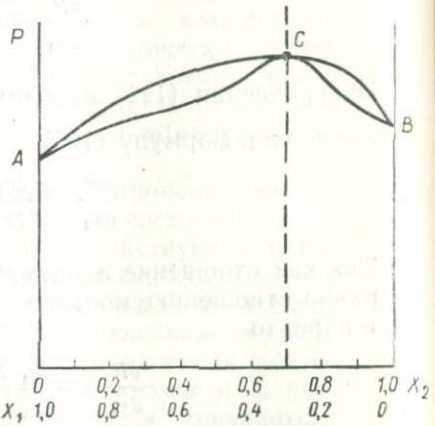


Рис. 21. Диаграмма зависимости состава и давления пара от состава раствора, образующего азеотропную смесь (схема)

II. В точках экстремума кривых давление пара — состав (или температура кипения — состав) составы жидкости и пара совпадают (второй закон Д. П. Коновалова).

График, выражающий схематически соотношение между составами жидкого двухкомпонентного раствора и равновесного с ним пара при постоянной температуре, дан на рис. 20. По оси абсцисс откладываются мольные доли компонентов жидкого раствора или пара, по оси ординат — давление p_1° и p_2° — давление паров чистых первого и второго компонентов. Кривая AaB называется кривой жидкости; она описывает зависимость между составом жидкости и давлением равновесного с ней пара. Кривая AbB называется кривой

пара; она описывает соотношение между давлением и составом насыщенных паров, образующихся над двухкомпонентным раствором того или иного состава.

В качестве примера рассмотрим раствор состава $x_1 = 0{,}7$ и $x_2 = 0{,}3$. Точка a показывает, что давление насыщенного пара, образующегося над этим раствором, равно p. Состав пара, отвечающего этому давлению, находится по точке b, которая отвечает тому же давлению p и лежит на кривой пара. Мольные доли компонентов в паре составляют $y_1 = 0{,}35$ и $y_2 = 0{,}65$. Таким образом, пар обогащен вторым компонентом. При увеличении содержания этого компонента в растворе, например, до $x_2 = 0{,}4$, общее давление пара над раствором увеличивается, поскольку точка a_1 лежит выше точки a. Эту зависимость и выражает первый закон Д. П. Коновалова. Состав пара во втором случае определяется точкой b'.

Если кривая жидкости проходит через максимум (рис. 21) или минимум, то такой же экстремум имеется и на кривой пара и обе кривые соприкасаются в точке C. Таким образом, экстремуму отвечает одинаковый состав жидкости и пара. Касательная к обоим кривым в точке C горизонтальна, и, следовательно, бесконечно малое изменение состава раствора не изменяет ни состава пара, ни общего давления пара P. Растворы, отвечающие экстремуму на кривой давление пара—состав, называются *азеотропными*.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 26. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Если в гомогенной многокомпонентной системе, например, в смеси нескольких газов протекает химическая реакция при постоянном давлении и при постоянной температуре, то изобарный потенциал всей системы изменяется по мере исчезновения исходных веществ и образования конечных веществ. Рассмотрим реакцию

$$2NO_2 = N_2O_4.$$

Исходное вещество будем обозначать индексом 1, а конечное — индексом 2.

Поскольку исходное вещество расходуется, а конечное образуется, запишем на основании (84а)

$$dZ = -\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \qquad (129)$$

Но dZ при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ равно $-\delta A'$, а потому работа химической реакции равна уменьшению общей суммы химических потенциалов в ходе превращения исходных веществ в конечные, т. е.

$$\delta A' = \mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_2. \qquad (130)$$

С учетом стехиометрических коэффициентов реакции получаем

$$dn_1 = 2dn_2,$$

и, следовательно, изменение числа молей каждого из компонентов может быть записано как произведение некоторой общей для всех веществ величины dn на соответствующий стехиометрический коэффициент. Поэтому формулы (129) и (130) принимают вид

$$dZ = -2\mu_1\, dn + \mu_2\, dn \qquad (129а)$$

и

$$\delta A' = 2\mu_1\, dn - \mu_2\, dn. \qquad (130а)$$

Если смесь реагирующих веществ пришла в состояние равновесия, то изобарный потенциал всей системы достиг минимума, а потому

$$dZ = 0 \quad \text{и} \quad \delta A' = 0.$$

Следовательно, при равновесии имеем

$$-2\mu_1\, dn + \mu_2\, dn = 0 \text{ или } -2\mu_1 + \mu_2 = 0. \qquad (131)$$

Подставляя в последнюю формулу выражение для химического потенциала (89), получаем

$$-2\mu_1^0 - 2RT \ln p_1 + \mu_2^0 + RT \ln p_2 = 0, \qquad (132)$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления в состоянии равновесия. После преобразования уравнение (132) принимает вид

$$\ln \frac{p_2}{p_1^2} = \frac{2\mu_1^0 - \mu_2^0}{RT}. \qquad (133)$$

Правая часть уравнения (133) при постоянной температуре — величина постоянная. Выражение $\frac{2\mu_1^0 - \mu_2^0}{RT}$ мы вправе заменить другим выражением, если последнее зависит от температуры так же, как и первое. Выбираем выражение $\ln K_p$, где K_p — соответствующая функция температуры. После потенциирования получаем

$$\frac{p_2}{p_1^2} = K_p. \qquad (134)$$

Величина K_p называется *константой равновесия при постоянном давлении.* Как следует из вывода соотношения (134), эта величина зависит только от температуры. Величина K_p показывает, каково должно быть соотношение между парциальным давлением исходных и конечных веществ после

достижения равновесия при любом заданном общем давлении газовой смеси. Практически постоянное давление реагирующей газовой смеси можно осуществить, если проводить реакцию, например, в цилиндре с поршнем и поддерживать постоянное давление с внешней стороны поршня.

Если в процессе реакции число молей изменяется, то изменяется и объем реакционной смеси; например, при реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ объем уменьшается, а при реакции $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ объем увеличивается.

В тех случаях, когда реакция идет при постоянном объеме, состав реакционной смеси в состоянии равновесия удобнее выражать через концентрации. Соответствующую константу равновесия K_c легко найти исходя из величины K_p. Выразим p через c на основании уравнения Клапейрона — Менделеева $p = cRT$, для рассмотренной реакции $2NO_2 = N_2O_4$ получим

$$K_p = \frac{c_2 (RT)}{c_1^2 (RT)^2} \qquad (135а)$$

или

$$K_c = \frac{c_2}{c_1^2} = K_p (RT)^{2-1}. \qquad (135б)$$

Уравнение (135б) показывает, что $K_c = K_p$, если число молей исходных газообразных веществ равно числу молей конечных газообразных веществ. Величина K_c называется *константой равновесия при постоянном объеме.* Она тоже зависит только от температуры. Константа K_c широко используется при изучении реакций в растворах.

Из изложенного видно, что размерность K_p и K_c зависит от числа молей исходных и конечных веществ. Так, например, в уравнениях (134) и (135б) размерность $K_p = p^{-1}$ и размерность $K_c = c^{-1}$. Если число молей газообразных исходных и конечных веществ одинаково, то K_p и K_c величины безразмерные.

В общем виде значения констант K_p и K_c представлены уравнениями (136) и (137)

$$K_p = \frac{p_1'^{\nu_1} p_2'^{\nu_2} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}, \qquad (136)$$

$$K_c = \frac{c_1'^{\nu_1} c_2'^{\nu_2} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}, \qquad (137)$$

где p_1 и p_2...— парциальные давления исходных веществ; p_1', p_2' ....— парциальные давления конечных веществ; c_1, c_2 — концентрации исходных веществ; c_1', c_2' — концентрации конечных веществ; ν_1, ν_2 — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и ν_1' и ν_2' — стехиометрические коэффициенты конечных веществ. Связь между K_p и K_c в общем виде дается уравнением (138)

$$K_c = K_p (RT)^{(\Sigma\nu - \Sigma\nu')}. \qquad (138)$$

Зная константу равновесия и состав исходной системы, можно рассчитать состав системы после достижения равновесия. K_p и K_c находятся на основании анализа равновесной системы или рассчитываются по таблицам стандартных величин.

§ 27. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА СОСТАВА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Пример I. Константа равновесия K_p реакции образования фосгена $CO + Cl_2 = COCl_2$ при 805° К равна 1. Определить состав равновесной смеси, если реакция идет при постоянном давлении $P = 1$ *атм*, и в исходной смеси парциальные давления равны

$$p_{CO} = 0{,}5 \text{ атм}, \quad p_{Cl_2} = 0{,}3 \text{ атм}, \quad p_{COCl_2} = 0{,}2 \text{ атм}.$$

Считать, что газы подчиняются законам идеальных газов.

Решение: При равновесии реакционная смесь должна удовлетворять уравнению (139)

$$K_p = \frac{p_{COCl_2}}{p_{CO}\, p_{Cl_2}}. \qquad (139)$$

Чтобы проверить, не является ли исходная смесь равновесной, подставляем в правую часть заданные величины парциальных давлений; получаем при этом

$$\frac{p_{COCl_2}}{p_{CO}\, p_{Cl_2}} = \frac{0{,}2}{0{,}5 \cdot 0{,}3} = 1{,}33 p^{-1}. \qquad (140)$$

Величина 1,33 не равна константе равновесия, а потому, при исходных парциальных давлениях система не равновесна. В процессе приближения к равновесию числитель дроби равенства (140) должен уменьшаться, а знаменатель увеличиваться, т. е. реакция должна идти в обратном направлении.

Чтобы найти парциальное давление реагирующих веществ в момент равновесия, необходимо сначала рассчитать мольный состав равновесной смеси. В каждом моле исходной смеси имелось 0,5 *моля* CO, 0,3 *моля* Cl_2 и 0,2 *моля* $COCl_2$. Поскольку реакция должна идти в обратном направлении, число молей конечных продуктов должно уменьшаться, а число молей исходных веществ увеличиваться. Все стехиометрические коэффициенты уравнения реакции равны единице. Это значит, что число молей каждого из образующихся веществ CO и Cl_2 равно числу молей разложившегося вещества $COCl_2$. На этом основании, обозначив число молей прореагировавшего $COCl_2$ через x, записываем число молей n для каждого вещества в момент равновесия.

Равновесие

$$\begin{array}{ll} n_{CO} = 0{,}5 + x & p_{CO} = P \cdot \dfrac{0{,}5 + x}{1 + x} \\ n_{Cl_2} = 0{,}3 + x & p_{Cl_2} = P \cdot \dfrac{0{,}3 + x}{1 + x} \\ n_{COCl_2} = 0{,}2 + x & p_{COCl_2} = P\,\dfrac{0{,}2 - x}{1 + x} \\ \text{Всего молей } 1 + x & \end{array} \qquad (141)$$

Согласно закону Дальтона, парциальное давление каждого из реагирующих газов равно общему давлению газовой смеси P, умноженному на мольную долю соответствующего газа. Эти выражения парциальных давлений в момент равновесия даны во втором столбце равенств (141).

Подставляя равенства (141) в (139), получаем

$$1 = \frac{P\,(0{,}2 - x)\,(1 + x)\,(1 + x)}{(1 + x)\,P\,(0{,}5 + x)\,P\,(0{,}3 + x)}. \qquad (142)$$

После упрощения и подстановки $P = 1$ получаем уравнение

$$(0{,}5 + x)\,(0{,}3 + x) = (0{,}2 - x)\,(1 + x).$$

Решая это уравнение, получаем

$$x = 0{,}031.$$

По значению x рассчитываем равновесные парциальные давления.

$$p_{CO} = 1\,\frac{0{,}531}{1{,}031} = 0{,}515\ атм;\quad p_{Cl_2} = 1\,\frac{0{,}331}{1{,}031} = 0{,}321\ атм;$$

$$p_{COCl_2} = 1\,\frac{0{,}169}{1{,}031} = 0{,}164\ атм.$$

Для проверки подставляем величины найденных парциальных давлений в (139)

$$\frac{0{,}164}{0{,}515 \cdot 0{,}321} = 0{,}989 \cong 0{,}99.$$

Проверка дает 0,99 вместо 1. Расхождение получилось вследствие округлений промежуточных величин при расчете. Стремиться к бóльшей точности, как правило, нет смысла, так как сами константы равновесия, определяемые на основании опытных данных, не абсолютно точны из-за неизбежных экспериментальных ошибок. Во многих случаях удобнее пользоваться K_c. Для этого надо вести реакцию между газообразными веществами в замкнутом сосуде. Неизменность объема выполняется, если реакция проводится в растворе, поскольку объем раствора при постоянной температуре можно считать постоянным.

Пример 11. Примером процесса при постоянном объеме может служить протекающая в растворе реакция

$$I_2 + Br_2 = 2BrI$$

(растворитель CCl_4). Константа равновесия этой реакции K_c при температуре 20° С равна 3,6.

Требуется определить состав системы после установления равновесия, если 1 *л* исходного раствора содержал 0,1 *моля* I_2, 0,2 *моля* Br_2 и 0,1 *моля* BrI.

Подставляя исходные данные задачи в уравнение (137)

$$K_c = \frac{c^2_{BrI}}{c_{Br_2}\, c_{I_2}},$$

получаем

$$3{,}6 > \frac{0{,}1^2}{0{,}1 \cdot 0{,}2}.$$

Знак неравенства показывает, что исходный раствор не находится в равновесии, и, поскольку правая часть неравенства

меньше константы равновесия, реакция должна идти в сторону образования конечных продуктов. Учитывая стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, составляем выражения для равновесных концентраций реагирующих веществ.

$$c_{I_2} = 0{,}1 - x;\ c_{Br_2} = 0{,}2 - x;\ c_{BrI} = 0{,}1 + 2x. \qquad (143)$$

Подставив эти выражения в уравнение (137), получаем квадратное уравнение

$$3{,}6 = \frac{(0{,}1 + 2x)^2}{(0{,}1 - x)(0{,}2 - x)}.$$

Решая его, получаем два ответа: $x_1 = +0{,}041$ и $x_2 = -3{,}741$. *Если решение правильное, то один ответ представляет собой* действительное решение задачи, а другой, хотя математически и удовлетворяет уравнению, но не имеет физического смысла. В данном случае $x_1 = 0{,}041$ является истинным ответом, а $x_2 = -3{,}741$ отбрасывается, так как при его подстановке в выражения для концентраций (143) мы получаем либо такие большие концентрации, которые невозможны при заданных количествах исходных веществ, *либо отрицательные* концентрации, что лишено физического смысла.

Проверка. Подстановка найденных равновесных концентраций C_{I_2}=0,059 *моль/л*, C_{Br_2}=0,159 *моль/л*, C_{BrI}=0,182 *моль/л* в правую часть уравнения (137) дает правильное значение $K_c = 3{,}53$. Небольшое отклонение от величины 3,6, как и в предыдущем примере, является следствием небольших округлений при расчетах.

Пример III. Если реакция идет в гетерогенной системе с участием газов и конденсированных веществ, например,

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

при 800° К, то ее константа равновесия рассчитывается так же, как и в случае систем гомогенных:

$$A' = \mu_{FeO} + \mu^\circ_{CO} + RT \ln p_{CO} - \mu_{Fe} - \mu^\circ_{CO_2} - RT \ln p_{CO_2}.$$

Но поскольку μ твердых веществ при $T = \text{const}$ есть величина постоянная, то дальнейшие преобразования дают

$$A' = \mu_{FeO} + \mu^\circ_{CO} - \mu_{Fe} - \mu^\circ_{CO_2} - RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}};$$

$$A' = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}},$$

откуда при равновесии, когда $A'=0$, имеем

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}},$$

т. е. в константу равновесия входят только парциальные давления газообразных веществ.

В рассматриваемом примере число газообразных исходных и конечных веществ одинаково, поэтому согласно уравнению (138)

$$K_p = K_c.$$

Определим состав равновесной системы, если исходная система заключена в объем 1 *л* и состоит из 0,03 моля FeO, 0,1 моля *CO*, 0,2 *моля* Fe и 0,01 моля CO_2, причем дано, что температура равна 800° К, и K_c реакции $FeO + CO = Fe + CO_2$ при этой температуре равна 1,25.

Подставляя исходные данные в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_c = \frac{c_{CO_2}}{c_{CO}},$$

получаем

$$1{,}25 > \frac{0{,}01}{0{,}1}.$$

Следовательно, реакция идет в прямом направлении, и при равновесии должно иметь место равенство

$$1{,}25 = \frac{0{,}01 + x}{0{,}1 - x},$$

откуда $x = 0{,}051$ *моль/л*.

Находя состав равновесной системы, надо рассчитывать наличное количество не только газообразных, но и конденсированных веществ. CO... 0,1—0,051 = 0,049 *моль/л*; CO_2...0,01 + + 0,051 = 0,061 *моль/л*; FeO...0,03—0,051 = (—0,019 *моля*)!!!; Fe...0,2+0,051=0,251 *моля*. Расчет показывает, что система не может дойти до равновесия. В исходной системе было слишком мало FeO, которое полностью расходуется до того как наступит равновесие. Таким образом, хотя количества конденсированных веществ не входят в выражение для константы равновесия, однако следует обязательно проверять, хватит ли расходуемых веществ гетерогенной системы для достижения равновесия. Так, в нашем примере

равновесие было бы достигнуто, если бы исходное количество FeO было, например, 0,07 *моля*.

Пример IV. Как уже было отмечено выше (§ 25), слабый электролит в растворе частично диссоциирует на ионы. Этот процесс также может быть описан с помощью константы равновесия. В данном случае она называется *константой диссоциации* и обозначается $K_{дис}$. Поскольку электролитическая диссоциация сопровождается поглощением теплоты, $K_{дис}$ при повышении температуры увеличивается (см. § 29).

Константа диссоциации рассчитывается по степени диссоциации электролита α, определяемой опытным путем. Наиболее распространенный метод основан на измерении электропроводности раствора. Так, уксусная кислота распадается на ионы

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+.$$

Экспериментально найдено, что при 25° и концентрации кислоты в водном растворе $c = 0{,}001$ *моль/л* $\alpha = 0{,}124$.

Поскольку

$$[CH_3COO^-] = c\alpha;\ [H^+] = c\alpha;$$

$$[CH_3COOH] = c(1-\alpha);$$

$$K_{дис} = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = c\frac{\alpha^2}{1-\alpha} =$$

$$= 0{,}001\frac{0{,}124^2}{1-0{,}124} = 1{,}76\cdot10^{-5}.$$

Зная величину $K_{дис}$ для 25°, мы можем найти α уксусной кислоты в растворе той же температуры, но при другой концентрации, например, при $C = 0{,}0001$ *моль/л*

$$1{,}76\cdot10^{-5} = 10^{-4}\frac{\alpha^2}{1-\alpha},$$

откуда

$$\alpha = 0{,}34.$$

§ 28. ИЗОТЕРМА РЕАКЦИИ. ИЗОБАРА РЕАКЦИИ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Изотерма реакции. Вернемся к уравнению (130а). Работа $\delta A'$ в общем случае не равна нулю, и химические потенциалы μ_1, μ_2.... описывают неравновесное состояние взаимодейст-

вующих веществ. При отсутствии равновесия интегрирование уравнения (130а) при постоянной температуре дает в случае рассмотренной выше реакции $2NO_2 = N_2O_4$

$$A' = 2\mu_1 \Delta n - \mu_2 \Delta n. \tag{144}$$

Полагаем $\Delta n = 1$ и подставляем в уравнение (144) равенство (89)

$$A' = 2\mu_1^\circ + 2RT \ln p_1 - \mu_2^\circ - RT \ln p_2 \tag{145}$$

или

$$A' = RT \frac{2\mu_1^\circ - \mu_2^\circ}{RT} - RT \ln \frac{p_2}{p_1^2}$$

и на основании (133) и (134) получаем

$$A' = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_2}{p_1^2} \right). \tag{146}$$

В уравнении (146) парциальные давления p_1 и p_2 описывают произвольную систему. Уравнение (146) называется *изотермой реакции*, так как оно выражает зависимость между составом исходной системы и работой реакции, когда система находится при определенной температуре. Это уравнение позволяет рассчитать работу химической реакции, отнесенную к одному молю реагирующих веществ, так как Δn принято равным единице. Чем больше отличается величина $\frac{p_2}{p_1^2}$ от K_p, тем больше работа реакции. Если отношение $\frac{p_2}{p_1^2} < K_p$, то это значит, что имеется избыток исходных веществ, и реакция идет в прямом направлении, совершая положительную работу. Если же $\frac{p_2}{p_1^2} > K_p$, то в системе имеется избыток конечных продуктов, и реакция идет в обратном направлении, совершая отрицательную работу, т. е. работу, направленную в противоположную сторону. При $\frac{p_2}{p_1^2} = K_p$ работа равна нулю, и система находится в равновесии.

Следует особо подчеркнуть, что работу A' можно рассчитывать по изотерме реакции (146) лишь при условиях: 1) что реакция идет равновесно, т. е. развиваемая реакцией «сила», например, электродвижущая сила преодолевает «силу», рав-

ную ей по величине и противоположную по направлению, и 2) что парциальные давления p_1 и p_2 в течение всей реакции остаются постоянными, т. е. реакция должна протекать в настолько большой системе, чтобы можно было пренебречь изменениями парциальных давлений при исчезновении или появлении небольшого числа молей каждого из реагирующих веществ. Если же система невелика, то следует измерить работу настолько небольшого количества реагирующих веществ, чтобы можно было пренебречь изменениями их парциальных давлений, и затем по этим опытным данным рассчитать работу, отнесенную к одному молю.

Следует еще раз напомнить, что полное значение работы A' опытным путем, конечно, получить невозможно, так как A' — максимальная работа. Но чем меньше разность между силой действующей и силой преодолеваемой, тем ближе величина найденной работы к значению A'.

Если в исходной системе парциальные давления всех реагирующих веществ как исходных, так и конечных, равны единице, то второй член в скобках уравнения (146) обращается в нуль, и выражение для работы принимает вид

$$A' = RT \ln K_p. \qquad (147)$$

Эта работа называется *стандартной работой*. Для многих реакций ее можно определить, как будет показано ниже, по справочным таблицам. Зная величину стандартной работы реакции, всегда можно найти по уравнению (146) величину работы при любом другом составе системы.

Если в уравнение (146) подставить вместо парциальных давлений произведение cRT, то после преобразований получаем изотерму реакции, протекающей при постоянном объеме

$$A' = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{c_2}{c_1^2} \right). \qquad (148)$$

Изобара реакции. Как было отмечено, константы равновесия K_p и K_c зависят от температуры. Чтобы выразить эту зависимость, например, для K_p воспользуемся уравнениями (147) и (78) и подставим в уравнение Гиббса — Гельмгольца значение стандартной работы и ее производной по T

$$A' = RT \ln K_p; \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p = R \ln K_p + RT \frac{d \ln K_p}{dT},$$

подстановка в уравнение Гиббса — Гельмгольца дает

$$RT\ln K_p = -\Delta H + RT\ln K_p + RT^2\frac{d\ln K_p}{dT},$$

и окончательно

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad d\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2}\,dT. \qquad (149)$$

Полученное уравнение называется *изобарой реакции*. Это уравнение выражает зависимость константы равновесия при постоянном давлении от температуры. Для небольших интервалов температуры можно принять, что $\Delta H = \text{const}$, и тогда при интегрировании (149) в пределах от первой температуры до второй получаем

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (150)$$

Уравнение (150) позволяет рассчитать константу равновесия при заданной температуре T_2, если известна константа равновесия при температуре T_1 и значение ΔH реакции.

При больших интервалах температуры величину ΔH в уравнении (149) надо выразить как функцию температуры, и после интегрирования получается более сложное выражение, чем (150).

Чтобы выразить ΔH как функцию температуры, необходимо знать зависимость от температуры теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции.

Принцип Ле-Шателье. Если условия существования равновесной системы изменяются, то система стремится самопроизвольно снова прийти в состояние равновесия. Переход к новому состоянию равновесия подчиняется общей закономерности, которая называется принципом Ле-Шателье: всякая система, находящаяся в равновесии, стремится при внешнем воздействии измениться так, чтобы ослабить это воздействие. В качестве иллюстрации проявления принципа Ле-Шателье рассмотрим три примера.

Пример I. Если система нагревается, то в ней начинается реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты, и это замедляет увеличение температуры.

Проверка: уравнение (149) показывает, что при положительном значении ΔH, т. е. в случае эндотермической реакции,

производная $\left(\frac{\partial K_p}{\partial T}\right)_p$ тоже положительна, т. е. с повышением температуры константа равновесия K_p увеличивается.

Предположим, что к равновесной реакционной смеси подводится теплота; температура смеси повышается и, поскольку $\Delta H > 0$, K_p увеличивается, и начинается реакция с образованием конечных продуктов. Но прямая реакция эндотермична, и, следовательно, не все количество теплоты, сообщенное системе, пойдет на повышение температуры. Иными словами, система изменяется так, чтобы ослабить рост температуры, вызываемый подведением теплоты.

Пример II. Если равновесная система подвергается сжатию, то она стремится измениться так, чтобы понизить возрастающее давление.

Допустим, что при постоянной температуре и при общем давлении 1 *атм* реакция

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

дошла до состояния равновесия. В этом случае имеет место равенство

$$K_p = \frac{p_{COCl_2}}{p_{CO}\, p_{Cl_2}}.$$

Зададимся целью увеличить общее давление в системе, для чего с помощью внешних сил уменьшим объем смеси газов, например, вдвое. В первый момент все парциальные давления возрастут вдвое, и в результате получаем неравенство, поскольку числитель возрос в два раза, а знаменатель в четыре раза

$$K_p > \frac{2p_{COCl_2}}{2p_{CO}2p_{Cl_2}}.$$

Величина K_p осталась без изменения, так как она зависит только от температуры. Система, ставшая неравновесной, начинает приближаться к равновесию. При этом должно прореагировать еще некоторое количество исходных веществ, и общее число молекул в системе уменьшается, так как из *двух* исходных образуется *одна* молекула конечного продукта. Таким образом, хотя с уменьшением объема давление и возрастает, но меньше, чем вдвое, так как самопроизвольное изменение системы привело к уменьшению числа молекул и этим ослабило результат сжатия.

Из сказанного следует, что в случае одинакового числа молей газообразных веществ в исходных и конечных продуктах изменение давления не смещает равновесия, например, в реакции $H_2 + J_2 = 2HJ$.

Пример III. а) Принцип Ле-Шателье распространяется не только на химические реакции. Так, при нагревании замкнутого сосуда, содержащего воду и пар, подъем температуры частично сдерживается тем, что некоторое количество воды переходит в пар, поглощая теплоту испарения.

б) Если, прилагая внешние силы, несколько уменьшить объем равновесной системы, состоящей из вещества в жидком и кристаллическом состоянии, то часть вещества перейдет из одного состояния в другое. При этом переход будет происходить в направлении уменьшения объема. Так, в системе «вода — лед» вода плотнее, и лед будет плавиться, а в системе из жидкой и кристаллической серы, где плотнее кристаллы, будет проходить дополнительная кристаллизация. Оба превращения частично препятствуют повышению давления в системе.

§ 29. ТЕОРЕМА НЕРНСТА

Уравнение Гиббса — Гельмгольца (78) связывает полезную работу реакции A' и тепловой эффект реакции $-\Delta H_{\text{реакц}}$. Таким образом, это уравнение после его интегрирования может быть в принципе использовано для расчета работы A', а следовательно, и константы равновесия реакции, если известен тепловой эффект реакции хотя бы для одной температуры, и функция, описывающая температурную зависимость теплового эффекта.

Записываем уравнение Гиббса—Гельмгольца, придав ему вид

$$T\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p - A' = \Delta H_{\text{реакц}}$$

и интегрируем его от $T = 0$ до заданной температуры.

Для упрощения внешнего вида записей при интегрировании обозначим $-\Delta H_{\text{реакц}}$ через $\overline{Q}$ *; и, кроме того, введем в правую часть равенства величину $\overline{Q}_0$, выражающую тепло-

* Замена обозначения $-\Delta H_{\text{реакц}}$ на $\overline{Q}_p$ и $-\Delta U_{\text{реакц}}$ на $\overline{Q}_v$ широко используется в термохимических работах. В нашем случае, отбрасывая для упрощения записей индекс p, мы не рискуем внести неясность, так как в данном выводе рассматриваются изменения только одной энтальпии.

вой эффект реакции при $T = 0$. Добавление и вычитание одной и той же величины не меняет значения правой части

$$\Delta H_{\text{реакц}} = -\overline{Q} + \overline{Q}_0 - \overline{Q}_0.$$

Разделив обе части уравнения Гиббса—Гельмгольца на T^2 и разбив правую часть на два слагаемых, получаем

$$\frac{T\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p - A'}{T^2} = -\frac{\overline{Q}_0}{T^2} - \frac{\overline{Q} - \overline{Q}_0}{T^2},$$

откуда, поскольку левая часть есть производная $\frac{A'}{T}$ по T,

$$d\left(\frac{A'}{T}\right)_p = -\frac{\overline{Q}_0}{T^2}dT - \frac{\overline{Q} - \overline{Q}_0}{T^2}dT.$$

После интегрирования в интервале температур от 0 до T имеем

$$\left|\frac{A'}{T}\right|_0^T = -\int_0^T \frac{\overline{Q}_0}{T^2}dT - \int_0^T \frac{\overline{Q} - \overline{Q}_0}{T^2}dT$$

или

$$\frac{A'}{T} - \left(\frac{A'}{T}\right)_0 = \frac{\overline{Q}_0}{T} - \left(\frac{\overline{Q}}{T}\right)_0 - \int_0^T \frac{\overline{Q} - \overline{Q}_0}{T^2}dT,$$

откуда

$$A' = \overline{Q}_0 - T\int_0^T \frac{\overline{Q} - \overline{Q}_0}{T^2}dT + \left(\frac{A' - \overline{Q}}{T}\right)_0 T.$$

Сумму первых двух членов правой части можно вычислить. Выражение в скобках третьего члена является константой, поскольку значения A', $\overline{Q}$ и T относятся к строго определенной температуре $T = 0$. Однако значение константы $\left(\frac{A' - \overline{Q}}{T}\right)_0$ неизвестно, так как мы не можем измерить A' и $\overline{Q}$ при температуре, равной абсолютному нулю.

Подойти к оценке значений A' и $\overline{Q}$ при $T = 0$ можно с помощью экстраполяции. Форма кривых зависимости вели-

чин A' и $\bar{Q}$ от температуры в случае реакций, идущих в конденсированных системах (рис. 22), позволяет ожидать, что при абсолютном нуле имеет место равенство

$$A'_0 = \bar{Q}_0.$$

Если это так, то искомая константа $\left(\frac{A'-\bar{Q}}{T}\right)_0 = \frac{0}{0}$. Отношение $\frac{0}{0}$ есть неопределенность, чтобы раскрыть ее, воспользуемся правилом Лопиталя

$$\left(\frac{A'-\bar{Q}}{T}\right)_0 = \frac{\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_0}$$

или

$$\left(\frac{A'-\bar{Q}}{T}\right)_0 = \left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0,$$

так как $\frac{dT}{dT} = 1$. Исходя из первого и второго законов термодинамики, установить значения производных $\left(\frac{dA'}{dT}\right)_0$ и $\left(\frac{d\bar{Q}}{dT}\right)_0$ невозможно.

Нернст (1906) в поисках решения этого вопроса исследовал построенные на основании опытных данных кривые температурной зависимости A' и $\bar{Q}$ различных реакций. На основании формы кривых, пример которых приведен на рис. 22, Нернст ввел постулат, что в случае реакций, которые идут в системах, состоящих из чистых совершенно однородных кристаллических тел, имеет место равенство

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0,$$

т. е. в конденсированных системах A'—кривая

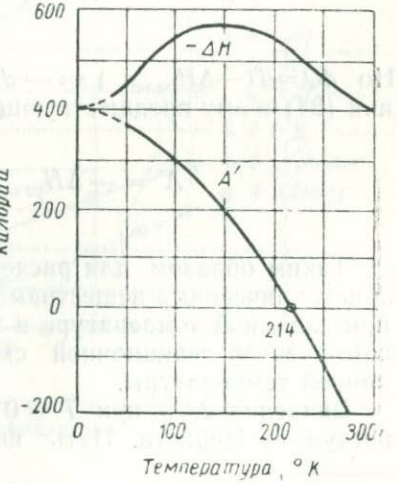


Рис. 22. Кривые A' и $-\Delta H$ при $p = 1$ *атм* для реакции кальцит→арагонит

и $\overline{Q}$ — кривая сливаются вблизи абсолютного нуля, иными словами имеют общую касательную при $T=0$*.

На основании этого допущения находим, что $\left(\frac{A'-\overline{Q}}{T}\right)_0 = 0$.

И формула для расчета A' принимает вид

$$A' = \overline{Q}_0 - T\int_0^T \frac{\overline{Q}-\overline{Q}_0}{T^2}\,dT.$$

Эту формулу можно привести к виду, еще более удобному для расчетов. Беря интеграл по частям, получаем

$$A' = \overline{Q}_0 + T\int_0^T (\overline{Q}-\overline{Q}_0)\,d\left(\frac{1}{T}\right)$$

или

$$A' = \overline{Q}_0 + T(\overline{Q}-\overline{Q}_0)\frac{1}{T} - T\int_0^T \frac{1}{T}\,d(\overline{Q}-\overline{Q}_0),$$

откуда

$$A' = \overline{Q} - T\int_0^T \frac{d\overline{Q}}{T}.$$

Но $d\overline{Q} = d(-\Delta H_{\text{реакц}}) = -d(\Delta H_{\text{реакц}})$. Используя уравнения (24) и ему предшествующие, имеем

$$A' = -\Delta H_{\text{реакц}} + T\int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}\,dT.$$

Таким образом для расчета A' реакции, идущей между кристаллическими веществами, достаточно знать ΔH реакции при заданной температуре и зависимость C_p от T для всех компонентов реакционной смеси в пределах от $T=0$ до заданной температуры.

Значение ΔC_p при $T=0$ находится тоже на основании постулата Нернста. Путь вывода следующий: записываем

* Этот постулат, введенный на основании обобщения опытных данных, называется также теоремой Нернста, тепловым законом Нернста и третьим законом термодинамики

уравнение Гиббса — Гельмгольца (78), придав ему другую форму, и постулат Нернста

$$\left(\frac{A'-\bar{Q}}{T}\right)_0=\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0 \text{ и } \left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0=\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0.$$

Но, как найдено выше, $\left(\frac{A'-Q}{T}\right)_0=0$. Следовательно, $\left(\frac{dA'}{dT}\right)_0=0$, откуда $\left(\frac{d\bar{Q}}{dT}\right)_0$ тоже равно нулю. Согласно уравнению Кирхгофа, имеем

$$\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial(\Delta H_{\text{реакц}})}{\partial T}\right)_p=-\Delta C_p$$

и, следовательно,

$$(\Delta C_p)_0=0 \quad \text{или} \quad \sum(C_{p\,\text{кон}})_0-\sum(C_{p\,\text{исх}})_0=0,$$

т. е. при $T=0$ суммы теплоемкостей исходных и конечных веществ в конденсированных системах одинаковы.

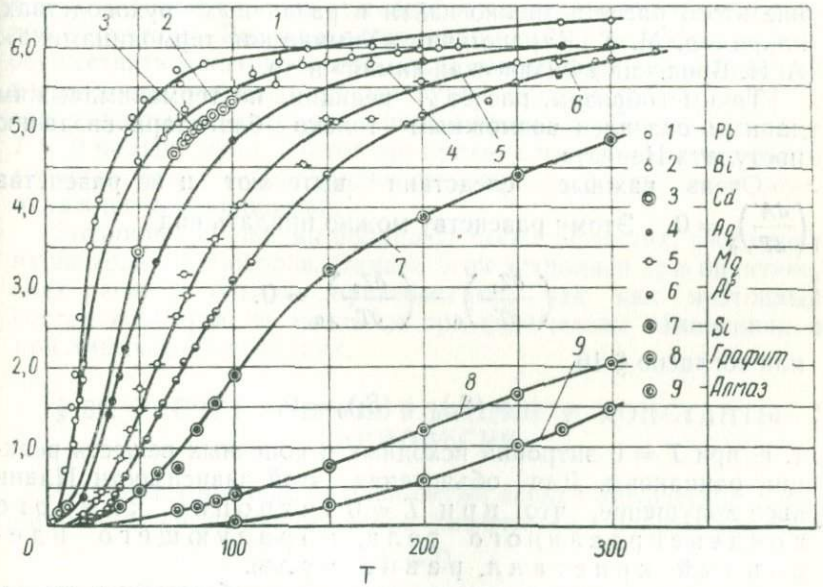


Рис. 23. Зависимость теплоемкости различных простых веществ в твердом состоянии от температуры

Учитывая форму кривых температурной зависимости теплоемкости конденсированных веществ, например, кривых, приведенных на рис. 23, Нернст ввел еще одно допущение,

что в конденсированных системах теплоемкость каждого индивидуального вещества равна нулю при $T = 0$.

Допущение Нернста подтверждается уравнением Дебая, выведенным на основании квантовой теории для конденсированных систем при наиболее низких температурах,

$$C_v = aT^3.$$

Эта зависимость верна в пределах 15—20° К. Таким образом, зная теплоемкость, например, при 17° К, можно найти значение коэффициента a, и по нему рассчитать величины теплоемкостей кристаллов при наиболее низких температурах *.

Зная A' для реакции, идущей между кристаллами, т. е. в конденсированной системе, можно рассчитать A' той же реакции, идущей в газообразной фазе. При этом используются известные значения теплоты и работы возгонки и конденсации компонентов реакционной смеси. Подробное изложение этого расчета можно найти в различных руководствах, например, М. Х. Карапетьянц «Химическая термодинамика», А. И. Бродский «Физическая химия» и др.

Таким образом, расчет A' реакций по термохимическим данным оказался возможным только благодаря введению постулата Нернста.

Очень важные следствия вытекают и из равенства $\left(\frac{dA'}{dT}\right)_0 = 0$. Этому равенству можно придать вид

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_0 = 0.$$

или согласно § 16

$$-(S_1)_0 + (S_2)_0 = 0,$$

т. е. при $T = 0$ энтропии исходных и конечных веществ реакции одинаковы. Для объяснения этой зависимости Планк ввел допущение, что при $T = 0$ энтропия каждого конденсированного тела, образующего идеальный кристалл, равна нулю.

Это допущение позволяет вычислять абсолютную энтропию конденсированных и неконденсированных веществ, по-

---

* При T, стремящемся к нулю, $\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_0$ и $\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial T}\right)_0$ стремятся к общему пределу, а потому при $T = 0$ $C_p = C_v = 0$.

скольку нам уже известен путь расчета изменения энтропии при изменении температуры (54). Для получения значения абсолютной энтропии нижний предел первого интеграла уравнения (54) принимается равным нулю $T_1 = 0$.

Абсолютные энтропии индивидуальных веществ широко используются при расчетах равновесий, так как с их помощью рассчитывается ΔZ по формуле (64). Значения абсолютных энтропий при стандартных условиях можно найти в таблицах стандартных величин.

Уравнение Больцмана, которое выведено на основании молекулярно-кинетической теории, не противоречит допущению Планка. Действительно, при абсолютном нуле колебания всех атомов в кристалле должны прекратиться, и поскольку в идеальном кристалле нет никаких дефектов, он может быть построен только одним способом, т. е. $W=1$. Но $\ln 1=0$, и, следовательно, $S = 0$ при $T = 0$.

В реальных кристаллах практически неизбежно присутствие хотя бы ничтожных примесей и наличие некоторых дефектов структуры. Распределение примесей и дефектов можно осуществить многими способами, а потому термодинамическая вероятность подобных систем уже больше 1 при $T = 0$, и, следовательно, энтропия несовершенных кристаллов при $T = 0$ больше нуля. По той же причине имеют положительное значение при $T = 0$ энтропии смешанных кристаллов и переохлажденных жидкостей.

Энтропией смешения обладают также вещества, состоящие из нескольких изотопов. Однако этой энтропией при практических расчетах обычно пренебрегают, так как изотопный состав вещества не меняется при физических изменениях и при химических реакциях.

§ 30. РАСЧЕТ РАБОТЫ РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Основным признаком равновесия всякой химической реакции является равенство нулю химической работы реакции

$$A' = 0.$$

Поэтому весьма важно уметь оценить величину химической работы, которую способна дать та или иная система. Способ определения работы реакции зависит от свойств рассматриваемой системы.

Если реакция идет в гомогенной среде, как в рассмотренных выше примерах § 28, то концентрации (или парциаль-

ные давления), а следовательно, и химические потенциалы реагирующих веществ постепенно изменяются, и это позволяет реакционной смеси достигнуть через некоторое время состояния равновесия, если, конечно, скорость реакции не заторможена чрезмерным охлаждением.

Определив экспериментально состав равновесной смеси, мы можем рассчитать значение константы равновесия; а зная константу равновесия, определять работу реакции для любых исходных составов по уравнению изотермы реакции (146) или (148).

Но далеко не во всех случаях можно воспользоваться подобным путем расчета химической работы A', так как существует множество реакций, которые протекают в гетерогенных системах, содержащих взаимно нерастворимые индивидуальные кристаллы и жидкости. Особенностью реакций в подобных конденсированных системах является то, что хотя указанные вещества расходуются или накапливаются, но их состав и структура остаются постоянными в течение всей реакции, так как не зависят от массы. Поэтому химические потенциалы реагирующих веществ тоже остаются постоянными от начала до конца реакции.

Второй наиболее общий путь — это определение A' реакции по уравнению:

$$A' = \sum \mu_{\text{исх}} - \sum \mu_{\text{кон}},$$

где $\mu_{\text{исх}}$ и $\mu_{\text{кон}}$ — химические потенциалы исходных и конечных веществ. Значения μ при стандартных условиях $p = 1$ *атм* и $T = 298°$ К находятся по таблицам стандартных величин.

Этот путь, единственно возможный, в случае гетерогенных конденсированных систем с постоянным составом фаз. Поскольку химические потенциалы зависят от температуры, каждой температуре отвечает свое определенное значение работы гетерогенной реакции. По мере изменения температуры значение работы гетерогенной реакции меняется и может пройти через нуль. Температура, отвечающая значению $A' = 0$, и является той единственной температурой, при которой имеет место истинное термодинамическое равновесие между реагирующими веществами конденсированной гетерогенной системы.

Температура равновесия гетерогенной конденсированной системы может быть найдена графически по точке пересечения кривой работы реакции с осью температур, как это показано на рис. 22.

Диаграмма зависимости A' от температуры (рис. 22) строится на основании формулы (65) $A' = Z_1 - Z_2$.

Согласно (64) $Z = H - TS$.

Для реакции при p=1 *атм* и температуре 298° К имеем

$$\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

где на основании таблиц стандартных величин

$$\Delta H^\circ_{\text{реакц}} = \Delta H^\circ_{\text{кон}} - \Delta H^\circ_{\text{исх}} \text{ и } \Delta S^\circ_{\text{реакц}} = S^\circ_{\text{кон}} - S^\circ_{\text{исх}}.$$

При других температурах согласно (22) и (54)

$$\Delta H = (\Delta H^0_2 + \int_{298}^{T} C_{p_2}\,dT) - (\Delta H^\circ_1 + \int_{298}^{T} C_{p_1}\,dT) = \Delta H^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\,dT$$

конечн. вещества — исходн. вещества — для реакции

и

$$\Delta S = \left(S^\circ_2 + \int_{298}^{T} \frac{C_{p_2}}{T}\,dT\right) - \left(S^\circ_1 + \int_{298}^{T} \frac{C_{p_1}}{T}\,dT\right) = \Delta S^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT,$$

конечн. вещества — исходн. вещества — для реакции

откуда $A' = -\Delta Z$ находится по формуле (151)

$$A' = T\left(\Delta S^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT\right) - \left(\Delta H^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\,dT\right). \quad (151)$$

Выражения для ΔC_p можно брать из таблиц стандартных величин, если в этих таблицах имеются коэффициенты интерполяционных формул теплоемкостей для интервала температур от 298° К до требуемой T. Очень точные результаты получаются при графическом интегрировании с непосредственным использованием значений C_p, найденных опытным путем.

Обычно сначала находят для ряда температур значения

$$-\Delta H = -\left(\Delta H^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\,dT\right),$$

которые и наносятся на график, а затем определяют ряд значений

$$T\Delta S = T\left(\Delta S^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT\right),$$

и откладывая их от первой полученной кривой, по полученным точкам строят кривую A'.

На рис. 22 даны рассчитанные вышеописанным способом на основании растворимостей и теплоемкостей кривые зависимости $-\Delta H$ и A' от температуры для реакции перехода кальцита в арагонит при $p = 1$ *атм*. Кривая A' пересекает ось температур в точке $T = 214°$ К; следовательно, при этой температуре $A' = 0$. Опытным путем найдено, что указанные модификации находятся в равновесии при 226° К при давлении 1 *атм*.

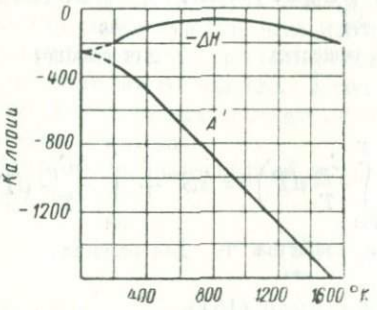


Рис. 24. Кривые A' и $-\Delta H$ при $p = 1$ *атм* для реакции графит → алмаз

Как видно из приведенного примера, A' реакции в конденсированной гетерогенной системе может быть рассчитано на основании измерений ΔH реакции при одной температуре и измерений теплоемкостей в широком интервале температур. Этот путь используется потому, что непосредственное определение работы реакции встречает большие трудности.

На рис. 24 даны кривые зависимости A' и $-\Delta H$ от температуры для реакции графит → алмаз при давлении 1 *атм*. График показывает, что при $p = 1$ *атм* значение A' при всех температурах отрицательно, т. е. устойчивой формой является графит. Как показывают расчеты, самопроизвольный переход графита в алмаз делается возможным при давлении порядка нескольких десятков тысяч атмосфер. Подробнее этот вопрос будет освещен в § 97.

Расчеты работы реакции и K_p по таблицам стандартных величин в настоящее время приобретают все большее значение, так как эти расчеты позволяют определить величины A' и K_p не проводя на опыте изучаемую реакцию. Это, конечно, весьма ценно само по себе, но особенно важно при изучении

реакций, которые трудно исследовать экспериментально, например, реакций, идущих при очень высоких температурах, реакций, протекающих с очень малой скоростью, и т. п.

Ниже дано несколько примеров, поясняющих описанные способы расчетов.

I. Определение константы равновесия опытным путем в случае реакции

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

из примера I в § 27.

Мы можем использовать для расчета константы равновесия этой реакции то обстоятельство, что число молей исходных газообразных веществ не равно числу молей газообразных конечных веществ. Благодаря этому во время реакции, приближающей систему к равновесию, происходит изменение числа молей в реакционной системе. Если процесс идет при постоянном давлении и постоянной температуре, то изменение числа молей можно определить на основании изменения объема, пользуясь для пересчета уравнением Клапейрона—Менделеева. Найденное изменение числа молей представляет собой величину x примера I, § 27. Когда значение x определено, константа равновесия рассчитывается по уравнению (142).

Для работы по такому методу необходимо иметь прибор, позволяющий следить за изменением объема реакционной системы. Равновесие считают достигнутым, когда объем системы перестает изменяться.

Ту же реакцию можно вести в сосуде, объем которого постоянен, и следить за процессом, измеряя давление. На основании исходных концентраций и происшедшего изменения давления рассчитываются равновесные концентрации, и по ним константа K_c. Следить за изменением давления часто удобнее, чем за изменением объема.

II. Другой путь определения K_p или K_c — это расчет по уравнению изотермы реакции (146). Работа A', входящая в уравнение (146), может быть определена либо непосредственно опытным путем, либо рассчитывается на основании термодинамических данных.

Опытный путь — это измерение электродвижущей силы гальванического элемента, в котором протекает изучаемая реакция.

Зная E — электродвижущую силу элемента, находим A' по формуле $A' = EnF$, где F — число Фарадея — 96500 *кулон/экв* и n — валентность ионов, участвующих в реакции. Далее

по A' находим K_p (147). Однако в настоящее время гальванические элементы удается построить лишь для ограниченного числа реакций.

III. Термодинамический путь расчета A' ничем не отличается от способа расчета, приведенного выше для конденсированных систем. Зная A', находим K_p.

Рассмотрим в качестве простейшего примера расчет K_p по таблицам стандартных величин для реакции в газовой фазе при 298° К

$$HCl + CH_3OH = CH_3Cl + H_2O.$$

При расчете ΔZ реакции, как и при расчете ΔH или ΔS, реакцию следует рассматривать как процесс распада исходных веществ на простые вещества и затем соединение простых веществ с образованием конечных продуктов. В таблицах даны ΔH, ΔZ и S образования соединений. Следовательно, для распада надо брать те же значения, но с обратным знаком. Для рассматриваемой реакции записываем табличные данные и складываем их.

ΔZ исходных веществ	ΔZ конечных веществ
$\Delta Z_{HCl} = -22{,}77$ *ккал/моль*	$\Delta Z_{CH_3Cl} = -14{,}0$ *ккал/моль*
+	+
$\Delta Z_{CH_3OH} = -38{,}69$ *ккал/моль*	$\Delta Z_{H_2O} = -54{,}64$ *ккал/моль*
$\sum \Delta Z_{исх} = -61{,}46$ *ккал/моль*	$\sum \Delta Z_{кон} = -68{,}64$ *ккал/моль*

$$\Delta Z_{реакц} = -\Delta Z_{исх} + \Delta Z_{кон} = -7{,}18 \text{ ккал/моль},$$

откуда

$$A' = -\Delta Z = 7{,}18 \text{ ккал/моль}.$$

По уравнению (147)

$$A' = RT \ln K_p.$$

Рассчитываем K_p:

$$A' = 2{,}3 \cdot RT \lg K_p;\ 7{,}18 \cdot 1000 = 2{,}3 \cdot 1{,}987 \cdot 298 \cdot \lg K_p;$$

$$\lg K_p = 5{,}2;\ K_p = 1{,}58 \cdot 10^5.$$

Константа равновесия показывает, что при $T = 298°$ К и $p = 1$ *атм* равновесие смещено в сторону конечных продуктов.

Для расчета K_p при других температурах значение A' находят по формуле (151).

ГЛАВА V

УРАВНЕНИЕ ГИББСА

§ 31. ПРОЦЕСС ПРИБЛИЖЕНИЯ К РАВНОВЕСИЮ

Рассматривая процесс приближения к равновесию, мы будем разбирать в дальнейшем только системы, находящиеся при постоянном давлении и при постоянной температуре. Полезная работа в этих случаях, как указано выше, равна уменьшению изобарно-изотермического потенциала.

Допустим, что в гомогенной газовой системе протекает самопроизвольный процесс, т. е. процесс, связанный с изменением ее изобарно-изотермического потенциала, например, реакция

$$nA + mB + \ldots = qD + rE + \ldots \qquad (152)$$

Реакция протекает самопроизвольно, когда сумма химических потенциалов исходных веществ больше суммы химических потенциалов веществ конечных:

$$n\mu_A + m\mu_B + \ldots > q\mu_D + r\mu_E + \ldots \qquad (153)$$

или

$$n\mu_A^\circ + nRT \ln p_A + m\mu_B^\circ + mRT \ln p_B + \ldots > \\ > q\mu_D^\circ + qRT \ln p_D + r\mu_E^\circ + rRT \ln p_E. \qquad (153а)$$

По мере течения реакции парциальные давления исходных веществ падают, а парциальные давления конечных веществ возрастают. Это приводит к соответствующим изменениям химических потенциалов: μ_A, μ_B уменьшаются, а μ_E, μ_D ... увеличиваются.

В результате положительная разность

$$(n\mu_A + m\mu_B + \ldots) - (q\mu_D + r\mu_E + \ldots) > 0 \qquad (154а)$$

постепенно уменьшается, и реакция прекращается, когда

$$(n\mu_A + m\mu_B + \ldots) - (q\mu_D + r\mu_E + \ldots) = 0, \qquad (154б)$$

что соответствует равновесию. При этом на основании выражения (153) получаем

$$n\mu_A^\circ + m\mu_B^\circ + \ldots - q\mu_D^\circ - r\mu_E^\circ = RT \ln \frac{p_D^q p_E^r}{p_A^n p_B^m}. \qquad (154в)$$

Но μ° всех веществ при постоянной температуре являются величинами постоянными, и, заканчивая вывод так же, как и в § 27, получаем

$$\frac{p_D^q p_E^r}{p_A^n p_B^m} = K_p. \qquad (155)$$

Таким образом, процесс приближения к равновесию в данном случае связан с постепенным изменением химических потенциалов исходных и конечных веществ. Это изменение протекает до тех пор, пока отношение произведений парциальных давлений компонентов газовой системы не станет равным константе равновесия.

Если некоторые из веществ, участвующих в реакции, находятся в конденсированном состоянии, например, в случае реакции

$$Fe + H_2O = FeO + H_2,$$

протекающей при $t° > 570°$ С, то химические потенциалы конденсированных веществ, в данном случае Fe и FeO, остаются в течение всего процесса постоянными, так как расходование или накопление чистых твердых Fe и FeO не отражается на их термодинамическом состоянии. Химические потенциалы H_2 и H_2O в процессе реакции изменяются, так как зависят от парциальных давлений этих газов. Вводя в (154б) выражение $\mu = \mu^\circ + RT \ln p$, получаем для состояния равновесия

$$\mu_{Fe} + \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln p_{H_2O} = \mu_{FeO} + \mu_{H_2}^\circ + RT \ln p_{H_2}$$

и после преобразования

$$\mu_{Fe} + \mu^{\circ}_{H_2O} - \mu_{FeO} - \mu^{\circ}_{H_2} = RT \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}.$$

При постоянной температуре левая часть равенства есть величина постоянная и, следовательно,

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = K_p,$$

где K_p — константа равновесия. Таким образом, если хотя бы в одной фазе при химическом превращении изменяются парциальные давления или концентрации реагирующих веществ, то в системе может быть достигнуто равновесие, которое описывается определенной константой равновесия.

Достижение равновесия за счет изменения концентраций возможно также при распределении вещества между двумя не смешивающимися растворителями, или, например, при растворении кристаллов NaCl в воде, когда концентрация NaCl в растворе увеличивается до тех пор, пока не будет достигнуто равенство

$$\mu_{NaCl \text{ в растворе}} = \mu_{NaCl \text{ в кристаллах}}.$$

Во всех перечисленных случаях равновесие зависит от температуры, поскольку химический потенциал μ есть функция температуры.

Если температура постоянна и в реакции участвуют только индивидуальные вещества в конденсированном состоянии, то термодинамическое состояние всех реагирующих и образующихся веществ не изменяется в процессе их расходования или соответственно накопления, и их изобарные потенциалы остаются постоянными в течение всей реакции. Например, при реакции (при $t = 500°$ С)

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

разность между суммами изобарных потенциалов исходных и конечных веществ остается постоянной, и реакция идет до полного исчезновения одного из исходных веществ.

Разность

$$\mu_{B_2O_3} + 3\mu_{Mg} - 3\mu_{MgO} - 2\mu_B = A'$$

представляет собой химическую работу реакции. Величина этой работы зависит от температуры, так как все химиче-

ские потенциалы являются функциями температуры. Из этого следует, что исходные и конечные вещества данной реакции могут быть в термодинамическом равновесии лишь при одной температуре, при которой работа A' становится равной нулю.

Но следует иметь в виду, что хотя A' и изменяется с температурой, однако, истинное равновесие не всегда достижимо. Например, A' может уменьшаться при нагревании, но вещества, входящие в уравнение реакции, разлагаются раньше, чем работа реакции станет равной нулю.

Постоянство разности химических потенциалов наблюдается и в гетерогенных системах, состоящих только из одного индивидуального вещества в кристаллическом, или жидком состоянии при p и T, не отвечающих равновесию. В таких системах изменения сводятся к переходу из одного агрегатного состояния в другое. При этом расход и пополнение кристаллов или же жидкости протекает без изменения их концентрации (плотности).

Например, при переходе воды в лед при давлении 1 *атм* и температуре —1° С или при переходе серы моноклинической в серу ромбическую при давлении 1 *атм* и температуре 70° С химические потенциалы этих пар веществ не равны, но остаются постоянными. А это приводит к тому, что процесс идет до тех пор, пока исходное вещество не исчезнет полностью. Таким образом, равновесие между водой и льдом, серой моноклинической и серой ромбической возможно не при любых p и T, а только при строго определенных сочетаниях давления и температуры, соответствующих равенству химических потенциалов одного вещества в двух различных состояниях. Так, для воды и льда эти условия наступают, например, при 1 *атм* и 0° С; для серы ромбической и серы моноклинической — при 1 *атм* и 95,5° С.

Таким образом, для получения равновесных гетерогенных систем в одних случаях требуются вполне определенные сочетания условий, в других случаях допустимы некоторые произвольные изменения каждого из параметров (температура, давление, концентрации и т. д.), описывающих состояние системы.

На вопрос «может ли данная сложная система существовать при различных произвольных значениях параметров или же требует параметров строго определенных или связанных между собою некоторою зависимостью?» ответ может быть получен с помощью правила фаз. Большое значение

правила фаз состоит в том, что оно позволяет решать поставленную задачу для любого числа веществ, образующих данную систему.

§ 32. ФАЗА

Основными понятиями правила фаз являются «фаза», «компонент» и «степень свободы».

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем химическим и физическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей некоторой поверхностью (поверхностью раздела).

В определении сказано, что фазы ограничены поверхностями раздела. Это значит, что понятие фаза приложимо к не слишком малым объемам. Действительно, поверхности раздела образуются некоторым количеством молекул, расположенных на границе области, заполненной данной фазой. Молекулы, образующие поверхностный слой, находятся в особых условиях, вследствие чего поверхностный слой обладает свойствами, не присущими веществу, находящемуся в глубине фазы, например, избыточной внутренней энергией. Образования, составленные из небольшого числа молекул, не могут быть разделены на поверхностный слой и внутреннюю массу вещества, поэтому к образованиям с очень малым объемом понятие фаза неприложимо. Если образования мелки, но уже можно говорить о их поверхностном слое, то мы получаем систему с очень развитой поверхностью, и свойства такой системы весьма зависят от свойств и размеров входящих в нее поверхностей раздела. Эти системы изучаются в коллоидной химии.

Когда каждая фаза представляет собой совокупность образований достаточно крупных объемов, особенности свойств весьма тонких пограничных слоев между фазами не сказываются заметно на свойствах всей системы в целом, и пограничными явлениями можно пренебречь. В приводимом ниже выводе правила фаз свойства поверхностных слоев не учитываются.

Данное в начале параграфа определение фазы верно при условии, что внешние поля отсутствуют или их напряженность одинакова во всех точках системы. Это условие мы будем считать выполненным во всех дальнейших выводах.

§ 33. КОМПОНЕНТ

Если в образовании данной системы участвует несколько веществ, то каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется составляющим веществом системы. Таким образом, ионы не могут быть причислены к составляющим веществам, хотя и существуют в растворах в виде самостоятельно перемещающихся, кинетически независимых частиц.

Составляющие вещества, концентрации которых в рассматриваемой системе могут быть выбраны произвольно без изменения числа фаз системы, называются независимыми составляющими веществами или компонентами. Число компонентов или совпадает с числом составляющих веществ или меньше его. В последнем случае в качестве компонентов можно выбрать несколько различных групп составляющих веществ из их общего числа, причем, как будет показано в дальнейших примерах, общее число компонентов при всех вариантах остается одним и тем же, и свойства каждой системы определяются именно числом составляющих веществ, которые могут быть причислены к компонентам, а не выбором той или иной группы этих веществ.

В связи с этим наиболее существенным является определение числа компонентов в системе.

Число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в момент равновесия.

В данном определении и в дальнейшем имеется в виду концентрация в молях на единицу объема или парциальное давление, которое в случае идеальных газов пропорционально концентрации в молях на единицу объема.

Возможно и другое определение, которое выражает ту же мысль, но другими словами.

Число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Для пояснения рассмотрим несколько примеров подсчета числа компонентов в однофазных и многофазных системах. Простейшей однофазной многокомпонентной системой является смесь газов, составленная, например, из гелия, водорода и аргона. В этой системе невозможны никакие химические реакции, а потому равновесная смесь осуществима при любых концентрациях каждого из составляющих веществ; следова-

тельно, число компонентов, т. е. число независимых составляющих веществ равно общему числу составляющих веществ.

Если система состоит из газообразных веществ, например, из водорода, иода и иодистого водорода, связанных уравнением реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI,$$

то при равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} = K_c, \qquad (156)$$

где K_c — константа равновесия, имеющая определенное значение при заданной температуре.

Когда система находится в равновесии, концентрации должны удовлетворять этому уравнению, и, следовательно, мы можем задать произвольно две концентрации (любые из трех), третья же должна принимать строго определенное значение. Иными словами, в системе имеется только два независимых составляющих вещества или два компонента.

Физический смысл найденного числа компонентов заключается в том, что в этом случае для построения равновесной системы достаточно иметь любые два из перечисленных трех веществ, поскольку возможна химическая реакция, способная идти и в прямом и в обратном направлении.

Если три концентрации связаны двумя уравнениями, например,

$$\frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} \quad \text{и} \quad [H_2] = [I_2], \qquad (157)$$

то число независимых концентраций уменьшается на два. Это значит, что при наличии двух уравнений в данной системе возможно лишь одно независимое составляющее вещество, или, что то же, система обладает свойствами однокомпонентной системы. Действительно, она может быть построена из одного иодистого водорода, который, распадаясь, будет давать одинаковые концентрации иода и водорода; так что при равновесии будут удовлетворяться оба уравнения.

Переходя к определению числа компонентов в системах гетерогенных, рассмотрим, например, двухфазную систему, состоящую из твердого хлористого аммония и находящихся над ним газообразных аммиака и хлористого водорода. Хло-

ристого аммония в газообразной фазе нет, так как, возгоняясь, он практически нацело разлагается по уравнению

$$NH_4Cl = HCl + NH_3.$$

При равновесии концентрации веществ, образующих газообразную фазу, подчиняются уравнению

$$[NH_3][HCl] = K_c, \qquad (158)$$

а потому число компонентов равно 3—1=2, т. е. для построения заданной двухфазной системы достаточно двух веществ, например NH_3 и HCl или NH_4Cl и HCl и т. д.

Если ввести второе условие

$$[HN_3] = [HCl], \qquad (159)$$

то число компонентов уменьшается до единицы (3—2=1). Действительно, система, удовлетворяющая обоим уравнениям, получается, если исходить из одного твердого хлористого аммония, каждая фаза системы (твердая фаза и пар) могут быть построены (составлены) из одного компонента NH_4Cl.

Несколько иную картину дает система $CaCO_3$, CaO и CO_2, в которой возможна реакция

$$CaCO_{3тв} = CaO_{тв} + CO_{2газ}.$$

При равновесии имеет место равенство

$$[CO_2] = K_c, \qquad (160)$$

и это сокращает число компонентов до двух. Система может быть построена, например, из CaO и CO_2 или $CaCO_3$ и CaO, и т. д. Но данная система резко отличается от предыдущей в том отношении, что она не может превратиться в однокомпонентную, если количество взятых молей CaO окажется равным количеству молей CO_2. Дело в том, что равенство количеств двух составляющих веществ в гетерогенной системе еще не означает равенства их концентраций в какой-либо из фаз, и, следовательно, у нас нет данных для составления второго уравнения. Поэтому система из $CaCO_3$, CaO и CO_2 ни в каком случае не может превратиться в однокомпонентную систему.

§ 34. УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Условием равновесия гетерогенной системы, состоящей из нескольких компонентов, является равенство факторов интенсивности, характеризующих состояние каждой из фаз. Факто-

рами интенсивности многокомпонентной системы в простейшем случае являются температура, давление и химические потенциалы каждого из компонентов.

В равновесной гетерогенной системе температура и давление во всех фазах одинаковы, а химические потенциалы каждого из компонентов должны иметь одинаковое значение во всех фазах.

Рассмотрим наиболее общий случай, когда гетерогенная система состоит из фаз, в каждую из которых входят все компоненты без исключения. Обозначая нижними индексами компоненты системы, а верхними — фазы, мы можем для равновесия при наличии n компонентов и k фаз записать следующие равенства:

$$\left.\begin{aligned} T^{\mathrm{I}} &= T^{\mathrm{II}} = T^{\mathrm{III}} = \ldots\ldots = T^{k} \\ p^{\mathrm{I}} &= p^{\mathrm{II}} = p^{\mathrm{III}} = \ldots\ldots = p^{k} \\ \mu_1^{\mathrm{I}} &= \mu_1^{\mathrm{II}} = \mu_1^{\mathrm{III}} = \ldots\ldots = \mu_1^{k} \\ \mu_2^{\mathrm{I}} &= \mu_2^{\mathrm{II}} = \mu_2^{\mathrm{III}} = \ldots\ldots = \mu_2^{k} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{\mathrm{I}} &= \mu_n^{\mathrm{II}} = \mu_n^{\mathrm{III}} = \ldots\ldots = \mu_n^{k} \end{aligned}\right\} \qquad (161)$$

Ряд уравнений, составленных на основании первой и второй строк,

$$\begin{aligned} &T^{\mathrm{I}} = T^{\mathrm{II}};\ T^{\mathrm{I}} = T^{\mathrm{III}};\ \ldots\ldots\ T^{\mathrm{I}} = T^{k} \\ &p^{\mathrm{I}} = p^{\mathrm{II}};\ p^{\mathrm{I}} = p^{\mathrm{III}};\ \ldots\ldots\ p^{\mathrm{I}} = p^{k} \end{aligned} \qquad (162)$$

представляют собой ряды тождеств, поскольку давление и температура являются независимыми переменными, определяющими состояние системы. Уравнения, составленные на основании равенств химических потенциалов:

$$\left.\begin{aligned} &\mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{\mathrm{II}};\ \mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{\mathrm{III}};\ \ldots\ldots\ \mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{k} \\ &\mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{II}};\ \mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{III}};\ \ldots\ldots\ \mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{k} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mu_n^{\mathrm{I}} = \mu_n^{\mathrm{II}};\ \mu_n^{\mathrm{I}} = \mu_n^{\mathrm{III}};\ \ldots\ldots\ \mu_n^{\mathrm{I}} = \mu_n^{k} \end{aligned}\right\} \qquad (163)$$

не представляют собой рядов тождеств, так как химический потенциал одного и того же компонента в различных фазах

описывается различными функциями концентраций, температуры и давления.

Необходимо учитывать, что в реальных системах химический потенциал каждого из компонентов в каждой фазе уже не может быть выражен уравнением $\mu=\mu^{\circ}+RT\ln c$, так как он зависит не только от концентрации c рассматриваемого компонента, но и от концентраций всех остальных компонентов, входящих в данную фазу. Формула, выражающая μ, усложняется потому, что в реальных системах значение μ зависит также от характера взаимодействия молекул рассматриваемого вещества с молекулами всех остальных веществ. Поэтому химические потенциалы отдельных компонентов каждой из фаз реальных систем представляют собой функции температуры, давления и концентраций всех компонентов, входящих в рассматриваемую фазу. Например для первой фазы имеем:

$$\begin{aligned}\mu_1^{\mathrm{I}} &= f_1^{\mathrm{I}}(T, p, c_1, c_2, \ldots, c_n);\\ \mu_2^{\mathrm{I}} &= f_2^{\mathrm{I}}(T, p, c_1, c_2, \ldots c_n);\ \text{и т. д.},\end{aligned} \qquad (164)$$

где f_1^{I}, f_2^{I}, f_3^{I} ... являются различными функциями одних и тех же переменных.

Вид этих функций нам в общем случае неизвестен, но можно утверждать, что при переходе от одной фазы к другой вид функций, например, f_1^{I}, f_1^{II}, $f_1^{\mathrm{III}}\ldots f_1^{k}$, отражающих зависимость химического потенциала первого компонента от состава, T и p, изменяется, так как характер взаимодействия молекул данного вещества с остальными молекулами в разных фазах, безусловно, тоже различен.

Таким образом, все уравнения, входящие в систему уравнений (163), представляют собой независимые уравнения. Для нас важно, что имеется принципиальная возможность построения подобной системы уравнений. Изучая общие свойства системы уравнений (163), даже не зная формы зависимости химических потенциалов от концентраций, температуры и состава, мы можем найти некоторые общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, состоящие из любого числа компонентов.

Подсчитаем число уравнений, образующих систему (163), и число независимых переменных, охватываемых этими уравнениями.

Каждая строка системы (163) состоит из $(k-1)$ независимых уравнений. Всякое другое уравнение, отражающее ра-

венство двух химических потенциалов, входящих в эту строку, может быть получено комбинацией уже имеющихся уравнений, а потому не будет независимым уравнением. Число строк в системе (163) равно n, а потому общее число уравнений равно

$$n(k-1). \tag{165}$$

Независимыми переменными, входящими в данную систему уравнений, являются температура, давление и концентрации компонентов. В каждой фазе имеется n компонентов, но задавшись произвольными значениями температуры и давления, мы уже не можем выбирать произвольно концентрации всех без исключения компонентов. Концентрация одного из компонентов должна принимать строго определенное значение. Рассмотрим, например, смесь нескольких, не реагирующих между собой газов. При заданной температуре и заданном общем давлении мы можем произвольно, разумеется в пределах общего заданного давления, выбирать концентрации всех газов, кроме одного. Концентрация последнего газа должна в точности соответствовать парциальному давлению, равному разности между общим давлением и суммой остальных парциальных давлений.

В случае жидких систем точно так же концентрации всех компонентов, кроме последнего, можно выбирать произвольно, количество же последнего компонента в единице объема определяется однозначно оставшимся для него объемом.

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(n-1)$, а общее число независимых концентраций во всех k фазах $-k(n-1)$. Кроме найденного числа концентраций независимыми переменными являются давление и температура, откуда общее число независимых переменных, охватываемых системой уравнений (163), равно

$$k(n-1)+2. \tag{166}$$

Если число независимых переменных равно числу уравнений, их связывающих, т. е.

$$n(k-1)=k(n-1)+2,$$

то каждое независимое переменное принимает некоторое строго определенное значение, и вся система может существовать только при этом единственно возможном сочетании значений температуры, давления и концентраций компонентов во всех фазах.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность, обозначаемая буквой f,

$$f = k(n-1) + 2 - n(k-1) \qquad (167)$$

представляет собой число переменных, которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, и при данном числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Величина f называется *числом термодинамических степеней свободы системы* или сокращенно *числом степеней свободы*.

Выражение (167) после преобразования принимает вид

$$f + k = n + 2. \qquad (168)$$

Это уравнение опубликовано Гиббсом в 1876 году. Оно выражает условия равновесия гетерогенной системы при любом числе компонентов. Следует напомнить, что найденное уравнение приложимо лишь к системам, в которых можно пренебречь явлениями на границе раздела между фазами.

Если условия существования системы определяются кроме давления и температуры еще каким-либо переменным фактором интенсивности, приобретающим при равновесии то или иное, но, разумеется, одинаковое значение во всех фазах, например, электрическим потенциалом, то число независимых переменных возрастает на единицу, и уравнение Гиббса принимает вид

$$f + k = n + 3. \qquad (169)$$

Если же, наоборот, некоторые из параметров состояния системы поддерживаются постоянными, то число независимых переменных уменьшается; так, при $T = \text{const}$ имеем $f + k = n + 1$, а при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ уравнение (168) принимает вид $f + k = n$.

Поскольку число степеней свободы может быть равно только нулю или целому положительному числу, постольку число фаз равновесной системы можно выразить одной из следующих формул в зависимости от выбранных условий, например

при $f + k = n$ $\quad k \leqq n$;

при $f + k = n + 1$ $\quad k \leqq n + 1$;

при $f + k = n + 2$ $\quad k \leqq n + 2$ и т. д.

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих веществ может беспрепятственно переходить из одной фазы в другую. Поэтому это уравнение непримени-

мо, например, к системам, состоящим из двух или большего числа растворов, разделенных полупроницаемыми перегородками.

Уравнение (168) называется правилом фаз. Это правило может быть сформулировано следующим образом: Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу независимых компонентов системы плюс два минус число фаз.

§ 35. РАСЧЕТ ЧИСЛА ФАЗ, ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ И ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Число фаз, число компонентов и число степеней свободы связаны между собой, как это показано выше, уравнением Гиббса

$$f = n + 2 - k,$$

где f — число степеней свободы, n — число компонентов и k — число фаз.

Подсчет числа фаз трудностей не встречает. Исходя из определения фазы, получаем, что в любой равновесной системе число кристаллических фаз равно числу различных типов кристаллов, причем учитываются как кристаллы, различающиеся по химическому составу, так и различные кристаллические модификации одинакового химического состава. Фаза может состоять как из одного кристалла, так и из массы мелких кристаллов одного типа. Число жидких фаз равно числу жидкостей различного состава, образующих отдельные слои или разбитых на капли. Число газообразных фаз не обязательно равно единице. При низких давлениях, когда расстояния между молекулами велики, все наличные газы и пары смешиваются в любых отношениях, образуя одну фазу. При высоких давлениях порядка тысяч атмосфер свойства газов и паров уже зависят от характера межмолекулярных сил, и в этих условиях смесь газов может расслаиваться.

Число фаз системы получаем, суммируя наличное количество фаз жидких, твердых и газообразных.

Число компонентов n, как указано в § 33, есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы. В простейшем случае, когда система состоит из веществ, не вступающих между собой в химическое взаимодействие, число компонентов рав-

но числу составляющих веществ, поскольку все вещества должны быть использованы при построении фаз системы. Однако каждый компонент не должен обязательно входить в состав каждой фазы. Если, например, число компонентов в какой-либо фазе меньше общего числа компонентов системы n на 3, то это значит, что общее число независимых переменных уменьшилось на 3 (отсутствуют 3 концентрации), но одновременно уменьшилось на 3 и число уравнений, связывающих независимые переменные, так что, выводя число степеней свободы, мы должны получить ту же формулу Гиббса (168).

Примером системы, состоящей из не реагирующих между собой веществ, может служить трехкомпонентная система, составленная из 100 *г* воды, 100 *г* ртути и 100 *г* эфира. Если объем системы 1 *л* и температура 25° С, то она состоит из четырех фаз: 1) ртуть, 2) раствор эфира в воде, 3) раствор воды в эфире, 4) смесь паров воды, эфира и ртути. При иных температурах число и состав фаз могут быть иными, но в любом случае для описания состава фаз необходимо использовать все три компонента.

Зная число компонентов и число фаз, можно рассчитать число степеней свободы по уравнению Гиббса

$$f = n + 2 - k.$$

В рассматриваемом примере

$$f = 3 + 2 - 4 = 1,$$

т. е. число степеней свободы равно единице. Это значит, что система может существовать в равновесии с сохранением исходного числа фаз после того, как одна из переменных величин, входящих в уравнения, изменит свою величину.

Допустим, что изменилась температура. Это повлечет за собой изменение плотности ртути, изменение состава обоих жидких растворов и изменение концентрации паров каждого из трех компонентов в газообразной фазе, при этом, следовательно, изменится и давление. Мы видим, что все перечисленные величины тесно связаны между собой. Задаваясь произвольными значениями для некоторых из них, мы заставляем другие принимать уже строго определенные значения.

Эта тесная связь между всеми концентрациями, температурой и давлением является основным свойством равновесных систем. Однако следует иметь в виду, что любая из этих переменных может претерпевать изменения лишь в определенных пределах, которые зависят от физических и химических свойств компонентов.

Так, концентрация (плотность) чистых твердых и жидких веществ может изменяться лишь незначительно, а именно в пределах, определяемых коэффициентами теплового расширения и сжимаемости. Концентрации компонентов растворов могут изменяться значительно шире, но тоже в определенных пределах, которые обусловлены растворимостью, температурой и давлением. Пределы допустимым колебаниям температуры и давления определяются условием сохранения числа фаз. Например, чрезмерное повышение давления может привести к конденсации паров, образующих газообразную фазу. При слишком больших изменениях температуры появляются новые фазы или исчезают наличные вследствие процессов замерзания, плавления и т. д.

Возвращаясь к рассматриваемому примеру, допустим, что наша трехкомпонентная система находится под давлением, превышающим общее давление паров в газообразной фазе. Тогда пары конденсируются и число фаз уменьшится на единицу; число степеней свободы такой системы равно двум:

$$f = 3 + 2 - 3 = 2.$$

Это значит, что теперь мы можем сохранить образовавшиеся три фазы, задавая произвольные значения д в у м переменным, причем выбор этих переменных тоже н и ч е м н е о г р а н и ч е н.

Выбираем, например, давление и температуру — тогда все концентрации принимают строго определенное значение. Если же выбрать общее давление всей системы и концентрацию одного из компонентов в одной из фаз, то можно найти соответствующую этой концентрации температуру данной фазы, а следовательно, и температуру всей системы; а при определенных T и p все остальные концентрации также имеют определенные значения. Так можно составить все комбинации из двух переменных.

§ 36. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА КОМПОНЕНТОВ И ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ СИСТЕМУ

Наличие химических реакций между веществами, образующими систему, уменьшают число компонентов и соответственно число степеней свободы.

Если имеется смесь газов, например, разобранный выше случай в § 33, связанных одним уравнением реакции

$$H_2 + J_2 = 2HJ, \qquad (170)$$

то число компонентов уменьшается на единицу, и, следовательно, число степеней свободы равно

$$f = n + 2 - 1 = 2 + 2 - 1 = 3.$$

Выбираем, например, произвольно три концентрации. Три концентрации полностью определяют константу равновесия, а последняя однозначно связана с температурой. Следовательно, три произвольно выбранные концентрации определяют температуру. Давление в свою очередь определяется концентрациями и температурой газов.

В качестве второго варианта выбираем произвольно температуру, давление и одну из концентраций. Температура определяет значение константы равновесия, а температура и давление определяют суммарную концентрацию H_2, J_2 и HJ в молях на литр. Одну из концентраций мы задали по условию; остальное число молей в литре может быть распределено между вторым и третьим веществами только одним способом. В самом деле, допустим, что выбрана произвольно концентрация H_2. Обозначим концентрацию J_2 через $[J_2]$, а концентрацию HJ через [HJ], тогда

$$\frac{[HJ]^2}{[J_2][H_2]} = K_c \quad \text{и} \quad [J_2] + [HJ] = A,$$

где K_c — константа равновесия, а A — суммарная концентрация J_2 и HJ в молях на литр. Совместное решение этих двух уравнений приводит к единственно возможному положительному значению как $[J_2]$, так и [HJ].

Таким же путем можно проверить расчет числа степеней свободы, беря в качестве заданных и другие сочетания из трех переменных.

Можно исходить и из других компонентов, например H_2 и HJ. В этом случае мы используем реакцию, обратную реакции (170).

Если концентрации трех газов связаны двумя уравнениями, например, как в § 33,

$$\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]} = K_c \quad \text{и} \quad [H] = [J_2],$$

то число независимых концентраций уменьшается на два:

$$n = 3 - 2 = 1 \qquad (171)$$

и число степеней свободы в этом случае равно

$$f = 1 + 2 - 1 = 2. \qquad (172)$$

Мы можем, например, произвольно задаваться числом молей HJ в литре и температурой. Заданной температуре отвечает определенное значение K_c. На основании K_c и [HJ] находим произведение $[J_2][H_2]$, а затем и каждую из концентраций, поскольку они равны.

Определение числа компонентов, данное в § 33, сохраняет свою силу и в том случае, когда уравнение реакции не охватывает концентрации всех веществ, входящих в систему. Если, например, к газообразной смеси H_2, J_2 и HJ добавить He и Ar, то увеличится на два и общее число концентраций и число независимых переменных. Так, вместо вышеприведенного равенства (171) $n=3-2=1$ получаем при наличии гелия и аргона $n=5-2=3$,
откуда

$$f = 3 + 2 - 1 = 4. \qquad (173)$$

Сравнивая уравнения (172) и (173), мы видим, что добавка двух инертных газов увеличивает число степеней свободы тоже на два, т. е. концентрации обоих инертных газов могут быть произвольными, так как они не влияют на равновесие взаимодействующих газов.

§ 37. УРАВНЕНИЕ ГИББСА ПРИ НАЛИЧИИ В СИСТЕМЕ ДВУХ И БОЛЕЕ ФАЗ ОДИНАКОВОГО СОСТАВА

Случай разложения NH_4Cl с образованием газообразной смеси NH_3 и HCl является примером системы, в которой состав двух фаз одинаков, т. е. равны мольные доли аммиака и хлористого водорода, участвующих в образовании каждой из фаз $x^{I}_{NH_3} = x^{II}_{NH_3}$ и $x^{I}_{HCl} = x^{II}_{HCl}$. Такое условие можно учесть и при выводе уравнения Гиббса.

а) Если имеет место равенство состава двух фаз, то кроме уравнений, построенных на основании равенства химических потенциалов, появляется еще $(n-1)$ уравнений, связы-

вающих концентрации c или мольные доли x каждого из $(n-1)$ компонентов в двух фазах.

Уравнение, выражающее равенство мольных долей последнего компонента в обеих фазах или отношение концентраций этого компонента в тех же фазах, есть следствие предыдущих $(n-1)$ равенств, а потому не является независимым уравнением.

Если концентрации выражены в молях на литр, то уравнения принимают вид

$$c_1^{\mathrm{I}} = Ac_1^{\mathrm{II}}; \quad c_2^{\mathrm{I}} = Ac_2^{\mathrm{II}}; \quad c_3^{\mathrm{I}} = Ac_3^{\mathrm{II}} \text{ и т. д.},$$

где c_1^{I} и c_1^{II} — концентрации первого компонента соответственно в первой и второй фазах, c_2^{I} и c_2^{II} — концентрации второго компонента и т. д. и A — коэффициент пропорциональности один и тот же во всех уравнениях.

Если состав выражен в мольных долях, то имеем просто

$$x_1^{\mathrm{I}} = x_1^{\mathrm{II}}; \quad x_2^{\mathrm{I}} = x_2^{\mathrm{II}}; \quad x_3^{\mathrm{I}} = x_3^{\mathrm{II}} \text{ и т. д.}$$

Определяя число степеней свободы, получаем то же число независимых переменных, что и в общем случае $(n-1)k+2$, но число уравнений, их связывающих, равно $(k-1)n+(n-1)$, откуда

$$f = (n-1)k + 2 - (k-1)n - (n-1)$$

или

$$f = 3 - k.$$

Это уравнение соответствует уравнению (168) для однокомпонентной системы

$$f = 1 + 2 - k. \qquad (174)$$

Поскольку n — число компонентов не входит в окончательное уравнение (174), мы приходим к выводу, что в случае равенства состава двух фаз любая система независимо от числа образующих ее компонентов приобретает свойства системы однокомпонентной.

Одним из простейших примеров таких систем и является система из твердого NH_4Cl и газообразных продуктов его разложения NH_3 и HCl, образующих одну фазу.

б) Если предположить, что в системе имеются три фазы одинакового состава, то путем повторения предыдущих рассуждений получаем

$$f = (n-1)k + 2 - (k-1)n - 2(n-1)$$

или

$$f = 4 - n - k. \qquad (174а)$$

Чтобы уяснить смысл этого уравнения, сопоставим его с уравнением Гиббса (168) для общего случая, подставляя значения $n=1$, $n=2$, и т. д.

Уравнение Гиббса (168)	Уравнение (174а)
$f = n + 2 - k$	$f = 4 - n - k$
при $n = 1$	
$f = 1 + 2 - k = 3 - k$	$f = 4 - 1 - k = 3 - k$
при $n = 2$	
$f = 2 + 2 - k = 4 - k$	$f = 4 - 2 - k = 2 - k$

Таким образом, при $n=1$ оба уравнения тождественны. Это значит, что в случае однокомпонентной системы совместное равновесие трех фаз с одинаковыми мольными долями возможно, например, жидкая вода, лед и пар образуют три фазы.

При $n=2$ уравнение (174а) уже отличается от уравнения (168). Сопоставляя его с уравнениями (168), мы видим, что n равно нулю. Иными словами, получается уравнение, не имеющее физического смысла, а следовательно, в равновесных двухкомпонентных системах три фазы одинакового состава сосуществовать не могут.

При подстановке в (174а) $n = 3$, $n = 4$ и т. д. мы тоже получаем уравнения, не имеющие физического смысла. Таким образом, равновесное сосуществование трех фаз одинакового состава возможно лишь в однокомпонентной системе.

Путем подобных же рассуждений можно доказать, что ни при каком числе компонентов невозможны равновесные системы с четырьмя, пятью, шестью и более фазами одинакового состава. При этом доказательстве не следует упускать из вида, что в случае равновесия из четырех фаз может состоять лишь система, построенная из двух и более компонентов; из пяти фаз — система из трех и более компонентов и т. д.

§ 38. РАЗМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Уравнение Гиббса $f=n+2-k$, как уже найдено выше, позволяет находить число степеней свободы, т. е. число переменных, которые могут принимать произвольные значения без нарушения числа фаз. Этими переменными могут быть с одинаковым правом p — давление, T — температура и любая из концентраций c_1^{I}, c_2^{I}, c_3^{I}, ... или c_1^{II}, c_2^{II}, c_3^{II}, ... и т. д., вхо-

дящих в уравнение (164). Чтобы можно было проследить за концентрацией каждого компонента независимо от наличия концентраций других компонентов, концентрации должны быть выражены в моль/литр.

Возьмем, например, смесь нескольких газов и выразим концентрации газов в молях на литр. Если к данной смеси, сохраняя ее объем постоянным, добавить еще некоторое количество одного из компонентов, то концентрация этого компонента повысится, остальные же концентрации не изменятся.

Если выражать состав газовой смеси в мольных долях, то добавка одного из компонентов приводит к изменению мольных долей всех компонентов смеси. Иными словами, введение мольных долей при описании той же фазы не позволяет с тем же удобством проследить за состоянием каждого компонента смеси в отдельности, так как для этого необходимо проводить дополнительные расчеты с привлечением мольных объемов.

В случае жидких растворов добавка одного из компонентов приводит к изменению объема всей системы, а потому сказывается, уже не только на мольной доле каждого из веществ, образующих раствор, но и на всех без исключения концентрациях, выраженных в моль/литр. Однако и тут оба способа описания состава раствора не равноценны.

Мольные доли говорят лишь о соотношении между количествами компонентов раствора. Концентрации же, выраженные в моль/литр, позволяют учитывать степени сжатия, сопровождающего образование раствора данного состава. Таким образом, и при описании сложных конденсированных фаз небезразлично, в каких единицах выражены концентрации компонентов, образующих эти фазы.

ГЛАВА VI

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 39. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Как уже было сказано выше, в общем случае нам неизвестны уравнения состояния, описывающие различные фазы, как многокомпонентных, так и однокомпонентных систем. Исключением является лишь уравнение Клапейрона—Менделеева, применимое, когда компоненты газообразной фазы подчиняются законам идеальных газов, и ряд более или менее удачно подобранных, но довольно сложных уравнений, описывающих состояние реальных газов и реальных индивидуальных жидкостей.

Таким образом, единственным возможным путем определения зависимости между значениями переменных, входящих в уравнение состояния, остается метод непосредственных измерений температуры, давления и концентраций компонентов равновесных систем. Полученные таблицы численных значений используются для построения диаграмм, которые представляют собой графическое выражение искомых закономерностей. Чтобы уяснить себе способ построения подобных диаграмм, называемых *диаграммами состояния,* рассмотрим несколько простейших примеров.

При наличии одного компонента в уравнение состояния входят три переменные: температура — T, давление — p и концентрация — c. Чтобы изобразить графически соотношения между этими тремя величинами, необходимо использовать систему координат из трех взаимно перпендикулярных осей, откладывая по каждой из них значения одной из переменных. Подобные диаграммы, по которым можно проследить за из-

менениями всех переменных, входящих в уравнения состояния, мы будем называть *полными диаграммами.*

Однако полные диаграммы, построенные в координатах «*T*—*p*—*c*», не совсем удобны, так как при изучении термодинамики однокомпонентных систем и уравнений состояния принято пользоваться не концентрациями *c* (моль/литр), а мольными объемами (литр/моль). Если по одной из осей вместо *c* откладывать соответствующие значения *v*, то диаграмма сразу дает зависимость между температурой, давлением и мольным объемом, т. е. именно теми величинами, по изменениям которых вычисляются изменения внутренней энергии, энтропии, свободной энергии и прочих функций индивидуальных веществ.

Полная трехмерная диаграмма состояния, описывающая зависимость между *T*, *p* и *v* при различных фазовых состояниях в равновесных системах, представляет собой совокупность нескольких поверхностей, ибо каждому сочетанию *T* и *p* отвечает определенный для каждой фазы объем *v*. При переходе от одной фазы к другой мольный объем изменяется скачком, и поэтому поверхность, отвечающая каждой новой фазе, сдвинута относительно других поверхностей. Точки, лежащие вне поверхностей, не имеют физического смысла, поскольку выражают такие сочетания *T*, *p* и *v*, которые не могут быть осуществлены в реальных равновесных системах. Исключением являются точки, лежащие на прямых, соединяющих границы двух фазовых поверхностей. О них будет сказано подробнее в § 41.

Несмотря на полноту описанных объемных диаграмм, ими не пользуются в повседневной работе, так как они громоздки и не удобны в обращении. Зато всех этих недостатков лишены проекции диаграммы на ту или иную плоскость, проходящую через оси координат. Все проекции в принципе равноценны, но поскольку *T* и *p*, с одной стороны, являются параметрами, определяющими условия существования системы и, с другой стороны, хорошо поддаются измерению и регулированию, то чаще всего пользуются проекцией именно на плоскость «*T*—*p*».

Плоская проекция сохраняет наиболее существенные стороны полной объемной диаграммы: 1) две оси, позволяющие откладывать произвольные значения двух переменных, например, *T* и *p*, которые мы в данном случае рассматриваем как независимые переменные, и определяющие значение *v* как их функции; 2) проекции границ областей существования каждой из фаз, образуемых изучаемым веществом.

Таким образом, на плоской проекции уже каждая точка имеет физический смысл. Она отвечает определенному сочетанию температуры и давления, и положение ее относительно границ существования фаз показывает, в каком состоянии находится вещество. Единственно, что не отражается на этой проекции, это мольный объем, который должен откладываться в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа. Если необходимо исследовать характер изменений мольного объема, то следует обратиться к проекциям в координатах «T—v» и «p—v».

В уравнениях состояния двухкомпонентных систем число переменных уже равно четырем: T, p, c_1, c_2; таким образом, для построения полной диаграммы состояния необходимо располагать системой координат четырех измерений. В этих координатах так же, как и в предыдущем случае, диаграмма должна представлять собой совокупность поверхностей, расположенных некоторым образом в четырехмерном пространстве. Подобное построение невозможно, и это вынуждает нас прибегать к упрощениям. Но прежде чем проводить самое упрощение, необходимо, как и в предыдущем случае, выбрать надлежащим образом переменные уравнения состояния, вернее заменить перечисленные выше такими, которые более удобны для обработки полученных данных.

В термодинамических расчетах многокомпонентных систем единицей количества вещества, как и в случае систем однокомпонентных, является один моль. Но в данном случае он распределен между компонентами пропорционально их мольным долям. Остальные соображения при выборе переменных остаются теми же, что и в случае систем однокомпонентных. Таким образом, в уравнение состояния, описывающее какую-либо фазу двухкомпонентной системы, по аналогии с системой однокомпонентной, вводятся следующие четыре переменных: температура T, давление p, мольный объем системы сложного состава v и мольная доля одного из компонентов, например, первого x_1. Мольная доля второго компонента x_2 тем самым уже задана, она равна $1-x_1$.

Значение мольного объема, как и в предыдущем случае, обычно представляет меньший интерес, чем значения других перечисленных величин. Поэтому выбираем в качестве независимых переменных температуру, давление и мольную долю первого компонента, а мольный объем v, являющийся при таком выборе функцией T, p и x_1, не рассматриваем и строим диаграмму состояния в координатах «T—p—x_1». Подобная трехмерная диаграмма представляет собой проекцию полной

четырехмерной диаграммы на трехмерное пространство в указанных осях координат. Эта проекция никак не отражает мольного объема. Для того чтобы найти значения мольных объемов при различных условиях, необходимо построить диаграммы, одной из осей которых является ось мольных объемов, пожертвовав явным отображением какой-либо другой величины.

Поскольку по всем трем осям трехмерной диаграммы откладываются значения независимых переменных, каждая точка внутри этой диаграммы имеет физический смысл. Все пространство объемной диаграммы разделено поверхностями раздела на области, охватывающие такие сочетания значений T, p и x_1, при которых могут существовать определенные фазы.

В практической повседневной работе пользуются еще более упрощенными диаграммами, а именно сечениями объемной диаграммы плоскостями, отвечающими постоянному давлению или постоянной температуре. Поскольку и в научных исследованиях и в технике весьма часто приходится иметь дело с превращениями, протекающими при постоянном давлении или при постоянной температуре, подобные сечения вполне удовлетворяют многим потребностям теории и практики. Вместе с тем плоские диаграммы удобны и компактны.

Повторяя все изложенные выше рассуждения в третий раз в применении к трехкомпонентным системам, мы приходим к выводу, что для полного изображения равновесных состояний подобных систем следовало бы располагать полной диаграммой состояния, охватывающей следующие переменные: температуру T, давление p, мольный объем v, мольную долю первого компонента x_1 и мольную долю второго компонента x_2. Выбор независимых переменных зависит от характера решаемого вопроса. Обычно, как и в предыдущих случаях, в качестве независимых переменных принимаются температура, давление и мольные доли двух компонентов, а мольный объем рассматривается как их функция. Но так как число независимых переменных теперь уже равно четырем, то для построения диаграммы вводятся дальнейшие упрощения. Большей частью задается некоторое постоянное давление, и по значениям мольных долей двух компонентов и температуры, строится объемная диаграмма, или же задаются постоянное давление и постоянная температура, и по мольным долям двух компонентов строится двумерная диаграмма, описывающая зависимость агрегатного состояния от состава системы. Возможны, конечно, и другие варианты.

Приведенные примеры показывают, что в то время как по уравнению Гиббса мы можем подсчитывать возможное число фаз и число степеней свободы для системы с любым числом компонентов, при графических построениях полных диаграмм состояния мы сталкиваемся с непреодолимыми трудностями уже при наличии двух компонентов. Следует, однако, подчеркнуть, что даже упрощенные диаграммы состояния позволяют выяснить такие вопросы, на которые уравнение Гиббса не может дать ответ; например, на основании геометрического анализа кривых можно установить наличие химического соединения в расплаве, о чем подробнее будет сказано в параграфе, посвященном физико-химическому анализу. Поэтому построение различных диаграмм состояния является весьма ценным методом исследования сложных систем.

§ 40. ВОЗМОЖНОЕ ЧИСЛО ФАЗ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

В однокомпонентной системе отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из модификаций представляет собой особую фазу. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в формах ромбической и моноклинической, и т. д. Каждая из перечисленных модификаций является устойчивой в определенных интервалах температуры и давления.

С помощью правила фаз можно найти максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе. Формула (168) при $n=1$ принимает вид

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - k = 3 - k.$$

Подставляем значения k, равные 1, 2, 3, 4 ... В первых трех случаях число степеней свободы равно соответственно 2, 1, 0, что имеет физический смысл. При подстановке $k=4$ находим $f=-1$, это уже не имеет смысла. Таким образом, ни одно индивидуальное вещество не может образовать равновесную систему, состоящую более чем из трех фаз. Как будет показано ниже, этот вывод полностью подтверждается опытом.

§ 41. ОБЪЕМНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

В случае однокомпонентной системы диаграмма состояния представляет собой пространственную диаграмму, построенную в прямоугольных осях координат. По одной из осей коор-

динат откладываются значения температуры, по другой — значения давлений, по третьей — мольный объем в литр/моль. Располагая подобной системой координат, мы можем с помощью одной точки, называемой фигуративной точкой всей системы, показать как условия существования системы, т. е. температуру и давление, так и отвечающий им мольный

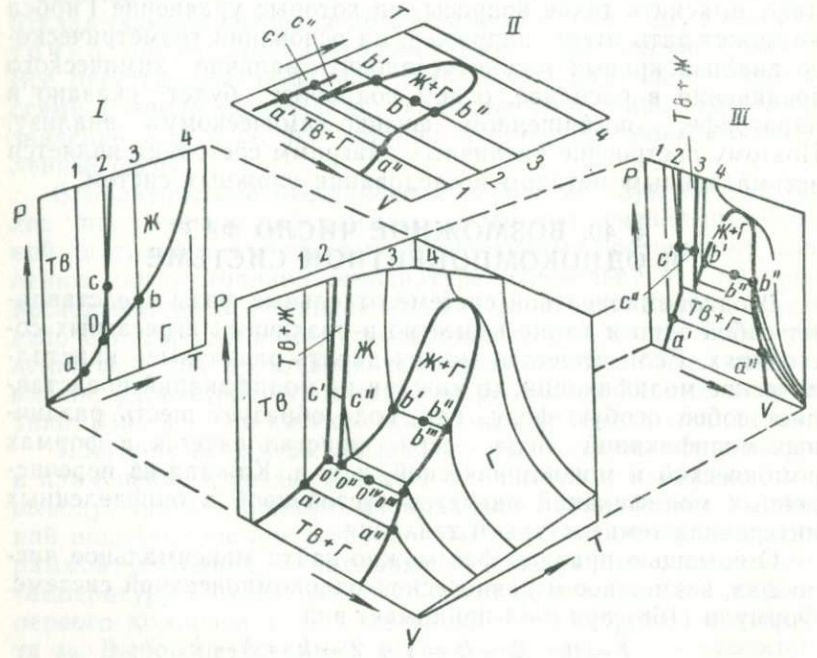


Рис. 25. Объемная диаграмма состояния двуокиси углерода (схема). Общий вид и проекции на плоскости $p-T$ (I), $v-T$ (II), $p-v$ (III)

объем. Если при выбранных условиях система распадается на несколько фаз, то фигуративная точка всей системы описывает лишь усредненный мольный объем вещества во всем объеме системы, а каждой фазе соответствует особая фигуративная точка, и состояние всей системы описывается совокупностью нескольких фигуративных точек отдельных фаз.

Фигуративные точки, охватывающие все возможные сочетания p, T и v вещества в рассматриваемой фазе, образуют некоторую *поверхность*, называемую *полем существования*

данной фазы. Сочетания подобных полей и образуют объемную диаграмму состояния.

Рассмотрим, например, схему диаграммы состояния двуокиси углерода, построенную без соблюдения масштаба (рис. 25). Эта диаграмма образована поверхностью Тв, отвечающей твердой фазе, и поверхностями Ж и Г, состоящими из фигуративных точек жидкой и газообразной фаз. Поверхности Ж и Г при температуре выше критической плавно переходят одна в другую. Состояния, отвечающие одинаковым температурам, отмечены линиями (*изотермами*) 1, 2, 3, 4, критической температуре отвечает изотерма 4.

Совокупность всех прямых линий, соединяющих фигуративные точки двух различных фаз, находящихся при одинаковых температуре и давлении, образует поверхности Тв+Ж, Тв+Г и Ж+Г. Фазы, отвечающие точкам, соединенным этими линиями, например, точкам a' и a'', $в'$ и $в''$, c' и c'' находятся в равновесии. Если система состоит из этих двух фаз, то фигуративная точка всей системы в целом, например $в'''$, лежит на прямой $в'в''$, причем соотношение между количествами каждой из фаз определяется по правилу рычага, на основании отношения длин отрезков $в'в'''$ и $в'''в''$ (см. § 50).

Изотермы 1, 2, 3, 4 представляют собой сечения указанных поверхностей рядом плоскостей, перпендикулярных оси температур. Одинаковым номерам на разных проекциях отвечает одна и та же изотерма.

§ 42. ПЛОСКАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Описанная объемная диаграмма состояния, как и было указано выше, слишком громоздка и недостаточно удобна в работе. Поэтому на практике вместо полной объемной диаграммы пользуются ее проекциями на одну из трех плоскостей, проходящих через оси координат. Проекции эти даны на рис. 25. Выбор той или другой определяется характером вопроса, для решения которого надо использовать диаграмму состояния. Чаще всего пользуются проекцией I, построенной в координатах T и p. Проекция I позволяет ответить на вопрос, в каком состоянии находится вещество при заданных условиях. В очень многих случаях этого оказывается достаточно. Мольные объемы фаз на этой проекции никак не отражаются. Зависимость мольных объемов от T и p можно проследить на проекциях II и III. Необходимо еще раз подчерк-

нуть, что диаграмма рис. 25 представляет собой схему, построенную без соблюдения масштаба.

Линии, образующие плоскую диаграмму состояния в координатах p и T (рис. 26), являются границами областей, охватывающих условия, при которых вещество может существовать в твердом, жидком и газообразном состоянии. Число степеней свободы в различных точках диаграммы зависит от числа наличных фаз. Внутри областей, например, в точке α, мы имеем только одну фазу. В подобных точках число степеней свободы равно двум $f=n+2-k=1+2-1=2$.

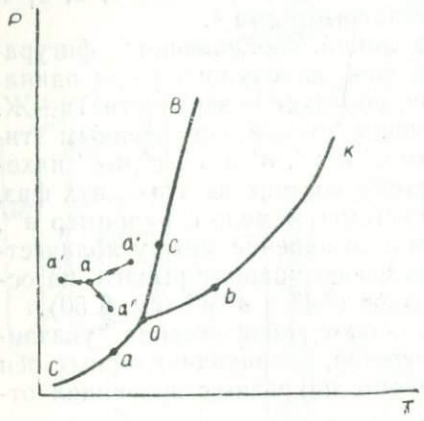


Рис. 26. Диаграмма состояния двуокиси углерода в координатах $p-T$ (схема)

Действительно, сохраняя одну фазу, мы можем произвольно, разумеется, не переходя за границы областей, изменять как давление, так и температуру. Графически подобные произвольные изменения условий могут быть представлены смещением точки α (рис. 26) в любую сторону на любое расстояние, например, в одну из точек α'. Если пользоваться проекциями II или III (рис. 25), то с равным правом можно задаваться одновременными произвольными (в допустимых пределах) изменениями T и v или p и v.

Число степеней свободы обозначается также более кратким термином *вариантность*. Так, внутри указанных областей рассмотренная объемная диаграмма *бивариантна*.

Фигуративная точка системы, лежащая на одной из границ, разделяющих области диаграмм I, например, точка $в$ представляет собой совмещение проекций двух фигуративных точек $в'$ и $в''$ полной диаграммы состояния (рис. 25), одна из которых отвечает жидкому состоянию, а другая — газообразному, а также всех промежуточных точек, лежащих на прямой $в'в''$. При температуре и давлении, отвечающих точке $в$, жидкая и газообразная фазы находятся в равновесии. Кривая OK представляет собой ряд подобных точек. Если мы захотим изменить условия существования двухфазной системы, не меняя числа фаз, то мы должны перемещать точку $в$ стро-

го по кривой *OK*, иными словами, произвольно выбирать можно лишь значения одного условия, например, температуру. Каждой температуре соответствует лишь одно определенное давление. Это означает, что двухфазная система обладает только одной степенью свободы или *моновариантна*. К тому же выводу приводит и уравнение Гиббса

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Фигуративная точка *о* в данной проекции представляет собой совмещение проекций трех точек полной диаграммы *о'*, *о''* и *о'''* (рис. 25), отвечающих твердой, жидкой и газообразной фазам, которые могут находиться в равновесии при данном сочетании температуры и давления, а также всех промежуточных точек, например, точка o^{IV}. Любое изменение температуры или давления выводит фигуративную точку всей системы из положения *о*, и она попадает или на линии, где возможно равновесное сосуществование лишь двух фаз, или в области, где система однофазна. Таким образом, равновесное сосуществование трех фаз возможно лишь при единственном сочетании значений температуры и давления, иными словами, число степеней свободы равно нулю, или система *инвариантна*, что совпадает с теоретическим расчетом

$$f = n + 2 - k = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Следует подчеркнуть, что точкам, лежащим на кривых *OK*, *OB* и *OC*, не обязательно отвечают две фазы. Точка *в* на проекции I может быть проекцией только одной из точек *в'* или *в''*. В этих случаях точка *в* представляет собой крайнюю точку одной из областей равновесного существования однофазной системы, которая обладает двумя степенями свободы. Поскольку такая точка лежит на границе области, температура и давление соответствующей фазы могут изменяться, хотя и произвольно, но только в глубь соответствующей области.

Совершенно по той же причине в точке *о* кроме одновременного сосуществования трех фаз возможно существование трех двухфазных систем и трех однофазных.

Все три кривые *OK*, *OB*, *OC* диаграммы рис. 26 наклонены направо. Для того чтобы выяснить, является ли такой наклон общим правилом или нет, обратимся к уравнению Клапейрона—Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

Знак производной $\frac{dp}{dT}$ определяется знаком разности $(v_2 - v_1)$. Рассмотрим, например, процессы, идущие с поглощением теплоты, т. е., для которых λ положительна, а именно плавление, кипение, возгонку. Все перечисленные переходы в подавляющем большинстве случаев сопровождаются увеличением объема. Следовательно, разность $(v_2 - v_1)$ положительна и производная $\frac{dp}{dT}$ тоже положительна. Таким обра-

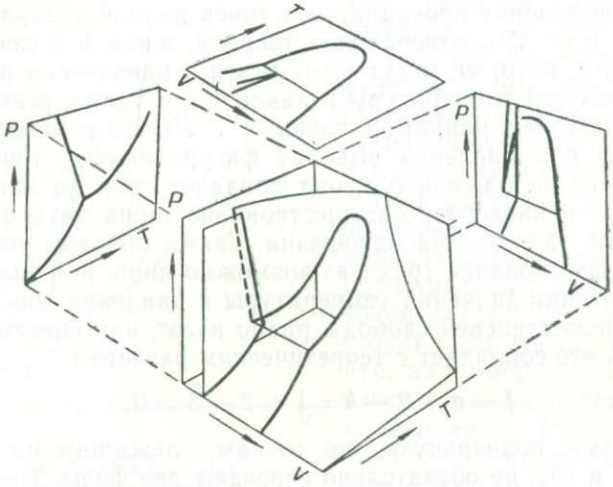


Рис. 27. Объемная диаграмма состояния воды при относительно небольших давлениях.
Общий вид и проекции на плоскости $p - T$, $p - v$ и $T - v$ (схема)

зом, диаграмма рис. 26 является типичной для самых различных веществ.

Полезно отметить, что на этих диаграммах вблизи тройной точки кривая возгонки всегда обладает более крутым наклоном, чем кривая кипения, так как теплота возгонки больше теплоты кипения.

В случае воды, висмута, галлия, чугуна удельный объем жидкой фазы меньше удельного объема твердой фазы, и величина $(v_2 - v_1)$ оказывается отрицательной, следовательно, отрицательна и производная $\frac{dp}{dT}$. Графически это соответствует наклону кривой плавления влево, что и показывают диаграммы состояния воды (рис. 27 и 28).

§ 43. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

Схема объемной диаграммы состояния воды при низких давлениях дана на рис. 27. Эта схема вполне подобна рис. 25 с той лишь разницей, что поверхность области льда I отвечает бóльшим мольным объемам, чем поверхность жидкого состояния.

Проекция диаграммы состояния воды рис. 27 на плоскость $p—T$ дана на рис. 28. Жидкая вода допускает переохлаждение. Давление пара над переохлажденной водой нанесено на диаграмме пунктиром.

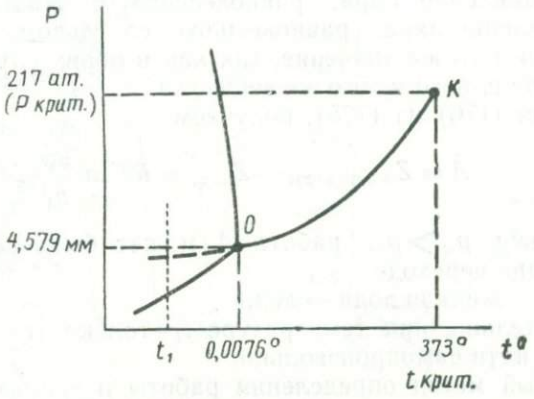


Рис. 28. Диаграмма состояния воды в координатах $p — T$ (схема)

Следует подчеркнуть, что тройная точка равновесного сосуществования пара, жидкости и льда лежит при давлении 4,579 *мм рт. ст.* и температуре 0,0076° С. 0° С есть температура таяния льда, находящегося под давлением, равным 1 *атм.* Поскольку кривая равновесного сосуществования льда и воды наклонена влево, температура перехода при давлении насыщенного пара воды, равном лишь 4,579 *мм рт. ст.*, должна быть выше 0°С.

Мы можем по давлению паров определять относительную устойчивость конденсированных фаз при заданной температуре. Так, например, при температуре t_1 (рис. 27) давление пара, равновесного с переохлажденной жидкой водой, выше давления пара, равновесного со льдом. Из термодинамики известно, что термодинамический потенциал реальных паров при небольших давлениях может быть выражен формулой

$$Z = Z^\circ + RT \ln p,$$

где Z° — неизвестная постоянная, зависящая только от температуры. Поскольку в момент равновесия между двумя фазами их термодинамические потенциалы равны, мы можем выразить термодинамические потенциалы конденсированных фаз через термодинамические потенциалы равновесных с ними паров, что дает возможность записать

$$Z_{\text{жидк. воды}} = Z^\circ + RT \ln p_{\text{ж}}, \tag{175}$$

$$Z_{\text{льда}} = Z^\circ + RT \ln p_{\text{л}}, \tag{176}$$

где $p_{\text{ж}}$ — давление пара, равновесного с жидкой водой, а $p_{\text{л}}$ — давление пара, равновесного со льдом. Z° в (176) имеют одно и то же значение, так как в обоих случаях относятся к пару одного и того же вещества.

Вычитая (176) из (175), получаем

$$A = Z_{\text{жидк. воды}} - Z_{\text{льда}} = RT \ln \frac{p_{\text{ж}}}{p_{\text{л}}}. \tag{177}$$

Поскольку $p_{\text{ж}} > p_{\text{л}}$, работа A может быть положительной лишь при переходе

жидкая вода → лед,

и, следовательно, при температуре t_1 только это превращение может идти самопроизвольно.

Подобный метод определения работы и направления фазового перехода в конденсированных системах используется в термодинамике очень широко. При больших давлениях значения p следует заменять летучестями f (см. главу XIV).

Наклон кривой плавления влево наблюдается на диаграмме состояния воды лишь при сравнительно низких давлениях (рис. 27 и 28), при которых $\frac{dp}{dT} < 0$. При давлении около 2200 *атм.* вода начинает кристаллизоваться с образованием иной модификации льда (лед III), плотность которого больше плотности жидкой воды. В этом случае кривая плавления уже наклонена вправо.

Всего вода может давать шесть различных модификаций льда: льды I, II, III, V, VI, VII. Лед IV оказался метастабильной модификацией и потому не входит в диаграмму устойчивых состояний.

На рис. 29 *а* представлена диаграмма состояния воды до давления 10 000 *атм.* Подобно диаграммам рис. 25 и 27 диаграмма рис. 29, *а* тоже состоит из ряда поверхностей, отвечающих льдам I, II, III, V, VI и воде.

Фигуративные точки всей системы, отвечающие равновесному существованию двух фаз, лежат на заштрихованных поверхностях, помеченных «лед II — лед III», «лед III — вода» и т. д. Точки, расположенные вне перечисленных поверхностей, физического смысла не имеют. Это общее свойство всех трехмерных диаграмм состояния однокомплектных систем.

На диаграмме рис. 29,*а* изображены только взаимные превращения конденсированных фаз. В интервале температур,

Рис. 29. *а.* Объемная диаграмма состояния воды при давлениях от 0 до 10 000 *атм; б* — диаграмма состояния воды в координатах $p — T$ в интервале давлений от 0 до 40 000 *атм.* Область пара не изображена

охваченном этой диаграммой, давление насыщенного пара, находящегося в равновесии с водой или со льдом, лежит в пределах от долей миллиметра до 100 *мм рт. ст.* Мольные объемы пара при этих условиях превышают мольные объемы кристаллической и жидкой фаз в десятки и сотни тысяч раз. Столь малые давления и столь большие мольные объемы невозможно нанести на диаграмму с соблюдением выбранного масштаба. Вид полной диаграммы состояния воды до 10 000 *атм* с областью пара изображен схематически на рис. 30. Диаграмма состояния воды исследована до давления 40 000 *атм.* При этом давлении лед VII находится в равновесии с жидкой водой при температуре 200°С (рис. 29, *б*).

На диаграммах рис. 28 и 29 мы имеем ряд случаев трехфазного равновесия и не встречаемся ни с одним случаем равновесного сосуществования четырех и более фаз. Подоб-

ное же подтверждение полученного выше вывода из правила фаз дают и все другие диаграммы состояния однокомпонентных систем.

Как уже было отмечено, для льда I имеет место понижение температуры плавления с ростом давления. Это обстоятельство в значительной степени способствует сползанию

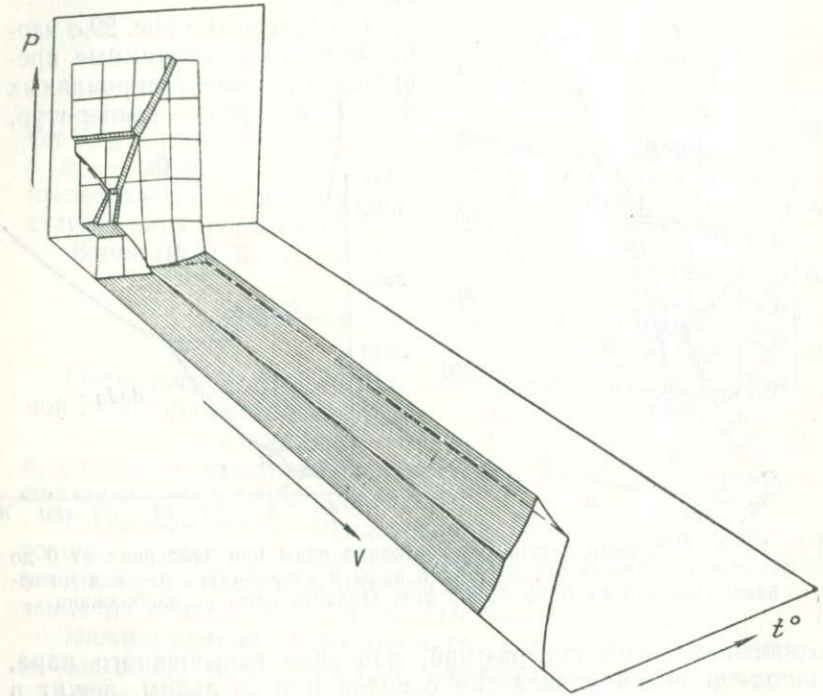


Рис. 30. Объемная диаграмма состояния воды при давлениях от 0 до 10 000 *атм* со схематически изображенной областью пара

ледников с гор, ибо слой ледника, лежащий на скальном основании, находится под давлением остальной массы льда. Поэтому нижний слой льда может плавиться, несмотря на то, что окружающая температура ниже, чем 0° С. Образующаяся вода служит своеобразной смазкой, и ледник получает возможность скользить вниз по склонам гор.

Интересно рассмотреть модификацию лед II, которая, как видно, не имеет кривой сосуществования лед II — вода. Если сильно охладить лед II (под высоким давлением), а затем

быстро снизить давление до атмосферного и извлечь лед II из аппарата, то эта модификация начнет переходить в устойчивую форму лед I. При низкой температуре скорость процесса очень мала, и лед II довольно долго будет сохранять свою структуру (при атмосферном давлении). По мере нагревания льда II скорость процесса перехода возрастет, а так как лед II плотнее льда I на 20%, то неустойчивая модификация вспучивается, распадаясь в порошок, который имеет структуру обыкновенного льда I. И только после этого уже происходит плавление льда I.

§ 44. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СЕРЫ

Рассматривая диаграмму состояния воды, охватывающую десять возможных фаз, мы видели, что на этой диаграмме имеется меньше тройных точек, чем число сочетаний по три из девяти. Это значит, что в случае воды условия устойчивого существования возможных фаз настолько различны, что лишь немногие группы из трех фаз могут образовать равновесную систему.

Случаем, когда найдены все возможные тройные точки, является диаграмма состояния серы, изображенная на рис. 31 и 32. Для большей наглядности обе диаграммы также даны не в масштабе. Объемная диаграмма рис. 31, подобно диаграмме состояния воды, состоит из нескольких поверхностей, по которым можно качественно сопоставить мольные объемы фаз парообразной, жидкой и двух кристаллических — моноклинической и ромбической.

Проекция этой диаграммы на плоскость $p - T$ дана на рис. 32. Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, отвечающие пару, жидкости, и двум кристаллическим модификациям. Сами линии описывают условия, при которых возможно равновесное сосуществование двух фаз. В точках A, B и C имеет место равновесие между тремя фазами. Однако из четырех фаз можно составить четыре сочетания по три. Иными словами, сера может дать еще одну тройную точку. Такая точка действительно имеется. Это точка O равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлажденной жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической. Подобная система метастабильна, т. е. состоит из нескольких фаз, которые, с одной стороны, равновесны между собой, поскольку их химические потенциалы одинаковы, с другой же стороны, все фазы термодинамически неравновесны, ибо при

той же температуре T может существовать еще одна фаза с более низким химическим потенциалом, в данном случае это сера моноклиническая. Точно так же метастабильными относительно моноклинической серы являются двойные равновесия на линиях *OA, OB* и *OC*.

Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Если одна кристаллическая модификация при повышении температуры должна перейти в другую, то возмо-

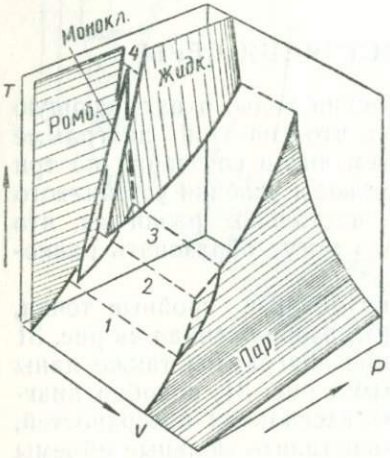


Рис. 31. Объемная диаграмма состояния серы (схема). Тройным точкам отвечают пунктиры: *1* — пар, $S_м$, $S_р$; *2* — пар, жидк., $S_р$; *3* — пар, жидк., $S_м$; *4* — жидк., $S_р$, $S_м$

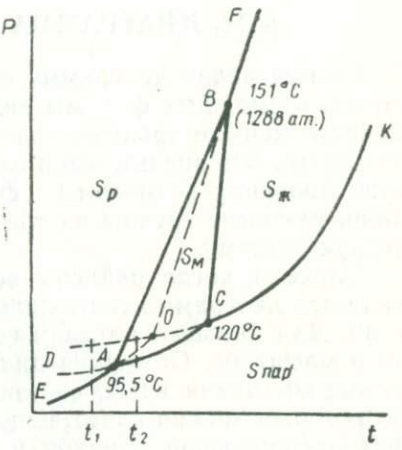


Рис. 32. Диаграмма состояния серы в координатах $p — t$ (схема)

жен некоторый перегрев выше температуры устойчивого равновесия. Это объясняется тем, что переход из одной кристаллической модификации непосредственно в другую не может совершаться столь же легко, как плавление. Перегретая модификация должна быть выдержана некоторое время при достигнутой температуре, для того чтобы произошла перестройка кристаллической решетки. Если же кристаллы достигли температуры плавления, то перегрев невозможен, так как всякое дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному разрушению решетки.

С подобными зависимостями мы и встречаемся в случае

серы. Если ромбическую серу нагревать достаточно быстро, то она не успевает перейти в моноклиническую серу. Вместе с тем кристаллическая решетка серы ромбической не может выдерживать неограниченного перегрева. При температурах, отвечающих кривой *OB*, кристаллы распадаются с образованием жидкой фазы, которая в данных условиях тоже неустойчива относительно серы моноклинической. В свою очередь, кривые *OA* и *OC* представляют собой соответственно кривую возгонки перегретой серы ромбической и кривую кипения переохлажденной жидкой серы.

§ 45. ЭНАНТИОТРОПИЯ И МОНОТРОПИЯ

Кривая давления пара серы ромбической *EAO* и кривая давления пара серы моноклинической *DAC* пересекаются в точке *A*, соответствующей температуре 95,5° С и лежащей ниже кривой давления пара жидкости *KCO*. При температурах ниже 95,5° С давление пара серы моноклинической выше, чем серы ромбической. Это значит, что изобарно-изотермический потенциал $Z = Z^\circ + RT\ln p$ серы моноклинической выше, чем серы ромбической, и поэтому, например, при температуре t_1 возможен самопроизвольный переход $S_м \rightarrow S_р$. При температурах выше 95,5° С, например, t_2 давление пара выше у серы ромбической, и самопроизвольное превращение должно идти в обратном направлении $S_р \rightarrow S_м$. Такого типа взаимные превращения двух кристаллических модификаций, которые могут протекать самопроизвольно и в прямом, и в обратном направлении в зависимости от условий, называются *энантиотропными превращениями.*

Если исходить из жидкой серы, переохлажденной до t_1 или до t_2, то в первую очередь обычно выкристаллизовывается менее устойчивая модификация, которая уже после достаточной выдержки при той же температуре переходит в более устойчивую модификацию. Эта зависимость представляет собой иллюстрацию правила Оствальда, согласно которому при фазовых переходах обычно образуется ближайшая более устойчивая модификация, а не самая устойчивая.

Бывают случаи, когда кривые давления паров двух кристаллических модификаций, например, бензофенона, судя по их виду, должны пересечься выше кривой давления пара над жидкой фазой (рис. 33). Поскольку кристаллы нельзя перегреть выше их точки плавления, обе модификации плавятся соответственно при температурах 48,5° С и 26,5° С.

Диаграмма рис. 33 показывает, что во всей области существования кристаллов давление пара модификации β выше давления пара модификации α, и, следовательно, самопроизвольные превращения возможны лишь в направлении $\beta \rightarrow \alpha$, например, после того, как из жидкой фазы, переохлажденной до температуры t_3, выделится модификация β.

Точка пересечения *O* не может быть получена экспериментально. Она находится графически путем продолжения опытных кривых *AB* и *CD*. Превращения твердых фаз, которые могут протекать самопроизвольно лишь в одном направлении, называются *монотропными*.

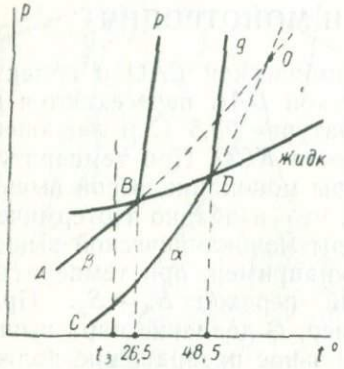


Рис. 33. Диаграмма состояния бензофенона в координатах $p - t$ (схема)

Возвращаясь к диаграмме состояния серы, мы можем отметить, что на рис. 32 точки *A* и *C* отвечают стабильному, а точка *O* — метастабильному равновесию двух конденсированных фаз с отвечающим им насыщенным паром. Если давление повышается, то пар конденсируется, и система становится конденсированной двухфазной. Соотношение давления и температуры, при которых могут существовать подобные равновесные двухфазные конденсированные системы, описывается соответственно линиями *AB* и *CB* и линией метастабильного равновесия *OB*, а также продолжением последней *BF*, отвечающей уже стабильному равновесию серы жидкой и серы ромбической. Все эти линии наклонены вправо, так как каждое фазовое превращение, связанное с поглощением теплоты, сопровождается увеличением объема.

Совершенно аналогичную картину мы наблюдаем и в случае диаграммы состояния бензофенона. При повышенных давлениях двухфазные конденсированные системы могут находиться в равновесии в точках, лежащих на кривых *Bp* — метастабильное равновесие и *Dg* — стабильное равновесие.

Другим примером диаграммы, описывающей реальную монотропную систему, может служить диаграмма состояния фосфора (рис. 34). Диаграмма дана не в масштабе.

Кривые давления паров неустойчивых фаз обозначены на диаграмме пунктиром. В точке *D* имеет место устойчивое

сосуществование жидкого фосфора, твердого фиолетового фосфора и парообразного фосфора. Точки *B* и *C* соответствуют неустойчивому сосуществованию трех фаз. Точка *B* — две модификации белого фосфора и пар. Точка *C* — белый фосфор, переохлажденный жидкий фосфор и пар. Вся заштрихованная область соответствует устойчивому твердому фиолетовому фосфору.

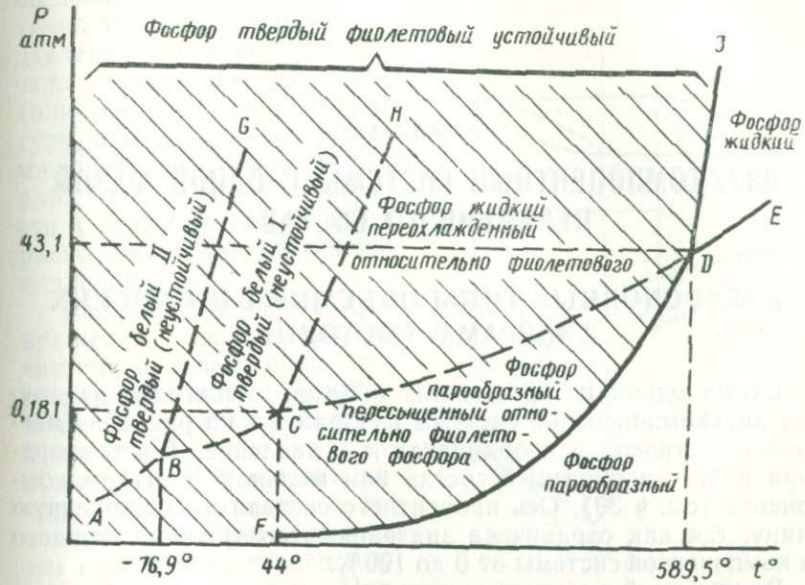


Рис. 34. Диаграмма состояния фосфора в координатах *p*—*f*° (схема)

Диаграмма состояния фосфора представляет собой пример системы, допускающей, с одной стороны, монотропные превращения фосфора белого I в фосфор фиолетовый; с другой стороны, термодинамически возможны энантиотропные превращения фосфора белого I и фосфора белого II, хотя оба они и являются неустойчивыми модификациями по сравнению с фиолетовым фосфором.

Переход фосфора белого II в фосфор фиолетовый нереален, так как в области столь низких температур превращение заторможено.

Следует еще раз напомнить, что модификация, неустойчивая в термодинамическом смысле, может в действительности существовать очень долго, не претерпевая никаких превращений.

ГЛАВА VII

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ОДНОЙ ФАЗОЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

§ 46. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ОБЪЕМНЫХ И ПЛОСКИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Схема одной из простейших объемных диаграмм состояния двухкомпонентной системы изображена на рис. 35. Диаграмма построена в координатах p — давление, T — температура и % — процентный состав или мольная доля 1-го компонента (см. § 39). Ось процентного состава имеет конечную длину, так как ограничена значениями содержания каждого из компонентов системы от 0 до 100%.

Внутри этой диаграммы уже каждая точка объема может быть фигуративной точкой системы, так как она отвечает некоторому произвольному сочетанию температуры, давления и общего состава системы. При достаточно высоких температурах оба компонента образуют смесь газов. По мере охлаждения газы переходят в пары. Насыщенным парам отвечает поверхность *mknpqo*. Дальнейшее охлаждение вызывает конденсацию паров. В области *mkk'npqq'o* имеются одновременно пар и жидкая фаза. Поверхность *mk'npq'o* отвечает предельно нагретой жидкой фазе.

Нижней границей области жидкой фазы являются поверхности *abfe* и *abdc*, отвечающие одной жидкой фазе — раствору, насыщенному относительно A или B.

Фигуративным точкам всей системы, расположенным ниже этих поверхностей, отвечает сосуществование кристаллов A с расплавом или кристаллов B с расплавом. Ниже поверх-

ности *rstu* могут быть в равновесии только кристаллы A и кристаллы B, образующие механические смеси различных мольных отношений. Эта поверхность расположена наклонно, так как с изменением давления изменяется и температура полного затвердевания смеси. Мольный объем кристаллов обычно меньше мольного объема жидкости, а потому с повышением давления температура плавления увеличивается. Точно так же зависят от давления и температура начала испарения расплава (или раствора) и температура, при которой вся система полностью переходит в пар. Поэтому все поверхности диаграммы фаз (рис. 35) расположены наклонно к оси давлений *p*.

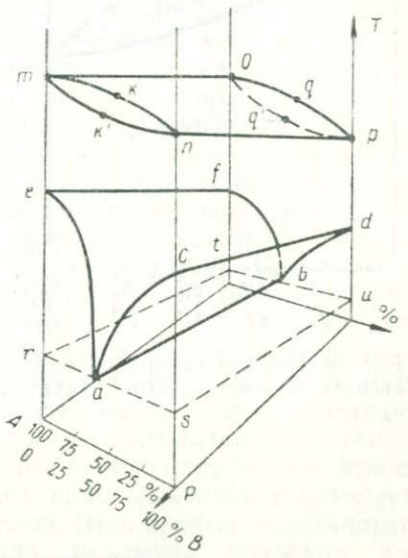


Рис. 35. Объемная диаграмма состояния двухкомпонентной системы

Если рассматривать превращения, протекающие в системе при некотором постоянном давлении, то достаточно располагать плоской диаграммой состояния в координатах «*T*-% состав», которая представляет собой сечение объемной диаграммы плоскостью, перпендикулярной оси давления. Примеры подобного сечения приведены на рис. 36, *а* и *б*. Эти примеры типичны, так как при изучении двухкомпонентных систем далеко не всегда требуется исследовать всю полную диаграмму состояния, подобную изображенной на рис. 35. Как правило, в одних случаях исследуются только процессы кристаллизации и плавления, в других же случаях—только процессы конденсации и испарения. На рис. 36, *а* и *б* показано, из каких фаз состоит система при различных сочетаниях состава и температуры.

§ 47. СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В простейшем случае при кристаллизации двухкомпонентного расплава выделяются только чистые кристаллы каждо-

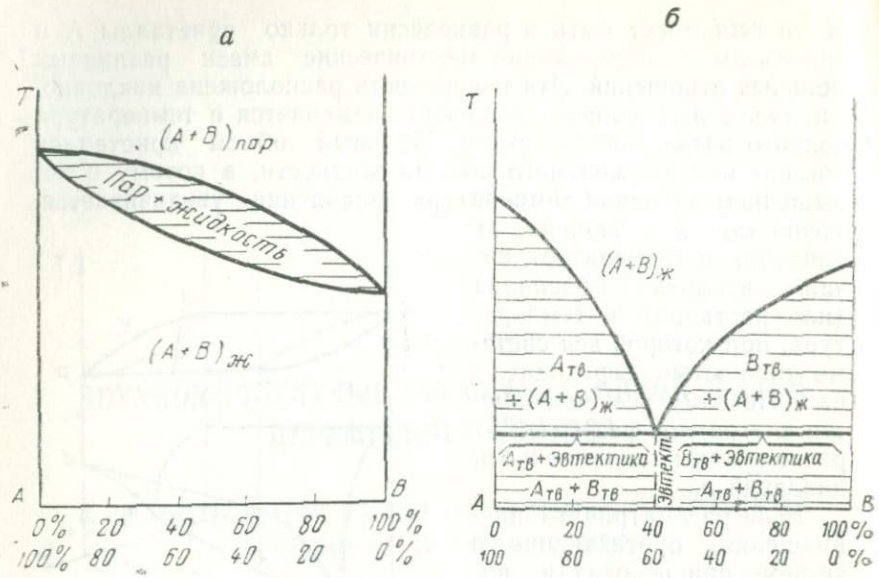


Рис. 36. Плоские диаграммы состояния двухкомпонентных систем в координатах T — процентный состав: *а* — жидкость — пар; *б* — жидкость — кристаллы

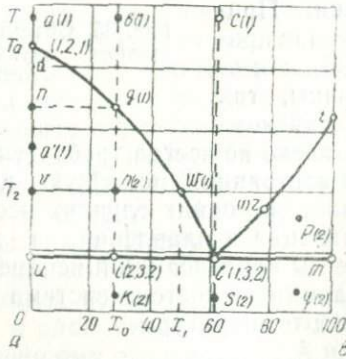


Рис. 37. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с обозначением числа фаз в различных фигуративных точках

го из компонентов, например, в системе А — В. Проследим за процессом кристаллизации этой системы при постоянном давлении, выбрав несколько расплавов различного состава (рис. 37).

Прежде чем рассматривать возможные фазовые превращения при кристаллизации бинарного расплава или раствора, следует еще раз подчеркнуть, что любая точка на диаграмме рис. 37 соответствует полностью сконденсированной системе, ибо постоянное давление, для которого построена эта диаграмма, выше давления насыщенного пара, который мог бы образоваться при какой-либо температуре, лежащей в интервале, охваченном диаграммой рис. 37. И вообще в случае любой диаграммы состояния отсутствие кривых или поверхностей, отвечающих равновесию жидкость — пар или кристаллы — пар, говорит о том, что система находится под столь высоким давлением, что образование пара невозможно.

Если увеличить температуру в достаточной степени, т. е. продолжить диаграмму вверх по оси *T*, то, конечно, должна появиться система кривых или поверхностей, описывающих равновесие жидкость—пар.

Рассмотрим точку *a*, в этой точке имеем одну фазу — жидкий компонент А. При охлаждении число фаз не меняется, пока не будет достигнута температура кристаллизации вещества А*Ta* (точка *d*). В момент достижения этой температуры налицо одна жидкая фаза. При дальнейшем отводе теплоты система отдает теплоту кристаллизации и появляется вторая фаза в виде кристаллов. Весь процесс кристаллизации чистого вещества от начала до конца протекает при постоянной температуре. Следовательно, фигуративная точка всей системы не смещается. Иными словами, пока идет превращение, система условно инвариантна. Условно потому, что давление принято постоянным. При изменении давления температура плавления тоже меняется. По окончании кристаллизации фигуративной точке снова отвечает одна, но уже твердая фаза. Дальнейший отвод теплоты вызывает понижение температуры кристаллов, и фигуративная точка опускается. Число фаз, возможное в различных точках диаграммы, обозначено цифрами в скобках. При температуре кристаллизации чистого вещества возможны три состояния: 1) одна жидкая фаза, 2) две фазы — жидкая и твердая, 3) одна твердая фаза. Все эти случаи отмечены в скобке при температуре *Ta*, где поставлено: (1, 2, 1). В точках *a* и *a'* — одна фаза и в скобках поставлено (1).

При охлаждении бинарного расплава, отвечающего фигу-

ративной точке b, кристаллизация протекает иначе. При охлаждении расплава фигуративная точка доходит до положения g, в котором расплав оказывается предельно насыщенным относительно вещества А и представляет собой только одну фазу. При дальнейшем отводе теплоты начинается кристаллизация вещества А. Но выделение кристаллов одного только компонента изменяет состав остающегося расплава в сторону обогащения компонентом В. Этот новый состав может быть насыщен относительно А уже только при более низкой температуре, и при этой температуре кристаллы А оказываются в равновесии с новой жидкой фазой иного состава, чем в точке g. При выделении каждой следующей порции вещества А его содержание в расплаве продолжает неизбежно падать, а следовательно, и температура, необходимая для равновесия накапливающихся кристаллов А с наличным расплавом, тоже непрерывно понижается.

Таким образом, если при кристаллизации состав расплава изменяется, то кристаллизация возможна лишь при непрерывно падающей температуре всей системы, и фигуративной точке всей системы, т. е. точке, отражающей общий состав, например, точке h отвечают д в е фигуративные точки реально существующих фаз — твердой и жидкой. По мере охлаждения системы, фигуративная точка твердой фазы опускается по вертикали, начиная от точки n; фигуративная точка расплава перемещается по кривой gl.

Этот процесс продолжается до тех пор, пока фигуративная точка жидкой фазы не совпадает с точкой l. Расплав этого состава находится в равновесии как с кристаллами А, так и с кристаллами В, а потому при отводе теплоты из жидкой фазы одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов. Соотношение их при этом таково, что состав расплава не изменяется. Расплавы, которые могут быть в равновесии с кристаллами обоих компонентов, называются *эвтектической смесью* или просто *эвтектикой,* а температура их кристаллизации *эвтектической точкой.* Жидкая эвтектика в процессе этой кристаллизации переходит в твердую эвтектику, которая представляет собой тонкую смесь кристаллов А и кристаллов В. Благодаря постоянству состава жидкой фазы кристаллизация эвтектической смеси протекает при постоянной температуре подобно кристаллизации расплава индивидуального вещества; в данном случае это температура T_1.

Таким образом, в тот момент, когда фигуративная точка всей системы достигает положения i, система состоит из двух фаз — кристаллов А и жидкой эвтектики. В процессе кристал-

лизации эвтектики мы имеем три фазы: расплав, кристаллы A, как выделившиеся раньше, так и образующиеся при кристаллизации эвтектической смеси, и наконец, кристаллы B, выделяющиеся из жидкой эвтектики. По окончании кристаллизации система состоит из двух кристаллических фаз, которые и сохраняются при дальнейшем охлаждении.

Необходимо иметь в виду, что объем системы в момент достижения точки i не равен объему системы после завершения кристаллизации, ибо мольные объемы жидкой и твердой эвтектики не одинаковы. Здесь мы встречаемся с совершенно таким же скачком объема, который имеет место при переходе воды или серы из одного фазового состояния в другое (§ 43, 44). В диаграммах состояния однокомпонентных систем мы имели возможность откладывать по одной из осей координат мольные объемы, и поэтому скачки объемов могут быть непосредственно отражены, например, интервалы $b'b''$ на рис. 25. Вводя неизбежное упрощение в диаграмму состояния двухкомпонентной системы, мы пожертвовали осью мольных объемов, а потому и в объемной диаграмме рис. 35 мольные объемы никак не отражаются. И, следовательно, системы одинакового общего состава, и находящиеся при одинаковых температуре и давлении, описываются одной и той же точкой, несмотря на разницу их объемов. Такое положение мы имеем, например, в точках d, i, l, t на рис. 37, поскольку в эту диаграмму не входит ось объемов. Чтобы отразить объемные изменения при превращениях двухкомпонентных систем, необходимо ввести какое-либо иное упрощение, сохранив ось объемов и пожертвовав другой осью. Подобные диаграммы оказываются необходимыми лишь в редких случаях.

Указанные наложения точек, отвечающих различным фазовым состояниям, встречаются в диаграммах состояния очень часто.

При охлаждении расплава, состав которого в точности отвечает составу эвтектики (фигуративная точка c), кристаллизация начинается в точке l без предварительного выделения одного из компонентов. И, таким образом, в точке l система проходит последовательно через три состояния: одна фаза — расплав; три фазы — расплав и два вида кристаллов; две фазы — два вида кристаллов.

Определяя число степеней свободы в различных фигуративных точках по формуле $f=n+1-k$ ($p=\text{const}$), получаем для точек b и c $f=2$, т. е. система остается однофазной при произвольном одновременном изменении температуры и про-

центного содержания одного из компонентов. То же имеем и в точках g и r; разница лишь та, что температуру и процентное содержание независимого компонента можно изменять лишь в одну сторону, так как это точки *граничные*.

В точках h и p находятся в равновесии бинарный расплав и кристаллы одного из компонентов и $f=2+1-2=1$. Это значит, что сохранить две фазы можно, изменяя произвольно либо только температуру, либо только процентное содержание одного из компонентов, так как каждой температуре отвечает новый строго определенный состав раствора, равновесного с кристаллами.

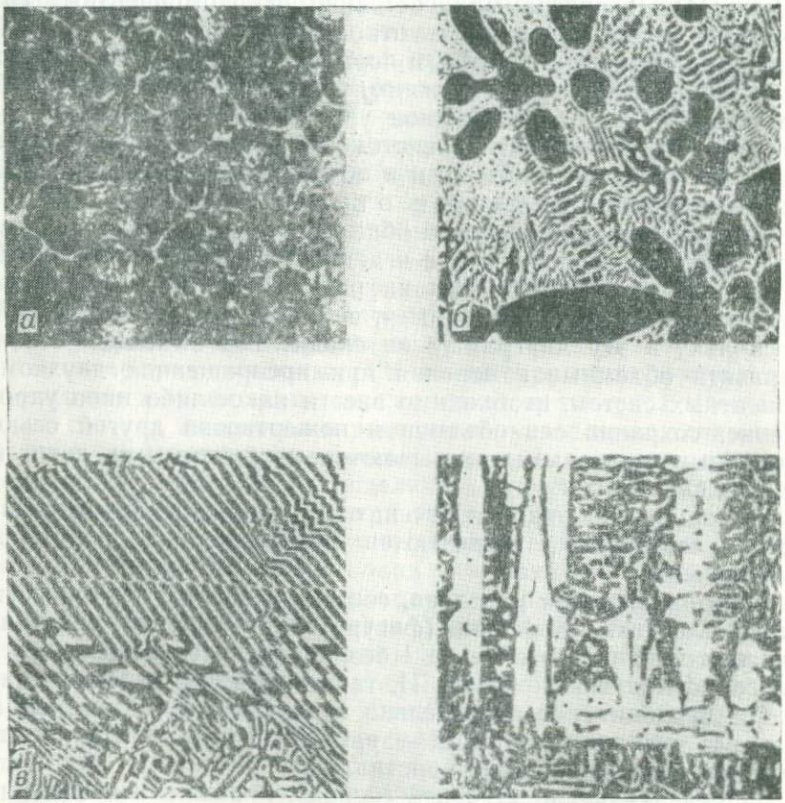
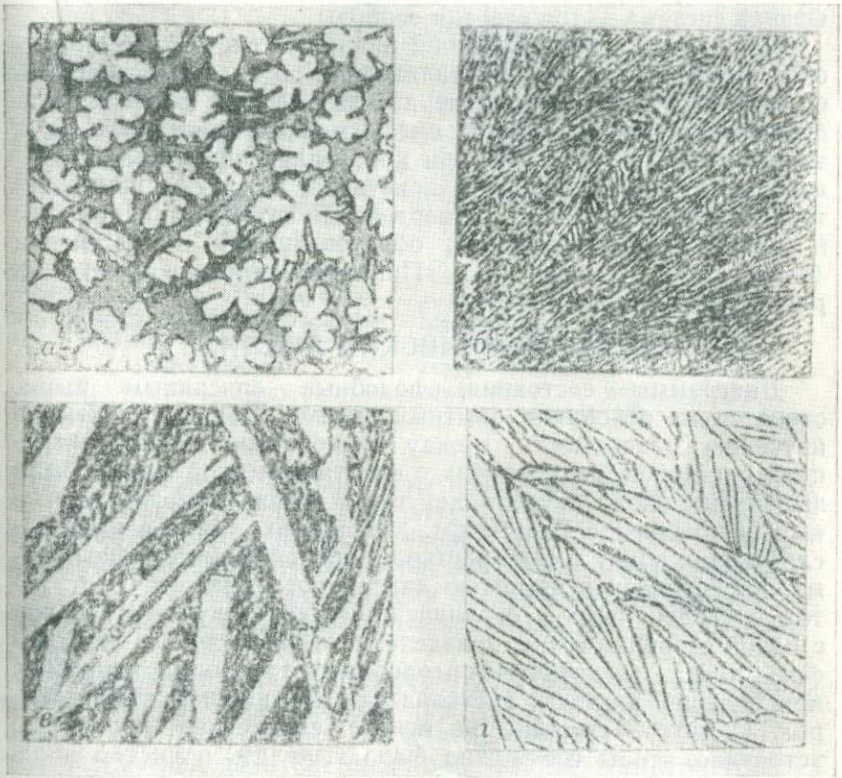


Рис. 38. Вид сплавов различного состава под микроскопом: I — сплавы (эвтектика), *г* — 87; II — сплавы камфоры и мета-нитранилина с содержа- *в* — 60,

В каждой точке линии *ит,* отвечающей эвтектической температуре *Т*, кроме крайних точек, возможны три положения. В соответствии с этим и число степеней свободы каждый раз зависит от числа равновесных фаз.

Необходимо помнить, что полная четырехмерная диаграмма двухкомпонентной системы тоже состоит из нескольких поверхностей, как и трехмерная диаграмма однокомпонентной системы (рис. 25, 27, 31). Поэтому каждая из точек линии *ит* является совмещением проекций трех точек, лежащих на границах трех поверхностей четырехмерной диаграммы. Эти поверхности отвечают состояниям жидкой фазы и двух кристаллических фаз.



II

магния и олова с содержанием магния в вес. %: *а* — 97,7, *б* — 92, *в* — 88 нием метанитранилина в мольных %: *а* — 20, *б* — 30 (эвтектика), *г* — 95

При наличии трех фаз — расплава и двух типов кристаллов — число степеней свободны равно нулю. А это и означает, что пока идет переход жидкой фазы в две кристаллические, ни одна из переменных меняться не может, а следовательно, превращение должно идти при постоянной температуре.

Если рассматривать объемную диаграмму, то появляется еще одна переменная — давление, и в пределах объемной диаграммы, как видно на рис. 25, три фазы могут равновесно сосуществовать при различных температурах, но каждой температуре отвечает, разумеется, строго определенное давление. *Иными словами, в пределах объемной диаграммы* трехфазная система имеет одну степень свободы и соответственно двухфазная система — две степени свободы, однофазная система — три степени свободы.

При изучении затвердевших бинарных систем под микроскопом видно, что при кристаллизации расплава, являющегося эвтектикой, образуется твердая двухфазная система, представляющая собой тонкую смесь мелких кристаллов двух типов (точка *S*, рис. 37). При кристаллизации системы произвольного состава крупные кристаллы одного из компонентов, выделявшиеся ранее затвердевания эвтектики, вкраплены в тонкую смесь кристаллов, образовавшихся из эвтектики (точки *k* и *q*, рис. 37). Примеры структур даны на рис. 38, *а* и *б*.

§ 48. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диаграммы состояния, подобные описанным выше, строятся на основании опытных данных. Первые работы по изучению зависимости между температурой и концентрацией растворов, равновесных с кристаллической фазой, были выполнены около двухсот лет тому назад Ломоносовым, и несколько раньше Глаубером. Как в этих, так и в ряде последующих работ состав раствора, равновесного с кристаллами, определялся с помощью химического анализа. Этот метод пригоден лишь в ограниченном числе случаев, так как с одной стороны, точное разделение кристаллов и жидкой фазы иногда встречает непреодолимые трудности, например, при большой вязкости раствора или при высоких температурах. С другой стороны, не всякое соединение достаточно устойчиво, чтобы его можно было выделить в чистом виде, и не для всякого вещества имеются достаточно надежные методы анализа.

Наиболее общим современным способом определения температур, при которых существует равновесие между твер-

дыми и жидкими фазами, является метод термического анализа, который не требует ни механического разделения, ни химического анализа находящихся в равновесии фаз.

Существуют две основных методики термического анализа: 1) визуальный метод и 2) метод построения кривых «время—температура».

Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы; затем система медленно нагре-

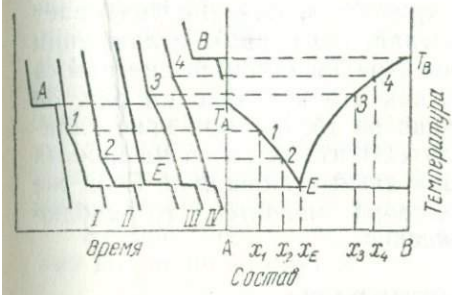


Рис. 39. Пример построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения: система, образующая одну эвтектику

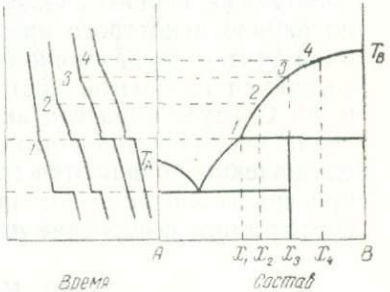


Рис. 40. Пример построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы по кривым охлаждения: система образует химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (см. § 52)

вается и отмечается температура исчезновения кристаллов. При тщательной работе температура появления и исчезновения кристаллов расходятся меньше, чем на 0,1°. Проводя ряд подобных опытов с серией растворов различных концентраций, мы получаем данные для построения кривой зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора.

Метод кривых «время—температура» является наиболее ценным методом термического анализа, так как применим к любым как прозрачным, так и непрозрачным системам и позволяет исследовать системы при любых температурах. Особенно широкое распространение получил этот метод после работ Н. С. Курнакова, который разработал конструкцию регистрирующего пирометра с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы. Тем-

пература измеряется термопарой, а наиболее высокие температуры оптическим методом. Пирометр Н. С. Курнакова является наиболее совершенным из всех приборов, предложенных для термического анализа.

В методе кривых «время—температура» используется тот факт, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура системы падает практически с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве, переход одной кристаллической модификации в другую сопровождаются выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется (точки 1, 2, 3, 4 рис. 39 и 40). Следовательно, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. По кривым охлаждения ряда растворов различной концентрации строится диаграмма состояния изучаемой системы, как это показано на рис. 39 и 40. Следует обратить внимание на то, что при кристаллизации чистых компонентов и эвтектической смеси на кривых охлаждения появляются горизонтальные площадки. Если же при кристаллизации состав раствора меняется, то наблюдается лишь замедление охлаждения.

§ 49. КРИОГИДРАТЫ

Затвердевшие эвтектические смеси воды и солей называются *криогидратами*. Этот термин был введен во второй половине XIX века, когда предполагалось, что двухкомпонентная система из воды и соли кристаллизуется при наиболее низкой температуре затвердевания в виде соединения соли с водой, подобно кристаллогидратам. Позднее было твердо установлено, что при кристаллизации всякой эвтектической смеси каждый из компонентов выделяется отдельно; поэтому затвердевшая эвтектика всегда является системой двухфазной, и таким образом криогидраты — это тонкие смеси кристаллов соли и льда.

Способность водных растворов солей эвтектического состава выдерживать определенное понижение температуры ниже 0° С без кристаллизации используется для приготовления охладительных смесей. Смеси эти удобны тем, что они охлаждаются до определенной температуры, которая затем самопроизвольно поддерживается на постоянном уровне.

При смешении соли и льда, после того, как часть льда расплавится, образуется трехфазная система из соли, льда и раствора. Выше эвтектической температуры эта система неустойчива. Лед продолжает плавиться. Связанное с этим

поглощение теплоты вызывает понижение температуры смеси. Понижению температуры способствует также обычно эндотермическое растворение соли. После того, как температура понизилась до эвтектической, она остается постоянной до тех пор, пока остается лед, дальнейшее плавление которого поглощает теплоту, получаемую от внешней среды. Необходимо также присутствие некоторого количества еще нерастворенной соли для поддержания необходимой концентрации соли в жидкой фазе, постепенно разбавляемой водой за счет тающего льда.

Таблица 2

Постоянные криогидратов

Соль	Криогидратная температура, °С	Содержание безводной соли в криогидрате, %
Na_2SO_4	— 1,2	3,85
KNO_3	— 2,9	10,9
KCl	— 11,1	19,8
NH_4Cl	— 16,0	19,4
$(NH_4)_2SO_4$	— 19,05	38,4
NaCl	— 21,2	22,42
$CuCl_2$	— 40	36,3
$CaCl_2$	— 55	29,9
$ZnCl_2$	— 62	51,0
CrO_3	—105	57,2

Каждая соль дает особую криогидратную температуру, как это видно из табл. 2.

§ 50. ПРАВИЛО РЫЧАГА

Диаграммы состояния позволяют находить не только число фаз и их состав, но и относительное количество каждой из фаз.

Рассмотрим, например, точку h из рис. 37. Эта точка соответствует бинарной системе с мольной долей вещества B, равной x_0.

Такая система при температуре T_2 распадается на кристаллы A (точка v) и расплав (точка w) с мольной долей B, равной x_1. Обозначим общее число молей системы через M, а через m число молей системы, приходящееся на расплав, и через $M-m$ число молей кристаллов. Так как все вещество B находится в расплаве, то число его молей в расплаве, равное mx, совпадает с его полным содержанием в системе Mx_0, т. е.

$$Mx_0 = mx_1, \tag{178}$$

откуда

$$\frac{m}{M} = \frac{x_0}{x_1}; \quad 1 - \frac{m}{M} = 1 - \frac{x_0}{x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_1},$$

следовательно,

$$\frac{m}{M-m}=\frac{x_0}{x_1}\cdot\frac{x_1}{x_1-x_0};\quad \frac{m}{M-m}=\frac{x_0}{x_1-x_0}, \tag{179}$$

т. е. числа молей расплава и кристаллической фазы относятся между собой как длины отрезков vh и hw.

$$\frac{\text{Число молей кристаллов } (M-m)}{\text{число молей расплава } m}=\frac{hw}{vh}. \tag{180}$$

Это отношение называется правилом рычага, так как отрезок vw подобен находящемуся в равновесии рычагу с опорой в точке h и с массами фаз, приложенными к концам v и w и обратно пропорциональными длинам плеч.

Если выражать количества веществ в граммах, а составы фаз в весовых процентах, то, повторив сделанный выше вывод, получаем аналогичное выражение

$$\frac{\text{масса кристаллов } (г)}{\text{масса расплава } (г)}=\frac{hw}{vh}. \tag{180а}$$

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются *сопряженными точками,* например, точки v и w, а кривые, образованные рядами этих точек — *сопряженными кривыми,* например, кривая dl и прямая du на рис. 37. Линии, соединяющие сопряженные точки, например v и w, называются *нодами* или *коннодами.*

Правило рычага широко используется для вычисления масс отдельных фаз. В частности, правило рычага, приложенное к точке g, показывает, что количество кристаллов в этой точке равно нулю.

§ 51. СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ПЛАВЯЩЕЕСЯ КОНГРУЭНТНО (БЕЗ РАЗЛОЖЕНИЯ)

В ряде случаев компоненты бинарных систем образуют химические соединения, обладающие определенной точкой плавления. Диаграмма состояния подобной системы изображена на рис. 41.

Чистое химическое соединение A_nB_m плавится при температуре T_1, и процесс его плавления ничем не отличается от плавления чистых веществ A или B. Если проследить за составом системы на всем интервале концентраций от чисто-

го А до чистого В, то во всех случаях, кроме точки *x*, имеется избыток одного из компонентов сравнительно с составом химического соединения A_nB_m, и система состоит из молекул $A_nB_m + A$ или $A_nB_m + B$. В результате вся диаграмма, как это видно на рис. 41, представляет собой сочетание двух отдельных диаграмм, каждая из которых имеет свою эвтектическую точку. Диаграммы соприкасаются по общей ординате, соответствующей химическому соединению.

К каждой из этих диаграмм относится все, что было сказано относительно диаграммы состояния двухкомпонентной системы на рис. 37.

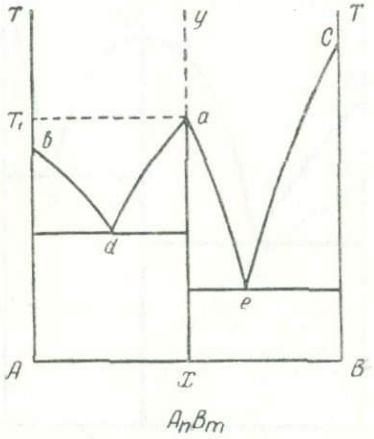


Рис. 41. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение, плавящееся конгруэнтно без диссоциации

Кристаллизация A_nB_m слева и справа от общей границы *xa* протекает в неодинаковых условиях (рис. 41). Слева молекулы A_nB_m находятся в сочетании с молекулами А, а справа в сочетании с молекулами В. Иными словами, на границе *xa* происходит скачок условий кристаллизации химического соединения. Пересечение кривых *ad* и *ae* подтверждает наличие такого скачка, поскольку наклоны обеих кривых в точке *a* различны. Точки, лежащие на пересечении или на изломе кривых «состав—свойство» и указывающие на наличие химического соединения, называются *сингулярными точками.*

Точка плавления химического соединения не обязательно является сингулярной точкой. Часто встречаются системы, в которых молекулы химического соединения при температуре их плавления претерпевают частичную диссоциацию, например, в случае системы, изображенной на рис. 42. В результате диссоциации расплавленного соединения A_nB_m свободное вещество В появляется в расплаве заметно левее линии *ax*, а свободное вещество А — заметно правее этой линии. Таким образом, содержание свободных молекул А и В в расплаве изменяется непрерывно по мере изменения отношения количеств А и В в системе. В этом случае линии *ad* и *ae* в точке *a* плавно переходят одна в другую, как это

изображено на рис. 42, т. е. являются участками одной и той же кривой.

Оба разобранных случая являются примерами *конгруэнтного плавления* химического соединения, т. е. плавления, при котором состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы.

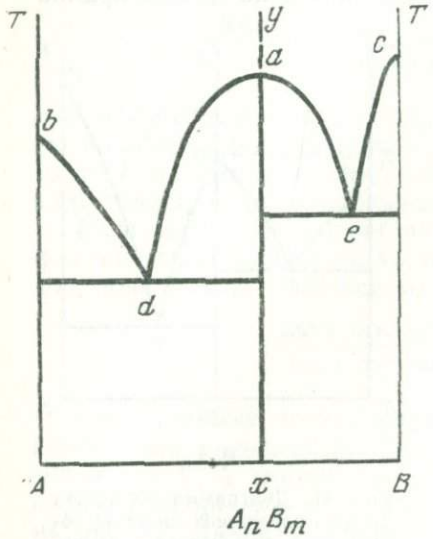


Рис. 42. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение, плавящееся *конгруэнтно* с диссоциацией

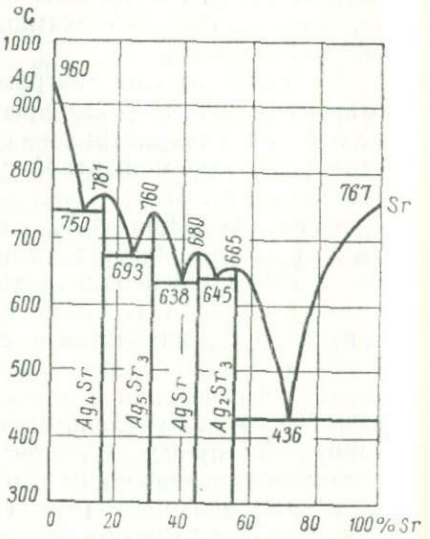


Рис. 43. Диаграмма состояния системы: серебро — стронций. Состав выражен в вес. %

Если два вещества образуют несколько различных химических соединений, то диаграмма соответственно распадается на ряд диаграмм двухкомпонентных систем, как это показано на рис. 43.

§ 52. СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ПЛАВЯЩЕЕСЯ ИНКОНГРУЭНТНО (С РАЗЛОЖЕНИЕМ)

В предыдущем параграфе были рассмотрены системы, в которых образующиеся химические соединения достаточно устойчивы по отношению к нагреванию и при температуре плавления переходят из твердого состояния в жидкое без изменения состава. Однако не все химические соединения

плавятся подобно индивидуальным веществам. Во многих случаях кристаллы химического соединения при достижении определенной температуры распадаются на две фазы различного состава — кристаллическую и жидкую. Такое плавление называется *инконгруэнтным*, т. е. таким плавлением, при котором составы исходной твердой фазы и получаемой жидкой не совпадают. Пример подобного случая дан на рис. 44. Построение этой диаграммы по кривым охлаждения описано в § 48 и показано на рис. 40.

Выше температуры T_1 система состоит из молекул A и B, а ниже этой температуры возможны сочетания устойчивого соединения A_nB_m и A или A_nB_m и B, рассмотренные в предыдущем параграфе.

Линия fh соответствует составу образовавшегося соединения A_nB_m. Точка плавления вещества A_nB_m ожидается на продолжении линии fh там, где это продолжение пересекается с вершиной пунктирной кривой (см. схему в верхнем левом углу). Однако при температуре T_1 химическое соединение распадается и участок кривой, намеченный пунктиром, практически не осуществим; из A_nB_m образуются при температуре T_1 две фазы: расплав состава y и кристаллы B.

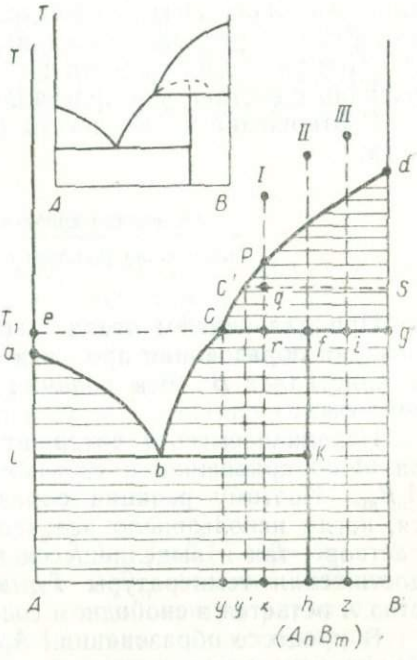


Рис. 44. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно

Процессы выделения кристаллов B в области cdg, а также выделения кристаллов A в области abl и кристаллов A_nB_m в области $bcfk$ ничем не отличаются от процессов кристаллизации в подобных же областях, разобранных на диаграммах рис. 37, 41, 42. Мы рассмотрим лишь фазовые изменения, наблюдаемые в точках, лежащих на линии cfg. Здесь возможны три различных случая: исходный расплав может отвечать фигуративным точкам I, II и III. В первом

случае расплав обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом A; во втором случае состав расплава в точности отвечает химическому соединению; в третьем случае расплав обогащен по сравнению с химическим соединением компонентом B.

I. Допустим, что идет охлаждение расплава, отмеченного точкой I. В точке I имеем одну фазу — расплав, составленный из компонентов A и B. В точке p — одна фаза — расплав, насыщенный относительно вещества B. В точке q — две фазы — расплав c' состава y' и кристаллы B (точка s). В момент достижения точки r имеем две фазы: расплав c состава y и кристаллы B (точка g).

Соотношение их количеств определяется по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество расплава состава } y} = \frac{cr}{rg}.$$

При дальнейшем отводе теплоты от системы начинается реакция образования продукта A_nB_m из расплава состава y и кристаллов B. Эта реакция сопровождается выделением теплоты.

Исходная смесь I содержит некоторый избыток вещества A по сравнению с составом образующегося соединения A_nB_m. Поэтому реакция образования A_nB_m заканчивается, когда использовано все вещество B как находящееся в растворе, так и выделившееся в виде кристаллов к моменту достижения температуры T_1; избыточное количество вещества A остается в свободном состоянии.

В процессе образования A_nB_m часть химического соединения выделяется в виде кристаллов, и поэтому число фаз в преобразующейся системе равно трем: расплав состава y, кристаллы B и кристаллы A_nB_m. Это значит, что число степеней свободы равно нулю. Таким образом, выделение кристаллов A_nB_m протекает при постоянной температуре T_1.

После того как все вещество B окажется связанным, система состоит из двух фаз: расплава состава y и кристаллов A_nB_m.

Об относительном количестве кристаллов A_nB_m и расплава можно судить на основании правила рычага:

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_n B_m}{\text{количество расплава состава } y} = \frac{cr}{rf}.$$

Число степеней свободы в точке r (по формуле $f=n+1-k$),

1) при достижении ее сверху $f=2+1-2=1$,

2) в процессе образования A_nB_m $f=2+1-3=0$.

3) при окончании образования A_nB_m $f=2+1-2=1$.

В первом случае точка r является одной из крайних точек области cdg, во втором случае она принадлежит линии, на которой имеют место превращения A и B в A_nB_m, в третьем случае точка r является одной из крайних точек области $bcfk$.

II. При охлаждении расплава, помеченного точкой II, понижение температуры до T_1 приводит к системе из двух фаз: расплав состава y и кристаллы B. Соотношение их количеств определяется по правилу рычага отношением отрезков cf и fg.

$$\frac{\text{количество кристаллов } B}{\text{количество расплава состава } y} = \frac{cf}{fg}.$$

В процессе образования A_nB_m появляется, как и в предыдущем случае, третья фаза — кристаллы A_nB_m. По окончании реакции система состоит из одной фазы — кристаллов A_nB_m, так как состав исходного расплава в точности соответствует составу химического соединения.

Температура T_1 ниже температуры плавления химического соединения A_nB_m. Поэтому химическое соединение получается при этой температуре в кристаллическом состоянии.

Число степеней свободы в точке f равно:

1) при достижении точки сверху $f=2+1-2=1$,

2) в процессе кристаллизации A_nB_m $f=2+1-3=0$,

3) по окончании образования A_nB_m система состоит из одного вещества, а потому число компонентов равно единице, и $f=1+1-1=1$, т. е. можно изменить только температуру.

III. При охлаждении расплава, отмеченного точкой III, имеем в точке i сначала две фазы — расплав состава y и кристаллы B, причем

$$\frac{\text{количество кристаллов } B}{\text{количество расплава состава } y} = \frac{ci}{ig}.$$

В процессе образования A_nB_m в системе три фазы — кристаллы B, кристаллы A_nB_m и расплав состава y. По окончании образования A_nB_m в системе остается часть неизрасходованных кристаллов B, так как исходный расплав III богаче веществом B, чем образующееся химическое со-

единение. В результате имеем две кристаллические фазы — кристаллы B и кристаллы A_nB_m и в отношении:

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество кристаллов } A_n B_m} = \frac{fi}{ig}.$$

Число степеней свободы в точке i равно:

1) при достижении точки сверху $f=2+1-2=1$,

2) в процессе образования A_nB_m $f=2+1-3=0$,

3) по окончании образования A_nB_m $f=2+1-2=1$,

т. е. имеем те же изменения числа степеней свободы, что и в первом случае.

Принадлежность точек f и i к соседним областям или к линии cg определяется так же, как и в случае I.

Точка c называется *перитектической,* или *переходной,* точкой.

Раствор в этой точке находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, обогащенными одним и тем же компонентом по сравнению с раствором. Тогда как в *эвтектической* точке расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, из которых одна обогащена по сравнению с расплавом компонентом A, а другая — компонентом B.

Все фазовые переходы, рассмотренные в главах VI и VII, являются *фазовыми переходами первого рода.* Фазовые переходы первого рода характеризуются непрерывностью изобарного потенциала Z и скачкообразным изменением его первых производных, т. е. объема v и энтропии S. В связи с этим фазовые переходы первого рода сопровождаются тепловым эффектом.

В § 69 рассмотрен пример *фазового перехода второго рода,* при котором непрерывны как изобарный потенциал, так и его первые производные, но вторые производные изменяются скачкообразно. Фазовые переходы второго рода совершаются без теплового эффекта.

ГЛАВА VIII

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 53. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Построение диаграмм состояния, как было отмечено выше (§ 39), явилось весьма плодотворным путем изучения фазовых превращений, однако ценность графических методов была понята сравнительно недавно. Впервые о большом значении объединения химии, физики и геометрии для выяснения «природы смешанных тел» писал М. В. Ломоносов в 1741—1752 годы. Но труды М. В. Ломоносова были забыты, и прошло более ста лет, пока к тем же идеям пришел Д. И Менделеев, посвятивший ряд работ изучению растворов.

В 1865—1867 годах Д. И. Менделеевым были опубликованы выдающиеся исследования водных растворов спирта и серной кислоты. Д. И. Менделеев нашел, что на кривых, описывающих зависимость удельного веса этих растворов от состава, имеются изломы (рис. 45*а*). Это значит, что первая производная удельного веса по составу, выражающая собой наклон касательной к полученным кривым, претерпевает несколько разрывов (рис. 45*б*). Точки, отвечающие этим разрывам, Д. И. Менделеев назвал особыми и считал, что их появление доказывает существование определенных соединений растворенного вещества с водой.

Таким образом, Д. И. Менделеев первый высказал мысль, что на основании геометрического анализа диаграммы «состав—свойство» можно установить существование химического соединения, не выделяя последнее из системы.

Своими работами Д. И. Менделеев положил основание новому методу изучения многокомпонентных систем, который в конце XIX и начале XX века достиг блестящего развития благодаря работам Н. С. Курнакова и его школы, а также работам Таммана, Ле-Шателье и других исследователей. Метод этот назван Н. С. Курнаковым «физико-химическим

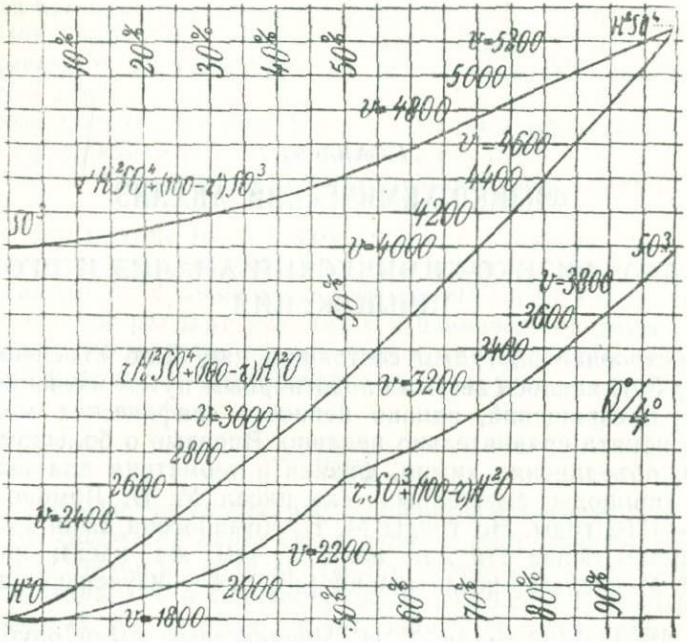


Рис. 45*а* — зависимость мольного объема растворов $SO_3 - H_2SO_4$, $H_2O - H_2SO_4$, $H_2O - SO_3$ от состава: v — объем 100 молей раствора в *мл*; r' — мольный % H_2SO_4, r — мольный % H_2SO_4, r_1 — мольный % SO_3

анализом». В настоящее время физико-химический анализ представляет собой самостоятельный раздел общей химии и находит широкое применение как в научных исследованиях, так и при решении технических вопросов.

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между численными значениями того или иного физического свойства химической равновесной системы и факторами, определяющими ее равновесие. Если рассматривать только какое-либо одно свойство E, а из возможных факторов равновесия принимать во

внимание только состав, температуру и давление, то для каждой из фаз равновесной системы, состоящей из n компонентов и, следовательно, допускающей произвольные изменения $n-1$ концентраций, искомая зависимость может быть представлена в общем виде уравнением

$$f(c_1, c_2, \ldots, c_{n-1}, T, p, E) = 0. \qquad (181)$$

Как правило, мы можем говорить лишь о том, что подобное уравнение в принципе должно существовать. Но вид его остается нам неизвестным.

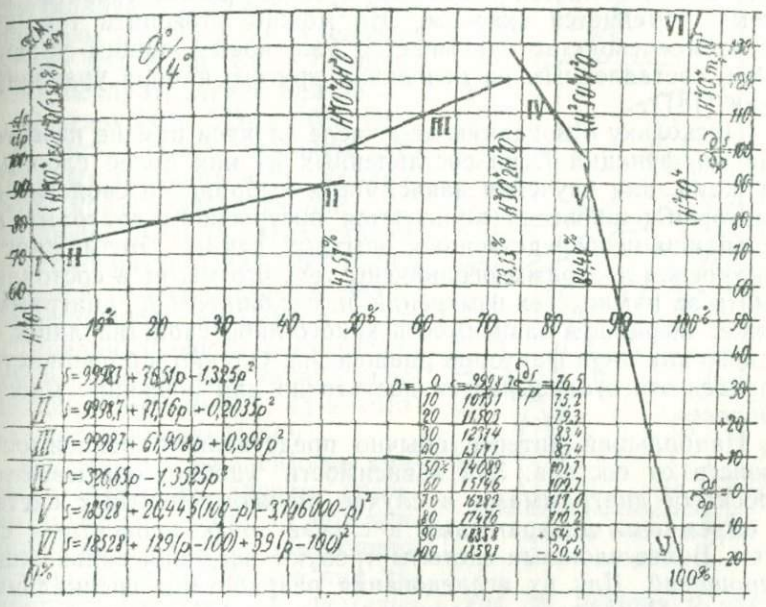


Рис. 45*б* — зависимость значения производной $\frac{dS}{dp}$ от величины p. S — удельный вес раствора, $H_2O - H_2SO_4$ умноженный на 10^4; p — вес. % H_2SO_4 (из работы Д. И. Менделеева)

Если система многофазна, то зависимость изучаемого свойства E от всех факторов равновесия выражается более сложным уравнением. В это уравнение должны входить концентрации каждого из $n-1$ компонентов в каждой фазе

$$c_1^{\mathrm{I}}, c_2^{\mathrm{I}}, \ldots c_{n-1}^{\mathrm{I}}; \; c_1^{\mathrm{II}}, c_2^{\mathrm{II}}, \ldots, c_{n-1}^{\mathrm{II}}; \; c_1^{\mathrm{III}}, c_2^{\mathrm{III}}, \ldots c_{n-1}^{\mathrm{III}} \text{ и т. д,}$$

давление p, температура T и значение изучаемого физического свойства E.

Хотя вид подобных сложных уравнений нам тоже неизвестен, однако можно утверждать, что эти сложные уравнения должны быть составлены на основании уравнений типа (181), относящихся к отдельным фазам системы.

Опытом установлено, что при непрерывном изменении давления, температуры или состава фаз изучаемое свойство системы, например электропроводность, удельный объем и т. д., тоже изменяется непрерывно. Если одна из фаз исчезает или появляется новая фаза, то изучаемое свойство системы изменяется скачком. Это можно объяснить тем, что изучаемое свойство описывается уже новым общим уравнением, составленным на основании другого набора уравнений типа (181).

Поскольку в подавляющем числе случаев нам не известен вид ни функций f, ни составленных из них более сложных функций, для изучения зависимости выбранного свойства от факторов равновесия пользуются построением диаграмм на основании непосредственных опытных данных. Возможности построения диаграмм ограничены тем, что мы не в состоянии выйти за рамки трех измерений, и, следовательно, диаграмма может выражать зависимость какого-либо свойства лишь от одного или двух факторов равновесия. Однако в большинстве случаев этого оказывается достаточно для решения многих вопросов.

Наибольший интерес обычно представляют зависимости свойств от состава. Эти зависимости удобно описываются плоскими диаграммами в случае двухкомпонентных систем и объемными диаграммами в случае трехкомпонентных систем. Более сложные системы требуют введения дальнейших упрощений. Для их исследования разработаны специальные приемы. Примерами диаграмм «состав-свойство» могут служить все приведенные выше диаграммы состояния, выражающие зависимость температуры начала кристаллизации, т. е. одного из физических свойств системы от состава этой системы.

Правило фаз, установленное Гиббсом, внесло простоту и единство в изучение фазовых равновесий. Оно позволило также на основании анализа получаемых диаграмм состояния исследовать характер взаимодействия между индивидуальными химическими соединениями или элементами. Так, например, изучая уже рассмотренные диаграммы состояния бинарных систем, можно установить наличие химического

соединения, состав этого соединения, способность его диссоциировать при температуре плавления.

Сопоставление данных термического анализа, т. е. диаграмм типа рис. 37 и 41—44 с диаграммами, описывающими зависимость других свойств от состава, проливает свет на ряд дальнейших подробностей. Рассмотрим в качестве примера рис. 46, где показано, как зависят от состава бинарной системы SO_3—H_2O температура начала кристаллизации, вязкость η жидкой фазы при 35 и 50°, удельный вес d_4^{25} при 25° и ρ_{25} — удельное электросопротивление при 25°.

Составу 50% SO_3 и 50% H_2O, т. е. чистой H_2SO_4 отвечают сингулярные точки на всех кривых, кроме кривой вязкости при 50°. Это значит, что при всех указанных температурах ниже 50° H_2SO_4 является индивидуальным недиссоциированным веществом. При 50° кривая вязкости дает максимум несингулярного типа, указывающий, по-видимому, на некоторую диссоциацию H_2SO_4.

Рассматривая максимумы кривых, отвечающие другим составам, можно отметить: 1) при кристаллизации других соединений состава $mSO_3 \cdot nH_2O$ все они находятся в расплаве в частично диссоциированном состоянии, 2) двум из максимумов температур кристаллизации, лежащих при 8,5 и 36°, отвечают, правда, не совсем точно, максимумы тоже несингулярного типа на кривых вязкости и удельного сопротивления. Это указывает на присутствие в жидкой фазе некоторого количества недиссоциированных химических соединений с отношениями $SO_3 : H_2O = 3 : 1$ и $SO_3 : H_2O = 1 : 3$, 3) максимум —25° С на кривой начала кристаллизации на других кривых не отражается. Это можно

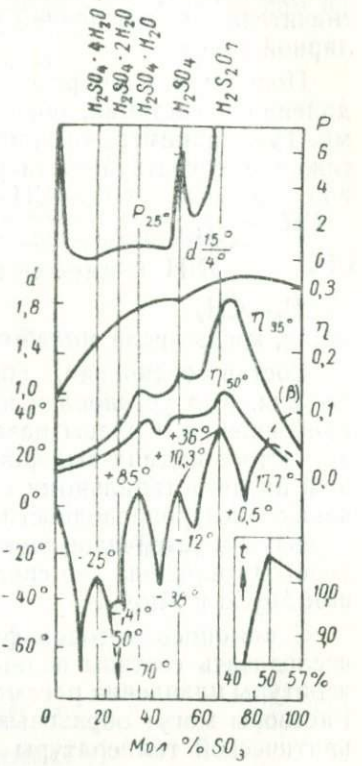
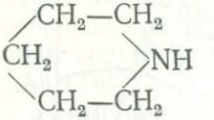


Рис. 46. Зависимость температуры начала кристаллизации, вязкости при 35 и 50°, удельного веса d_4^{15} и удельного сопротивления ρ_{25} при 25° водных растворов SO_3 от состава

объяснить большой разностью температур между сопоставляемыми кривыми. Соединения в результате нагрева диссоциируют полностью.

Кривая удельного веса показывает, что только образование наиболее устойчивого соединения H_2SO_4 сопровождается значительным изменением удельного веса и появлением сингулярной точки.

Подобным же образом устанавливается образование соединений в системах, образованных органическими веществами. Так, например, на кривой зависимости поверхностного натяжения от состава растворов аллилового эфира изотиоциановой кислоты $CH_2=CH-CH_2-N=C=S$ и пиперидина



имеется сингулярная точка, отвечающая составу, когда числа молей обоих компонентов одинаковы.

Состав соединений, образующихся в сплавах магния и кадмия, был установлен на основании измерений скорости превращения. Сплавы различного состава от чистого магния до чистого кадмия выдерживались при температуре, отвечающей их метастабильному состоянию, и по постепенному изменению электропроводности сплава определялась скорость его перехода в устойчивое состояние. На кривой состав — скорость перехода найдены две сингулярные точки, отвечающие составам MgCd и Mg_3Cd.

С помощью методов физико-химического анализа можно исследовать составы водных растворов солей вплоть до температуры плавления рассматриваемой соли или системы солей. Растворы могут образовываться и при температурах выше критической температуры воды, если давление газообразной воды достаточно велико, т. е. порядка сотен атмосфер. По мере приближения к температуре плавления соли или солевой системы растворимость воды в солях сначала растет, а затем падает до нуля. В соответствии с этим проходит через максимум, и потом спускается до нуля и давление газообразной воды, равновесной с насыщенным раствором.

В настоящее время физико-химический анализ охватывает методы, позволяющие получать диаграммы «состав—свойство» более чем для сорока различных физических свойств. В их число входят свойства тепловые, электрические, оптические, объемные, магнитные, зависящие от сил молекулярного сцепления, определяемые давлением газообразной фа-

зы; используются также методы рентгенографический и микроскопический, с помощью последнего изучаются микроструктуры в проходящем и отраженном свете.

Классификация физических свойств, измеряемых при физико-химическом анализе.

Тепловые свойства.

1. Плавкость и растворимость.
2. Теплота образования.
3. Теплоемкость.
4. Теплопроводность.
5. Термодинамический потенциал.

Электрические свойства.

6. Электрическое сопротивление и его температурный коэффициент.
7. Электродвижущая сила.
8. Термоэлектродвижущая сила.
9. Диэлектрическая проницаемость.

Оптические свойства.

10. Показатель преломления.
11. Вращение плоскости поляризации.
12. Двойное лучепреломление.
13. Спектры поглощения.

Объемные свойства.

14. Удельный вес и удельный объем.
15. Объемное сжатие.
16. Коэффициент теплового расширения.

Свойства, основанные на молекулярном сцеплении.

17. Внутреннее трение (вязкость).
18. Твердость.
19. Давление истечения.
20. Модули упругих деформаций (сжатие, растяжение и др.).
21. Время релаксации.
22. Поверхностное натяжение.

Магнитные свойства.

23. Магнитная проницаемость.
24. Магнитное вращение плоскости поляризации.

Давление газов.

25. Изотермы упругости газов и паров.
26. Изобары кипения.

Каждое из этих свойств характеризуется определенной числовой величиной. Эта величина в ряде случаев может быть сопоставлена с данными: метода микроструктуры, т. е. со строением тела, которое наблюдается с помощью микроскопа; рентгенографического анализа, который позволяет расшифровать строение кристаллической решетки; люминесцентного анализа, позволяющего:

а) определять типы кристаллических структур,
б) наблюдать за полиморфными превращениями,
в) определять концентрации в смешанных кристаллах,

г) определять наличие кристаллической или аморфной структуры; ультраакустического анализа, который позволяет следить за кинетикой процесса перекристаллизации в твердой системе по изменению ее упругости.

Приведенный в табл. 2 список методов физико-химического анализа ни в коем случае нельзя считать исчерпывающим. Физико-химический анализ продолжает успешно развиваться и непрерывно пополняется новыми приемами и до сих пор не использованными свойствами различных систем. Физико-химический анализ является крупным шагом вперед в деле изучения химических взаимодействий, так как он позволяет исследовать характер взаимодействий между индивидуальными веществами как в системах гомогенных, так и многофазных.

В основе современного физико-химического анализа лежат два принципа — *принцип непрерывности* и *принцип соответствия*. Как показал Н. С. Курнаков, эти принципы являются руководящей нитью при геометрическом анализе получаемых химических диаграмм.

§ 54. ПРИНЦИП НЕПРЕРЫВНОСТИ

Принцип непрерывности формулируется следующим образом:

При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно; при этом свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают наличные.

Так, например, непрерывным изменениям состава жидких и твердых растворов отвечают непрерывные изменения их свойств: удельного веса, электропроводности, давления пара и т. д.

С другой стороны, изменяя непрерывно давление или температуру, мы также наблюдаем непрерывное изменение физических свойств системы. В случае однокомпонентных систем, изменяя внешние условия соответственным образом, можно даже, пройдя через непрерывный ряд состояний, превратить газообразную фазу в жидкую, выбрав путь по диаграмме Ван-дер-Ваальса.

Появление новой или исчезновение наличной фазы изменяет свойства всей системы в целом, вызывает изломы и остановки на кривой зависимости физического свойства от

состава или другого параметра состояния. Примером могут служить кривые зависимости температуры кристаллизации от состава двухкомпонентной системы на рис. 39—40; кривые зависимости давлений от объема однокомпонентной системы на проекции *II* рис. 25.

В первом случае каждый раз, когда появляется новая фаза или исчезает наличная фаза, кривая охлаждения в координатах «температура—время» претерпевает излом вследствие скачка значения такого физического свойства, как скорость теплоотдачи при остывании, поскольку изменяются процессы, определяющие теплопередачу. Например, остывающая однофазная система лишь отдает теплоту, а с момента начала кристаллизации на процесс отдачи накладывается выделение теплоты кристаллизации, что замедляет ход охлаждения.

Во втором случае при наличии одной фазы, например пара, давление в системе обязательно возрастает с уменьшением объема, но с момента начала конденсации мы имеем сочетание насыщенного пара и жидкости и давление уже не зависит от объема до завершения конденсации. На кривой p—v это отражается в виде излома при переходе от кривой к горизонтальной прямой. Кривые зависимости электропроводности, температурного коэффициента электропроводности и других свойств от состава приведены ниже в § 56.

Когда в какой-либо фазе переменного состава имеет место химическое взаимодействие между образующими ее веществами, свойства фазы изменяются непрерывно по мере постепенного накопления продукта реакции. Если при некотором составе вся фаза целиком превращается в этот продукт реакции, то на непрерывной кривой диаграммы «состав—свойство» появляется сингулярная точка. Излом кривой, отвечающий сингулярной точке, показывает, что по обе стороны этой точки зависимость свойства от состава подчиняется разным закономерностям, поскольку слева от сингулярной точки система состоит из химического соединения плюс первый компонент, а справа от точки — из химического соединения плюс второй компонент. Таким образом, сингулярные точки позволяют обнаружить наличие индивидуальных химических соединений в непрерывном ряде составов сложных систем (см. рис. 46).

Сингулярная точка может появиться и на других кривых «свойство — фактор равновесия», например, на кривой «свойство — температура» при температуре, отвечающей началу распада индивидуального химического соединения.

Следует подчеркнуть, что не всякий излом на кривой «состав—свойство» является сингулярной точкой, т. е. точкой, указывающей на присутствие индивидуального химического соединения. Действительная сингулярная точка продолжает отвечать определенному составу несмотря на изменение условий, например, температуры или давления. Положение же точек излома, связанное с изменением числа фаз в системе, зависит от условий, в которых получена кривая «состав—свойство».

Сингулярная точка появляется не обязательно на всех кривых «состав—свойство». Поэтому при выяснении составов предполагаемых химических соединений необходимо получить кривые для нескольких свойств, причем желательно при различных температурах, давлениях и т. д. Если при этом на различных кривых «состав — свойство» положения сингулярных точек относительно оси составов совпадают, то существование химического соединения можно считать доказанным.

Исследуя различные свойства, мы пользуемся различными независимыми методами. Поэтому совпадение получаемых результатов является особенно надежным подтверждением их правильности.

§ 55. ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ

Принцип соответствия может быть сформулирован следующим образом: каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Для пояснения этой формулировки на рис. 47 дана уже рассмотренная выше диаграмма состояния с одной эвтектикой (рис. 37), причем у каждой точки, у каждой линии и на каждой плоскости помечено, какому комплексу фаз соответствует данный геометрический образ.

Одной жидкой фазе (расплавленным смесям) отвечает часть плоскости, лежащая выше кривой *dlt*, расплавленному компоненту А — вертикальный отрезок выше точки *d*; расплавленному компоненту В — такой же отрезок выше точки *t;* комплексу фаз из твердого А, находящегося в равновесии с жидким А, — точка *d*; комплексу фаз из твердого В, находящегося в равновесии с жидким В, — точка *t*; жидкости, насыщенной компонентом А, — ветвь кривой плавкости *dl*; жидкости, насыщенной компонентом В, — ветвь кривой

плавкости lt; комплексу фаз из жидкости и твердого А — плоскость dlu; комплексу фаз из жидкости и твердого В — плоскость tlT_1; эвтектическому комплексу, т. е. комплексу, состоящему из трех фаз, — жидкость и твердые А и В в том же отношении, что и в жидкости, отвечает эвтектическая точка l; остальные точки эвтектической линии отвечают эвтектическому комплексу с избытком твердой фазы А или В; комплексу фаз из твердого А и твердого В — часть плоскости, расположенная ниже эвтектической линии. Следует обратить внимание на то, что конечные точки эвтектической линии, т. е. точки u и m, отвечают одной кристаллической

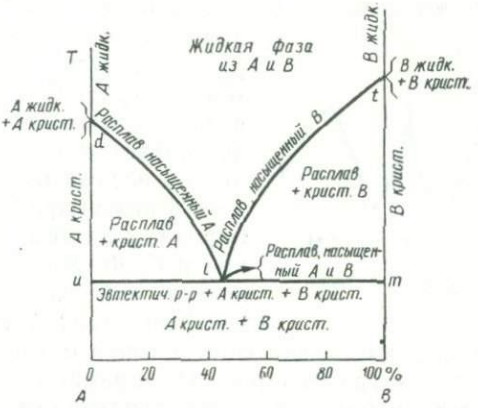


Рис. 47. Комплексы фаз, отвечающие различным геометрическим образам диаграммы состояния двухкомпонентной системы

фазе А или соответственно В, так как лежат на вертикальных граничных линиях.

Одним из следствий этой общей зависимости является правило, что каждой твердой фазе на диаграмме состояния отвечает особая кривая температуры начала кристаллизации. Так, на диаграмме рис. 47 температурам начала кристаллизации А отвечает кривая dl, а температурам начала кристаллизации В — кривая lt.

Точка пересечения двух кривых начала кристаллизации может быть эвтектической, например, точка l на рис. 47, или перитектической, например, точка c на диаграмме рис. 44.

На объемных диаграммах каждой кристаллической фазе отвечает некоторая поверхность начала ее кристаллизации. На рис. 35 кристаллической фазе А отвечает поверхность $abfe$.

§ 56. СИНГУЛЯРНЫЕ ТОЧКИ

Проверяя принцип соответствия на диаграмме состояния двухкомпонентной системы с одним химическим соединением рис. 41 и рис. 42, мы видим, что в случае образования химического соединения, которое при плавлении частично диссоциирует, принцип соответствия выполняется: кристаллам химического соединения отвечает непрерывная кривая *dae* (рис. 42).

В случае же образования химического соединения, не диссоциирующего при плавлении, началу кристаллизации одного и того же химического соединения отвечают две независимые кривые *da* и *ae,* пересекающиеся в сингулярной точке *a* (рис. 41). Чтобы устранить это противоречие принципу соответствия, который является весьма ценной руководящей нитью при изучении многофазных систем, Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный предложили считать кривые *da* и *ae* ветвями одной и той же кривой, которая пересекает сама себя в точке *a* (рис. 48). При такой трактовке диаграммы рис. 41 принцип соответствия оказывается выполненным, так как кристаллам химического соединения соответствует только одна кривая, т. е. обе пересекающиеся ветви описываются одной и той же формулой. Общую формулу для двух ветвей в принципе подобрать можно.

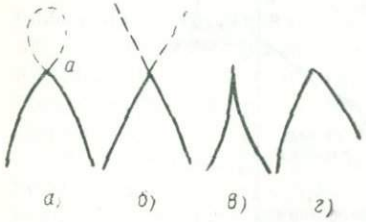


Рис. 48. Сингулярные точки

Петля, которая описывается той же формулой, не может быть получена опытным путем. Но это не является недостатком предложенного объяснения, так как всякая формула, описывающая зависимость некоторого свойства от состава, всегда имеет смысл лишь в определенных пределах значений состава. Мы можем, например, в подобную формулу подставить значение концентрации какого-либо компонента выше 100%, или придавать концентрации отрицательное значение; и то и другое абсурдно с физической точки зрения, но кривая «состав—свойство» может быть формально продолжена и для этих значений концентраций.

Кроме того, при некоторых значениях концентраций возможно два или более решений уравнения, выражающего исследуемую кривую. В таком случае только одно из решений имеет физический смысл, а другое — нет. Однако и решения,

не имеющие физического смысла, можно нанести на график и получить соответствующие отрезки кривой.

В общем случае пунктирная кривая (рис. 48) не должна обязательно замыкаться. Уравнение, описывающее ветви *dc* и *ae*, может выражать совокупность двух пересекающихся кривых (*б* на рис. 48).

Сингулярные точки могут быть также точками возврата (*в* на рис. 48) или угловыми точками (*г* на рис. 48).

ГЛАВА IX

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХ БОЛЕЕ ОДНОЙ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

§ 57. ИСПАРЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СЛУЧАЕ НЕОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ ВО ВСЕХ ФАЗАХ

Существует ряд систем, в которых возможно равновесное сосуществование д в у х фаз переменного состава.

Рассмотрим в качестве примера раствор, составленный из двух летучих компонентов. Раствор называется идеальным, если при любом его составе соблюдается закон Рауля, т. е. парциальное давление пара каждого из компонентов пропорционально мольной доле этого компонента в растворе. Подобная зависимость возможна лишь в том случае, если условия, в которых находятся молекулы чистой жидкости, не меняются при добавлении к этой жидкости любого количества другого компонента, причем это относится в равной степени как к первому, так и ко второму компоненту. В реальных системах это, конечно, неосуществимо, за исключением редких случаев, указанных в § 21. Графическое изображение величин давлений пара над идеальным раствором при постоянной температуре дано на рис. 49.

Прямая $p_A^\circ B$ описывает зависимость парциального давления пара A от содержания этого компонента в жидкой фазе, а прямая Ap_B° дает то же для пара B. Общее давление пара равно сумме парциальных давлений компонентов и зависи-

мость этого общего давления от состава раствора выражается тоже прямой $p^{\circ}_A p^{\circ}_B$.

Рассчитаем теперь состав пара, равновесного с каким-либо раствором. Так, например, над жидкой фазой состава 40% А и 60% В парциальные давления паров А и В равны соответственно 20 и 60 *мм рт. ст.*, и общее давление пара над раствором равно 80 *мм рт. ст.* На рис. 49 этому сочетанию состава жидкости и давления пара отвечает точка *x*. Мольная доля В в этом паре составляет $\frac{60}{20+60}=0{,}75$. Таким образом, пар обогащен более летучим компонентом *B*. Пару, обладающему давлением 80 *мм рт. ст.* и содержащему 0,75 мольных долей *B*, отвечает точка *y*. Иными словами, жидкость состава *x* находится в равновесии с паром состава *y*. Построив ряд точек так же, как точку *y*, получаем кривую $p^{\circ}_A y p^{\circ}_B$, которая показывает, что даже в случае идеального раствора двух веществ с различным давлением насыщенных паров состав насыщенного пара не совпадает с составом жидкой фазы. Следует еще раз подчеркнуть, что диаграмма рис. 49 получена для некоторой постоянной температуры.

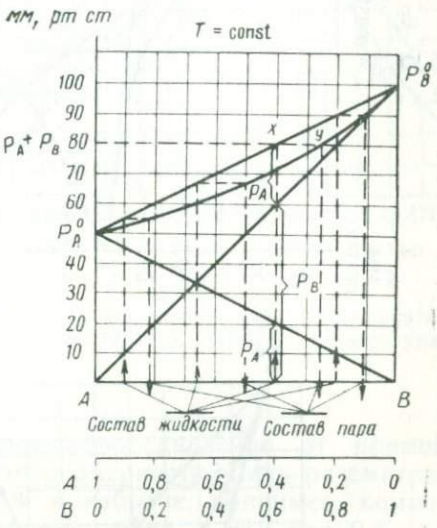


Рис. 49. Диаграмма зависимости между составом жидкой фазы и давлением и составом равновесного с ней пара для идеальных растворов

В случае реальных растворов зависимость парциальных давлений компонентов от состава раствора выражается более сложными кривыми. Схематически вид этих кривых изображен на рис. 50 и 51.

В реальных растворах молекулы каждого из компонентов оказываются в иных условиях, чем в чистых жидкостях, причем возможны два случая: в одних системах связь молекул с окружающими их молекулами раствора оказывается ослабленной, а в других — усиленной по сравнению с тем,

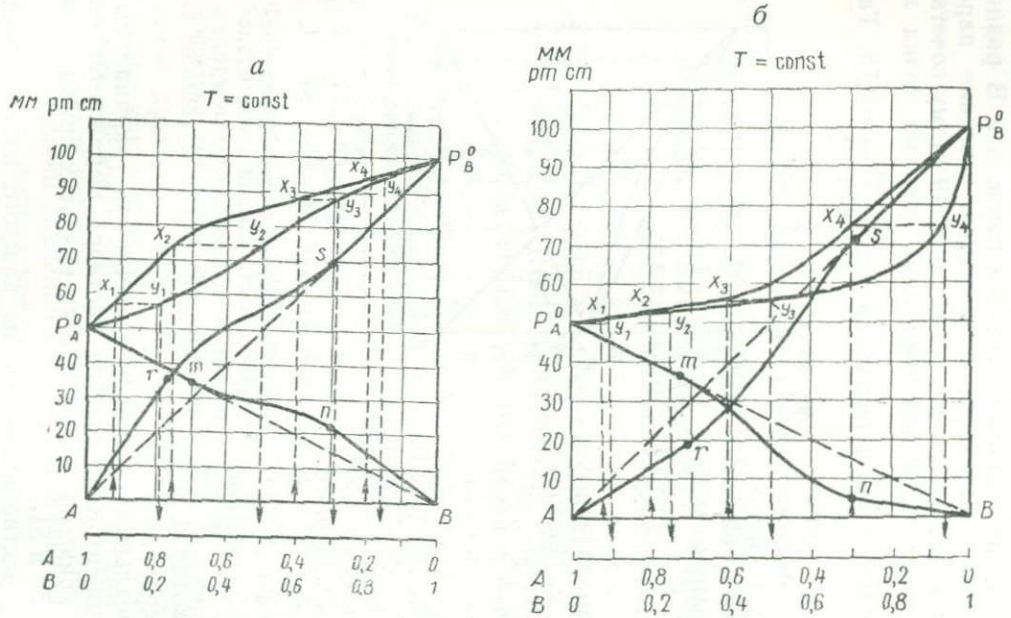


Рис. 50. Диаграммы зависимости между составом жидкой фазы и давлением и составом равновесного с ней пара в случае реального раствора: *а* — парциальные давления паров компонентов повышены по сравнению с идеальным раствором; *б* — парциальные давления паров компонентов понижены по сравнению с идеальным раствором

что должно было бы иметь место в идеальном растворе. Ослабление связей приводит к увеличению парциальных давлений (рис. 50а), а усиление связей — к понижению парциальных давлений (рис. 50б). Соответственно отклоняются от прямой и кривые общего давления пара над раствором.

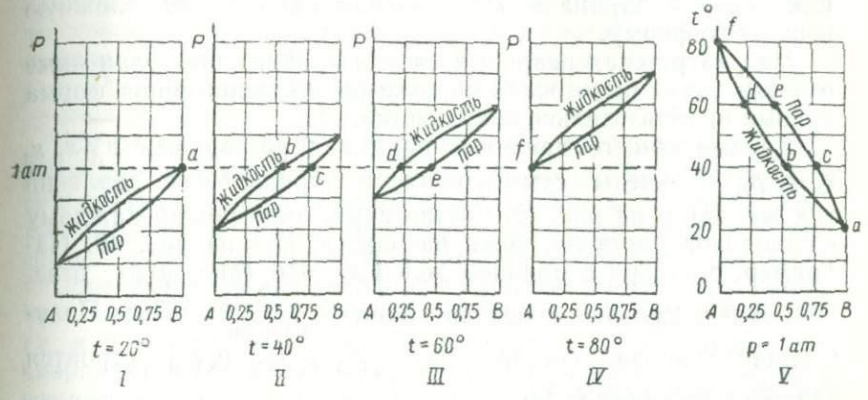


Рис. 51. Схема перехода от диаграммы жидкость — пар в координатах «состав — давление» к диаграмме в координатах «состав — температура»

Отклонения кривых парциальных давлений от прямой подчиняются определенной закономерности. Пока рассматриваемый компонент находится в избытке, например, компонент А в растворах с мольной долей x_A 0,9 или 0,8 (на рис. 50,*а* и 50,*б*), небольшая примесь второго компонента практически мало изменяет силы, удерживающие молекулы А в растворе, и парциальное давление пара А оказывается пропорциональным мольной доле компонента А в жидкой фазе. Иными словами, испарение компонента А протекает так же, как в идеальном растворе, т. е. подчиняется закону Рауля. На рис. 50,*а* и 50,*б* эта область отвечает прямому отрезку $p_A^\circ m$.

В растворах с незначительной мольной долей x_A, например, 0,1 или 0,2, молекулы А, наоборот, окружены практически одними молекулами В, и, следовательно, находятся в иных условиях, чем в чистой жидкости А. Пока концентрации невелики, условия, в которых находятся молекулы А, можно считать постоянными, и парциальное давление пара А

снова оказывается пропорциональным мольной доле компонента А в растворе. Но поскольку молекулы А удерживаются в растворе уже иными силами, чем в чистом А, давление пара этого компонента отклоняется от пунктирной прямой идеального раствора или вверх, если эти силы слабее, или вниз, если эти силы сильнее. На рис. 50,*а* и 50,*б* этой области отвечает прямая В*п*. При промежуточных концентрациях кривая парциального давления пара имеет сложную изогнутую форму.

На диаграммах реальных систем крайние прямолинейные отрезки могут быть очень короткими, но характерная форма кривых приблизительно сохраняется.

Кривые общего давления пара над растворами $p_A^\circ\ x_1\ x_2\ x_3\ x_4\ p_B^\circ$ получены суммированием парциальных давлений так же, как и на рис. 49. Состав пара, отвечающий каждому из составов раствора, тоже находится, как на рис. 49. Например, раствору с мольной долей x_B=0,6 (рис. 50,*а*) отвечает пар с мольной долей y_B равной $\frac{62}{62+26}=0{,}705$. Получающаяся кривая состава пара $p_A^\circ\ y_1\ y_2\ y_3\ y_4\ p_B^\circ$ строится так же, как и на рис. 49.

Кривая $p_A^\circ\ x_1\ x_2\ x_3\ x_4\ p_B^\circ$ носит название *кривая жидкости,* она отвечает наименьшим давлениям, при которых система еще может существовать целиком в жидком состоянии. Кривая $p_A^\circ\ y_1\ y_2\ y_3\ y_4\ p_B^\circ$ называется *кривой пара,* она отвечает наибольшим давлениям, при которых смесь компонентов может еще существовать в газообразном состоянии; иными словами, кривая $p_A^\circ y_1\ y_2\ y_3\ y_4\ p_B^\circ$ описывает связь между составом и давлением насыщенного пара, равновесного с жидкими растворами различных составов.

Диаграммы рис. 50,*а* и 50,*б* являются иллюстрацией первого закона Гиббса—Коновалова, согласно которому: «...пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление пара системы» (см. § 26).

Ниже кривой пара любой точке на диаграммах рис. 50,*а* и 50б отвечает газообразное состояние, т. е. в данном случае ненасыщенный пар. Вся область диаграммы выше кривой жидкости отвечает жидкому состоянию. Чем больше мы удаляемся вверх от оси абсцисс, тем выше давление, под которым находится жидкость. Если раствор под действием повышающегося давления начинает кристаллизоваться, то на диаграмме появляются соответствующие кривые. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

§ 58. ПЕРЕХОД ОТ ДИАГРАММ В КООРДИНАТАХ «ДАВЛЕНИЕ — СОСТАВ» К ДИАГРАММЕ «ТЕМПЕРАТУРА — СОСТАВ»

Обе диаграммы рис. 50,*а* и 50,*б* описывают зависимость давления паров от состава жидкости при постоянной температуре. Но часто оказывается необходимым знать зависимость температуры кипения растворов от их составов при постоянном давлении. Путь получения соответствующей диаграммы из диаграмм уже рассмотренных представлен на рис. 51. Для наглядности построения формы кривых пара и кривых жидкости представлены упрощенно.

На схемах *I, II, III, IV* приведены диаграммы перехода жидкости в пар при температурах 20, 40, 60, 80° С. Чем выше температура, тем более высоким давлениям отвечают кривые жидкости и кривые пара. Если мы хотим построить диаграмму перехода жидкости в пар при постоянном давлении, то нам нужно найти точки, отвечающие выбранному давлению, на кривых пара и кривых жидкости диаграмм *I, II, III, IV* и перенести эти точки на диаграмму *V*, построенную в координатах состав — температура для выбранного давления, например, для 1 *атм*. Этому давлению отвечает пунктирная прямая, проходящая через диаграммы *I, II, III, IV*. Точки пересечения пунктирной линии с кривыми и отвечающие им точки на диаграмме *V* обозначены одинаковыми буквами.

Благодаря тому что компонент А, обладающий меньшим давлением пара, кипит при более высокой температуре, кривые жидкости и пара на диаграмме *V* меняются местами, т. е. кривая пара теперь уже проходит выше кривой жидкости, а потому нижняя область диаграммы, лежащая ниже кривой жидкости, отвечает жидкому состоянию, а область, лежащая выше кривой пара, отвечает газообразному состоянию, т. е. ненасыщенным парам, а выше критической температуры — газу. Если продолжить диаграмму в сторону более низких температур, то должны появиться кривые, отражающие переход жидкости в кристаллическое состояние.

Между кривыми пара и жидкости на диаграммах рис. 49, 50,*а* и 50,*б* лежит область условий, при которых система не может сохранить однородное строение и распадается на две фазы. В качестве примера рассмотрим рис. 52. Фигуративной точке *i*, выражающей общий состав системы, отвечают две равновесные фазы *k* и *l*. Пользуясь нодой *kl*, можно по правилу рычага определить относительное количество каждой из фаз системы:

$$\frac{\text{количество раствора состава } z_1}{\text{количество пара состава } z_2} = \frac{il}{ki},$$

Если охлаждать пар, отвечающий точке a рис. 52, лежащей в области пара (область II), то при достижении точки a^{I} имеем одну фазу — предельно охлажденный (насыщенный пар), в точках a^{II}, a^{III} и a^{IV} — две фазы — раствор и пар, в точке a^{V} одну фазу — предельно нагретую жидкость того же

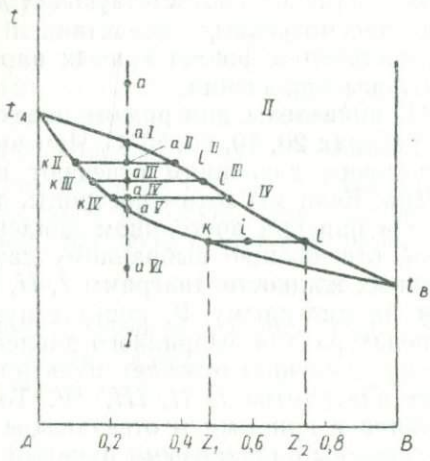


Рис. 52. Изменение состава равновесных фаз при переходе от парообразной фазы к жидкой фазе в процессе охлаждения системы.

Диаграммы такого же типа описывают изменение состава равновесных фаз при идеальном переходе от расплава к твердым растворам

состава, что и исходный пар. Точка a^{VI} лежит в области жидкости (область I).

Число степеней свободы для каждой точки рассчитывается по формуле $f=n+1-k$, если рассматриваются превращения при постоянном давлении; и по формуле $f=n+2-k$, если давление может изменяться.

§ 59. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Диаграмма рис. 52 может служить и для изображения перехода расплава в твердый раствор.

Твердый раствор — это твердая фаза более сложного строения, чем кристаллы чистого компонента или химического соединения. Он образуется, если в процессе кристаллизации, например, компонента А участвует некоторое количество компонента В, причем В оказывается равномерно распределенным в образующемся кристалле.

Подобные образования называются *смешанными кристаллами* или, как сказано выше, твердыми растворами. Последнее название подчеркивает, что здесь, как и в жидких растворах, мы имеем дело с однородной системой, допускающей различный состав.

Существует два способа совместной кристаллизации компонента В при кристаллизации компонента А. Во-первых, атомы или молекулы растворяемого элемента могут размещаться в пустых местах решетки между ее узлами. Подобные системы называются *твердыми растворами внедрения.* Они могут образоваться лишь при условии, что атомы растворяемого элемента невелики. Так, в сплавах металлов размер растворяемого атома обычно не превышает 0,6 размера атома растворяющего металла. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость решетки растворителя уменьшается. Поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела, т. е. имеет место ограниченная растворимость, например, при растворении углерода в железе.

При другом способе кристаллизации атомы, ионы или молекулы растворяемого вещества располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов, ионов или молекул растворителя. Получающиеся системы называются твердыми растворами замещения. При образовании подобных твердых растворов весьма важно, чтобы замещающий и замещаемый компоненты были достаточно близки как по кристаллографическим свойствам, так и по размерам частиц. Если соблюдаются оба условия, то замещение не вызывает чрезмерных напряжений в кристаллической решетке, и устойчивыми оказываются твердые растворы любого состава. Это значит, что компоненты бинарной системы неограниченно растворимы один в другом, и можно получить непрерывный ряд твердых растворов от 0% В до 100% В. Чем больше различие свойств компонентов, тем меньше их взаимная растворимость, и это приводит к ограниченной взаимной растворимости, например, если первое условие соблюдается, а второе — нет.

Примером бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью может служить система AgCl—NaCl. У обеих солей решетка кубическая гранецентрированная; длина ребер кубов их ячеек у AgCl $a=5{,}560$, у NaCl $a=5{,}628$ Å; радиусы ионов Ag^+ и Na^+ равны соответственно 1,13 и 0,98 Å.

Следующие пары металлов дают непрерывные ряды смешанных кристаллов: Au—Ag; Au—Pd; Ag—Pd; Cu—Ni;

Cu—Pd; Cu—Au. Все они кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке; размеры ребра куба ячейки изменяются от 4,07 до 3,52 Å, а радиусы атомов от 1,24 до 1,44.

С другой стороны, например, свойства твердых $NaNO_3$ и KNO_3 уже настолько различны, что они лишь ограниченно растворимы один в другом.

Необходимо подчеркнуть, что в твердом растворе внедренные или замещающие компоненты располагаются в хаотическом беспорядке. Об их равномерном распределении во всем кристалле можно говорить лишь в статистическом смысле, т. е. сопоставляя объемы, содержащие достаточно большое число кристаллических ячеек.

При выделении твердых растворов из жидкой фазы составы жидкости и кристаллов не совпадают, подобно тому, как не совпадают составы жидкого раствора и равновесных с ним паров. В связи с этим диаграммы состояния, описывающие равновесие в системах «пар—жидкий раствор» и «жидкий раствор—твердый раствор», имеют одинаковый вид.

Если диаграмма рис. 52 описывает кристаллизацию жидкой фазы, то область *I* — область твердого раствора, область *II* — область расплава. Линия $t_A a^{\mathrm{I}} l t_B$ называется кривой температур предельного охлаждения расплава, или *линией ликвидуса* (т. е. линией жидкости), а линия $t_A a^{\mathrm{V}} k t_B$ — кривой температур предельного нагрева кристаллов, или линией *солидуса* (т. е. линией твердого тела). Точка *i* лежит в области, где система распадается на твердую и жидкую фазы.

Соответственным образом переход системы из точки *a* в точку a^{VI} может обозначать как переход двухкомпонентной смеси из газообразного состояния в жидкое, так и переход расплава в твердый раствор.

Проследим за изменениями при охлаждении расплава, отмеченного точкой *a*. При достижении точки a^{I} система остается еще однофазной, вторая фаза — твердый раствор — появляется лишь при дальнейшем, хотя бы ничтожном, понижении температуры. В точке a^{II} налицо две фазы — твердая, состава k^{II} и жидкая, состава l^{II}. По мере понижения температуры изменяются и составы обеих равновесных фаз, жидкой и твердой; поэтому, желая получить равновесные фазы, мы должны вести охлаждение очень медленно, чтобы вся твердая фаза успела прийти в истинное равновесие с жидкой. В точке a^{III} имеем твердую фазу состава k^{III} и жидкую — состава l^{III}; состав

твердой фазы приблизился к составу исходного расплава, а состав жидкой фазы, наоборот, удалился от него. В точке a^{V} вся система превращается в твердую фазу исходного состава, а жидкой фазы нет совсем.

Определение числа степеней свободы по формуле $f=n+1-k$ дает: в точке a $f=2+1-1=2$, т. е. точка a принадлежит верхней области *II*, и система в этой точке обладает двумя степенями свободы. Точка a^{I} тоже принадлежит верхней области *II*, но является ее крайней точкой, поэтому, хотя система и располагает двумя степенями свободы, например, возможностью изменять и температуру и состав, но изменять эти параметры можно лишь в одну сторону.

В точке a^{II} $f=2+1-2=1$, т. е. мы можем сохранить две фазы, изменив, например, температуру, но получив строго соответствующие ей составы жидкой и твердой фаз. Задавшись составом одной из фаз, получаем определенный состав другой фазы и определенную температуру и т. д.

В точке a^{V} $f=2+1-1=2$, т. е. a^{V} — крайняя точка области *I* и, следовательно, изменения температуры и состава возможны лишь в одном направлении.

Если проследить за изменением числа фаз и числа степеней свободы при переходе системы из парообразной в жидкую, то получаются те же соотношения.

Непринципиальная с точки зрения термодинамики разница между этими двумя случаями состоит в том, что получающиеся при понижении температуры жидкие фазы состава k^{II}, k^{III} и т. д. не требуют столь долгого времени для достижения нового равновесия, как твердые фазы. Но эта разница имеет большое значение на практике. Если кристаллизация раствора идет недостаточно медленно, то кристаллы получаются неоднородной слоистой структуры с непрерывно меняющимся составом от середины к внешней поверхности. Очень часто процесс выравнивания состава так замедляется, что достижение истинного равновесия невозможно.

§ 60. РАЗГОНКА

Различием состава паров и жидкости в двухкомпонентных равновесных системах можно воспользоваться для разделения двойных смесей с помощью перегонки. Однократной перегонкой разделить смесь двух летучих компонентов невозможно, поскольку в парах присутствуют оба вещества. Но, как показывает диаграмма рис. 53,*а*, раствор состава x, закипая при температуре T_1, образует пары состава y,

т. е. обогащенные более летучим компонентом (веществом В, кипящим при более низкой температуре). Если перегонять не весь раствор состава x, а собрать и сконденсировать только небольшое количество паров, образовавшихся в начале кипения, то получаем жидкость состава y. Доведя эту жидкость до температуры ее кипения T_2, получаем в первый момент пары состава z, т. е. еще более богатые веществом В. Повторяя при каждой последующей отгонке отбор первой порции паров, конденсируя эти пары и заставляя конденсат снова вскипать, мы получаем все более чистый компонент В.

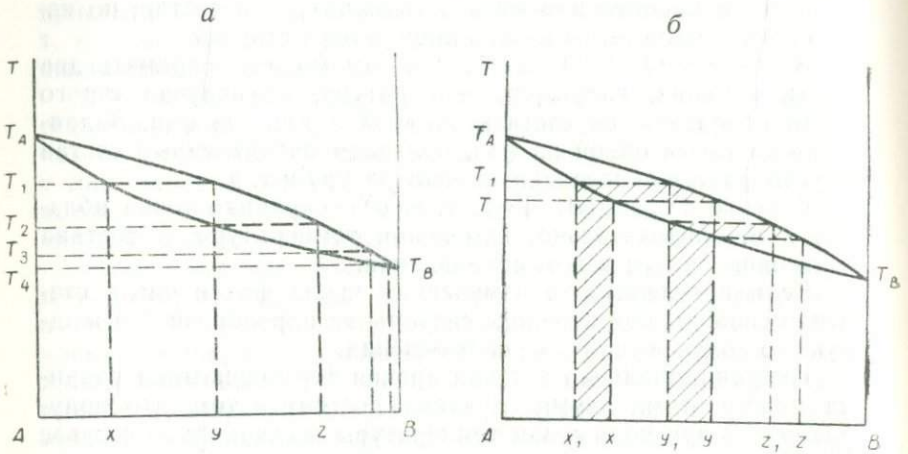


Рис. 53. Схема фракционной перегонки
а — идеальный случай; *б* — реальный случай

Необходимо подчеркнуть, что чистота получаемого продукта достигается при работе по этой схеме за счет количества, так как каждый раз отбираются только первые порции образующихся паров.

На практике отбираемые при каждой перегонке количества паров не могут быть очень малыми. Поэтому при перегонке раствора состава x по мере отвода паров, обогащенных веществом В, сам раствор обогащается веществом А (рис. 53,*б*). Заканчивая отгонку некоторой доли жидкости, мы имеем уже раствор состава x_1, а состав последних отводимых паров равен y_1, т. е. пары беднее веществом В, чем начальные пары состава y, так что состав собранных паров лежит между y и y_1. То же повторяется и при следующих отгонках, и, следовательно, очистка вещества В требует большего числа перегонок, чем по описанной вначале упрощенной схеме, в

которой не учитывалось постепенное изменение состава раствора.

Для разгонки смесей, которая называется *фракционированной перегонкой,* используются *ректификационные колонки,* снабженные рядом тарелок, насадкой или каким-либо другим устройством, обеспечивающим взаимодействие жидкости и пара. Схема действия колонки представлена на рис. 54. Жидкость состава x (по обозначениям рис. 53,*а*) дает при нагревании пары состава y. Пары указанного состава, пройдя через трубку a, конденсируются под колпаком, а затем снова вскипают, давая пары состава z. Эти пары проходят трубку a_1, снова конденсируются под колпаком и т. д. Избыток жидкости стекает через перелив по трубкам $б$, $б_1$, ... с верхних тарелок на нижние. Количество тарелок в колонке определяется физико-химическими свойствами разгоняемого раствора и требованиями, предъявляемыми к чистоте отгоняемого компонента. Стекание избыточного конденсата на предыдущую тарелку приводит к нарушению установившихся концентраций и понижает эффективность каждой тарелки. Так что число действительно нужных тарелок больше, чем число тарелок, рассчитанных не только по схеме рис. 53,*а*, но и по схеме рис. 53,*б*.

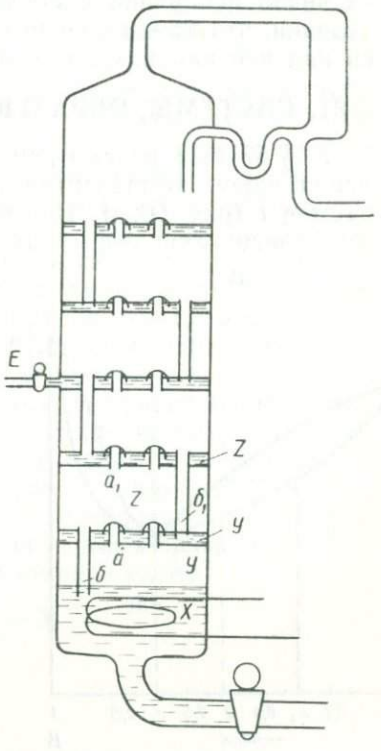


Рис. 54. Схема устройства ректификационной колонки

Кроме колонок с тарелками той или иной конструкции имеются колонки, заполненные различного вида насадкой в виде металлических или керамических спиралей, колец или других тел, обеспечивающих большую по величине и постоянно освежаемую поверхность соприкосновения стекающей вниз жидкости с поднимающимися парами. Вследствие непрерывного чередования процессов конденсации и испаре-

ния на поверхности насадки пары, поднявшиеся до верха колонки, состоят практически из одного более летучего компонента. Работа подобных колонок оценивается по тому, сколько теоретических тарелок может заменить загруженная в них насадка. Числом теоретических тарелок называется число испарений с последующей конденсацией пара при условии, что каждая очередная жидкая фаза и образующийся над ней пар находятся в термодинамическом равновесии.

§ 61. СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

В § 57 был рассмотрен случай, когда парциальные давления паров компонентов выше, чем в случае идеального раствора (рис. 50, *а*). Поэтому кривая суммарного давления имеет выпуклую форму. В некоторых системах такого рода

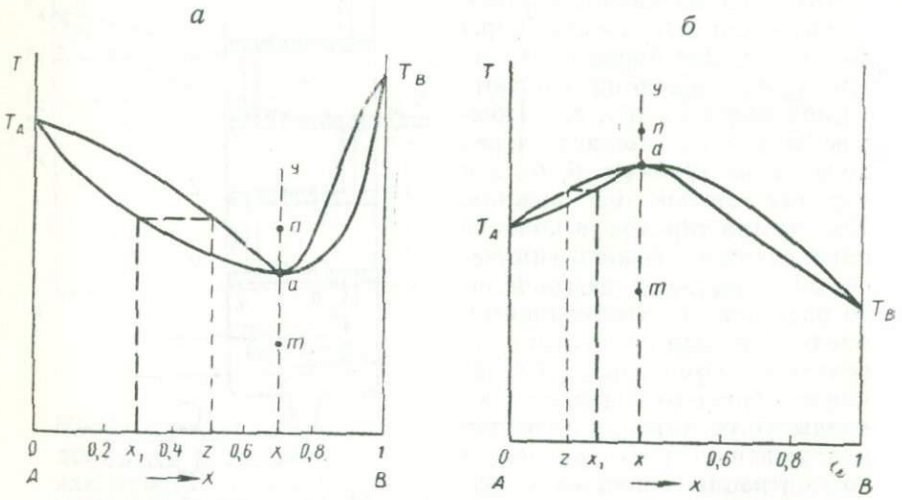


Рис. 55. Примеры диаграмм состояния систем жидкость — пар, когда температура кипения проходит через:
а — минимум; *б* — максимум

отклонение от свойств идеальных растворов очень велико и кривая суммарного давления паров проходит через максимум. Максимальному давлению пара отвечает минимальная температура кипения (рис. 55,*а*).

Возможны и обратные случаи, когда имеет место отрицательное отклонение от давления паров, отвечающего идеальным растворам, и отдельные системы дают кривую суммарного давления паров, проходящую через минимум.

Наиболее низкому давлению пара отвечает максимальная температура кипения (рис. 55,*б*).

При наличии подобных максимумов или минимумов суммарного давления паров системы подчиняются второму закону Гиббса—Коновалова, который гласит, что «экстремуму на кривой давления пара двойной жидкой системы отвечает жидкая и парообразная фаза одинакового состава» (см. § 26).

Растворы, образующие пары того же состава, что и жидкая фаза, называются азеотропными смесями. Точка кипения азеотропной смеси лежит выше (или соответственно ниже) точек кипения каждого из компонентов. Диаграммы состояния, приведенные на рис. 55,*а* и 55,*б*, построены в координатах состав—температура, причем давление постоянно. При изменении давления азеотропная смесь может оказаться уже другого состава. При определении числа степеней свободы в точках кипения азеотропных смесей необходимо иметь в виду, что состав паров и жидкости одинаков, и поэтому азеотропные системы следует рассматривать как системы однокомпонентные, и их фазовые превращения ничем не отличаются от фазовых превращений чистых компонентов А и В в точках T_A и T_B. Таким образом, в точках m (рис. 55,*а* и 55,*б*) мы имеем одну фазу — жидкую, в точках a могут быть две фазы — жидкая и парообразная или только одна из них; в точках n — одна фаза — парообразная.

Число степеней свободы соответственно равно

$$f = n + 1 - k;$$

точка m: $f = 1 + 1 - 1 = 1$,

точка a: $f = 1 + 1 - 2 = 0$,

точка n: $f = 1 + 1 - 1 = 1$.

Если вещества А и В образуют азеотропную смесь, то диаграмма состояния, описывающая составы жидкой и парообразной фаз, распадается, в сущности говоря, на две диаграммы, подобные диаграмме рис. 52. Граница между этими двумя диаграммами проходит по перпендикуляру $x—y$, соответствующему составу азеотропной смеси. Если состав жидкой смеси отличается от состава азеотропной смеси, то подобный раствор можно рассматривать как смесь вещества А или В с азеотропной смесью, которая ведет себя подобно индивидуальному веществу.

При нагревании жидкой смеси произвольного состава па-

ры, образующиеся над жидкостью, обогащены парами более летучего компонента. Это значит, что в случае системы с азеотропной смесью, более летучей, чем каждый из компонентов (рис. 55,*а*), состав паров приближается к составу азеотропной смеси. Так, на рис. 55,*а* мы видим, что смесь состава x_1 образует пар состава z, обогащенный веществом В, хотя вещество В менее летуче, чем вещество А (температура кипения вещества В выше температуры кипения вещества А). В данном случае состав паров зависит не от свойства вещества В, а от летучести азеотропной смеси, в которую входит без остатка все вещество В.

Такую картину можно наблюдать и при наличии азеотропной смеси менее летучей, чем каждый из компонентов системы в отдельности (рис. 55,*б*). Смесь состава x_1 дает пары состава z, обогащенные веществом А, так как вещество А более летуче, чем азеотропная смесь состава x.

При кристаллизации жидкой фазы с образованием твердых растворов тоже могут образоваться азеотропные смеси, и диаграммы перехода «жидкая фаза — твердая фаза» оказываются того же вида, что и рис. 55,*а*.

§ 62. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ, ЛЕЖАЩЕЙ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

Возможны случаи, когда приходится иметь дело с бинарными растворами, например, веществ А и В при температуре, которая ниже критической температуры компонента А, но выше критической температуры компонента В. При этих условиях компонент А может быть устойчив как в газообразном, так и в жидком состоянии. Присутствуя в виде жидкости, вещество А способно растворять некоторое количество газообразного компонента В. Но концентрация компонента В в жидкой фазе не может возрастать неограниченно. Когда содержание вещества В в растворе достигает некоторого предела, оба компонента переходят в газообразное состояние.

Чем выше температура, тем ниже мольная доля x компонента В, при которой жидкое состояние раствора делается уже неустойчивым. На схематическом рисунке 56,*а* показано, что при температуре t_1, которая ниже критических температур обоих компонентов, устойчивы жидкие растворы всех составов. При температурах t_2 и t_3, которые выше критической температуры компонента В, появляются области составов, при которых жидкое состояние неосуществимо, и кри-

вые жидкости и пара переходят одна в другую, не достигнув ординаты, отвечающей чистому компоненту B. Область расслаивания, лежащая между кривыми жидкости и пара, тем меньше, чем выше выбранная температура. Температурой, при которой появление жидкой фазы уже невозможно, является критическая температура компонента A.

На каждой из изотерм, построенных для таких температур, которые выше критической температуры компонента B,

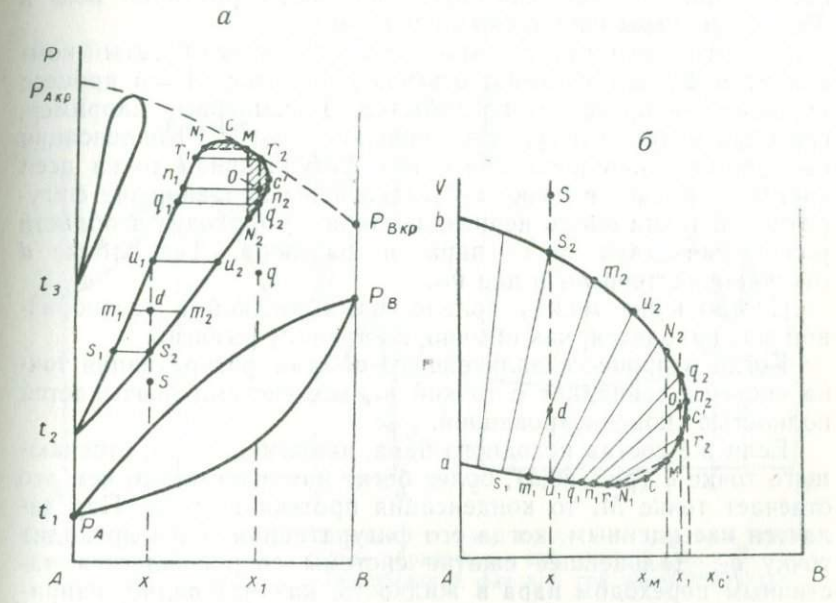


Рис. 56. *а* — диаграмма состояния системы жидкость — пар при температурах t_2 и t_3 выше критической температуры компонента *B*, *б* — мольные объемы жидкой и газообразной фаз при температуре t_2

например, на изотерме $t_2CMC't_2$, имеются три характерные точки: точка *C'* отвечает максимально возможному содержанию компонента B в паре, равновесном с жидкой фазой; точка *C* отвечает максимально возможному давлению, которое способна развить система, составленная из компонентов A и B при температуре t_2; точка *M*, в которой сходятся линия жидкости t_2CM и линия пара $t_2C'M$. Точка *M* называется критической точкой. Критические точки *M*, отвечающие различным температурам, образуют линию $p_{A_{кр}}\ p_{B_{кр}}$, которая называется критической кривой. Точки $p_{A_{кр}}$ и $p_{B_{кр}}$

отвечают критическим давлениям компонентов А и В. Точка M может лежать как между точками C и C', так и вне их.

Для исследования процесса конденсации под влиянием сжатия при постоянной температуре соответствующую изотерму удобно представить в координатах «мольный объем—состав». Построенная таким образом изотерма для температуры t_2 изображена схематически на рис. 56,*б*. Линией пара является кривая bM, а линией жидкости — кривая aM. Точки, имеющие одинаковый смысл на обоих рисунках 56,*а* и 56,*б* обозначены одинаковыми буквами.

Если сжимать пар состава x, т. е. пар, менее богатый компонентом В, чем система, отвечающая точке M, то процесс конденсации протекает как обычно. Рассмотрим, например, газообразную систему, отвечающую точке s. Конденсация начинается лишь после того, как фигуративная точка всей системы пройдет в точку s_2. Дальнейшее продвижение фигуративной точки вдоль перпендикуляра sx проходит в области равновесия двух фаз — пара и раствора. Так, точке d отвечают раствор m_1 и пар m_2.

Соотношение между количествами жидкой и газообразной фаз находится, как обычно, по правилу рычага.

Когда в процессе дальнейшего сжатия фигуративная точка системы совпадает с точкой u_1, вся система оказывается полностью сконденсированной.

Если же состав исходного пара, например, пара, отвечающего точке q (рис. 56,*а*), более богат компонентом В, чем это отвечает точке M, то конденсация протекает иначе. Пар делается насыщенным, когда его фигуративная точка проходит точку q_2. Дальнейшее сжатие системы сопровождается частичным переходом пара в жидкость, как это видно, например, по положению точки o на ноде n_1n_2. Однако последующее сжатие системы приводит к уменьшению количества жидкой фазы, и фигуративной точке r_2 снова отвечает один только насыщенный пар; но его давление больше, чем давление пара в точке q_2. Вновь полученное газообразное состояние сохраняется и при более высоких давлениях. Такой процесс, когда сжимаемый пар сначала частично переходит в жидкость, а последняя под влиянием дальнейшего сжатия снова переходит в пар, называется *обратной конденсацией первого рода.*

Таким образом, при температурах более высоких, чем критическая температура одного из компонентов, есть область составов, в которой система не подчиняется первому закону Д. П. Коновалова. В разобранном примере это соста-

вы с мольной долей компонента B, лежащей в пределах от x_M до $x_{C'}$.

Первый закон Д. П. Коновалова неприменим и при давлениях, превышающих давление в критической точке M. Области неприменимости первого закона Д. П. Коновалова N_1CM и $N_2C'M$ оттенены на рис. 56,*а* и 56,*б* штриховкой.

Если двойная система образует азеотропную смесь, то взаимодействие между компонентами еще более сложно, и

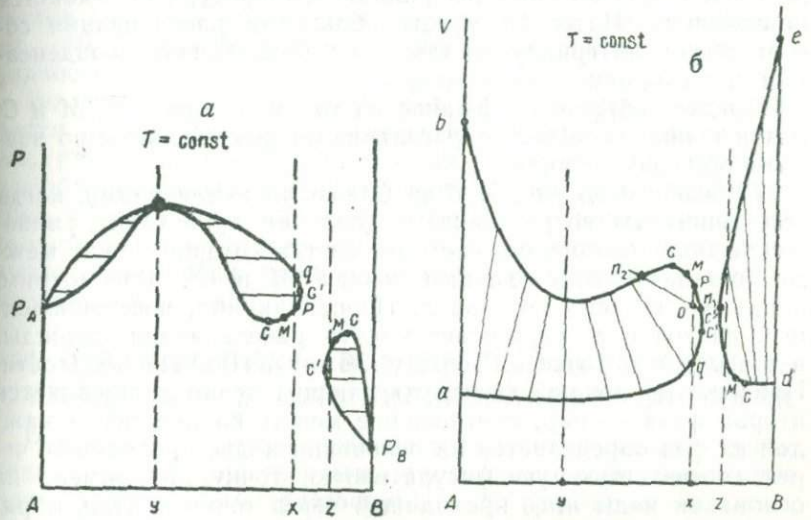


Рис. 57. *а* — диаграмма состояния системы жидкость — пар при температуре выше критической в случае образования азеотропной смеси; *б* — мольные объемы жидкой и газообразной фаз при той же температуре

встречаются случаи, когда выбранная температура хотя и ниже критических температур каждого из компонентов системы, а также ниже критической температуры азеотропной смеси, но для некоторого интервала составов эта температура оказывается выше критической. При таком положении диаграмма состояния системы принимает вид, подобный схеме, изображенной на рис. 57,*а*. Та же диаграмма, но в координатах состав мольный объем представлена схематически на рис. 57,*б*.

Ноды, нанесенные на рис. 57, *а* и 57, *б*, показывают, что при малых содержаниях компонента B в системе мольная доля этого компонента в парах больше, чем в жидкости. В случае азеотропной смеси, которой отвечает состав *y*, мольные доли

компонентов A и B в жидкой и газообразной фазах одинаковы. При дальнейшем повышении содержания компонента B в системе пар уже содержит меньше компонента B, чем равновесная с паром жидкость.

На рис. 57, *а* и 57, *б* имеются две области расслаивания. Области, расположенные в правой части рисунков, подобны областям расслаивания на рис. 56, *а* и 56, *б*. Левые области расслаивания охватывают составы от чистого компонента A до систем, для которых выбранная температура оказывается критической. Интервал между областями расслаивания соответствует интервалу составов, не поддающихся конденсации при выбранной температуре.

Следует обратить внимание на то, что точки C, M и C' левой и правой областей расслаивания расположены во взаимно обратном порядке.

Проследим по рис. 57, *б* за фазовыми изменениями, когда под действием возрастающего давления происходит уменьшение мольного объема системы, состав которой лежит между составами, отвечающими точкам M и C'. Рассмотрим, например, систему состава x. Перпендикуляр, восстановленный из точки x, пересекает контур расслаивания дважды: в точке p и в точке q. Точка p лежит на кривой жидкости. При сжатии жидкой фазы, отвечающей точке p, появляется вторая фаза — пар; соотношение между количествами каждой из фаз определяется на основании ноды, проходящей через соответствующую фигуративную точку, например, на основании ноды n_1n_2, проходящей через точку o. Пар, образовавшийся во время первых стадий сжатия, затем снова переходит в жидкое состояние, и когда объем системы сократится до величины, отвечающей точке q, система снова представляет собой одну жидкую фазу. Получившаяся жидкость сохраняет свое агрегатное состояние при дальнейшем увеличении давления. Процесс, при котором жидкость под влиянием возрастающего давления сначала частично переходит в пар, а образовавшийся пар затем снова переходит в жидкость, называется *обратной конденсацией второго рода.*

Повышение давления над газообразной системой состава z вызывает обратную конденсацию первого рода, уже описанную выше при рассмотрении рис. 56, *а* и 56, *б*.

Формы кривых мольных объемов жидкой и газообразной фаз зависят от свойств компонентов системы. В некоторых случаях кривая принимает вид, изображенный на рис. 126, § 99. Эта форма интересна тем, что ноды, находящиеся вблизи точки M, наклонены в обратную сторону по сравнению с

нодами рис. 56, *б*. Например, у ноды r_1r_2 конец r_2, лежащий на линии пара, отвечает меньшему удельному объему, чем конец r_1, лежащий на линии жидкости. А это значит, что плотность пара выше плотности жидкости, а при сосуществовании обеих фаз жидкость располагается над паром. Такое явление называется *баротропным*. Его наблюдал Камерлинг-Оннес в смеси водорода и гелия при —253° С и давлении 49 *атм*. При этой же температуре, но несколько меньшем давлении, и, следовательно, при большем объеме системы наклон нод меняется, как это видно из схематического рис. 126. При этих условиях пар располагается уже над жидкостью.

Во всем остальном последняя система ничем не отличается от систем, рассмотренных выше. Фигуративным точкам, расположенным над областью расслаивания, отвечает парообразная фаза. Фигуративным точкам, расположенным ниже области расслаивания, отвечают парообразная или жидкая фазы в зависимости от того, содержит ли система больше или меньше компонента В по сравнению с составом, отвечающим точке *М*.

§ 63. ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Равновесное сосуществование возможно и между двумя жидкими или двумя твердыми растворами, если компоненты взаимно ограниченно растворимы. В некоторых системах ограниченная растворимость при определенной температуре переходит в неограниченную. Диаграмма такого рода для воды и фенола изображена на рис. 58, *а*. По оси абсцисс этой диаграммы откладываются составы системы, а по оси ординат — температура. Давление на диаграммах, построенных таким образом, является величиной постоянной, так как диаграмма представляет собой сечение объемной диаграммы плоскостью, отвечающей некоторому определенному давлению (ось давлений расположена перпендикулярно плоскости чертежа). Поскольку на диаграмме нет области парообразной фазы, это значит, что диаграмма отвечает такому участку полной объемной диаграммы, где давление больше давления паров при рассматриваемых температурах. При переходе в область более высоких температур или более низких давлений мы неизбежно должны прийти к условиям равновесного существования газообразной фазы, и тогда на диаграмме должна появиться область пара.

В некотором интервале температур жидкости образуют два слоя неодинакового состава. Поскольку слои эти находятся в равновесии, то при соответствующем снижении давления до давления, допускающего парообразование, оба жидких слоя дают пары одинакового состава.

Область диаграммы рис. 58, *а*, охватывающая все сочетания состава и температуры, при которых система распадается на две фазы, заштрихована горизонтальными линиями, направление которых совпадает с направлением нод. Граница этой области проходит через максимум, отмеченный точкой *е*. Температура T_4, соответствующая максимуму, называется *критической температурой растворения*. При критической температуре растворения составы обеих жидких фаз одинаковы, и система из двухфазной превращается в однофазную, т. е. оба вещества делаются неограниченно растворимыми одно в другом. Заштрихованная область диаграммы, лежащая ниже температуры T_4, *называется областью расслаивания*.

Соотношение между количествами образующихся фаз находится на диаграммах этого типа с помощью правила рычага так же, как и в вышеописанных случаях. Рассмотрим, например, смесь двух компонентов, общий состав которой отмечен на диаграмме рис. 58, *а* буквой *х*.

При температуре T_1 общее состояние системы выражается фигуративной точкой *р*, лежащей в области таких сочетаний состава и температуры, при которых система распадается на две жидкие фазы. Для определения состава фаз через точку *р* проводится нода до пересечения с границей области расслаивания в точках *а* и *b*, по которым и определяется состав фаз при помощи перпендикуляров, опускаемых на ось абсцисс.

Правило рычага дает следующее равенство:

$$\frac{\text{количество жидкости состава } a'}{\text{количество жидкости состава } b'} = \frac{pb}{ap}.$$

По мере повышения температуры взаимная растворимость компонентов смеси увеличивается, вследствие чего составы жидких фаз сближаются. Так, при температуре T_2 расстояние между точками *с* и *d* меньше расстояния между точками *а* и *b*.

При температуре T_3 общий состав системы *х* совпадает с составом одной из жидких фаз, на которые может распадаться данная двухкомпонентная система. Точка *s* лежит на

границе области, где система представляет собой одну жидкость, поэтому в точке s имеем одну фазу.

Следует отметить, что при изменении температуры подобной двухфазной системы, например, при переходе от температуры T_1 к температуре T_2, равновесие достигается не сразу, а после некоторого выдерживания системы при новой температуре, так как в системе должно произойти перерас-

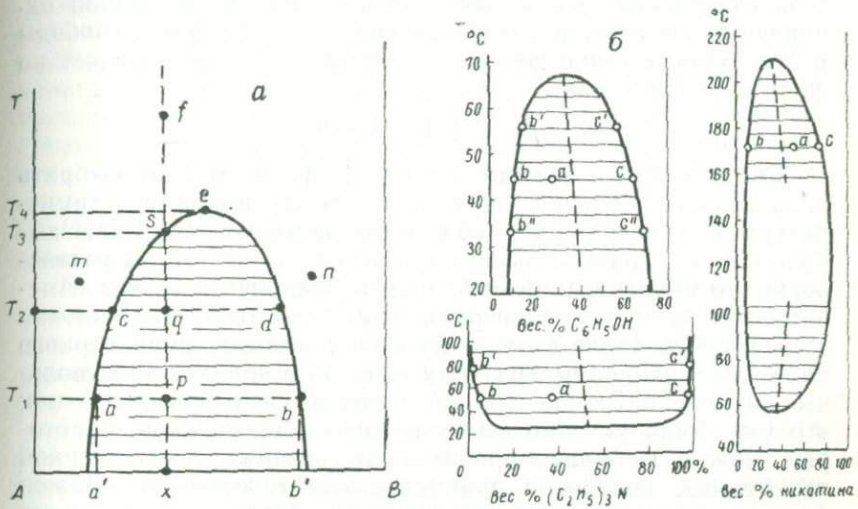


Рис. 58. Диаграммы состояния жидких растворов в случае их расслаивания: *а* — диаграмма с верхней критической точкой (схема); *б* — примеры применимости правила прямолинейного диаметра к системам: вода — фенол, вода — триэтиламин, вода — никотин

пределение компонентов А и В между обеими фазами, на что требуется известное время.

При определении числа степеней свободы, соответствующего различным точкам диаграммы рис. 58,*а*, необходимо иметь в виду, что данная диаграмма описывает различные состояния системы при некотором постоянном давлении.

Поскольку давление постоянно, пользуемся уравнением Гиббса $f=n+1-k$. В точках p и q

$$f = 2 + 1 - 2 = 1,$$

т. е. можно, например, имея две фазы, изменять произвольно температуру. Причем при каждой температуре составы обеих фаз принимают строго определенные значения. При температуре T_1 состав фаз соответствует точкам a и b; при темпе-

ратуре T_2 состав фаз соответствует точкам c и d, и так далее. Вместо температуры можно задаться концентрацией одного из компонентов в одной из фаз; этим определяется состав выбранной фазы, но каждому составу данной фазы соответствует вполне определенная температура, а следовательно, и определенный состав второй фазы.

Точки a, c, s и т. д. являются граничными точками областей диаграммы, в которых система представляет собой однородную систему, а следовательно, число степеней свободы в этих точках такое же, как и в точках m и n, и расчет по формуле Гиббса дает

$$f = 2 + 1 - 1 = 2.$$

Когда система состоит из одной фазы, можно выбрать произвольно значения двух переменных, например, температуру и концентрацию одного из компонентов. Если выбранная температура выше критической температуры растворения, то концентрация выбранного компонента может изменяться от нуля до концентрации чистого компонента. Мольная доля второго является уже функцией мольной доли первого компонента. При температурах ниже T_4 в области произвольных изменений концентраций появляется разрыв, но, как это уже было указано выше, величины интервалов, в которых можно выбирать произвольно значения той или иной переменной, не имеют принципиального значения. Важен факт наличия возможности выбора, пусть даже в самых узких пределах.

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через максимум (рис. 58, *а*), то температура, например, T_4 называется верхней критической температурой растворения. Если граница области расслаивания проходит через минимум (рис. 58, *б*), то температура, отвечающая этому минимуму, называется *нижней критической температурой растворения*. Существуют системы, дающие одновременно и верхнюю и нижнюю критическую температуру растворения. Пример подобного случая приведен на рис. 58, *б*.

Первые систематические измерения взаимной растворимости двух жидкостей были проведены А. Ф. Алексеевым в 1876—1884 годах. Им было установлено *правило прямолинейного диаметра*, согласно которому середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, например точки b и c, b' и c' и т. д. на рис. 58, *б*, образуют прямую линию, проходящую через максимум или соответственно через минимум границы области расслаивания. Пра-

вило прямолинейного диаметра является довольно грубым приближением и соблюдается лишь при условии, что состав выражается в весовых процентах. При переходе к мольным долям линия, проходящая через середины нод, уже не является прямой.

Ограниченная взаимная растворимость компонентов возможна не только в жидких, но и в твердых растворах.

Жидкие системы при ограниченной растворимости *расслаиваются*. Твердые системы при ограниченной взаимной растворимости компонентов распадаются на большое число кристаллов твердых растворов двух различных составов. Расслаиваться в буквальном смысле слова, как жидкие системы, твердые растворы, конечно, не могут. Поэтому в случае твердых систем пользуются термином *разрыв сплошности*.

Итак, рассмотренные диаграммы рис. 52 и рис. 58, *а* описывают:

Рис. 52 — непрерывный ряд смесей двух взаимно неограниченно растворимых летучих жидкостей и насыщенный пар над ними или непрерывный ряд твердых растворов и непрерывный ряд жидких растворов, равновесных с соответствующими твердыми растворами.

Рис. 58, *а* — жидкую двухкомпонентную систему, в которой при определенных условиях возможно расслоение, или твердую двухкомпонентную систему, в которой при определенных условиях возможен разрыв сплошности.

Эти два типа диаграмм (рис. 52 и 58, *а*) в сочетании с диаграммой образования эвтектики, данной на рис. 37, лежат в основе всех в дальнейшем разбираемых диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Все более сложные диаграммы этого класса составлены, в сущности говоря, из различных участков этих трех диаграмм. Ниже будут даны примеры подобных сложных диаграмм.

Следует отметить, что кристаллизация, особенно веществ, состоящих из крупных молекул, требует определенного времени, которое необходимо для соответствующей ориентации молекул. Наглядной иллюстрацией этой закономерности могут служить диаграммы кристаллизации расплавов смесей стеариновой и пальмитиновой кислот, приведенные на рис. 59. Диаграммы получены различными авторами.

Рис. 59 (*1*) показывает, что при быстром охлаждении расплавы затвердевают в виде твердых растворов, причем система образует азеотропную смесь. При медленном охлаж-

дении (рис. 59, *IV*) вид получаемых кривых говорит о наличии одного химического соединения, двух ясно выраженных эвтектических точек и двух областей твердых растворов. Но, рассматривая все приведенные данные, мы еще не можем

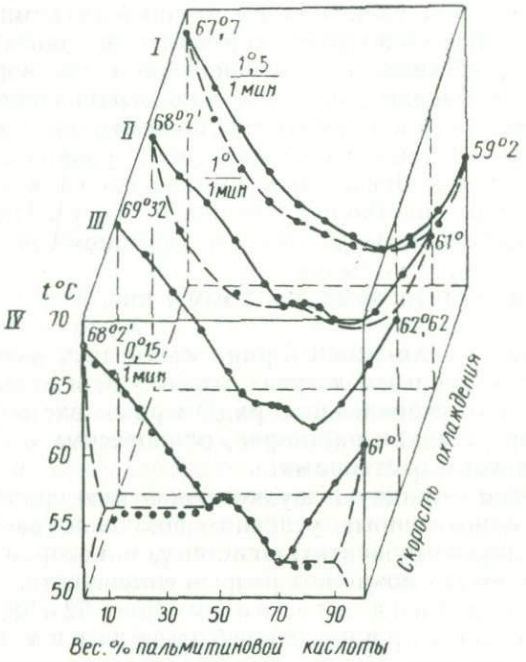


Рис. 59. Диаграммы плавкости бинарной системы стеариновая кислота — пальмитиновая кислота, полученные при разных скоростях охлаждения

быть уверены, что последняя диаграмма является окончательной.

Рис. 59 показывает, насколько важно при исследовании диаграмм состояния убеждаться в достижении истинного равновесия.

Структура жидких систем тоже может устанавливаться во времени. Например, вязкость свежеприготовленных растворов различных смесей пиридина и бромистого бутила в нитробензоле первое время увеличивается и достигает максимума лишь через 2—3 часа.

§ 64. ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД РАССЛАИВАЮЩИМСЯ РАСТВОРОМ

В предыдущем параграфе рассматривались конденсированные системы, находящиеся под достаточно большим постоянным давлением, исключающим образование паров в рассмотренном интервале температур. В этом параграфе мы рассмотрим расслаивающиеся растворы, находящиеся в равновесии с их парами.

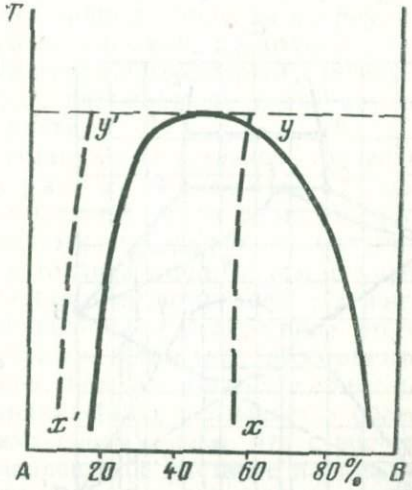


Рис. 60. Два примера зависимости состава паров, равновесных с расслаивающимся раствором, от температуры

Если два раствора различного состава находятся в равновесии, то химические потенциалы каждого из компонентов в обоих растворах и в паре должны быть одинаковы. Из этого следует, что оба равновесных раствора дают пары одинакового состава.

Действительно, если $\mu_1^{\text{I жидк}} = \mu_1^{\text{II жидк}}$, то $\mu_1^{\text{пар}}$ должно быть одинаково для пара над обеими жидкими фазами; но $\mu_1^{\text{пар}} = \mu_1^{\circ} + RT\ln p_1$, где p_1—парциальное давление пара I компонента; и поскольку μ_1^0 пара для данной температуры есть величина постоянная, p_1 должно быть одинаково над обоими растворами. То же можно повторить и для II компонента, и, следовательно, над обоими растворами имеется насыщенный пар одного и того же состава. При этом возможны два случая: один, когда состав пара лежит между составами равновесных растворов, и другой, когда содержание одного из компонентов, например А в паре больше, чем в каждом из растворов. При изменении температуры изменяется как состав обеих жидких фаз, так и состав и давление равновесного с ними пара. Диаграмма, описывающая эту зависимость, изображена на рис. 60.

Ход изменения состава пара с повышением температуры изображается соответственно кривыми xy и $x'y'$. Необходимо подчеркнуть, что на диаграмме рис. 60 рассматриваются системы, содержащие насыщенные пары, и, следовательно,

каждой температуре отвечает особое давление. Для того чтобы изобразить соответствующие величины давления, необходимо построить объемную диаграмму, откладывая давление по третьей оси. Таким образом, диаграмма рис. 60 представляет собой проекцию объемной диаграммы на плоскость «температура—состав».

В случае ограниченной растворимости составы жидких и парообразных фаз тоже зависят от общего состава всей

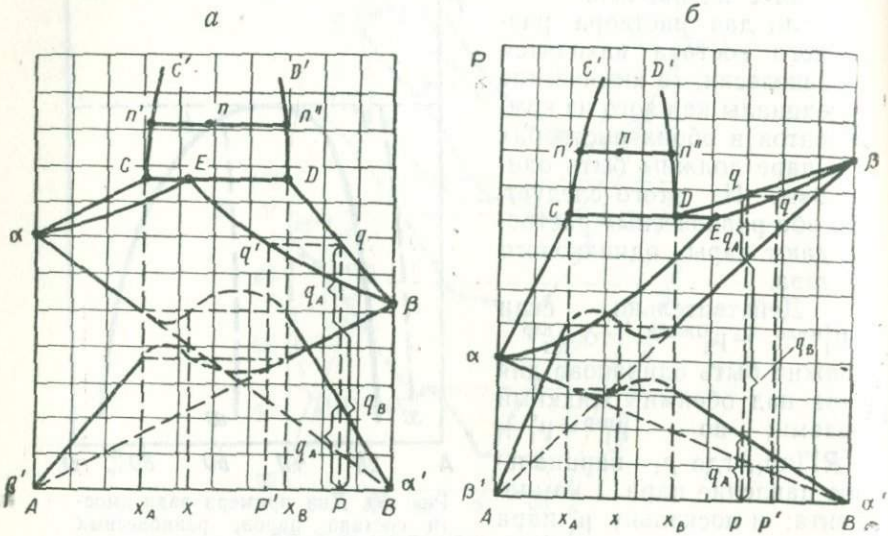


Рис. 61. Схема построения диаграммы зависимости между составом пара и составом каждой из фаз расслаивающегося раствора при постоянной температуре:
а — состав пара лежит между составами двух жидких фаз; *б* — компонент *B* представлен в паре богаче, чем в каждой из жидких фаз

системы. Схема подобной зависимости дана на рис. 61, *а*. Кривые $\alpha\alpha'$ и $\beta\beta'$ показывают, что по мере прибавления первых порций В к А, парциальное давление паров А постепенно падает, довольно точно подчиняясь закону Рауля. Над растворами же, в которых А является лишь небольшой добавкой к основному веществу В, изменение парциального давления паров А тоже выражается прямой, но наклон этой линии уже другой. Иными словами, в обоих случаях парциальное давление паров А пропорционально мольной доле А в растворе, только коэффициенты пропорциональности различны. Той же закономерности подчиняется и парциальное давление паров В. Зависимость эта находится экспериментально. Опытные

кривые парциальных давлений нанесены на рис. 61, *а* сплошными линиями. Линии обрываются при концентрациях двух равновесных насыщенных растворов x_A и x_B.

Сопоставляя рис. 61, *а* и рис. 52, мы видим, что в случае неограниченной взаимной растворимости компонентов парциальные давления их паров монотонно возрастают с увеличением мольной доли. В случае же ограниченной взаимной растворимости непрерывному ряду концентраций, лежащих между x_A и x_B, может отвечать лишь *S*-образная непрерывная плавная кривая парциальных давлений, проходящая через максимум и минимум. Концентрации, которым отвечают *S*-образные перегибы на кривых парциальных давлений, не могут быть осуществлены на практике.

Действительно, вблизи состава x парциальное давление пара каждого из компонентов растет с уменьшением содержания этого компонента в растворе. Такая зависимость делает систему неустойчивой. Система «раствор—пар» может быть устойчива лишь в том случае, когда с ростом содержания каждого из компонентов в жидкой фазе одновременно увеличивается и содержание этого компонента в парах. Таким образом, благодаря необходимости появления *S*-образного перегиба на кривых парциальных давлений система из 2 жидких слоев оказывается более устойчивой. Составы устойчивых слоев таковы, что с ростом концентрации каждого из компонентов в растворе парциальное давление паров этого компонента тоже увеличивается. Слои приходят в равновесие, когда химические потенциалы каждого из компонентов в обоих слоях оказываются равными. Но так как $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$, то состав паров над обоими растворами должен быть одинаковым. Именно этим условиям отвечают растворы состава x_A и x_B.

Отрезки αC и βD описывают зависимость суммарного давления паров A и B от концентраций растворов. Так, например, жидкость состава p способна создать давление паров q, которое представляет собой сумму величин q_A и q_B. Состав образовавшихся паров определяется отношением отрезков q_A и q_B. В масштабе данного чертежа $q_A = 24$ и $q_B = 44$, следовательно, мольная доля A в паре равна $\frac{24}{24+44} = 0{,}35$, а мольная доля B равна 0,65. Отмечая найденный состав паров p' на оси абсцисс, находим фигуративную точку q', отвечающую составу и давлению паров, равновесных с жидкостью состава p. По этому способу строятся кривые αE и βE, которые описывают составы и давления насы-

щенных паров над растворами различных концентраций. Примеры расчета даны в табл. 3.

Точка E отвечает составу паров, равновесных с обоими растворами состава x_A и состава x_B при данной температуре. С изменением температуры все кривые диаграммы смещаются, так как давление паров зависит от температуры. Кривая xy на рис. 60 и представляет собой ряд последовательных положений точки E по мере изменения температуры.

Таблица 3

Расчет состава паров по кривым парциальных давлений паров компонентов бинарного жидкого раствора

Содержание компонента А в жидкой фазе, мольные % (x)	Парциальное давление паров компонента А, *мм рт. ст.* (a)	Парциальное давление паров компонента В, *мм рт. ст.* (b)	Суммарное давление паров компонентов А и В, *мм рт. ст.* ($a+b$)	Содержание компонента А в парах, мольные % $\frac{a \cdot 100}{a+b}$ (y)
10 (x)	12	48	60	20 (y)
35 (x_1)	37	37	74	50 (y_1)
50 (x_2)	51	29	80	63,5 (y_2)
70 (x_3)	68	19	87	78 (y_3)

В точке E мы имеем наивысшее давление, которым может обладать насыщенный пар, состоящий из компонентов А и В при данной температуре. При более высоких давлениях равновесны лишь конденсированные фазы. Если фигуративная точка всей системы оказывается внутри области $CC'DD'$, например, в точке n, то система распадается на две жидкости состава n' и n''. Кривые CC' и DD' при достаточном повышении давления могут в некоторых случаях соединиться, и в этом случае при более высоких давлениях имеет место неограниченная взаимная растворимость компонентов А и В.

На рис. 61, *а* изображен случай, когда двум равновесным жидким фазам отвечает общий пар промежуточного состава. Подобная зависимость наблюдается, если давления паров обоих компонентов приблизительно одинаковы. Чем больше разница между давлениями паров компонентов, тем богаче пары более летучим веществом. Бывает, что пар обогащен одним и тем же компонентом по сравнению как с первым, так и со вторым раствором. Схема подобного соотношения составов строится совершенно так же, как и на рис. 61, *а*. Она изображена на рис. 61, *б*. Все обозначения сделаны теми же буквами, что и на рис. 61, *а*, поэтому описания рис. 61, *а* и 61, *б*

вполне симметричны. Рис. 61, *б* соответствует случаю, когда пар обогащен компонентом В. На рис. 60 дана зависимость положения точки Е от температуры, когда пар обогащен компонентом А.

§ 65. СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ, ВЗАИМНО НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Кроме случаев образования твердых растворов из расплава по схемам рис. 52, 55, *а*, 55, *б* весьма распространен случай, когда компоненты А и В в жидком состоянии обладают

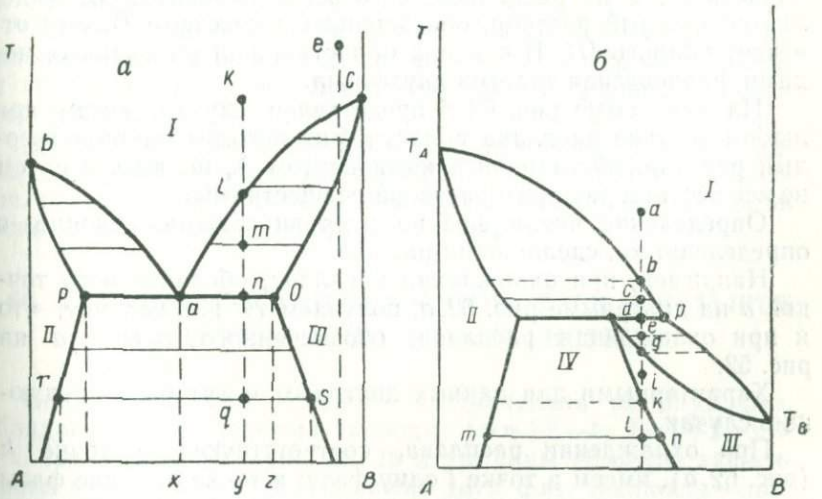


Рис. 62. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы при ограниченной взаимной растворимости компонентов в твердой фазе. Твердые растворы обогащены по сравнению с жидким: *а* — как первым, так и вторым компонентом; *б* — одним и тем же компонентом

взаимной неограниченной растворимостью, но в твердом состоянии лишь ограниченно взаимно растворимы. Если компоненты не образуют химических соединений и не претерпевают полиморфных превращений, то в случае ограниченной взаимной растворимости могут образовываться только две твердые фазы. Одна из них представляет собой твердые ра-

створы компонента В в А. Другая — твердые растворы компонента А в В.

Очень часто максимум области разрыва сплошности оказывается недостижимым, так как оба твердых раствора плавятся при температуре, которая ниже ожидаемой максимальной критической точки. На графике такому случаю отвечает пересечение кривой, описывающей разрыв сплошности, с кривой солидуса. Получающиеся при этом диаграммы состояния двойных систем с твердыми растворами изображены на рис. 62, *а* и 62, *б*. В областях *I* имеем расплав, в областях *II* и *III* — твердые растворы.

Диаграмма рис. 62, *а* изображает случай, когда из расплавов, богатых компонентом A_1, выделяется при охлаждении твердый раствор, обогащенный веществом А, ему отвечает область *II;* а из расплавов, богатых компонентом В, выделяется твердый раствор, обогащенный веществом В, ему отвечает область *III*. В средних областях, заштрихованных нодами, равновесная система двухфазна.

На диаграмме рис. 62, *б* представлен случай, когда при любом составе расплава области *I* из него выделяется твердый раствор, обогащенный компонентом А, но вместе с тем не все составы твердого раствора осуществимы.

Определение числа фаз на этих диаграммах сходно с определениями, сделанными раньше.

Например, при охлаждении расплава, обозначенного точкой *e* на диаграмме рис. 62, *а*, получаем ту же картину, что и при охлаждении расплава, обозначенного точкой *a* на рис. 52.

Характерными для данных диаграмм могут быть следующие случаи.

При охлаждении расплава, соответствующего точке *k* (рис. 62, *а*), имеем в точке *l* одну фазу; в точке *m* — две фазы и в точке *n* в момент ее достижения — две фазы — жидкую эвтектическую смесь *a* и твердый раствор *o*. При дальнейшем отводе теплоты эвтектическая смесь, затвердевая, переходит в два твердых раствора состава *p* и *o*; так что в процессе кристаллизации налицо три фазы: расплав *a*, кристаллы *p* и кристаллы *o*. По окончании кристаллизации снова две фазы, кристаллы *p* и кристаллы *o*. Отметим, что при дальнейшем охлаждении смеси твердых растворов состав их изменяется. Так, точке *q* соответствует смесь растворов *r* и *s*, отличных по составу от *p* и *o*. Отношение между количествами фаз определяется по правилу рычага. На чертеже даны ноды, соответствующие каждой из упомянутых точек.

Вторым примером могут служить изменения при охлаждении расплава, соответствующего точке *a* на рис. 62, *б*.

В точке *b* имеем одну фазу — расплав. В точке *c* — две фазы: расплав *I* и твердый раствор *II*. В точке *d* — последовательно три положения: 1) две фазы — расплав *I* и твердый раствор *II*, 2) три фазы — расплав *I*, твердый раствор *II* и твердый раствор *III*, 3) расплав *I* и твердый раствор *III*. В точке *e* — опять две фазы — расплав *I* и твердый раствор *III*, но уже оба другого состава. В точке *g* — одна фаза — твердый раствор *III* опять иного состава. На этот раз состав твердого раствора в точности совпадает с составом исходного расплава, отвечающего точке *a*. В точках *i* и *k* твердый раствор *III* того же состава, что и в точке *g*. В точке *l* — две фазы — твердый раствор *III* и твердый раствор *II*, их составы и количества определяются по ноде *mn*.

Состав каждой фазы и относительные количества фаз находятся, как и в предыдущих примерах, по правилу рычага по положению точек пересечения нод с границами областей диаграммы.

Диаграммы типа рис. 62, *а* и 62, *б* описывают также переход бинарной системы из парообразного состояния в жидкое, когда температура кипения двух равновесных растворов ниже их критической точки растворения.

§ 66. УСЛОВИЯ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ТРЕХ И ЧЕТЫРЕХ ФАЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Однокомпонентная система, составленная из двух фаз, обладает одной степенью свободы: $f=n+2-k$; $f=1+2-2=1$. На диаграммах рис. 26, 28 и др. даны примеры зависимости между p и t при наличии двух фаз: жидкость—пар, жидкость—кристаллы, кристаллы—пар. Сосуществованию трех фаз на этих диаграммах отвечает инвариантная точка.

Подобные же диаграммы зависимости между p и T при одной степени свободы можно построить и для двухкомпонентной системы. В случае двухкомпонентных систем $f=1$, если $k=3$; $f=n+2-k$; $f=2+2-3=1$. Пример такой диаграммы дан на рис. 63. Она существенно отличается от диаграмм двухкомпонентных систем, рассмотренных выше, например, рис. 36, 41, 42 и т. д., которые описывают все возможные фазовые равновесия системы при наложении условия постоянства температуры или постоянства давления. Эти условия приводят к тому, что, выбрав, например, давление доста-

точно высоким, мы делаем невозможным образование газообразной фазы при низких температурах, при которых давление пара незначительно, и рассматриваем лишь соотношения между конденсированными фазами.

Диаграмма рис. 63 построена без наложения подобных ограничений. Это позволяет рассматривать трехфазные системы из различных сочетаний двух жидких фаз (L_1 и L_2), кристаллов каждого из компонентов (A и B) и пара (V).

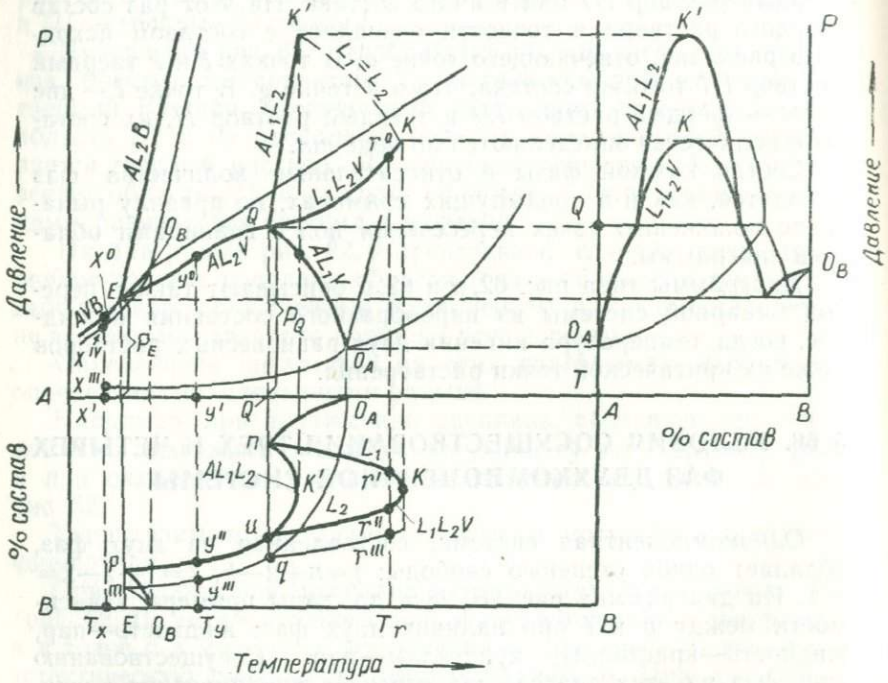


Рис. 63. Диаграммы состояния двухкомпонентной системы в проекциях $p-T$, $p-v$, $v-T$

Пар входит в такие системы, как «жидкость—жидкость—пар» (L_1L_2V), «Жидкость—кристаллы—пар», например (L_2AV), «кристаллы—кристаллы—пар» (ABV). Для этих систем можно строить кривые зависимости давления насыщенных паров от температуры. Подобные же кривые зависимости равновесного давления от температуры описывают

на этой диаграмме условия, при которых возможно равновесное сосуществование трех конденсированных фаз: «жидкость—жидкость—кристаллы» или «жидкость—кристаллы—кристаллы».

Жирными линиями на диаграмме обозначены кривые, отвечающие трехфазным системам с одной степенью свободы. Кривые, отвечающие двухфазным системам с одной степенью свободы, т. е. индивидуальным компонентам A и B, даны на рис. 63 тонкими линиями. Кроме проекции объемной диаграммы на плоскость p—T на рис. 63 даны также проекции на плоскости % состав — p и % состав — T.

Диаграмма рис. 63 описывает схематически фазовые состояния бинарной системы метилэтилкетон (A) — вода (B). Диаграмма показывает, что эти компоненты образуют лишь индивидуальные кристаллы. В жидком состоянии при достаточно высокой температуре компоненты A и B неограниченно растворимы один в другом. При более низких температурах раствор расслаивается на две жидкие фазы, образуя растворы, обозначенные буквами L_1 и L_2. Буквой K отмечена критическая точка взаимной растворимости двух жидкостей под давлением равновесного с ними насыщенного пара. При более низкой температуре, например, при температуре T_r и давлении $r°$ в равновесии находятся раствор r', раствор r'' и насыщенный пар r'''. На проекции p—T области расслаивания отвечает кривая L_1L_2V.

Диаграмма рис. 63 показывает, что при температурах Q и E и, следовательно, давлениях p_Q и p_E возможно равновесное сосуществование четырех фаз. При температуре Q система состоит из кристаллов A, жидкости n, жидкости u и пара q. При температуре E — из кристаллов A, кристаллов B, жидкости p и пара m. Обе системы инвариантны, так как $f=n+2-k$; $f=2+2-4=0$.

В обоих случаях условия существования системы можно изменить так, что исчезнет только одна фаза; тогда оставшиеся три фазы образуют моновариантную систему, существование которой при каждой температуре требует строго определенного давления.

Из одной четырехфазной системы путем изменения условий можно получить четыре различные трехфазные системы. Поэтому на проекции p—T на рис. 63 мы видим четыре кривые, выходящие из точки Q. Они отвечают сочетаниям AL_1V, AL_2V, L_1L_2A, L_1L_2V. Точно так же четыре кривых выходят из точки E. Они отвечают сочетаниям AL_2V, BL_2V, AL_2B, ABV. Каждой точке на этих кривых проекции p—T отвечают

три точки на проекции $T = \%$ состав. На рис. 63 дано несколько примеров подобных равновесных сочетаний из трех фаз *.

Точке r° на кривой проекции $p—T$ отвечают раствор r', раствор r'' и пар r'''. Точке y° — кристаллы A (точка y'), раствор y'' и пар y'''. Точке x° — кристаллы A (точка x'), кристаллы B (точка T_x) и смесь паров, в которой парциальные давления компонентов А и В отвечают, соответственно точкам x^{III} и x^{IV}.

Сопоставляя область расслаивания раствора, находящегося в равновесии с паром, и область расслаивания раствора, находящегося в равновесии с кристаллами А, мы видим, что эти области достигают своих критических точек при различных температурах. Равновесное сосуществование двух растворов L_1 и L_2 с кристаллами А требует более высокого давления, и это способствует тому, что в данном случае взаимная неограниченная смешиваемость компонентов А и В в жидкой фазе достигается при более низкой температуре (точка K'), чем неограниченная смешиваемость этих же компонентов, когда два раствора находятся в равновесии с насыщенным паром (точка K).

---

* Кривая BL_2V на рис. 63 лежит между точками E и O_B на проекции $p—T$.

ГЛАВА X

ПРИМЕРЫ БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ ДИАГРАММ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

§ 67. СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Физико-химический анализ, как уже было отмечено выше, позволяет устанавливать появление и исчезновение фаз без выделения этих фаз из общей массы. Несмотря на всю ценность подобных методов, всегда желательно проверить полученные выводы непосредственным наблюдением присутствующих в системе фаз. Для этого микроструктура сплавов исследуется под микроскопом.

Если объект позволяет приготовить достаточно тонкий и прозрачный шлиф, то в проходящем, особенно в поляризованном, свете делается видна неоднородность структуры. При этом необходимо учитывать и то, что кристаллы расположены в сплаве в хаотическом беспорядке и то, что каждая фаза дает кристаллы особой характерной формы. Все же определить качественно фазовый состав сплава обычно довольно легко.

Если изучаемый сплав непрозрачен или невозможно получить достаточно тонкий шлиф вследствие большой хрупкости материала, то микроструктура изучается в отраженном свете. Для этого образец тщательно шлифуется и затем протравливается подходящим растворителем. Для сплава солей это может быть вода или смесь воды и спирта, а для сплавов металлов — растворы кислот. Применяются также растворы щелочей, солей. Скорость растворения кристаллов

различных фаз неодинакова. Чем сильнее разъедена шлифованная поверхность, тем слабее отражает она свет, и тем более темным выглядит соответствующий кристалл.

В случае однофазной структуры сплава протравленный шлиф все же выглядит неоднородным, так как вследствие анизотропности кристаллов различно ориентированные срезы растворяются с неодинаковой скоростью.

Метод исследования микроструктуры отполированной и протравленной поверхности металла в отраженном свете был введен в практику русским горным инженером П. П. Аносовым в 1831 году. Этот метод широко используется в металлографии и в настоящее время. Он позволяет выяснить, как зависит структура затвердевшего сплава от состава и от режима охлаждения, и дает возможность изучать связь между структурой сплава и его свойствами. Благодаря этому методу можно сознательно искать пути получения сплавов с заданными свойствами.

При застывании металлических сплавов очень часто образуются твердые растворы. Свойства твердых растворов с изменением их состава изменяются непрерывно, но характер зависимости свойств от состава может быть различным. Так, например, в сплавах золота и серебра коэффициент теплового расширения β между 17° и 144° и удельный объем при 15° v_{15} изменяются линейно. Прямая соединяет значения соответствующих констант каждого из компонентов, отложенных по соответствующим осям диаграммы рис. 64. Зависимости остальных свойств сплава от его состава, приведенные на этом рисунке, описываются плавными кривыми линиями, проходящими через максимум или минимум, например, модуль упругости E, модуль твердости H, удельная электропроводность λ, термоэлектродвижущая сила в паре со свинцом ε, температурный коэффициент электрического сопротивления от 0° до 100° С α_{0-100}. Вид этих кривых характерен для твердых растворов металлов.

Относительное повышение механической прочности твердых растворов металлов объясняется тем, что всякое механическое воздействие стремится сдвинуть один относительно другого плоские слои атомов кристаллической решетки металла. В твердых растворах решетка деформирована. Поэтому она больше сопротивляется подобным сдвигам, и ее механическая устойчивость повышается.

С другой стороны, искажения структуры решетки затрудняют перемещение электронов внутри твердого раствора, и это приводит к уменьшению электропроводности, падению

термоэлектродвижущей силы. Именно искажением решетки объясняется то, что в твердых растворах до сих пор не обнаружена с достоверностью сверхпроводимость.

В тех случаях, когда примесь второго компонента слишком сильно искажает кристаллическую решетку, некоторая область концентраций твердого раствора оказывается неосуществимой и имеет место разрыв непрерывности состава.

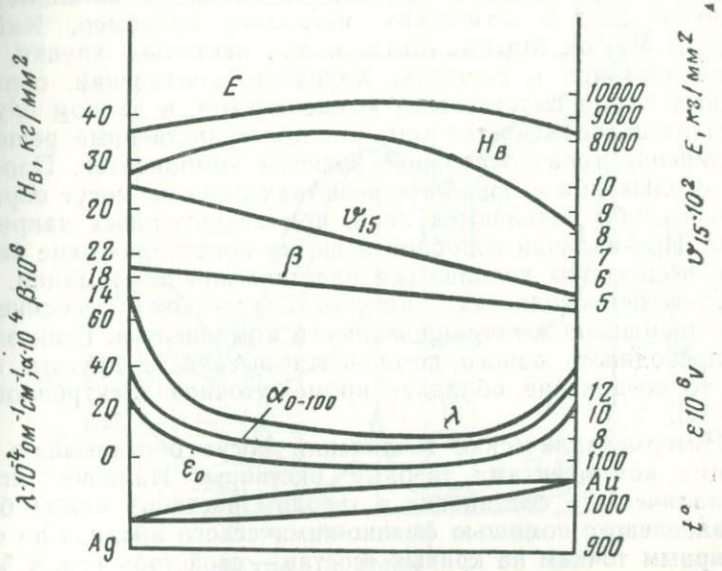


Рис. 64. Диаграмма зависимости различных физических свойств твердых растворов «золото — серебро» от состава:

E — модуль упругости; H — модуль твердости; V_{15} — удельный объем при 15 °С; β — коэффициент теплового расширения между 17 и 144 С; λ — удельная электропроводность; α_{0-100} — температурный коэффициент удельного электрического сопротивления в интервале от 0 до 100 °С; ε — электродвижущая сила термопары из сплава Ag — Au в сочетании с Pb. Внизу — кривая солидуса и кривая ликвидуса

Если фигуративная точка всей системы лежит в области разрыва непрерывности, то застывший сплав представляет собой тонкую смесь двух фаз, каждая из которых является твердым раствором с особой кристаллической структурой.

В подобных случаях физические свойства твердого сплава представляют собой среднее арифметическое из соответствующих свойств каждой из фаз в отдельности, и кривые зависимости этих свойств от состава являются прямыми линиями (рис. 65). Области твердых растворов на этом рисун-

ке отмечены буквами α, β, γ, δ; каждой из букв обозначена особая кристаллическая структура.

Металлы могут образовывать не только твердые растворы, но и химические соединения, называемые интерметаллическими соединениями. Свойства интерметаллических соединений резко отличаются от свойств образующих их металлов. Интерметаллические соединения обычно значительно тверже и гораздо более хрупки, чем исходные металлы. Соединения двух пластических металлов, например, $NaHg_2$, Mg_2Cu, Mg_2Sn, Mg_2Pb, Au_2Cu и др., настолько хрупки, что легко толкутся в порошок. Хрупкость соединений, образованных двумя пластичными компонентами, в данном случае металлами, объясняется тем, что пространственные решетки соединений гораздо сложнее решеток компонентов. Плоскости скольжения в подобных решетках либо не могут образоваться, либо появляются лишь при значительных напряжениях. При наличии подобной решетки кристаллические вещества неспособны поддаваться пластической деформации.

Электропроводность интерметаллических соединений обычно меньше электропроводности компонентов. Если электропроводность одного компонента высока, а другого низка, то соединение обладает промежуточной электропроводностью.

Интерметаллические соединения могут образовывать со своими компонентами твердые растворы. Наличие интерметаллического соединения в твердом растворе может быть установлено с помощью физико-химического анализа по сингулярным точкам на кривых «состав — свойство» (см. § 56).

§ 68. ДАЛЬТОНИДЫ И БЕРТОЛЛИДЫ

Рассмотрим несколько подробнее диаграмму состояния системы «магний—серебро». Эти металлы образуют два химических соединения MgAg и Mg_3Ag. Первое из них плавится конгруэнтно, второе — инконгруэнтно. Сопоставим кривую плавкости системы Mg—Ag с кривой «состав—электропроводность» (рис. 65). Уже небольшие добавки серебра к магнию, а также магния к серебру вызывают резкое понижение электропроводности, что видно по крутому падению кривой λ в области твердых растворов со структурами α и δ. Химическому соединению MgAg отвечает максимум на кривой плавкости и сингулярная точка, в которой пересекаются две ветви кривой λ.

Это служит подтверждением того, что MgAg действитель-

но индивидуальное соединение, так как при добавках к нему магния или серебра электропроводность образующихся твердых растворов падает так же сильно, как и при добавках к чистым магнию или серебру.

Второй сингулярной точки, отвечающей второму химическому соединению Mg_3Ag, на кривой λ нет. Но зато на кривой α_{25-100}, описывающей зависимость «состав—температурный коэффициент электросопротивления», имеется две син-

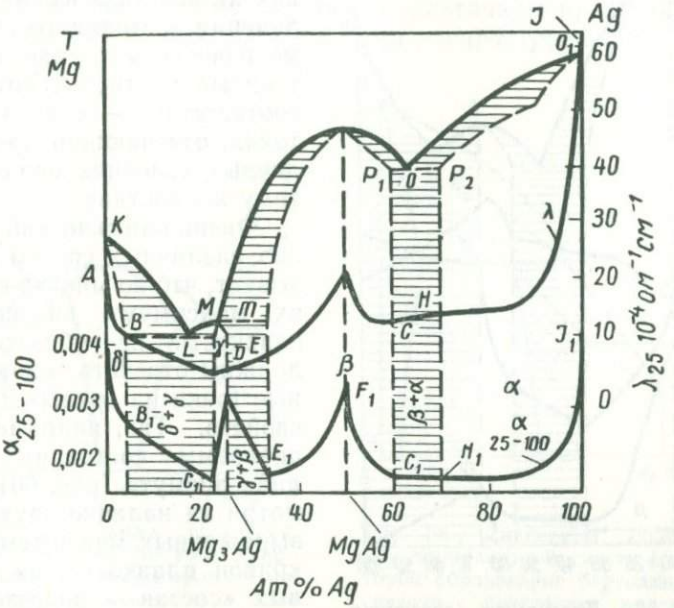


Рис. 65. Диаграмма состояния системы «магний — серебро»:
λ — кривая электропроводности, α_{25-100} — кривая температурного коэффициента электросопротивления.

гулярные точки, отвечающие каждому из химических соединений.

В областях твердых растворов α, β, γ, δ зависимости «состав—свойство» описываются кривыми линиями. В точках перехода от однофазной структуры к двухфазной (т. е. от области δ к области $\delta+\gamma$, и т. д.) на обеих кривых видны изломы, указывающие на появление новой, не связанной с предыдущей, зависимости свойства от состава. Во всех двухфазных областях $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$, $\gamma+\delta$ кривые λ и α_{25+100} прямолинейны, т. е. в этих областях мы имеем две фазы постоянного состава, смешанные в различных соотношениях.

Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что не всякий излом на кривой «состав—свойство» является сингулярной точкой, т. е. точкой, указывающей на присутствие индивидуального химического соединения.

Образующиеся в сплавах соединения, подчиняющиеся стехиометрическому закону Дальтона *, называются дальтонидами. Термин «дальтониды» можно распространить как на все химические соединения постоянного стехиометрического состава, так и твердые растворы, которым соответствует сингулярная точка, отвечающая при различных условиях одному и тому же составу.

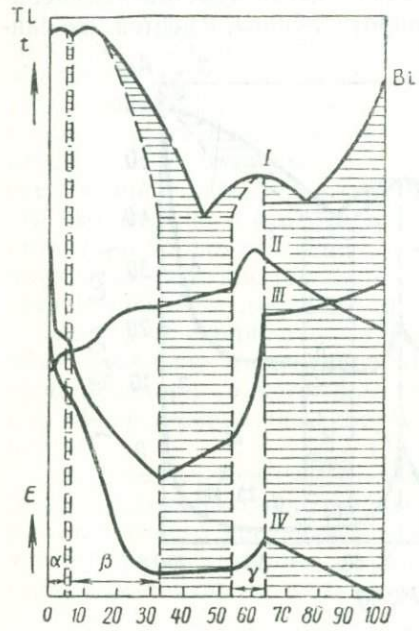


Рис. 66. Диаграмма состояния системы «таллий — висмут»: I — кривая плавкости, II — кривая истечения, III — кривая температурного коэффициента электрического сопротивления, IV — кривая электропроводности

Физико-химический анализ различных систем показывает, что во многих случаях максимуму на кривой плавкости не обязательно должны отвечать сингулярные точки на кривых других свойств. Так, например, на диаграмме состояния «таллий—висмут» (рис. 66), несмотря на наличие двух ясно выраженных максимумов на кривой плавкости, на кривых «состав — свойство» не имеется ни одной сингулярной точки. Максимумы на кривой плавкости в подобных случаях являются иррациональными, т. е. не отвечают какому-либо простому стехиометрическому отношению компонентов. Таким образом, непрерывный ряд твердых растворов, образующих γ-фазу, стоит на границе между химическими соединениями и растворами. С химическими соедине-

* Закон кратных отношений: различные весовые количества одного и того же элемента, вступающие в химические соединения с неизменным количеством другого элемента, находятся между собой в простых кратных отношениях.

ниями подобное образование роднит то, что его кристаллы обладают своей особой структурой, отличной от структур кристаллов исходных компонентов; с растворами — неопределенность состава. Н. С. Курнаков назвал подобные вещества переменного состава *бертоллидами* в честь Бертолле, который считал, что химические соединения не обязательно должны удовлетворять простым стехиометрическим отношениям, и в общем случае являются системами переменного состава. Соединения же постоянного состава — дальтониды представляют собой частный случай, хотя и весьма распространенный.

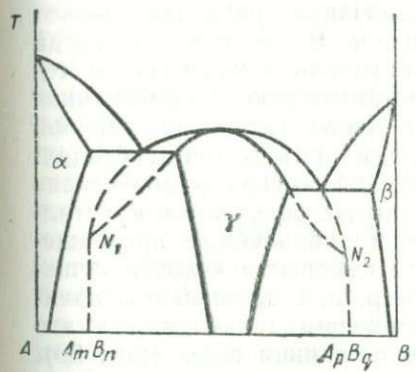


Рис. 67. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с иррациональным максимумом на кривой плавкости:
Максимум относится к области образования бертоллида

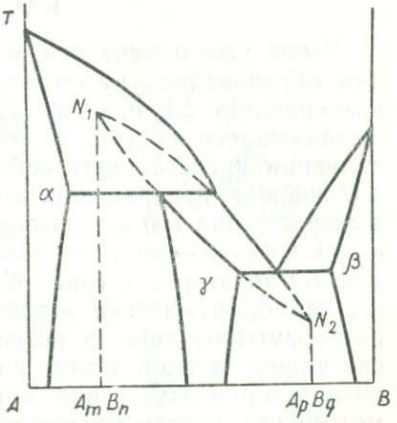


Рис. 68. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой образование бертоллида не связано с появлением максимума на кривой плавкости

Н. С. Курнаков предлагает следующее объяснение образования бертоллидов. В случае иррационального максимума кривой плавкости фазу γ (рис. 67) можно рассматривать как твердый раствор двух определенных химических соединений $A_m B_n$ и $A_p B_q$ с предполагаемыми точками плавления N_1 и N_2, но в чистом виде каждое из этих соединений неустойчиво. Ординаты, отвечающие этим неустойчивым соединениям, лежат в областях более устойчивых равновесных систем из твердых растворов α+γ и γ+β. В пределах же концентраций, охватываемых областью твердых растворов γ, химические соединения $A_m B_n$ и $A_p B_q$ совместно образуют

устойчивую кристаллическую решетку. Максимуму на кривой плавления, таким образом, отвечает твердая азеотропная смесь этих соединений. Следует подчеркнуть, что появление максимума на кривой плавления по типу рис. 67 не обязательно при образовании систем типа бертоллидов, так как не все вещества способны образовывать азеотропные смеси. Область γ на рис. 68 тоже является областью бертоллидов.

§ 69. ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Выше уже отмечалось, что твердая фаза, после того как она образовалась путем кристаллизации расплава, может претерпевать дальнейшие изменения. В тех случаях, когда выделившиеся кристаллы индивидуального химического соединения представляют собой неустойчивую модификацию, дальнейшие превращения имеют место после достаточной выдержки при той же температуре, например, при переходах: «сера жидкая→сера моноклиническая →сера ромбическая» при температуре T_1 (рис. 32). Если же полученные кристаллы термодинамически устойчивы, то дальнейшие превращения возможны лишь в результате изменения условий существования твердой фазы, например, при дальнейшем понижении температуры или при изменении давления, как это можно проследить на диаграмме состояния воды (рис. 29).

Аналогичную картину мы наблюдаем и в случае твердых растворов. При быстром охлаждении расплавов получаются термодинамически неустойчивые образования неоднородной структуры, которые переходят в термодинамически устойчивую однородную форму после достаточной выдержки при той же температуре. Но в твердых растворах возможен и другой процесс дальнейшего упорядочения структуры. Вполне однородный в статистическом смысле твердый раствор иногда способен при дальнейшем охлаждении изменять свою кристаллическую структуру, образуя уже иную, но опять однофазную однородную систему. Пример подобного процесса мы встречаем при охлаждении сплавов меди и платины различных составов (рис. 69).

При достаточно медленном охлаждении расплавов различного состава получаются вполне однородные твердые растворы. Но в процессе охлаждения затвердевших систем, близких по составу к соединениям PtCu и $PtCu_5$, наблюдается дальнейшее изменение этих структур. В системе состава

$PtCu_5$ при температуре 645° С из кристаллов с беспорядочно расположенными атомами платины и меди образуются кристаллы индивидуального соединения $PtCu_5$.

Таким образом, имеет место переход от статистической однородности, когда по узлам геометрически правильной решетки атомы распределены в хаотическом беспорядке, к однородности кристалла индивидуального химического соединения, т. е. к геометрически правильной решетке, в узлах которой правильно чередуются образующие ее атомы. Это превращение протекает при постоянной температуре и сопровождается тепловым эффектом подобно фазовому переходу первого рода. Если общий состав твердого раствора близок к составу $PtCu_5$, но не совпадает с ним, то перестройка кристаллической решетки тоже имеет место, но она протекает уже в некотором интервале температур. Кривые *ad* и *bc* показывают температуры начала и конца превращения твердых растворов различного состава, в которых, таким образом, получается лишь частично упорядоченная структура.

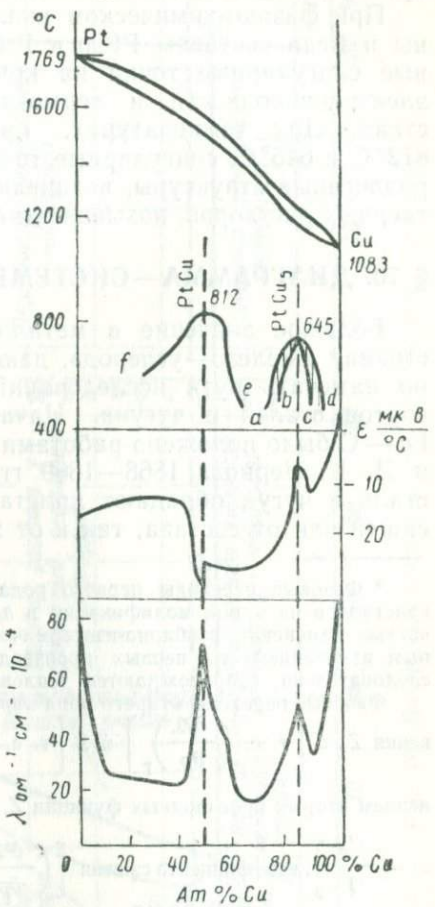


Рис. 69. Диаграмма состояния системы «платина — медь» как пример упорядочения структуры твердого раствора в процессе медленного охлаждения

При охлаждении твердых растворов состава PtCu также происходит перестройка кристаллической структуры, начиная с температуры 812°С. Но как при этом составе, так и при близких к нему, перестройка протекает при меняющейся температуре и

не сопровождается тепловым эффектом. Поэтому ее следует считать фазовым переходом второго рода *. Верхняя граница температурных интервалов превращения обозначена сплошной кривой *fe*.

При физико-химическом анализе твердых сплавов платины и меди составам $PtCu$ и $PtCu_5$ отвечают ясно выраженные сингулярные точки на кривых зависимости удельной электропроводности и термоэлектродвижущей силы от состава. При температурах, превышающих соответственно 812° С и 645° С, сингулярные точки отсутствуют. Более упорядоченные структуры, возникающие в процессе охлаждения твердых растворов, называются *сверхструктурами*.

§ 70. ДИАГРАММА СИСТЕМЫ «ЖЕЛЕЗО — УГЛЕРОД»

Большое значение в металлургии имеет диаграмма состояния «железо—углерод», дающая возможность сознательно намечать пути исследований для создания различных сортов сталей и чугуна. Начало исследованиям системы Fe — C было положено работами П. П. Аносова 1831—1841 гг. и Д. К. Чернова 1868—1869 гг., которые установили, что сталь и чугун обладают кристаллической структурой, зависящей как от состава, так и от характера термической обра-

---

* Фазовые переходы первого рода (*плавление*, испарение, переход кристаллов из одной модификации в другую) характеризуются *непрерывностью изменения* изобарно-изотермического потенциала и скачкообразным изменением его первых *производных*, т. е. объема и энтропии, и, следовательно, сопровождаются тепловым эффектом.

Фазовые переходы второго рода характеризуются непрерывностью изменения Z, $v\left[\text{т. е. } \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T\right]$ и $S\left[\text{т. е. } \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p\right]$, но скачкообразным изменением вторых производных функции Z, как-то: теплоемкости $\left[\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}\right]$, коэффициента сжатия $\left[\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]$, коэффициента теплового расширения $\left[\frac{\partial^2 Z}{\partial p\,\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]$. Такие превращения не сопровождаются тепловым эффектом. При фазовых переходах второго рода сосуществующие фазы отличаются не объемом, не запасом энергии, а значениями производных этих величин.

Фазовые превращения второго рода происходят в кристаллах при переходе от одной степени симметрии в другую, при превращении ферромагнитных веществ (например, железа) в парамагнитное состояние, при переходе металла в сверхпроводящее состояние, при превращении гелия I в гелий II.

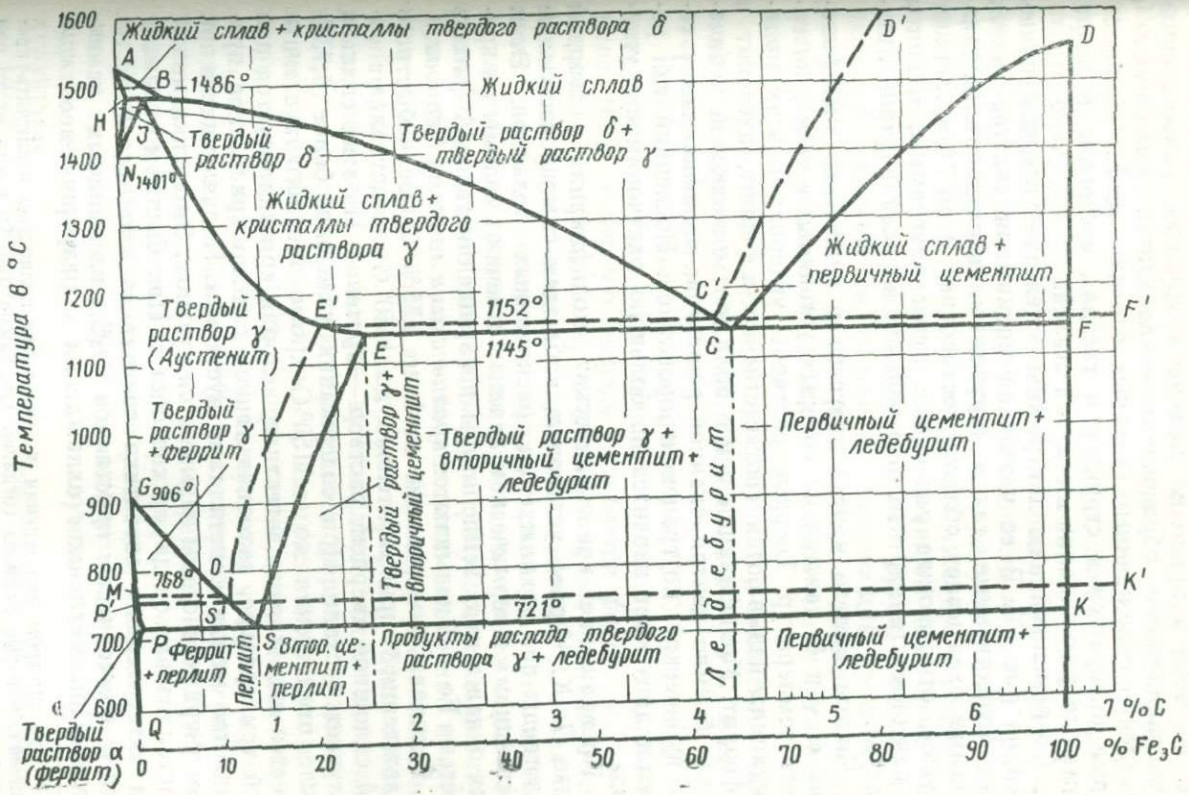


Рис. 70. Диаграмма состояния системы «железо — углерод»

ботки сплава. В качестве убедительного доказательства Д. К. Чернов приводил мелкие и крупные разветвленные кристаллические образования — дендриты, находимые в медленно охлажденных стальных слитках. Д. К. Чернов открыл превращения структур в твердом состоянии и разработал теорию закалки и отпуска сталей.

Современный вид диаграммы «железо—углерод» приведен на рис. 70. В ее уточнении принимали участие многие как отечественные, так и зарубежные исследователи. Диаграмма охватывает область составов от 0 до 7% углерода. Буквы, отмечающие различные точки диаграммы, приняты в качестве стандартных обозначений во всей научной литературе.

Чистое железо кристаллизуется в виде трех модификаций α, γ и δ, каждая из которых устойчива в своем интервале температур. Твердые растворы углерода в этих модификациях называются соответственно α-феррит, аустенит и δ-феррит. Модификации α и δ обладают одинаковой кубической объемно центрированной решеткой, модификация γ тоже кубической, но гранецентрированной. Последний тип решетки допускает значительно большую растворимость углерода.

Превращение кристаллических модификаций в твердой фазе Д. К. Чернов установил, наблюдая самопроизвольные разогревы при охлаждении раскаленных болванок. Этим «вспышкам» в термическом анализе отвечают изломы на кривых охлаждения. Температуры превращения твердой фазы в системе Fe — C называются *критическими точками Чернова.*

Расплавы, содержащие от 0 до 1,75% C после быстрого охлаждения * приблизительно до 1150° C представляют собой сплошной твердый раствор — *аустенит.* Из этих сплавов получается сталь. При содержании углерода более 1,75% после охлаждения до ~1150° C кроме твердого аустенита имеется еще жидкая эвтектика, которая кристаллизуется при этой температуре, заполняя тонкой смесью кристаллов пространство между кристаллами аустенита. Получающиеся при этом твердые системы называются чугуном. Эвтектика может кристаллизоваться двумя способами. При быстром охлаждении затвердевшая эвтектика состоит из *кристаллов аустенита* и *неустойчивых кристаллов* Fe_3C, называемых *цементитом.* При медленном охлаждении образуется смесь *кри-*

* При быстром охлаждении можно почти полностью исключить превращения, которые должны согласно диаграмме рис. 70 иметь место при более высоких температурах.

сталлов аустенита и устойчивого графита. Температуры кристаллизации этих двух эвтектик и их составы неодинаковы. Устойчивой эвтектике отвечает точка *C'*, а неустойчивой — точка *C*. Таким образом, система «железо—углерод» дает, в сущности говоря, две диаграммы состояния: одну для быстрого охлаждения, другую для медленного. Как показывает рис. 70, общий вид их одинаков, но они лишь частично накладываются одна на другую. Сплошными линиями принято изображать диаграмму, получаемую при участии неустойчивого цементита. Линии диаграммы «железо—графит», не совпадающие с соответствующими линиями диаграммы «железо—цементит», даются пунктиром. Чугун, содержащий цементит, называется *белым,* а содержащий графит — *серым.* При средней скорости охлаждения возможно одновременное образование *обоих типов* — такой чугун называется *половинчатым.*

Затвердевшая эвтектика из аустенита и цементита называется *ледебуритом.* Расплав, содержащий 4,3% C, дает при застывании только ледебурит.

При охлаждении аустенита ниже 1150° C происходит его перекристаллизация. Из твердых растворов, содержащих менее 0,9%, в первую очередь выделяется *феррит,* а при содержании углерода более 0,9% в первую очередь выделяется цементит. Он называется *вторичный цементит.* В обоих случаях состав остающегося твердого раствора приближается к *эвтектоидной точке S.* «Эвтектоидной» точкой называется точка, отвечающая составу твердого раствора и температуре, при которых происходит одновременное выделение кристаллов обоих компонентов системы. На диаграмме, описывающей кристаллизацию жидкого раствора, эта точка отвечает «эвтектической точке». В эвтектоидной точке происходит одновременное выделение кристаллов феррита и цементита в виде тонкой слоистой смеси, называемой *перлитом.* Расплав, содержащий 0,9% C, при охлаждении может образовать чистый перлит. Если же содержание углерода в расплаве меньше или больше 0,9%, то в перлит вкраплены более крупные кристаллы соответственно феррита или Fe_3C, которые образуются до выпадения перлита.

Регулируя состав исходного расплава, скорость охлаждения и продолжительность выдержки при выбранных по диаграмме температурах, можно получать самые различные структуры.

Понятие структура в случае сплавов объединяет совокупность целого ряда свойств сплава, а именно: 1) микро-

структуры, 2) состав фаз, 3) напряжения и искажения в кристаллической решетке каждой из фаз, 4) ориентацию кристаллов и т. д.

Если систему, охлажденную по заданному режиму, затем закалить, т. е. очень быстро охладить, то все дальнейшие превращения сильно тормозятся, и созданная структура сохраняется, хотя и является термодинамически неустойчивой. Это и есть путь получения различных сортов стали. Следует добавить, что в процессе закалки стали могут образоваться еще различные другие, не упомянутые здесь, неустойчивые кристаллы, например, при очень быстром охлаждении получается *мартенсит*, представляющий собой феррит, пересыщенный углеродом. Возможность образования подобных систем еще больше усложняет разнообразие в структурах стали.

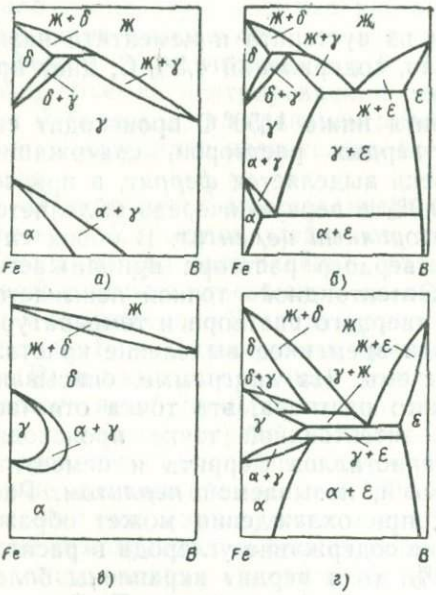


Рис. 71. Типовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем, составленных из железа и одного из представителей четырех групп различных элементов

Отпуском называется изменение микроструктуры стали после нагрева и медленного охлаждения. В результате подобной термической обработки происходит приближение к микроструктурам, равновесным при более низких температурах.

Исследование и уточнение диаграммы «железо — углерод» все еще полностью не закончено. В связи с этим в литературе время от времени появляются новые данные относительно положения отдельных точек на диаграмме. Каждое, даже небольшое уточнение диаграммы значительно повышает ее практическую ценность.

Диаграмма «железо — углерод» является центральной диаграммой в металлургии железа. Но кроме этой диаграммы изучены и многие другие диаграммы состояния железа, взятого в сочетании с иными элементами. В резуль-

тате работ многочисленных исследователей всего мира найдено, что системы из железа с добавкой различных элементов дают диаграммы состояния, которые могут быть разбиты на четыре основных типа. Схемы этих диаграмм приведены на рис. 71.

Диаграммы типа *а* получаются при добавках к железу марганца, кобальта, никеля, платиновых металлов; тип *б* получается при добавках меди, золота, цинка, углерода, азота; тип *в* — при добавках бериллия, алюминия, кремния, титана, олова, фосфора, мышьяка, ванадия, сурьмы, хрома, молибдена, вольфрама; тип *г* — при добавках бора, церия, циркония, ниобия, тантала.

Из сопоставления этих четырех схем видно, что элементы подгруппы *а* способствуют образованию кристаллов γ-модификации, в виде которой затвердевают расплавы как при малых, так и при больших добавках второго компонента к железу. Элементы подгруппы *б*, к которым относится и углерод, дают диаграммы состояния, подобные изображенной на рис. 70. Все эти элементы могут образовывать с железом химические соединения подобно Fe_3C в случае углерода. Области твердых растворов, образующихся на основе этих соединений, обозначены буквой ε.

Элементы подгруппы *в* способствуют образованию кристаллических модификаций α и δ (которые на данной диаграмме можно рассматривать как одну и ту же модификацию). Область равновесного существования модификации γ на диаграммах этого типа резко сокращена.

Элементы подгруппы *г* подобно элементам подгруппы *б* могут давать с железом химическое соединение. Область твердых растворов, образующихся на основе этих соединений, обозначена буквой ε. Диаграммы *б* и *г* похожи одна на другую, но отличаются размерами соответствующих областей, например, областями γ+ε, а также наклонами границ между областями; можно, например, сопоставить границы, разделяющие области δ и δ+γ и т. д.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что все четыре диаграммы являются лишь схемами, и настоящие диаграммы состояния железа, взятого в сочетании с каждым из перечисленных элементов, содержат ряд дополнительных подробностей или осложнений, не отраженных на диаграммах рис. 71, *а, б, в, г*. Также, как диаграмма рис. 70, не совпадает с типовой диаграммой 71б.

Даже беглое знакомство с приведенными диаграммами показывает, каким мощным средством для создания самых

разнообразных по качеству сталей являются добавки различных металлов, которые способны резко и самым различным образом изменять диаграмму состояния, вызывая расширение или сокращение областей равновесного существования α, γ и δ твердых растворов, смещая эвтектическую и эвтектоидную точки *C* и *S*, приводя к полному исчезновению одних участков диаграммы за счет расширения других участков.

Наши возможности в этом направлении расширяются еще больше при одновременных добавках двух, трех и еще более различных элементов. Несмотря на громадную работу, проведенную к настоящему времени во всех странах, еще далеко не исчерпаны все способы сочетания различных добавок и изменений пропорций между ними. Поэтому для поисков новых сортов стали открыты еще широкие возможности.

Диаграмма «железо—углерод» является первой фазовой диаграммой, использованной в металлургии. После того как было начато систематическое изучение фазовых диаграмм, развитие металлургии стало на прочную научную основу.

§ 71. ДИАГРАММА СИСТЕМЫ «МЕДЬ — ЦИНК»

Другим примером более сложной диаграммы состояния двойной системы может служить диаграмма системы Cu—Zn (рис. 72). Сплавы меди с цинком дают при затвердевании

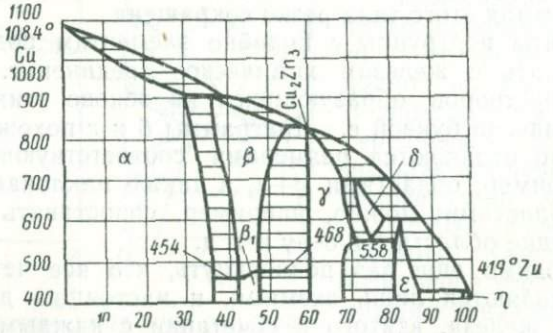


Рис. 72. Диаграмма состояния системы «медь — цинк»

шесть твердых растворов различной структуры: α, β, γ, δ, ε и η. Заштрихованные области диаграммы отвечают двухфазным системам, образованным соответственно из твердых растворов α+β; β+γ; α+β; γ+δ и т. д. Медь и цинк дают

только одно химическое соединение (дальтонид) Cu_2Zn_3.

Каждый из твердых растворов обладает характерной окраской α-раствор красный, β-раствор красновато-желтый, γ-раствор серебристо-белый, ε-раствор синевато-серый.

Техническая латунь представляет собой одну фазу — α-раствор, содержащий 70% меди и 30% цинка. Латунь α-структуры не ломается при холодной обработке, но с трудом поддается прокатке при температуре красного каления.

Из расплавов с содержанием 40—50% цинка может быть получен β-раствор. β-раствор пластичен при высоких температурах. Если система состоит из фаз α и β, то по мере нагревания в смеси увеличивается содержание фазы β, а при медленном охлаждении смесь снова обогащается фазой α. Эта закономерность делается понятной, если учесть, что обе границы области равновесного сосуществования фаз α и β наклонены в сторону ординаты, отвечающей 100% меди.

Латунь с примесью β-фазы можно прокатывать, штамповать, волочить при температуре красного каления, и вместе с тем она хорошо поддается холодной обработке.

Диаграмма состояния «медь—цинк» объясняет, почему латунь, полученная при закалке после выдерживания при различных температурах, обладает различными свойствами. Так, например, если расплав, содержащий 40% цинка, закалить после медленного охлаждения до 880° С, то получается однородная β-фаза; закалка после 650—500° С дает смесь α- и β-фаз; закалка ниже 450° С — смесь α- и β_1-фаз.

§ 72. ДИАГРАММА БИНАРНОЙ СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

С рядом весьма сложных диаграмм состояния приходится встречаться не только в случае металлических сплавов, но, например, и при изучении силикатов, то есть соединений, в состав которых входят группы Si_mO_n. Окись кремния в сочетании с окислами различных других элементов образует ряд весьма разнообразных систем, которые служат материалом для изготовления цемента, огнеупоров, керамики, стекол, катализаторов или носителей для катализаторов. Изучению структур силикатов посвящено очень много работ, в которых используются разнообразные методы, в том числе и методы физико-химического анализа. Диаграммы состояния силикатных систем бывают очень сложны вследствие образования ряда промежуточных соединений из основных компонентов системы, а также из-за способности многих

соединений и исходных компонентов переходить по мере охлаждения от одной кристаллической модификации к другой. Кроме того, в силикатных системах нередко образуются твердые растворы.

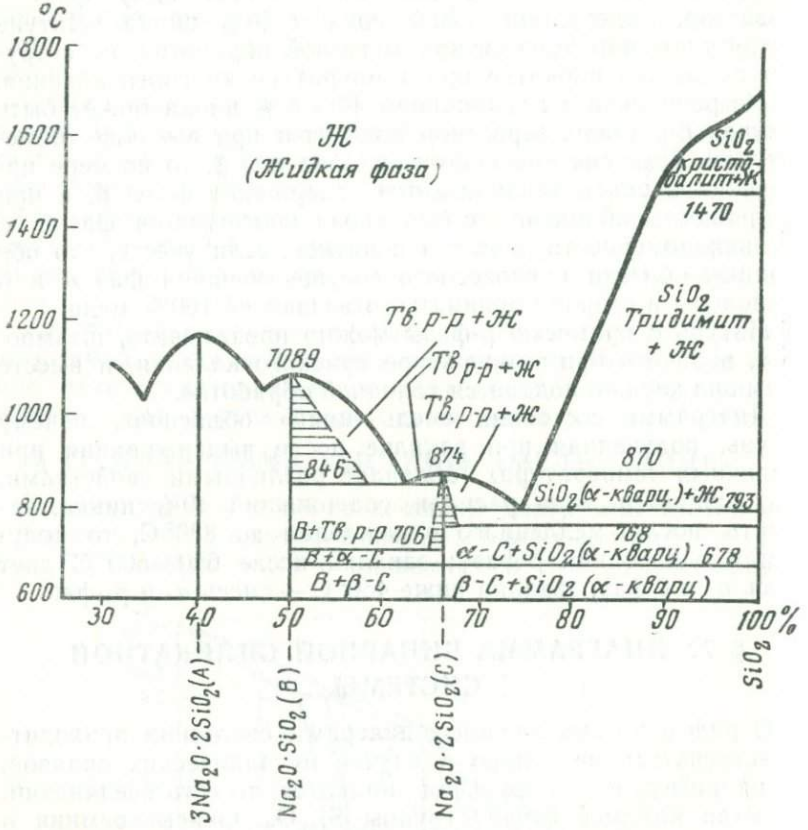


Рис. 73. Диаграмма состояния системы «окись кремния — окись натрия»

Пример подобной диаграммы состояния для сравнительно простой бинарной системы Na_2O—SiO_2 дан на рис. 73. Компоненты системы SiO_2 и N_2O образуют три стехиометрических соединения, которые для краткости на диаграмме обозначаются буквами *A*, *B* и *C*: $3Na_2O \cdot 2SiO_2$—(*A*), $Na_2O \cdot SiO_2$—(*B*) и $Na_2O \cdot 2SiO_2$—(*C*).

Все они плавятся конгруэнтно. При кристаллизации рас-

плавленного SiO_2 образуются кристаллы кристобаллита, переходящие при охлаждении в тридимит и затем в кварц. Соединение $Na_2O \cdot 2SiO_2$ при выделении из расплава образует устойчивую α-модификацию, переходящую при более низких температурах в β-модификацию (они обозначены на рис. 73 α—*C* и β—*C*).

Левая часть диаграммы исследована неполностью. Область составов, близких к составу $Na_2O \cdot SiO_2$, а также более богатых компонентом Na_2O, чем $Na_2O \cdot SiO_2$, представлена в литературе и другими вариантами.

Из расплавов, близких по составу к соединению $Na_2O \cdot 2SiO_2$, это соединение выделяется в виде α-модификации, которая при высоких температурах образует твердые растворы с $Na_2O \cdot SiO_2$ или SiO_2 в зависимости от того, которое из этих веществ имеется в избытке. Области этих твердых растворов обозначены на диаграмме пунктиром. Таким образом, при небольшом избытке $Na_2O \cdot SiO_2$ между температурами 874 и 846° система состоит из расплава и твердого раствора. Между температурами 846 и 706° С система состоит из твердого раствора и соединения $Na_2O \cdot SiO_2$. Ниже 706° твердый раствор неустойчив. Он распадается на составляющие его компоненты, и образуется система из кристаллов $Na_2O \cdot SiO_2$ и кристаллов α—$Na_2O \cdot 2SiO_2$. Последние при дальнейшем охлаждении переходят в β-модификацию. В случае избытка SiO_2 твердый раствор устойчив до температуры 68°. Ход превращений системы подобен предыдущему.

В настоящее время многие диаграммы состояния силикатных систем, особенно более сложных — трех- и четырехкомпонентных, известны лишь в отдельных интервалах состава, так как изучение их связано с большими трудностями, и исследователи часто концентрируют внимание на участках, имеющих наибольшее практическое значение.

§ 73. РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ С РАСТВОРАМИ И ПАРАМИ

Соли, кристаллизующиеся в виде кристаллогидратов, часто способны захватывать различное число молекул кристаллизационной воды на одну молекулу соли. Чем выше температура, тем меньше воды связывает выделяющаяся соль. Так, например, при кристаллизации $CaCl_2$ из насыщенных водных растворов при температуре ниже 29,8° выделяется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, а выше этой температуры — $CaCl_2 \cdot 4H_2O$.

Выше 45° устойчивой оказывается система «насыщенный

раствор — $CaCl_2 \cdot 2H_2O$». Выше 175,5° хлористый кальций кристаллизуется с одной молекулой воды, давая кристаллы $CaCl_2 \cdot H_2O$.

При переходных температурах насыщенные растворы находятся в равновесии с двумя кристаллическими модификациями, например, при температуре 29,8° насыщенный раствор находится в равновесии с $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, поскольку в данном случае имеет место равновесие

$$CaCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O = CaCl_2 \cdot 6H_2O.$$

Эту систему из трех составляющих веществ следует рассматривать как двухкомпонентную.

Кристаллогидраты, отделенные от раствора, находятся в равновесии, если парциальное давление пара воды в окружающем пространстве равно давлению пара над насыщенным раствором, от которого они отделены.

Чем больше воды содержит кристаллогидрат, тем выше давление равновесного с ним пара. С повышением температуры давление пара над кристаллогидратом тоже возрастает. Характер этой зависимости для различных систем «кристаллогидрат сернокислой меди — пары воды» показан на схематической диаграмме рис. 74,*а*.

Если система состоит из пара воды и кристаллов двух соседних степеней гидратации, то вода и кристаллы являются участниками реакции, например,

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O,$$

которая в зависимости от условий может идти как в прямом, так и обратном направлении, и благодаря этому в системе устанавливается некоторое равновесное давление пара, т. е. эта система тоже двухкомпонентная.

Диаграмма равновесия между различными кристаллогидратами и растворами сернокислой меди и паром воды (при постоянной температуре 50° С) изображена на рис. 74,*б*. По оси абсцисс отложено число молей кристаллизационной воды или воды — растворителя, приходящихся на один моль соли. По оси ординат — давление пара воды. Соль остается безводной, пока давление пара не достигает величины 4,5 *мм рт. ст.* Если это давление превзойдено, то безводная соль начинает поглощать пар, переходя в моногидрат, и это продолжается до тех пор, пока давление не понизится снова до 4,5 *мм*. Вводить новые порции пара воды в систему, не повышая равновесного давления, можно до тех пор, пока вся сернокислая медь не превратится в моногидрат. Моно-

гидрат поглощает следующие добавки пара воды уже при более высоком давлении. Поэтому давление добавляемого пара повышается. При давлении 30,9 *мм рт. ст.* начинается вторая стадия оводнения гидрата, и сернокислая медь переходит из моногидрата в тригидрат. Равновесное давление пара снова оказывается постоянным при любых отношениях

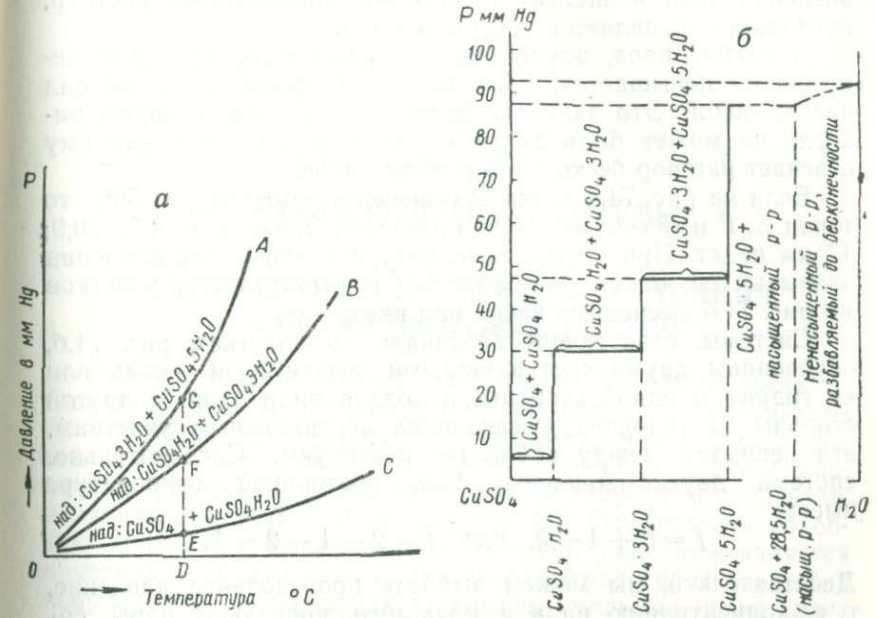


Рис. 74. Диаграмма состояния системы из воды и соли, образующей несколько кристаллогидратов:
а — проекция объемной диаграммы на плоскость $p — T$; *б* — сечение объемной диаграммы плоскостью, отвечающей температуре, равной 50°

количеств *моно- и тригидрата* до тех пор, пока вся сернокислая медь не превратится в тригидрат, после чего при дальнейшем введении пара снова начинается повышение давления. При давлении 47 *мм рт. ст.* протекает третья, последняя стадия оводнения кристаллогидрата; она представляет собой переход от тригидрата к пятигидрату. Полученный пятигидрат уже больше не может связывать воду, сохраняя кристаллическую структуру.

Следующей стадией поглощения воды является образование насыщенного раствора.

Пятигидрат сернокислой меди сохраняет свою устойчи-

вость при дальнейшем повышении давления пара воды до тех пор, пока не будет достигнуто давление пара, равновесного с насыщенным раствором. Начиная с этого момента введение пара воды в систему вызывает образование насыщенного раствора, и давление пара остается постоянным, пока вся соль не перейдет в жидкую фазу. При дальнейшем введении пара в систему полученный насыщенный раствор, поглощая пар, делается ненасыщенным.

Давление пара, равновесного с раствором, при этом непрерывно повышается, приближаясь к давлению пара над чистой водой. Это давление является пределом, который никогда не может быть достигнут на практике, так как ему отвечает раствор бесконечно разбавленный.

Если на рис. 74,*а* точка *D* отвечает температуре 50°, то точки *E*, *F* и *G* соответственно отвечают давлениям 4,5; 30,9; 47 *мм рт. ст.* При другой температуре равновесные давления оказываются иными, и положение горизонтальных участков на рис. 74,*б* смещается вверх или вниз.

Системы, отвечающие вертикальным участкам рис. 74,*б*, образованы двумя составляющими веществами — *соль или* ее гидрат, с одной стороны, и вода в виде пара, с другой стороны. В условиях, отвечающих вертикальным участкам, эти вещества между собой не реагируют. Следовательно, система двухкомпонентна. При постоянной температуре имеем

$$f = n + 1 - k \quad \text{или} \quad f = 2 + 1 - 2 = 1.$$

Действительно, мы можем выбрать произвольное давление, т. е. концентрацию пара в *моль/литр,* поскольку пары состоят из одного компонента.

Горизонтальным участкам отвечают системы из двух типов кристаллов различной степени оводнения и паров воды, т. е. из трех составляющих веществ. Но между ними возможна реакция, например,

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O,$$

а потому это система двухкомпонентная. Записывая для постоянной температуры

$$f = n + 1 - k \quad \text{или} \quad f = 2 + 1 - 3 = 0,$$

получаем, что число степеней свободы равно *нулю.* Действительно, при заданной температуре подобные системы равновесны лишь при строго определенном давлении пара и определенном составе фаз.

ГЛАВА XI

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 74. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы нужна система координат из пяти взаимно перпендикулярных осей, по которым можно было бы откладывать температуру, давление, мольные объемы различных фаз и мольные доли первого и второго компонентов, входящих в состав этих фаз (см. § 39). Осуществить подобную диаграмму невозможно. Первым упрощением является проекция этой диаграммы на четырехмерное пространство в координатах: температура, давление, мольные доли двух компонентов, т. е. построение диаграммы, на которой не отражаются мольные объемы каждой из фаз. Но четырехмерная диаграмма тоже не может быть построена. Лишь после дальнейшего упрощения, приняв, например, давление постоянным, мы получаем возможность построить трехмерную диаграмму, *отражающую* зависимость состава и числа фаз в равновесных системах от общего состава системы и от температуры при постоянном давлении. Мольные объемы при переходах одной фазы в другую, а также при изменениях состава фаз и при переходах от одной температуры к другой, конечно, тоже меняются. Но на выбранной нами трехмерной диаграмме изменения мольных объемов, как было *указано, не отражаются* (см. § 39).

Для построения указанной выше упрощенной диаграммы состояния трехкомпонентной системы пользуются треугольником Гиббса—Розебома, с помощью которого очень удобно

описывается состав трехкомпонентной системы. В направлении, перпендикулярном плоскости треугольника, откладывается, например, температура, давление же принимается постоянным. Или наоборот — откладываются значения переменного давления, а постоянной принимается температура. Чаще пользуются первым вариантом, так как в большинстве случаев давление в изучаемых нами превращениях изменяется немного или остается постоянным, температура же

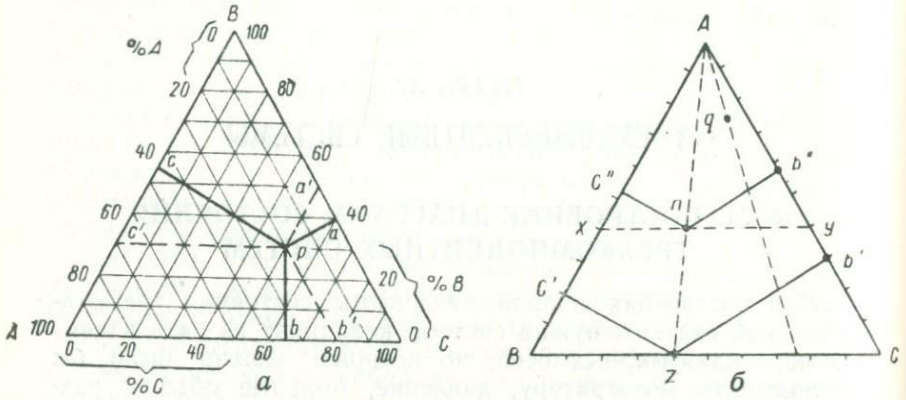


Рис. 75. Треугольник Гиббса — Розебома:
а — способы выражения состава трехкомпонентной системы; *б* — линия *A* — *z* — геометрическое место точек, в которых отношение количеств *B* и *C* постоянно; линия *x*—*y* — геометрическое место точек, которым отвечает постоянное содержание вещества *A*

колеблется значительно. Но бывает, что требуется изучить влияние давления, например, при исследовании геологических процессов.

Сечения объемной диаграммы плоскостями, перпендикулярными оси *T*, дают плоские диаграммы, описывающие возможные фазовые превращения, при постоянном давлении и постоянной температуре, т. е. превращения, зависящие только от изменений состава смеси при данных условиях.

Треугольная диаграмма, позволяющая выразить состав трехкомпонентных систем, изображена на рис. 75,*а*.

Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам *A, B* и *C*. На сторонах, соединяющих вершины, откладываются составы двухкомпонентных систем, образованных веществами, помещенными в вершинах треугольника. Все точки, расположенные внутри треугольника, выражают составы трехкомпонентных систем.

Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине. Однако, чтобы найти количественное соотношение между компонентами, оказывается более удобным сопоставлять степень удаленности данной точки от стороны, противолежащей соответствующей вершине, т. е. от стороны, где содержание данного компонента равно нулю.

Гиббс для определения состава по этому методу пользуется перпендикулярами, опущенными на каждую из сторон треугольника. Этот метод основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, есть величина постоянная и равна высоте этого треугольника. Если разбить каждую из высот треугольника на 100 частей и провести через эти деления линии, параллельные сторонам треугольника, то площадь треугольника оказывается разбитой масштабной сеткой, по которой определяются длины перпендикуляров, причем сумма этих длин всегда равна 100. Так, например, точка *p* на рис. 75,*а* соответствует составу А — 20%, В — 30%, С — 50%. На рис. 75,*а* высота для наглядности разделена на 10 частей.

Розебом вместо перпендикуляров пользуется линиями, параллельными сторонам треугольника. Он рассматривает отрезки трех прямых, проходящих от данной точки до пересечения с каждой из сторон треугольника. Эти отрезки нанесены на рис. 75,*а* пунктиром. Сумма построенных таким образом отрезков является величиной постоянной, так как не зависит от положения точки, и равна длине стороны треугольника.

На этом основании Розебом предложил каждую из сторон треугольника использовать для расчета процентного содержания одного из компонентов, нанося шкалу, выраженную в процентах таким образом, чтобы 100% вещества А приходилось на вершину *A*, 100% вещества В приходилось на вершину *B* и 100% вещества С — на вершину *C*. Положение указанных отрезков при этом таково, что, например, отрезок, по которому определяется %А, должен быть проведен параллельно стороне, служащей в качестве шкалы для отсчета %А, и по направлению к началу этой шкалы. Состав системы в точке *p* рис. 75,*а*, определенный по проекциям отрезков Розебома на соответствующие стороны треугольника, оказывается, конечно, тем же, что и по Гиббсу.

Следует отметить, что линии, параллельные одной из сто-

рон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей с одинаковым содержанием одного из компонентов. Например, точки, лежащие на прямой *xy* (рис. 75,*б*), относятся к ряду смесей, в которых содержание веществ B и C меняется, содержание же вещества A во всех случаях одинаково; в данном примере оно равно 40%.

С другой стороны, линии, проведенные из вершины треугольника до пересечения с противолежащим основанием (рис. 75,*б*), представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей, в которых отношение между процентными содержаниями двух компонентов остается постоянным. В самом деле, рассмотрим линию *Az*. В точке *z* содержание A составляет 0%; содержание B — 60% (отрезок *zC*); содержание C — 40% (отрезок *zB*). Возьмем некоторую точку *n* на линии *Az*. Содержание вещества B в этой точке выражается отрезком *nb″*, а содержание вещества C — отрезком *nc″*. Из подобия треугольников *ABz* и *Axn*, а также *ACz* и *Ayn* получаем

$$c''n : c'z = b''n : b'z,$$

т. е. отношение между количествами веществ B и C в точках *z* и *n* одинаково. Поскольку точка *n* выбрана произвольно, отношение между количеством процентов веществ B и C в системе остается постоянным для всех точек линии *Az*.

Таким образом, если мы возьмем смесь, состав которой выражается точкой *q*, то при добавках вещества A точка, выражающая состав смеси, будет перемещаться по линии *Aq* в сторону вершины треугольника *A*. Если же смесь теряет вещество A, например, вещество A испаряется, то точка, выражающая состав остающейся смеси, перемещается по продолжению той же прямой в сторону основания *BC* и ложится на это основание, когда все вещество A полностью удалено из системы. К треугольной диаграмме правило рычага приложимо так же, как и к диаграмме бинарной системы.

Если система распадается на две фазы различного состава, то точка *p*, описывающая общий состав всей системы, лежит на прямой, соединяющей точки составов каждой из фаз, причем отношение количеств этих фаз обратно пропорционально отрезкам соединительной прямой от точек составов каждой из фаз до точки суммарного состава системы.

Допустим, что составы двух фаз, образующих некоторую трехкомпонентную систему, выражаются точками *M* и *N*

(рис. 76). Обозначим количество первой фазы через m и второй — через n, а процентное содержание компонентов A, B и C в фазе M — через $a_1\%$, $b_1\%$, $c_1\%$, в фазе N — через $a_2\%$, $b_2\%$, $c_2\%$ и во всей системе в целом — через x, y, z.

Для вещества A на основании этих данных можно составить следующее уравнение:

$$a_1 m + a_2 n = x(m+n), \quad (182)$$

откуда

$$n(a_2 - x) = m(x - a_1), \quad (183)$$

и, следовательно,

$$\frac{n}{m} = \frac{x - a_1}{a_2 - x}. \quad (184)$$

Но $x - a_1 = Mq$,

$a_2 - x = qQ$.

В силу подобия треугольников MPq и MNQ

$$\frac{Mq}{qQ} = \frac{MP}{PN}. \quad (185)$$

Отсюда

$$\frac{n}{m} = \frac{MP}{PN}. \quad (186)$$

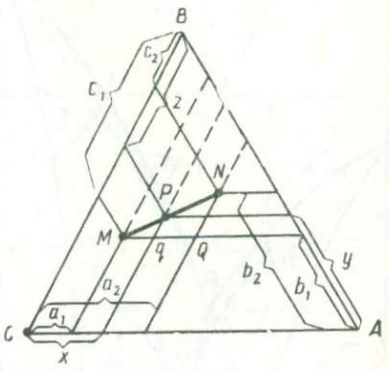


Рис. 76. Правило рычага в приложении к треугольной диаграмме

Из рис. 76 видно, что тот же результат получится, если мы составим соответствующие уравнения для вещества B или C.

§ 75. ПРОСТЕЙШАЯ ОБЪЕМНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

На рис. 77 изображена простейшая объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы при постоянном давлении. Каждая из ее боковых сторон представляет собой плоскую диаграмму состояния двухкомпонентной системы. Точки, расположенные внутри диаграммы, соответствуют трехкомпонентным системам при различных температурах.

Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы построена по тому же принципу, как и диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Поверхности *Apor*, *Bpoq* и *Croq* представляют собой геометрические места точек, соответствующих тем крайним сочетаниям состава и температуры, при которых малейшее понижение температуры приво-

дит к выделению из расплава некоторого количества кристаллов A, B или C. Эти поверхности диаграмм состояния трехкомпонентных систем имеют то же значение, что и кривые *dl* и *lt* на диаграммах состояния двухкомпонентных систем (рис. 37).

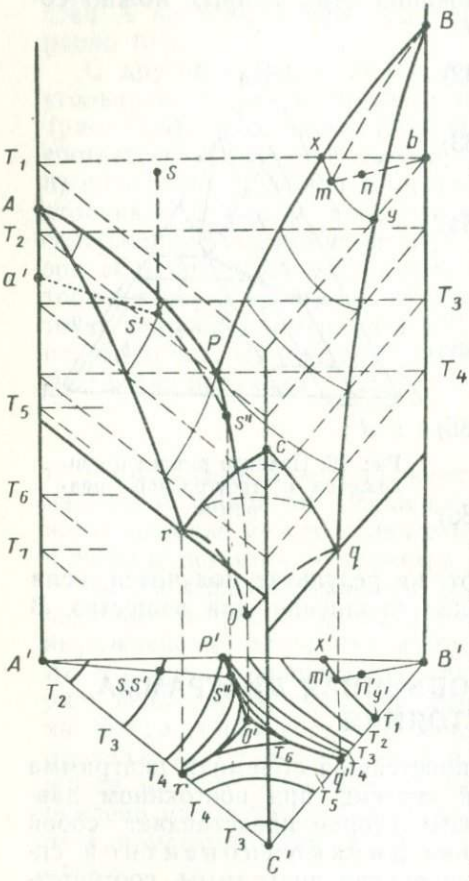


Рис. 77. Треугольная объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одной тройной эвтектикой

Сечение объемной диаграммы плоскостями, соответствующими определенным температурам, дают плоские треугольные диаграммы, изображающие соотношения между фазами при постоянном давлении и постоянной температуре. Так, сечение диаграммы горизонтальной плоскостью соответствующей температуре T_1 дает треугольник *ABC*, изображенный отдельно на рис. 78,*а*.

Кривая *xy* на рис. 78,*а* представляет собой сечение поверхности *Bpoq* (рис. 77) плоскостью, соответствующей температуре T_1. Все точки, лежащие внутри контура *ACxy*, соответствуют однородному жидкому расплаву. В каждой из этих точек система представляет собой одну фазу. На кривой *xy* также только одна фаза, подобно тому, как мы имеем одну фазу в точке *y* диаграммы фаз двухкомпонентной системы, составленной из веществ B и C. Эта диаграмма образует одну из сторон объемной диаграммы рис. 77.

Точки, лежащие внутри контура *Bxy* (рис. 78), расположены ниже поверхности *Bpoq* (рис. 77) и, следовательно, соответствуют условиям, при которых часть вещества B выделяется в виде кристаллов. Таким образом, например, в

точке n мы имеем две фазы — кристаллы B и расплав. Чтобы найти состав расплава, проводят горизонтальную прямую через точку n и точку b (рис. 77) до ее пересечения с по-

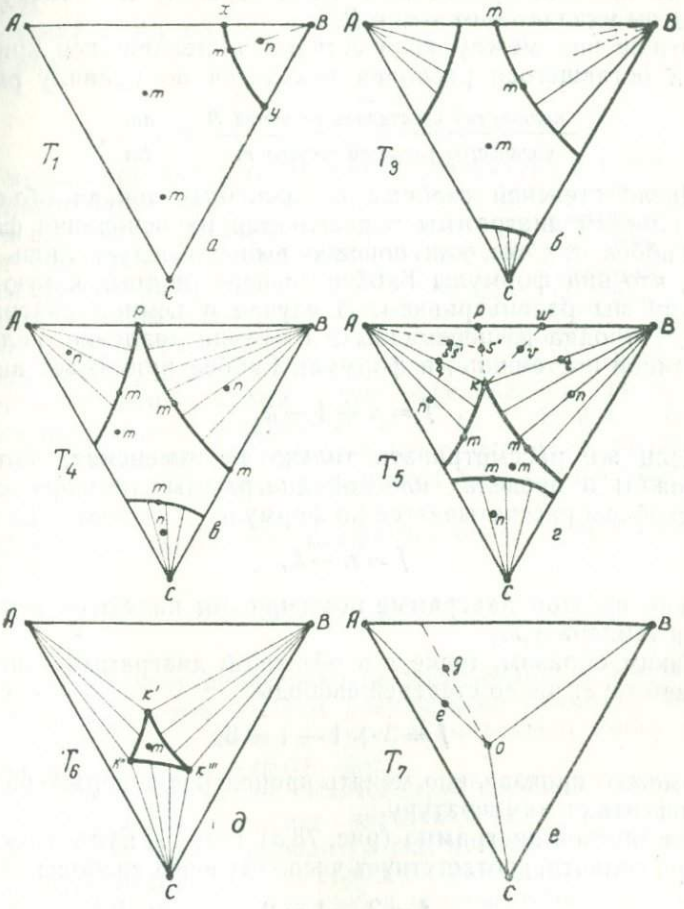


Рис. 78. Сечение объемной треугольной диаграммы плоскостями, отвечающими температурам: $T_1 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$

верхностью *Bpoq*. На рис. 78,*а* этой прямой отвечает прямая, проходящая через точки *B* и *n* до ее пересечения с кривой *xy* в точке *m*. Точка *m* соответствует составу расплава. Это построение использует разобранную выше закономерность. При кристаллизации вещества B его содержание в рас-

плаве падает, а соотношение между количествами веществ A и C остается постоянным. Поэтому точка, выражающая состав расплава, перемещается по мере хода кристаллизации по прямой, проходящей через вершину B и точку n, и при этом удаляется от точки B.

Отношение между количествами выделившихся кристаллов и оставшегося расплава находится по правилу рычага

$$\frac{\text{количество кристаллов вещества } B}{\text{количество расплава состава } m} = \frac{nm}{Bn}.$$

Число степеней свободы в различных точках объемной или плоской диаграммы определяется на основании формулы Гиббса так же, как описано выше. Следует лишь помнить, что вид формулы Гиббса зависит от того, какую диаграмму мы рассматриваем. В случае объемной диаграммы (рис. 77) одна из переменных, а именно давление, является величиной постоянной, и формула Гиббса принимает вид

$$f = n + 1 - k.$$

Если же рассматривать только те изменения, которые возможны в пределах плоской диаграммы, то число степеней свободы рассчитывается по формуле

$$f = n - k,$$

так как на этой диаграмме постоянными являются и давление, и температура.

Таким образом, точке s в объемной диаграмме (рис. 77) соответствует число степеней свободы

$$f = 3 + 1 - 1 = 3,$$

т. е. можно произвольно менять процентное содержание двух компонентов и температуру.

На плоской диаграмме (рис. 78,*а*) точке s, как и точкам m внутри области, соответствует число степеней свободы

$$f = 3 - 1 = 2,$$

так как в пределах плоской диаграммы мы можем произвольно выбирать значения лишь двух переменных — величины процентных содержаний двух компонентов.

Такое же число степеней свободы получается в обоих случаях и для точки m на xy. Но она является одной из граничных точек той области, в которой все три компонента образуют однородную жидкую фазу. А потому в этой точ-

ке m допустимо только повышение температуры, а состав может изменяться только так, чтобы соответствующая ему точка не переходила границу xy в сторону вершины B.

В точке n на объемной диаграмме число степеней свободы равно

$$f = 3 + 1 - 2 = 2,$$

т. е. можно произвольно изменять температуру и только одну из концентраций. В самом деле, система состоит из кристаллов вещества В и равновесного с ними расплава состава m. Выбрав произвольно температуру, мы тем самым выберем положение секущей плоскости abc, которая точно определяет положение кривой xy (рис. 77 и 78). Эта кривая является геометрическим местом точек, выражающих составы расплавов, равновесных с кристаллами В. Каждой из точек на кривой xy соответствует определенное сочетание величин процентных содержаний веществ А, В и С. Поэтому при некотором произвольном выборе одной из процентных концентраций две другие принимают уже строго определенные значения.

В точке n на плоской диаграмме число степеней свободы равно

$$f = 3 - 2 = 1.$$

Единственным произвольным изменением в этом случае является изменение состава расплава по линии xy, которое, как это показано выше, допускает свободный выбор только одной процентной концентрации.

По мере понижения температуры секущая горизонтальная поверхность начинает пересекаться с поверхностями *Apor* и *Croq*. Ниже приводится ряд подобных сечений, образующих последовательную серию плоских диаграмм.

Рис. 78,*б* представляет собой сечение объемной диаграммы плоскостью, соответствующей температуре T_3, при которой частично выкристаллизовались все три вещества А, В и С. Число фаз и число степеней свободы в различных точках этой диаграммы находятся так же, как это описано при разборе диаграммы на рис. 78,*а*. Следует обратить внимание на то, что области, в которых система распадается на две фазы, заштрихованы линиями, выходящими из вершин треугольника. Все эти линии представляют собой ноды, подобно

линии *Bm* на рис. 78,*а*, т. е. на этих диаграммах, как и на всех других, направление штриховки должно совпадать с направлением нод.

Диаграмма на рис. 78,*в* представляет собой сечение объемной диаграммы рис. 77 плоскостью, проходящей через точку *p* (температура T_4). Так же, как и на диаграмме рис. 78,*б*, в точках *m* система представляет собой одну фазу, а в точках *n* распадается на две фазы — кристаллы одного из компонентов и расплав. Особенностью рассматриваемой диаграммы по сравнению с предыдущими является наличие расплава состава *p*. Этот расплав находится в равновесии и с кристаллами вещества A и с кристаллами вещества B. Точка *p* представляет собой эвтектическую точку диаграммы двухкомпонентной системы из веществ A и B. Если система состоит только из этих двух веществ, то после того, как состав расплава достиг точки *p*, затвердевание расплава до конца протекает в точке *p*.

Если же в расплаве присутствует некоторое количество третьего компонента C, то выделение кристаллов A или B, в зависимости от исходного состава системы тоже приводит к образованию расплава, который может быть в равновесии и с кристаллами A и с кристаллами B, но этот расплав представляет собой тройную систему. Примером подобного расплава может служить расплав, обозначенный точкой *k* на диаграмме рис. 78,*г* (температура T_5).

Эта диаграмма представляет собой сечение объемной диаграммы плоскостью, соответствующей еще более низкой температуре T_5. Так же, как и на диаграммах рис. 78,*б* и 78,*в* в точках *m* система представляет собой одну фазу, в точках *n* распадается на две фазы — кристаллы одного из компонентов и расплав. Линии, на которых лежат точки *t* и *q*, представляют собой граничные линии областей распада системы на две фазы. В точке *t* система распадается на кристаллы B и расплав состава *k*. В точке *q* мы имеем кристаллы A и расплав того же состава *k*. Таким образом, расплав состава *k* является расплавом равновесным и с кристаллами A и с кристаллами B.

При охлаждении расплава состава *k* из него выделяются одновременно кристаллы A и B, вещество же C остается в расплаве, следовательно, малейшее выделение кристаллов A и B приводит к изменению состава расплава. Расплав обогащается веществом C, получается новый расплав, тоже равновесный с кристаллами A и B, но выделяющий эти кристаллы лишь при дальнейшем охлаждении. Таким образом, одно-

временное выделение кристаллов А и кристаллов В из тройного расплава требует постепенного понижения температуры и связано с непрерывным изменением состава расплава. Кривая *ро* на диаграмме рис. 77 показывает, как изменяется с температурой состав тройного расплава, равновесного с кристаллами А и В.

При сечении объемной диаграммы рис. 77 горизонтальной плоскостью, проходящей через точку *k*, область равновесного сосуществования кристаллов А, кристаллов В и тройного расплава представляет собой треугольник *ABk*.

Следует подчеркнуть, что линии *AB*, *Ak* и *Bk*, образующие контур треугольника, соответствуют системам двухфазным, как это показано выше. Только внутри треугольника *ABk* система распадается на три фазы: кристаллы А, кристаллы В и расплав состава *k*.

Действительно, всякая точка, лежащая внутри контура *ABk*, например, точка *ss'* описывает тройную систему состава *s*, доведенную до температуры T_5. Процесс приближения к точке *s'* по мере охлаждения может быть изображен перпендикуляром, опущенным из точки *s* на основание треугольной диаграммы (рис. 77). Точка *s'* представляет собой пересечение этого перпендикуляра с поверхностью *Apor*. В точке *s'* однородный расплав предельно охлажден. Дальнейшее понижение температуры связано с неизбежным выделением кристаллов А, причем состав расплава смещается по линии *As'* до точки *s''* (рис. 77). Начиная с этой точки, из охлаждаемого расплава выделяются кристаллы А и кристаллы В, и состав расплава, обогащаясь веществом С, перемещается по линии *ор* (рис. 77). Точка *k* является точкой пересечения кривой *ор* с горизонтальной плоскостью, соответствующей температуре T_5.

Таким образом, любая тройная смесь, общий состав которой изображается точкой, лежащей внутри треугольника *ABk*, образует при температуре T_5 трехфазную систему из кристаллов А, кристаллов В и расплава состава *k*.

Соотношение между количествами этих фаз зависит, конечно, от положения рассматриваемой точки на диаграмме. Рассмотрим, например, точку *v*. Отношение между количеством расплава состава *k* и общим количеством кристаллов А и В находится по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество расплава состава } k}{\text{общее количество кристаллов } A \text{ и } B} = \frac{wo}{vk}.$$

Чем ближе точка v к стороне AB, тем меньше тройного расплава в равновесной системе.

Отношение между количествами кристаллов A и B тоже находится по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество кристаллов } A}{\text{количество кристаллов } B} = \frac{Bw}{wA}$$

Число степеней свободы в точке v на объемной диаграмме * равно

$$f = 3 + 1 - 3 = 1,$$

т. е. мы можем, например, выбирать произвольно температуру. Тогда состав расплава оказывается строго определенным, так как точка k на диаграмме рис. 78,*г* является одной из точек кривой po (рис. 77). Плотности (концентрации) кристаллов A и B при данной температуре также вполне определенные.

На плоской диаграмме рис. 78,*г*, отвечающей постоянной температуре, число степеней свободы в точке v равно

$$f = 3 - 3 = 0,$$

т. е. в любой точке внутри треугольника ABk каждая из трех фаз может иметь только один определенный состав, и с переменной положения точки изменяется только соотношение между количествами отдельных фаз (кристаллы A, кристаллы B и расплав состава k).

Определяя число степеней свободы в различных точках диаграммы рис. 77, 78,*а*, 78,*б*, 78,*в*, 78,*г* и перечисляя переменные, которые могут принимать произвольные значения, мы давали для каждой точки лишь по одному примеру, выбирая наиболее наглядные случаи. Однако необходимо иметь в виду, что все переменные равноправны. Так, установив, например, что число степеней свободы в точке v объемной диаграммы равно 1, можно задаться не температурой, как это сделано выше, а процентным содержанием одного из компонентов в расплаве. Тогда остальные концентрации оказываются строго определенными, так как состав расплава изменяется по линии po (рис. 77). Состав расплава определяет единственно возможное значение температуры, а от последней зависят плотности кристаллов A и B.

В случае необходимости можно построить объемную диаграмму и в других координатах, приняв, например, в качестве постоянных параметров температуру и давление и от-

* На рис. 77 точка v не нанесена.

кладывая по осям координат концентрации трех компонентов в *моль/литр*. Но подобные диаграммы менее полезны для решения практических вопросов, и только поэтому им уделяется меньше внимания при рассмотрении диаграмм состояния.

Переходя к сечениям объемной диаграммы рис. 77 плоскостями, соответствующими еще более низким температурам, например, температуре T_6, получаем плоскую треугольную диаграмму вида, изображенного на рис. 78,*д*. Внутри контура $k'k''k'''$, например, в точке m система состоит из одной жидкой фазы. На границах этого контура — тоже одна жидкая фаза. Внутри треугольников $Ak'k''$, $Bk'k'''$ и $Ck'''k''$, а также на их сторонах Ak', Ak''... и так далее — две фазы. Внутри треугольников ABk', BCk''' и CAk'' — три фазы, например, в первом из них расплав состава k', кристаллы А и кристаллы В.

Число степеней свободы в различных точках диаграммы рис. 78,*д* и отношения между количествами различных фаз находятся так же, как и на предыдущих диаграммах.

Когда температура понижена до T_7, т. е. настолько, что секущая плоскость (рис. 77) проходит через точку *о*, получается плоская треугольная диаграмма, изображенная на рис. 78,*е*. Эта диаграмма распадается на три треугольника — *АВо*, *ВСо* и *АСо*.

Точка *о* является тройной эвтектической точкой. Из расплава этого состава выделяются одновременно кристаллы всех трех веществ, и в том же количественном соотношении, в каком эти вещества находятся в жидком расплаве. Поэтому состав расплава не меняется в процессе его кристаллизации, и кристаллизация расплава протекает при постоянной температуре.

Рассмотрим какую-либо точку внутри одного из треугольников, например, точку *g* в треугольнике *АВо*. Когда температура охлаждаемой системы делается равной T_7, система состава *g* распадается на три фазы: кристаллы А, кристаллы В и расплав состава *о*. Соотношение между количествами отдельных фаз находится по правилу рычага, как это было показано для точки *v* рис. 78,*е*.

Дальнейший отвод теплоты от системы вызывает отдачу теплоты кристаллизации эвтектической смеси, и температура системы остается постоянной до конца кристаллизации. В процессе кристаллизации эвтектики имеются четыре фазы: расплав состава *о*, кристаллы А (первые выделившиеся из расплава, а также образовавшиеся при совместном выделе-

нии A и B и, наконец, при кристаллизации тройной эвтектической смеси), кристаллы B (образовавшиеся при совместном выделении A и B, а затем при кристаллизации тройной эвтектической смеси) и кристаллы C (образовавшиеся при кристаллизации тройной эвтектической смеси).

По окончании кристаллизации в каждом треугольнике — три твердые фазы: кристаллы A, B и C. Микроскопическое исследование затвердевшей смеси состава *g* показывает, что в треугольнике *ABO* находятся, во-первых, более крупные кристаллы A и B, выделившиеся при температурах выше T_7, и тонкая смесь кристаллов A, B и C, образовавшаяся при затвердевании эвтектики.

Линии *oA*, *oB* и *oC*, являющиеся границами между областями *ABo*, *ACo* и *BCo*, соответствуют таким составам тройных смесей, при кристаллизации которых сначала выделяются кристаллы только одного компонента, а затем в точке *o* происходит кристаллизация эвтектической смеси. Возьмем, например, тройную смесь состава *e*. Этот состав можно рассматривать как тройную эвтектическую смесь, к которой добавлено некоторое количество вещества A. В самом деле, точка *e* лежит на прямой, проходящей через вершину треугольника *A* и через точку *o*, выражающую состав эвтектической смеси. Следовательно, по мере выделения кристаллов A точка, выражающая состав остающегося жидкого расплава, будет перемещаться по прямой, проходящей через точки *A* и *e*; при температуре T_7 состав жидкого расплава будет выражаться точкой *o*, т. е. избыточное вещество A выкристаллизуется, и расплав будет представлять собой эвтектическую смесь.

Необходимо иметь в виду, что при охлаждении любой тройной системы в первую очередь происходит выделение кристаллов тех компонентов системы, удаление которых из расплава приближает состав расплава к составу тройной эвтектики. Всякий тройной расплав можно рассматривать как эвтектическую смесь, к которой добавлен некоторый избыток одного или двух компонентов. В процессе охлаждения системы происходит постепенное выделение этих избытков. Когда расплав превращается в эвтектическую смесь, охлаждение достигает предела, и начинается кристаллизация одновременно всех трех компонентов при постоянной температуре.

Рассмотренная серия плоских диаграмм рис. 78 представляет собой ряд разрезов простейшей объемной диаграммы, т. е. диаграммы, изображающей такую систему, в кото-

рой все три компонента в жидком состоянии взаимно неограниченно растворимы и каждый компонент кристаллизуется независимо от других, т. е. не происходит образования твердых растворов.

Если совместить на одном чертеже ряд треугольных диаграмм, полученных в результате сечения объемной диаграммы плоскостями, соответствующими различным температурам, то получается проекция объемной диаграммы, подобная географической карте. На рис. 79 приведена подобная проекция диаграммы рис. 77. Изотермы этой диаграммы отвечают горизонталям географической карты.

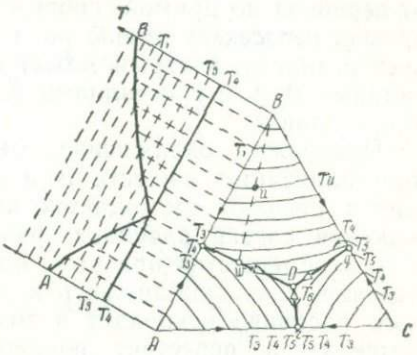


Рис. 79. Проекция объемной треугольной диаграммы состояния на ее основание.
Для построения проекции использованы сечения объемной диаграммы горизонтальными поверхностями, отвечающими температурам T_1, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7

Изотермы обозначены на диаграмме тонкими линиями. Сетка изотерм позволяет определить, при какой температуре начинается кристаллизация расплава того или иного состава. Пограничные линии *op*, *oq* и *or*, разделяющие области кристаллизации различных веществ, являются проекциями искривленных в пространстве линий, обозначенных теми же буквами на диаграмме рис. 77. О наклоне этих линий можно судить по изотермам, с которыми они пересекаются. На данной диаграмме изотермы, более удаленные от вершин треугольника, соответствуют более низким температурам; поэтому линии *op*, *oq* и *or* наклонены в сторону точки *o*, которая является самой низкой точкой поверхности начала кристаллизации, представленной на рис. 79. Стрелки указывают, в какую сторону понижаются кривые.

По этой диаграмме (рис. 79) можно проследить за всем ходом кристаллизации системы. Изменение состава расплава при кристаллизации всегда подчиняется определенной закономерности, а именно, при выделении кристаллов того или иного компонента раствор обедняется этим компонентом, а потому фигуративная точка расплава удаляется от точки, выражающей состав выпадающих кристаллов.

Допустим, что общий состав выражается фигуративной точкой *и*. При температуре $T_и$, отвечающей изотерме, проходящей через точку *и*, система представляет собой одну фазу, предельно охлажденную. При дальнейшем понижении температуры происходит выделение кристаллов В, причем точка, выражающая состав остающегося расплава, удаляется от вершины по прямой, проведенной через точки *В* и *и*. Эта прямая пересекает линию *ро* в точке *ш*. Точка *ш* соответствует расплаву, который может быть в равновесии и с кристаллами В, и с кристаллами А. Однако в точке *ш* еще нет кристаллов А.

Продолжая охлаждение, мы вызываем одновременную кристаллизацию веществ В и А, в результате чего остающийся расплав обогащается компонентом С. Точка, выражающая состав расплава, равновесного с кристаллами В и А, перемещается при этом по линии *ро* в направлении ее падения, т. е. приближаясь к точке *о*. Когда состав наличного расплава совпадает в точке *о* с составом эвтектики, температура перестает понижаться и оставшийся расплав полностью затвердевает, выделяя одновременно кристаллы В, А и С.

Диаграммы, подобные изображенной на рис. 77 и 79, встречаются на практике довольно редко. Большинство систем дает более сложные диаграммы. Основными осложнениями являются, во-первых, образование химических соединений между компонентами, во-вторых, разложение этих химических соединений при температурах ниже температуры их плавления и, в-третьих, ограниченная взаимная растворимость компонентов, образующих жидкие или твердые растворы. Еще большими осложнениями являются сочетания подобных диаграмм.

При изучении диаграммы реальных трехкомпонентных систем необходимо всегда помнить, что их можно разложить на ряд простейших участков.

Ниже в качестве примеров рассмотрено несколько трехкомпонентных систем, в которых образуются химические соединения или происходит расслаивание.

§ 76. СИСТЕМЫ С ОДНИМ ДВОЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ, ПЛАВЯЩИМСЯ КОНГРУЭНТНО

Если два компонента, например, А и В, образуют химическое соединение, которое мы будем обозначать A_nB_m, то боковая сторона *АВ* объемной треугольной диаграммы со-

стояния представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы, изображенную на рис. 41 или 42. Плоскость этой двухкомпонентной диаграммы расположена перпендикулярно к плоскости треугольника, поэтому ее проекция на плоскость треугольника (рис. 80) представляет собой прямую линию.

Эвтектические точки *d* и *e* рис. 41 и 42 соответствуют точкам *d* и *e* на диаграмме рис. 80. Таким образом, на стороне *AB* имеются три максимума: A, A_nB_m и B, и два минимума: *d* и *e*. Точки *d* и *e* выражают составы расплавов, равновесных с двумя кристаллическими фазами. Точка *d* является начальной точкой линии *dy*, описывающей составы расплавов, равновесных с кристаллами B и A_nB_m. Расплавы, равновесные с кристаллами A_nB_m и A, описываются точками линии *ex*.

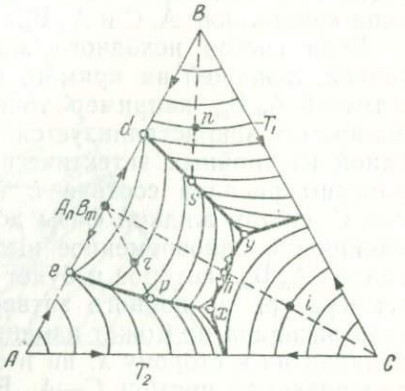


Рис. 80. Проекция объемной диаграммы состояния трехкомпонентной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Данная тройная система образует две тройные эвтектические смеси: одну — состава *x* и другую — состава *y*. Таким образом, поверхность начала кристаллизации обладает двумя минимумами, наличие которых легко обнаружить на основании изотерм, нанесенных на диаграмму рис. 80.

В процессе охлаждения расплава состава *n* система остается жидкой и однофазной вплоть до температуры T_1. При дальнейшем понижении температуры происходит выделение кристаллов вещества B, а фигуративная точка остающегося жидкого расплава, который постепенно обедняется компонентом B, удаляется от вершины *B* по прямой, проходящей через точки *B* и *n*. Смещение по этой прямой заканчивается в точке *s*, лежащей на линии одновременного выделения двойной смеси кристаллов B и A_nB_m (линии *dy*). Последующее охлаждение вызывает одновременное выделение кристаллов B и кристаллов A_nB_m, состав же расплава постепенно приближается к составу *y*, т. е. смещается в сторону обогащения компонентом C. В эвтектической точке *y*

происходит одновременное выделение кристаллов B, A_nB_m и C, причем температура остается постоянной до конца кристаллизации.

При охлаждении расплава состава *r* в первую очередь выделяются кристаллы A_nB_m, которые начинают появляться при температуре T_2. Когда в процессе охлаждения состав расплава достигает точки *p*, начинается выделение одновременно кристаллов A_nB_m и кристаллов A. Состав расплава при этом смещается по линии *px*. В эвтектической точке *x* выделяются одновременно и при постоянной температуре три типа кристаллов: A, C и A_nB_m.

Если состав исходного жидкого расплава описывается точкой, лежащей на прямой, которая соединяет вершину C с точкой A_nB_m, например точкой *i*, то охлаждаемая система полностью закристаллизуется в точке *h*, не достигнув ни одной из тройных эвтектических точек. В самом деле, рассмотрим расплав состава *i*. По мере выделения кристаллов C, состав жидкой фазы достигнет точки *h*. В этой точке начинается одновременное выделение кристаллов C и кристаллов A_nB_m, которое и будет продолжаться при постоянной температуре до полного затвердевания всего расплава. Состав расплава не может изменяться в процессе этой кристаллизации ни в сторону *x*, ни в сторону *y*. В любой точке рассматриваемой прямой $C—A_nB_m$ количества молекул A и B находятся в отношении, в точности соответствующем составу химического соединения; поэтому в расплаве нет свободных молекул A или B, необходимых для образования тройной эвтектики. Иными словами, точки на прямой $C—A_nB_m$ описывают различные состояния бинарной системы из молекул C и A_nB_m.

Диаграмму рис. 80 можно рассматривать как сочетание двух простейших треугольных диаграмм типа рис. 79 для систем A, C, A_nB_m и B, C, A_nB_m. Разбиение сложных диаграмм на более простые очень помогает проследить за фазовыми превращениями исходных систем различных составов.

§ 77. СИСТЕМЫ С ОДНИМ ТРОЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ, ПЛАВЯЩИМСЯ КОНГРУЭНТНО

Общий вид диаграммы трехкомпонентной системы, в которой образуется химическое соединение состава $A_nB_mC_k$, изображено на рис. 81. По очертаниям изотерм видно, что поверхность начала кристаллизации обладает четырьмя максимумами — в вершинах треугольника *A*, *B*, *C* и в точке *o*,

соответствующей составу химического соединения $A_n B_m C_k$. Процесс кристаллизации совершается так же, как было описано на рисунке 80.

Рассмотрим для примера кристаллизацию расплава состава *n*. Химическое соединение начинает кристаллизоваться при температуре T_1. Состав расплава смещается при этом по

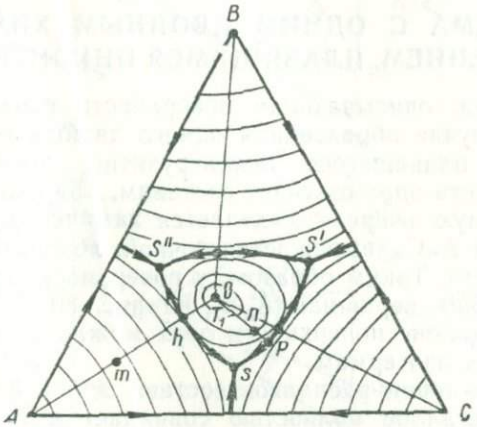


Рис. 81. Проекция объемной диаграммы состояния трехкомпонентной системы с одним тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

прямой, соединяющей точки *n* и *o*, в сторону падения температуры. В точке *p* начинается одновременное выделение кристаллов C и кристаллов $A_n B_m C_k$. При этом состав расплава начинает смещаться по линии *ss'* в сторону *s*. При выделении смеси двух типов кристаллов состав расплава приближается к точке *s* или к точке *s'* в зависимости от того, как расположена точка *p*. В данном случае точка *p* лежит между линией, соединяющей вершины *o* и *C*, и стороной треугольника *AC*. Это значит, что в точке *p* расплав состоит не только из молекул C и $A_n B_m C_k$, но содержит еще некоторую примесь вещества *A*, благодаря чему выделение C и $A_n B_m C_k$ приводит к образованию тройной эвтектики *s*.

Если состав охлаждаемого расплава соответствует точке, лежащей на прямой, соединяющей вершину *o* с одной из вершин треугольника, например точке *m*, лежащей на линии *oA*, то двойная эвтектика до конца затвердевает в точке *h*. Расплав, отвечающий точке *m*, состоит только из моле-

кул A и молекул $A_nB_mC_k$, так как вещества B и C находятся в отношении, точно отвечающем их содержанию в химическом соединении. Системы подобного типа не могут привести к образованию тройной эвтектики.

Диаграмму рис. 81 можно разбить на три простейшие диаграммы трехкомпонентных систем A—B—$A_nB_mC_k$ и т. д.

§ 78. СИСТЕМА С ОДНИМ ДВОЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ, ПЛАВЯЩИМСЯ ИНКОНГРУЭНТНО

Диаграмма, описывающая поверхность начала кристаллизации в случае образования одного двойного химического соединения, плавящегося инконгруэнтно, изображена на рис. 82. Область *орух* отвечает составам, при охлаждении которых в первую очередь выделяется химическое соединение A_nC_m; состав A_nC_m выражается точкой, лежащей вне указанной области. Таким образом, у поверхности *орух* нет вершины, подобно вершинам A_nB_m на рис. 80 и $A_nB_mC_k$ на рис. 81. О наклоне поверхности *орух* можно судить по нанесенным на нее изотермам.

При охлаждении расплавов состава *a*, *b* и *k* порядок выделения кристаллов полностью совпадает с тем, что было сказано при разборе диаграммы рис. 79. Следует лишь отметить, что при кристаллизации расплава, отвечающего фигуративной точке *k*, состав расплава, из которого выделяется химическое соединение, изменяется по прямой, соединяющей точку *k* и точку A_nC_m, поскольку последняя является фигуративной точкой химического соединения (рис. 82,*а*).

Более подробно следует рассмотреть процессы кристаллизации расплавов, отвечающих таким фигуративным точкам, при которых имеет место выделение кристаллов C. Например, при затвердевании расплава, отвечающего фигуративной точке *s* (рис. 82,*б*), сначала выделяются кристаллы C, затем в точке *s'* начинается одновременное выделение кристаллов C и B. В точке *p* выделение кристаллов C прекращается, и начинается одновременное выделение кристаллов B и A_nC_m, поскольку при температуре, отвечающей точке *p*, химическое соединение уже устойчиво.

Дальнейший ход кристаллизации определяется общим соотношением количеств компонентов A и C в исходной системе, и следует решить, к которому из трех возможных случаев относится данный пример.

1. Фигуративная точка всей системы лежит вне треугольника A — B — A_nC_m, например точка *d* (рис. 82,*а*). При

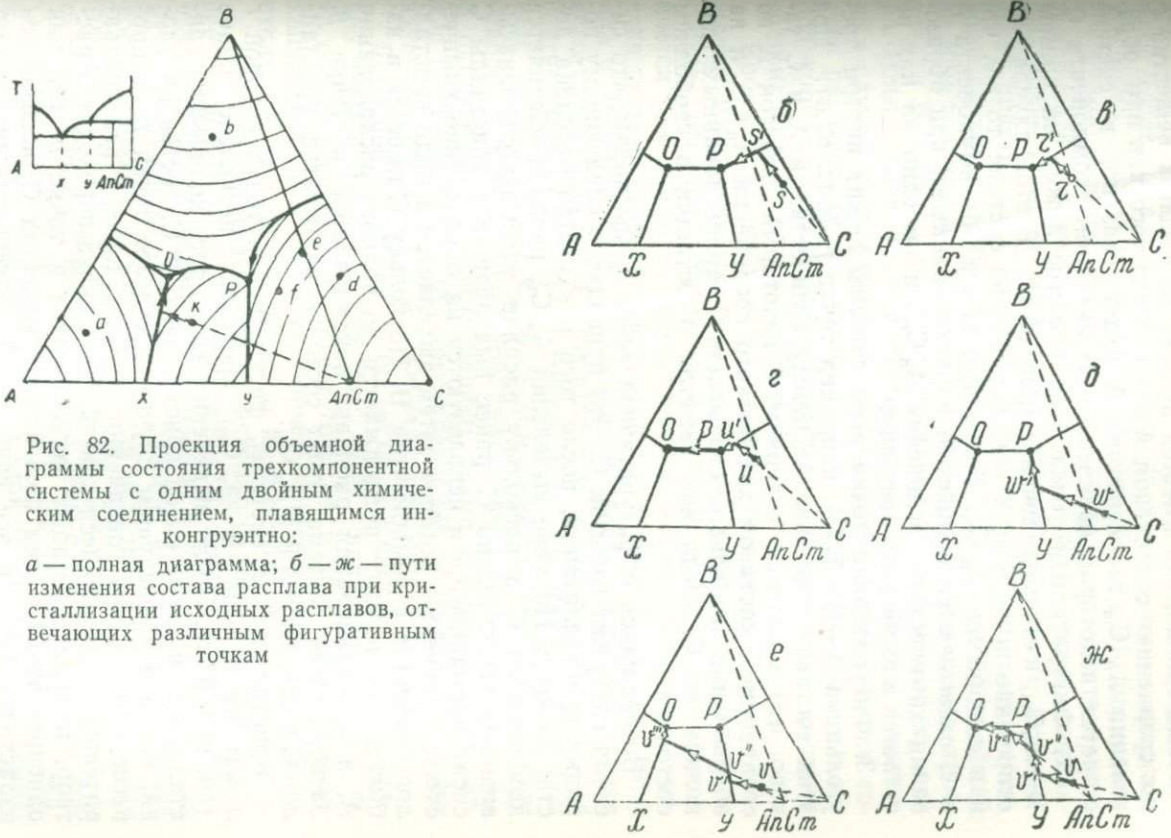


Рис. 82. Проекция объемной диаграммы состояния трехкомпонентной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно:

а — полная диаграмма; *б* — *ж* — пути изменения состава расплава при кристаллизации исходных расплавов, отвечающих различным фигуративным точкам

этом соотношение между количествами A и C в исходной системе таково, что имеется некоторый избыток вещества C по сравнению с составом A_nC_m и после того как при образовании $A_n C_m$ все вещество A будет связано, в системе остается некоторое количество несвязанного компонента C.

2. Фигуративная точка всей системы лежит на прямой $B—A_nC_m$, например точка *e* (рис. 82,*а*). В этом случае соотношение количеств A и C в исходной системе то же, что и в соединении $A_n C_m$. Благодаря этому оба компонента A и C оказываются полностью израсходованными при образовании химического соединения $A_n C_m$, и ни один из них не остается в свободном состоянии.

3. Фигуративная точка всей системы лежит внутри треугольника $A—B—A_nC_m$, например точка *f* (рис. 82,*а*). При этих составах соотношение между количествами A и C таково, что в системе содержится некоторый избыток A по сравнению с составом химического соединения $A_n C_m$, и на образование последнего оказывается израсходованным все количество C, тогда как избыток A остается в свободном состоянии.

Возвращаясь к фигуративной точке *s*, мы видим, что система содержит избыток C. Это приводит к следующему порядку кристаллизации, после того как состав расплава достиг точки *p*. По мере выделения $A_n C_m$ расплав обедняется компонентом C и поскольку расплав оказывается ненасыщенным относительно C ранее выделившиеся кристаллы C снова растворяются и используются на образование химического соединения, которое затем выделяется в виде кристаллов совместно с компонентом B. Поскольку C имеется в избытке, этот процесс продолжается до полного расходования A, и кристаллизация расплава заканчивается в точке *p*. Затвердевшая система будет состоять из остатка кристаллов C и кристаллов B и $A_n C_m$.

Кристаллизация системы, фигуративная точка которой *r* лежит на прямой $B—A_n C_m$, протекает несколько иначе (см. рис. 82,*в*). После выделения некоторого количества кристаллов C, а затем смеси кристаллов B и C, состав расплава, как и в предыдущем случае, достигает точки *p*. В процессе образования соединения $A_n C_m$ в точке *p* все предварительно выделившиеся кристаллы C снова переходят в раствор, и кристаллизация заканчивается в точке *p*, так как одновременно со всем количеством вещества C оказывается израсходованным и все вещество A. Затвердевшая система состоит лишь из кристаллов B и $A_n C_m$.

Если фигуративная точка лежит левее прямой B—$A_n C_m$ (рис. 82,*г*), например точка *u*, то как и в предыдущих случаях, после выделения кристаллов C, а затем смеси кристаллов B и C, состав расплава достигает точки *p*. Но поскольку в системе имеется избыток A, некоторое количество этого компонента остается свободным после того, как все выпавшие ранее кристаллы C снова растворятся. После исчезновения кристаллов C систему можно рассматривать как трехкомпонентную, состоящую из A, B и $A_n C_m$. При дальнейшей ее кристаллизации происходит совместное выделение кристаллов B и $A_n C_m$, и состав расплава изменяется по кривой *po*. Иными словами, все протекает так же, как и в простейшем случае, рассмотренном на диаграмме рис. 79. Когда состав расплава будет отвечать точке *o*, он представляет собой тройную эвтектику. Полностью затвердевшая система состоит из кристаллов A, B и $A_n C_m$.

Кроме описанных выше случаев возможны такие положения фигуративных точек исходных систем, при которых состав расплава в процессе выделения кристаллов C изменяется по прямым, пересекающим кривую *ур*. Например, если система отвечает фигуративным точкам *v* (см. рис. 82,*е*) или *w* (см. рис. 82,*д*), то состав расплава после выделения некоторого количества кристаллов C достигает точек *v′* или соответственно *w′*. При температурах, отвечающих этим точкам, соединение $A_n C_m$ уже устойчиво, и при дальнейшем отводе теплоты начинается выделение кристаллов $A_n C_m$ с одновременным растворением ранее выпавших кристаллов C. Дальнейший ход кристаллизации подчиняется тем же закономерностям, что и в случаях, рассмотренных выше.

Если фигуративная точка исходной системы лежит правее прямой B—$A_n C_m$ (см. рис. 82,*д*), например точка *w*, то состав расплава достигает точки *p*, и кристаллизация заканчивается в этой точке, причем затвердевшая система состоит, как и в случае точки *s*, из кристаллов C, B и $A_n C_m$.

Если фигуративная точка исходного расплава лежит левее прямой B—$A_n C_m$, то выпавшие в первую очередь кристаллы C могут оказаться полностью израсходованными при их последующем растворении раньше, чем состав расплава достигнет точки *p*; например, если исходить из фигуративной точки *v* (см. рис. 82,*е*), то полному расходу кристаллов C отвечает точка *v″*, поскольку при этом составе расплава фигуративная точка кристаллической массы совпадает с точкой $A_n C_m$. Расплав, отвечающий этой точке, можно рассматривать как трехкомпонентную систему, состоящую из A, B

и A_nC_m, и последующая кристаллизация идет так же, как и в случае простейшей системы на диаграмме рис. 79. По мере выделения кристаллов A_nC_m состав расплава изменяется по прямой, соединяющей точки v'' и A_nC_m. В точке v''', расположенной на кривой *хо*, расплав насыщен одновременно относительно A_nC_m и А, и при дальнейшем отводе теплоты происходит одновременная кристаллизация А и A_nC_m, пока расплав не достигнет тройной эвтектической точки *о*. Полностью затвердевшая система состоит из кристаллов A_nC_m, А и В.

Возможно также, что выделение кристаллов $A_n C_m$ приведет состав раствора в точку v^{III}, расположенную на кривой *ро* (рис. 82,*ж*). В этом случае при дальнейшем отводе теплоты выделяются одновременно кристаллы $A_n C_m$ и В, пока раствор не превратится в эвтектическую смесь. Полностью затвердевшая система состоит из кристаллов $A_n C_m$, В и А.

§ 79. РАССЛАИВАНИЕ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Жидкие трехкомпонентные системы могут состоять из веществ как взаимно неограниченно растворимых, так и ограниченно растворимых. В последнем случае в пространственной треугольной диаграмме появляются области таких сочетаний состава и температуры при постоянном давлении (или соответственно состава и давления при постоянной температуре), в которых происходит расслаивание, т. е. распад на две фазы, подобно тому, как это имело место в двухкомпонентных системах на диаграмме рис. 58. Общий вид трехкомпонентной диаграммы с областью расслаивания приведен на рис. 83. Области расслаивания могут быть различных очертаний. На рис. 83 дан пример системы, область расслаивания которой обладает максимумом *е*. Выше критической температуры растворения T_1 три компонента взаимно неограниченно растворимы, т. е. дают расплавы любого состава.

Сечение объемной диаграммы плоскостью, соответствующей температуре T_2, изображено на рис. 84. Область неосуществимых концентраций заштрихована нодами.

Расположение нод, как это показали Д. Н. Тарасенков и И. А. Паульсен, подчиняется на диаграммах этого типа приблизительному правилу: продолжения нод взаимно пересекаются практически в одной точке. Точку пересечения *b* можно найти по двум известным нодам, найденным опытным путем. Зная точку пересечения продолжений двух нод, не-

трудно построить любую другую ноду, не располагая опытными данными. Иллюстрация правила Тарасенкова дана на рис. 84.

Отрезок *pq* на рис. 84 тоже является одной из нод, а потому точка *b* лежит на продолжении одной из сторон треугольника. Таким образом, при точном соблюдении правила Тарасенкова для нахождения точки *b* достаточно было бы определить составы только одной пары равновесных трехкомпонентных растворов, например *x* и *y*. И даже только одного из двух равно-

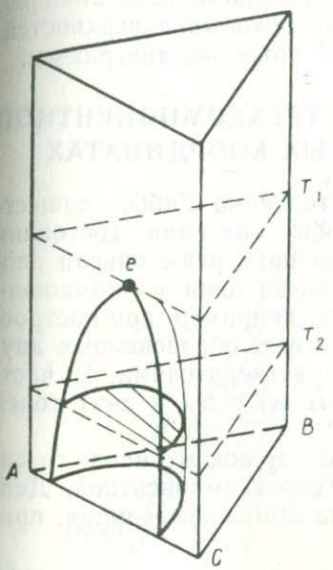


Рис. 83. Объемная диаграмма состояния жидкой трехкомпонентной системы с областью расслаивания

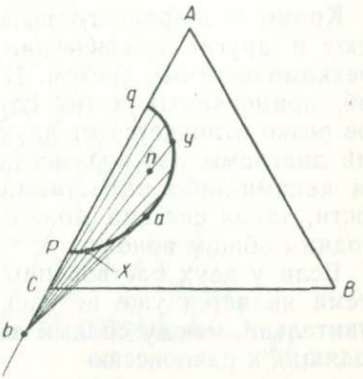


Рис. 84. Сечение диаграммы рис. 83 плоскостью, отвечающей температуре T_2

весных растворов, например *x* или *y*, если известен общий состав всей системы, которому отвечает фигуративная точка *n*. На практике делается анализ нескольких пар равновесных растворов, чтобы найти некоторое среднее положение точки *b*.

Проведя прямую через точку *b* и фигуративную точку всей системы, находим составы фаз, образовавшихся при расслоении. Соотношение между количествами фаз находится по правилу рычага, как обычно.

Диаграмма без нанесенных нод является диаграммой неопределенной, так как не дает возможности найти состав слоев, на которые распадаются тройные смеси, отвечающие

фигуративным точкам, лежащим внутри контура расслоения.

Точка *a*, в которой составы сопряженных фаз одинаковы, является критической точкой при T_2. Через точку *a* проходит касательная, проведенная из точки *b*. В критической точке система представляет собой одну фазу.

Критические точки, зависящие от *T*, могут отвечать как максимуму, так и минимуму границы области расслаивания. Они могут лежать как на одной из боковых поверхностей, как точка *e*, так и внутри треугольной объемной диаграммы.

§ 80. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ В ПРЯМОУГОЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ

Кроме разобранного выше треугольника Гиббса существуют и другие графические способы описания состояния трехкомпонентных систем. В данном параграфе описан способ, применяемый в тех случаях, когда один из компонентов резко отличается от двух других, например при построении диаграмм растворимости в системах, образованных двумя какими-либо веществами и их растворителями. В частности, такая система может состоять из воды и двух солей с одним общим ионом.

Если у двух растворенных солей нет общего иона, то система является уже не трех-, а четырехкомпонентной. Действительно, между солями возможна обменная реакция, приводящая к равновесию

$$AX + BY \rightleftarrows AY + BX, \qquad (187)$$

где A и B — катионы, а X и Y — анионы. Таким образом, в систему входят пять составляющих веществ: четыре соли и вода. Благодаря наличию реакции (187) появляется одно уравнение, связывающее концентрации составляющих веществ в одной фазе, а потому число компонентов системы равно 5—1=4.

Если взяты две соли с общим ионом, то они не реагируют между собой, и система из двух солей и воды является трехкомпонентной.

Диаграмму растворимости двух солей в воде можно построить и при помощи треугольника Гиббса, и в прямоугольных координатах (рис. 85). В последнем случае концентрации растворенных солей выражаются числом граммов или молей, приходящихся на 100 *г* или соответственно на 100 молей воды, причем по оси абсцисс откладывается содержание одной соли, а по оси ординат — содержание дру-

гой соли. При таком способе выражения состава трехкомпонентной системы начало координат (точка *о*) соответствует чистой воде. Первой чистой соли, например AX, соответствует точка на оси абсцисс, бесконечно удаленная от начала координат. Второй чистой соли, например AY, — бесконечно удаленная точка на оси ординат.

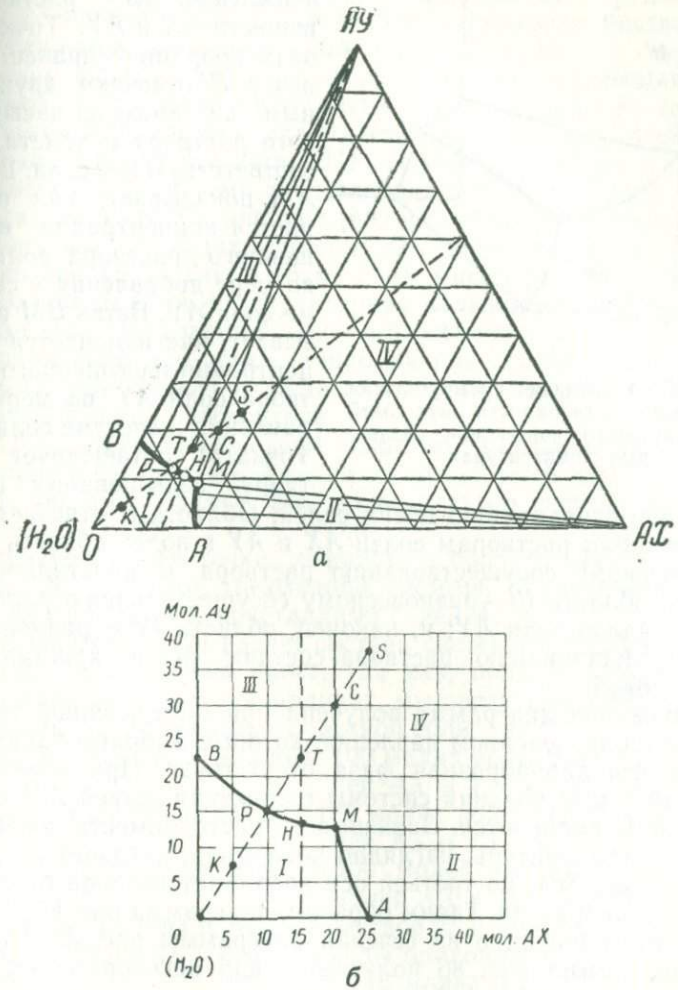


Рис. 85. *а* — треугольная и *б* — прямоугольная диаграмма растворимости в воде двух солей с одноименным ионом при постоянной температуре

Отдельные элементы диаграмм имеют следующие значения. Точка *о* отвечает чистой воде, точка *А* — концентрации насыщенного раствора соли *АХ* в воде, точка *В* — концентрации насыщенного раствора соли *ВХ* в воде. Точки, лежащие на осях координат между точками *о* и *А*, а также между точками *о* и *В*, отвечают ненасыщенным растворам веществ *АХ* и *АУ*. Точки на осях координат правее *А* и выше *В* отвечают двухфазным системам из насыщенного раствора и кристаллов соответствующей соли. Ветвь *АМ* показывает, как изменяется концентрация насыщенного раствора соли *АХ* по мере добавления к системе соли *АУ*. Ветвь *ВМ* показывает, как изменяется концентрация насыщенного раствора соли *АУ* по мере добавления к системе соли *АХ*. Точка *М* соответствует раствору, насыщенному одновременно относительно обеих солей. Область *I* отвечает ненасыщенным растворам солей *АХ* и *АУ* в воде; область *II* — равновесному сосуществованию раствора и кристаллов соли *АХ*; область *III*—равновесному сосуществованию раствора и кристаллов соли *АУ*; и, наконец, область *IV* — равновесному сосуществованию раствора состава *М* с кристаллами обоих солей.

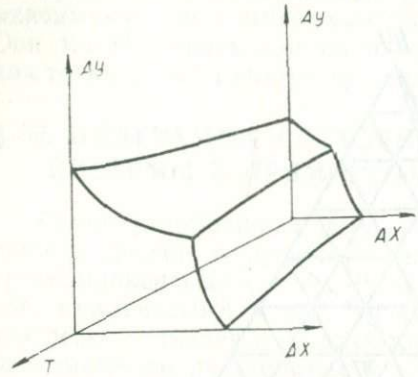


Рис. 86. Объемная прямоугольная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом при различных температурах

Описанная диаграмма получена при определенной температуре и определенном давлении, которые выбраны таким образом, что парообразная фаза отсутствует. При изменении условий существования системы положения ветвей *АМ* и *ВМ* и точки *М* смещаются. Зависимость растворимости солей *АХ* и *АУ* от температуры наглядно показывает объемная диаграмма (рис. 86), по третьей оси координат которой откладывается температура. Таким образом, диаграмма рис. 85,*б* представляет собой одно из сечений диаграммы рис. 86. Объемная диаграмма рис. 86 получается для некоторого постоянного давления. Можно, конечно, построить аналогичную диаграмму зависимости растворимости от давления при постоянной температуре, но подобные диаграммы требуются значи-

тельно реже, так как растворимость меняется сколько-нибудь заметным образом только при весьма значительном повышении давления.

Рассмотрим несколько точек на диаграмме рис. 85. Точки, отвечающие одному и тому же составу, помечены на обеих диаграммах рис. 85 одинаковыми буквами. В области $A-M-B-H_2O$ например, в точке K система представляет собой ненасыщенный раствор. При упаривании раствора отношение между количествами солей AX и AY не меняется, поэтому фигуративная точка всей системы перемещается по прямой, проходящей через точки o и K. В точке P, лежащей на ветви BM, раствор оказывается насыщенным относительно соли AY, так что ветвь BM является граничной линией области I, где система представляет собой одну фазу. По мере дальнейшего упаривания растворителя фигуративная точка системы переходит в область III. Здесь система распадается на две фазы. Так, в точке T мы имеем раствор состава H и кристаллы соли AY. Пунктирная прямая, проходящая через точки H и T и уходящая вверх в бесконечность, отвечает ноде, соединяющей две точки, описывающие составы двух равновесных фаз. Правило рычага к данной ноде неприложимо потому, что нода бесконечна.

Продолжая выпаривание воды, мы вызываем дальнейшее смещение фигуративной точки по пунктирной прямой. В точке C система образует две фазы: раствор состава M и кристаллы соли AY.

Фигуративные точки, лежащие в области IV, например точка S, отвечают трехфазной системе, образованной раствором состава M и кристаллами солей AX и AY.

Количественный расчет состава системы в разных фигуративных точках очень прост, так как, пользуясь масштабом, отложенным по осям координат, мы сразу находим количество растворенной и нерастворенной соли; так:

1) в точке K в каждых 100 молях воды растворено 5 молей AX и 7,5 молей AY;
2) в точке P в каждых 100 молях воды растворено 10 молей AX и 15 молей AY;
3) в точке T на каждые 100 молей воды приходится 15 молей AX и 22,5 молей AY.

Система распадается на раствор H и кристаллы AY.

В растворе на 100 молей воды приходится 15 молей AX и 13 молей AY, остальная же соль AY в количестве 9,5 молей находится в виде кристаллов;

4) совершенно так же, как в точке T, рассчитываются состав и количество фаз системы в точке C;

5) в точке S на каждые 100 молей воды приходится 25 молей соли AX и 37,5 молей соли AY;

Но система распадается на раствор, кристаллы AX и кристаллы AY. В растворе на 100 молей воды приходится 20 молей AX и 12,5 молей AY, остальные 5 молей AX и 25 молей AY находятся в кристаллическом состоянии.

На рис. 87 дан пример усложнения диаграммы рис. 86 в случае образования химического соединения растворенных солей и кристаллогидрата.

§ 81. ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ДВУХ СОЛЕЙ С ОБЩИМ ИОНОМ В СЛУЧАЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОЙ СОЛИ

Если соли с общим ионом способны образовать двойную соль или образуют кристаллогидраты, то на диаграмме имеется столько же ветвей, описывающих составы насыщенных растворов, сколько различных типов кристаллов может выделяться из раствора. Например, на рис. 87 линия $z - z'$, полученная при сечении объемной диаграммы плоскостью, отвечающей температуре 20° С, состоит из трех кривых, каждая из которых отвечает условиям начала кристаллизации одного из трех типов кристаллов, способных выделяться при этой температуре.

В качестве иллюстрации расчета в подобном случае на рис. 88 и 89 дана диаграмма состояния системы, в которой соли AX и AY образуют соединение A_2XY. Ветвь RM отвечает концентрации растворов, насыщенных относительно соли AY. Ветвь NQ — концентрациям растворов, насыщенных относительно соли AX, и ветвь MN — концентрациям растворов, насыщенных относительно соединения A_2XY. Области I, II, III пояснения не требуют, они отвечают участкам, помеченным теми же номерами на рис. 85. В области IV система распадается на кристаллы A_2XY и раствор, насыщенный относительно этого соединения.

Для примера расчета рассмотрим фигуративную точку E (рис. 89). Она отвечает системе, составленной из 100 молей воды, 5 молей AX и 7 молей AY. Часть солей находится в виде кристаллов двойной соли. Соли AX и AY входят в A_2XY в одинаковом количестве, поэтому точка T, отвечающая составу насыщенного раствора, должна быть сдвинута отно-

сительно точки E на одинаковое расстояние как по оси абсцисс, так и по оси ординат. Иными словами, чтобы найти состав насыщенного раствора, отвечающего фигуративной

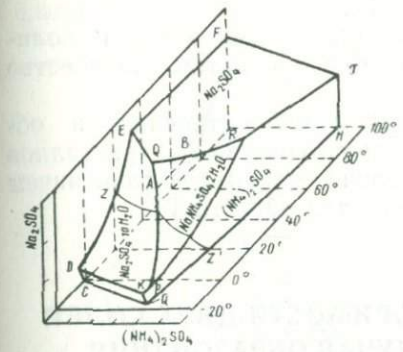


Рис. 87. Объемная прямоугольная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом при различных температурах. Соли взаимодействуют между собой и образуют *кристаллогидраты*

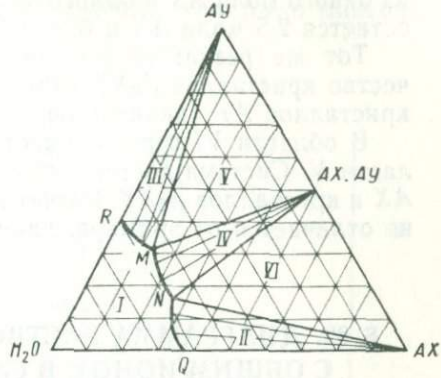


Рис. 88. Треугольная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в случае образования двойной соли

точке E, нужно через точку E провести прямую линию под углом 45° до пересечения с ветвью MN.

В области V система состоит из раствора состава M и кристаллов AY и A_2XY. Фигуративной точке B отвечает состав 100 молей воды, 3,5 моля AX и 9 молей AY. Чтобы найти количество кристаллов AY и A_2XY, проследим, как изменяется состав системы по мере отделения от нее нерастворенных кристаллов. Удаление кристаллов AY влечет за собой смещение фигуративной точки вниз по вертикальной линии BK. В точке K система состоит только из кристаллов A_2XY и насыщенного раствора. Длина отрезка BK показывает, что из системы можно извлечь два моля кристаллов AY.

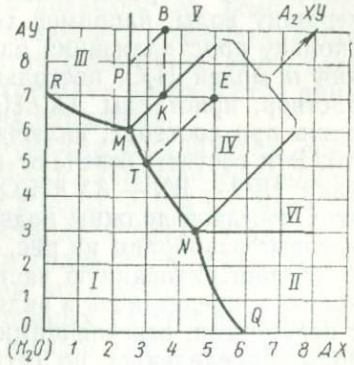


Рис. 89. Прямоугольная диаграмма растворимости двух солей с одноименным ионом в случае образования двойной соли

При удалении из системы

кристаллов A_2XY фигуративная точка смещается от точки K к точке M, отвечающей насыщенному раствору. Двойная соль, выделившаяся при переходе от точки K к точке M, состоит из одного моля AX и одного моля AY. В насыщенном растворе остается 2,5 моля AX и 6 молей AY.

Тот же результат получится, если сначала найти количество кристаллов A_2XY (линия BP), а затем количество кристаллов AY (линия PM).

В области VI строение системы подобно строению в области V. Система состоит из раствора состава N, кристаллов AX и кристаллов A_2XY. Расчет количества каждой фазы ничем не отличается от примера, данного для области V.

§ 82. ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ДВУХ СОЛЕЙ С ОБЩИМ ИОНОМ В СЛУЧАЕ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

В ряде случаев, как отмечено выше, соль выделяется из водного раствора в виде гидрата. Рассмотрим, например, кристаллизацию соли AX, когда она сопровождается связыванием определенного количества кристаллизационной воды. На треугольной диаграмме растворимости солей AX и BX в воде составу такого кристаллогидрата отвечает точка, лежащая на стороне, соединяющей вершину чистой соли и вершину воды, например точка $AX \cdot nH_2O$ на рис. 90,*а*. Поскольку кристаллизация одного моля соли AX требует наличия n молей H_2O, постольку равновесие между фазами — раствор, кристаллы $AX.nH_2O$ и кристаллы BX возможно лишь при составах, включающих необходимый минимум воды. Эти составы отвечают незаштрихованной части треугольника H_2O — BX — $AX.nH_2O$. Фазовые изменения в пределах этих составов должны подчиняться тем же закономерностям, которые разобраны на рис. 77.

Незаштрихованную часть диаграммы рис. 90,*а* можно, конечно, представить в виде обычной треугольной диаграммы с вершинами, отвечающими $AX.nH_2O$,BX и H_2O. Содержание воды, определенное по сетке такой диаграммы, отвечает мольной доле воды, не участвующей в образовании кристаллогидратов $AX.nH_2O$. Мольная доля воды, определенная по сетке диаграммы рис. 90,*а*, охватывает полное содержание воды в тройной системе.

Заштрихованная часть диаграммы представляет собой область трех кристаллических фаз $AX \cdot nH_2O$, AX и BX. Соотношения между их количествами определяются для каждой фигуративной точки по правилу рычага, как было описано выше.

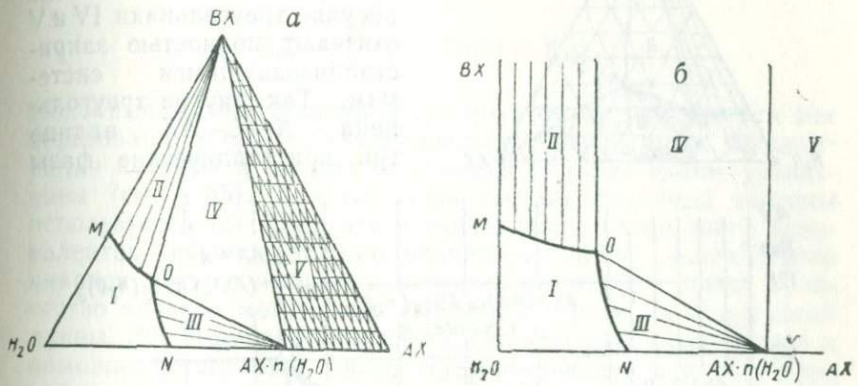
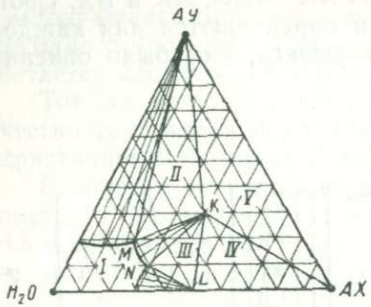


Рис. 90. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом в случае образования кристаллогидрата одной из солей:
а — треугольная, *б* — прямоугольная диаграммы

Необходимо иметь в виду, что объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы «соль — соль — вода» во многих случаях не может быть доведена до температур плавления всех трех компонентов, поскольку температура плавления солей часто превышает критическую температуру воды и, кроме того, многие соли при нагревании разлагаются раньше, чем достигается температура их плавления.

Та же диаграмма, но в прямоугольных координатах, представлена на рис. 90,*б*. Точка $AX \cdot nH_2O$ на абсциссе отвечает такому содержанию соли AX на 100 *г* воды, когда вся вода израсходована на образование кристаллогидрата. Область *I* отвечает ненасыщенным растворам солей AX и BX, границы *ON* и *OM* — насыщенным растворам этих солей; область *II* — системам, составленным из насыщенных растворов и равновесных с ним кристаллов BX. Область *III* — насыщенным растворам и равновесным с ними кристаллам $AX \cdot nH_2O$, область *IV* — насыщенному раствору состава *O* и равновесным с ним кристаллам $AX \cdot nH_2O$ и BX; область *V* — кристаллам $AX \cdot nH_2O$, кристаллам AX и кристаллам BX эта область отвечает заштрихованной части треугольника (рис. 90,*а*).

Если в виде кристаллогидрата выделяется химическое соединение, то составу кристаллогидрата отвечает точка, лежащая внутри треугольника, например точка K на рис. 91,*а*. На том же рисунке треугольники IV и V отвечают полностью закристаллизовавшимся системам. Так внутри треугольника $K—L—AX$ налицо три кристаллические фазы



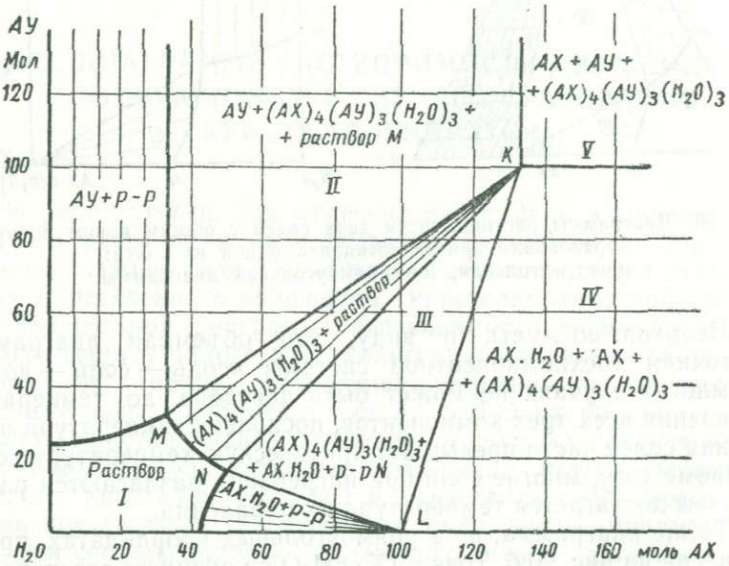


Рис. 91. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом в случае образования кристаллогидрата химического соединения солей:
а — треугольная, *б* — прямоугольная диаграммы

$(AX)_4(AY)_3(H_2O)_3 + AX \cdot H_2O + AX$. Стороны треугольника описывают двухфазные системы, например $(AX)_4(AY)_3(H_2O)_3 + AX$ или $AX \cdot H_2O + AX$ и т. д. Треугольник V соответствует системам из кристаллов $AX + AY + (AX)_4(AY)_3(H_2O)_3$.

На рис. 91,*б* схема той же диаграммы представлена в прямоугольных координатах. Обозначения точек и линий те же, что и на рис. 91,*а*.

§ 83. ВЗАИМНЫЕ ПАРЫ СОЛЕЙ

Взаимными системами называются системы, в которых может идти реакция обмена, например расплав из четырех солей, в котором возможна реакция

$$KCl + NaBr = NaCl + KBr.$$

Подобные системы являются трехкомпонентными, так как они образованы четырьмя составляющими веществами, концентрации которых в момент равновесия связаны одним уравнением (см. § 35). Для описания состава подобной системы используется тот факт, что в любой смеси солей число эквивалентов катионов должно равняться числу эквивалентов анионов. Поэтому общее количество катионов и общее количество анионов могут быть выражены отрезками одинаковой длины. Это позволяет выражать составы взаимных систем с помощью диаграммы Енеке, представляющей квадрат, каждой из вершин которого отвечает 100%-ное содержание одной из четырех солей. Процентные доли катионов, входящих в систему, откладываются по вертикальным сторонам квадрата, а процентные доли анионов — по горизонтальным сторонам. Так, например, точке *a* на рис. 92 отвечает система, на каждый граммэквивалент которой приходится 0,6 *г·экв.* катиона A, 0,4 *г·экв.* катиона B, 0,8 *г·экв.* аниона X и 0,2 *г·экв.* аниона *Y*. К диаграммам, построенным таким образом, тоже применимо правило рычага.

Плоская диаграмма состояния трехкомпонентной взаимной системы (рис. 92) представляет собой так же, как и в предыдущих случаях, отображение некоторой сложной поверхности, описывающей зависимость температуры начала кристаллизации системы от ее состава, т. е. поверхность ликвидуса. Изотермы, нанесенные на диаграмму рис. 92, позволяют судить о форме этой поверхности. В каждой из областей составов, помеченных цифрами I, II, III, IV, в первую очередь выделяется соль, соответствующая вершине данной области. Например, из системы состава *b* после ее охлаждения до температуры *T* начинает выкристаллизовываться соль *BY*. Поскольку расплав теряет при этом ионы B и Y, фигуративная точка остающейся жидкой фазы удаляется от вершины *BY*. Траектория, описываемая при этом фигуративной точкой расплава, представляет собой, как и в случае треугольных диаграмм, отрезок прямой, проходящей через

фигуративную точку всей системы *b* и соответствующую вершину *BY*. Когда фигуративная точка расплава достигает границы областей *II* и *IV* (точка *p*), то начинается одновре-

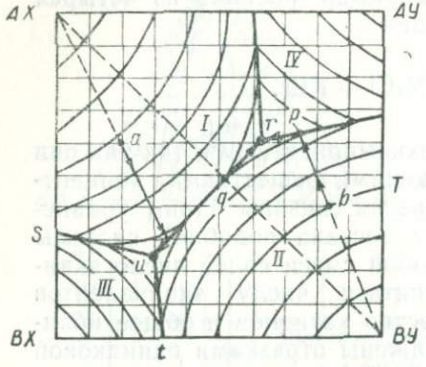


Рис. 92. Диаграмма состояния трехкомпонентной взаимной системы со стабильной диагональю и двумя эвтектическими точками

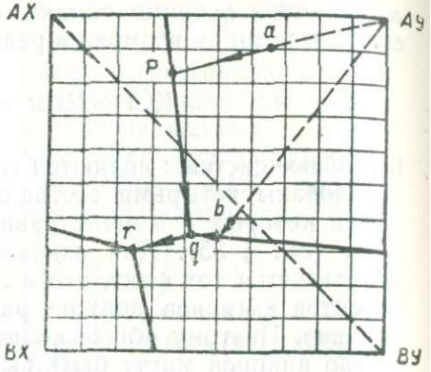


Рис. 93. Диаграмма состояния трехкомпонентной взаимной системы с одной эвтектической и одной перитектической точкой

менная кристаллизация солей BY и AY, и состав остающегося расплава смещается по границе в сторону точки *r*, отвечающей составу тройной эвтектики из солей BY, AY и AX. Второй тройной эвтектике отвечает точка *u*. Подобным же образом кристаллизуются расплавы всех других составов за исключением составов, фигуративные точки которых лежат на диагонали *AX—BY*. В этом случае выделение одной из солей, например AX, не нарушает равенства между числом грамм-эквивалентов A и X в остающемся расплаве, а также равенства количеств грамм-эквивалентов, находящихся в расплаве ионов *B* и *Y*. Благодаря этому системы, фигуративные точки которых лежат на диагонали *AX—BY*, можно рассматривать как системы двухкомпонентные, составленные из солей AX и BY. В точке *q* начинается выделение второй соли BY, и поскольку относительные количества ионов A и X, а также ионов B и Y при этом не меняются, фигуративная точка расплава в продолжение всей кристаллизации уже больше не смещается. Таким образом, точка *q* является эвтектической точкой подобной системы. Эта точка отвечает максимуму границы *ur*. Разрез по диагонали *AX—BY* называется *квазибинарным разрезом*, а сама диагональ — *стабильной диагональю*.

Диаграмма состояния тройной взаимной системы не обязательно обладает двумя эвтектическими точками и стабильной диагональю. Очень часто граница областей, по которой происходит одновременное выделение кристаллов солей, отвечающих противолежащим вершинам квадрата, не пересекается с диагональю, соединяющей эти вершины (рис. 93). В этих случаях мы имеем систему с инконгруентной точкой плавления q. Рассмотрим систему состава a. В процессе ее охлаждения в первую очередь выделяется соль AY, а после достижения точки p — одновременно соли AY и AX. Направление изменения состава жидкой фазы помечено стрелками. Когда фигуративная точка расплава совпадает с точкой q, должно начаться совместное выделение кристаллов AX и BY, а следовательно, дальнейшее обеднение расплава ионами A и Y. Но подобное изменение состава расплава нарушает его равновесие с ранее выпавшими кристаллами AY, и равновесие будет самопроизвольно восстанавливаться за счет растворения этой соли. Таким образом, в процессе отвода теплоты от системы в равновесии находятся расплав и соли AX, BY и AY. Первые две накапливаются, последняя расходуется. Точка q является перитектической точкой. Температура остается постоянной, пока кристаллы AY не растворятся. Но исходная точка a и перитектическая точка q лежат по разные стороны стабильной диагонали. Вследствие этого в процессе приближения состава расплава к точке q в системе образуется избыток кристаллов AY. Это значит, что при совместной кристаллизации AX и BY в точке q система полностью затвердевает, когда еще не будут израсходованы все ранее выделившиеся кристаллы AY. Иными словами, кристаллизация заканчивается в точке q.

Если исходная точка, например точка b (рис. 93), и перитектическая точка q лежат по одну сторону равновесной диагонали, то количество выделившихся кристаллов AY невелико. Они полностью расходуются в перитектической точке q при выделении кристаллов AX и BY; после этого при дальнейшем выделении кристаллов AX и BY состав оставшегося расплава смещается по линии qr в сторону эвтектической точки r, в которой и кристаллизуется тройная эвтектика: AX, BX и BY.

Возможен и третий вид диаграммы, в которой область кристаллизации одной из солей, например AY, лишь касается стабильной диагонали (точка q рис. 94). Если в этом случае фигуративная точка изучаемой системы, например точка a, расположена так, что в процессе кристаллизации состав расплава достигает точки q, то кристаллизация заканчивается в

точке q. При этом ранее выделившиеся кристаллы AY не расходуются, так как состав расплава в точности отвечает составу двойной системы AX и BY, и поскольку точка q является эвтектической точкой этой двойной системы, состав расплава в процессе кристаллизации не меняется, а следовательно, расплав остается в равновесии с кристаллами AY от начала до конца кристаллизации AX и BY.

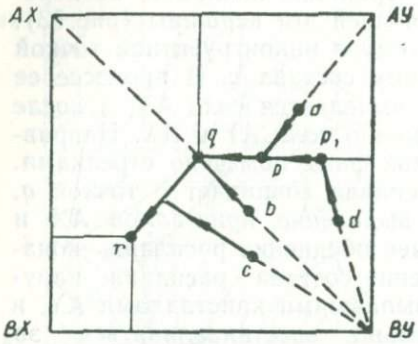


Рис. 94. Диаграмма состояния трехкомпонентной взаимной системы со стабильной диагональю, проходящей через перитектическую точку

Кристаллизация состава, отвечающего точке b, протекает, как в двойной системе. Сначала выделяются кристаллы BY, а затем расплав, отвечающий точке q, кристаллизуется, как двойная эвтектика, образуя тонкую смесь кристаллов AX и BY.

Кристаллизация расплава, отвечающего составу c, ничем не отличается от кристаллизации расплава a на рис. 92. Сначала выделяются кристаллы BY, затем совместно AX и BY, и в точке r тройная эвтектика: AX, BX и BY.

Если состав расплава отвечает точке d, то в первую очередь выделяются кристаллы BY, затем совместно кристаллы BY и AY. Когда состав расплава достигает точки q, начинается совместная кристаллизация AX и BY, причем ранее выделившиеся кристаллы BY и AY не расходуются.

§ 84. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Две жидкости, нерастворимые или ограниченно растворимые одна в другой, образуют два слоя. Если к ним добавить вещество, растворимое в обоих слоях, — это вещество называется третьим компонентом, — то после взбалтывания или достаточно долгого выдерживания, обеспечивающего достижение равновесия, это вещество распределится между обоими слоями, образуя растворы различной концентрации.

Условием равновесия вещества, распределенного между двумя фазами, является равенство его химических потенциалов в обеих фазах

$$\mu_I = \mu_{II}. \qquad (188)$$

Поэтому для разбавленных растворов третьего вещества в первой и второй фазах можно записать

$$\mu_I^\circ + RT \ln x_I = \mu_{II}^\circ + RT \ln x_{II}, \qquad (189)$$

где x_I и x_{II} — мольные доли распределенного вещества в первой и второй фазе.

После преобразования получаем

$$\ln \frac{x_I}{x_{II}} = \frac{\mu_{II}^\circ - \mu_I^\circ}{RT} = f(T). \qquad (190)$$

При постоянной температуре $f(T) = \text{const}$ и, следовательно,

$$\frac{x_I}{x_{II}} = K. \qquad (191)$$

Величина K называется константой распределения. Константа распределения, как показывает формула (190), зависит от температуры. Формула (191) выведена для идеальных растворов.

Таким образом, отношение мольных долей вещества, растворенного в двух слоях идеальных растворов, остается постоянным при постоянной температуре.

Если растворы достаточно разбавлены и подчиняются уравнениям идеальных растворов, то коэффициент распределения может быть выражен через концентрации в моль/литр:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K. \qquad (192)$$

Это соотношение было найдено в 1872 году Бертелло и Юнгфлейшем для распределения галоидов между водой и сероуглеродом.

При введении достаточного количества растворенного вещества в двухслойную систему получаются два равновесных насыщенных раствора. Насыщение обоих слоев наступает одновременно, так как равные между собой химические потенциалы растворенного вещества в обоих растворителях одновременно делаются равными химическому потенциалу чистого растворяемого вещества.

Если оба слоя насыщаются при настолько малых концентрациях растворенного вещества, что еще можно выражать

константу равновесия через концентрации, то можно записать

$$\frac{c_{\text{I}}}{c_{\text{II}}} = \frac{c_{\text{Iнасыщ}}}{c_{\text{IIнасыщ}}}, \tag{193}$$

откуда получаем

$$\frac{c_{\text{I}}}{c_{\text{Iнасыщ}}} = \frac{c_{\text{II}}}{c_{\text{IIнасыщ}}}. \tag{194}$$

Таким образом, в случае малорастворимого третьего компонента его концентрации в обоих слоях могут составлять одну и ту же долю концентраций соответствующих насыщенных растворов.

Закон Генри $p_i = \kappa x_i$, описывающий распределение в системе «газообразная фаза — жидкая фаза», мы можем рассматривать как частный случай более общего закона распределения, найденного на основе равенства химических потенциалов вещества в двух различных фазах.

Закону Генри—Дальтона также соответствует более общая формулировка, данная Нернстом в 1890 году: каждое из растворенных веществ распределяется между обеими фазами со своим индивидуальным коэффициентом распределения, независимо от присутствия других веществ.

§ 85. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИССОЦИИРУЮЩИХ И АССОЦИИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Если между двумя растворителями распределяется диссоциирующий электролит, то, с одной стороны, в каждой из фаз устанавливается равновесие между молекулами и ионами, характеризуемое соответствующей константой диссоциации, а с другой стороны, — равновесие между недиссоциированными молекулами в разных фазах, характеризуемое константой распределения. Поэтому отношение между аналитическими концентрациями c_I и c_{II} рассматриваемого вещества в обеих фазах подобных систем не остается постоянным, так как аналитические данные охватывают как недиссоциированную, так и диссоциированную части растворенного вещества, доля же диссоциированной части зависит от общего количества вещества в каждой из фаз по-разному.

Рассмотрим простейший случай, когда растворенное вещество представляет собой бинарный электролит и распределено между водой и каким-либо другим растворителем, например четыреххлористым углеродом, в котором вещество не диссоциирует. Распределение недиссоциированной части между фазами такой системы описывается уравнением

$$\frac{c_{\text{I}}(1-\alpha)}{c_{\text{II}}} = K', \tag{195}$$

где c_{I} и c_{II} — концентрации растворенного вещества соответственно в водной и неводной среде; α — степень диссоциации в воде и K' — константа распределения.

Диссоциация в воде подчиняется уравнению

$$\frac{c_{\text{I}}^2\alpha^2}{c_{\text{I}}(1-\alpha)} = K'', \tag{196}$$

где K'' — константа диссоциации.

Когда диссоциация велика, то α близка к единице, и в числителе формулы (196) ее можно заменить единицей. Тогда, объединяя уравнения (195) и (196), получаем

$$\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{II}}} = K'K'' = K. \tag{197}$$

Результаты подобного расчета приведены в таблице 4. Значения K, выраженные через концентрации, хоть не сильно, но все же меняются, так как приведенные данные относятся к не очень разбавленным растворам. При больших разбавлениях отношение $\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{II}}} = K$ становится постоянным.

Таким же способом можно найти зависимость между аналитическими концентрациями вещества в двух смежных фазах, если вещество в одной из них ассоциирует. Например, бензойная кислота в воде имеет нормальный молекулярный вес и почти не диссоциирует на ионы, а в бензоле образует практически полностью двойные молекулы по уравнению

$$2A = A_2. \tag{198}$$

Если степень диссоциации двойных молекул обозначить через β, а аналитическую концентрацию бензойной кислоты

в бензоле через c_{II}, то $[A]_{II}=c_{II}\beta$ и $[A_2]_{II}=\frac{c_{II}(1-\beta)}{2}$, и при равновесии реакции $A_2=2A$, идущей в бензоле, имеем

$$K_{\substack{\text{равн}\\ \text{в бензоле}}}=\frac{[A]_{II}^2}{[A_2]_{II}}=c_{II}\frac{2\beta^2}{(1-\beta)}. \qquad (199)$$

Если кислота ассоциирована почти полностью, то β очень мало, и $(1-\beta)$ можно принять равным единице. Тогда

$$K_{\substack{\text{равн}\\ \text{в бензоле}}}c_{II}=c_{II}^2 2\beta^2 \quad \text{и} \quad c_{II}\beta=\sqrt{\frac{1}{2}c_{II}K_{\substack{\text{равн}\\ \text{в бензоле}}}}=[A]_{II}. \qquad (200)$$

Таблица 4

Распределение пикриновой кислоты между водой (c_I) и бензолом (c_{II}) при 18° С

c_I	c_{II}	c_I/c_{II}	$K=c_I^2/c_{II}$
0,0334	0,1772	0,19	0,0063
0,0199	0,0700	0,28	0,0057
0,0101	0,0199	0,510	0,0051
0,00701	0,0101	0,74	0,0049
0,00327	0,00225	1,45	0,0047
0,00208	0,000932	2,23	0,0047

Таблица 5

Распределение бензойной кислоты между водой (c_I) и бензолом (c_{II}) при 19° С

c_I	c_{II}	c_I/c_{II}	$K=c_I/\sqrt{c_{II}}$
0,00588	0,0441	0,133	0,0280
0,00884	0,0940	0,094	0,0288
0,01278	0,1872	0,068	0,0295
0,0185	0,397	0,047	0,0293
0,0280	0,795	0,035	0,0314

Поскольку в воде концентрация молекул кислоты $[A]_I$ равна аналитической концентрации c_I, коэффициент распределения для молекул А $K'_{\text{распр.(молекул А)}}$ равен

$$K'_{\substack{\text{распр}\\ \text{молекул } A}}=\frac{[A]_{I(\text{вода})}}{[A]_{II(\text{бензол})}}=\frac{c_I}{\sqrt{\frac{1}{2}c_{II}K_{\substack{\text{равн}\\ \text{в бензоле}}}}}.$$

Объединяя все постоянные величины в произведение $K_{\text{распр (ан)}}$: $K'_{\text{распр. молекул А}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}K_{\text{равн в бензоле}}}$, получаем равенство

$$\frac{c_I}{\sqrt{c_{II}}}=K_{\text{распр (ан)}},$$

выражающее коэффициент распределения для аналитических концентраций — $K_{распр(ан)}$. В работах Шилова и Лепинь это соотношение подтверждается довольно точно, как показывает табл. 5. Постоянство $K_{распр(ан)}$ объясняется тем, что концентрации кислоты невелики и коэффициенты активности близки к единице (см. § 94).

§ 86. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ С ПОМОЩЬЮ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Зная коэффициент распределения одного из веществ, участвующих в реакции, можно изучать сложные химические равновесия в растворе. Этот метод применим, если во второй фазе может растворяться только один из участников реакции, протекающей в первой фазе. После того, как система достигает равновесия, по концентрации вещества во второй фазе рассчитывается его равновесная концентрация в первой.

Рассмотрим в качестве примера реакцию гидролиза хлора, растворенного в воде, изученную Яковкиным в 1894—1899 годах.

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO = H^{\cdot} + Cl' + HClO,$$

так как HClO слабая кислота.

Концентрация негидролизованного остатка Cl_2 определялась на основании его распределения между водой и четыреххлористым углеродом; в четыреххлористом углероде HCl и HClO нерастворимы. Особыми измерениями был найден коэффициент распределения Cl_2 между водой, в которой гидролиз был подавлен прибавлением HCl, и четыреххлористым углеродом. При этом было найдено, что при 0° $K=0{,}05$.

В одном из опытов по гидролизу было найдено общее содержание хлора ($Cl_2+Cl'+HClO$) в воде: $C_0=0{,}01787$. В четыреххлористом углероде, равновесном с водным слоем, $[Cl_2]=0{,}1487$. Откуда концентрация Cl_2 в воде $[Cl_2]_I=K[Cl_2]_{II}=0{,}05\cdot 0{,}1487=0{,}00744$. Степень гидролиза

$$\beta = \frac{C_0 - [Cl_2]_I}{C_0} = \frac{0{,}01787 - 0{,}00744}{0{,}01787} = 0{,}584.$$

Константа гидролиза

$$K_{гидр} = \frac{[H^{\cdot}]_I [Cl']_I [HClO]_I}{[Cl_2]_I} = c_0^2 \frac{\beta^3}{(1-\beta)} = 1{,}53\cdot 10^{-4},$$

так как

$$[H^{\cdot}]_I = [Cl']_I = [HClO]_I = c_0\beta \quad \text{и} \quad [Cl_2]_I = c_0(1-\beta).$$

§ 87. ЭКСТРАГИРОВАНИЕ

Если при равновесном распределении растворенного вещества его концентрация в одном из несмешивающихся растворителей, например во втором, значительно больше, чем в первом, то второй растворитель используется для извлечения растворенного вещества из первого. Этот процесс называется экстрагированием. Так, органические вещества легко и практически полностью удаляются из водных растворов эфиром и другими органическими растворителями. Путем правильно подобранных добавок можно изменять коэффициент распределения экстрагируемого вещества. Например, органические кислоты и соли органических кислот в водных растворах распадаются на ионы. В эфире же растворимы лишь недиссоциированные молекулы. Следовательно, для сдвига коэффициента распределения в сторону эфира необходимо понизить степень диссоциации органических кислот и солей в воде. Это достигается добавлением к водному раствору сильной неорганической кислоты или соответственно сильной неорганической щелочи. Добавление нейтральных веществ, например солей, также часто понижает растворимость органического соединения в воде (эффект высаливания) и способствует его извлечению эфиром.

Доля вещества x, оставшегося в исходном растворе после однократного экстрагирования, выражается формулой

$$x = \frac{a}{a + Kb},$$

где, например, при экстракции эфиром из водного раствора a — объем воды, b — объем эфира и K — коэффициент распределения экстрагируемого вещества. В данном случае

$$K = \frac{c_{\text{в эфире}}}{c_{\text{в воде}}}.$$

Если в исходном водном растворе было m граммов вещества, то после экстракции в исходом растворе останется mx граммов. После n повторных экстракций одинаковыми объемами эфира в воде останется $m \cdot x^n$ граммов вещества. Расчет показывает, что вещество извлекается полнее, если

имеющийся запас экстрагирующей жидкости использовать не сразу, а раздробить на несколько частей для повторных экстракций.

Так, например, если $a=1$ *л*, $b=1$ *л* и $K=2$, то при однократном экстрагировании сразу всем запасом экстрагирующей жидкости остаток в воде $mx=m\cdot\frac{1}{1+1\cdot 2}=\frac{1}{3}m$, а при десятикратном экстрагировании порциями эфира по 0,1 *л* остаток в воде

$$mx^n=\left(\frac{1}{1+0{,}1\cdot 2}\right)^{10}=\frac{1}{6{,}2}m.$$

ГЛАВА XII

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

§ 88. ПЛОСКИЕ И ОБЪЕМНЫЕ ДИАГРАММЫ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Диаграммы рис. 36, 41, 42 и др. построены при условии, что давление постоянно. Такой вариант диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем наиболее употребителен, так как на практике с изменениями температуры, вызывающими фазовые переходы, приходится встречаться чаще, чем с изменениями давления, влияющими на фазовое состояние. Однако иногда встречается необходимость проследить за фазовыми превращениями, протекающими при постоянной температуре под влиянием изменений давления. В этом случае плоская диаграмма фаз двухкомпонентной системы представляет собой сечение объемной диаграммы рис. 35 плоскостью, перпендикулярной оси температур, т. е. плоскостью, соответствующей постоянной температуре. Пример подобного сечения приведен на рис. 95, который представляет собой схему сечения объемной диаграммы плоскостью *abcd*, перпендикулярной оси *T*. Линия *rs* является линией пересечения плоскости постоянной температуры *abcd* с плоскостью $kk'k''k'''$. Линия *rs* образует совокупность точек, в которых происходит затвердевание жидкой эвтектической смеси после того, как выделилось соответствующее количество кристаллов вещества *A* или вещества *B*. Кривая *op* представляет собой сечение плоскости *abcd* с поверхностью $xx'y'y$, а кривая *oq* — сечение плоскости *abcd* с поверхностью

$xx'z'z$. Таким образом, получается плоская диаграмма (рис. 96) в координатах состав—давление. Область, лежащая выше прямой rs, соответствует кристаллическому состоянию. Это — область высоких давлений. При низких давлениях, т. е. в области ниже прямой rs, система в зависимости от ее состава или распадается на две фазы —

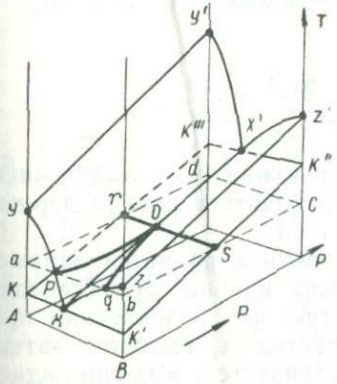


Рис. 95. Сечение объемной диаграммы двухкомпонентной системы (см. рис. 35) плоскостью $abcd$, отвечающей постоянной температуре

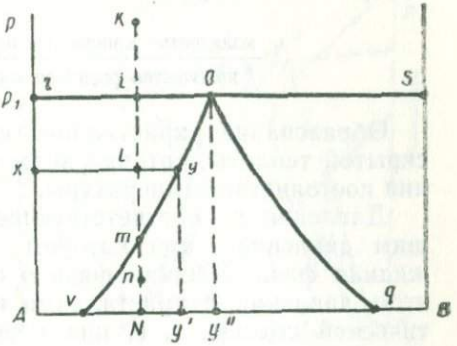


Рис. 96. Плоская диаграмма состояния двухкомпонентной системы в координатах «состав — давление» (схема)

жидкую и твердую, или же полностью переходит в жидкое состояние. Подобная зависимость может служить иллюстрацией принципа Ле-Шателье. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема системы. Удельный объем кристаллов, как правило, меньше удельного объема жидкости, и, следовательно, повышение давления способствует переходу жидкости в кристаллическое состояние *.

В качестве примера рассмотрим превращения, которые претерпевает расплав состава N по мере изменения давления.

В точке n система состоит из одной жидкой фазы. Точка m тоже соответствует одной жидкой фазе. В этой точке расплав находится в предельно сжатом состоянии. Малей-

* Совершенно так же при получении твердым телом теплоты происходит плавление кристаллов, требующее поглощения теплоты.

шее дальнейшее повышение давления вызывает появление некоторого количества кристаллов вещества A, причем остающийся расплав соответственно обогащается компонентом B. Таким образом, внутри контура $Avor$ система распадается на две фазы. Так, например, при давлении, отвечающем точке l, система общего состава N распадается на кристаллы чистого вещества A и расплав состава y'. Количества кристаллов вещества A и расплава относятся друг к другу как плечи рычага:

$$\frac{\text{количество кристаллов вещества } A}{\text{количество расплава состава } y'} = \frac{ly}{xl}.$$

Образование кристаллов сопровождается выделением скрытой теплоты, которая должна отводиться для поддержания постоянства температуры.

Давление p_1, соответствующее точке i, является наивысшим давлением, при котором может вообще существовать жидкая фаза. Жидкая фаза o состава y'', равновесная при этом давлении с кристаллами вещества A, является эвтектической смесью, т. е. она кристаллизуется, выделяя одновременно кристаллы A и кристаллы B в том же отношении, что и состав расплава. Отнимая теплоту плавления, мы можем при давлении p_1 перевести всю эвтектическую смесь в кристаллы. В связи с этим в точке i система может состоять:

1) из двух фаз — кристаллов A и расплава O;

2) из трех фаз — кристаллов A, кристаллов B и расплава O;

3) из двух фаз — кристаллов A и кристаллов B.

При давлениях выше p_1, например в точке k, система состоит из двух фаз: кристаллов A и кристаллов B, причем кристаллы A двух видов: выделившиеся при давлениях ниже p_1 — крупные, и выделившиеся при кристаллизации эвтектической смеси — мелкие.

Таким образом, мы видим, что плоские диаграммы кристаллизации двухкомпонентных систем при постоянной температуре (рис. 37) и при постоянном давлении (рис. 96) имеют много общего.

Число степеней свободы в каждой из рассмотренных точек находится по формуле Гиббса

$$f = n + 1 - k,$$

в которой двойка заменена на единицу, так как температура постоянна. Приложение этой формулы к плоским диаграм-

мам (рис. 96 и рис. 37) вполне симметрично и рассмотрено подробно в § 47.

Сечение объемной диаграммы, изображенное на рис. 95, можно провести при различных температурах. Каждой температуре отвечает диаграмма, подобная диаграмме рис. 96. Давление p_1, при котором кристаллизуется эвтектика o, тем

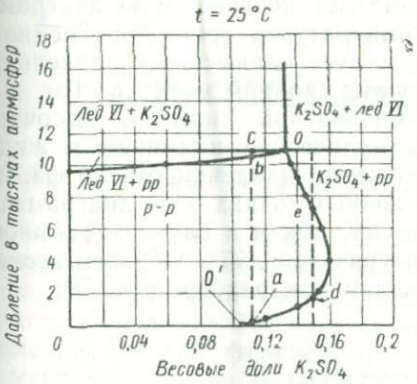


Рис. 97. Диаграмма состояния систем «H_2O — K_2SO_4» в координатах «состав — давление» при постоянной температуре

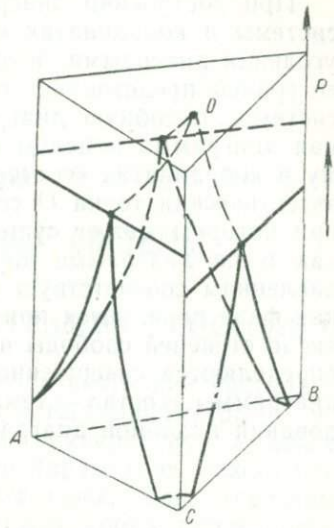


Рис. 98. Диаграммы состояния трехкомпонентной системы в координатах «состав — давление» при постоянной температуре

больше, чем выше температура. Состав эвтектической смеси также зависит от температуры.

На рис. 97 представлена диаграмма состояния системы H_2O — K_2SO_4 в координатах «давление — состав». Диаграмма показывает, что при 25° для полной кристаллизации системы необходимо давление выше 10 000 *атм*. При этом давлении образуется лед VI. Диаграмма рис. 97 в общем повторяет диаграмму рис. 96. Особо сложную форму имеет граница o—o'. Это приводит к тому, что система, содержащая, например, 0,11 весовых долей K_2SO_4, при низких давлениях состоит из раствора и кристаллов K_2SO_4. По мере повышения давления кристаллы K_2SO_4 полностью растворяются (точка a). При давлениях выше 10 000 *атм* сначала происходит

выделение кристаллов H_2O (точка *b*), а затем затвердевает эвтектическая смесь (точка *c*). Система, содержащая 0,15 весовых долей K_2SO_4, при низком давлении состоит из раствора и кристаллов K_2SO_4, которые по мере повышения давления сначала полностью растворяются (точка *d*), а затем снова выделяются (точка *c*).

При построении диаграммы состояния трехкомпонентной системы в координатах «состав—давление» получается треугольная диаграмма, изображенная на рис. 98. Каждая из ее граней представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы, подобную диаграмме рис. 96. Вся пространственная диаграмма в целом напоминает перевернутую диаграмму в координатах «состав—температура» (рис. 77). Тройная эвтектическая точка *O* соответствует наивысшему давлению, при котором может существовать тройной расплав. Так же как и на диаграмме двухкомпонентной системы, высоким давлениям соответствует кристаллическое состояние, и жидкая фаза появляется при понижении давления. Число фаз и число степеней свободы в различных точках этой диаграммы определяются совершенно так же, как и в случае объемной диаграммы «состав — температура» (рис. 77). Образец исследования подобной диаграммы дан при разборе рис. 79.

ГЛАВА XIII

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 89. ТЕТРАЭДРИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

При наличии четырех компонентов состояние системы в простейшем случае описывается шестью параметрами, например четырьмя концентрациями, температурой и давлением. Причем любой из этих шести параметров можно рассматривать как функцию пяти остальных. Так, состояние смеси четырех не реагирующих между собой газов можно описать, задав четыре произвольные концентрации и произвольную температуру; давление при этом должно иметь строго определенное значение. Можно задаться тремя концентрациями, давлением и температурой, а четвертую концентрацию рассматривать как их функцию, и т. д. Упрощение, неизбежное, когда требуется построить диаграмму, как и в предыдущих случаях, сводится к выбору таких шести параметров, чтобы, придавая одним из них постоянное значение, мы могли на основании остальных построить диаграмму, отражающую достаточно полно изучаемое свойство системы.

Чаще всего используются следующие шесть переменных: мольные доли трех компонентов x_1, x_2, x_3, температура T, давление p, мольный объем v; причем мольный объем рассматривается как функция остальных пяти переменных. Придав температуре и давлению некоторые постоянные значения, мы можем построить объемную диаграмму в виде тетраэдра, каждая точка внутри которого будет выражать тот или иной состав четверной системы в мольных долях.

Эта диаграмма может быть разбита на ряд областей, причем каждая из областей охватывает фигуративные точки, отвечающие определенной фазе или области неосуществимых составов. Мольный объем системы на таких диаграммах никак не отражен.

Равносторонний тетраэдр используется подобно равностороннему треугольнику Гиббса. Каждая из вершин тетраэдра отвечает 100% одного из четырех компонентов. Стороны тетраэдра представляют собой треугольные диаграммы Гиббса—Розебома трехкомпонентных систем. Фигуративные точки, лежащие внутри тетраэдра, отвечают четырехкомпонентным системам. Определение состава этих систем основано на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки, находящейся внутри равностороннего тетраэдра, на каждую из его граней, равна высоте этого тетраэдра. Положение точки определяется однозначно тремя мольными долями x_1, x_2 и x_3, так как $x_4 = 1 - x_1 - x_2 - x_3$.

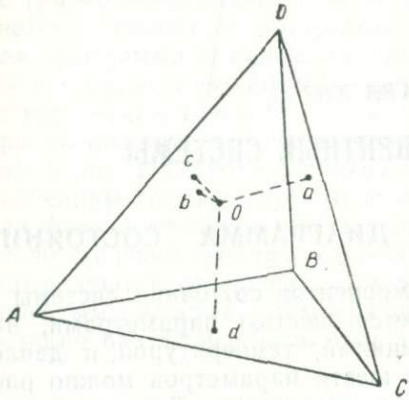


Рис. 99. Тетраэдрическая диаграмма, описывающая состав четырехкомпонентной системы в мольных долях или в весовых процентах

Если принять длину высоты тетраэдра за 100%, то, например, отрезок *od* выражает мольную долю или число весовых процентов компонента *D*, отрезок *oa* — то же для компонента А и т. д. (рис. 99). Из рисунка видно, чем ближе точка к вершине, тем больше содержание компонента, отвечающего этой вершине.

На рис. 100,*а* дан пример тетраэдрической диаграммы для температуры, при которой система с малым содержанием компонента С представляет собой однородный раствор (точка *m*), а при высоком содержании С этот компонент выделяется в виде кристаллов (точка *n*). Максимальная мольная доля компонента С, при которой он еще находится в растворе при данной температуре, не является некоторой постоянной величиной, так как она зависит от соотношения мольных долей остальных трех компонентов. Поэтому совокупность фигуративных точек, отвечающих тем предельным составам, которые являются насыщенными относительно компонента С,

образуют некоторую поверхность $k'k''k'''$ сложной формы. Эта поверхность называется изотермой начала кристаллизации компонента С при данной температуре. Фигуративной точке n отвечают кристаллы С и расплав состава o, насыщенный относительно С.

На рис. 100,*б* фигуративная точка m отвечает составу, при котором система представляет собой одну жидкую фазу. Фигуративная точка n выражает состав, при котором систе-

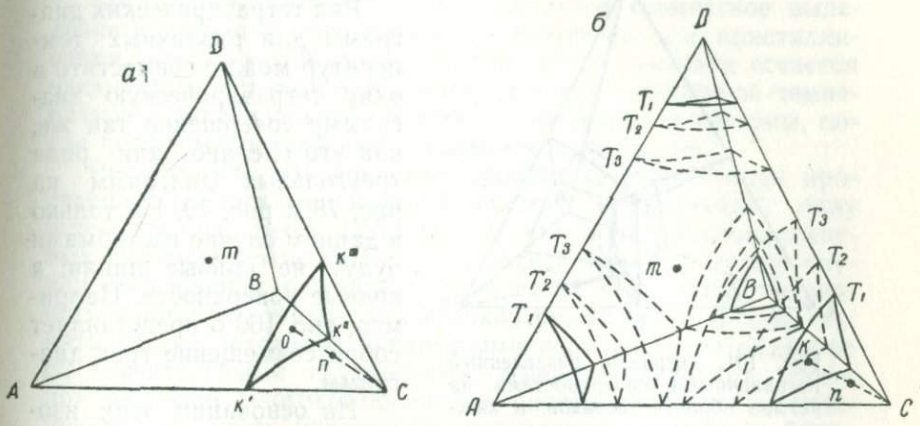


Рис. 100. Тетраэдрическая диаграмма состояния:
а — при температуре, когда кристаллизуется только один компонент;
б — при температурах, отвечающих кристаллизации всех четырех компонентов

ма распадается на кристаллы С, и раствор, состав которого отвечает фигуративной точке k, лежащей на изотерме начала кристаллизации.

Положение изотермы начала кристаллизации того или иного компонента зависит от природы всех образующих данную систему компонентов и от температуры. Так, например, в большинстве случаев при высоких температурах взаимная растворимость компонентов повышается, и изотерма начала кристаллизации, например компонента С, лежит ближе к вершине *С*. При понижении температуры, наоборот, изотерма начала кристаллизации удаляется от вершины *С*.

Подобным же образом изменяются с температурой изотермы растворимости и других компонентов.

По мере понижения температуры изотермы начала кристаллизации всех четырех компонентов удаляются от верши-

ны, и таким образом область составов, образующих один жидкий раствор, постепенно сокращается.

На рис. 100б изотермы — поверхности показаны для трех температур T_1, T_2 и T_3, причем $T_1 > T_2 > T_3$.

В некоторых случаях возможно отсутствие изотерм растворимости около той или иной вершины. Это говорит о том, что соответствующий компонент при рассмотренных температурах еще не кристаллизуется.

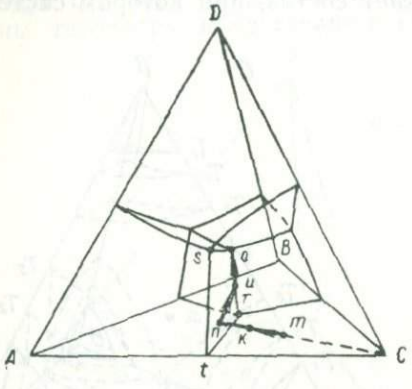


Рис. 101. Тетраэдр, разделенный пограничными поверхностями на четыре области составов, в каждой из которых кристаллизуется только один из компонентов

Ряд тетраэдрических диаграмм для различных температур можно совместить в одну тетраэдрическую диаграмму совершенно так же, как это сделано для ряда треугольных диаграмм на рис. 78 и рис. 79. Но только в данном случае изотермами будут не кривые линии, а кривые поверхности. Например, рис. 100 б представляет собой совмещение трех диаграмм.

На основании этих изотерм — поверхностей можно, как и на рис. 79, найти границы, делящие тетраэдр на области, в которых в первую очередь кристаллизуется тот или иной из четырех компонентов. Пример тетраэдра, разделенного на такие области пограничными поверхностями, дан на рис. 101.

Проследим за процессом кристаллизации четырехкомпонентной системы, отвечающей фигуративной точке m. При высоких температурах система однофазна. После достаточного понижения температуры начинается кристаллизация компонента C, и фигуративной точке m всей системы теперь уже отвечают две точки. Точка C (вершина), отвечающая составу кристаллов, и точка k, отвечающая составу расплава. Чем ниже температура, тем больше удаляется точка k от вершины C и тем значительнее масса выпавших кристаллов компонента C. Точка k удаляется от вершины C по прямой, проходящей через вершину C и фигуративную точку m. При соответствующем понижении температуры состав расплава достигает точки n, лежащей на пограничной поверх-

ности *tsor*. Начиная с этого момента дальнейшее понижение температуры сопровождается одновременным выделением кристаллов С и А, и состав расплава изменяется по некоторой кривой *nu*, лежащей на пограничной поверхности.

После того как в процессе охлаждения состав расплава достигает точки *u*, начинается совместное выделение кристаллов С, А и В, а состав остывающего расплава изменяется по кривой *uo*, которая является линией встречи трех поверхностей раздела.

Когда достигнута точка *o*, начинается совместное выделение кристаллов всех четырех компонентов, т. е. кристаллизация эвтектической смеси, причем состав расплава остается неизменным. Этот процесс идет уже при постоянной температуре и заканчивается полным затвердеванием системы, после чего температура снова начинает понижаться.

Рис. 99, 100, 101 поясняют процесс кристаллизации простейшей четырехкомпонентной системы, образующей одну эвтектическую смесь. Если учесть, что в четырехкомпонентных системах возможны случаи расслаивания, а также случаи образования различных химических соединений, плавящихся как конгруэнтно, так и инконгруэнтно, то можно понять, что исследование четырехкомпонентных систем связано со значительными трудностями. Именно благодаря этому при изучении многокомпонентных систем очень часто ограничиваются лишь небольшим участком диаграммы, представляющей практический интерес, подобно тому, как система «железо—углерод» особенно подробно изучена в интервале от 0 до 8% углерода.

§ 90. ПРЯМОУГОЛЬНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Как уже было отмечено выше (§ 80), если один из компонентов резко отличается от других, например, в случае системы, составленной из растворителя и растворимых в нем веществ, то оказывается удобным выражать состав системы числом молей или числом граммов каждого из веществ, приходящихся на 100 молей или соответственно на 100 *г* растворителя. Подобную систему из четырех веществ можно рассматривать как четырехкомпонентную лишь в том случае, если вещества не реагируют между собой. Так, если система представляет собой водный раствор трех солей, необходимо, чтобы все соли обладали общим анионом или общим катионом; это исключает возможность обменных реакций, при ко-

торых, как известно, число компонентов может не равняться числу взятых исходных веществ (§ 33).

Диаграмму растворимости для таких систем можно строить в прямоугольных координатах. По каждой из трех взаимно перпендикулярных осей откладывается число молей или число граммов одного из трех веществ, приходящихся на 100 молей или 100 *г* растворителя. Таким образом, началу координат отвечает чистый растворитель, а 100% каждого из трех остальных компонентов—такие точки на осях, которые бесконечно удалены от начала координат (рис. 102).

Три плоскости *AX—O—BX*, *BX—O—CX*, *CX—O—AX*, ограничивающие диаграмму, представляют собой прямоугольные диаграммы трехкомпонентных систем, рассмотренные в § 80. Фигуративные точки, лежащие внутри объема диаграммы, отвечают наличию всех четырех компонентов. Поскольку все три измерения использованы для выражения состава системы, диаграмма строится для постоянного давления и постоянной температуры.

По мере повышения концентрации растворенных веществ раствор может сделаться насыщенным относительно одного из них. Дальнейшие добавки этого вещества приводят к образованию двух фаз: кристаллов компонента и насыщенного раствора. Фигуративные точки, отвечающие насыщенным растворам, образуют несколько поверхностей начала кристаллизации. Каждая поверхность отвечает насыщенным растворам, равновесным с одним из трех растворенных веществ в кристаллическом состоянии. При упаривании или разбавлении раствора фигуративная точка системы перемещается по прямой, проходящей через начало координат. Так, при упаривании ненасыщенного раствора, отвечающего фигуративной точке *n*, эта точка смещается по прямой *on*. Точка *e* отвечает раствору, насыщенному относительно соли AX. Точка *k* — сосуществованию раствора и кристаллов AX.

Если растворенные вещества вступают в химическое соединение, устойчивое в определенном интервале температур, то на диаграмме появляются поверхности начала кристаллизации этих химических соединений. Так, на рис. 103 поверхность $p'p''qs''s'$ отвечает составам растворов, насыщенных относительно химического соединения $(AX)_n\ (CX)_m$, а поверхность $r'r''qp''$ — растворам, насыщенным относительно $(BX)_{n'}\ (CX)_{m'}$. В подобных случаях изменение температуры может повлечь за собой не только перемену положения поверхностей, но и изменение числа поверхностей.

Растворы, отвечающие точкам, лежащим на линиях встре-

чи двух соседних поверхностей начала кристаллизации, например, точкам m на рис. 102 и 103, насыщены относительно двух типов кристаллов. Фигуративные точки, являющиеся точками, принадлежащими одновременно трем поверхностям, например, точка r на рис. 102 или точки p', p'', q на рис. 103, отвечают растворам, насыщенным одновременно относительно трех веществ.

Если принять постоянным не только количество воды, но и содержание одного из компонентов, то можно построить

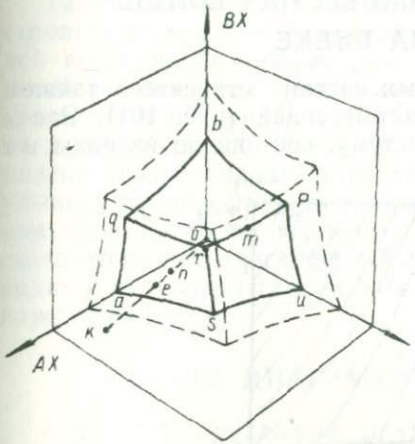


Рис. 102. Прямоугольная диаграмма состояния системы, состоящей из воды и трех солей с одноименным ионом

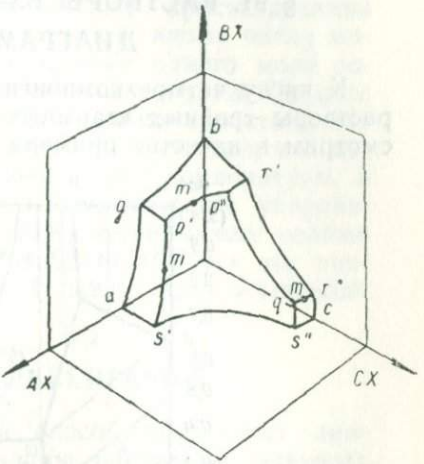


Рис. 103. Прямоугольная диаграмма состояния системы, состоящей из воды и трех солей с одноименным ионом.
Соли AX и CX, а также соли BX и CX образуют химическое соединение

менее полную, но зато более удобную для практической работы плоскую диаграмму состояния. Работая с подобными двумерными диаграммами, мы можем выяснить влияние третьей растворенной соли, лишь построив ряд плоских диаграмм для различного содержания этой третьей соли. Удобство двумерных диаграмм делает подобное упрощение целесообразным, тем более, что для практических целей далеко не всегда требуется получение настолько подробных данных, чтобы по ним можно было бы построить полную объемную диаграмму состояния.

Совершенно так же, придавая постоянное значение моль-

ной доле или процентному содержанию одного из компонентов, мы можем перейти от тетраэдрической к плоской треугольной диаграмме состояния.

Положение поверхностей насыщенных растворов зависит от температуры. В большинстве случаев растворимость солей с повышением температуры увеличивается: поэтому с увеличением температуры поверхности насыщенных растворов удаляются от начала координат. Схематически это смещение поверхностей изображено на рис. 102 пунктиром.

§ 91. РАСТВОРЫ ВЗАИМНЫХ ПАР СОЛЕЙ. ДИАГРАММА ЕНЕКЕ

К числу четырехкомпонентных систем относятся также растворы тройных взаимных систем солей (рис. 104). Рассмотрим в качестве примера систему, состоящую из воды и

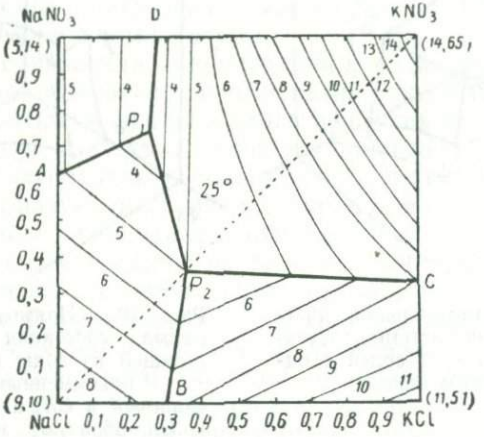


Рис. 104. Диаграмма Енеке четырехкомпонентной системы, состоящей из воды и тройной взаимной системы солей. Каждая из горизонталей объединяет насыщенные растворы, составленные из одного и того же числа молей воды, например, из 4, из 5, и т. д., и одного моля солевой системы

солей KNO_3, KCl, NaCl и $NaNO_3$, которые могут реагировать по уравнению

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Соли образуют три компонента (см. § 83), вода является четвертым.

Солевой состав выражается по методу Енеке. Содержание четвертого компонента, т. е. воды, откладывается в направлении, перпендикулярном к плоскости квадрата. Поскольку для температуры и давления не остается степеней свободы, подобные диаграммы отвечают постоянной температуре и постоянному давлению.

Поверхности начала кристаллизации того или другого составляющего вещества относятся не к температуре, как в § 83, а к количеству воды, необходимой для получения насыщенного раствора.

Таким образом, поверхности начала кристаллизации строятся по кривым, отвечающим тому или иному числу молей воды, необходимому для растворения одного моля солевой системы. Эти кривые называются *изогидрами*. Процесс кристаллизации подчиняется тем же закономерностям, что на диаграммах рис. 92, 93, 94, с той лишь разницей, что выпадение солей определяется не понижением температуры, а убылью растворителя в процессе изотермического упаривания. При перемене температуры равновесие между солями смещается, растворимость солей изменяется, и все это приводит к смещению границ между областями кристаллизации каждой из солей.

§ 92. ДИАГРАММА ЛЕВЕНГЕРЦА

Левенгерц предложил другой способ построения диаграмм, описывающих кристаллизацию растворов взаимных пар солей при изотермическом упаривании растворителя. Для выражения состава системы используется пирамидальная система координат (рис. 105). Вершина пирамиды отвечает определенному количеству растворителя, например 100 молям воды. По ребрам пирамиды откладываются от вершины числа молей каждой из четырех солей, образующих взаимные пары. Солям, не имеющим общих ионов, отвечают противоположные ребра пирамиды. Основание пирамиды представляет собой квадрат, каждый угол которого отвечает 100 молям одной из четырех солей, образующих взаимную систему, подобно рис. 92.

При таком построении каждая из сторон пирамиды является вариантом треугольных диаграмм, описывающих кристаллизацию двух солей с общим ионом из их совместных растворов в воде (рис. 85,а). Фигуративные точки, лежащие внутри пирамиды, отвечают наличию в растворе трех компонентов.

Допустим, что в 100 молях раствора, включая воду, растворено 1 моль AX, 4 моля BY и 2 моля BX. Точка, выражающая общий состав системы, получается сложением трех указанных отрезков как векторов, т. е. каждый отрезок должен быть расположен параллельно ребру, отвечающему соответствующей соли. От конца отрезка $od=2$ откладывается отрезок $dc=4$ параллельно ребру $o—BY$ и от конца c отре-

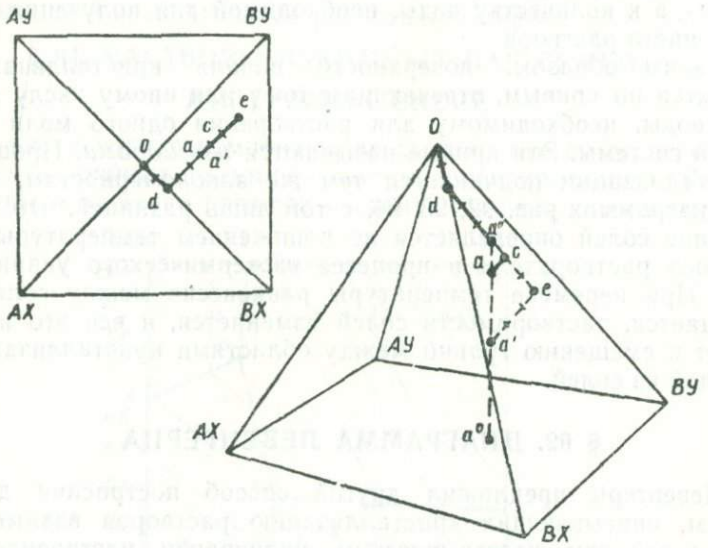


Рис. 105. Выражение состава раствора тройной взаимной системы солей в пирамидальной системе координат

зок $ca=1$ параллельно ребру $o—AX$. Точка a и является фигуративной точкой всей системы. Положение точки a не зависит от последовательности сложения векторов.

Фигуративные точки, отвечающие насыщенным растворам, образуют в одном из простейших случаев диаграмму, изображенную на рис. 106. Эта диаграмма состоит из нескольких поверхностей, расположенных внутри пирамиды и смыкающихся между собой. Каждая из поверхностей образована фигуративными точками растворов, равновесных с одной из солей, способных выделяться из системы при данной температуре. Так, например, поверхность $bpcs$ представляет составы растворов, равновесных относительно соли BY, и т. д.

При упаривании ненасыщенного раствора, отвечающего фигуративной точке t (рис. 106), фигуративная точка сначала смещается по прямой tu; в точке u начинается выделение кристаллов BY, и фигуративная точка раствора перемещается по поверхности $scpb$, проходя путь uu'. В u' начинается совместная кристаллизация AY и BY. Точка s отвечает составу тройной эвтектики AY, BY, BX.

Однако объемными диаграммами пользоваться неудобно. В связи с этим Левенгерц вводит следующее упрощение. Он

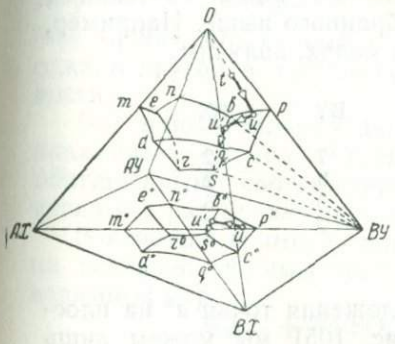


Рис. 106. Пространственная пирамидальная диаграмма состояния системы, состоящей из воды и тройной взаимной системы солей

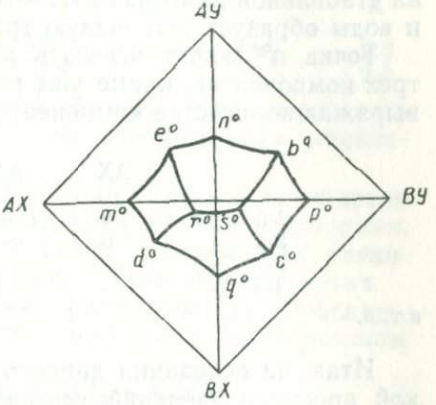


Рис. 107. Проекция пространственной пирамидальной диаграммы на ее основание

строит проекцию объемной диаграммы на ее основание. Эта проекция приведена на рис. 107.

Недостатком плоской проекции является то, что одной и той же точке на плоскости, например точке $a°$ (рис. 105), отвечает множество точек, лежащих на перпендикуляре, опущенном на точку $a°$. Поэтому точка $a°$ изображает не один, а множество различных составов системы. В самом деле, если построить, как это показано пунктиром на рис. 105, фигуративную точку раствора, содержащего на 100 молей раствора 3 моля AX, 6 молей BY и 2 моля BX, то получается точка a', лежащая ниже точки a, но дающая ту же самую проекцию $a°$.

В случае фигуративной точки a' каждой из солей AX и BY взято на 2 моля больше, чем в первом случае. Солям AX

и BY отвечают противоположные ребра пирамиды, и поэтому в проекции данные удлинения противоположно направленных векторов взаимно компенсируются, и проекции фигуративных точек a и a' накладываются одна на другую.

Следует подчеркнуть, что фигуративным точкам, лежащим внутри пирамиды, как правило, отвечают системы из трех растворенных компонентов; так как исходя из трех веществ можно получить любой солевой состав в подобных взаимных системах. Если фигуративная точка системы лежит на стабильной диагонали *AY—BX*, то система из двух солей и воды образует устойчивую трехкомпонентную систему.

Точка $a°$ может отвечать различным иным сочетаниям трех компонентов, кроме уже разобранного выше. Например, выражая количества компонентов в молях, получим

	AX	AY	BY	BX
1-й состав	4	—	7	2
2-й »	6	—	9	2
3-й »	—	3	3	5
4-й »	—	5	3	7

и т. п.

Итак, на основании данного положения точки $a°$ на плоской проекции (верхний чертеж рис. 105) мы можем лишь сказать, что число молей BY на 3 больше числа молей AX при содержании BX 2 моля, или, что число молей BX на 2 больше числа молей AY при постоянном содержании BY — 3 моля.

Если рассматривать точку $a°$ как проекцию фигуративной точки раствора, содержащего только 2 моля BX и 3 моля BY, то этот состав отвечает точке, лежащей на поверхности грани *BX—o—BY*, т. е. точка a'' диаграммы, описывающей растворы *двух* солей, содержащих одноименные ионы.

Истинный состав интересующей нас системы, например системы, отвечающей точке $a°$, может быть определен по плоской диаграмме Левенгерца лишь при условии, что известно какое-либо дополнительное условие. Этим условием может быть известное общее количество молей всех солей в растворе. Предположим, что общее число молей солей в растворе равно 10. Тогда возможны два решения (согласно рис. 105, верхний чертеж).

1. BX 2 моля, BY на 3 моля больше, чем AX; проводим расчет, не требующий пояснений, 10—2=8; 8—3=5;

5 : 2=2,5; 2,5+3=5,5 и получаем: BX 2 моля, BY 5,5 молей, AX 2,5 моля.

2. BY 3 моля, BX на 2 моля больше, чем AY. 10—3=7; 7—2=5; 5 : 2=2,5; 2,5+2=4,5. Итого: BY 3 моля, BX 4,5 моля, AY 2,5 моля.

Составы, найденные двумя путями, получаются как будто разные. Но если подсчитать число граммионов каждого типа, то видно, что ионный состав в обоих случаях одинаковый.

Ионы	B	Y	X	A
1-й расчет	2+5,5=7,5	5,5	2+2,5=4,5	2,5
2-й расчет	3+4,5=7,5	3+2,5=5,5	4,5	2,5

Это значит, что первый и второй составы могут переходить один в другой в зависимости от их относительной устойчивости.

Без дополнительных данных рис. 107 лишь качественно показывает, что соли AX, BY и BX равновесны с растворами, обогащенными соответствующей солью. Соль же AY равновесна и с растворами, где ее концентрация меньше других.

В качестве примера диаграммы растворимости Левенгерца реальной системы рассмотрим диаграмму растворимости взаимных пар

$$K_2Cl_2 + Na_2SO_4 \quad \text{и} \quad Na_2Cl_2 + K_2SO_4,$$

полученную для 0° (рис. 108). На диаграмме дан лишь контур составов насыщенных растворов и его области. Контур получен так же, как и схематический контур $m°e°n°b°p°c°q°d°$ на рис. 107. Хлористый калий и хлористый натрий рассматриваются условно как состоящие из молекул с удвоенным числом ионов. Таким приемом избегаются осложнения в расчетах из-за введения стехиометрических коэффициентов.

Внешние контуры диаграммы рис. 108 представляют собой четыре прямоугольные диаграммы растворимости двух солей с общим ионом в воде, например $Na_2Cl_2+K_2Cl_2$. Состав раствора, равновесного с обеими солями, обозначен цифрой V.

Для других пар солей аналогичные точки обозначены цифрами VI, VII, VIII. Точки, лежащие внутри контура, отвечают уже трехкомпонентным сочетаниям солей в растворах, которые находятся в равновесии с той или иной солью. Например, составы, лежащие в пределах контура VII, IV, VIII, X, XII, находятся в равновесии с кристаллами K_2SO_4 и т. д.

Границы областей отвечают составам, находящимся в равновесии с двумя солями. Так, растворы, фигуративные точки

которых лежат на линии VI—IX, находятся в равновесии с солями NaCl и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Раствор, отвечающий точке IX, может находиться в равновесии с кристаллами трех солей NaCl, KCl и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Кроме перечисленных четырех солей взаимных пар из некоторых растворов может выделяться глазерит, кристаллам которого приписывается формула $K_3Na(SO_4)_2$. Однако новейшие исследования показывают, что состав кристаллов глазерита не является строго постоянным.

При изменении температуры расположение всех линий диаграммы смещается.

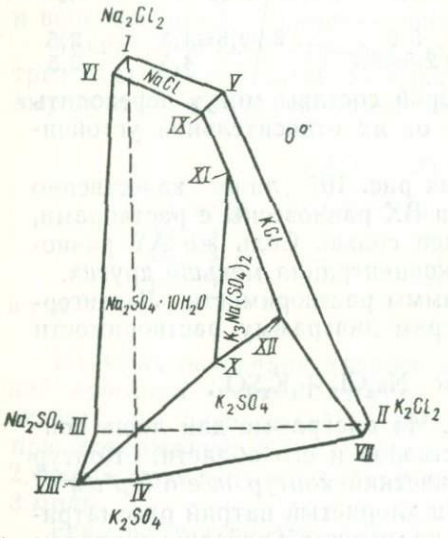


Рис. 108. Диаграмма Левенгерца растворимости взаимной системы солей NaCl — K_2SO_4 в воде при 0°

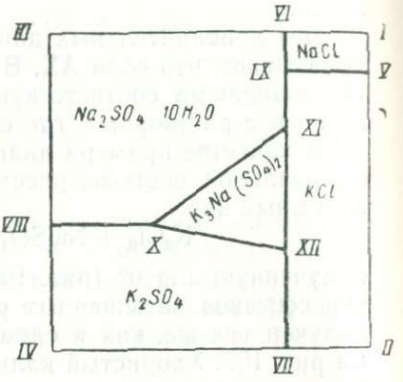


Рис. 109. Схематическая диаграмма Енеке растворимости той же системы солей, что и на рис. 108 при той же температуре

Располагая рядом диаграмм, полученных для различных температур, можно намечать режим, позволяющий выделять определенную соль из растворов, содержащих несколько солей. Например, подобным рядом диаграмм пользуются для выделения глауберовой соли из растворов сложного состава.

Схематическая диаграмма растворимости той же взаимной системы, но изображаемая по методу Енеке, дана на рис. 109. Линии и точки совместной кристаллизации двух и трех солей на обеих диаграммах помечены одинаковыми цифрами.

ГЛАВА XIV

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

§ 93. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Из предыдущего материала видно, что изучение состояния и свойств какого-либо тела (или системы тел) связано с определением соответствующих термодинамических величин. Таковыми, например, являются:

v — объем,
T — температура,
U — внутренняя энергия,
H — энтальпия,
C — теплоемкость,
Z — изобарно-изотермический потенциал и т. д.

Величины, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом, так как изменение одной величины вызывает изменение других (не обязательно всех, но в крайнем случае хотя бы одной другой величины). Математически зависимости термодинамических величин друг от друга выражаются дифференциальными уравнениями, которые выводятся из первого и второго начал термодинамики.

В качестве примера напишем несколько уравнений, которые описывают зависимость некоторых термодинамических функций от давления при постоянной температуре *.

* а) Вывод формулы (201).
Дифференциал изобарно-изотермического потенциала равен

$$dZ = -S\,dT + v\,dp.$$

Изменение энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (201)$$

Изменение энтальпии

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \qquad (202)$$

Согласно свойству полного дифференциала, частные производные от S по p и от v по T равны друг другу. Отсюда

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

б) Вывод формулы (202).

Дифференциал энтальпии равен $dH = TdS + vdp$; дифференцируя по p при постоянной T, получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + v;$$

принимая во внимание формулу (201), получаем уравнение (202).

в) Вывод формулы (203).

Полагая в формуле $dZ = -SdT + vdp$ температуру постоянной, $T = \text{const}$, получаем соотношение $dZ_T = vdp$, которое равнозначно (203).

г) Вывод формулы (204).

Так как $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, то $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ выражается, как $\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T$; но порядок дифференцирования безразличен; поэтому

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p.$$

Тогда при дифференцировании уравнения (202) получается

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p = \frac{\partial}{\partial T}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_p =$$

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

д) Вывод формулы (205).

Дифференциал внутренней энергии равен

$$dU = T\,dS - p\,dv.$$

Дифференцируя по p при постоянной T

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$ и подставляя формулу (201), получаем уравнение (205).

Изменение изобарно-изотермического потенциала

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v. \tag{203}$$

Изменение теплоемкости при постоянном давлении

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \tag{204}$$

Изменение внутренней энергии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{205}$$

В правой части уравнений (201) — (205) стоят частные производные объема по давлению и температуре. Таким образом, для решения этих уравнений необходимо располагать зависимостью между давлением, объемом и температурой, иначе говоря — иметь данные по совокупности переменных p—v—T.

Функциональная зависимость между давлением, объемом и температурой

$$f(p, v, T) = 0 \tag{206}$$

называется *уравнением состояния.*

Знание уравнения состояния чрезвычайно важно, так как по уравнениям термодинамики конкретные вычисления возможны только тогда, когда вид функции f известен.

Но уравнение состояния нельзя вывести на основании первого и второго начала термодинамики. Поэтому вид уравнения состояния определяется на основании опыта. Задачей же термодинамики является использование уравнения состояния в сочетании с общими уравнениями для расчетов свойств реальных систем.

Прежде чем рассматривать уравнения состояния, необходимо подчеркнуть следующее. Для решения термодинамических уравнений в конкретной форме не обязательно нужно знать и м е н н о уравнение состояния. Для этого можно использовать знание взаимозависимости других переменных (а не совокупности переменных $p - v - T$), например:

а) изобарно-изотермический потенциал — давление — температура

$$f(Z, p, T) = 0,$$

б) внутренняя энергия — объем — энтропия

$$f(U, v, S) = 0$$

и т. д.

Но одним каким-нибудь уравнением, выражающим функциональную связь определенной совокупности переменных, располагать необходимо.

Все приведенные выше уравнения (201) — (205) можно написать так, что в правой части их будут находиться величины из совокупности переменных (Z, p, T), или (U, S, v), или какой-либо еще.

Так, например, уравнению (201), использовав (203), можно придать вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T\right]_p \qquad \begin{matrix}\text{совокупность переменных} \\ Z - p - T.\end{matrix}$$

Обычно применяют совокупность переменных $p - v - T$, так как она имеет то практическое преимущество, что ее параметры можно непосредственно получить из опыта. Другими словами, при термодинамических расчетах чаще всего используются уравнения состояния.

В настоящее время известно около двухсот уравнений состояния газов и жидкостей, основанных как на теоретических представлениях, так и на опытных данных. Мы рассмотрим некоторые из них в порядке возрастающей сложности.

а) Уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT. \qquad (207)$$

Оно выводится на основании предположения, что между молекулами нет взаимодействия, а сами молекулы являются материальными точками.

Рассмотрим некоторые из термодинамических уравнений (201) — (205), используя зависимости, вытекающие из уравнения (207). Рассмотрим уравнение (202)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Решаем уравнение (207) относительно v

$$v = \frac{RT}{p}$$

и дифференцируем его по температуре, сохраняя давление постоянным

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

Подставим это выражение в уравнение (202)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\frac{R}{p},$$

два члена в правой части согласно уравнению (207) равны друг другу. Поэтому окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Таким образом, энтальпия идеального газа при постоянной температуре не изменяется при изменении давления. Опыты, проведенные с реальными газами, показывают, что такое заключение не соответствует действительности — энтальпия зависит от давления.

Рассмотрим уравнение (201)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Используя найденное выше равенство

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p}.$$

Таким образом, энтропия идеального газа при постоянной температуре уменьшается (знак минус) с увеличением давления обратно пропорционально последнему. Опыты с реальными газами показывают, что энтропия уменьшается с увеличением давления, но не по закону обратной пропорциональности.

Рассмотрим уравнение (205)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Находим согласно (207) частные производные

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}.$$

Подставляем эти выражения в (205)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\frac{R}{p} - p\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = 0.$$

Таким образом, получается, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления. Такое заключение в применении к реальным газам является ошибочным. Применимость уравнения $pv = RT$ зависит от природы газа; так, для одних веществ оно применимо до давлений порядка нескольких атмосфер, для других же (углеводороды) оно неверно и при давлении в 1 *атм* (при комнатной температуре). Примеры отклонения от состояния идеального газа показаны на графике (рис. 110), построенном в координатах $\frac{pv}{RT} - p$ при постоянной температуре.

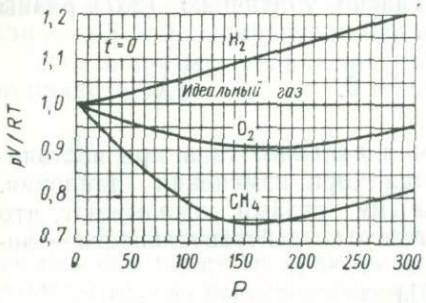


Рис. 110. Зависимость величины $\frac{pv}{RT} = z$ от давления при $T = \text{const}$ для разных газов

Величина $\frac{pv}{RT}$ обозначается буквой z и называется коэффициентом сжимаемости. Коэффициент сжимаемости есть безразмерная величина, показывающая степень отклонения данного газа от идеального состояния. Следует заметить, что *название* — коэффициент сжимаемости — выбрано крайне неудачно, ибо это приводит к путанице с настоящим термодинамическим коэффициентом сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Для идеального газа $z = 1$ при любом давлении.

В случае реальных газов, свойства которых зависят от межмолекулярного взаимодействия и от величины самих молекул, наблюдается резко индивидуальный ход функции $z = \frac{pv}{RT}$ в зависимости от p.

Из графика на рис. 110 видно, что при данной температуре z *водорода монотонно растет* с увеличением p, а z кислорода и метана при определенном давлении проходит через минимум.

Несовершенство уравнения $pv = RT$ привело к изысканию других, более точных уравнений состояния.

б) Одним из таких уравнений является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT. \qquad (208)$$

Это уравнение имеет кроме универсальной газовой постоянной две константы, характерные для каждого вещества; оно предусматривает образование двухфазной системы, наличие критической точки и т. д.

Уравнение (208) довольно правильно изображает поведение веществ лишь до давлений в 150—200 *атм* и в области температур, при которых испытуемые газы не переходят в конденсированное состояние. Пригодность уравнения Ван-дер-Ваальса зависит также от строения веществ: в случае сильно полярных газов оно применимо при более низких давлениях, чем в случае газов неполярных. Решение термодинамических уравнений с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса производится по той же схеме, как и в случае уравнения идеального газа: уравнение (208) решается относительно требуемой переменной, затем берется частная производная от этой переменной по другой переменной, и полученное выражение подставляется в термодинамическое уравнение.

Мы не будем приводить подробных решений, так как это уже сделано выше для уравнений (207) и ход решения тот же. Выражения получаются более сложные, они применимы в том же диапазоне температур и давлений, что и уравнение Ван-дер-Ваальса.

в) Более сложным и более точным является уравнение Бертело

$$\left(p + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = RT. \qquad (209)$$

В этом уравнении по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса введена в первой скобке величина $\frac{a'}{T}$ вместо a. Границы применимости этого уравнения в отношении давления и температуры несколько больше, чем в случае уравнения Ван-дер-Ваальса.

Решение термодинамических уравнений с помощью уравнения (209) производится по рассмотренной выше схеме. Выражения получаются, конечно, еще более громоздкими.

г) Одним из самых употребляемых и точных уравнений состояния является уравнение Битти — Бриджмена

$$pv^2 = RT\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right). \quad (210)$$

Оно сложнее по форме, чем все предыдущие, и содержит шесть констант. Поэтому решение термодинамических уравнений с его помощью представляет бóльшие математические трудности, чем для всех указанных выше уравнений (207), (208), (209), а окончательные выражения имеют довольно сложный вид. Несмотря на это, уравнение (210) широко применяется, так как оно правильно описывает состояние вещества до давлений 800 *атм* и даже выше. Константы уравнения Битти—Бриджмена вычислены с хорошей степенью точности для многих веществ. Однако при давлениях, превышающих 1000 *атм*, и это уравнение становится непригодным.

В качестве иллюстрации приведем значения $\frac{pv}{RT}$, вычисленные на основании уравнений (207) — (210) для азота при давлении 1000 *атм* и при температуре 0° С.

Уравнение	(207)	(208)	(209)	(210)
$\frac{pv}{RT}$	1,000	2,442	1,650	2,010

Опытное значение $\frac{pv}{RT}$ для азота при указанных выше условиях—2,068.

Таким образом, лишь уравнение (210) с хорошей точностью представляет данные опыта. Интересно отметить, что уравнения (208) и (209) дают примерно одинаковые отклонения от истинного значения, но в разные стороны: одно с «недостатком», а другое с «избытком». Вообще для каждого вещества существуют свои собственные интервалы значений p и T, внутри которых можно пользоваться теми или другими уравнениями состояния. Это, конечно, неудобно, так как нужно заранее знать интервалы p и T и величину ошибки, возникающей при пользовании определенным уравнением.

Следует отметить, что имеются уравнения состояния весьма точные, но имеющие чисто теоретический интерес, так как обилие входящих в них констант (несколько десятков) делает их совершенно непригодными для практических расчетов как с физической стороны, так и с математической.

Поэтому решение термодинамических соотношений с помощью уравнений состояния становится иногда весьма за-

труднительным ввиду сложности расчета и громоздкости получаемых выражений.

Невозможность применения уравнений состояния проистекает иногда не только от условий состояния изучаемой системы (например, очень высокие давления), но и от принципиальной неосуществимости проведения тех или иных математических преобразований при данной сложной форме уравнения состояния.

§ 94. ЛЕТУЧЕСТЬ

Более простым методом, нежели путь использования разнообразных уравнений состояния, оказывается так называемый метод летучести, который в настоящее время широко применяется для расчета термодинамических соотношений. Данный метод заключается в том, что сохраняется та простая форма термодинамических соотношений, которая получается при исследовании идеальных систем. Но при этом для приведения расчетов в согласие с опытными данными давление заменяется новой функцией, называемой летучестью и обозначаемой буквой f.

Вычислим изменение изобарно-изотермического потенциала некоторой системы при изменении давления от p_1 до p_2 при $T = \text{const}$.

Дифференциальное термодинамическое уравнение, определяющее зависимость Z от p, имеет вид

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = v \quad \text{или} \quad dZ_T = v\,dp. \tag{211}$$

Решение его при заданных условиях дает

$$\Delta Z_{1-2} = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \tag{211a}$$

Для окончательного решения нужно знать зависимость объема от давления.

Если система является идеальным газом, то задача в соответствии с уравнением (207) решается просто:

$$\Delta Z_{1-2} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p}\,dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{212}$$

В общем случае расчет тем труднее, чем шире диапазон температур и давлений и, следовательно, чем сложнее уравнение состояния.

Положим, что уравнение (212) справедливо для любого реального газа, если давление заменить летучестью f. Тогда

$$\Delta Z_{1-2} = RT \ln \frac{f_2}{f_1}. \qquad (212а)$$

Таким образом, замена p на f — формальный метод, где все трудности, связанные с отклонением газов от состояния идеального газа, переносятся на вычисление летучести.

$$dZ = RTd \ln p \text{ — идеальный газ,} \qquad (213)$$

$$dZ = RTd \ln f \text{ — реальный газ.} \qquad (214)$$

Летучесть можно определить, как исправленное давление, как то давление, которое должен был бы иметь реальный газ, если бы его свойства можно было отобразить с помощью уравнения состояния идеального газа. Другими словами, при расчете ΔZ реального газа следует подставить в формулу (212) вместо действительных значений давления такие величины, чтобы решение данного уравнения совпадало с ΔZ, полученным из опыта.

Понятно, что разность между летучестью и давлением стремится к нулю по мере приближения состояния реального газа к идеальному состоянию, т. е. при бесконечно малом давлении.

Тогда

$$\lim \left(\frac{f}{p}\right)_{p \to 0} = 1. \qquad (215)$$

Отсюда ясно, что размерность летучести совпадает с размерностью давления.

Для характеристики отклонения свойств реального газа от идеального вводят отношение летучести к давлению и называют это отношение коэффициентом летучести (иногда коэффициентом активности)

$$\gamma = \frac{f}{p}. \qquad (216)$$

Из предыдущего уравнения видно, что для идеальных систем $\gamma = 1$.

Для того чтобы определять летучести конденсированных тел, следует принять во внимание, что в состоянии равновесия в гетерогенной системе вещество имеет одинаковые изобарно-изотермические потенциалы во всех сосуществующих фазах.

Таким образом, в соответствии с уравнением (214) летучесть одного и того же вещества в различных фазах при равновесии оказывается одинаковой.

Поэтому летучесть жидкости (или твердого тела) равна летучести ее насыщенного пара. Отсюда летучесть жидкости (и твердого тела) можно вычислить на основании данных относительно насыщенного пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой.

МЕТОД РАСЧЕТА ЛЕТУЧЕСТИ

Для расчета летучести применяются различные методы, как графические, так и аналитические.

Мы рассмотрим только один из графических методов. По этому методу строится при постоянной температуре график в координатах $p - v$ (рис. 111). На этот график наносят две изотермы: одну для идеального газа по уравнению $pv = RT$ (пунктирная линия), другую для реального по экспериментальным данным зависимости $p—v—T$ (сплошная линия).

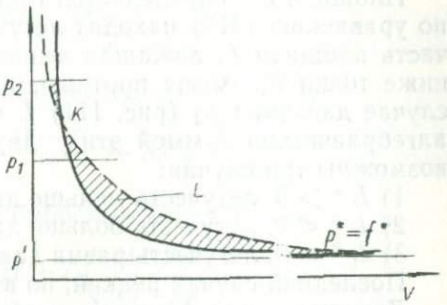


Рис. 111. К определению летучести графическим методом

Найдем летучесть газа при давлении p_1. Проведем на графике две прямые, параллельные оси абсцисс с ординатами p_1 и p', где p' — некоторое весьма малое давление.

Заштрихованную площадь, лежащую между двумя изотермами и ограниченную прямыми с ординатами p_1 и p', обозначим через L. Тогда

$$\int_{p'}^{p_1} v_{\text{ид}} dp = \int_{p'}^{p_1} v dp + L. \qquad (217)$$

Согласно (211а), (212), (212а) получаем

$$RT \ln \frac{p_1}{p'} = RT \ln \frac{f_1}{f'} + L. \qquad (217а)$$

Будем теперь уменьшать p' до очень малого давления (следовательно, объем системы станет весьма большим). Все величины в условиях $p \to 0$ обозначаются добавлением звездочки к основному символу.

Таким образом

$$p' \to p^*.$$

Но при очень малых давлениях для всех веществ летучесть согласно (215) становится равной давлению.

$$p^* = f^*.$$

Тогда

$$RT \ln \frac{p_1}{p^*} = RT \ln \frac{f_1}{f^*} + L^*,$$

откуда

$$RT \ln f_1 = RT \ln p_1 - L^*. \qquad (218)$$

Площадь L^* определяется графически. Зная величину L^*, по уравнению (218) находят летучесть. Следует заметить, что часть площади L, лежащая выше точки $к$, и часть, лежащая ниже точки $к$, имеют противоположные знаки. Например, в случае давления p_2 (рис. 111) L в уравнении (218) является алгебраической суммой этих двух частей. В связи с этим возможны три случая:

1) $L^* > 0$, летучесть меньше давления;
2) $L^* < 0$, летучесть больше давления;
3) $L^* = 0$, летучесть равна давлению.

Последний случай редкий, но возможный.

Летучесть, как функция, отображающая индивидуальные свойства веществ, принимает различные значения в зависимости от химического строения вещества, температуры и давления.

Выведем уравнения, определяющие зависимость летучести от давления и температуры.

а) Зависимость от давления при постоянной температуре.

Напишем вновь уравнения (211) и (214)

$$dZ = vdp,$$

$$dZ = RTd \ln f, \qquad \text{из них получаем}$$

$vdp = RTd\ln f$ и, преобразуя окончательно, выводим искомое соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT}. \qquad (219)$$

б) Зависимость от температуры при постоянном давлении.

Напишем уравнение (212а) для того случая, когда одно из состояний является состоянием при бесконечно малом давлении.

$$Z^* - Z = RT \ln \frac{f^*}{f}; \qquad (212а^*)$$

продифференцируем это уравнение по температуре при постоянном давлении.

$$\left[\frac{\partial (Z^* - Z)}{\partial T}\right]_p = R \ln \frac{f^*}{f} - RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p,$$

так как по определению для бесконечно малого давления $f^* = p^*$, и, следовательно, при любых температурах f^* сохраняет постоянное значение независимо от температуры, практически равное нулю. Но из (212а *) следует

$$R \ln \frac{f^*}{f} = \frac{Z^* - Z}{T}.$$

Подставим это выражение в предыдущее уравнение:

$$\left[\frac{\partial (Z^* - Z)}{\partial T}\right]_p = \frac{Z^* - Z}{T} - RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p.$$

Теперь напишем уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta Z = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_p$$

и преобразуем его следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta Z}{T} - \frac{\Delta H}{T}.$$

Это уравнение принимает вид

$$\left[\frac{\partial (Z^* - Z)}{\partial T}\right]_p = \frac{Z^* - Z}{T} - \frac{H^* - H}{T},$$

если давление, под которым находится система, изменяется от конечного до бесконечно малого.

В связи с этим выведенное нами уравнение для летучести запишется, как

$$\frac{H^* - H}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p,$$

и окончательно

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{H^* - H}{RT^2}. \qquad (220)$$

Величина $H^* - H$ равна изменению энтальпии вещества при его изотермическом расширении от данного давления до бесконечно малого, иначе говоря, соответствует тепловому эффекту рассеяния вещества в вакуум.

Таблица 6

Значения летучестей углекислого газа и водорода

p, *атм*	CO_2, $t°=60°$	H_2, $t°=-75°$
25	23,2	25,4
100	70,4	107,3
300	112,0	380,0

В табл. 6 приведено несколько численных значений летучести для разных веществ, температур и давлений.

Из таблицы видно, что в случае углекислого газа при 60° летучесть уже при $p = 100$ *атм* сильно отличается от давления. С ростом давления разница становится все более резкой.

Для водорода при температуре — 75° значение летучести при давлении $p = 100$ *атм* еще очень мало отличается от значения давления. Это различие естественно связано с природой вещества.

Приведем значения летучести для двух веществ, аммиака и окиси углерода, находящихся при одинаковой температуре — 0° *C* и при близких давлениях

$$NH_3 \quad p = 1000 \text{ атм} \qquad f = 204,$$

$$CO \quad p = 1200 \text{ атм} \qquad f = 2663.$$

Сравнение этих величин показывает, что для CO при указанных условиях летучесть более чем в два раза превышает давление, а для NH_3 летучесть почти в пять раз меньше давления.

При очень высоких давлениях летучесть становится совершенно несравнимой с p. Так, для азота при температуре —75° *C* и давлении 6000 *атм* летучесть оказывается равной примерно 2 000 000.

Рассмотрение этих примеров показывает, какие большие

ошибки возникают в термодинамических расчетах, если пренебрегать отклонениями свойств веществ от их значений в идеальном состоянии.

§ 95. РАСЧЕТ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Как показано выше, в области очень высоких давлений ни одно уравнение состояния не может считаться строгим. Поэтому для нахождения свойств веществ в широком диапазоне p и T используется метод опытного нахождения некоторых свойств, по которым можно вычислить остальные с помощью соответствующих уравнений. Этот путь бывает подчас очень трудоемким, так как требует проведения эксперимента, постановка которого иногда (например, в области одновременного действия высоких температур и высоких давлений) становится чрезвычайно сложной. Однако во многих случаях такой путь является единственно возможным для достижения поставленной цели. Ясно, что при подобной трудоемкости эксперимента существенно получить все требуемые результаты с помощью наименьшего количества экспериментальных данных.

Ниже будет кратко изложена схема определения термодинамических величин на основании данных, полученных из опыта.

Наиболее часто изучается в широких пределах давлений и температур сжимаемость вещества, т. е. для последующего нахождения термодинамических функций определяются опытным путем значения параметров $p - v - T$. Выше уже говорилось, что измерение этих параметров проще, чем измерение других.

Выше были написаны уравнения (201) — (205) для некоторых термодинамических функций, причем так, что в правых частях этих уравнений находятся переменные только от совокупности $p - v - T$.

Очевидно, что, решая правые части уравнений при использовании значений $p - v - T$, полученных из опыта, мы определим искомые функции.

Расчет можно вести либо графическим, либо аналитическим (численным) путем. Поскольку здесь излагается лишь принципиальная основа таких расчетов, то полностью опускаются описания очень важных элементов подобной работы. К ним относятся: оценка точности полученных экспериментальных результатов и критерий их пригодности для дальней-

ших расчетов; сглаживание экспериментальных данных; выбор метода расчета; практические приемы графического и численного дифференцирования и интегрирования. По всем этим вопросам имеется обширная литература, знакомство с которой обязательно для каждого, определяющего термодинамические величины на основании опытных данных.

Для нахождения какой-либо частной производной графическим путем нужно экспериментальные данные представить в виде соответствующего графика и затем графически дифференцировать полученные кривые.

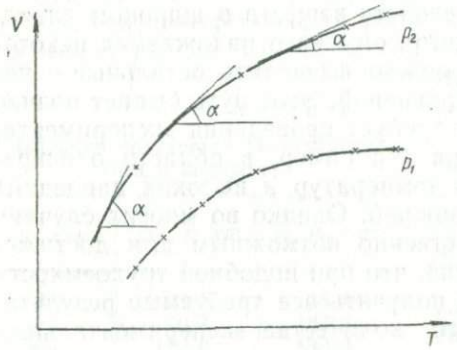


Рис. 112. К нахождению частной производной $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ графическим методом

Разберем схематически в качестве примера способ нахождения частной производной $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$. Для этого:

а) Наносим на график в координатах v—T точки, соответствующие экспериментально определенным значениям объемов при соответствующих температурах.

б) Каждое семейство таких точек, описывающее изменение объема с температурой при определенном постоянном давлении, соединяем кривой линией. (На приведенном графике (рис. 112), чтобы не загромождать его, нанесены кривые, соответствующие только двум давлениям.)

в) Находим производные $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ посредством построения касательных к кривым в определенных точках. Тангенсы углов наклона касательных к оси абсцисс дадут искомые частные производные.

Для расчета той же производной численным способом нужно каждое семейство точек описать эмпирическим уравнением, которое может быть подобрано многими методами (см. литературу). Затем такое уравнение дифференцируется по температуре, и таким образом получаются значения

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Другие частные производные находятся аналогичными способами. Так, например, для расчета $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ строится на основании данных опыта график в координатах $v - p$, на котором проводятся изотермы (графический метод), или составляются эмпирические уравнения, описывающие зависимость объема от давления при постоянной температуре $v=f(p)$ при $T = \text{const}$ (численный метод).

После определения частных производных приступают к вычислению искомой термодинамической функции.

В качестве примера разберем схему определения энтальпии при различных давлениях. Точное термодинамическое дифференциальное уравнение для данного случая имеет вид

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Разность между энтальпиями системы при давлении p_1 и давлении $p = 1$ выражается уравнением

$$H_{p_1,T} - H_{p=1,T} = \int_1^{p_1}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dp.$$

Интеграл в правой части уравнения можно разложить на два интеграла:

$$H_{p_1,T} - H_{p=1,T} = \int_1^{p_1} v\,dp - T\int_1^{p_1}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp.$$

Используя графический метод, строим два графика: один в координатах $v - p$, другой в координатах $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p$ (рис. 113 и рис. 114). Данные для построения первого графика берутся из опыта, данные для построения второго графика — на основании предыдущего расчета $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$.

Проведя кривую через точки по найденным значениям $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ в зависимости от p и по данным v в зависимости от p, определяем площади, заключенные между осью абсцисс, кривой и ординатами, отвечающими $p = 1$ и $p = p_1$, которые и равны искомым интегралам. Если используется численный метод, то интегрируются соответствующие эмпирические

уравнения, представляющие зависимость $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ от p и v от p. Составление этих уравнений производится способами, изложенными в литературе по численному анализу.

Аналогичными методами производится расчет и при использовании других параметров.

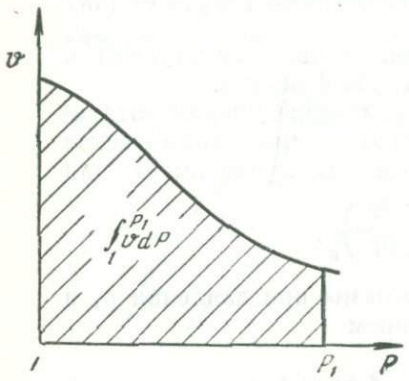


Рис. 113. К определению интеграла $\int v dp$ графическим методом

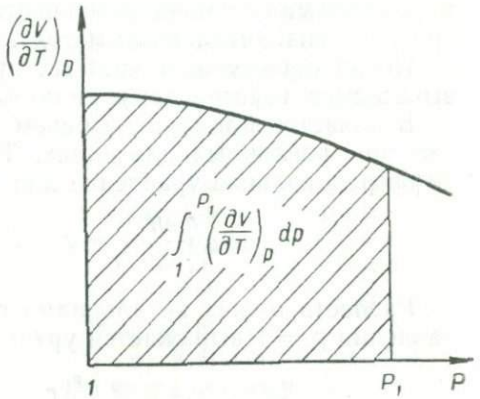


Рис. 114. К определению интеграла $\int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p dp$ графическим методом

Так, например, если на опыте определены параметры совокупности $C_p - p - T$, то изменение энтальпии можно определить на основании уравнения

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p,$$

тогда

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT.$$

Следовательно, нужно на основании опытных данных построить график в координатах $C_p - T$ и произвести соответствующее интегрирование, как указано выше. При использовании численного метода составляется уравнение $C_p = f(T)$, которое затем интегрируется.

Следует отметить, что расчет свойств системы по данным $C_p - p - T$ в общем случае проще и надежнее, чем по данным $p - v - T$. Зато на опыте гораздо легче получить в ши-

роком диапазоне давлений и температур значения сжимаемости $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ и термического расширения $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ вещества, чем значения теплоемкости.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ (ЗАДАЧА)

Пусть имеется один грамм меди, температура которого 0° С. Этот кусок меди сжимается до давления 10 000 *кг/см*^{2}. Рассмотрим происходящее при этом изменение некоторых термодинамических параметров.

1. Пусть процесс изотермический: $T = \text{const}$.

Сколько теплоты выделится при сжатии?

Решение: изменение теплового эффекта сжатия при изменении давления при $T = \text{const}$ выражается, как $\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T$, тогда общее количество теплоты при вышеуказанных условиях

$$Q = -\int_0^{10^4} \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T dp.$$

Знак минус перед интегралом показывает, что теплота выделяется из тела; в качестве нижнего предела интеграла выбирается нуль вместо единицы, так как ошибка при такой замене пренебрежимо мала.

Выразим $\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T$ через переменные $p - v - T$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{T\partial S}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T;$$

согласно уравнению (201) получается

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \text{ Тогда } Q = T\int_0^{10^4} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp,$$

под знаком интеграла стоит $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, т. е. термическое расширение вещества. Поскольку наша система представляет собой весьма плотное твердое тело — поликристаллическую медь, то можно с весьма малой ошибкой положить, что эта величи-

на не изменяется в диапазоне давлений от 1 *кг/см²* до 10 000 *кг/см²*. Тогда

$$Q = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \int_0^{10^4} dp = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^4.$$

Так как p выражается в *кг/см²*, то Q выразится в *кг · см*. Коэффициент перехода от *кг · см* к калориям равен 0,02344.

Для меди термическое расширение одного кубического сантиметра равно $45 \cdot 10^{-6}$ *см³/град*. Так как система представляет собой 1 *г* меди, то величину термического расширения следует разделить на число, равное *плотности меди* — 8,8. Подставляя все числа, окончательно получаем

$$Q = \frac{273 \cdot 45 \cdot 10^{-6} \cdot 10^4 \cdot 0{,}02344}{8{,}8} = 0{,}327 \text{ кал}.$$

2. Процесс изотермический; $T = \text{const}$. Чему равна работа сжатия? Зависимость работы от давления при $T = \text{const}$ имеет вид $\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T$, тогда вся работа выразится, как

$$A = -\int_0^{10^4} \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T dp,$$

здесь минус означает, что работа совершается над системой. Замена единицы на нуль у интеграла производится так же, как и при вычислении Q.

Выразим $\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T$ через другие переменные

$$\delta A = TdS - dU,$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T.$$

Используя формулы (201) и (205), получаем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

тогда

$$A = -\int_0^{10^4} p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp.$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ представляет собой изотермическую сжимаемость вещества.

На основании экспериментальных данных можно принять величину сжимаемости меди в диапазоне давлений от 1 *кг/см*^{2} до 10^4 *кг/см*^{2} постоянной. Ошибка, сделанная при таком допущении, будет сравнительно мала.

Поэтому

$$A = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \int_0^{10^4} p dp = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{10^8}{2}.$$

Изотермическая сжимаемость одного кубического сантиметра меди равна $-75 \cdot 10^{-8} \frac{см^5}{кг}$.

Система представляет собой 1 *г* меди, поэтому, выражая работу в *кал*, получим

$$A = \frac{75 \cdot 10^{-8} \cdot 10^8 \cdot 0{,}02344}{8{,}8 \cdot 2} = 0{,}0998 \text{ кал}.$$

Разделим величину работы сжатия на количество выделившейся теплоты

$$\frac{A}{Q} = \frac{0{,}0998}{0{,}327} = 0{,}305.$$

Оказывается, что значение энергии, соответствующее затраченной механической работе сжатия, представляет 0,305 от всей выделившейся энергии. Иначе говоря, из системы выделяется энергии в три с лишним раза больше, чем подводится к ней.

Из уравнения первого начала термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A$$

видно, что избыточное выделение теплоты происходит за счет уменьшения внутренней энергии тела. Таким образом, уменьшение внутренней энергии 1 *г* меди составляет

$$0{,}327 - 0{,}0998 = 0{,}2272 \text{ кал}.$$

3. Процесс адиабатический, $S = \text{const}$.

На сколько градусов повысится температура системы?

Зависимость температуры от давления при $S = \text{const}$ описывается выражением $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$, откуда изменение температуры

составляет

$$\Delta T = \int_0^{10^4} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp.$$

Выразим $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ через другие величины.

Из формулы $dH = TdS + v \cdot dp$ получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p, \quad \text{но} \quad dS = \frac{\delta Q}{T},$$

тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = T\left(\frac{\partial v}{\partial Q}\right)_p, \text{ но при } p = \text{const}$$

$$dQ = C_p dT,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \text{ тогда}$$

$$\Delta T = \int_0^{10^4} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp.$$

Примем, что C_p и $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ не зависят от давления по причинам, изложенным выше.

Тогда

$$\Delta T = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \int_0^{10^4} dp = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot 10^4.$$

Для меди $C_p = 0{,}1$ *кал/град*, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p$ — см. 1-й пример.

Подставив значения всех величин и соответствующие коэффициенты, получим

$$\Delta T = \frac{273 \cdot 45 \cdot 10^{-6} \cdot 10^4 \cdot 0{,}02344}{0{,}1 \cdot 8{,}8} = 3{,}27°.$$

Такое небольшое увеличение температуры обусловлено тем, что медь очень слабо сжимаема, и работа сжатия поэтому мала ($A = 0{,}0998$ *кал*).

Для сильно сжимаемых систем, например газов, работа сжатия значительна, и повышение температуры оказывается бóльшим.

Так, измерения температуры при адиабатическом сжатии азота и аргона дали следующие значения (начальная температура комнатная)

$$N_2 \quad p_{\text{сжатия}} = 9000 \ кг/см^2 \quad T \approx 2800^\circ \text{ K},$$

$$Ar \quad p_{\text{сжатия}} = 5500 \ кг/см^2 \quad T \approx 9000^\circ \text{ K}.$$

§ 96. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ И ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Если кривая фазового равновесия в плоскости $p — T$ оканчивается в некоторой точке, то такая точка называется критической (рис. 115). Температура и давление, соответствующие ей, называются критическими. Объем определенного количества вещества (чаще всего моля вещества) при $T_{кр}$ и $p_{кр}$ называется критическим объемом — $v_{кр}$.

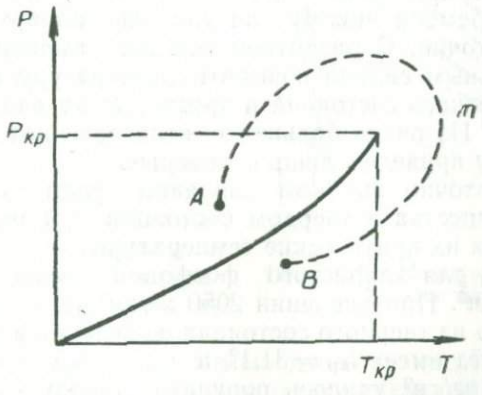


Рис. 115. Кривая фазового равновесия при наличии критической точки

В критической точке исчезает различие между двумя фазами и все термодинамические свойства их становятся одинаковыми.

Очевидно, что при наличии критической точки можно осуществить непрерывный переход между двумя состояниями

вещества. Для этого надо изменять состояния тела по такому пути, который бы не пересекал кривую фазового равновесия; например по кривой *AmB*.

Поэтому существование критической точки возможно только у таких фаз, между которыми допустим непрерывный переход. Такими фазами, по-видимому, могут быть лишь газ и жидкость, так как они отличаются друг от друга большей или меньшей степенью взаимодействия между молекулами.

Поэтому наличие критической точки в случае, когда одной из двух фаз является твердое кристаллическое тело — весьма сомнительно. Очень трудно, хотя и возможно представить себе, что правильное расположение атомов в кристаллической решетке может непрерывным путем измениться в хаотическую структуру (фазовые переходы твердое тело — жидкость и твердое тело — газ) или же в упорядоченную, но иную структуру (полиморфный фазовый переход твердое тело — твердое тело).

Для выяснения этого вопроса было сделано при высоких давлениях очень много работ как сторонниками, так и противниками того мнения, что существует критическая точка при фазовом равновесии, когда одна из существующих фаз — твердый кристалл.

До сего времени никому не удалось обнаружить такой критической точки. С развитием техники высоких давлений стало возможным сильно повысить температуру перехода из одного агрегатного состояния в другое, когда одна из фаз — твердое тело. Из очень большого числа опытных данных по этому вопросу приведем лишь некоторые.

При достаточно высоком давлении удалось наблюдать некоторые вещества в твердом состоянии при температурах, превышающих их критические температуры.

Например, для хлористого фосфония имеем $t_{кр} = 50°$ и $p_{кр} = 75$ *кг/см*^{2}. При давлении 2050 *кг/см*^{2} температура перехода его в пар из твердого состояния оказывается равной 102°.

Углекислота имеет $t_{кр} = 31{,}1°$ и $p_{кр} = 74$ *кг/см*^{2}. При давлении 12 000 *кг/см*^{2} удалось получить твердую углекислоту при $t = 93°$.

В настоящее время почти общепринято мнение, что любой газ может быть сконденсирован непосредственно в кристаллическую фазу при любой температуре, если приложено достаточно высокое давление. Эта точка зрения является выводом из утверждения, что критическая точка невозможна, если одна из фаз представляет собой твердое кристаллическое тело.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВАНИИ ЗАКОНА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

С помощью критических параметров любое уравнение состояния с тремя константами может быть выражено в виде так называемого приведенного уравнения состояния, в котором вместо температуры давления и объема вводятся их отношения соответственно к $T_{кр}$, $p_{кр}$, $v_{кр}$.

Выведем приведенное уравнение состояния на основании уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT. \qquad (208)$$

Изотермы, соответствующие этому уравнению, изображены на графике (рис. 116). Как известно, каждой температуре отвечает определенное давление насыщенного пара, а следовательно, и определенный мольный объем этого пара.

Проведем изобары — прямые линии, параллельные оси абсцисс. Давления p_1 и p_2 — являются давлениями насыщенного пара при температурах соответственно T_1 и T_2. Из графика видно, что для $T<T_{кр}$ каждому давлению соответствуют три значения объема: v_1 — мольный объем жидкости, v_3 — мольный объем пара, v_2 — мольный объем в состоянии, физически нереализуемом, так как точка v_2 лежит на участке кривой, изображающем неосуществимые условия, при которых увеличение объема должно сопровождаться увеличением давления. Заштрихованная часть площади на рис. 116 охватывает область метастабильных и неустойчивых состояний системы.

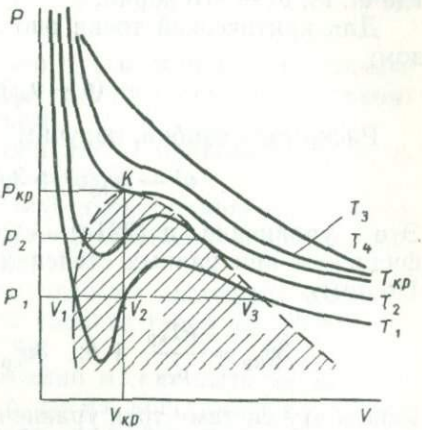


Рис. 116. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса — кубическое относительно объема; раскрывая скобки и группируя члены по убывающим степеням v, получим

$$v^3-\left(\frac{RT}{p}+b\right)v^2+\frac{a}{p}v-\frac{ab}{p}=0. \qquad (221)$$

Оно должно иметь три корня, которые соответствуют v_1, v_2, v_3.

При $T > T_{кр}$ — остается только один вещественный корень, остальные два мнимые и лишены физического смысла.

При $T_{кр}$ и $P_{кр}$ все три корня становятся равными друг другу

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_{кр}.$$

В этом случае уравнение (221) запишется так:

$$v^3 - \left(\frac{RT_{кр}}{p_{кр}} + b\right)v^2 + \frac{a}{p_{кр}}v - \frac{ab}{p_{кр}} = 0. \qquad (221а)$$

В общем виде кубическое уравнение может быть представлено в виде произведения трех множителей

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0,$$

где v_1, v_2, v_3 — его корни.

Для критической точки оно запишется следующим образом:

$$(v - v_{кр})^3 = 0.$$

Раскрывая скобки, получим

$$v^3 - 3v_{кр}v^2 + 3v_{кр}^2 v - v_{кр}^3 = 0.$$

Это уравнение и (221а) — тождественны, поэтому коэффициенты при равных степенях v должны быть одинаковы. Поэтому

$$3v_{кр} = \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} + b; \quad 3v_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}}; \quad v_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}}.$$

Решая эту систему трех уравнений относительно a, b, R, получим

$$a = 3p_{кр}v_{кр}^2,$$

$$b = \frac{v_{кр}}{3},$$

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_{кр}v_{кр}}{T_{кр}}.$$

Подставим эти значения в уравнение Ван-дер-Ваальса. Тогда

$$\left(p + \frac{3p_{кр}v_{кр}^2}{v^2}\right)\left(v - \frac{v_{кр}}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{p_{кр}v_{кр}}{T_{кр}}T.$$

Умножим обе части уравнения на $\frac{3}{p_{кр}v_{кр}}$,

$$\left[\frac{p}{p_{кр}}+3\left(\frac{v_{кр}}{v}\right)^2\right]\left(3\frac{v}{v_{кр}}-1\right)=8\frac{T}{T_{кр}}.$$

Положим:

$$\pi=\frac{p}{p_{кр}};\quad \tau=\frac{T}{T_{кр}}\quad \varphi=\frac{v}{v_{кр}}.$$

π, τ, φ называются *приведенными* давлением, температурой и объемом. Вводя эти обозначения, получаем *приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(\pi+\frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi-1)=8\tau. \qquad (222)$$

В это уравнение входят только π, τ, φ и не входят никакие индивидуальные характеристики данного вещества. Значит оно применимо ко всем веществам.

Состояния тел, в которых они имеют одинаковые π, τ, φ, называются *соответственными состояниями.*

Из (222) следует, что если тела имеют одинаковые две из трех величин π, τ, φ, то они имеют и одинаковую третью (*закон соответственных состояний*).

На основании закона соответственных состояний разработан обобщенный метод расчета свойств газов (и более грубый метод для жидкостей).

Закон соответственных состояний может быть выведен из любого уравнения состояния с тремя константами. Применимость его оказывается более широкой, чем у исходных уравнений состояния, так как он не связан с конкретным видом отдельных уравнений.

Опыт показывает, что для газов обобщенный метод расчета термодинамических параметров дает удовлетворительные результаты до давлений 400—500 *атм.* Метод этот заключается в том, что на основании соответствующих уравнений состояния и опытных данных, полученных при исследовании разных веществ, строятся графики зависимости различных термодинамических величин от приведенных давления и температуры. Приведенный объем не употребляется, как одна из переменных, ибо трудно точно определить значение $v_{кр}$.

Рассмотрим использование такого графика для расчета объема при определенных температурах и давлении. Для

этого целесообразно использовать график, где по оси ординат отложены значения коэффициента сжимаемости — $z = \frac{pv}{RT}$, сущность которого была объяснена в § 93.

График $z = \psi(\pi\tau)$ изображен на рис. 117, где на осях координат отложены в логарифмическом масштабе π и z, на том же графике проведены изотермы $\tau = \text{const}$.

При расчете $z = \psi(\pi,\tau)$ необходимо учитывать, что для водорода, гелия и неона при вычислении π и τ нужно, как показала практика, вместо $p_{кр}$ и $T_{кр}$ брать соответственно $p_{кр} + 8$ и $T_{кр} + 8$.

Задача: Вычислить объем, занимаемый 1 молем NH_3 при $p = 380$ *атм* и $t = 275°$.

Решение: Для аммиака имеем

$$\pi = \frac{380}{111,5} = 3,41; \quad \tau = \frac{548,2}{405,6} = 1,35.$$

Ищем на графике точку пересечения изотермы $\tau = 1,35$ с перпендикуляром к абсциссе $\pi = 3,41$. Соответствующая этой точке ордината равна $z = 0,68$. По уравнению $v = z\frac{RT}{p}$ вычисляем объем

$$v = 0,68 \cdot 82,06 \frac{548,2}{380} = 80,5 \text{ } см^3.$$

Эта величина отличается от экспериментальной на 0,5%. Для расчета летучести удобно пользоваться графиком $\gamma = \psi(\pi,\tau)$, где $\gamma = f/p$ — коэффициент летучести. При расчете летучести H_2, He и Ne тоже следует вместо $p_{кр}$ и $T_{кр}$ подставлять соответственно $p_{кр}+8$ и $T_{кр}+8$.

График $\gamma = \psi(\pi,\tau)$ (представлен на рис. 118). Он построен так же, как и рис. 117, но на оси ординат отложены значения γ.

Задача: Вычислить летучесть аммиака при $t = 150°$ и $p = 400$ *атм*.

Решение: $\pi = \frac{400}{111,5} = 3,59, \quad \tau = \frac{423}{405,6} = 1,04.$

По графику находим $\gamma = 0,30$.

Откуда $f = p\gamma = 400 \cdot 0,3 = 120$.

Для других термодинамических функций также построены соответствующие графики, и рассчитываются эти величины аналогичным способом.

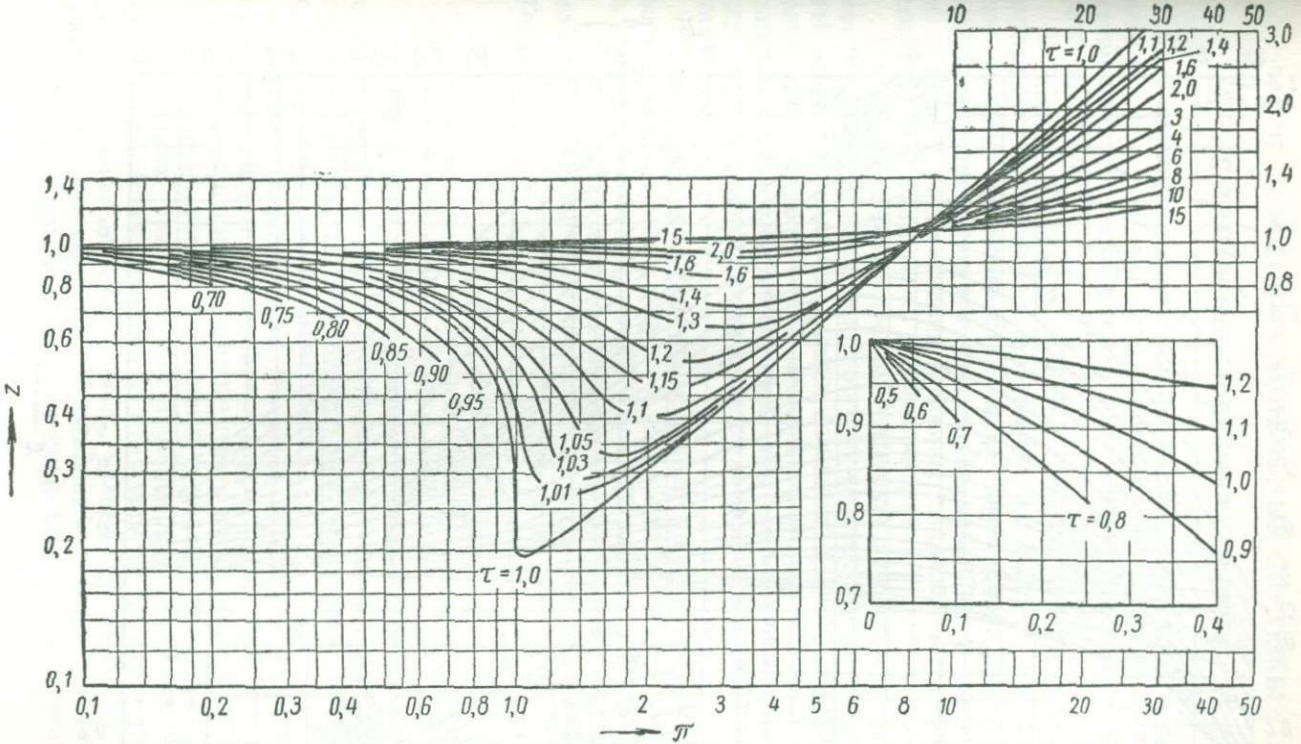
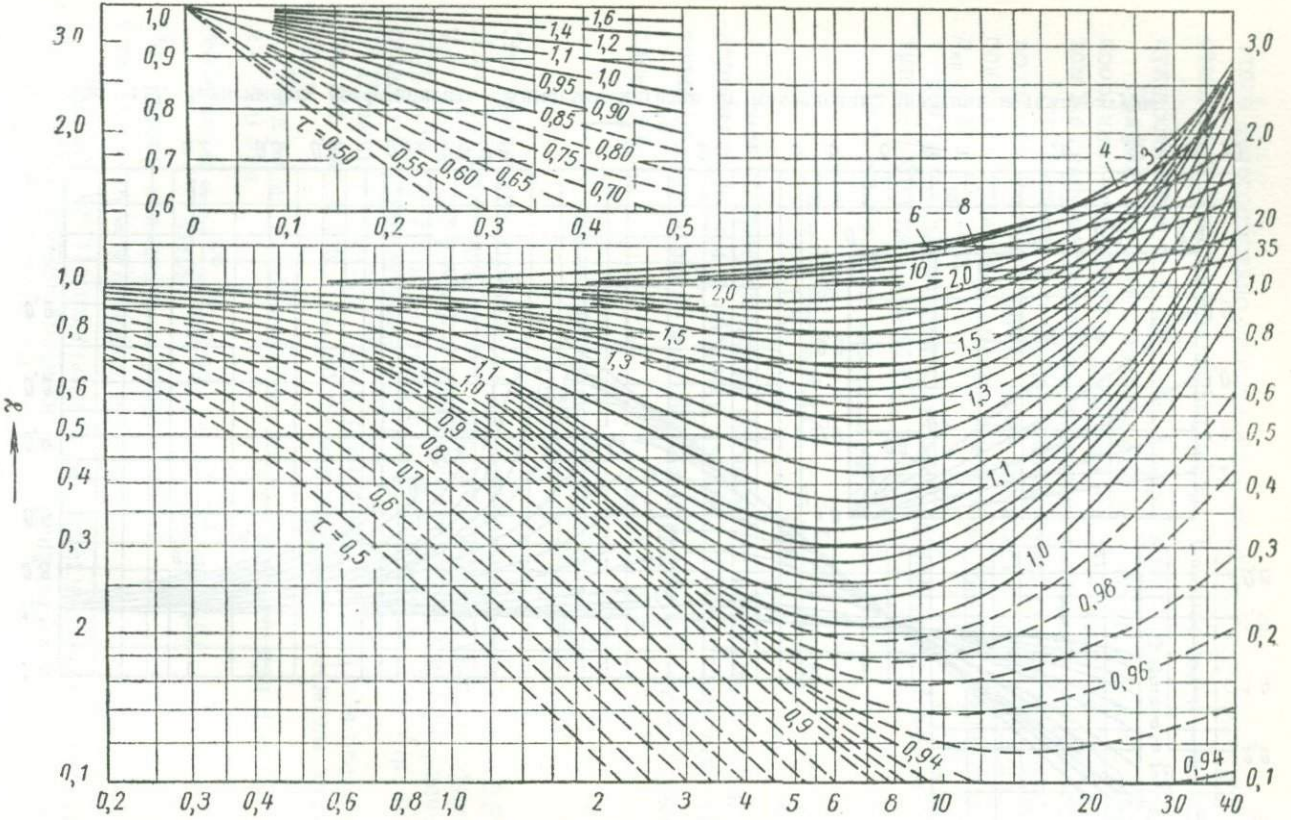


Рис. 117. Зависимость коэффициента сжимаемости газов от приведенных давления и температуры


γ
τ=0,50
0,55
0,60
0,65
0,70
0,75
0,80
0,85
0,90
0,95
1,0
1,1
1,2
1,4
1,6
τ=0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,3
1,5
2,0
2
3
4
6
8
10
20
35
0,94
0,96
0,98
1,0
0,2
0,3
0,4
0,6
0,8
1,0
2
3
4
5
6
8
10
20
30
40
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
2,0
3,0

§ 97. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

При изучении многокомпонентных гомогенных систем нужно знать, как меняются термодинамические величины с изменением состава системы. Этот вопрос уже был частично затронут в § 20.

Всякое экстенсивное свойство системы (объем, энтропия, внутренняя энергия и т. д.) зависит от состава. Увеличение или уменьшение количества всех компонентов системы в одинаковое число раз при постоянных давлении и температуре приводит к изменению величины данного экстенсивного свойства всей системы во столько же раз.

Изменение какой-либо экстенсивной величины в зависимости от содержания некоторого компонента будет парциальной мольной величиной этого компонента (если содержание компонента выражается в количестве его молей) или будет парциальной весовой величиной этого компонента (если содержание компонента выражается в количестве весовых единиц).

Ниже будут употребляться только парциальные мольные величины. Обозначим через G любое экстенсивное свойство, а через n_i количество молей i-того компонента в системе.

Парциальная мольная величина обозначается той же буквой, что и основная величина, но с черточкой над символом. Тогда

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \qquad (223)$$

Отсюда видно, что вычисление парциальной мольной величины проводится при постоянных давлении, температуре и составе системы (n_j — означает, что количества молей всех остальных компонентов неизменны).

Значение парциальных мольных величин для многокомпонентных систем определяется тем, что они играют ту же роль по отношению к компонентам раствора, что обычные мольные величины по отношению к чистым веществам. Другими словами, для компонента раствора справедливы те же термодинамические уравнения, что и для чистого вещества, но вместо мольных величин в этих уравнениях должны быть введены соответствующие парциальные мольные величины.

Так, например, вместо уравнений для чистого вещества

(203) и (219) для i-того компонента системы будут справедливы следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial p}\right)_{T,\,n} = \bar{v}_i,$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_{T,\,n} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad \text{и т. д.}$$

Общее доказательство этого утверждения таково.

Пусть x, y и G — свойства чистого вещества, связанные уравнением

$$y = \frac{\partial G}{\partial x}.$$

По определению $\bar{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i}$ (индексы p, T и n_j — для простоты опускаем), но тогда

$$\bar{y}_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \cdot \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x}.$$

Таким образом:

$$y = \frac{\partial G}{\partial x} \quad \text{и} \quad \bar{y}_i = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x}.$$

Следует особо подчеркнуть, что парциальная мольная величина является не свойством индивидуального вещества, а изменением свойства всей системы при введении в нее данного вещества, причем это изменение относится к единице количества вводимого в систему вещества. Поэтому парциальная мольная величина в некоторых случаях может принимать значения, которые для мольных величин являются абсурдными. Например, парциальный мольный объем может быть отрицательным, если введение данного вещества вызывает сокращение объема системы.

Из методов вычисления парциальных мольных величин рассмотрим только один. Если изучать какие-либо свойства раствора (объем, энтропия, и т. д.) в зависимости от количества некоторого компонента i, то, построив график G—n_i (G — некоторое определенное свойство), получим кривую, наклон которой в каждой точке, т. е. для раствора любого состава, определяет величину $\bar{G}_i$.

Как видно, этот метод очень сложен и трудоемок, так как для каждой температуры и каждого давления нужно на

опыте определить зависимость данного свойства от n_i. Таким образом, можно получить семейство кривых, отражающее поведение парциальных мольных величин в зависимости от p, T и состава системы. Другие методы расчета парциальных мольных величин также требуют значительной и кропотливой работы.

ОБ ИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Вычисление свойств реальных растворов в широком диапазоне давлений и температур представляет собой чрезвычайно сложную и иногда практически неразрешимую задачу, что отчасти видно из способа расчета парциальных мольных величин.

Трудность получения данных, характеризующих реальные многокомпонентные системы, обусловлена индивидуальными свойствами молекул различных компонентов, составляющих систему. Зависимость межмолекулярного взаимодействия от p, T и состава система выражается иногда столь сложными функциями, представить которые в явном виде не удается. В случае же идеальных растворов, свойства которых были рассмотрены выше (§ 19 и 20), решение термодинамических уравнений оказывается возможным в очень многих случаях.

Поэтому часто приходится допускать определенную неточность и считать реальный раствор идеальным, но делать такое допущение можно, только тщательно оценив возникающие при этом ошибки.

Введение понятия идеального раствора оправдывается тем, что реальные растворы во многих случаях практически ведут себя, как идеальные, и поэтому при их образовании можно пренебречь такими явлениями, как ассоциация, сольватация, тепловые эффекты при смешивании веществ и т. д.

Отсюда следует, что добавление моля i-того компонента к идеальному раствору увеличит объем всей системы на величину объема моля чистого вещества при условии, что, переходя в раствор, вещество не меняет своего агрегатного состояния,

$\overline{v}_i = v_i^\circ$, где v_i° — объем моля чистого i-того компонента.

Точно так же оказывается $\overline{H}_i = H_i^\circ$.

Значит, энтальпия идеального раствора складывается из энтальпий отдельных компонентов, а сами энтальпии отдельных компонентов не зависят от состава.

Рассмотрим некоторый идеальный раствор и сосуществующую с ним газообразную фазу. Так как раствор идеальный, то замена одного компонента другим не повлияет на упругость пара остальных компонентов раствора, т. е. на парциальные летучести компонентов.

Естественно, что парциальная летучесть компонента f_i будет тем больше, чем больше в растворе этого компонента, т. е. чем больше его мольная доля

$$f_i = f_i^{\circ} x_i^{ж}, \tag{224}$$

т. е. летучесть компонента идеального раствора равна его мольной доле в растворе (жидком или твердом; в последнем случае мольная доля обозначается $x_i^{тв}$), умноженной на летучесть чистого компонента. Уравнение (224) называется *обобщенным законом Рауля.*

Если компонент чистый, то его мольная доля равна единице, и парциальная летучесть будет равна летучести чистого вещества при данных p и T. Тогда

$$f_i = f_i^{\circ}. \tag{224 а}$$

Понятие идеальный раствор ни в коем случае нельзя путать с понятием смесь идеальных газов. Идеальный раствор представляет собой гомогенную смесь реальных веществ, молекулы которых имеют конечный объем и взаимодействуют между собой. Но идеальный раствор является системой, в которой можно пренебречь различием межмолекулярных взаимодействий разных компонентов.

Смесь идеальных газов является такой многокомпонентной системой, в которой пренебрегают объемом самих молекул и межмолекулярным взаимодействием.

§ 98. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Для простоты будем рассматривать только двухкомпонентные системы, где одно вещество будем считать растворителем, а другое — растворенным веществом.

Ко всем величинам, относящимся к растворителю, добавляется индекс 1, а к величинам, относящимся к растворенному веществу,— индекс 2.

Таким образом, если, например, мы изучаем растворимость газа в твердом теле, то v_1 — объем твердого тела, а v_2 — объем газа; если же изучается растворимость твердого тела в газе, то v_1 — объем газа, а v_2 — объем твердого тела.

Выведем общие соотношения для изменения растворимости одного вещества в другом в зависимости от давления. Предположим, что сосуществуют раствор и растворяемое вещество. В состоянии равновесия химические потенциалы вещества 2 в растворенном состоянии и в виде чистого вещества должны быть равны

$$\mu_2^{\text{чист}} = \mu_2^{\text{раств}}.$$

При постоянных p и T, следовательно, должны быть равны изобарно-изотермические потенциалы

$$Z_2 = \overline{Z}_2.$$

Если теперь изотермически изменить давление, то через некоторое время снова установится равновесие и изобарно-изотермический потенциал вещества 2 станет равен парциальному мольному изобарно-изотермическому потенциалу того же вещества. Разумеется, значения потенциалов будут иными, чем до изменения давления.

Таким образом, в результате изменения давления, Z_2 и $\overline{Z}_2$ изменятся на одну и ту же величину. Значит

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} dx_2.$$

Согласно уравнению (203) получим

$$v_2 dp = \overline{v}_2 dp + \left(\frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} dx_2.$$

Преобразуя это уравнение, получаем основную формулу, показывающую изменение растворимости с давлением

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = \frac{v_2 - \overline{v}_2}{\left(\frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}}. \qquad (225)$$

Левая часть формулы представляет изменение мольной доли растворенного вещества с давлением. Знаменатель правой части — положительная величина, ибо можно строго показать, что парциальный мольный изобарно-изотермический потенциал будет всегда увеличиваться при увеличении концентрации вещества.

Таким образом, знак производной $\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T$, т. е. характер влияния внешнего давления на растворимость будет опреде-

ляться знаком разности между мольным объемом чистого вещества и парциальным мольным объемом этого вещества в растворе.

Если:

а) $v_2 - \bar{v}_2 > 0$, то растворимость растет с давлением,

б) $v_2 - \bar{v}_2 < 0$, то растворимость падает с давлением,

в) $v_2 - \bar{v}_2 = 0$, то растворимость не зависит от давления.

Знак и величину разности $v_2 - \bar{v}_2$ в общем случае предсказать невозможно, так как она зависит от природы веществ, концентрации раствора, давления и температуры. Так, например, для одного и того же раствора при одних значениях мольной доли, давления и температуры оказывается, что $v_2 - \bar{v}_2 > 0$, а при других x_2, p, T — $v_2 - \bar{v}_2 < 0$.

В формуле (225) наиболее трудно определяемым членом является $\left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}$, так как экспериментальные данные для определения такой зависимости, как правило, отсутствуют.

Для компонента раствора согласно (214)

$$d\bar{Z}_i = RTd \ln f_i.$$

Предположим, что рассматриваемый раствор является идеальным, и поэтому применим обобщенный закон Рауля (224). Тогда

$$d\bar{Z}_i = RTd \ln (f_i^{\circ} x);$$

при бесконечно малом изменении состава (при неизменных p и T) f_i°, как летучесть чистого вещества, остается неизменной. Тогда

$$d\bar{Z}_i = RTd \ln x_i = RT \frac{dx_i}{x_i}.$$

Окончательно получается

$$\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial x_i} = \frac{RT}{x_i}. \qquad (226)$$

Эта формула отражает изменение парциального мольного изобарно-изотермического потенциала при изменении состава идеального раствора.

Подставим теперь (226) в (225):

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = \frac{v_2 - \overline{v_2}}{\frac{RT}{x_2}}$$; преобразуя, получим

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial p}\right)_T = \frac{v_2 - \overline{v_2}}{RT}. \qquad (227)$$

Эта формула показывает, как меняется растворимость при изменении давления для идеального раствора.

Рассмотрим некоторые конкретные системы раствор — растворенное вещество.

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ

Характер растворимости твердого тела в жидкости зависит, как это видно из формул (225) и (227), от соотношения величин мольного объема твердого тела и его парциального мольного объема в растворе. Таким образом, согласно принципу Ле-Шателье, если вещество в растворе занимает меньший объем, чем в твердой фазе, то растворимость будет увеличиваться с повышением давления, и наоборот. Поэтому растворимость разных веществ в зависимости от давления имеет разнообразный характер.

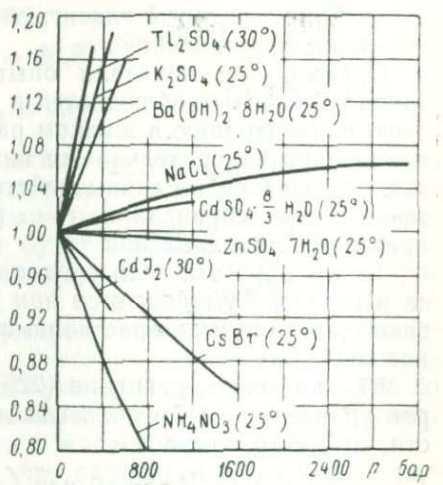


Рис. 119. Влияние давления на растворимость некоторых веществ в воде (1 *бар* = 1,01972 *кг/см*² = 0,98692 *атм*)

Приведем график, показывающий растворимость в воде нескольких веществ в зависимости от давления (рис. 119).

По оси ординат отложено отношение r_2/r_2', где r_2 — отношение веса твердого вещества к весу воды, в которой оно растворено при давлении p; r_2' — та же величина при давлении в один бар.

Рассмотрим два вещества, растворимость которых в воде с изменением давления меняется в противоположных направлениях.

Температура опыта 25°.

p, атм	1	5000	10 000
NH_4NO_3, вес %	67,63	43,6	29,7
KJ , вес %	59,7	65,5	62,3

Расчеты растворимости этих веществ под давлением по данным о мольных объемах в твердой фазе и парциальных мольных объемах в водном растворе дают результаты, близкие к экспериментальным. Ясно, что изменение растворимости твердых тел в жидкостях в зависимости от давления может оказать большое влияние на характер некоторых физико-химических процессов, и пренебрежение таким эффектом приведет к значительным ошибкам.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Обычно считают, что растворимость газа в жидкости всегда возрастает с увеличением давления. Хорошо известен закон Генри, который гласит: растворимость газа прямо пропорциональна давлению.

Однако, как показали опыты, при высоких давлениях закон Генри не соблюдается и не всегда газ увеличивает свою концентрацию в жидком растворе при возрастании давления. При относительно же низких давлениях для всех газов, химически не взаимодействующих с растворителями, закон Генри справедлив, т. е. растворимость увеличивается при повышении давления.

Таким образом, если предположить, что концентрация газа в растворе уменьшается при увеличении давления, то при некотором давлении растворимость будет иметь максимальное значение.

Рассмотрение уравнения (225), или для идеальных растворов уравнения (227), показывает, что максимум растворимости, которому отвечает

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ или } \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad (228)$$

может наступить, когда

$$v_2^{\text{газ}} = \bar{v}_2^{\text{ж}}. \qquad (229)$$

Другими словами, мольный объем газа в газовой фазе должен быть равен парциальному мольному объему газа в растворе. Изучение экспериментального материала показывает, что при высоких давлениях такие явления действительно наблюдаются.

Так, например, при растворении одной грамм-молекулы азота в воде при $p = 1$ *атм* и $t = 25°$ объем газовой фазы уменьшается на 22 400 *см*^{3}, а объем раствора увеличивается на 40 *см*^{3}. Значит при $p = 1$ *атм*

$$v_2 = 22\,400,$$

$$\bar{v}_2 \approx 40.$$

Очевидно, что при таких условиях растворимость азота в воде будет увеличиваться при возрастании давления.

При давлении $p = 1000$ *атм* величины объемов примут такие значения

$$v_2 = 48{,}8,$$

$$\bar{v}_2 \approx 40.$$

При данных условиях $v_2 > \bar{v}_2$, и растворимость азота попрежнему увеличивается с ростом давления.

При давлении $p = 6000$ *атм*

$$v_2 = 28{,}8,$$

$$\bar{v}_2 \approx 40.$$

Как видно, в указанном диапазоне давлений $\bar{v}_2$ почти не меняется. Таким образом, один моль азота в газовой фазе занимает меньший объем, чем то же количество азота в водном растворе. Поэтому азот будет в соответствии с принципом Ле-Шателье выделяться из водного раствора, и его растворимость уменьшится.

Рассмотрим в качестве примера растворимость азота в жидкой двуокиси серы при 25° и высоких давлениях. Экспериментальные результаты представлены в виде графика, где по оси абсцисс отложено давление в *кг/см*^{2}, а по оси ординат процентное содержание азота в жидкой SO_2 (рис. 120).

Из этого графика видно, что растворимость азота в двуокиси серы растет с увеличением давления вплоть до давления около 5300 *кг/см*^{2}. Очевидно, что во всем диапазоне давлений от $p = 0$ до $p \approx 5300$ $v_{N_2} > \bar{v}_{N_2}$ и содержание азота в SO_2 изменяется от 0 до 22%.

При $p \approx 5300$ *кг/см*^{2} мольный объем азота становится равным парциальному мольному объему азота в растворе SO_2, т. е. $v_{N_2} = \bar{v}_{N_2}$, и наблюдается максимум растворимости. При дальнейшем увеличении давления — $v_{N_2} < \bar{v}_{N_2}$ и азот

начинает выделяться из раствора, так как растворимость его уменьшается.

Имеется много работ по растворимости газообразных углеводородов в органических жидкостях. Эти работы охватывают меньшие интервалы давления по сравнению с упомя-

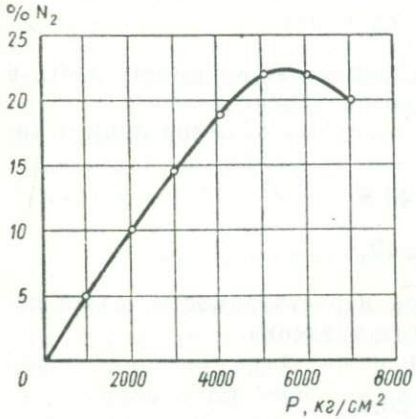


Рис. 120. Влияние давления на растворимость азота в жидкой двуокиси серы при T = const

Таблица 7

Растворимость метана в бензине (*см*³ 0°,760 *мм рт. ст.* в 1 *г*)

p, *кг/см*²	При *T*, °C	
	25°	150°
100	71,0	59,7
200	149,1	127,7

нутыми выше, поскольку пары органических веществ сравнительно легко конденсируются, а значительное повышение температуры вызывает их разложение. Исследование растворимости метана в сланцевом бензине показало, что до давлений в 200 *кг/см*² в диапазоне температур от 25° до 150° отклонения экспериментальных значений растворимости от теоретических (согласно закону Генри) сравнительно невелики.

Выражая растворимость метана в бензине через число кубических сантиметров газа, приведенного к нормальным условиям и поглощенного 1 *г* жидкости, получаем следующие значения (табл. 7).

РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ГАЗАХ

Изменение концентрации растворенных в газах конденсированных тел в зависимости от давления, определяемое в общем случае формулами (225) или (227) (для идеальных растворов), складывается из двух эффектов: из эффекта растворения одной фазы в другой, что связано с наличием межмолекулярных сил и с эффектом изменения давления насыщенного пара конденсированной фазы под действием внешнего давления.

Рассмотрим влияние общего давления на упругость пара конденсированной фазы.

Представим себе, что некоторое тело (для конкретности положим — жидкость, хотя с равным правом можно рассмотреть твердое тело) подвергается сжатию, которое осуществляется посредством совершенно инертного, т. е. нерастворимого в жидкости и химически неактивного — газа.

В состоянии равновесия изобарно-изотермические потенциалы сжимаемого вещества как в жидком, так и в парообразном состояниях должны быть равны.

При увеличении давления на $dp_{\text{внешн}}$ вновь устанавливается равновесие и, значит, изменения изобарно-изотермических потенциалов равны

$$dZ^{\text{ж}} = dZ^{\text{пар}}.$$

В соответствии с формулой (203) это равенство можно записать, как

$$v^{\text{ж}} dp_{\text{внешн}} = v^{\text{пар}}\, dp,$$

и окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p_{\text{внешн}}}\right)_T = \frac{v^{\text{ж}}}{v^{\text{пар}}}. \qquad (230)$$

Как видно, давление насыщенного пара конденсированной фазы всегда увеличивается при увеличении внешнего давления, так как $\frac{v^{\text{ж}}}{v^{\text{пар}}}$ — положительная величина.

Однако это увеличение крайне незначительно, так как только при температурах, близких к критическим, объемы газовой и жидкой фаз становятся сравнимыми друг с другом. При всех остальных температурах $v^{\text{пар}} \gg v^{\text{ж}}$, и поэтому дробь $\frac{v^{\text{ж}}}{v^{\text{пар}}}$ очень мала.

Другими словами, при малых внешних давлениях упругость насыщенного пара конденсированной фазы практически постоянна и имеет ту же величину, что и в отсутствие постороннего газа над фазой.

Если предположить, что условия допускают применение уравнения состояния идеального газа, то формула (230) запишется так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p_{\text{внешн}}}\right)_T = \frac{v^{\text{ж}} p}{RT},$$

преобразуя это выражение, получим

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p_{\text{внешн}}}\right)_T = \frac{v^{\text{ж}}}{RT}. \qquad (231)$$

Полагая $v^{\text{ж}} = \text{const}$ и интегрируя (231), получаем

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{v^{\text{ж}}}{RT}(p_{2_{\text{внешн}}} - p_{1_{\text{внешн}}}). \qquad (232)$$

Однако в реальных системах изменение давления насыщенного пара под действием давления $p_{\text{внешн}}$ не наблюдается в чистом виде, а всегда совместно с другими эффектами, так как сжимающий газ никогда не бывает совершенно инертным — он растворяется в конденсированной фазе, а молекулы конденсированной фазы растворяются в газе.

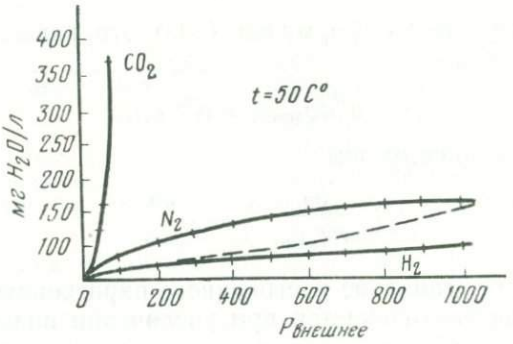


Рис. 121. Влияние внешнего давления на упругость пара воды при $T = \text{const}$

Рассмотрим в качестве иллюстрации график зависимости давления паров воды при 50° от внешнего давления для нескольких реальных газов (рис. 121).

На оси ординат отложена пропорциональная давлению пара концентрация воды в сжатом газе. Пунктиром показана теоретическая линия, соответствующая уравнению (232). Из графика видно, что в водороде при давлениях до 500 *атм* концентрация водяных паров оказывается почти такой же, как вычисленная по уравнению (232).

Таким образом, для системы «водород—вода» при указанных p и t увеличение концентрации жидкости в газе почти целиком обусловлено изменением давления насыщенного пара жидкости при возрастании давления газа. При использовании в качестве сжимающего газа азота расхождения

между опытными данными и теоретическими становятся более значительными. Если же сжимающим газом является углекислота, то главную роль в изменении концентрации водяных паров в сжатом газе играет растворение H_2O в CO_2, а увеличение давления насыщенного пара от действия самого давления углекислоты составляет малую часть общего явления.

Растворимость конденсированных тел в сжатых газах может иметь весьма сложный характер. Здесь могут наблюдаться максимумы и минимумы растворимости, определяемые уравнениями (228) и (229).

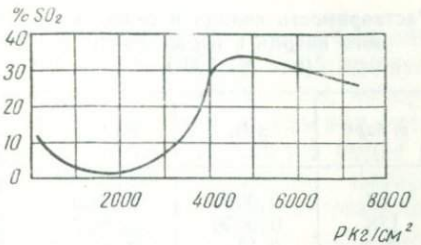


Рис. 122. Влияние давления на растворимость жидкой двуокиси серы в газообразном азоте при $T = \text{const}$

Рассмотрим данные по растворимости жидкой двуокиси серы в азоте при 25°, при различных давлениях (рис. 122).

Из данного графика видно, что вначале, по мере увеличения давления, растворимость SO_2 в N_2 падает вплоть до давлений около 1500 *кг/см*^{2}. При этом давлении наступает минимум растворимости, т. е. здесь $v_{SO_2} = \bar{v}_{SO_2}$, тогда как в интервале от 1 *кг/см*^{2} до $=1500$ *кг/см*^{2} было $v_{SO_2} < \bar{v}_{SO_2}$. При давлениях выше 1500 *кг/см*^{2} растворимость SO_2 возрастает, значит теперь $v_{SO_2} > \bar{v}_{SO_2}$. Такое соотношение между мольным объемом SO_2 и ее парциальным мольным объемом в азоте сохраняется до давления около 5000 *кг/см*^{2}. При давлении ≈ 5000 *кг/см*^{2} растворимость двуокиси серы достигает максимума, и значит опять $v_{SO_2} = \bar{v}_{SO_2}$. Выше 5000 *кг/см*^{2} растворимость уменьшается, следовательно, $v_{SO_2} < \bar{v}_{SO_2}$. В настоящее время не представляется возможным теоретически предсказать характер таких сложных явлений.

Большой интерес представляет влияние давления на растворимость твердых веществ в газах. Рассмотрим растворимость некоторых соединений в водяном паре, нагретом выше критической температуры.

В следующей таблице (табл. 8) представлены растворимости в весовых процентах кварца и сернокислого натрия в водяном паре при 500°.

Из табл. 8 следует, что для обоих соединений растворимость растет при увеличении давления.

Особенно значительно увеличивается растворимость некоторых труднорастворимых в воде веществ при возрастании давления, если в воду добавлять небольшие количества определенных веществ.

Таблица 8

Растворимость кварца и сернокислого натрия в парах воды (вес %, 500°)

p, *бар**	SiO_2	Na_2SO_4
67	0,0014	0,0009
133	0,0036	0,0037
667	0,135	0,249
1000	0,260	0,4307
2000	0,499	—

* 1 *бар* = 0,98 *атм*.

Так, например, растворимость кварца резко возрастает при высоких давлениях и температурах, если к воде добавлены: окись натрия, хлористый натрий и др. Аналогично сульфаты калия и натрия сильно увеличивают свою растворимость при добавлении к воде некоторых хлоридов. Эти явления имеют большое значение для выращивания кристаллов и синтеза минералов. Так называемый гидротермальный синтез кварца при температуре около 400°С и давлении около 1000 *атм* дает возможность выращивать крупные кристаллы SiO_2 из газовой фазы в промышленном масштабе.

Некоторые минералы, например топаз $Al_2SiO_4F_2$, были синтезированы при высоких давлениях и температурах ($t = 500°$ С, $p \approx 4000$ *кг/см*^{2}) из $NaSiF_6$, Al_2O_3 в присутствии воды и $SnCl_2$.

В настоящее время при использовании высоких давлений получены некоторые соединения, которые в природе не были найдены (см. ниже).

§ 99. СМЕСИ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов компонентов. Парциальное давление компонента — то давление, которое производил бы чистый компонент, находясь в том же количестве и при тех же v и T, как и в смеси. Парциальный объем — это тот объем, который занимал бы чистый компонент, находясь в том же количестве и при тех же p и T, как и в смеси

$$p_i = px_i, \tag{233}$$

$$v_i = vx_i. \tag{234}$$

Поэтому для систем, где уравнения (233) и (234) выполняются, вычисление различных термодинамических величин трудностей не представляет. Однако такие системы на практике встречаются очень редко.

Поэтому для расчета термодинамических величин газовых смесей в широком диапазоне температур и давлений применяются различные методы, во многом подобные тем, которые использовались для аналогичных целей, когда газовая система была однокомпонентной. Так, одним из методов будет использование специальных уравнений состояния, которые получаются комбинированием констант соответствующих уравнений состояния для чистых веществ. Разумеется, новые уравнения состояния будут иметь границы применения никак не шире, чем у исходных уравнений.

Аналогично методу, основанному на принципе соответственных состояний, для многокомпонентных газовых систем разработан метод, где используются так называемые псевдокритические параметры, уравнения для которых имеют вид:

$$p'_{\text{кр}} = x_1 p_{1\text{кр}} + x_2 p_{2\text{кр}} + \ldots$$

$$T'_{\text{кр}} = x_1 T_{1\text{кр}} + x_2 T_{2\text{кр}} + \ldots$$

Таким образом, приведенные температура и давление всей системы выразятся, как

$$\pi = \frac{p}{p'_{\text{кр}}}; \quad \tau = \frac{T}{T'_{\text{кр}}}.$$

Для описания свойств газовых смесей широко используются различные эмпирические уравнения, которые обладают высокой степенью точности и поэтому применяются довольно часто.

В качестве примера рассмотрим уравнение, выведенное Кричевским и Казарновским для двухкомпонентной газовой смеси

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 + a x_1 x_2 (p_1^0 - p_2^0), \tag{235}$$

где a — константа, зависящая от температуры, p_1^0 и p_2^0 — давления чистых компонентов при мольных объемах, равных мольному объему газовой смеси.

Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки; вообще же для очень высоких давлений приходится прибегать к экспериментальному изучению газовой смеси.

ПРАВИЛО ЛЕТУЧЕСТИ

Особо важно для различных физико-химических расчетов (например расчета равновесия химической реакции) знать парциальные летучести отдельных компонентов в сложной системе, в широком диапазоне давлений и температур, так как в случае реальных систем парциальные давления заменяются парциальными летучестями.

Для нахождения зависимости $f_i = \psi(p)$ напишем уравнение (219) для компонента сложной системы

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_i}{RT}.$$

Запишем это уравнение в иной форме:

$$d \ln f_i = \frac{\bar{v}_i}{RT} dp + \frac{v_{\text{ид}}}{RT} dp - \frac{v_{\text{ид}}}{RT} dp.$$

Здесь $v_{\text{ид}}$ — мольный объем идеального газа, рассматриваемый при тех же p и T, что и парциальный мольный объем компонента i.

Интегрируем данное уравнение в пределах от бесконечно малого давления p^* до некоторого давления p.

$$\int_{p^*}^{p} RT d \ln f_i = \int_{p^*}^{p} (v_{\text{ид}} + \bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp.$$

После интегрирования получаем

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{p}{p^*} + \int_{p^*}^{p} (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp.$$

При бесконечно малом давлении p^* всегда выполняется закон Дальтона (233):

$$p_i^* = p^* x_i,$$

откуда

$$p^* = \frac{p_i^*}{x_i}.$$

Подставляем это выражение в уравнение, полученное после интегрирования,

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{px_i}{p_i^*} + \int_{p^*}^{p} (\overline{v}_i - v_{\text{ид}})\, dp.$$

Но при бесконечно малом давлении всегда имеет место $f_i^* = p_i^*$. Учитывая это и заменяя нижний предел у интеграла на нуль, получаем окончательно уравнение для вычисления парциальной летучести компонента

$$RT \ln f_i = RT \ln px_i + \int_{0}^{p} (\overline{v}_i - v_{\text{ид}})\, dp. \qquad (236)$$

Однако это уравнение, к сожалению, очень трудно использовать для практических расчетов, так как в него входит $\overline{v}_i$ — величина, значениями которой в широком диапазоне p и T мы не располагаем. Поэтому необходимо ввести дополнительное упрощение.

Допустим, что парциальный мольный объем компонента смеси равен мольному объему чистого компонента под общим давлением. Тогда уравнение (236) запишется, как

$$RT \ln f_i = RT \ln px_i + \int_{0}^{p} (v_i^0 - v_{\text{ид}})\, dp.$$

Преобразуем это уравнение к виду

$$RT \ln f_i = RT \ln x_i + RT \ln p - \int_{0}^{p} (v_{\text{ид}} - v_i^\circ)\, dp.$$

Сравнение этого выражения с уравнениями (217) и (218) показывает, что два последних члена в правой части представляют собой произведение RT на логарифм летучести чистого вещества.

Таким образом

$$RT \ln f_i = RT \ln x_i + RT \ln f_i^\circ.$$

Из этого уравнения после простых преобразований получаем формулу, называемую правилом летучести

$$f_i = f_i^\circ x_i. \qquad (237)$$

Значит, летучесть компонента смеси равна летучести чистого компонента при давлении, равном общему давлению, умноженной на мольную долю этого компонента в сложной системе.

Сравнение (237) и (224) показывает, что (237) является обобщенным законом Рауля для газовой смеси. Использование правила летучести сильно облегчает нахождение f_i для многокомпонентных систем, но при расчетах с помощью формулы (237) нужно всегда помнить о границах его применимости, которые довольно широко меняются для различных веществ (специфический характер межмолекулярного взаимодействия).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ГАЗ — ГАЗ

Обычно полагают, что газы смешиваются друг с другом во всех отношениях, и до самого последнего времени господствовало убеждение, что может существовать только одна газовая фаза.

Взаимная неограниченная растворимость газов объяснялась их энергетической независимостью, т. е. тем, что действие межмолекулярных сил невелико. Действительно, обычно расстояния между молекулами в газах по сравнению с размерами самих молекул достаточно велики, что дает возможность не учитывать межмолекулярное взаимодействие. Однако при очень высоких давлениях плотность газов может оказаться сравнимой с плотностью конденсированных веществ, и тогда, разумеется, нельзя будет пренебрегать межмолекулярными силами.

Так, например, плотность жидкого и твердого водорода при атмосферном давлении и низких температурах составляет соответственно 0,071 *г/мл* и 0,081 *г/мл*. Водород же при 65° и 15 000 *атм* имеет плотность 0,1301 *г/мл*.

Таким образом, молекулы водорода в газообразном состоянии при высоком давлении удалены друг от друга меньше, чем в жидком и твердом водороде.

Следует отметить, что некоторые исследователи предсказывали, что при высоких давлениях следует ожидать распада газовых смесей на отдельные фазы, но экспериментальное подтверждение такого явления было получено лишь в 1941 году.

Если многокомпонентная гомогенная смесь при каком-либо воздействии может распадаться на отдельные фазы, то та предельная точка, в которой система еще остается одно-

родной, называется критической точкой, а фаза, соответствующая этой точке, называется критической. Таким образом, все термодинамические свойства системы имеют строго определенные значения.

Термодинамический анализ показывает, что критическая фаза, состоящая из i компонентов, обладает i—1 степенями свободы. Отсюда следует, например, что для двухкомпонентной системы определенного состава каждой температуре будет соответствовать свое критическое давление.

Термодинамически можно доказать, что в критической точке частная производная химического потенциала каждого компонента по количеству его молей должна обращаться в нуль, т. е.

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}\right]_{\text{крит}} = 0^*. \qquad (238)$$

Рассмотрим бинарную газовую смесь.

Для бинарной системы уравнение (238) может быть заменено следующим:

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,p}\right]_{\text{крит}} = 0. \qquad (239)$$

Так как химический потенциал реального вещества можно выразить, как

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i,$$

то, подставляя это выражение в уравнение (239), получим

$$\left[RT\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}\right]_{\text{крит}} = 0, \qquad (240)$$

или

$$\left[\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}\right]_{\text{крит}} = 0. \qquad (240a)$$

Уравнения (240) или (240 а) выражают необходимую зависимость между летучестью компонента и его мольной долей в критической точке.

---

* Дальнейший анализ этого уравнения показывает, что вторая производная $\left[\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial n_i^2}\right)_{p,T,n_j}\right]_{\text{крит}} = 0$. Математически это означает, что критическая точка совпадает с точкой перегиба на кривой зависимости μ_i от n_i. Причем касательная в этой точке параллельна оси n_i.

Дифференцируем уравнение (236), записанное для компонента 2 по его мольной доле при p, $T=\text{const}$.
Тогда

$$RT\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}=\frac{RT}{x_2}+\int_0^p\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}dp.$$

При появлении критической точки должно выполняться условие (240 а), поэтому

$$\frac{RT}{x_2}+\int_0^p\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}dp=0. \qquad (241)$$

Первый член этого уравнения всегда положителен, так как все входящие в него величины могут быть только положительными. Таким образом, уравнение (241) может обратиться в нуль только при условии, что второй член будет отрицательным, а для этого необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}\right)_{p,T}<0. \qquad (242)$$

Поэтому газовая смесь может распасться на две фазы в том случае, если значение парциального мольного объема компонента будет уменьшаться при увеличении концентрации этого компонента. Значит распад газовой смеси на фазы будет осуществим, если при образовании ее из чистых компонентов происходит увеличение объема.

Количественное решение уравнения (241) невозможно из-за отсутствия данных по

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i}\right)_{p,T}.$$

В настоящее время изучено довольно много газовых систем, где при высоком давлении наблюдается фазовое равновесие газ—газ. Одной из таких систем является система азот—аммиак, характер фазового равновесия в которой изображен на рис. 123.

Из графика видно, что если сжимать смесь азота и аммиака состава: 57% NH_3 и 43% N_2 при температуре 100°, то она остается гомогенной до давления 2600 *кг/см*^{2}. При этом составе, $t=100°$ и $p=2600$ *кг/см*^{2}, достигается критическая точка K, и при дальнейшем возрастании давления смесь рас-

падается на две фазы. По мере увеличения давления составы сосуществующих фаз становятся все более различными; так, при $t=100°$ и $p=5000$ *кг/см*^{2} одна фаза состоит из 18% NH_3 и 82% N_2 (точка *a*), а другая — из 84,5% NH_3 и 15,5% N_2 (точка *b*). Из рисунка видно, что критическое давление растет с увеличением температуры: это естественно, так как растворение веществ друг в друге увеличивается, как прави-

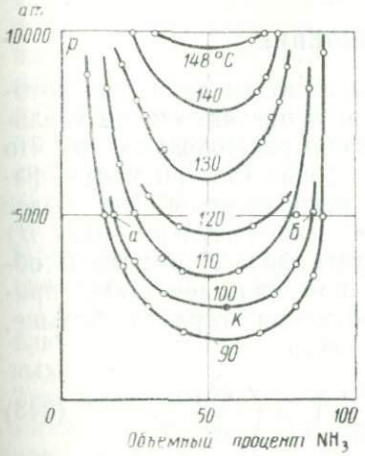


Рис. 123. Равновесие газ — газ в системе азот — аммиак

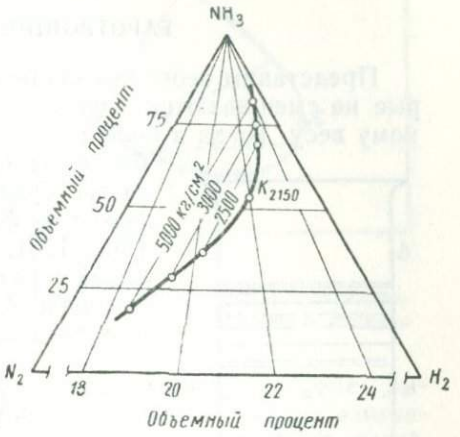


Рис. 124. Равновесие газ — газ в системе азот — аммиак — водород при 100° С

ло, при повышении температуры. Если при 100° критическое давление для указанной системы равно 2600 *кг/см*^{2}, то при 148° оно достигает величины 9500 *кг/см*^{2}.

Аналогичные явления наблюдаются и в трехкомпонентных системах. Рассмотрим в качестве примера систему аммиак—азот—водород при $t=100°$ (рис. 124). Для наглядности изображения масштабы сторон треугольной диаграммы выбраны неодинаковыми. Состав любой тройной системы и в этом случае определяется с помощью треугольника Гиббса (см. § 74).

При исходном составе, отвечающем точке *K* (рис. 124), критическое давление при $t=100°$ равняется 2150 *кг/см*^{2}. При дальнейшем увеличении давления, составы фаз, на которые распадается система, становятся все более различными. Равновесные составы при давлениях 2500 *кг/см*^{2}, 3000 *кг/см*^{2} и 5000 *кг/см*^{2} показаны на рис. 124.

Ввиду того что масштаб стороны N_2—H_2 отличается от масштабов двух других сторон, линия равновесных составов оказывается не прямой, а кривой.

Таким образом, при исследовании многокомпонентных газовых систем при высоких давлениях следует считаться с возможностью распада исходной гомогенной смеси на фазы различного состава *.

БАРОТРОПНОЕ ЯВЛЕНИЕ

Представим себе, что система состоит из двух фаз, которые не смешиваются друг с другом и отличаются по удельному весу. Тогда в поле тяготения они расположатся так, что более легкая фаза (на рисунке — фаза A) будет располагаться на более тяжелой фазе (на рисунке — фаза B) (рис. 125). Пусть фаза A и фаза B обладают различной сжимаемостью, причем фаза A сжимаема гораздо больше, чем фаза B, то есть

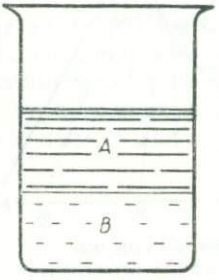


Рис. 125. К определению баротропного явления

$$\left(\frac{\partial v_A}{\partial p}\right)_T \gg \left(\frac{\partial v_B}{\partial p}\right)_T. \qquad (243)$$

Если теперь приложить внешнее давление, то удельный вес фазы A согласно условию (243) будет расти быстрее, чем удельный вес фазы B, и может наступить такой момент, что удельные веса фаз окажутся одинаковыми, а затем фаза A станет тяжелее фазы B. Тогда будет наблюдаться баротропное явление (перераспределение по весу), и фазы поменяются местами: фаза B расположится над фазой A.

Рассмотрим некоторые системы, в которых наблюдается баротропное явление. Если при атмосферном давлении рассматривать систему водород—гелий при —253°, то водород будет жидким, а гелий — газообразным. Температура системы в данном случае ниже критической температуры водорода (—239,9°) и выше критической температуры гелия

* Следует заметить, что некоторые исследователи считают описанное выше явление не равновесием газ — газ, а равновесием газ — жидкость в области, температура которой превышает критические температуры отдельных компонентов (в многокомпонентной системе жидкость может существовать при температуре более высокой, чем критическая температура чистых компонентов).

(—267,9°), а растворимость газообразного гелия в жидком водороде мала. При низких давлениях плотность жидкой фазы больше плотности газовой фазы (обычный случай), и жидкая фаза (водород) располагается под газовой фазой (гелий).

При давлениях выше 49 *атм* плотность газовой фазы становится больше плотности жидкой фазы, и жидкость всплывает в газе, располагаясь над ним. Соотношение между объемами жидкой и газообразной фаз представлено схематически на диаграмме рис. 126. Принцип построения диаграммы описан в § 58.

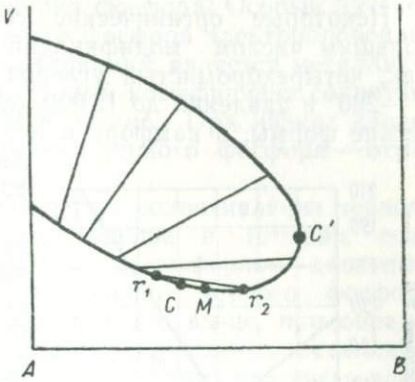


Рис. 126. Вид области расслаивания при баротропном явлении

Баротропное явление наблюдается также при фазовых равновесиях газ — газ. Так, например, в случае равновесия в тройной системе аммиак — азот — водород при 100° фаза, более богатая аммиаком, имеет больший удельный вес до давления 3500 *кг/см*^{2}; между 3500 и 3700 *кг/см*^{2} наступает баротропное явление, и эта фаза становится уже более легкой. Аналогичные эффекты наблюдались в системах азот — аммиак, аммиак — метан и др.

§ 100. РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Полиморфные превращения в твердых телах под высоким давлением наблюдаются во многих веществах: элементах, неорганических и органических соединениях. Из очень большого экспериментального материала по этому вопросу приведем несколько примеров.

Металлический церий при температуре ~20° и давлении ~7600 *кг/см*^{2} переходит в иную модификацию, уменьшаясь в объеме на 16% по сравнению с объемом при атмосферном давлении. Параметр кристаллической решетки церия уменьшается с 5,140 Å до 4,84 Å, причем структура не меняется (решетка церия — кубическая гранецентрированная). При повышении температуры растет давление перехода (при +94,5° $p=11100$ *кг/см*^{2}), а при понижении соответственно падает.

Исследование иодистого серебра при температурах от 0 до 200° и при давлениях до 12 000 *кг/см*² показало, что AgJ в данном диапазоне существует в трех модификациях, что представлено на диаграмме (рис. 127).

Некоторые органические соединения также обладают большим числом модификаций при различных давлениях. Так, четырехбромистый углерод в диапазоне температур 0 —200° и давлений до 12 000 *кг/см*² образует три кристаллические формы, а камфора в том же интервале температур и давлений существует в шести разных формах.

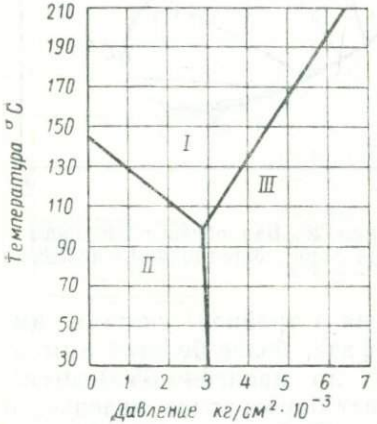


Рис. 127. Фазовая диаграмма иодистого серебра
Области равновесного существования *I*, *II* и *III* кристаллических модификаций

Во всех перечисленных случаях фазовые переходы являются обратимыми, т. е. каждая форма вещества существует только в своей области температур и давлений. При понижении давления ниже равновесного, модификация, полученная при высоком давлении, переходит в исходную форму, устойчивую при низком давлении.

Однако существуют переходы необратимые, когда модификация, образовавшаяся при высоком давлении, сохраняется после снятия давления. Это может происходить либо потому, что получившаяся модификация будет самой устойчивой из всех (черный фосфор), либо потому, что обратный переход окажется заторможенным из-за кинетических факторов и полученная неустойчивая форма будет существовать неопределенно долго при давлении ниже равновесного (графит—алмаз).

Рассмотрим несколько примеров необратимых переходов под давлением:

Черный фосфор. Если обычный белый фосфор подвергнуть сжатию при повышенной температуре, то при $p \approx 12\,500$ *кг/см*² и $t = 200°$ происходит переход его в черный кристаллический фосфор, который остается неизменным после снятия давления.

Плотность белого фосфора равна 1,82 *г/см*³, плотность

черного — 2,6 *г/см*^{3}. Результаты измерений упругости пара и теплоты реакций различных модификаций фосфора с раствором брома в сероуглероде показали, что черный фосфор — наиболее стабильная модификация фосфора. Особый интерес представляет появление у черного фосфора электропроводности, которая, как показали исследования, является металлической (положительный температурный коэффициент сопротивления при давлении выше 12 000 *кг/см*^{2}. При низких давлениях температурный коэффициент черного фосфора — отрицателен, как у полупроводников).

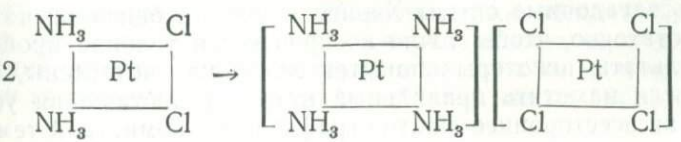
По сравнению с белым фосфором сопротивление черного фосфора чрезвычайно мало: оно меньше в 10^{11} раз, если сопоставлять эти модификации при атмосферном давлении. При повышении давления сопротивление черного фосфора непрерывно уменьшается и, как указано выше, при определенном давлении появляется электропроводность металлического характера. Это свидетельствует о том, что часть электронов в кристалле фосфора становится свободной, как в металлах.

На основании опытов с фосфором и некоторыми другими веществами высказано предположение, что все вещества под действием очень высоких давлений должны перейти в металлическое состояние.

Переход в комплексной соли. Рассматриваемый ниже процесс является химической реакцией полимеризации неорганического соединения, а не полиморфным переходом. Если посредством воды подвергать сжатию соль Пейроне — $(NH_3)_2Cl_2Pt$, то при комнатной температуре и при давлении 4250 *атм* никаких изменений не происходит.

Если давление сохранить неизменным, но повысить температуру до 45°, то спустя несколько часов в исходной соли появляется другое соединение $[(NH_3)_4Pt][PtCl_4]$, так называемая соль Магнуса. Плотность соли Пейроне — 3,7 *г/см*^{3}, а плотность соли Магнуса — 3,9 *г/см*^{3}; таким образом, по принципу Ле-Шателье давление должно способствовать переходу соли Пейроне в соль Магнуса. При температуре 65° и давлении 4250 *атм* соль Пейроне почти нацело переходит в соль Магнуса.

Этот процесс можно иллюстрировать следующей схемой:



Механизм этого процесса представляет существенный интерес и остается до сих пор неясным. Эта реакция происходит только в том случае, если средой, передающей давление, является вода; если использовать для той же цели толуол, то указанная реакция не идет.

Переход графит—алмаз. Алмаз и графит являются аллотропными модификациями чистого углерода, но свойства их резко отличны. Это объясняется различием в строении их кристаллических решеток. Алмаз обладает кубической гранецентрированной решеткой с расстояниями между атомами 1,54 *Å*. Графит имеет гексагональную слоистую решетку; расстояния между атомами в слое равны 1,42 *Å*, а расстояния между слоями составляют 3,39 *Å*. Такое большое расстояние между слоями обусловливает рыхлость кристаллов графита и, следовательно, его мягкость.

Алмаз же, как известно, является самым твердым из всех известных нам веществ. Плотность алмаза — 3,51 *г/см*^{3}, плотность графита — 2,21 *г/см*^{3}. Сравнение этих двух чисел показывает, что получению алмаза будет благоприятствовать высокое давление (по принципу Ле-Шателье).

Изучение термодинамических свойств алмаза и графита показало, что при атмосферном давлении и при любых температурах графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз, который, таким образом, в обычных условиях представляет собой неустойчивую форму углерода. Переход алмаза в устойчивый графит не происходит из-за ничтожной скорости такого процесса. При повышении температуры скорость перехода алмаза в графит увеличивается: при 1500° в среде нейтрального газа (в присутствии кислорода алмаз сгорает с образованием CO_2 при 870°) начинается графитизация алмаза — темнеют ребра и углы кристалла; при 1850° переход алмаза в графит происходит почти мгновенно.

Теплота перехода равна $\Delta H_{алм.\to граф.} = -0{,}453$ *ккал/г* атом. Ценность алмаза, как вещества для обработки твердых материалов, и как драгоценного камня, вызывала многочисленные попытки его синтеза из различных углеродсодержащих соединений на протяжении многих лет.

Однако до самого последнего времени все эти попытки были безуспешны (исключение составляют, может быть, лишь загадочные опыты Хэннея в 1880 г., описание которых недостаточно, чтобы точно воспроизвести условия процесса). Результаты некоторых попыток довольно интересны, и они помогли наметить правильный путь для достижения успеха.

Так всестороннее сжатие графита при комнатной темпера-

туре и давлении, равном 400 000 *атм*, не дало никаких следов алмазной фазы. Из этого опыта стало ясно, что одним высоким давлением без повышения температуры не удается обеспечить переход графита в алмаз.

Были сделаны опыты, в которых смесь графита с кристаллами алмаза (в качестве затравки) подвергалась одновременному действию давления 30 000 *кг/см*^{2} и температуры около 2800°. Оказалось, что в этих условиях графит и алмаз остались без изменения, хотя, как указывалось выше, алмаз мгновенно переходит в графит при атмосферном давлении и 1850°. Значит, влияние высокого давления воспрепятствовало графитизации алмаза, что свидетельствует о правильности применения высокого давления для приготовления алмаза.

Были выполнены термодинамические расчеты для определения тех температур и давлений, при которых графит и алмаз находятся в равновесии. Для этой цели были использованы все известные термодинамические величины (теплоемкости, сжимаемости, коэффициенты термического расширения и др.) для графита и алмаза. С помощью этих величин рассчитывались термодинамические потенциалы этих двух модификаций в виде функций давления и температуры.

На основании такого расчета была выведена формула, отражающая зависимость разности термодинамических потенциалов от p и T.

$$\Delta Z = Z_{\text{алмаз}} - Z_{\text{графит}} = 541{,}82 + \frac{6700}{T} + 1{,}17662T \lg T -$$

$$- 2{,}43723T - 0{,}000221T^2 - (0{,}04566 + 0{,}91236 \cdot 10^{-6}T -$$

$$- 0{,}783 \cdot 10^{-10}T^2 - 0{,}3623 \cdot 10^{-12}T^3)\, p + 0{,}19 \cdot 10^{-6}p^2. \quad (244)$$

В состоянии равновесия $Z_{\text{алмаз}} = Z_{\text{графит}}$, и значит $\Delta Z = 0$; отсюда, задаваясь некоторым значением T, можно вычислить соответствующее ему равновесное значение p.

Так как экспериментальные данные, на основании которых выводилась формула (244), были в то время известны для температур не выше 1400° K и для давлений не выше 10 000 *атм*, то зависимость между равновесными значениями p и T, экстраполировалась с использованием той же формулы (244) при определенных допущениях на область более высоких значений p и T. Конечно, оправданность сделанных допущений может быть проверена лишь опытом, и поэтому экстраполированные значения p и T не могут обладать

Таблица 9

Равновесные значения $p - T$ для системы графит—алмаз по уравнению (244)

Абсолютная температура	Давление, *кг/см²*
0	13 000
200	14 150
400	17 070
800	26 500
1000	31 900
1400	42 200
2400	68 900
3400	96 500
4400	125 000

большой точностью. Полученные таким путем равновесные значения p и T представлены в табл. 9.

Несмотря на неточность, эти данные давали ориентировку для создания определенных давлений и температур при постановке опытов по получению алмаза.

Впервые алмазы были получены в 1955 году (по утверждению шведской фирмы ASEA в 1953 г.). Сейчас этот процесс довольно хорошо исследован, и многие данные, относящиеся к нему, опубликованы. Алмаз можно получить из различных углеродсодержащих соединений: графита, органических соединений, CO и других при высоких температурах и давлениях различными способами.

Например, в реакционный сосуд вводятся некоторые металлы, которые при высоких температурах плавятся, и в них под высоким давлением растворяется углерод, который в свою очередь получается при разложении применяемых веществ (при использовании графита происходит растворение его в расплавленных металлах). Из расплава в соответствующих условиях выкристаллизовывается алмаз.

Опытные данные для температуры и давления при получении алмаза таковы:

$$1500° — 60\,000 \text{ } атм,$$

$$2000° — 80\,000 \text{ } атм,$$

$$2500° — 100\,000 \text{ } атм.$$

Сравнение этих данных с данными из приведенной выше таблицы показывает, что расхождение между ними возрастает при увеличении температуры. При $t \approx 1800° K$ расчетное давление оказывается на 11% меньше опытного, а при $t \approx 2800° K$ расчетное давление оказывается уже на 20% меньше опытного.

Полученные алмазы обладают всеми свойствами природных алмазов и с успехом заменяют последние в промышленности.

Следует отметить, что до сих пор не осуществлен без катализатора непосредственный переход одной модификации в другую: графит твердый → алмаз твердый.

Это, по-видимому, связано с тем, что перестройка графита в алмаз потребует разрыва связей между атомами углерода в шестичленных циклах, где они очень прочно соединены (расстояние 1,42 Å). Разорвать такие связи, без того, чтобы графит не расплавился, или без растворения его в каком-нибудь веществе, или без действия катализатора крайне затруднительно. В настоящее время решается проблема по получению алмазов любой заданной формы и большого размера.

Нитрид бора при высоком давлении. Непосредственно после того, как были изготовлены алмазы, внимание исследователей привлек к себе нитрид бора — BN. BN — легкое мягкое белое вещество, кристаллизующееся в гексагональной графитоподобной системе. Можно было предположить, что, если графит способен перейти в алмаз — углерод с кубической решеткой, то аналогичный переход не исключен у нитрида бора.

Поэтому были поставлены опыты при высоких температурах и давлениях, чтобы заставить BN перекристаллизоваться в кубическую алмазную решетку. Эти опыты увенчались успехом: при температуре 1500° и давлении около 65 000 *атм* нитрид бора переходит в темное со слабым блеском соединение, имеющее кубическую гранецентрированную (алмазную) решетку. Новая форма нитрида бора получила название — боразон.

Боразон обладает некоторыми замечательными свойствами:

Твердость его равна твердости алмаза, но боразон превосходит последний по стойкости к нагреванию и окислению, а также выдерживает температуру 1900°. В настоящее время свойства боразона исследуются, чтобы установить, как применить его в промышленности.

Новые модификации кремнезема: коэсит и стиповерит. Обычная модификация кремнезема SiO_2 — кварц — имеет плотность 2,7 *г/см*^{3} и показатель преломления 1,5.

При температуре 750° и давлении 35 000 *атм* кварц в присутствии воды и ортоборной кислоты переходит в новую модификацию — коэсит.

Коэсит может быть получен при высоком давлении и температуре также и другими способами. Плотность коэсита равна 3,0 *г/см*^{3}, а показатель преломления — 1,6.

Среди свойств коэсита особо интересна его стойкость к фтористому водороду, в то время как кварц легко разрушается при действии фтористого водорода.

В 1961 году в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством Л. Ф. Верещагина, двумя сотрудниками С. М. Стишовым и С. В. Поповой была получена еще одна модификация кремнезема «стиповерит», названная так по фамилиям трех указанных выше лиц.

Эта модификация получается из кварца при температурах около 1500° и давлениях порядка 160 000 *атм*.

Физические свойства стиповерита следующие: плотность— 4,35 *г/см*^{2}, показатель преломления 1,826, микротвердость в направлении, параллельном удлинению, 2080 *кг/см*^{2}.

Установлено, что эта модификация кристаллизуется по структурному типу рутила, а нагревание ее при атмосферном давлении в течение нескольких часов при 900° переводит ее в кристобалит.

Стиповерит обладает еще большей стойкостью к фтористоводородной (плавиковой) кислоте, чем коэсит.

После получения этих двух модификаций в лабораторных условиях были предприняты поиски их в природе. Эти поиски увенчались успехом: в кратере, образовавшемся при падении аризонского метеорита, были обнаружены небольшие количества обеих модификаций.

ГЛАВА XV

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 101. ТРЕУГОЛЬНИК ТАММАНА

Очень часто при получении диаграмм состояния среди смесей, с которыми проведен эксперимент, не оказывается эвтектической смеси. В этом случае для определения состава эвтектической смеси можно экстраполировать кривые кристаллизации веществ A и B до их пересечения при температуре $T_э$.

Однако результаты, полученные при помощи подобной экстраполяции, ненадежны, так как кривые охлаждения смесей, близких по составу к эвтектической смеси, могут не иметь отчетливых изломов вследствие небольшого количества первично выпадающего твердого компонента.

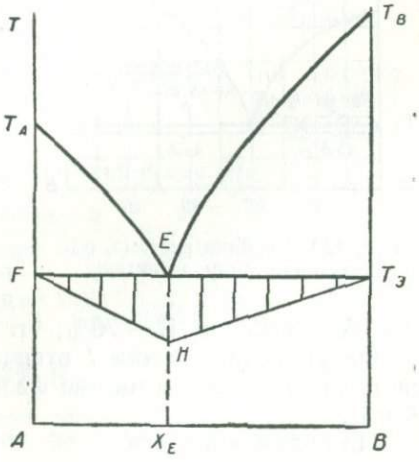


Рис. 128. Треугольник Таммана

Если условия охлаждения всех расплавов одинаковы, то можно воспользоваться особым приемом, основанным на том, что длина горизонтальных отрезков кривых охлаждения пропорциональна времени кристаллизации эвтектики. Если отложить по оси абсцисс состав, а по оси ор-

динат — длины горизонтальных отрезков на кривых охлаждения, и соединить концы этих отрезков, то получаются линии, по точке пересечения которых H можно определить состав эвтектики $x_э$ (рис. 128).

Треугольник $HT_э F$ называется треугольником Таммана. Этот треугольник очень удобно строить непосредственно на диаграмме состояния, и, получив точку H, по ней находить эвтектическую точку E.

Диаграмма рис. 128 является примером простейшего случая, когда система образует одну эвтектику.

§ 102. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ОДНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

Состав систем может быть выражен как в весовых процентах, так и в мольных долях. Ход расчетов в обоих случаях один и тот же. Ниже дан ряд примеров расчетов в весовых процентах.

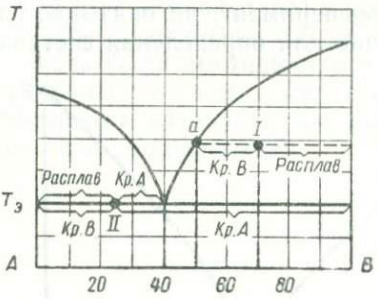


Рис. 129. Двойная система, образующая одну эвтектику

Допустим, что во всех случаях, разбираемых на рис. 129, общий вес системы равен 200 *г*. Рассчитаем состав и количество каждой из фаз, на которые распадается система в фигуративных точках *I* и *II*.

ТОЧКА *I*

Опуская перпендикуляр из точки *I* на ось абсцисс, находим, что общий состав системы А — 30% и В — 70%, т. е. 60 *г* А и 140 *г* В.

Фигуративная точка *I* отвечает условиям, при которых система распадается на две фазы: кристаллы В и расплав из А и В.

По правилу рычага

$$\frac{\text{количество расплава}}{\text{количество кристаллов В}} = \frac{3}{2},$$

откуда

количество расплава $200 \cdot 0{,}6 = 120$ *г*,

количество кристаллов В $200 \cdot 0{,}4 = 80$ *г*.

Состав расплава находим, опуская перпендикуляр из точки a на ось абсцисс. Получаем:

в расплаве содержится 50% A и 50% B,

откуда

количество A в расплаве $120 \cdot 0{,}5 = 60$ *г*,
количество B в расплаве $120 \cdot 0{,}5 = 60$ *г*.

Проверка.

A в расплаве 60 *г*,	B в расплаве 60 *г*
	B в кристаллах 80 *г*
	Всего B 140 *г*

Массы веществ А и В, найденные на основании количества и состава отдельных фаз, совпадают с массами, найденными непосредственно по фигуративной точке I, следовательно, расчет верен.

ТОЧКА *II*

В точке *II*, как разобрано выше (§ 46, 47 и др.), могут быть три случая: 1) кристаллы А и расплав (эвтектика); 2) кристаллы А, кристаллы В и расплав (эвтектика); 3) кристаллы А и кристаллы В.

1-й случай. Расчет ведется совершенно так же, как и для точки *I*. Общий состав системы: 75% А и 25% В, т. е. 150 *г* А и 50 *г* В.

Отношение между количествами фаз:

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество расплава (эвт.)}} = \frac{37{,}5}{62{,}5}.$$

Количество расплава (эвт.) $200 \cdot 0{,}625 = 125$ *г*,
количество кристаллов A $200 \cdot 0{,}375 = 75$ *г*.

Состав расплава: 60% А и 40% В.

Количество A в расплаве (эвт.) $125 \cdot 0{,}6 = 75$ *г*,
количество B в расплаве (эвт.) $125 \cdot 0{,}4 = 50$ *г*.

Проверка.

A в расплаве (эвт.) 75 *г*	B в расплаве (эвт.) 50 *г*
A в кристаллах 75 *г*	
Всего 150 *г*	

2-й случай. Сосуществование трех фаз наблюдается в процессе кристаллизации расплавленной эвтектики. Наличное количество кристаллов и расплава в каждый данный момент зависит при этом от количества теплоты, отданного системой после достижения точки *II* сверху, или соответственно от количества теплоты, полученной системой после достижения той же точки снизу.

Так, если система состава 75% A и 25% B охлаждается и при достижении фигуративной точки *II* содержит 125 *г* расплава (1-й случай), то при дальнейшей отдаче теплоты температура системы $T_э$ остается постоянной и происходит кристаллизация расплавленной эвтектики. Допустим, что при кристаллизации одного грамма расплава должно выделиться 40 калорий. Тогда в процессе затвердевания 125 *г* расплава выделяется $40 \cdot 125 = 5000$ *кал*.

Предположим, что отдача теплоты прекратилась, когда система потеряла 1000 *кал*. В этом случае закристаллизовалось 1000/5000, т. е. $^1/_5$ часть эвтектики.

Состав эвтектического расплава для 1-го случая уже рассчитан. Расплав состоит из 75 *г* A и 50 *г* B. Если закристаллизовалась $^1/_5$ часть расплава, то, следовательно, перешло в кристаллическое состояние

$$75 \cdot 0{,}2 = 15 \text{ г } A,$$
$$50 \cdot 0{,}2 = 10 \text{ г } B$$

и осталось в расплаве

$$75 \cdot 0{,}8 = 60 \text{ г } A,$$
$$50 \cdot 0{,}8 = 40 \text{ г } B.$$

Таким образом, система, фигуративная точка которой достигла точки *II* после дальнейшей отдачи 1000 калорий теплоты, состоит из

A в кристаллах, образовавшихся при температуре выше $T_э$	75 *г*	*B* в кристаллах, образовавшихся при $T_э$, (затвердевании эвтектики),	10 *г*
A в кристаллах, образовавшихся при $T_э$ (затвердевании эвтектики),	15 *г*		
A в расплаве (в жидкой эвтектике)	60 *г*	*B* в расплаве (в жидкой эвтектике)	40 *г*
Всего *A*	150 *г*	Всего *B*	50 *г*

Точно так же рассчитываются и количества каждой из трех фаз, имеющихся в системе, когда последняя достигла температуры $T_э$ в процессе нагревания и затем поглотила лишь часть теплоты, необходимой для расплавления всей эвтектики.

3-й случай. Оба компонента закристаллизовались.

Отношение количеств А и В определяется, как обычно, по правилу рычага: 75% А и 25% В, т. е. 150 *г* А и 50 *г* В.

Поскольку в данной системе вещества А и В кристаллизуются, не образуя твердых растворов или химических соединений, отношение количеств кристаллов А и В в затвердевшей системе равно отношению масс веществ А и В во всей системе в целом, т. е. отношению, находимому непосредственно по фигуративной точке *II*.

§ 103. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ОДНО ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ПЛАВЯЩЕЕСЯ КОНГРУЭНТНО

Допустим, что во всех случаях, разбираемых на рис. 130, общий вес системы равен 300 *г*. Рассчитаем состав и количество фаз в точках *I, II, III*.

В точках *I, II, III* система состоит из 80% А и 20% В, т. е. из 240 *г* А и 60 *г* В.

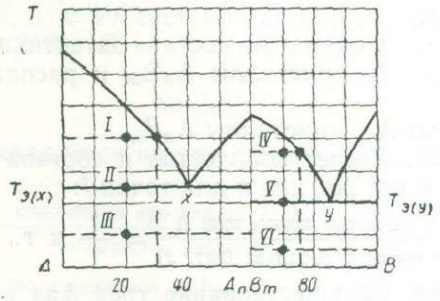


Рис. 130. Двойная система, образующая одно химическое соединение, плавящееся конгруэнтно

ТОЧКА *I*

Система распадается на фазы—жидкую и кристаллическую. Отношение между количествами фаз находится, как обычно, по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество расплава}} = \frac{1}{2},$$

откуда

количество кристаллов A $300 \cdot 1/3 = 100$ *г*,
количество расплава $300 \cdot 2/3 = 200$ *г*.

Определение состава каждой из фаз.

100 *г* кристаллов состоят из одного вещества А, 200 *г* расплава состоят из А и В

$$\frac{\text{количество А}}{\text{количество В}} = \frac{7}{3},$$

откуда

количество A в расплаве $200 \cdot 0{,}7 = 140$ *г*,
количество B в расплаве $200 \cdot 0{,}3 = 60$ *г*.

Проверка.

A в кристаллах 100 *г*	B в расплаве 60 *г*
A в расплаве 140 *г*	
Всего 240 *г*	

ТОЧКА *II*

Точке *II* отвечают три варианта возможных фазовых составов системы:

1) кристаллы А и расплав состава эвтектики *x*;

2) кристаллы А, кристаллы A_nB_m и расплав состава эвтектики *x*;

3) кристаллы А и кристаллы A_nB_m.

1-й случай. Расчет количества и состава фаз в первом случае делается так же, как и для точки *I*:

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество расплава (эвт. } x)} = \frac{1}{1} \text{ и т. д.}$$

2-й случай. Сосуществование трех фаз возможно только в процессе кристаллизации, или соответственно плавления эвтектики *x*. Количество жидкой фазы и кристаллов рассчитывается на основании количества отданной, или соответственно полученной, теплоты после того, как точка *II* достигнута сверху или снизу. Этот расчет разобран подробно при рассмотрении точки *II* на рис. 129.

3-й случай. Система распадается на две фазы: кристаллы А и кристаллы A_nB_m. Находим по правилу рычага отношение между количествами обеих фаз:

$$\frac{\text{количество кристаллов } A}{\text{количество кристаллов } A_nB_m} = \frac{2}{1}.$$

Общий вес системы 300 *г*. Следовательно,

количество кристаллов A равно $300 \cdot 2/3 = 200$ *г*,
количество кристаллов A_nB_m $300 \cdot 1/3 = 100$ *г*.

Как следует из рис. 130, в химическом соединении A_nB_m содержится 40% A и 60% B;

количество A в кристаллах $A_n\ B_m$ $100 \cdot 0{,}4 = 40$ *г*,
количество B в кристаллах $A_n\ B_m$ $100 \cdot 0{,}6 = 60$ *г*.

Проверка.

A в виде кристаллов	200 *г*	B в химич. соединении	
A в химич. соединении	40 *г*	A_nB_m	60 *г*
Всего	240 *г*		

ТОЧКА *III*

В фигуративной точке *III* система ничем не отличается по своей структуре от того, что она представляла в случае 3 фигуративной точки *II*. Также имеется 200 *г* кристаллов A и 100 *г* кристаллов A_nB_m. Расчет содержания веществ A и B в кристаллах A_nB_m рассмотрен в предыдущем примере.

В точках *IV*, *V* и *VI* система состоит из 30% A и 70% B, т. е. из 90 *г* A и 210 *г* B.

ТОЧКА *IV*

Система распадается на две фазы — расплав и кристаллы A_nB_m

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_nB_m}{\text{количество расплава}} = \frac{1}{2}.$$

Количество кристаллов A_nB_m равно $300 \cdot 1/3 = 100$ *г*,
количество расплава $300 \cdot 2/3 = 200$ *г*.

Определяем состав каждой из фаз.

В кристаллах A_nB_m

$$\frac{\text{количество A}}{\text{количество B}} = \frac{4}{6},$$

откуда

количество A в кристаллах $100 \cdot 0{,}4 = 40$ *г*,
количество B в кристаллах $100 \cdot 0{,}6 = 60$ *г*.

В расплаве

$$\frac{\text{количество A}}{\text{количество B}} = \frac{25}{75},$$

откуда

количество A в расплаве $200 \cdot 0{,}25 = 50$ г,
количество B в расплаве $200 \cdot 0{,}75 = 150$ г.

Проверка.

A в расплаве	50 г	B в расплаве	150 г
A в кристаллах	40 г	B в кристаллах	60 г
Всего	90 г	Всего	210 г

ТОЧКА V

В точке V возможны 3 случая:
1) кристаллы A_nB_m и расплав эвтектики y,
2) кристаллы A_nB_m, кристаллы B и расплав эвтектики y,
3) кристаллы A_nB_m и кристаллы B

1-й случай.

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_nB_m}{\text{количество расплава (эвт. } y)} = \frac{3}{2},$$

откуда

количество кристаллов A_nB_m $300 \cdot 0{,}6 = 180$ г,
количество расплава (эвт. y) $300 \cdot 0{,}4 = 120$ г.

Состав кристаллов A_nB_m

$$\frac{\text{количество A}}{\text{количество B}} = \frac{4}{6},$$

откуда

количество A в кристаллах $180 \cdot 0{,}4 = 72$ г,
количество B в кристаллах $180 \cdot 0{,}6 = 108$ г.

Состав расплава эвтектики y

$$\frac{\text{количество A}}{\text{количество B}} = \frac{15}{85},$$

откуда

количество A в расплаве $120 \cdot 0{,}15 = 18$ г,
количество B в расплаве $120 \cdot 0{,}85 = 102$ г.

Проверка.

A в кристаллах	72 г	B в кристаллах	108 г
A в расплаве	18 г	B в расплаве	102 г
Всего	90 г	Всего	210 г

2-й случай. Сосуществование трех фаз возможно только в процессе кристаллизации, или соответственно плавления

эвтектики *y*. Расчет количества и состава каждой из фаз, в зависимости от количества отданной или поглощенной теплоты, см. точку *II* на рис. 129.

3-й случай.

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_nB_m}{\text{количество кристаллов B}} = \frac{3}{1},$$

откуда

количество кристаллов A_nB_m $300 \cdot 3/4 = 225$ *г*,
количество кристаллов B $300 \cdot 1/4 = 75$ *г*.

В химическом соединении A_nB_m 40% A и 60% B, откуда

количество A в кристаллах A_nB_m $225 \cdot 0{,}4 = 90$ *г*,
количество B в кристаллах A_nB_m $225 \cdot 0{,}6 = 135$ *г*.

Проверка.

A в кристаллах A_nB_m 90 *г*	B в виде кристаллов 75 *г*
	B в кристаллах A_nB_m 135 *г*
	Всего 210 *г*

Точка *VI*

Количество и состав кристаллов в точке *VI* такие же, как и в случае 3 точки *V*.

§ 104. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ОДНО ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ПЛАВЯЩЕЕСЯ ИНКОНГРУЭНТНО

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением (рис. 131) представляет собой сочетание участков двух более простых диаграмм, рассмотренных выше (рис. 129 и рис. 130). Расчет массы и состава фаз, на которые распадается система в различных фигуративных точках, делается так же, как это показано в разобранных примерах на предыдущих диаграммах. Поэтому мы остановимся только на точках *I*, *II* и *III*, в которых происходят превращения, характерные для систем данного типа.

Если следить за охлаждением системы, то в перечисленных точках имеют место следующие переходы.

ТОЧКА *1*

Общий состав системы 55% A и 45% B.

Когда система только достигла температуры T_1, в точке *1* имеются две фазы: кристаллы A и расплав, состоящий на 40% из A и 60% из B, *причем*

$$\frac{\text{количество расплава } z}{\text{количество кристаллов A}} = \frac{3}{1}.$$

Дальнейшая отдача теплоты сопровождается выделением кристаллов химического соединения состава 65% A и 35% B. Во время кристаллизации система состоит из трех фаз: кристаллов A, расплава состава z и кристаллов химического соединения A_nB_m. Соотношение между количествами этих фаз, как и во всех случаях кристаллизации при постоянной

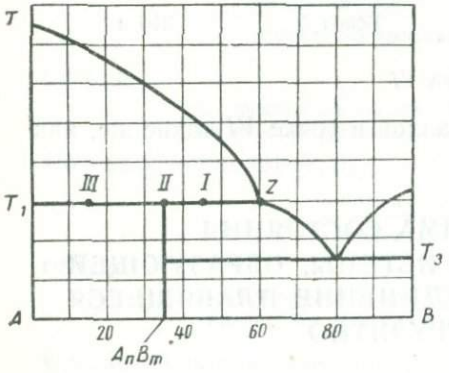


Рис. 131. Двойная система, образующая химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно

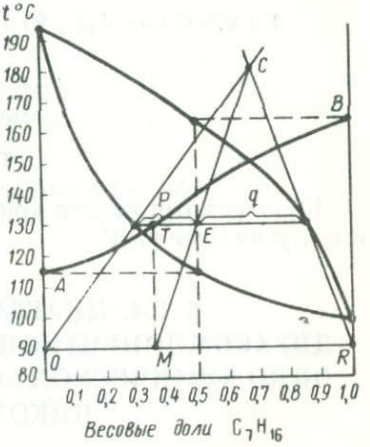


Рис. 132. Схема расчета доли пара и доли жидкой фазы в бинарной системе при различных температурах

температуре, зависит от количества теплоты, отданной системой.

Когда кристаллизация химического соединения окончена, система состоит из кристаллов химического соединения и расплава z, причем

$$\frac{\text{количество кристаллов химического соединения}}{\text{количество расплава } z} = \frac{3}{2}.$$

ТОЧКА *II*

Когда фигуративная точка системы в процессе постепенного охлаждения достигла точки *II*, система состоит из кристаллов А и расплава *z*, причем

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество расплава } z} = \frac{25}{35}.$$

В процессе кристаллизации имеются три фазы: кристаллы А, расплав *z* и кристаллы химического соединения. По окончании кристаллизации система состоит из одной фазы — кристаллов химического соединения, так как ее общий состав в точности совпадает с составом химического соединения.

ТОЧКА *III*

Когда фигуративная точка системы в процессе охлаждения достигла точки *III*, система состоит из кристаллов *A* и расплава *z*, причем

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество расплава } z} = \frac{45}{15}.$$

При *дальнейшей* кристаллизации появляется третья фаза — химическое соединение. Кристаллизация продолжается до тех пор, пока не израсходуется весь расплав *z*, после чего система состоит из двух фаз — кристаллов *A* и кристаллов химического соединения, причем

$$\frac{\text{количество кристаллов А}}{\text{количество кристаллов химического соединения}} = \frac{20}{15}.$$

Содержание компонентов *A* и *B* в каждой из рассмотренных фаз рассчитывается обычным способом по их составу, который находится опусканием перпендикуляра из соответствующих точек на ось абсцисс.

Количество каждой из трех фаз в процессе кристаллизации непрерывно изменяется и зависит, как было указано выше, от количества теплоты, отданной системой.

§ 105. ДОЛЯ БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ, ПЕРЕХОДЯЩЕЙ В ПАР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С помощью диаграмм зависимости температуры кипения от состава смеси двух взаимно растворимых компонентов, например, диаграммы рис. 52 можно найти графическим путем кривую, показывающую, как велика доля смеси, переходящая в пар при различных температурах.

Рассмотрим диаграмму рис. 132, составленную из изобар,

описывающих состав равновесных жидких и парообразных фаз при различных температурах в случае смеси $н\text{-}C_7H_{16}$ и $н\text{-}C_{11}H_{24}$. Предположим, что происходит нагрев смеси из 50% гептана и 50% ундекана. Кипение начинается при температуре 115° и заканчивается при 164°. Таким образом, искомая кривая начинается от точки A (паров нет) и кончается в точке B (паров 100%). Количество паров, образующихся при промежуточных температурах, находится с помощью правила рычага. Например, при температуре 130° общее состояние системы отвечает фигуративной точке E, а отношение между количествами паров и жидкости находится из пропорции

$$\frac{\text{количество паров}}{\text{количество жидкости}} = \frac{\text{отрезок } p}{\text{отрезок } q}.$$

Нас интересует доля смеси, перешедшая в пар. Эта величина равна значению дроби $\frac{p}{p+q}$. Искомую величину удобно находить графически на основании подобия треугольников. В качестве основания первого треугольника берется отрезок $p+q$, в качестве основания второго треугольника — ось абсцисс диаграммы или параллельная ей линия, например, линия OR. Проводим прямые через левые и правые концы обоих оснований до их пересечения в точке C и из точки C прямую через точку E до пересечения с основанием большого треугольника OR. Отрезок OM показывает, какая доля смеси перешла в парообразное состояние. Откладывая величину найденного горизонтального отрезка OM от точки на оси ординат, соответствующей заданной температуре 130°, получаем одну из точек искомой кривой — точку T. Таким же образом находятся точки для других температур.

Каждому составу исходной жидкой смеси соответствует особая кривая зависимости между долей раствора, перешедшей в пар, и температурой.

§ 106. СХЕМА РАСЧЕТА ЧИСЛА ТАРЕЛОК РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОНКИ

Располагая диаграммой рис. 132, можно найти графически число тарелок ректификационной колонки, предназначенной для разделения смеси двух летучих жидкостей. В расчете числа тарелок учитывается то, что в реальных колонках мы не наблюдаем идеального равновесия на всех границах раздела между жидкими и парообразными фазами. Действитель-

но, рассматривая схему рис. 54, мы видим, что в равновесии могут находиться кипящая жидкость состава x и образовавшийся из нее пар состава y. Но пар состава y, поднимающийся ко второй тарелке и конденсирующийся на ней, не находится в равновесии с жидкостью y, заполняющей вторую тарелку. Это получается потому, что жидкость второй тарелки непрерывно пополняется жидкостью иного состава, стекающей с третьей тарелки.

Иными словами, во время работы колонки имеют место ряд равновесий между жидкостью и паром, образующимся из этой жидкости, и, с другой стороны, нет равновесия между жидкой фазой, заполняющей каждую из тарелок, и парами, которые, конденсируясь, пополняют количество этой жидкой фазы. Степени отклонения от равновесия, имеющие место в ректификационных колонках, можно найти путем расчета. Но расчеты эти сложны и не всегда дают точные результаты. Для практических целей во многих случаях достаточно надежным является графическое решение задачи.

В ректификационных колонках, используемых в технике, разделяемая смесь подается на одну из средних тарелок. Жидкость, стекая вниз, постепенно обогащается менее летучим компонентом, а пары, поднимаясь вверх, обогащаются более летучим компонентом. Выбор тарелки, через которую должно производиться питание колонки, имеет большое значение.

Пример расчета числа тарелок дан на рис. 133. По оси абсцисс диаграммы рис. 133,*а* откладываются концентрации более летучего компонента в жидкой фазе, по оси ординат — концентрации более летучего компонента в парообразной фазе.

На основании кривой жидкости и кривой пара (рис. 132) строится кривая ABC, называемая *кривой равновесия фаз*. Каждая точка этой кривой отвечает особой температуре и показывает, каково содержание более летучего компонента в жидкой и газообразной фазах, находящихся в равновесии. Так, например, по графику рис. 132 при температуре 130° содержание гептана в жидкой фазе 30% и в парообразной фазе 86%. Этой температуре на кривой равновесия фаз отвечает точка E (рис. 133).

Допустим, что производится разделение гептана и ундекана, взятых в весовом отношении 1 : 1. Температура тарелки, на которую поступает исходная разделяемая жидкая смесь, подбирается эмпирически. Приводимый ниже расчет делается несколько раз и принимается наиболее подходящий вариант.

Допустим, что температура, поддерживаемая на тарелке, пополняемой исходной жидкостью, равна 124,5°. По кривой AB диаграммы рис. 132 находим, что равновесию при этой темпе-

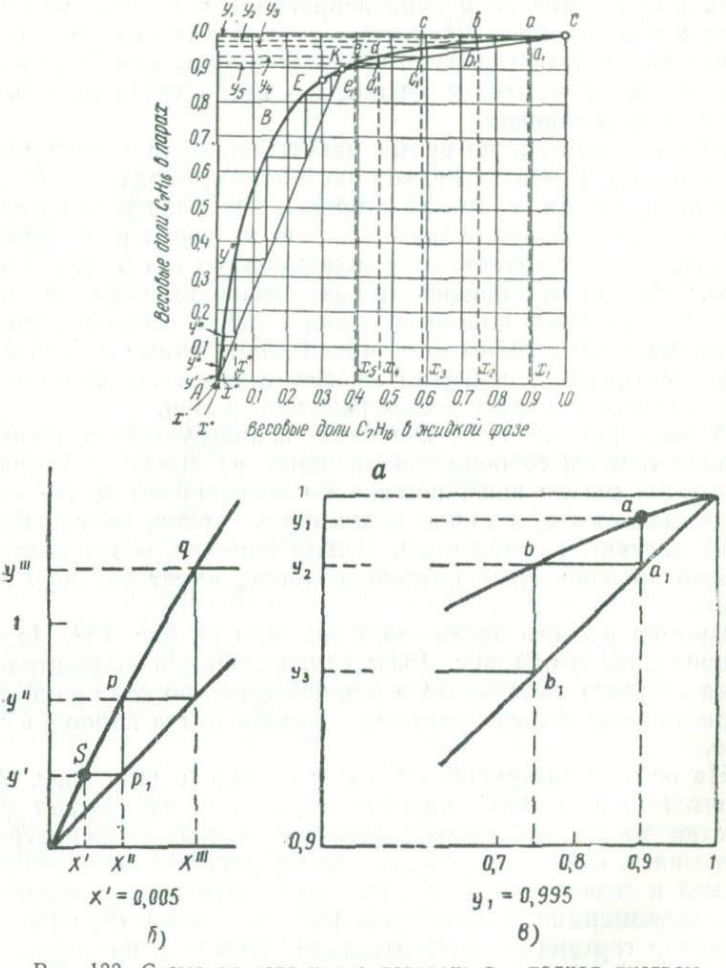


Рис. 133. Схема расчета числа тарелок: *а* — полная диаграмма, *б* — начало и *в* — конец равновесной кривой даны в более крупном масштабе

ратуре отвечают составы: 35% гептана в жидкой фазе и 89% гептана в парах. На кривой равновесия фаз (рис. 133,*а*) этому сочетанию составов отвечает точка K. Отрезок кривой направо от точки K описывает равновесия, возможные в верхней

части колонки, расположенной выше уровня питания. Отрезок налево от точки K описывает равновесия, возможные в нижней части колонки, т. е. ниже уровня питания.

Предположим, что в отгоняемых парах должно содержаться 0,995 гептана, а примесь гептана к ундекану, собираемому внизу колонки, должна составлять 0,005 от общего веса. Находим на кривой равновесия фаз точку a, отвечающую заданному составу отводимых паров *. Эти пары находятся в равновесии с жидкостью верхней тарелки, из которой они образуются. Но та же жидкость не находится в равновесии с парами, поднимающимися с предыдущей тарелки и конденсирующимися под колпаком верхней тарелки (рис. 54). Это отклонение может быть рассчитано как для верхней, так и для всех нижерасположенных тарелок. В результате подобного расчета получается некоторая кривая, описывающая фактические соотношения между составами жидкостей и конденсирующихся над ними паров. Эта кривая лежит ниже кривой ABC и, как показывает опыт, может быть в случае технических расчетов заменена двумя прямыми AK и KC.

Зная состав жидкости x верхней тарелки, опускаем перпендикуляр на прямую KC и находим точку a_1, связывающую состав жидкости верхней тарелки и состав пара y_2 второй тарелки, считая сверху. Затем по составу пара y_2 находим точку b, связывающую равновесные составы пара y_2 и жидкости x_2 на второй тарелке. Далее этот цикл построений повторяется. Зная состав жидкости x_2 второй тарелки, опускаем из точки b перпендикуляр на прямую KC и находим точку b_1, связывающую неравновесные составы жидкости x_2 и паров третьей тарелки y_3, а по точке b_1 находится точка c, связывающая составы y_3 и x_3 равновесных пара и жидкости третьей тарелки. Повторяя эти построения достаточное число раз, доходим до точки K. Число тарелок в верхней части колонки равно числу точек a, b и т. д. Если строить геометрически идеальный чертеж, то число тарелок стремится к бесконечности. Но на самом деле мы не имеем строгого равновесия между жидкостью, подаваемой в колонку, и образующимся над ней паром. Точка, выражающая соотношение между составами этих двух фаз, лежит немного ниже точки K, и число тарелок оказывается вполне определенным.

Жидкость, стекающая с нижней тарелки, содержит 0,005 гептана. Этот состав отмечен точкой x' на абсциссе

---

* Начальный и конечный участки кривой ABC даны в укрупненном масштабе на рис. 133, *б* и *в*.

(см. рис. 133,*б*). Пары, образующиеся при кипении этой жидкости, находятся в равновесии с последней. Поэтому для определения их состава y' пользуемся равновесной кривой, восстанавливая перпендикуляр из точки x' и проводя горизонталь через найденную точку s до пересечения с осью ординат.

Затем находим состав жидкости на второй тарелке, считая снизу. Эта жидкость не находится в равновесии с паром состава y', поднимающимся с первой тарелки. Соотношение между этими неравновесными паром и жидкостью находится на основании прямой AK. Пару состава y' отвечает жидкость состава x''. Таким образом, точка p' связывает состав жидкости x'' на второй тарелке и состав конденсирующегося над ней под колпаком пара y'.

Жидкость на второй тарелке кипит, образуя равновесные с нею пары, и поэтому состав паров y'' находим по равновесной кривой, восстанавливая перпендикуляр из точки x''. Повторяя описанные построения достаточное число раз, доходим до точки K. Число тарелок в нижней части колонки равно числу точек s, p, q и т. д., расположенных на равновесной кривой ABC.

Таким образом, общее число тарелок колонки равно тринадцати, т. е. одна тарелка, на которую поступает разгоняемая смесь, пять тарелок выше нее и семь тарелок ниже нее.

§ 107. ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ

Изобарно-изотермический потенциал системы, составленной из нескольких фаз, равен сумме изобарно-изотермических потенциалов отдельных фаз. Значение Z одного моля двухфазной системы определяется по правилу смешения, т. е. оно равно сумме произведений мольных значений Z каждой фазы на мольную долю соответствующей фазы.

Рассмотрим, например, диаграмму изобарных потенциалов механических смесей компонентов A и B. Поскольку вещества A и B не взаимодействуют между собой, мольный изобарный потенциал смесей, определенный по правилу смешения, изменяется по прямой I, соединяющей значения Z индивидуальных веществ A и B при данной температуре (рис. 134).

Если компоненты A и B, наоборот, смешиваются во всех отношениях, то условия существования каждого из компонентов изменяются, и зависимость мольного изобарного потенциала смесей от состава всей системы описывается уже не

прямой, а некоторой кривой *II*. При этом кривая должна обязательно проходить ниже прямой *AB*, так как термодинамически устойчивыми могут быть только такие растворы, величина *Z* которых меньше значения *Z* механической смеси того же общего состава. Если компоненты *A* и *B* взаимно неограниченно растворимы, то кривая зависимости величины *Z* от состава раствора должна быть обязательно вогнута на всем ее протяжении от точки Z_A до точки Z_B. Действительно, до-

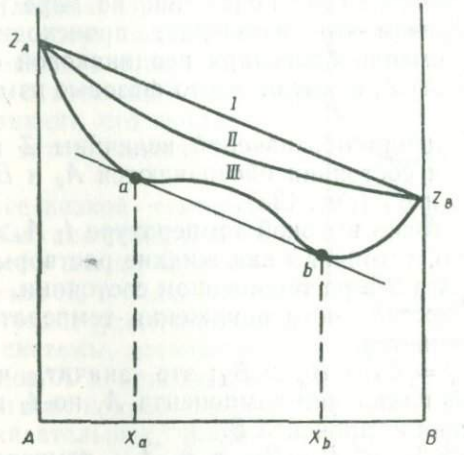


Рис. 134. Зависимости значения изобарно-изотермического потенциала от состава механических смесей и растворов

пустим, что имеется двойная система, которая дает кривую *III* *AabB*. Проведя касательную *ab*, мы видим, что прямая, соединяющая точки *a* и *b*, лежит ниже участка кривой, расположенной между этими же точками. Следовательно, между точками *a* и *b* более устойчивы механические смеси из фаз состава x_a и x_b, взятых в различных соотношениях, чем однородные растворы. Иными словами, при общих составах системы, лежащих между составами x_a и x_b, имеет место расслаивание.

Основываясь на этих закономерностях, мы можем проследить зависимость вида диаграммы состояния двойной системы от формы и расположения кривых изобарного потенциала той же системы при различных температурах.

Следует еще раз подчеркнуть, что все дальнейшие рассуждения сводятся к решению вопроса: в котором из воз-

можных состояний система данного состава обладает меньшим изобарным потенциалом.

Рассмотрим простейший случай, когда компоненты A и B в твердом состоянии образуют только индивидуальные кристаллы, а в жидком состоянии смешиваются во всех отношениях. Приняв давление постоянным, проследим за относительными положениями точек, отвечающих значениям Z индивидуальных кристаллов компонентов A и B, и за положением кривой зависимости Z раствора от состава раствора. И точки, и кривые изменяют свое положение по мере изменения температуры. Причем это изменение происходит с различной скоростью *, именно благодаря неодинаковой скорости изменений величины Z, и имеют место фазовые изменения во всей системе.

Для упрощения обозначений величины Z компонентов A и B в твердом состоянии обозначаются A_s и B_s; а в жидком состоянии A_l и B_l (рис. 135).

При достаточно высокой температуре t_1 $A_s > A_l$ и $B_s > B_l$, следовательно, устойчивы как жидкие растворы, так и чистые компоненты A и B в расплавленном состоянии.

По мере постепенного понижения температуры состояние системы изменяется.

При t_2 $A_s = A_l$ и $B_s > B_l$; это значит, что t_2 является температурой плавления компонента A, но t_2 выше температуры плавления компонента B.

При t_3 $A_l > A_s$ и $B_s = B_l$, т. е. t_3 — температура плавления компонента B. Компонент A устойчив при этой температуре лишь в кристаллическом состоянии. Чтобы найти состав раствора, который может существовать при температуре t_3 в равновесии с кристаллами A, проводим из точки A_s касательную к кривой. Отрезок A_sD отвечает значениям Z систем из кристаллов A и раствора состава D'', взятых в различных отношениях. Обе эти фазы при температуре t_3 устойчивы. Значения Z однородных растворов от чистого A до состава D'' лежат на кривой $D - A_l$. Эта кривая расположена выше прямой $D - A_s$ и, следовательно, растворы, составы которых лежат в указанном интервале, неустойчивы и неизбежно распадаются на две фазы: кристаллы A и раствор D. В нижней части рис. 135 дана диаграмма в координатах «T—% состав». На ней отложена точка D', отвечающая температуре t_3 и со-

* В каждой системе запас энергии Z определяется внутренней структурой этой системы. Благодаря различию структур одно и то же изменение температуры приводит к различным изменениям значений функции Z при переходе от одной системы к другой.

ставу раствора D'', равновесного при этой температуре с кристаллами чистого вещества A.

При температуре t_4 таким же способом находятся точки H и G и затем точки H' и G' диаграммы в координатах «Т — % состав».

При температуре T_5 касательной является прямая, соединяющая точки A_s и B_s. Следовательно, при этой температуре могут находиться в равновесии кристаллы A, кристаллы B и раствор, отвечающий точке касания E: это значит, что температура t_5 является эвтектической температурой.

При еще более низкой температуре t_6 вся кривая значений Z раствора расположена выше прямой, соединяющей точки A_s и B_s, а потому термодинамически устойчивыми являются лишь системы, составленные из кристаллов A и кристаллов B. Расположения как кривой Z растворов, так и касательных, проведенных к этой кривой из точек A_s и B_s, показывают, что при температуре t_6 не могут быть устойчивыми ни однородный жидкий раствор, ни системы, составленные из раствора и кристаллов одного из компонентов.

Рис. 135 показывает, что можно не только построить диаграмму состояния двойной системы, если известна температурная зависимость значений Z кристаллов A и B и положения кривых Z растворов, но и решать обратную задачу. То есть,

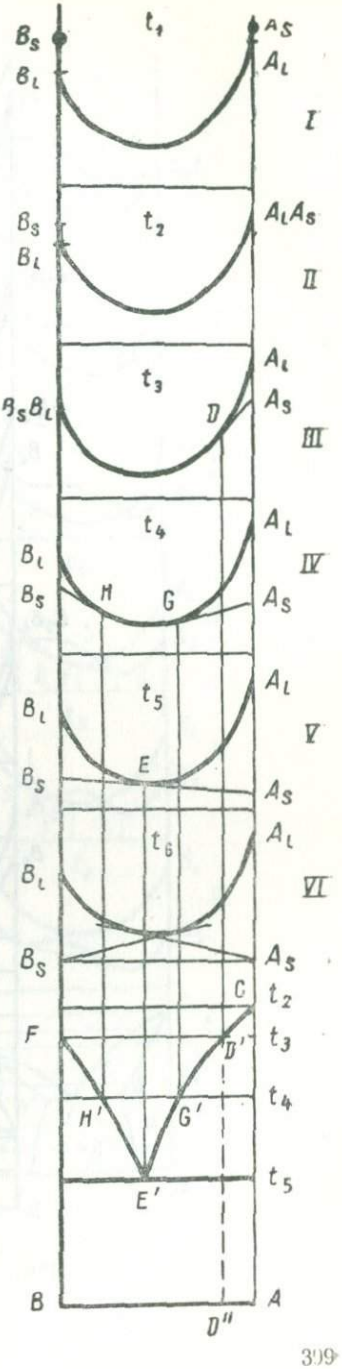


Рис. 135. Построение диаграммы состояния по кривым изобарного потенциала. Система с одной фазой переменного состава

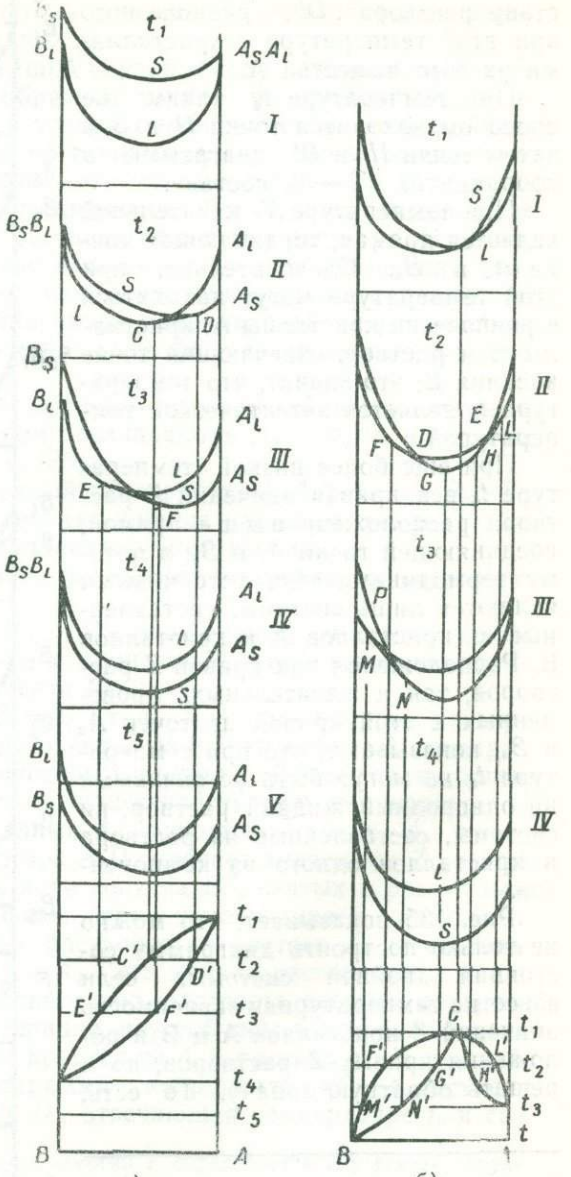
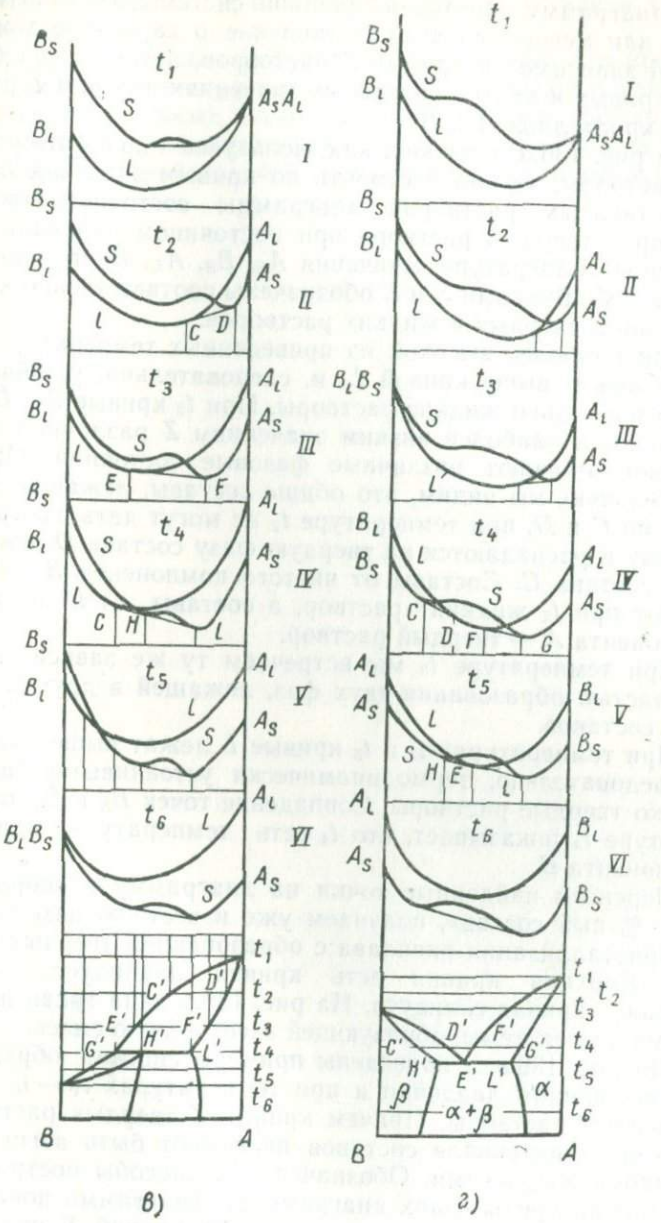


Рис. 136. Построение диаграмм состояния по кривым изобарного потенциала. Системы с двумя и тремя фазами переменного состава



зная диаграмму состояния двойной системы, составить себе более или менее точное представление о характере температурной зависимости кривых Z растворов, а также о форме этих кривых и об относительных значениях величин Z растворов и кристаллов A и B.

На рис. 136,*а* показано, как, пользуясь только что описанным методом, можно построить по кривым значений Z жидких и твердых растворов диаграммы состояния «жидкий раствор — твердый раствор» при постоянном давлении и переменной температуре. Значения A_S, B_S, A_L, B_L те же, что и на рис. 135. Буквами S и L обозначены соответственно кривые значений Z твердых и жидких растворов.

При наиболее высокой из приведенных температур t кривая S лежит выше кривой L, и, следовательно, устойчивыми являются только жидкие растворы. При t_2 кривые S и L пересекаются, и наиболее низким значениям Z различных общих составов отвечают различные фазовые состояния. Проводя касательную, мы видим, что общие составы, лежащие между точками C и D, при температуре t_2 не могут дать однородную систему и распадаются на твердую фазу состава D и жидкую фазу состава C. Составы от чистого компонента B до C образуют при t_2 жидкий раствор, а составы от D до чистого компонента A — твердый раствор.

При температуре t_3 мы встречаем ту же зависимость, но с областью образования двух фаз, лежащей в другом интервале составов.

При температурах t_4 и t_5 кривые L лежат выше кривых S, и, следовательно, термодинамически устойчивыми являются только твердые растворы. Совпадение точек B_S и B_L при температуре t_4 показывает, что t_4 есть температура плавления компонента B.

Перенося найденные точки на диаграмму в координатах «T — %-ный состав», получаем уже известную нам диаграмму кристаллизации расплава с образованием твердых растворов. Верхняя кривая есть кривая ликвидуса, а нижняя кривая — кривая солидуса. На рис. 136,*б* дана такая же диаграмма для системы, образующей азеотропную смесь.

На рис. 136,*в, г* приведены примеры систем, образующих при выбранном давлении и при температурах $t_1 — t_6$ жидкие и твердые растворы. Причем кривые Z твердых растворов в некотором интервале составов перестают быть вогнутыми и делаются выпуклыми. Обозначения и способы построения те же, что на предыдущих диаграммах. Диаграмма показывает, что появление выпуклого участка на кривой S приводит к

разрыву сплошности в некоторой области составов твердых растворов.

При рассмотрении рисунка 136 мы видим, что кривые Z при изменении температуры не только смещаются вверх или вниз, но могут также несколько изменять свою форму.

Изучение подобных построений проливает свет на термодинамические свойства как стабильных, так и метастабильных систем.

ГЛАВА XVI

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 108. ПЛОСКАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ С ОДНОЙ ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

Плоские треугольные диаграммы состояния трехкомпонентных систем, как уже было отмечено выше, представляют собой сечения объемной диаграммы плоскостью, отвечающей определенной температуре. По такому сечению можно определить, каков состав и каково количество отдельных фаз при том или ином составе системы и при данных температуре и давлении. Совмещая ряд подобных плоских диаграмм, мы получаем треугольную диаграмму, состоящую из ряда изотерм, например, диаграмму рис. 79. По относительному положению изотерм можно судить о форме поверхности начала кристаллизации. Диаграммы типа рис. 79, 80, 81 являются примерами полных плоских диаграмм состояния трехкомпонентных систем. По этим диаграммам можно проследить за ходом изменения состава и количества фаз в процессе понижения температуры.

При этом надо иметь в виду, что общий состав системы при понижении температуры не меняется, а следовательно, фигуративная точка, описывающая состав всей системы в целом, занимает на диаграмме одно и то же положение при различных температурах. Расчет количества и состава фаз, на которые распадается система при той или иной степени охлаждения, делается, как обычно, по правилу рычага.

В общем случае при охлаждении трехкомпонентной системы сначала выделяются кристаллы одного типа, затем обра-

зуются одновременно две кристаллические фазы, и, наконец, затвердевает тройная эвтектика. Линия, образующая ноду, все время проходит через фигуративную точку общего состава системы. Пока выделяется одна кристаллическая фаза, направление ноды не меняется, так как общий состав выпавших кристаллов остается постоянным; т. е. нода проходит через две точки, не меняющие своего положения: фигуративную точку всей системы и точку состава выпадающей фазы.

Когда начинается выделение одновременно двух кристаллических фаз, в общем случае оказываются непостоянным как состав расплава, так и общий состав выпавших кристаллов. Поэтому нода в процессе кристаллизации поворачивается вокруг фигуративной точки всей системы. Составы расплавов, равновесных с двумя кристаллическими фазами, зависят от температуры, и выражающие их точки лежат на пограничных кривых диаграммы. Общий состав всех выделившихся кристаллов описывается точками, лежащими на прямой, соединяющей точки, отвечающие составам каждой из двух кристаллических фаз.

На рис. 137 дан пример треугольной диаграммы трехкомпонентной системы с полной сеткой изотерм. Зная общий состав системы и температуру, до которой система охлаждена, можно рассчитать количество и состав фаз, на которые распадается исходный однородный расплав. Так, например, расплав состава n начинает выделять кристаллы B при температуре T_3.

Когда охлаждение достигает какой-либо температуры ниже T_3, например, T_6, соотношение между количествами кристаллов B и расплава определяется по правилу рычага. Количества могут быть выражены как в молях, так и граммах в зависимости от выбранной единицы измерения при составлении диаграммы.

$$\frac{\text{Количество расплава } q}{\text{количество кристаллов B}} = \frac{Bn}{nq}.$$

Из расплава исходного состава m к моменту достижения той же температуры T_6 оказываются выделившимися кристаллы B и кристаллы C. При этом кристаллизация проходит в две очереди.

К концу I очереди состав расплава достигает точки s, причем во время I очереди выделяются только кристаллы B. В момент достижения точки s имеем

$$\frac{\text{количество расплава } s}{\text{количество кристаллов B}} = \frac{B - m}{m - s}.$$

Затем начинается кристаллизация II очереди, при которой выделяются одновременно кристаллы B и кристаллы C, причем нода, по которой определяется наличный состав системы, непрерывно изменяет свое положение, поворачиваясь вокруг точки m. Например, после некоторого понижения температуры мы имеем ноду $t - m - u$. Когда система охлаждена до температуры T_6, состав расплава достигает точки p; система состоит при этом из расплава p, кристаллов B и кристаллов C:

$$\frac{\text{количество расплава } p}{\text{количество кристаллов B и C}} = \frac{m-r}{p-m}.$$

Найденное общее количество кристаллов B и C распределяется согласно пропорции

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество кристаллов C}} = \frac{C-r}{r-B}.$$

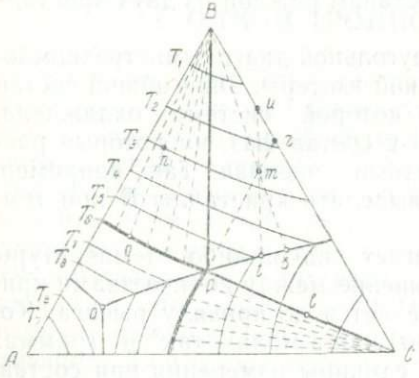


Рис. 137. Тройная система, образующая одну эвтектику. Диаграмма с изотермами и пограничными кривыми

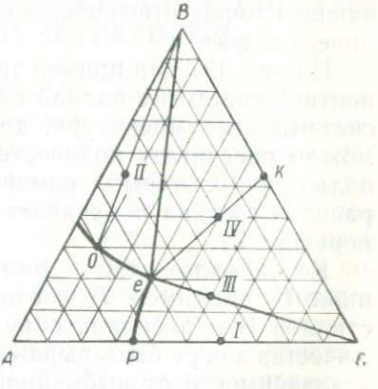


Рис. 138. Тройная система, образующая одну эвтектику. Диаграмма с одной изотермой

Расплав исходного состава l выделяет в I очередь кристаллы C. При температуре T_6 состав расплава достигает точки p. Выделение кристаллов B совместно с кристаллами C должно начаться лишь при дальнейшем понижении температуры. Поэтому при температуре T_6 система состоит из расплава p и кристаллов C, находящихся в отношении

$$\frac{\text{количество расплава } p}{\text{количество кристаллов C}} = \frac{l-C}{p-l}.$$

Для того чтобы провести расчеты на основании вышеприведенных пропорций, необходимо измерить отрезки $m - r$, $p - m$ и т. д. Оценивать длины отрезков удобнее и проще всего, если диаграмма построена на специальном бланке с треугольной сеткой, которая делит каждую высоту на 100 частей.

В приводимых ниже примерах расчетов ввиду небольшого размера иллюстраций на чертежах дана упрощенная сетка, делящая каждую из высот треугольника только на 10, а не на 100 частей.

Полные диаграммы содержат как сетку изотерм, так и пограничные линии. Но часто пользуются упрощенными диаграммами, содержащими лишь необходимые для изучаемого вопроса элементы. Если на диаграмму нанесены только пограничные линии, то можно, проводя соответствующие ноды, установить очередность выделения различных кристаллов при данном исходном составе, а также рассчитать количество кристаллов каждого типа, выделившихся к моменту завершения каждой очереди кристаллизации.

Однако диаграмма, составленная из одних пограничных линий, не дает никаких сведений о температурах, при которых происходит выделение кристаллов, поскольку отсутствуют изотермы.

Если же необходимо выяснить возможные фазовые состояния трехкомпонентной системы при определенной температуре, то рассматривается разрез объемной диаграммы, отвечающий заданной температуре. В этом случае диаграмма состоит из одной изотермы и ряда вспомогательных линий, делящих диаграмму на области, в которых возможны те или иные сочетания фаз при данной температуре. Примером подобной диаграммы является рис. 138. Диаграмма этого типа не содержит пограничных линий, и поэтому эти диаграммы не могут дать никаких сведений о ходе кристаллизации в процессе понижения температуры.

При разборе треугольных диаграмм необходимо ясно давать себе отчет в том, что можно и что нельзя узнать из данной диаграммы.

На рис. 138 приведена диаграмма той же системы, что и на рис. 137. Однако здесь даны лишь изотермы, отвечающие температуре T_6. Расчеты для рис. 138 ведутся по тем же пропорциям, которые выведены для рис. 137. Но длины отрезков выражаются не буквами, а непосредственно оцениваются по делениям сетки.

Ниже даются примеры расчета количества и состава каж-

дой из фаз, на которые распадаются системы, отвечающие точкам *I, II, III, IV*.

Следует отметить, что положение ноды однозначно, если система распадается на две фазы. В этих случаях нода проводится через фигуративную точку всей системы и точку, отражающую известный нам состав выпавших кристаллов. Например: нода, проходящая через точку *II*. Если же система состоит из трех фаз, то нода может быть проведена тремя способами. Например, на рис. 138 ноду точки *IV* можно провести не только через точки *IV — e*, но и через *IV — B* или *IV — C*. Во всех трех случаях результаты расчета оказываются, конечно, одинаковыми.

В треугольных диаграммах отрезки прямых, к которым прилагается правило рычага, могут быть расположены на плоскости чертежа в любом направлении, так как все точки диаграммы отвечают одной и той же температуре и одному и тому же давлению. При случайных положениях отрезков делать точное измерение длин непосредственно по делениям сетки бывает затруднительно. Однако отношения между длинами отрезков можно так же легко определять по делениям сетки, как и по миллиметровой бумаге. Для особо точных количественных расчетов все линии треугольной диаграммы должны быть нанесены очень тонко, чтобы длины отрезков можно было измерить циркулем.

На рис. 138, как было указано выше, нанесена для наглядности сетка, делящая каждую высоту только на 10 частей. Точки *I, II* и следующие выбраны таким образом, чтобы точные отношения длин плеч рычагов можно было найти непосредственно по делениям сетки.

ТОЧКА *I*

Точка *I* лежит на границе треугольника. Следовательно, система состоит только из двух компонентов *A* и *C*. При температуре, которой отвечает данное сечение объемной треугольной диаграммы, система состава I распадается на две фазы: кристаллы чистого вещества C и расплав состава *p*.

Допустим, что общий вес системы, отвечающей точке *I* и следующим точкам, равен 600 *г*.

Общий состав системы, отвечающей точке *I*: 40% *A* и 60% *C*; следовательно, система состоит из

$$600 \cdot 0{,}4 = 240 \text{ г A}$$

и

$$600 \cdot 0{,}6 = 360 \text{ г C}.$$

Отношение между количествами твердой и жидкой фаз равно

$$\frac{\text{количество кристаллов C}}{\text{количество расплава } p} = \frac{25}{40},$$

откуда

$$\text{количество кристаллов C } 600 \cdot 25/65 = 230\frac{10}{13}\ г,$$

$$\text{количество расплава } 600 \cdot 40/65 = 369\frac{3}{13}\ г.$$

В расплаве p 65% A и 35% C, следовательно,

$$\text{количество A в расплаве } p\ 369\frac{3}{13} \cdot 0{,}65 = 240\ г,$$

$$\text{количество C в расплаве } p\ 369\frac{3}{13} \cdot 0{,}35 = 129\frac{3}{13}\ г.$$

Проверка.

A в расплаве 240 *г* C в кристаллах $230\frac{10}{13}$ *г*

C в расплаве $129\frac{3}{13}$ *г*

Всего 360 *г*

ТОЧКА *II*

Точка *II* лежит внутри треугольника, она соответствует системе с общим составом 40% A, 53 1/3% B и 6 2/3% C. Следовательно, в системе имеется

$$600 \cdot \frac{40}{100} = 240\ г\ \text{A},$$

$$600 \cdot \frac{53\frac{1}{3}}{100} = 320\ г\ \text{B},$$

и

$$600 \cdot \frac{6\frac{2}{3}}{100} = 40\ г\ \text{C}.$$

Система распадается на две фазы: кристаллы B и расплав состава o. Отношение между количествами твердой и жидкой фаз равно:

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество расплава } o} = \frac{20}{40},$$

откуда

$$\text{количество кристаллов B } 600 \cdot \frac{2}{6} = 200 \text{ г},$$

$$\text{количество расплава } o \; 600 \cdot \frac{4}{6} = 400 \text{ г}.$$

В расплаве o 60% A, 30% B и 10% C, следовательно,

количество A в расплаве o $400 \cdot 0{,}6 = 240$ г,

количество B в расплаве o $400 \cdot 0{,}3 = 120$ г,

количество C в расплаве o $400 \cdot 0{,}1 = 40$ г.

Проверка.

A в расплаве o 240 г	B в расплаве o 120 г B в кристаллах 200 г Всего 320 г	C в расплаве o 40 г.

ТОЧКА *III*

Система состава *III* при температуре, которой отвечает данное сечение, распадается на две фазы: кристаллы C и расплав состава e. Расчет количества каждой фазы и состава расплава производится так же, как и в случае точки *II*.

ТОЧКА *IV*

Точка *IV* соответствует системе с общим составом 20% A, 40% B и 40% C. Следовательно, в системе имеется

$$600 \cdot 0{,}2 = 120 \text{ г A},$$

$$600 \cdot 0{,}4 = 240 \text{ г B},$$

$$600 \cdot 0{,}4 = 240 \text{ г C}.$$

Система распадается на расплав e, кристаллы B и кристаллы C. Прямая линия, соединяющая точки e и *IV*, и про-

долженная до пересечения со стороной треугольника BC (в точке K), позволяет с помощью правила рычага определить отношение между количеством расплава e и общим количеством кристаллов B и C

$$\frac{\text{количество расплава } e}{\text{общее количество кристаллов B и C}} = \frac{20}{30},$$

откуда

$$\text{количество расплава } e \; 600 \cdot \frac{2}{5} = 240 \text{ г},$$

$$\text{количество кристаллов B и C } 600 \cdot \frac{3}{5} = 360 \text{ г}.$$

Состав расплава e 50% A, 20% B и 30% C, следовательно,

количество A в расплаве e $240 \cdot 0{,}5 = 120$ г,

количество B в расплаве e $240 \cdot 0{,}2 = 48$ г,

количество C в расплаве e $120 \cdot 0{,}3 = 72$ г.

Состав смеси кристаллов определяется тоже на основании правила рычага по отрезкам BK и KC.

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество кристаллов C}} = \frac{KC}{BK} = \frac{53\frac{1}{3}}{46\frac{2}{3}},$$

откуда

$$\text{количество кристаллов B } 360 \cdot \frac{53\frac{1}{3}}{100} = 192 \text{ г},$$

$$\text{количество кристаллов C } 360 \cdot \frac{46\frac{2}{3}}{100} = 168 \text{ г}.$$

Проверка.

A в расплаве e 120 г	B в расплаве e 48 г B в кристаллах 192 г Всего 240 г	C в расплаве e 72 г C в кристаллах 168 г Всего 240 г

§ 109. ПЛОСКАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ОДНО ДВОЙНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ, ПЛАВЯЩЕЕСЯ КОНГРУЭНТНО

В случае образования химических соединений получаются диаграммы, подобные приведенным на рис. 137 и 138. Эти диаграммы тоже представляют собой графическое отображение поверхности, образующей нижнюю границу области расплава в объемных диаграммах.

На рис. 139 нанесены только пограничные кривые диаграммы состояния системы, в которой образуется одно двойное химическое соединение с конгруэнтной точкой плавления. Изотермы на чертеже не нанесены; они подобны изотермам на рис. 80.

На рис. 139 даны три примера изменения положения нод по мере выделения кристаллов. Следует обратить внимание на то, что в данном случае мы пользуемся возможностью разбить диаграмму на два треугольника $A-B-AC$ и $B-C-AC$, каждый из которых можно рассматривать как простейшую треугольную диаграмму с одной эвтектической точкой.

Рассмотрим процесс охлаждения системы, отвечающей фигуративной точке l на диаграмме рис. 139. В первую очередь происходит выделение кристаллов B, и состав расплава, равновесного с кристаллами B, описывается точками, лежащими на продолжении прямой Bl. Если, например, состав расплава описывается точкой r, то количества кристаллов B и жидкой фазы относятся, как отрезки rl и lB.

Одни кристаллы B выделяются из охлаждаемой системы до тех пор, пока продолжение прямой lB не пересечется с одной из пограничных линий. В данном примере получаем точку пересечения n. Дальнейшее охлаждение сопровождается одновременным выделением кристаллов B и кристаллов химического соединения AC. Общий состав выделившихся при этом кристаллов должен описываться некоторой точкой, лежащей на прямой, соединяющей точки B и AC. Таким образом, составу расплава, отвечающему, например, точке q, соответствует общий состав кристаллов, отвечающий точке p, в которой пересекаются прямая $B-AC$ и продолжение прямой ql. В точке p имеем

$$\frac{\text{количество кристаллов } B}{\text{количество кристаллов AC}} = \frac{\text{AC}-p}{p-B}.$$

Чтобы найти общий состав выпавшего кристаллического осадка к моменту получения жидкой тройной эвтектической смеси состава b, находим точку пересечения прямой $B - AC$ с продолжением прямой bl (точку m). Для числового примера рассмотрим систему с общим весом 1000 *г*. Точке l отвечает

общий состав 20% A, 50% B и 30 % C

или

содержание компонентов 200 *г* A, 500 *г* B и 300 *г* C.

В тот момент, когда состав расплава достиг эвтектической точки b,

$$\frac{\text{количество расплава } b}{\text{общее количество кристаллов B и AC}} = \frac{m-l}{l-b} = \frac{10}{20},$$

откуда вес расплава 333 $^1/_3$ *г* и вес кристаллов 666 $^2/_3$ *г*.

Отношение между количеством кристаллов B и кристаллов AC

$$\frac{\text{количество кристаллов B}}{\text{количество кристаллов AC}} = \frac{m-\text{AC}}{\text{B}-m} = \frac{60}{40},$$

откуда

$$\text{количество кристаллов B } 666\frac{2}{3}\cdot 0{,}6 = 400 \text{ г},$$

$$\text{количество кристаллов AC } 666\frac{2}{3}\cdot 0{,}4 = 266\frac{2}{3} \text{ г}.$$

A и C входят в химическое соединение в отношении 1 : 1, следовательно, в кристаллах AC имеется

$266\ ^2/_3 \cdot 0{,}5 = 133\ ^1/_3$ *г* A и столько же C.

Состав расплава 20% A, 30% B и 50% C,
откуда

$$\text{количество A в расплаве } 333\frac{1}{3}\cdot 0{,}2 = 66\frac{2}{3} \text{ г},$$

$$\text{количество B в расплаве } 333\frac{1}{3}\cdot 0{,}3 = 100 \text{ г},$$

$$\text{количество C в расплаве } 333\frac{1}{3}\cdot 0{,}5 = 166\frac{2}{3} \text{ г}.$$

Проверка.

	A	B	C
В кристаллах	133 $^1/_3$ *г*	400,00 *г*	133 $^1/_3$ *г*
В расплаве	66 $^2/_3$ *г*	100,00 *г*	166 $^2/_3$ *г*
Всего	200 *г*	500 *г*	300 *г*

На чертеже рис. 139 проведены также ноды, по которым нужно рассчитывать составы и количества фаз, образующихся при различных температурах в процессе охлаждения систем состава *a* и *e*.

На рис. 140 представлено одно из сечений объемной диаграммы другой трехкомпонентной системы с одним двойным

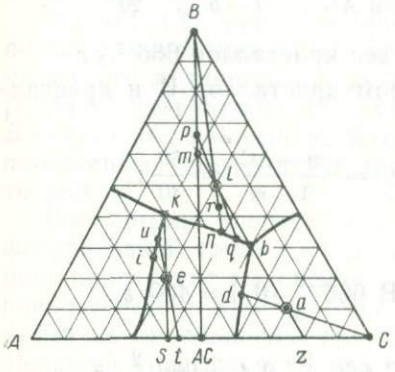


Рис. 139. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся конгруэнтно.
Диаграмма с пограничными кривыми

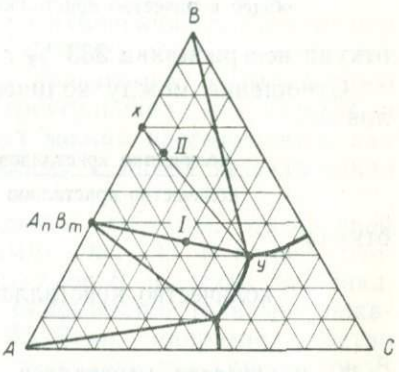


Рис. 140. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся конгруэнтно.
Диаграмма с одной изотермой

химическим соединением. Это сечение отвечает температуре, при которой уже выделилось некоторое количество кристаллов компонентов *A*, *B* и химического соединения A_nB_m, а кристаллизация *C* еще не началась.

Порядок расчета количества и состава фаз на диаграмме рис. 140 остается тем же, что и в примерах на рис. 139. Поэтому ниже даются только два примера расчета для систем, отдельные фазы которых представляют собой химическое соединение.

ТОЧКА *I*

Общий состав системы 36% *A*, 34% *B* и 30% *C*. Полагая, что общий вес системы равен 400 *г*, находим количество каждого компонента в системе:

$$\text{количество A } 400 \cdot 0{,}36 = 144 \text{ г},$$

$$\text{количество B } 400 \cdot 0{,}34 = 136 \text{ г},$$

$$\text{количество C } 400 \cdot 0{,}30 = 120 \text{ г}.$$

Система распадается на кристаллы химического соединения A_nB_m и расплав y:

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_nB_m}{\text{количество расплава } y} = \frac{20}{30},$$

откуда

$$\text{количество кристаллов } A_n\,B_m\ 400 \cdot 0{,}4 = 160 \text{ г},$$

$$\text{количество расплава } y\ 400 \cdot 0{,}6 = 240 \text{ г}.$$

Состав кристаллов 60% *A* и 40% *B*, следовательно,

$$\text{количество A в кристаллах } 160 \cdot 0{,}6 = 96 \text{ г},$$

$$\text{количество B в кристаллах } 160 \cdot 0{,}4 = 64 \text{ г}.$$

Состав расплава 20% *A*, 30% *B* и 50% *C*, следовательно,

$$\text{количество A в расплаве } 240 \cdot 0{,}2 = 48 \text{ г},$$

$$\text{количество B в расплаве } 240 \cdot 0{,}3 = 72 \text{ г},$$

$$\text{количество C в расплаве } 240 \cdot 0{,}5 = 120 \text{ г}.$$

Проверка.

A в кристаллах 96 *г*	*B* в кристаллах 64 *г*
A в расплаве 48 *г*	*B* в расплаве 72 *г*
Всего 144 *г*	Всего 136 *г*

C в расплаве 120 *г*

ТОЧКА *II*

Общий состав системы 28% *A*, 62% *B* и 10% *C*. Полагая, что общий вес системы равен 400 *г*, находим количество каждого компонента в системе:

$$\text{количество A } 400 \cdot 0{,}28 = 112 \text{ г},$$

количество B $400 \cdot 0{,}62 = 248$ *г*,

количество C $400 \cdot 0{,}10 = 40$ *г*.

Система распадается на кристаллы A_nB_m, кристаллы B и расплав состава y:

$$\frac{\text{количество расплава } y}{\text{общее количество кристаллов } A_nB_m \text{ и } B} = \frac{10}{40},$$

откуда количество расплава y $400 \cdot 0{,}2 = 80$ *г*, общее количество кристаллов A_nB_m и B $400 \cdot 0{,}8 = 320$ *г*.

По точке x находим отношение между количествами каждого вида кристаллов:

$$\frac{\text{количество кристаллов } A_nB_m}{\text{количество кристаллов B}} = \frac{30}{30},$$

откуда

количество кристаллов A_nB_m $320 \cdot 0{,}5 = 160$ *г*,

количество кристаллов B $320 \cdot 0{,}5 = 160$ *г*.

В кристаллах A_nB_m компоненты A и B находятся в отношении

$$\frac{\text{количество компонента A}}{\text{количество компонента B}} = \frac{60}{40},$$

откуда

количество компонента A в кристаллах A_n B_m $160 \cdot 0{,}6 = 96$ *г*,

количество компонента B в кристаллах A_n B_m $160 \cdot 0{,}4 = 64$ *г*.

Состав расплава 20% A, 30% B и 50% C, следовательно,

количество A в расплаве y $80 \cdot 0{,}2 = 16$ *г*,

количество B в расплаве y $80 \cdot 0{,}3 = 24$ *г*,

количество C в расплаве y $80 \cdot 0{,}5 = 40$ *г*.

Проверка.

A в расплаве y	16 *г*	B в расплаве y	24 *г*
A в кристаллах A_nB_m	96 *г*	B в кристаллах A_nB_m	64 *г*
Всего	112 *г*	B в кристаллах B	160 *г*
		Всего	248 *г*

C в расплаве y 40 *г*.

Совершенно так же определяются составы и количества фаз в случае систем, образующих одно тройное химическое соединение.

§ 110. ПЛОСКАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ОДНО ДВОЙНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПЛАВЯЩЕЕСЯ КОНГРУЭНТНО

Пример диаграммы состояния трехкомпонентной системы с одним двойным химическим соединением, плавящемся инконгруэнтно, был приведен выше на рис. 82. Там же рассмотрен порядок кристаллизации подобных систем различного состава. В этом параграфе дано несколько примеров расчета количества и состава фаз, на которые распадается такая система в процессе кристаллизации, причем будут рассмотрены лишь те случаи, которые являются особенностью системы с химическими соединениями, плавящимися инконгруэнтно.

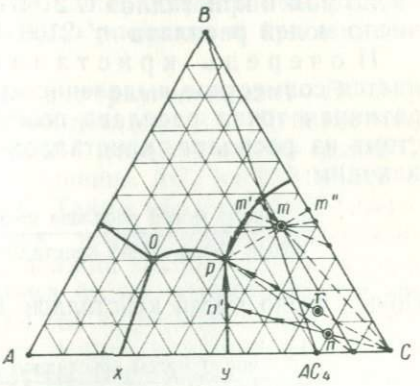


Рис. 141. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.
Диаграмма с пограничными кривыми. Примеры исходных сплавов, содержащих избыток компонента C, остающийся неиспользованным после образования соединения AC_4

Все составы в следующих примерах будут выражаться в молях. В связи с этим следует напомнить, что для проведения всего расчета с помощью одного и того же треугольника Гиббса количества всех фаз должны выражаться в тех же единицах, в которых был выражен исходный состав; и поэтому, например, один моль получающегося химического соединения AC_4 мы будем оценивать как пять молей, которые пошли на образование этого соединения, т. е. 1 моль A и 4 моля C.

Пример 1. Рассмотрим на рис. 141 расплав состава m и допустим, что он составлен из 2160 молей. Тогда содержание каждого из компонентов в расплаве равно:

$$A\ 2160 \cdot 0{,}1 = 216 \text{ молей},$$

B $2160 \cdot 0{,}4 = 864$ молей,

C $2160 \cdot 0{,}5 = 1080$ молей.

I очередь кристаллизации. При охлаждении системы в первую очередь выделяются кристаллы C, и состав остающейся жидкой фазы смещается в сторону точки m', т. е. по продолжению прямой Cm.

Когда точка m' достигнута, система состоит из кристаллов C и расплава m'

$$\frac{\text{число молей кристаллов C}}{\text{число молей расплава } m'} = \frac{1}{5},$$

число молей кристаллов C $2160 \cdot {}^1/_6 = 360$ молей,
число молей расплава m' $2160 \cdot {}^5/_6 = 1\,800$ молей.

II очередь кристаллизации. В точке m' начинается совместное выделение кристаллов C и B. Когда фигуративная точка расплава совпадает с точкой p, система состоит из расплава, кристаллов C и кристаллов B. По сетке находим:

$$\frac{\text{число молей расплава состава } p}{\text{общее число молей кристаллов B и C}} = \frac{mm''}{pm} = \frac{1}{2}.$$

Общее число молей кристаллов B и C $2160 \cdot \frac{2}{3} = 1440$ молей.

$$\frac{\text{число молей кристаллов B}}{\text{число молей кристаллов C}} = \frac{Cm''}{m''B} = \frac{4{,}5}{5{,}5}.$$

Число молей кристаллов B $1440 \cdot 0{,}45 = 648$ молей,
число молей кристаллов C $1440 \cdot 0{,}55 = 792$ моля.

Поскольку конец p ноды $p - m - m''$ отвечает составу расплава, другой ее конец должен описывать состав всей кристаллической массы, образовавшейся к данному моменту. Выше найдено, что во время первой очереди кристаллизации уже выделилось 360 молей кристаллов C, и таким образом в течение II очереди образовалось лишь 792—360=432 моля C.

Число молей расплава $2160 \cdot {}^1/_3 = 720$ молей.

Состав расплава A 30%, т. е. $720 \cdot 0{,}3 = 216$ молей,

B 30%, т. е. $720 \cdot 0{,}3 = 216$ молей,

C 40%, т. е. $720 \cdot 0{,}4 = 288$ молей.

III очередь кристаллизации. При дальнейшем отводе теплоты от системы, состоящей из кристаллов B и C и расплава p, должна согласно диаграмме начаться совместная кристаллизация B и AC_4 с одновременным понижением

температуры. Состав расплава должен при этом изменяться по кривой *ро*. Но это значит, что расплав начнет обедняться компонентом С и, следовательно, равновесие между уже имеющимися кристаллами С и расплавом нарушается.

Система будет стремиться восстановить равновесие, и поэтому наличные кристаллы С начнут снова растворяться, чтобы пополнить в растворе долю компонента С, который расходуется на образование выделяющегося соединения AC_4.

Таким образом, пока в системе имеются кристаллы С, состав раствора не меняется, и кристаллизация протекает при постоянной температуре. Ниже приводится расчет количества кристаллов AC_4 и В, выделяющихся совместно из расплава *р* при неизменном составе этого расплава и при постоянной температуре.

Поскольку точка *m* находится вне треугольника $A—B—AC_4$, система содержит избыток компонента С. Действительно, исходный расплав содержал 216 молей А и 1080 молей С, тогда как при образовании соединения AC_4 на 216 молей А требуется $216 \times 4 = 864$ моля С. Таким образом, 1080—864 = = 216 молей С должно остаться неиспользованным, и кристаллизация, как и на рис. 82, должна закончиться в точке *р*. Полностью затвердевшая система будет состоять из 864 молей В, 216 молей С, а 216 (А) + 864 (С) = 1080 молей исходных компонентов будут входить в состав кристаллов соединения AC_4. Таким образом, 864 моля С, пошедших на образование AC_4, складываются из 288 молей С, находившихся в расплаве, и 864—288 = 576 молей С из количества кристаллов, выделившихся в течение I и II очередей, и в системе остается лишь 792—576 = 216 молей кристаллов С.

Проверка. Полученный состав затвердевшей системы можно представить в виде табл. 10.

На рис. 141 даны еще два примера изменения состава расплава при кристаллизации систем, отвечающих фигуративным точкам *r* и *n*. В случае точки *r* состав расплава приходит в точку *р* после выделения некоторого количества одних лишь кристаллов компонента С. В случае точки *n* выделение кристаллов С заканчивается в точке *n'*. При дальнейшем охлаждении состав расплава смещается по линии *n'p* и при этом происходят одновременно два процесса: выделение кристаллов AC_4 и растворение кристаллов С, выделившихся в течение первой очереди кристаллизации.

Кристаллизация расплава, отвечающего точке *р*, протекает в обоих случаях с выделением кристаллов *В* и AC_4 и с

Таблица 10

Состав системы, отвечающей точке m после кристаллизации

	C	AC_4	B
Кристаллы AC_4, C, B молей в затвердевшей системе	216 (остаток от образовавшихся кристаллов при I и II очереди кристаллизации)	1080 (получены при III очереди)	864 (получены при II очереди — 648 молей и при III очереди — 216 молей)

		A	C	B
Распределение A, B и C между кристаллами	Кристаллы индивидуальн.		216	864
	Расход на соединение AC_4	216	864	—
Всего 2160 молей		216	1080	864

растворением некоторой доли ранее выпавших кристаллов C. Кристаллизация заканчивается в той же точке p, поскольку в обеих системах, как и в первом случае, имеется некоторый избыток компонента С, который не может быть связан в химическом соединении.

Ниже дается пример расчета кристаллизации для фигуративной точки n.

Пример 2. Допустим, что система, отвечающая фигуративной точке n, содержит 1060 молей. Состав системы 14% А — 148,4 моля; 6% В — 63,6 моля; 80% С — 848 молей.

I очередь кристаллизации. При достижении точки n' имеем

$$\frac{\text{число молей расплава } n'}{\text{число молей кристаллов С}} = \frac{20}{33}.$$

$$\text{В расплаве } n' \quad 1060 \cdot \frac{20}{53} = 400 \text{ молей (А, В и С).}$$

$$\text{В кристаллах } 1060 \cdot \frac{33}{53} = 660 \text{ молей С.}$$

II очередь кристаллизации. При достижении расплавом точки p имеем

$$\frac{\text{число молей расплава } p}{\text{число молей кристаллов } AC_4 \text{ и } C} = \frac{1}{4}.$$

В расплаве p $1060 \cdot {}^1/_5 = 212$ молей (A,B и C).
В кристаллах AC_4 и C $1060 \cdot {}^4/_5 = 848$ молей (A и C).
Состав расплава p : 30% A = 63,6 моля; 30% B = 63,6 моля; 40% C = 84,8 моля. Состав кристаллов, согласно правилу рычага, приложенному к отрезку $C - AC_4$, 50% C и 50% AC_4, т. е. 424 моля C и 424 моля в кристаллах AC_4, из которых в AC_4:

$$A\ 424 \cdot \frac{1}{5} = 84{,}8 \text{ моля}$$

и

$$C\ 424 \cdot \frac{4}{5} = 339{,}2 \text{ моля}.$$

Число молей кристаллов C в течение II очереди уменьшилось с 660 до 424, т. е. часть кристаллов израсходована на образование AC_4.

III очередь кристаллизации. Положение точки n таково, что кристаллизация системы должна закончиться в точке p, и при этом все количество A должно быть полностью израсходовано на образование химического соединения.

В расплаве p осталось еще 63,6 моля несвязанного компонента A, из которых должно получиться $63{,}6 \cdot 5 = 318$ молей AC_4. Следовательно, на образование химического соединения используется еще $63{,}6 \cdot 4 = 254{,}4$ моля C. Но в расплаве имеется только 84,8 моля C. Поэтому остальные 254,4—84,8 = = 169,6 моля C можно получить лишь за счет уже выпавших кристаллов. Таким образом, в полностью затвердевшей системе количество кристаллов C будет составлять лишь 424—169,6=254,4 моля. Количество кристаллов B 63,6 моля и кристаллов AC_4 — 424 + 318 = 742 моля.

Проверка. Результаты расчета можно представить в виде табл. 11.

Если фигуративная точка системы лежит на прямой $B - AC_4$, то процесс кристаллизации отличается от описанных примеров лишь тем, что конец затвердевания расплава p совпадает с моментом полного израсходования кристаллов компонента C, выпавших в течение первой очереди кристаллизации.

Таблица 11

Состав системы, отвечающей точке *n* после кристаллизации

	C	AC_4	B
Кристаллы (молей) AC_4, C, B в затвердевшей системе	254,4 (остаток от образовавшихся при I очереди)	424 (получены при II очереди) и 318 (получены при III очереди)	63,6 (получены при III очереди)
Всего	254,4	742	63,6

		A	C	B
Распределение A, B и C в кристаллах	Индивидуальные кристаллы C и B.	—	254,4	63,6
	Кристаллы соединения AC_4	148,4	593,6	—
Всего	1060 молей	148,4	848	63,6

На рис. 142 дано несколько примеров процесса кристаллизации расплавов, фигуративные точки которых лежат по левую сторону от прямой $B - AC_4$. В этих расплавах уже имеется некоторый избыток компонента *A* по сравнению с C в составе химического соединения AC_4 (рис. 142).

Пример 3. Точка *s* лежит на прямой, соединяющей точки AC_4 и *p*. Из расплава, отвечающего этой фигуративной точке, сначала выделяются кристаллы C, затем, когда точка *s'* пройдена, начинается образование кристаллов AC_4, кристаллы C при этом снова растворяются и оказываются полностью израсходованными, когда состав расплава достигает точки *p*. Этот расплав находится в равновесии лишь с одними кристаллами AC_4.

Начиная с этого момента систему можно рассматривать как тройную систему $A - B - AC_4$. При ее дальнейшем охлаждении происходит совместное выделение кристаллов AC_4 и B, и состав расплава изменяется по кривой $p - o$, пока не

будет достигнута эвтектическая точка o, в которой кристаллизуется тройная эвтектика при постоянной температуре.

Предположим, что расплав, отвечающий фигуративной точке s, на рис. 142 состоит из 900 молей. Его состав 25% A = = 225 молей, 15% B = 135 молей и 60% C = 540 молей. Когда состав расплава достигает точки p, то, согласно правилу рычага, система состоит из 450 молей расплава и 450 молей в кристаллах AC_4.

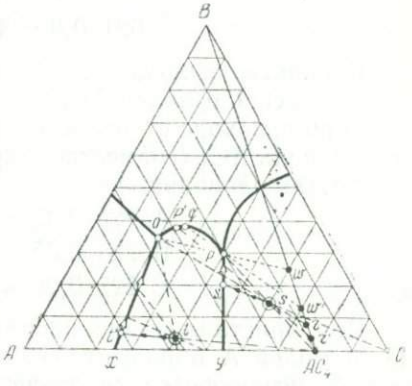


Рис. 142. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.
Диаграмма с пограничными кривыми. Примеры исходных составов, содержащих избыток компонента A, остающийся неиспользованным после образования соединения AC_4

В кристаллах связано $450 \cdot 0{,}2 = 90$ молей A и $450 \cdot 0{,}8 = 360$ молей C.

В расплаве $450 \cdot 0{,}3 = 135$ молей A, $450 \cdot 0{,}3 = 135$ молей B и $450 \cdot 0{,}4 = 180$ молей C.

Теперь, когда в кристаллах уже нет свободного компонента C, мы можем рассматривать полученную систему как простейший случай трехкомпонентной системы $A - B - AC_4$. При дальнейшей кристаллизации происходит совместное выделение кристаллов B и AC_4 и для расчета состава следует пользоваться нодами, проходящими через ту же фигуративную точку s; но концы нод лежат, с одной стороны, на кривой $p - o$, с другой стороны — на прямой $B - AC_4$, например, нода $p' - s - r'$. Когда состав расплава достигает точки o, общий состав рассчитывается по ноде $o - s - r$. Точке o отвечает состав жидкой эвтектики, а точке r — состав всей образовавшейся к данному моменту массы кристаллов, т. е. кристаллы и первой и второй очереди.

$$\frac{\text{число молей кристаллов } AC_4 \text{ и B}}{\text{число молей расплава } o} = \frac{o - s}{s - r} = \frac{4}{1\frac{1}{3}} = \frac{3}{1}.$$

Число молей кристаллов AC_4 и B $900 \cdot 0{,}75 = 675$ молей, число молей расплава *o* $900 \cdot 0{,}25 = 225$ молей.

$$\frac{\text{Число молей кристаллов } AC_4}{\text{число молей кристаллов B}} = \frac{B-r}{r-AC_4} = \frac{9{,}2}{0{,}8}.$$

Число молей кристаллов AC_4 $675 \cdot 0{,}92 = 621$ моль, число молей кристаллов B $675 \cdot 0{,}8 = 54$ моля.

В кристаллах AC_4

$$621 \cdot 0{,}2 = 124{,}2 \text{ моля } A,$$

$$621 \cdot 0{,}8 = 496{,}8 \text{ моля } C.$$

В первую очередь, т. е. к моменту *достижения точки p*, выделилось 450 молей AC_4, следовательно, во вторую очередь, т. е. при переходе от точки *p* к точке *o* выделилось 621—450 = = 171 моль AC_4 (совместно с кристаллами B).

Состав расплава

$$A\ 225 \cdot 0{,}45 = 101{,}25 \text{ молей},$$

$$B\ 225 \cdot 0{,}35 = 78{,}75 \text{ молей},$$

$$C\ 225 \cdot 0{,}20 = 45{,}00 \text{ молей}.$$

При кристаллизации расплава (эвтектики) 45 молей C и 11,25 молей A образуют 56,25 молей AC_4; остальные 90 молей A выделяются в виде индивидуальных кристаллов (табл. 12).

Некоторая неточность расчета объясняется тем, что в данном случае нода $o - s - r$ расположена, как это и имеет место в большинстве случаев на практике, случайно, а поэтому отрезки $o - s$, $s - r$, $AC_4 - r$, $r - B$ измерены приближенно. Если чертеж сделан *достаточно крупно и тщательно* и отрезки измерены возможно аккуратнее, то можно добиться большей точности, чем на приведенных таблицах. Во всех предыдущих и в большинстве последующих примеров чертежи *составлены так*, чтобы отношения отрезков были совершенно точными.

Чтобы избежать больших погрешностей, чертеж следует выполнять возможно точнее тонкими линиями и длины отрезков измерять циркулем.

Следует отметить, что при случайном положении нод на сетке треугольника особенно значительные погрешности возможны в тех случаях, когда приходится пользоваться отношением длин очень большого и очень маленького отрезков. Например, отношением $\frac{B-r}{r-AC_4} = \frac{9{,}2}{0{,}8}$. В подобных случаях есть смысл заканчивать расчет другим способом.

Таблица 12

Проверка состава затвердевшей системы

		A	AC_4	B	C
Кристаллы A, AC_4, B в затвердевшей системе	I очередь	—	450	—	—
	II очередь	—	171	54	—
	III очередь	90	56,25	78,75	—
Всего	900 молей	90	677,25	132,75	—

		A	B	C
Распределение компонентов A, B, C в кристаллах	Индивидуальные кристаллы A и B	90	132,75	
	Кристаллы соединения AC_4	135,75	—	541,80
Всего	900,3 молей	225,75	132,75	541,80

А именно, после того как состав расплава достиг точки p и определено количество выделившихся кристаллов AC_4, расплав состава p рассматривается как новая самостоятельная система с фигуративной точкой p, и весь последующий расчет ведется для этой системы. Охлаждение системы p приводит к совместному выделению кристаллов B и AC_4. Ранее выделившиеся кристаллы AC_4 не нарушают последующих равновесий, так как во время всех *дальнейших стадий* кристаллизации тоже происходит выделение кристаллов AC_4.

В процессе отвода теплоты от системы p состав расплава перемещается по кривой $p - o$, и соотношение между количествами *молей в расплаве* и в кристаллах определяется по нодам, проходящим через точку p, например, нода $q'—p—w'$ и т. д., пока состав расплава не достигнет эвтектической точки o. Общий состав системы, полученной при кристаллизации расплава p, определяется в этот момент на основании ноды $o — p — w$.

$$\frac{\text{Число молей в расплаве } o}{\text{число молей в кристаллах } AC_4 \text{ и B}} = \frac{2}{2};$$

число молей в расплаве $450 \cdot 0{,}5 = 225$,
число молей в кристаллах $450 \cdot 0{,}5 = 225$.

В кристаллах AC_4 и B

$$\frac{\text{число молей B}}{\text{число молей AC}_4} = \frac{AC_4 - w}{w - B} = \frac{25}{75},$$

число молей кристаллов B $225 \cdot 0{,}25 = 56{,}25$ молей,

число молей в кристаллах AC_4 $225 \cdot 0{,}75 = 168{,}75$ молей.

168,75 молей в кристаллах AC_4 складываются из 33,75 молей A и 135 молей C.

Расплав, отвечающий точке o, является тройной эвтектикой, из которой выделяются одновременно кристаллы AC_4, B и A.

Находим по сетке состав эвтектики. Он тот же, что и при первом способе расчета. Поэтому сразу записываем:

101,25 молей A; 78,75 молей B; 45 молей C.

или

90 молей кристаллов A, 56,25 молей в кристаллах AC_4, и 78,75 молей кристаллов B.

Таблица 13

Проверка состава затвердевшей системы

		A	AC_4	B	C
Кристаллы A, AC_4, B в затвердевшей системе	I очередь	—	450	—	—
	II очередь	—	168,75	56,25	—
	III очередь	90	56,25	78,75	—
Всего	900 молей	90	675	135	—

		A	B	C
Распределение компонентов A, B, C в кристаллах	Индивидуальные кристаллы A и B	90	135	—
	Кристаллы соединения AC_4	135	—	540
Всего	900 молей	225	135	540

Пример 4. Если состав системы выражается точкой s (рис. 143), то сначала происходит выделение кристаллов C;

в точке s' начинается выделение кристаллов AC_9, и фигуративная точка расплава смещается по границе раздела областей диаграммы $y - p$ в сторону точки p. Одновременно начинается расходование наличных кристаллов С. Когда все кристаллы С оказываются использованными, фигуративная точка расплава находится в положении s'', и система состоит из расплава состава s'' и кристаллов AC_9 (завершение I очереди).

При дальнейшем охлаждении система ведет себя, как простейшая трехкомпонентная система (компоненты А, В и

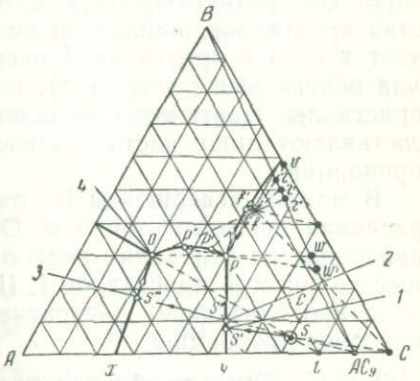


Рис. 143. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно.
Диаграмма с пограничными кривыми. Составы с избытком компонента *A*. Крайние положения фигуративных точек:
1—конец выделения кристаллов *C* и начало их связывания в AC_9; *2* — конец первой очереди; завершение связывания кристаллов *C*; *3* — конец II очереди; *4* — конец III очереди

AC_9), образующая одну эвтектику *о*. Это значит, что при дальнейшем отводе теплоты происходит выделение кристаллов AC_9, и фигуративная точка остающегося расплава удаляется от точки AC_9 по продолжению прямой $AC_9 - s''$. Выделение одних кристаллов AC_9 заканчивается в точке s''' (конец II очереди).

В точке s''' начинается совместное выделение кристаллов химического соединения AC_9 и кристаллов А. Этот процесс представляет собой третью очередь.

В точке *о* кристаллизуется тройная эвтектика (IV очередь).

Расчет состава так же, как и в предыдущем примере, делается с помощью правила рычага на основании ряда нод, проходящих через фигуративную точку всей системы *s*. Пример построения необходимой системы нод показан на рис. 143.

Допустим, что система состоит из 1620 молей. А — 25% — — 405 молей; В — 5% — 81 моль; С — 70% — 1134 моля.

К концу I очереди состав системы определяется из отношения

$$\frac{\text{кристаллы } AC_9}{\text{расплав } s''} = \frac{s - s''}{AC_9 - s}.$$

К концу II очереди состав системы определяется из отношения

$$\frac{\text{кристаллы } AC_9}{\text{расплав } s'''} = \frac{s - s'''}{AC_9 - s}.$$

В обоих случаях мы пользуемся нодами, проходящими через фигуративную точку всей системы, а поэтому количество кристаллов, найденное по пропорции II очереди, включает в себя и кристаллы I очереди. Пример подобного случая описан выше (стр. 418), поэтому лишь напоминаем, что кристаллы, фактически выделившиеся во время II очереди, составляют лишь часть количества, найденного по второй пропорции.

В момент завершения III очереди кристаллизации состав расплава достигает точки *o*. Общее количество кристаллов, найденное на основании ноды $o - s - t$, включает в себя общее количество кристаллов I, II и III очереди, так как и эта нода проходит через фигуративную точку всей системы *s*. Составив пропорцию

$$\frac{\text{число молей эвтектики } o}{\text{число молей кристаллов A и } AC_9} = \frac{t - s}{s - O} = \frac{1}{5},$$

находим

$$\text{число молей эвтектики } 1620 \cdot \frac{1}{6} = 270 \text{ молей},$$

$$\text{число молей кристаллов A и } AC_9 \; 1620 \cdot \frac{5}{6} = 1350 \text{ молей}.$$

Состав кристаллов

$$\frac{\text{число молей A}}{\text{число молей } AC_9} = \frac{1}{8}.$$

Число молей A $1350 \cdot {}^1/_9 = 150$ молей,
число молей AC_9 $1350 \cdot {}^8/_9 = 1200$ молей.
В кристаллах AC_9 $1200 \cdot 0{,}1 = 120$ молей A и $1200 \cdot 0{,}9 = 1080$ молей C.

Состав эвтектики *o*: A — 50% — 135 молей; B — 30% 81 моль; C — 20% — 54 моля.

Но все 54 моля С вошли в соединение AC_9 и связали $^{54}/_9$=6 молей А. Следовательно, эвтектика состоит из кристаллов А — в количестве 135—6=129 молей, кристаллов В—81 моль и кристаллов AC_9 в количестве 6+54=60 молей.

Таблица 14

Проверка состава затвердевшей системы

		A	AC_9	B	C
Кристаллы А, AC_9, В в затвердевшей системе	I + II + III очереди	150	1200	—	—
	IV очередь	129	60	81	—
Всего	1620 молей	279	1260	81	—

		A	B	C
Распределение компонентов А, В, С в кристаллах	Индивидуальные кристаллы А и В.	150 + 129 = 279	81	—
	Кристаллы соединения AC_9	120 + 6 = 126	—	1080+54 = 1134
Всего	1620 молей	405	81	1134

Пример 5. Если состав исходного расплава отвечает фигуративной точке *t* (рис. 142), то кристаллизация протекает, как в простейшей тройной системе А, В, AC_4. Кристаллизация начинается с выделения твердой фазы AC_4, и фигуративная точка расплава смещается по прямой, являющейся продолжением прямой t—AC_4. В точке t' начинается выделение второй фазы А, и в точке *o* кристаллизуется тройная эвтектика.

Пример 6. Ход кристаллизации системы с составом, отвечающим фигуративной точке *f* (рис. 143), может быть рассчитан на основании всех предыдущих пояснений. В первую очередь выделяются кристаллы С, затем после точки f' — совместно кристаллы С и В. Когда состав расплава достигает точки *p*, состав системы определяется по ноде p—f—v.

При дальнейшем отводе теплоты начинается выделение кристаллов AC_9 и B с одновременным растворением ранее выпавших кристаллов C. Температура при этом остается постоянной, и состав расплава не меняется.

Когда все ранее выделившиеся кристаллы C растворятся в связи с образованием химического соединения, количество и состав кристаллов и расплава следует рассчитывать по ноде $p—f—r$, так как система приобрела свойства трехкомпонентной (из A, B и AC_9).

Дальнейшая совместная кристаллизация B и AC_9 сопровождается изменением состава расплава по кривой $p—o$, и

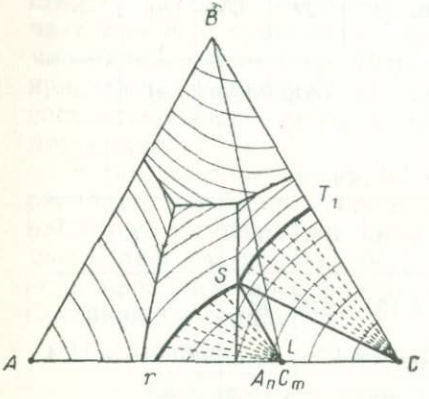


Рис. 144. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно. Полная диаграмма

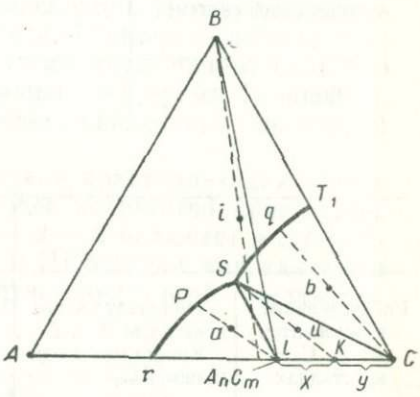


Рис. 145. Тройная система, образующая двойное химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно. Диаграмма с одной изотермой

расчет состава системы делается по нодам $p'—f—r'$ и т. д., и наконец, по ноде $o—f—r''$.

Можно, как и в предыдущих случаях, рассматривать расплав p как новую трехкомпонентную систему и вести расчет по нодам, проходящим через точку p, например, $p''—p—w'$ и т. д., и, наконец, по ноде $o—p—w$. К полученному составу добавляются кристаллы AC_9, выделившиеся во время I очереди кристаллизации.

На рис. 144 жирной линией показана одна из изотерм диаграммы состояния тройной системы, образующей двойное химическое соединение A_nC_m, плавящееся инконгруэнтно. Та же диаграмма, но без остальных изотерм и пограничных линий, дана на рис. 145.

Если по схемам рис. 82 проследить за ходом кристаллизации различных составов до заданной температуры T_1, то можно показать, что при температуре T_1 точкам, лежащим в треугольнике CsT_1, например, точке *b*, отвечают две фазы — кристаллы С и расплав *q*. Точкам, лежащим в треугольнике *rls*, отвечают тоже две фазы, например, точка *a* — кристаллы A_nC_m и расплав *p*.

Точкам, лежащим в треугольнике *Cls*, например, точке *u* отвечают три фазы: кристаллы A_nC_m , кристаллы С и расплав *s*. Соотношения между количествами наличных фаз определяются, как обычно, по правилу рычага.

Следует отметить, что при изотермическом удалении компонента В (например, при его выпаривании) из некоторых растворов, например, из раствора *i*, происходит сначала выделение кристаллов С, а затем их растворение и выделение кристаллов A_nC_m .

§ 111. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ SiO_2—Al_2O_3—CaO

На рис. 146 дан пример реальной диаграммы состояния трехкомпонентной системы SiO_2—Al_2O_3—CaO. Из расплава, в зависимости от его состава, выделяются как кристаллы индивидуальных компонентов SiO_2, Al_2O_3 и CaO, так и их двойные и тройные соединения, в которые эти компоненты входят в различных отношениях.

На диаграмму нанесены:

1. Пограничные кривые областей кристаллизации соединений различных составов. Стрелками показано, в каком направлении изменяется состав расплава в процессе выделения кристаллов при охлаждении системы.

2. Изотермы — сплошными линиями, измеренные достаточно точно; и пунктирными линиями — менее точные. Последние относятся к наиболее высоким температурам, при которых вести измерения значительно труднее.

3. Кружками обозначены составы выделяющихся двойных и тройных соединений. Составы соединений выписаны около кружков. Одни соединения плавятся конгруэнтно, другие — инконгруэнтно.

4. Около границы CaO—SiO_2 имеется область расслаивания. Она отмечена косой штриховкой.

5. На диаграмму нанесены прямые линии, соединяющие точки составов. Эти линии разбивают диаграмму на ряд

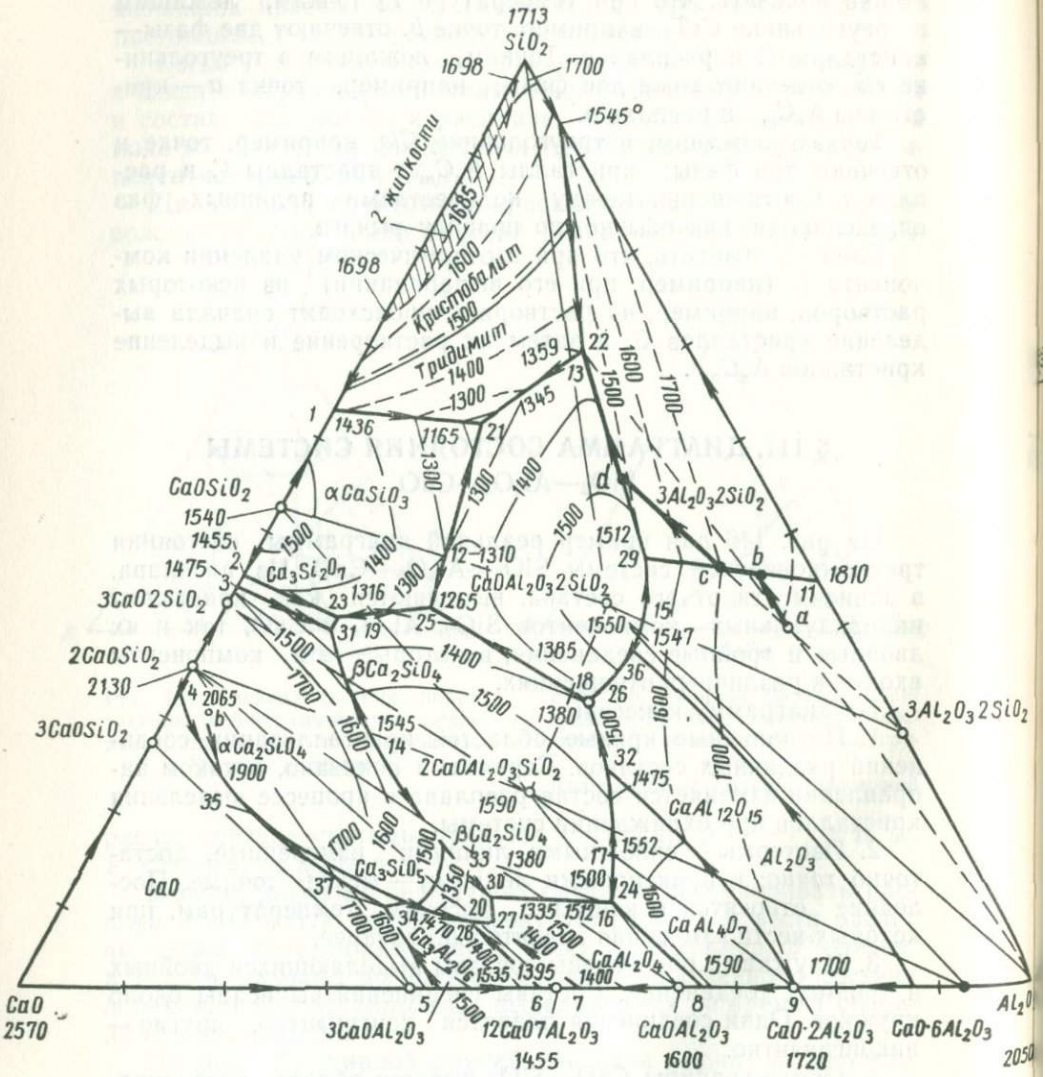


Рис. 146. Тройная система.
Состав выражен в весовых процентах

частных диаграмм. Некоторые из этих диаграмм повторяют схематические примеры, разобранные выше.

Порядок и характер кристаллизации в схемах и в реальных системах совпадают лишь при условии, что кристаллизация в реальной системе протекает равновесно; но равновесные процессы идут бесконечно медленно, следовательно, реальный процесс должен идти, если и не бесконечно медленно, то достаточно медленно, чтобы система возможно меньше отличалась от равновесной. Именно при соблюдении этих условий и получена диаграмма рис. 146. Ниже приведены несколько треугольников, выделенных в диаграмме рис. 146, которые можно сопоставить с той или иной из рассмотренных ранее схем.

Треугольник SiO_2—$CaO \cdot SiO_2$—$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ можно рассматривать как диаграмму состояния простейшей тройной системы с тройной эвтектикой в точке 21.

То же имеем в случае треугольника $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$—$CaO \cdot SiO_2$—$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; единственная тройная эвтектика этой системы расположена в точке 25.

В треугольнике SiO_2—Al_2O_3—$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ мы имеем одно двойное химическое соединение $3A_2O_3 \cdot 2SiO_2$, плавящееся инконгруэнтно. Так, при охлаждении расплава состава *a* сначала выделяется Al_2O_3, затем в точке *b* начинается выделение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и состав расплава смещается по граничной линии от *b* до *c*. При этом ранее выделившиеся кристаллы Al_2O_3 снова растворяются. Когда состав расплава достигает точки *c*, кристаллы Al_2O_3 полностью переходят в раствор. Дальнейшее изменение состава расплава проходит по прямой *cd*, причем продолжается выделение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В точке *d* начинается совместная кристаллизация $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В точке 22 затвердевает тройная эвтектика. Более подробное описание кристаллизации дано при рассмотрении диаграммы рис. 142 *.

§ 112. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВЗАИМНОЙ ПАРЫ СОЛЕЙ

Диаграмма состояния Енеке для тройной взаимной системы тоже очень удобна для расчета состава и количества отдельных фаз на разных стадиях кристаллизации. На рис. 147

* Подробное описание всей диаграммы состояния системы SiO_2—Al_2O_3—CaO дано в кн. О. К. Ботвинкина «Физическая химия силикатов». Промстройиздат, М., 1955, и в кн. Г. В. Куколева «Химия кремния и физическая химия силикатов». Промстройиздат, М., 1951.

дана схема подобной диаграммы. Область кристаллизации AY пересекается стабильной диагональю AX—BY; следовательно, мы имеем на диаграмме перитектическую точку p и эвтектическую точку o. Ниже дается расчет различных

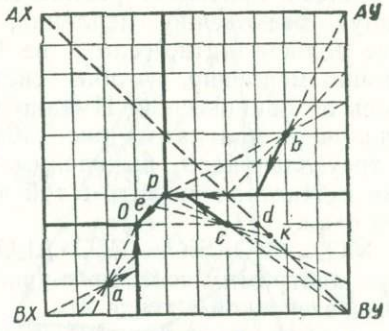


Рис. 147. Взаимная пара солей.
Диаграмма Енеке

стадий кристаллизации трех расплавов, отвечающих фигуративным точкам a, b, c. Допустим, что во всех трех случаях система состоит из 600 эквивалентов катионов A и B и 600 эквивалентов анионов X и Y.

ТОЧКА *a*

Общий состав системы

A	B	X	Y
10%	90%	80%	20%
60 экв.	540 экв.	480 экв.	120 экв.

I очередь кристаллизации. Сначала выделяется BX, затем одновременно BX и BY. В момент достижения составом расплава точки o система состоит из

$$600 \cdot \frac{2}{3} = 400 \text{ эквивалентов кристаллов}$$

и

$$600 \cdot \frac{1}{3} = 200 \text{ эквивалентов расплава (эвтектики).}$$

Состав кристаллов

$$400 \cdot 0{,}85 = 340 \text{ эквивалентов BX},$$

$$400 \cdot 0{,}15 = 60 \text{ эквивалентов BY}.$$

Состав эвтектической смеси — 200 эквивалентов расплава

A	B	X	Y
30%	70%	70%	30%
60 экв.	140 экв.	140 экв.	60 экв.

II очередь кристаллизации. При кристаллизации эвтектики

все количество *A* должно выделиться в виде *AX*,

все количество *Y* должно выделиться в виде *BY*.

Следовательно, эвтектическая смесь должна содержать 600 *г·экв* AX, 60 *г·экв* BY, а остальные 140—60=80 *г·экв* B и X образуют 80 *г·экв* BX.

Состав системы по окончании кристаллизации (в *г·экв*).

	AX	BX	BY
Кристаллы I очереди при переходе состава расплава от точки *a* к точке *o*	—	340	60
Кристаллы *II очереди*, т. е. кристаллизация эвтектики в точке *o*	60	*80*	*60*

Проверка по содержанию ионов (в *г·экв*)

	A	B	X	Y
I очередь	—	340	340	
		60		60
II очередь	60	80	80	60
		60	60	
Всего	60	540	480	120

ТОЧКА *b*

Общий состав системы

A	B	X	Y
60% 360 экв.	40% 240 экв.	20% 120 экв.	80% 480 экв.

I очередь кристаллизации. Сначала выделяется AY, затем одновременно AY и BY. В момент достижения составом расплава точки *p* система состоит из

$600 \cdot {}^{2}/_{3} = 400$ эквивалентов кристаллов и
$600 \cdot {}^{1}/_{3} = 200$ эквивалентов расплава (точка *p*).

Состав кристаллов

$400 \cdot 0{,}7 = 280$ эквивалентов AY и
$400 \cdot 0{,}3 = 120$ эквивалентов BY.

Состав расплава (точка *p*)

A	B	X	Y
40% 80 экв.	60% 120 экв.	60% 120 экв.	40% 80 экв.

II очередь кристаллизации. В точке *p* из расплава начинают выделяться AX и BY. Это приводит к изменению процентного состава расплава в сторону понижения доли ионов A и Y. Раствор, обедненный ионами A и Y, уже не находится в равновесии с ранее выпавшими кристаллами AY, и эта соль начинает снова переходить в раствор. Благодаря постепенному растворению соли AY процентный состав расплава *p* не изменяется, и кристаллизация протекает при постоянной температуре.

Для того чтобы перевести все 120 *г·экв* ионов B в соль, BY не хватает 120—80=40 *г·экв* ионов Y. Столько же ионов A требуется для переведения всех ионов X в соль AX. Эта недостача покрывается за счет ранее выпавших кристаллов AY.

После того как весь расплав состава *p* закристаллизуется, в системе остается еще

280—40=240 эквивалентов соли AY, и полностью затвердевшая система будет состоять из

240 эквивалентов AY —остаток от I очереди кристаллизации,
120 » BY —после I очереди кристаллизации,
120 » AX —II очереди,
120 » BY —II очереди.

Проверка.

A 240 + 120 = 360 экв.
B 120 + 120 = 240 »
X 120 »
Y 240+120+120= 480 »

ТОЧКА *c*

Общий состав системы

A	B	X	Y
30%	70%	40%	60%
180 экв.	420 экв.	240 экв.	360 экв.

I очередь кристаллизации. В первую очередь выделяется BY. Затем одновременно AY и BY. В момент достижения составом расплава точки *p* система состоит из

$600 \cdot {}^1/_3 = 200$ эквивалентов кристаллов и
$600 \cdot {}^2/_3 = 400$ эквивалентов расплава (точка *p*).

Состав кристаллов

$200 \cdot 0{,}1 = 20$ эквивалентов AY,
$200 \cdot 0{,}9 = 180$ эквивалентов BY.

Состав расплава (точка *p*)

A	B	X	Y
40%	60%	60%	40%
160 экв.	240 экв.	240 экв.	160 экв.

II очередь кристаллизации. В точке *p* из расплава начинают выделяться одновременно AX и BY. Это приводит к изменению процентного состава расплава в сторону понижения доли ионов A и Y. Раствор, обедненный ионами A и Y, уже не находится в равновесии с ранее выпавшими кристаллами AY, и эта соль начинает снова переходить в раствор. Благодаря растворению соли AY процентный состав расплава *p* не изменяется, и кристаллизация протекает при постоянной температуре.

Такое положение сохраняется до тех пор, пока вся соль AY не растворится полностью. Но кристаллов соли AY имеется только 20 эквивалентов и это количество не может воспол-

нить имеющуюся в растворе разницу между количествами ионов B и X (по 240 эквивалентов) и количествами ионов A и Y (по 160 эквивалентов). После растворения всех кристаллов AY совместное выделение кристаллов AX и BY продолжается и теперь уже приводит к изменению процентного состава расплава. Температура кристаллизации постепенно понижается по мере того, как состав расплава приближается к точке *o*.

Следует иметь в виду, что после растворения соли AY расплав находится в равновесии только с солями AX и BY, и фигуративная точка, выражающая различные соотношения между количествами этих солей в кристаллической массе, лежит на стабильной диагонали. Иными словами, в каждом случае, когда состав расплава отвечает точке, лежащей на линии *po*, например, точке *e*, другой конец ноды должен лежать на стабильной диагонали; точке *e* соответствует в данном случае точка *k*.

Когда точка *o* достигнута, состав системы рассчитывается на основании ноды *o—c—d*.

$600 \cdot {}^{3}/_{4} = 450$ эквивалентов кристаллов (точка *d*),
$600 \cdot {}^{1}/_{4} = 150$ эквивалентов расплава (точка *o*).

Состав кристаллов

$450 \cdot 0{,}3 = 135$ эквивалентов AX и
$450 \cdot 0{,}7 = 315$ эквивалентов BY (180 из которых выделились во время 1 очереди).

Состав расплава (точка *o*)

A	B	X	Y
30%	70%	70%	30%
45 экв.	105 экв.	105 экв.	45 экв.

III очередь кристаллизации. При кристаллизации эвтектики ионы A должны полностью войти в кристаллы AX, а ионы Y — в кристаллы BY. Следовательно, закристаллизовавшаяся эвтектика будет состоять из 45 эквивалентов AX, 45 эквивалентов BY и остальные ионы B и X образуют 60 эквивалентов соли BX.

Полностью затвердевшая система состоит из

180	эквивалентов	BY	I	очередь	кристаллизации
135	»	BY	II	»	»
135	»	AX	II	»	»
45	»	AX	III	»	»
45	»	BY	III	»	»
60	»	BX	III	»	»

Проверка.

A 135+45 =180 экв.
B 180+135+45+60=420 экв.
X 135+45+60 =240 экв.
Y 180+135+45 =360 экв.

§ 113. ПРЯМОУГОЛЬНАЯ ДИАГРАММА

Расчеты состава и количества фаз в системах, составленных из воды и двух солей, как не взаимодействующих, так и взаимодействующих между собой, приведены достаточно подробно в § 80 и в § 81. В данном параграфе будут рассмотрены расчеты состава и количества фаз (в тройных системах из воды и двух солей, образующих кристаллогидраты).

На рис. 148 представлена диаграмма системы, составленной из воды и двух солей AX и BX. Соль AX образует кристаллогидрат $AX \cdot 5H_2O$. Точка m на оси абсцисс отвечает составу 100 молей H_2O+20 молей AX, т. е. составу чистого кристаллогидрата. Эти кристаллы находятся в равновесии с раствором, отвечающим точке o.

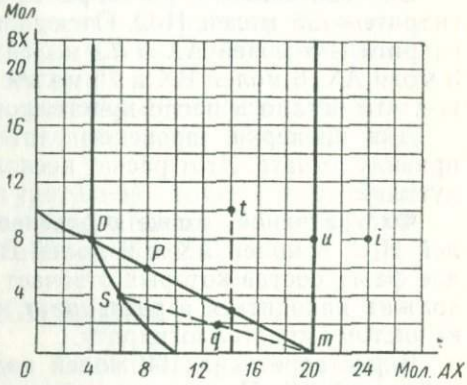


Рис. 148. Прямоугольная диаграмма состояния

Если в пределах диаграммы имеются две точки, отвечающие двум различным фазам, в каждой из которых связаны все 100 молей H_2O, то прямая, соединяющая эти две точки, является геометрическим местом точек, выражающих составы, получаемые при сочетании этих фаз в различных соотношениях.

С подобным случаем мы встречаемся на диаграмме рис. 148. Точка o отвечает раствору 8 молей BX и 4 молей AX в 100 молях воды. Точка m — кристаллогидрату из 20 молей AX и 100 молей воды. Кристаллогидрат m находится в равновесии с раствором o, а потому всякое добавление к раствору компонента AX вызывает образование кристаллогидрата. При добавлении 16 молей AX к раствору o все 100 молей воды оказываются связанными. Поскольку получается кри-

сталлогидрат только одного состава, количество связанной воды при образовании $AX \cdot 5H_2O$ прямо пропорционально числу молей AX, добавленных к раствору *o*.

Благодаря этой пропорциональности соотношения между количествами раствора *o* и кристаллогидрата *m*, отвечающие различным точкам на прямой *om*, находятся на основании распределения воды между этими двумя фазами. Доли воды, входящие в раствор *o* и в кристаллогидрат *m*, рассчитываются по правилу рычага. Например, для точки *p* имеем

$$\frac{\text{число молей воды в растворе}}{\text{число молей воды в кристаллогидрате}} = \frac{6}{2}.$$

Следовательно, в растворе 75 молей H_2O и в кристаллогидрате — 25 молей H_2O. Отсюда находим состав кристаллогидрата — 5 молей AX и 25 молей H_2O, и состав раствора — 3 моля AX, 6 молей BX и 75 молей H_2O, т. е. в раствор входит все, что осталось после кристаллогидрата.

Для проверки проведем тот же расчет, не прибегая к правилу рычага. Этот расчет несколько длиннее. Его путь следующий:

Фигуративной точке *p* отвечает общий состав 100 молей H_2O, 8 молей AX и 6 молей BX; система распадается на две фазы, состав которых отвечает точкам *o* и *m*. Вся соль BX должна находиться в растворе *o*, поскольку точка *m* отвечает чистому кристаллогидрату.

В растворе *o* на 100 молей воды приходится 4 моля AX и 8 молей BX. Но точке *p* отвечают только 6 молей BX. Следовательно, раствор должен содержать кроме 6 молей BX еще $4 \cdot \frac{6}{8} = 3$ моля AX и $100 \cdot \frac{6}{8} = 75$ молей H_2O.

Всего в системе имеется 8 молей AX. Из них 3 моля, как мы только что установили, должны быть в растворе. Остальные 8—3=5 молей AX входят в состав кристаллогидрата. Воды на долю кристаллогидрата приходится 100—75=25 молей. Таким образом, проверочный расчет подтверждает, что правило рычага применимо для вычисления количеств раствора и кристаллогидрата, находящихся в равновесии, но этому правилу подчиняется лишь наличное количество воды.

Совершенно так же выполняется расчет состава системы для любой другой точки, отвечающей равновесию между раствором и кристаллогидратом, например, для точки *q*. Эта точка отвечает составу 100 молей воды, 13 молей AX и 2 моля BX. Проведя ноду через точки *m* и *q* до пересечения с гра-

ницей области, находим точку *s*, выражающую состав раствора, равновесного с кристаллогидратом.

На основании правила рычага находим, что отрезки *sq* и *qm* равны; следовательно, раствор *s* и кристаллогидрат *m* содержат по 50 молей воды. Раствор *s* содержит на 100 молей воды 6 молей AX и 4 моля BX. В нашем случае мы имеем на 50 молей воды 3 моля AX и 2 моля BX.

Остальные 13—3=10 молей AX совместно с 50 молями воды образуют кристаллогидрат $AX \cdot 5H_2O$.

Если система отвечает точке *t*, то она распадается на кристаллогидрат *m*, кристаллы BX и раствор состава *o*. Общий состав системы 100 молей воды, 14 молей AX и 10 молей BX. Опуская перпендикуляр до пересечения с линией *om*, находим, что система содержит 7 молей чистых кристаллов BX. Остальная часть системы распадается на раствор состава *o* и кристаллогидрат состава *m*. Их количества рассчитываются так же, как и для предыдущей точки *p*.

В системе, отвечающей фигуративной точке *u*, все 8 молей BX находятся в виде кристаллов, а все 20 молей AX в виде кристаллогидрата.

Система, отвечающая фигуративной точке *i*, состоит из 8 молей кристаллов BX, 4 молей кристаллов AX и кристаллогидрата *m* из 20 молей AX и 100 молей воды.

§ 114. ЭКСТРАКЦИЯ

Концентрация растворенного вещества в растворе может быть понижена до исчезающе малых величин, если провести ряд последовательных взбалтываний раствора с каким-либо вторым растворителем, не смешивающимся с первым.

Число необходимых взбалтываний для заданного снижения концентрации зависит от коэффициента распределения данного вещества между обоими растворителями и от соотношения между объемами раствора и извлекающего растворителя.

Однако точный расчет снижения концентрации растворенного вещества в результате экстракции не всегда прост, так как величина коэффициента распределения зависит от концентраций растворенного вещества в соприкасающихся жидких слоях, причем характер этой зависимости не повторяется при переходе от одной системы к другой. Коэффициент распределения может как оставаться почти постоянным, так и изменяться на несколько порядков.

В качестве примера ниже приводятся значения коэффи-

циентов распределения трихлоруксусной кислоты между водой и бензолом, а также аммиака между водой и амиловым спиртом. Концентрации c выражены в моль/литр.

Таблица 15

Коэффициенты распределения трихлоруксусной кислоты и аммиака

Аммиак (20°)			Трихлоруксусная кислота (18°)		
c в воде	c в амиловом спирте	K коэффициент распределения	c_I в воде	c_{II} в бензоле	K коэффициент распределения
0,08917	0,01224	7,299	0,0535	$46{,}5 \cdot 10^{-5}$	115
0,36406	0,05455	6,667	0,2366	0,00662	35,8
1,970	0,2874	6,849	1,153	0,1525	7,55

В тех случаях, когда коэффициент распределения изменяется незначительно, его можно принять постоянным, и тогда расчет изменения концентрации в растворе после каждой последующей экстракции очень упрощается.

Например, дан раствор 10 *г* аммиака в 0,5 *л* амилового спирта. Коэффициент распределения аммиака $K_{H_2O - C_5H_{11}OH}$ согласно приведенным данным, принимаем равным 7. Проведено 5 экстракций, для каждой взято 0,1 *л* воды. Требуется определить остаток аммиака в амиловом спирте после пятой экстракции.

Если бы К равнялось единице, то доля аммиака, оставшегося в амиловом спирте после первой экстракции, равнялась бы $\frac{0,5}{0,5+0,1} = \frac{5}{6}$. Но согласно значению константы распределения один литр воды удерживает в 7 раз больше аммиака, чем один литр амилового спирта. А потому доля аммиака, оставшегося в спирте, равна

$$\frac{0,5}{0,5 + 0,1 \cdot 7} = \frac{5}{12}.$$

После отделения полученного водного раствора и второго добавления 0,1 *л* воды в спирте остается $^5/_{12}$ от первого остатка, т. е. $\left(\frac{5}{12}\right)^2$ от начального количества аммиака в спирте.

Повторяя это рассуждение, получаем, что после пяти экстракций в амиловом спирте остается

$$10 \cdot \left(\frac{5}{12}\right)^5 = 0,125 \text{ г}.$$

Многократное экстрагирование небольшими порциями извлекающего растворителя позволяет выделить из раствора большее количество растворенного вещества, чем однократное экстрагирование сразу всем количеством извлекающего растворителя.

Например, в данном случае после экстракции сразу 0,5 *л* воды в спирте остается

$$10 \cdot \frac{0{,}5}{0{,}5 + 0{,}5 \cdot 7} = 10 \cdot \frac{1}{8} = 1{,}25 \text{ } г \text{ аммиака.}$$

Подобным же образом можно рассчитать число экстракций, необходимых для снижения концентрации раствора до заданной величины. Так, для доведения раствора, взятого в предыдущем примере, до содержания аммиака 0,01 *г* в 0,5 *л* при экстракции порциями по 0,1 *л* воды потребуется x экстракций.

$$0{,}01 = 10 \cdot \left(\frac{0{,}5}{0{,}5 + 0{,}1 \cdot 7}\right)^x.$$

Логарифмируя, получаем

$$-2 = 1 + x \lg\left(\frac{5}{12}\right); \quad -2 = 1 + x \cdot \bar{1}{,}62;$$

$$-2 = 1 - x \cdot 0{,}38; \quad x = 7{,}9,$$

т. е. потребуется 8 экстракций.

Если коэффициент распределения изменяется настолько, что этим пренебречь нельзя, то можно, например, начертить по имеющимся данным кривую зависимости коэффициента распределения от концентрации и затем, при расчете каждой очередной экстракции брать значение коэффициента распределения, отвечающее последней равновесной концентрации. Результат получается приближенный, так как при этом методе все же не учитывается изменение коэффициента распределения при переходе от начальной концентрации к конечной в процессе одной экстракции.

§ 115. АКТИВНОСТЬ

Формулы термодинамических зависимостей, выведенные для идеальных растворов (главы III и IV), можно применять к реальным растворам лишь при условии, что эти растворы бесконечно разбавлены. Это значит, что свойства раствори-

теля в растворе практически не отличаются от свойств растворителя в чистом состоянии, а свойства растворенного вещества такие же, как и в бесконечно разбавленном растворе, т. е. когда можно считать, что каждая молекула растворенного вещества испытывает воздействие только молекул растворителя. Такие состояния растворителя и растворенного вещества приняты в термодинамике в качестве стандартных.

В реальных растворах условия существования растворителя и растворенного вещества иные, и компоненты раствора обладают иной реакционной способностью, чем в бесконечно разбавленных растворах, причем реакционная способность каждой молекулы непрерывно изменяется с изменением концентрации раствора.

В связи с этим формулы, выведенные для бесконечно разбавленных растворов, могут описывать свойства реальных растворов, если вместо аналитических концентраций в них подставлены действующие концентрации или активности компонентов. Физический смысл активности — это та условная концентрация, при которой рассматриваемый компонент, обладающий теми же свойствами, что и в бесконечно разбавленном растворе, сохраняет значения термодинамических функций, присущих реальному раствору.

Активность обозначается буквой a с соответствующим индексом. Размерность активности та же, что и у концентрации, которую она заменяет. После введения активности формулы, например (94), (108), (114), (137), принимают вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i;\ \Delta T_k = E_k a_2;\ \Delta T_з = E_з a_2;\ K_a = \frac{a_1'^{\nu_1'} a_2'^{\nu_2'}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}.$$

Отношение активности к аналитической концентрации γ называется коэффициентом активности

$$\frac{a_i}{c_i} = \gamma_i';\quad \frac{a_i}{x_i} = \gamma_i'';\quad \frac{a_i}{n_i} = \gamma_i'''.$$

Для ионов электролитов вычисляется средняя активность $a_\mp$, так как ионы разделить нельзя. Если электролит распадается на ν_+ положительных ионов и ν_- — отрицательных, то средняя активность ионов равна

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}.$$

Средний коэффициент активности ионов $\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c}$ при бесконечном разбавлении делается равным степени диссоциации электролита α.

Коэффициент активности того или иного компонента раствора может быть найден на основании значений какого-либо свойства данного раствора, определяемого содержанием и химическими свойствами рассматриваемого компонента. С одной стороны, это свойство должно быть измерено опытным путем, с другой стороны — вычислено на основании предположения, что раствор данной концентрации идеальный. Отношение первого значения ко второму равно коэффициенту активности.

В качестве простейшего примера рассмотрим определение коэффициента активности эфира в растворе эфир—ацетон, причем эфир рассматривается как растворитель.

Дано: 1) парциальное давление ($p_{1\text{реальн}}$) пара эфира над раствором при 30° С равно 510 *мм рт. ст.*, 2) мольная доля эфира в растворе равна 0,749, 3) давление пара чистого эфира при той же температуре равно 646 *мм рт. ст.*, 4) поскольку давление пара невелико, можно допустить, что пар обладает свойствами идеального газа.

Если бы раствор был идеальным, то по закону Рауля (93) давление пара эфира равнялось бы $p_{1\text{идеальн}} = 646 \cdot 0{,}749 = 484$ *мм рт. ст.* Отношение парциального давления пара над реальным раствором к парциальному давлению пара над идеальным раствором представляет собой коэффициент активности γ_1'' эфира в растворе данной концентрации

$$\gamma_1'' = \frac{p_{1\text{реальн}}}{p_{1\text{идеальн}}} = \frac{p_{1\text{реальн}}}{p_1^0 \cdot x_1} = \frac{510}{646 \cdot 0{,}749} = 1{,}06, \qquad (245)$$

зная γ_1'', мы можем рассчитать активность эфира a_1

$$a_1 = x_1 \gamma_1'' = 0{,}749 \cdot 1{,}06 = 0{,}794.$$

Таким образом, коэффициент активности показывает степень отклонения реакционной способности эфира в реальном растворе от его реакционной способности в идеальном растворе при той же аналитической концентрации и той же температуре. В данном примере рассматривается способность переходить в пар. В бесконечно разбавленном растворе, т. е. при $x_2 \to 0$ $p_1 \to p_1^0$ и γ_1'' эфира равен 1, так как состояние чистого эфира принято за эталон сравнения.

Эталоном сравнения растворенного вещества принимается его состояние в бесконечно разбавленном растворе, т. е. при $x_2 \to 0$. Именно при этом состоянии γ_2'' растворенного вещества принимается равным 1. При 30° С ацетон вещество летучее. Но измерить давление его пара $p_{2\text{реальн}}$ над реальным раствором при бесконечно малой концентрации невозможно. Поэтому, чтобы использовать формулу, симметричную с формулой (245), вводится условная величина $p^0_{2(x_2 \to 0)}$. Ее смысл — давление пара чистого ацетона, если бы он сохранил при этом свою реакционную способность, присущую стандартному состоянию, т. е. пребыванию в бесконечно разбавленном растворе. По аналогии с (245) записываем

$$\gamma_2'' = \frac{p_{2\text{реальн}}}{p^0_{2\,(x_2 \to 0)}\, x_2}. \qquad (246)$$

Чтобы использовать выражение (246), сначала находим значение $p_2{}^0{}_{(x_2 \to 0)}$. Для этого измеряется парциальное давление ацетона над растворами нескольких, по возможности небольших, концентраций и затем с помощью графической экстраполяции опытных данных находят предельную величину отношения $\frac{p_{2\text{реальн}}}{x_2}$, отвечающую $x_2 \to 0$, и рассчитывают значение p^0_2 по (246), приняв $\gamma_2'' = 1$. Когда p^0_2 $(x_2 \to 0)$ известно, то γ_2'' находится по измеренному $p_{2\text{реальн}}$ и известному x_2.

Если парциальные давления паров компонентов велики, то вместо измеренных значений давлений надо брать летучести.

В тех случаях, когда растворенное вещество нелетучее, коэффициент активности рассчитывается в принципе так же, но измеряется другое свойство раствора, например, понижение температуры замерзания. При определении $\gamma_\pm$ -ионов измеряется электродвижущая сила гальванических элементов.

Летучести и активности компонентов многокомпонентных систем находятся в строгой взаимной зависимости. В случае бинарной системы эти зависимости могут быть выражены уравнениями (84 д) и (94 а), если парциальные давления заменить летучестями, а мольные доли активностями

$$x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 = 0 \qquad (247)$$

и

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0. \qquad (248)$$

Чтобы найти зависимость между коэффициентами активности компонентов смеси двух газов, вычитаем из (247) уравнение (84 д) и получаем

$$x_1 d \ln \frac{f_1}{p_1} + x_2 d \ln \frac{f_2}{p_2} = 0$$

или

$$x_1 d \ln \gamma_1'' + x_2 d \ln \gamma_2'' = 0. \qquad (249)$$

Вычитая из (248) уравнение (94), получаем аналогичное выражение для жидких растворов

$$x_1 d \ln \frac{a_1}{x_1} + x_2 d \ln \frac{a_2}{x_2} = 0 \quad \text{или} \quad x_1 d \ln \gamma_1'' + x_2 d \ln \gamma_2'' = 0. \qquad (250)$$

Формулы (247), (248), (249), (250) могут быть использованы для расчета летучести, активности, коэффициента активности одного из компонентов бинарного раствора, если значения соответствующей величины для второго компонента известны.

Следует отметить, что как расчеты f, a, γ по опытным данным, так и расчеты f_2 по f_1, a_2 по a_1, γ_2 по γ_1 или наоборот f_1 по f_2 и т. д. бывают довольно сложны.

§ 116. РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ НА ОСНОВАНИИ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В реальных растворах μ° растворенного вещества можно считать постоянным при $T = \text{const}$, лишь пока концентрации этого вещества невелики. По мере повышения концентрации зависимость μ° от концентрации делается все значительнее, а потому в равенствах (190), (191), (192), например

$$\ln \frac{x_I}{x_{II}} = \frac{\mu_{II}^0 - \mu_I^0}{RT},$$

правая часть перестает быть постоянной, т. е. коэффициент распределения уже начинает зависеть от состава раствора.

Так, концентрации C_I и C_{II} трихлоруксусной кислоты, выраженные в *г·экв/л*, при распределении этой кислоты между водой (I) и бензолом (II) принимают значения, приведенные в § 113.

При описании свойств реальных растворов мольные доли

или концентрации растворенного вещества заменяются активностями, и уравнения (191) и (192) принимают вид

$$\frac{a_I}{a_{II}} = K_a,$$

где K_a — коэффициент распределения, выраженный через *активности*.

На основании измерений коэффициентов распределения можно находить коэффициенты активности растворенного вещества. Для этого сопоставляют концентрации растворенного вещества в изучаемом растворителе (c_I) и в каком-либо другом растворителе, не смешивающимся с первым (c_{II}).

Растворимость вещества во втором растворителе должна быть очень незначительной, чтобы во всем интервале измеренных концентраций можно было считать верным равенство

$$c_{II} = a_{II}.$$

Если активность a_{II} известна на основании каких-либо других данных, то растворимость изучаемого вещества во втором растворителе может иметь любое значение.

В качестве примера рассмотрим определение коэффициента активности $HgCl_2$ в воде γ_1 по коэффициенту распределения K_a между водой и бензолом. Ниже приводятся полученные опытные данные и их обработка.

Таблица 16

Расчет активности $HgCl_2$ в воде

№ опыта	Концентрации $HgCl_2$ в воде (c_I)	Концентрации $HgCl_2$ в бензоле (c_{II})	$K = \frac{c_I}{c_{II}}$	Расчет значений a_1
1	0,001345	0,000155	11,90	
2	0,00369	0,000310	11,90	
3	0,00738	0,000618	11,90	
4	0,0648	0,00524	12,35	0,00524·11,90=0,0624
5	0,1578	0,01222	12,90	0,01222·11,90=0,1460
6	0,2866	0,0210	13,61	0,0210·11,90=0,2500

В первых трех опытах концентрации незначительны, и отношение c_I/c_{II} не меняется. Это позволяет принять, что $a_I = c_I$ и $a_{II} = c_{II}$, откуда $K_a = a_I / a_{II} = 11{,}90$. Это отношение активно-

стей должно сохраняться при всех концентрациях. Полагая, что равенство $c_{II} = a_{II}$ сохраняется и в опытах 4, 5, 6, находим для этих опытов значения a_I (последний столбец таблицы). Коэффициент активности $\gamma_I = \frac{a_I}{c_I}$ в воде в опытах 1, 2, 3 равен 1, так как $c_I = a_I$. Рассчитываем коэффициент активности $HgCl_2$ в воде γ_I' в опытах 4, 5, 6.

Оп. 4) $\gamma_I' = \frac{0{,}0624}{0{,}0648} = 0{,}963;$

5) $\gamma_I' = \frac{0{,}1460}{0{,}1578} = 0{,}925;$ 6) $\gamma_I' = \frac{0{,}2500}{0{,}2866} = 0{,}872.$

Если отношение c_I/c_{II} при уменьшении концентраций продолжает изменяться, то строится график зависимости этого отношения от величины c_{II}. Экстраполируя полученную линию до $c_{II} = 0$, находим значение K при бесконечном разведении, которое равно K_a.

ЛИТЕРАТУРА

Аносов В. Я. и Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

Батунер Л. М. и Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Госхимиздат, Л., 1948.

Бектуров Е. А. Фактор времени в физико-химическом анализе жидких систем. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1958.

Берг Л. Г. и Пуринов Г. Г. Пирометр Н. С. Курнакова. Изд-во АН СССР, М. — Л., 1942.

Большаков П. Е. ЖФХ, 18, 121, 1944.

Ботвинкин О. К. Физическая химия силикатов. Промстройиздат, М., 1955.

Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. ОНТИ, М. — Л., 1935.

Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, М., 1948.

Бродский А. И. Физическая химия. Госхимиздат, М. — Л., 1948.

Буланкин О. К. Физическая химия силикатов. Промстройиздат, М., 1955.

Введенский А. А. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. Гостоптехиздат, Л. — М., 1949.

Вукалович М. П. и Новиков И. И. Техническая термодинамика. Госэнергоиздат, М. — Л., 1955.

Гетман Ф. и Даниельс Ф. Основы физической химии. Госхимиздат, М. — Л., 1941.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Гостехиздат, М. — Л., 1950.

Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1953.

Додж Б. Ф. Химическая термодинамика. ИЛ, М., 1949.
Девес К. С. Диаграмма железо — углерод. Госмашметиздат, М. — Л., 1932.
Древинг В. П. Правило фаз. Изд-во МГУ, 1954.
Евстропьев К. С. и Торопов И. Н. Химия кремния. Физическая химия силикатов. Промстройиздат, М., 1956.
Каблуков И. А. Термохимия. Гос. научн.-технич. изд-во, М.—Л., 1931.
Казарновский Я. С. и Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 17, 172, 1943.
Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, М.— Л., 1949 и 1953; Примеры и задачи по химической термодинамике. Госхимиздат, М. — Л., 1953.
Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, М., 1955.
Кириллин В. и Шнейдлин А. Термодинамика растворов. Госэнергоиздат, М. — Л., 1956.
Клемент Ф. Д. Исследования по люминесценции. «Тр. Ин-та физики и астрономии АН Эстонской ССР». Тарту, 1958.
Корнилов И. И. «Изв. сектора физ.-хим. анализа», АН СССР. 20, 8, 1950.
Краткий справочник физико-химических величин. Госхимиздат, Л., 1957.
Кричевский И. В. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, М. — Л., 1952.
Кудрявцев Б. Б. Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований. Гостехиздат, М.—Л., 1952.
Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, М., 1951.
Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, М., 1940.
Ландау Л. и Лифшиц Е. Статистическая физика. Гостехиздат, М. — Л., 1951.
Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика ОНТИ. Химтеорет, Л., 1936.
Менделеев Д. И. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887.
Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Металлургиздат, М., 1961.
Милн В. Э. Численный анализ. ИЛ, М., 1951.
Микрюков В. Е. Курс термодинамики. Учпедгиз, М., 1960.
Некрасов Б. Б. Курс общей химии. Госхимиздат, М. — Л., 1945, 1960.
Папалекси Н. Д. (под ред.) Курс физики. ОГИЗ, Гостехиздат, М. — Л., 1948.
Планк М. Термодинамика. Государственное изд-во, Л.—М., 1925.
Плетенев С. А. и Скляренко С. И. Сборник примеров и задач по физической химии. ОНТИ, НКТП, СССР, М., 1936.
Равич Г. Б., Вольнова В. А. и Цуринов Г. Г. «Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР», 19, 220, 1949.
Равич М. И., Боровая Ф. Е. «Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР», 20, 168, 1950.
Раковский А. В. Введение в физическую химию. ОНТИ, Главн. редакция хим. лит-ры, М., 1938.
Раковский А. В. Статья в Технической энциклопедии, 17, стр. 510.

«Советская Энциклопедия». ОГИЗ, РСФСР, М., 1932.
Розен А. М. ЖФХ, 27, 178, 1958.
Рябинин Ю. Н. Газы при больших плотностях и высоких температурах. Физматгиз, М., 1959.
Самойлович А. Т. Термодинамика и статистическая физика. Гостехиздат, М., 1955.
Стишов С. М., Попова С. В. «Геохимия», № 10, 1961.
Уорсинг А. и Гефнер Д. Методы обработки экспериментальных данных. ИЛ, 1953.
Финдлей А. Правило фаз и его применение. Гос. научн.-технич. изд-во, 1932.
Фриш С. Э. и Тиморева А. В. Курс общей физики. Гостехиздат, М., 1957.
Хансен М. и Андерко К. Структура двойных сплавов. Металлургиздат, М., 1962.
Хинчин А. Я. Краткий курс математического анализа. Гостехиздат, М., 1955.
Deming W. E., Schupe L. E. Phys. Rev., **37**, 638, 1931; **38**, 2245, 1932.
Landolt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1923, 1935.
Findlay A. The Phase Rule and its Application, 1951.
Henning A. Theorien der Wärme, Handbuch der Physik, B. IX, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1926.
Mellor J. W. Inorganic and Theoretical Chemistry, v. IV, Longman, Green and Co., London, N. J. Toronto, 1946.
Ricci J. E. The phase rule and geterogeneous equilibrium, N. I., Van. Nostrand Co, 1951.
Tammann G. Z. f. physikalische Chemie, **72**, 630, 1910; **84**, 288, 1913.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активность 443
Алмаз 376
Анализ термический 176
— физико-химический 187
Аустенит 246
Баротропное явление 373
Бертело уравнение 327
Бертоллиды 238
Битти—Бриджмена уравнение 328
Больцмана уравнение 60
Бомба калориметрическая 24
Вариантность 156
Ван-дер-Ваальса уравнение 327, 345
— — приведенное 347
Вант—Гоффа коэффициент 99
Величины мольные парциальные 351
Вероятность термодинамическая 57
Вечный двигатель первого рода 11
— — второго рода 44
Газовая постоянная 16, 18, 73
Графит-алмаз (система) 376
Генри закон 88
Генри-Дальтона закон 89
Гесса закон 23
Гиббса уравнение 129, 136
Гиббса—Гельмгольца уравнение 70
Гиббса—Дюгема уравнение 83
Гиббса-Розебома треугольник 258
Давление критическое 343
— осмотическое 94
— (упругость) пара (зависимость от давления) 360
— пара над расслаивающимся раствором 225
— парциальное 364
— приведенное 347
Дальтониды 238
Дебая уравнение 122
Депрессия 85
Джоуля закон 18
Диагональ стабильная 292
Диаграмма Al_2O_3—SiO_2—CaO 431
— H_2O—H_2SO_4 188
— H_2O—SO_3 191
— H_2SO_4—SO_3 188
— объемная однокомпонентной системы 153
— — двухкомпонентной системы 169
— — трехкомпонентной системы 262
— — четырехкомпонентной системы 308
— пар — жидкость 200
— плоская однокомпонентной системы 155
— полная 150
— при переменном давлении 302
— при температурах, выше критической 214

— прямоугольная 311
— *расплав* — твердый раствор 200, 206
— состояния 149
— состояния воды 159
— — серы 163
— — фосфора 167
— тетраэдрическая 307
Доля жидкости 390
— пара 390
Закаливание 247
Закон соответственных состояний 345, 347
— сохранения энергии и вещества 9
— термодинамики первый 9, 11, аналитическое выражение 13
— — второй 9,40
— — третий *10,120*
Изобара реакции 115
Изобарный потенциал 129
— — двойной системы 396
Изотерма 155
— реакции 112
Карно теорема 41
— цикл 33
Карно—Клаузиуса теорема 41
Кварц 252
Кирхгофа формула 30
Клапейрона — Клаузиуса уравнение *69*, 71
Клапейрона — Менделеева формула 16
Кричевского—Казарновского 365
Колонка ректификационная 211
Компонент 134
Компонентов число 141
Конденсация обратная первого рода 216
— — второго *рода* 218
Коновалова (первый) закон *102*
— (второй) закон 102
Коннода 180
Константа равновесия 104
— — расчет 123
Концентрации независимые 139
Концентрации, размерности 77
Координаты прямоугольные 282
Коэсит 379
Коэффициент активности 444
— *летучести* 330
— полезного действия равновесного цикла 36
— — — необратимого цикла 38
— распределения 294, 295, 299, 447
— растворимости *89*
— сжимаемости 326
Кремнезем (переход под высоким давлением) 379
Кривая жидкости 274
— пара 204
Кривые сопряженные 180
Криогидраты 178
Кристаллогидраты 253, 288
Кристобалит 252
Латунь 250
Левенгерца *диаграмма* 315
Ледебурит 247
Летучесть 329
— (зависимость от давления) 332
— (зависимость от температуры) 333
Ле-Шателье принцип *115*
Линия ликвидуса 208
— солидуса 208
Мартенсит 248
Микроструктура 248
Мольная доля 84
Мольные величины парциальные 351
Монотропия 165
Насадка 211
Нернста допущение 121
— теорема *117*
— тепловой закон 120
Нода 180
Нитрид бора (переход под высоким давлением) 379
Область расслаивания 220
Объем критический 343
— мольный парциальный *80*, 370
— приведенный 347
Осмометр 96
Отпуск 247
Переменные независимые 139
Переход от *p*—% к *t*°—% 205

Переходы фазовые необратимые 374
— — обратимые 373
— — второго рода 244
— — первого — 186
Перлит 247
Плавление конгруэнтное 180, 272, 274
— инконгруэнтное 183, 276
Планка допущение 122
Поле существования фазы 154
Понижение давления пара, относительное 85
Потенциал изобарный 63, 81
— — двойной системы 396
— изохорный 62
— химический 81, 129
Потенциалы термодинамические 61
Правило летучести 366
Правило рычага 179, 261
Принцип непрерывности 194
— соответствия 196
Процесс адиабатический 15, 35
— изобарический 15
— изотермический 14
— изохорический 14
— необратимый 20
— обратимый 22
Процесс равновесный 20
— экзотермический 23
— эндотермический 23
Псевдокритические параметры 365
Работа 9, 11
— максимальная 21
— полезная 14
— расширения 14, 19
— реакции, расчет 123
— стандартная 114
Равновесие 299
— химическое 104
Равновесия фазовые в газовых системах 368
Разгонка 209
Разрыв сплошности 223
Расслаивание 223, 280
Растворимость 78
— взаимная ограниченная 219, 225, 229
— (зависимость от давления) 354
Растворы 77
— выражение концентраций 78
— газов 88
— двух жидкостей 100
— идеальные 84, 353
— летучих компонентов 100
— насыщенные 78
— нелетучих веществ 90
— твердые 237
— твердые внедрения 207
Растворы твердые замещения 207
— электролитов 98
Расчет равновесных систем 107
Рауля закон 84
— — обобщенный 354
Сверхструктура 244
Свойства физические 193
Серебро-иодистое (переходы под давлением) 401
Сеченова формула 89
Сила действующая 21
— преодолеваемая 21
Система двухкомпонентная 151, 168
— графит-алмаз 126, 404
— железо-углерод 244
— макроскопическая 11
— медь — цинк 250
— многокомпонентная идеальная 377
— однокомпонентная 149, 150, 153
— силикатная, двойная 251
— — тройная 432
— трехкомпонентная 152, 257
— — объемная диаграмма 262
— — плоская диаграмма 263
Системы взаимные 221, 314
— четырехкомпонентные 307
Скорость кристаллизации 224
Смесь азеотропная 212
— эвтектическая 172
Соединения интерметаллические 235
Соединение комплексное (изменение под действием давления) 375
Соли двойные 286
Соответственное состояние 347

Составляющее вещество 134
Степень свободы 141
Стиповерит 379
Структура 247
Таблицы стандартных величин 27, 32, 125
Таммана треугольник 381
Тарасенкова правило 280
Тарелка 211
— теоретическая 212
Температура замерзания раствора 93
— кипения раствора 90
— критическая 368
— критическая верхняя 222
— критическая нижняя 222
— приведенная 347
— растворения критическая 220
— замерзания понижение 87
— кипения повышение 86
Тепловые эффекты 9
Теплоемкость 30
Теплоемкости твердых веществ 121
Теплоемкость при постоянном давлении 18
— при постоянном объеме 15
Теплоотдатчик 33
Теплоприемник 34
Теплота 11
— образования стандартная 27
Термодинамические величины (расчет на основании опыта) 358
Точка критическая 343, 369
— переходная 186
— перитектическая 186
— сингулярная 181
— тройная 159
— фигуративная 154
— эвтектическая 172
— эвтектоидная 247
Точки граничные 174
— особые 187
— сингулярные 198
— сопряженные 180
Точность калориметрических измерений 25
Тридимит 252
Упорядочение 242
Уравнение состояния 321
— — идеального газа 324
Фаза 133
Фазы одинакового состава 145
Фарадея число 127
Феррит 247
Фосфор черный 402
Функции состояния 67
— характеристические 66
Цементит 246
— вторичный 247
Церий (переход под давлением) 373
Цикл 11
— реальной машины 37
Чернова точки 246
Число компонентов 134
— степеней свободы 140
— тарелок 392
— фаз двухкомпонентной системы 231
Чугун белый 247
— серый 247
Эвтектика 172
Экстракция 300
Энантиотропия 165
Энергия внутренняя 12, 29
— свободная 62
— связанная 62
Энтальпия 17, 29
Энтропия 41, 45, 47
— расчет изменения 50
— физический смысл 56

Древинг Владимир Петрович
Калашников Ярослав Алексеевич

ПРАВИЛО ФАЗ

Тематический план 1964 г. № 19
Редактор *Ягодовский В. Д.* Технич. редактор *Ермаков М. С.*
Корректоры *Г. В. Белова, Л. С. Гришаева*
Переплет художника *В. А. Шорца*

Сдано в набор 12/IX 1963 г. Подписано к печати 21/IV 1964 г.
Л-112551 Формат 60×90¹/₁₆ Физ. печ. л. 28,5 Уч.-изд. л. 26,28
Изд. № 519 Заказ 683 Тираж 7000 экз. Цена 2 руб.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы, Административный корпус.
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
15	1 снизу	так как Q	так как δQ
96	3 снизу	(103—104),	(103—104);
134	10—11 сверху	без изменения числа	в пределах одной из
197	3 сверху	плоскость tlT_1	плоскость tlm
253	17 снизу	68^0	768^0
271		на рис. 79 пропущена точка p	
336	подпись к рис. 112	$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$
	В выходных данных	Т/пл. 1964 г. № 19	Т/пл. 1963 г. № 19

Зак.683

5538

Цена 2 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА