

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-

ностью и часто применяется. Случай $k = 1$ был рассмотрен в предыдущей главе. Обратимся теперь к случаю $k = 2$ (двухкомпонентные или бинарные системы). Диаграмма состояния трехмерна. Обычно рассматривают сечение ее либо плоскостью $T = \text{const}$, либо плоскостью $P = \text{const}$. Для конкретности будем пользоваться сечениями $P = \text{const}$. Так мы поступали уже в § 123 при рассмотрении взаимной растворимости тел. Для иллюстрации метода диаграмм состояния рассмотрим кипение жидких смесей и плавление твердых сплавов.

2. Закономерности кипения жидких смесей эмпирически были исследованы русским химиком Д. П. Коноваловым (1856—1929). Их термодинамическое обоснование было дано Гиббсом. Допустим, что две жидкости смешиваются друг с другом в произвольных количествах. Примером может служить смесь жидких азота и кислорода (рис. 147). Как показали экспериментальные исследования, диаграмма состояния такой смеси (точнее, ее сечение плоскостью $P = \text{const}$) состоит из трех областей. Заштрихованная область изображает двухфазное состояние системы, состоящее из жидкой смеси и ее пара. Эта область ограничена снизу кривой жидкости ALB , сверху — кривой пара AGB . Ниже кривой ALB

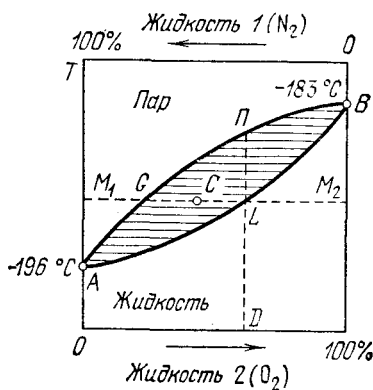


Рис. 147.

система однофазна и состоит из однородной смеси жидкостей, выше кривой AGB — также однофазна, но состоит из смеси паров тех же жидкостей. Диаграмма состояния такого типа называется «сигарой». Левая вертикальная прямая соответствует стопроцентному содержанию жидкости 1 (азот), правая — стопроцентному содержанию жидкости 2 (кислород). Пересечем «сигару» горизонтальной прямой M_1GCLM_2 . В точке L система находится в жидком состоянии, причем количества жидкостей 1 и 2 в ней относятся как длины отрезков M_2L и M_1L . В точке G система газообразна с относительными содержаниями жидкостей 1 и 2, пропорциональными соответственно отрезкам M_2G и M_1G . Наконец, в точке C имеется смесь пара и жидкости. Массы азота и кислорода в ней относятся как длины отрезков M_2C и M_1C , а массы жидкости и пара — как длины отрезков GC и LC соответственно (правило рычага).

Исследуем теперь характер кипения жидкости. Допустим сначала, что жидкость нагревается в закрытом сосуде, например в цилиндре с поршнем, причем внешнее давление на поршень поддерживается постоянным. Образующиеся пары остаются в сис-

теме, так что ее химический состав не меняется. Поэтому процесс нагревания изображается вертикальной прямой $DLП$. В точке L жидкость начинает кипеть. По мере нагревания температура кипения повышается и одновременно увеличивается содержание пара в системе. В точке $П$, где система состоит только из одного пара, кипение прекращается. Таким образом, у смеси жидкостей нет определенной точки кипения. Все точки кипения (при данном составе и давлении) располагаются в пределах вертикального отрезка LP , причем каждой точке кипения соответствует вполне определенное соотношение между количествами пара и жидкости.

Допустим теперь, что нагревание производится в открытом сосуде. Образующиеся пары удаляются из системы. Достигнув точки L , смесь жидкостей снова закипит. Однако состояние насыщенного пара смеси при температуре точки L изображается не этой точкой, а точкой G , расположенной левее. Насыщенный пар смеси обладает большим содержанием азота, чем смесь в точке L . Образующиеся пары являются насыщенными, а потому уносят из системы относительно больше азота, чем кислорода. Система при нагревании будет обогащаться кислородом. Нагревание изображается линией LB . В конце концов, когда будет достигнута точка B , в системе останется один только кислород. На этом явлении основана *ректификация*, т. е. разделение жидкостей, состоящих из двух или большего числа компонентов. В этом методе смесь, подлежащая разделению, подвергается многократному испарению и конденсации образующихся паров.

Если проанализировать экспериментальные диаграммы состояния бинарных смесей органических и неорганических жидкостей, то под тип «сигары» подходит столь большое количество их, что этот тип с полным основанием можно назвать «*нормальным*». Диаграммы такого типа дают в особенности вещества, близкие по химическому составу (бензол—толуол, гексан—октан, метиловый и этиловый спирты и т. д.).

3. Существуют, однако, диаграммы состояния другого типа. Они представлены на рис. 148 и 149. Например, для смеси ацетона и хлороформа или смеси H_2O с HNO_3 кривые жидкости и пара имеют максимум в точке α , где они касаются друг друга. Для смеси ацетона и сероуглерода или смеси воды и этилового спирта, эти кривые имеют минимум, где они также касаются между собой. Диаграммы состояния с максимумом встречаются реже, чем с минимумом. На диаграммах состояния как того, так и другого типа состав жидкости и пара в точке касания α один и тот же. Смесь, состав которой соответствует точке α , называется *азеотропной*.

Допустим, что нагревание производится в открытом сосуде. Азеотропная смесь будет иметь вполне определенную температуру кипения, выкипая целиком, подобно химически чистому веществу. Если же смесь не азеотропна, то в случае рис. 148 кипе-

ние приводит к перемещению изображающей точки в положение α , независимо от того, каково было начальное состояние. Таким образом, в результате кипения получается азеотропная смесь жидкостей, которая дальше кипит как химически однородная жидкость. В случае рис. 149 нагревание жидкой смеси приводит к перемещению изображающей точки либо в положение B , либо в положение A , в зависимости от того, находилась ли начальная точка правее или левее точки α .

4. Приведенная выше диаграмма состояния смеси азота и кислорода (рис. 147) имеет форму сигары при атмосферном давлении. При повышении давления характер диаграммы не изменяется.

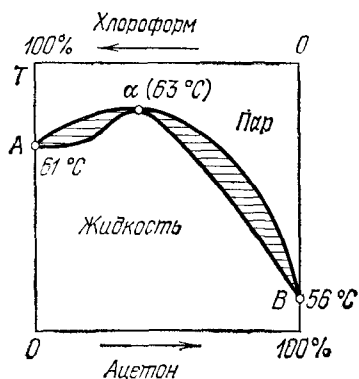


Рис. 148.

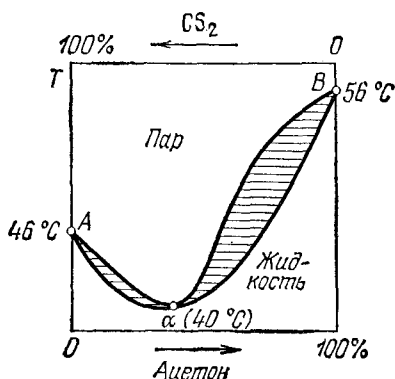


Рис. 149.

Так будет, однако, происходить до тех пор, пока мы не достигнем критического давления азота, равного 33,5 атм (критическое давление кислорода выше и равно 49,7 атм). При таком и более высоких давлениях разделение чистого азота на жидкую и газообразную фазы становится уже невозможным. Поэтому ясно, что левый конец сигары должен оторваться от соответствующей вертикальной прямой, и диаграмма состояния приобретает вид, схематически представленный на рис. 150. Кривые пара и жидкости смыкаются в некоторой точке K , называемой *критической*. Наличие такой точки означает, что разделение смеси на жидкую и газообразную фазы возможно только для состояний, ограниченных замкнутой кривой $BKKB$. Вне этой кривой двухфазное состояние невозможно, а подразделение вещества на жидкость и газ приобретает условный характер.

Отметим в связи с этим своеобразное явление, относящееся к конденсации газообразных смесей. При рассмотрении этого явления более удобно пользоваться диаграммой не T, c , а P, c (c — концентрация). Возьмем участок диаграммы состояния в окрестности

критической точки (рис. 151). В переменных P, c область двухфазного состояния расположена ниже, а не выше критической точки. При изотермическом сжатии состояние системы будет изменяться вдоль вертикальной прямой AB . Конденсация газовой смеси начнется в точке A . Здесь количество

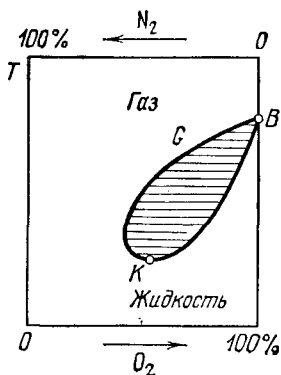


Рис. 150.

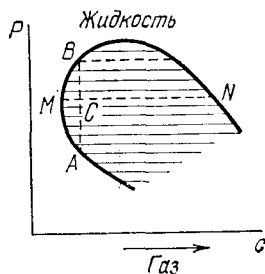


Рис. 151.

жидкости еще равно нулю. По мере сжатия жидкая фаза будет расти. В точке C отношение масс жидкости и пара равно отношению отрезков MC и CN . Однако при дальнейшем сжатии количество жидкости опять начинает уменьшаться, пока в точке B жидкость не исчезнет совсем. Это явление называется *обратной конденсацией*.

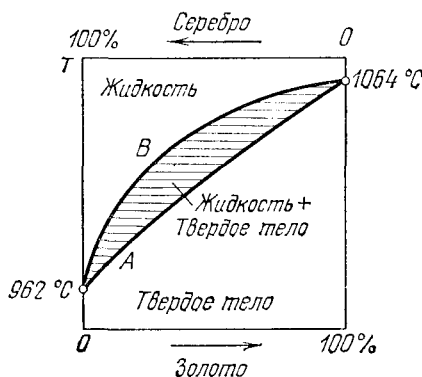


Рис. 152.

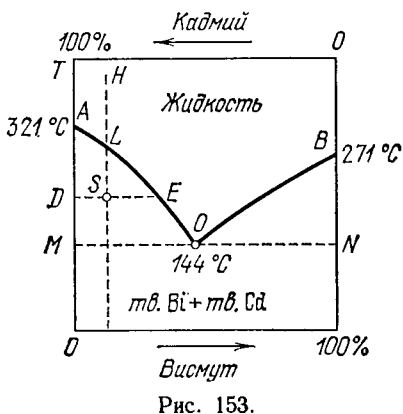
5. Рассмотрим теперь диаграммы состояния твердых и жидких смесей. Возможны диаграммы типа сигары (например, для $Ag - Au$, $Cu - Ni$, $AgCl - NaCl$), диаграммы с минимумом (например, $Cr - Fe$, $Ti - Zr$, $LiCl - NaCl$) и максимумом (например, $Na_2SO_4 - CaSO_4$, стеарин — пальмитин). Ко всем этим диаграммам применимы рассуждения, приведенные выше для жидких и газо-

образных смесей. Например, на рис. 152 приведена диаграмма состояния для сплава золота и серебра. Область над верхней кривой изображает жидкое, под нижней кривой — твердое состояние тела. Заштрихованная область между обеими кривыми — двухфазную систему, состоящую из жидкости и твердого тела. При нагревании твердого сплава на кривой A начинается плавление. По мере повышения температуры увеличивается содержание

жидкой смеси, пока на кривой B вся смесь не перейдет в жидкое состояние. Точки плавления смеси при заданном составе заполняют конечный температурный интервал, причем каждой точке плавления соответствует вполне определенное соотношение между твердой и жидкой фазами.

6. Совсем другой характер имеют диаграммы состояния для систем висмут — кадмий (рис. 153) или свинец — сурьма. Они характеризуются тем, что оба компонента, входящие в состав системы, не образуют смешанных кристаллов. Точки A и B являются точками плавления чистых кадмия и висмута. Добавление к кадмию висмута понижает точку затвердевания жидкого раствора висмута в кадмии. С увеличением концентрации висмута кривая затвердевания раствора идет вниз. Аналогично ведет себя кривая затвердевания раствора кадмия в висмуте. Обе кривые пересекаются в точке O , называемой *эвтектической точкой*. Область выше кривой AOB изображает однородную жидкую смесь висмута и кадмия. Область ниже горизонтальной прямой MON изображает двухфазную систему, состоящую из кристаллов висмута и кристаллов кадмия. Область, ограниченная замкнутой кривой $AOMA$, представляет двухфазную систему из кристаллов кадмия и жидкого расплава кадмия с висмутом. Состав жидкого расплава один и тот же во всех точках всякой горизонтальной прямой DE , пересекающей рассматриваемую область. Он определяется точкой пересечения E указанной прямой с участком кривой плавления AOE , где все вещество существует в виде жидкого расплава. Содержание жидкой и твердой частей в какой-либо точке S рассматриваемой области определяется обычным правилом рычага: количества твердого кадмия и жидкого расплава обратно пропорциональны длинам отрезков DS и SE . Аналогично, область, ограниченная замкнутой кривой $OBNO$, представляет двухфазную смесь, состоящую из кристаллов висмута и жидкого расплава этого металла с кадмием.

Рассмотрим процесс затвердевания жидкой смеси при ее охлаждении вдоль вертикальной прямой HL . В точке L из расплава начнут выделяться кристаллы кадмия. Система обогащается висмутом, и температура затвердевания ее понижается. Дальше процесс затвердевания идет вдоль кривой LEO до эвтектической точки O . В этой точке понижение температуры прекращается, пока не



затвердеет вся жидкость. В точке O будут продолжать выпадать кристаллы оставшегося в жидкости кадмия и начнет кристаллизоваться висмут. При этом относительное содержание кадмия и висмута остается неизменным в течение всего процесса кристаллизации. Эвтектическая точка O является *равновесной точкой сосуществования трех фаз*: жидкой смеси кадмия с висмутом, кристаллов кадмия и кристаллов висмута. Поскольку в эвтектической точке кристаллизация обоих компонентов происходит одновременно, кристаллическая смесь в этой точке состоит из очень мелких кристалликов кадмия и висмута. Она называется *эвтектической смесью* или *эвтектикой*. Слева от эвтектической точки в области, расположенной ниже прямой MN , в эвтектическую смесь вкраплены ранее выделившиеся более крупные кристаллы кадмия, а справа — висмута.