

Из уравнений Клапейрона — Клаузиуса для возгонки и испарения следует

$$\frac{A'N}{EN} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Отсюда

$$\frac{A'N - EN}{EN} = \frac{A'E}{EN} = \frac{q_{13} - q_{12}}{q_{12}} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Замечая еще, что $AM = \frac{\nu' RT^2}{\nu \mu q_{12}}$, $NA = T - T'$, получаем

$$T' - T = -\frac{\nu' RT^2}{\nu \mu q_{23}}, \quad (126.3)$$

или

$$T' - T = -\frac{P_{\text{осм}} T}{\nu \mu q_{23}}. \quad (126.4)$$

Согласно (126.2) и (126.4) *повышение точки кипения и понижение точки затвердевания раствора зависит только от числа молей растворенного вещества, приходящихся на единицу объема растворителя, но не зависит от химической природы этого вещества.* В частности, если растворено два или несколько веществ, то изменения температур кипения и затвердевания растворов равны сумме изменений, вызванных каждым из этих веществ в отдельности. Однако эти изменения зависят от химической природы растворителя.

ЗАДАЧИ

1. Один грамм обыкновенного сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворен в 100 куб. см воды. Определить повышение точки кипения этого раствора при нормальном атмосферном давлении. Плотность воды при 100 °C равна $0,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Решение. Молекулярный вес сахара 342; $\nu = \frac{1}{342 \cdot 10^3}$; $\mu \nu = 0,96$;
 $q = 539 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$; $R = 1,98 \cdot \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T = 373 \text{ К}$.

Подставляя эти данные в формулу (126.1), получим $T' - T = 0,0156 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. В предыдущей задаче определить понижение точки замерзания раствора сахара.

О т в е т. $T' - T = -0,0543 \text{ }^\circ\text{C}$.

§ 127. Правило фаз

1. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз. Для характеристики состава фазы надо указать количества химически однородных веществ, из которых она состоит. Если фазы не находятся в равновесии, то эти количества могут меняться в более или менее широких пределах и притом независимо друг от друга. Однако это будет не так, если система находится в термодинамическом равновесии. В этом случае между веществами, входящими в состав фазы, будут существовать определенные количественные соотношения. Поэтому достаточно указать содержание не всех веществ, входящих в фазу, а только неко-

торых. Количества остальных определяются условиями термодинамического равновесия. *Минимальное число химически однородных веществ, заданием которых однозначно определяется состав каждой фазы системы в состоянии термодинамического равновесия, называется числом компонентов системы.* Сами эти вещества называются *независимыми компонентами* или просто *компонентами* системы. Их количества в системе могут задаваться произвольно и независимо друг от друга. Выбор компонентов не однозначен. Какие вещества принять за компоненты — это не имеет значения. Важно их число. Если число независимых компонентов одно, то система называется *однокомпонентной*, если два, то *двухкомпонентной* или *бинарной* и т. д.

Возьмем, например, равновесную систему, состоящую из жидкой воды, льда и водяного пара при определенных давлении и температуре. Это — однокомпонентная трехфазная система. В качестве компонента можно взять всю массу воды в системе, ибо условия термодинамического равновесия однозначно определяют, как эта масса распределяется между жидкой, твердой и газообразной фазами. В частности, в зависимости от значений P и T , может оказаться, что одна или две из этих фаз будут отсутствовать. Но в качестве компонента можно взять, например, и весь водород, содержащийся в системе, так как его заданием также однозначно определится состав всех фаз системы. Действительно, число атомов водорода должно вдвое превышать число атомов кислорода, поскольку эти атомы не свободны, а входят в систему в связанном состоянии в виде молекул воды H_2O .

В анализе этого примера можно пойти дальше. При повышении температуры молекулы H_2O диссоциируют с образованием молекул O_2 и H_2 . Водород и кислород растворяются в жидкой воде, причем растворимость кислорода больше. Кроме того, в воде присутствуют комплексы молекул H_2O типа $(H_2O)_n$. Если бы все эти частицы образовывались в системе в результате диссоциации и ассоциации молекул воды, то их число в каждой фазе однозначно определялось бы условиями равновесия. Система по-прежнему была бы однокомпонентной. Именно так обстоит дело в отношении комплексов молекул $(H_2O)_n$. С молекулами O_2 и H_2 положение другое. К системе можно добавлять произвольное количество водорода и кислорода. При этом условии система становится двухкомпонентной. За независимые компоненты можно взять общую массу водорода и общую массу кислорода. Условия термодинамического равновесия позволяют однозначно определить, сколько молекул O_2 и H_2 останутся в свободном состоянии, а сколько соединятся в молекулы воды H_2O ; сколько молекул O_2 и H_2 останется в газообразной фазе, а сколько перейдет в раствор и т. д. Короче говоря, эти условия однозначно определяют состав каждой фазы системы.

динамический потенциал второго компонента в третьей фазе. Каждый из этих потенциалов определяется составом соответствующей фазы и зависит также от температуры T и давления P , которые одинаковы для всей системы. Состав фазы определяется концентрациями компонентов в ней, т. е. отношениями масс компонентов в фазе к массе всей фазы. Эти концентрации, однако, не независимы, так как их сумма равна единице. Поэтому состав фазы определяется не k , а $k - 1$ независимыми аргументами. Число таких аргументов во всех n фазах будет $n(k - 1)$. Присоединив к ним температуру и давление, получим всего $n(k - 1) + 2$ неизвестных, входящих в уравнения (127.1). Число уравнений равно $k(n - 1)$. Чтобы эти уравнения не были противоречивыми, необходимо, вообще говоря, чтобы это число не превышало числа неизвестных, т. е. $k(n - 1) \leq n(k - 1) + 2$. Отсюда получаем

$$n \leq k + 2. \quad (127.2)$$

Таким образом, число фаз, которые могут находиться в равновесии между собой, может превышать число компонентов не более чем на два. Это положение было установлено Гиббсом и называется *правилом фаз Гиббса*. В частном случае однокомпонентных систем оно уже было доказано нами в § 116.

Приведенное доказательство предполагает, что $n(k - 1)$ уравнений, образующих систему (127.1), *независимы*. Обоснованием этого предположения может служить следующее замечание. Так как число различных атомов, а с ними и химических соединений конечно, то крайне невероятно, что среди функций $\varphi_1^{(1)}$, $\varphi_2^{(1)}$, ... найдутся одинаковые. Столь же невероятно, что между этими функциями существует какая-то функциональная связь. Можно не считаться с возможностью таких связей по той же причине, по которой мы не считаемся с возможностью столкновений между молекулами газа, когда рассматриваем их как геометрические точки.

Кроме того, доказательство предполагает, что физическое состояние фазы, помимо ее состава, определяется еще *двумя* параметрами: давлением P и температурой T . Если систему поместить в магнитное поле, то к этим параметрам надо добавить также напряженность магнитного поля. Тогда вместо (127.2) мы получили бы $n \leq k + 3$. Вообще

$$n \leq k + r,$$

где r — число независимых параметров, определяющих физическое состояние фазы при заданном ее составе. Но мы ограничимся в дальнейшем случае $r = 2$.

4. Физическое состояние каждой фазы определяется $k + 1$ координатами: температурой, давлением и $k - 1$ концентрациями компонентов. На геометрическом языке это означает, что сос-

тояние определяется точкой в пространстве $k + 1$ измерений, по координатным осям которого отложены значения указанных координат. Такое пространство будем называть *изображающим пространством*, а его точки, изображающие состояние системы, — *изображающими точками*. Для однокомпонентных систем изображающее пространство будет двухмерным (плоскость), для двухкомпонентных — трехмерным, для систем с большим числом компонентов — многомерным. С другой стороны, общее число параметров, определяющих состояние неравновесной системы, как мы видели, равно $n(k - 1) + 2$. Если n фаз, из которых состоит система, находятся в равновесии друг с другом, то эти параметры не независимы, а связаны $k(n - 1)$ соотношениями. Число независимых параметров, называемое *числом степеней свободы* или *вариантностью* термодинамической системы, будет $f = n(k - 1) + 2 - k(n - 1)$, т. е.

$$f = k + 2 - n. \quad (127.3)$$

Отсюда следует, что совокупность точек изображающего пространства, в которых находятся в равновесии n фаз, образует в этом пространстве подпространство f измерений. Для однофазной системы ($n = 1$) получаем $f = k + 1$, т. е. возможные изображающие точки заполняют область $k + 1$ измерений. При $n = 2$ ($f = k$) изображающие точки располагаются в подпространстве k измерений, при $n = 3$ ($f = k - 1$) — в подпространстве $k - 1$ измерений и т. д. Наконец, при $n = k + 2$ ($f = 0$) подпространство изображающих точек вырождается в точку. По аналогии с тройной точкой ее можно назвать $(k + 2)$ -кратной точкой. При $f = 0$ система называется *инвариантной* или *нонвариантной*. Для нее давление, температура и все концентрации определены однозначно. При $f = 1$ ($n = k + 1$) система называется *моновариантной* или *унивариантной*, при $f = 2$ ($n = k$) — *дивариантной* или *бивариантной*, при $f \geq 3$ ($n \leq k - 1$) — *поливариантной*.

§ 128. Диаграммы состояния бинарных смесей

1. Как мы видели, состояние многокомпонентной системы можно представлять точкой в пространстве $k + 1$ измерений (k — число компонентов системы). По осям координат откладываются температура T , давление P и концентрации каких-либо $k - 1$ компонентов. В изображающем пространстве можно выделить подпространства меньшего числа измерений, точки которых соответствуют равновесию двух или нескольких фаз. Если это сделать, то получится так называемая *диаграмма состояния системы*. При $k = 1$ и $k = 2$ изображающими пространствами будут плоскость и обыкновенное трехмерное пространство. В этих случаях указанный графический метод обладает геометрической нагляд-