

О ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

На третьем курсе на занятиях по физической химии мы изучали различные диаграммы состояния. Особо запомнились своим довольно необычным видом такие диаграммы при постоянных температуре и давлении для систем, состоящих из трёх веществ, так как изображались они в виде равностороннего треугольника (т. н. «треугольник Гиббса-Розебома»), где каждая его точка соответствовала смеси какого-либо определённого состава (рис. 1, 2), а концентрации выражались как доли компонентов.

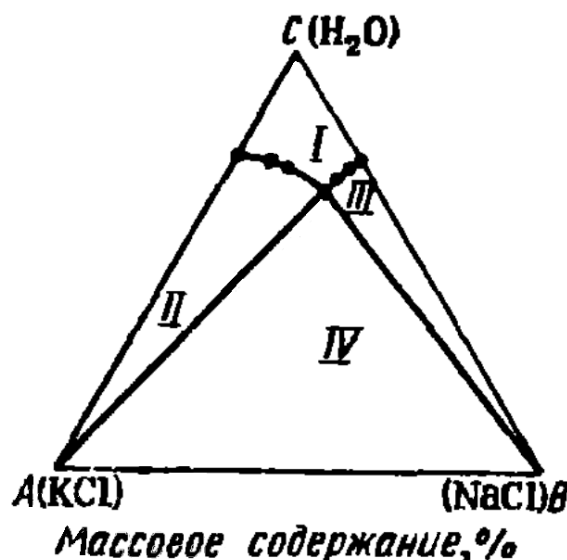
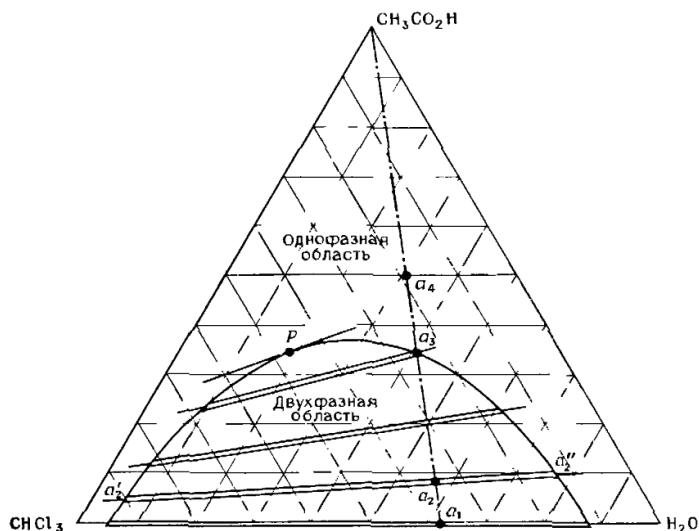


Рис. 1. Трёхкомпонентная система уксусная кислота – хлороформ – вода при комнатной температуре [1, с. 338].

Рис. 2. Диаграмма растворимости KCl и NaCl в воде при 298 К [2, с. 485].

Также на лекциях нам рассказывали про два правила, по одному из которых каждой точке треугольника-диаграммы ставился в соответствие состав трёхкомпонентной смеси. Опишу кратко эти правила [3, с. 229] на примере системы из веществ А, В и С, мольные доли которых составляют x , y и z соответственно. Рассмотрим точку D внутри равностороннего треугольника $\triangle ABC$ (рис. 3). Какому соотношению $x : y : z$ она соответствует?

1) По правилу Гиббса высота треугольника принимается за единицу (или за 100%) и используется тот факт, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки D на стороны треугольника равна его высоте. В этом случае концентрации (доли) компонентов пропорциональны длинам этих перпендикуляров:

$$x : y : z = DA' : DB' : DC'$$

или

$$\frac{x}{DA'} = \frac{y}{DB'} = \frac{z}{DC'} \quad (1)$$

2) По правилу Розебома за единицу (за 100%) принимается длина стороны треугольника, при этом из

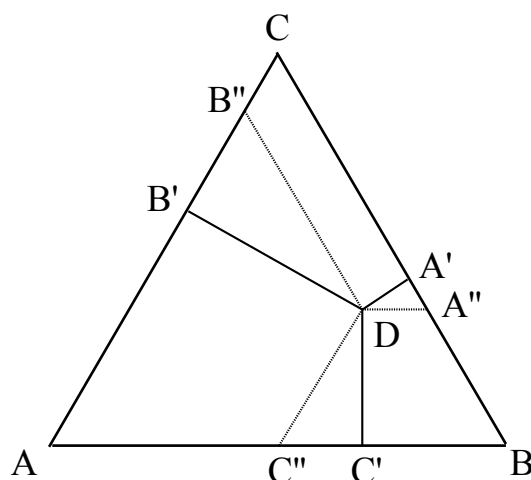


Рис. 3. Определение состава смеси по правилам Гиббса и Розебома.

точки D проводятся отрезки, параллельные каждой из его сторон (на рис. 3 это DA'', DB'', DC''). Сумма их длин равна стороне треугольника и выполняется следующее соотношение:

$$x : y : z = DA'' : DB'' : DC''$$

или в иной записи

$$\frac{x}{DA''} = \frac{y}{DB''} = \frac{z}{DC''} \quad (2)$$

Легко видеть, что правила Гиббса и Розебома нисколько не противоречат друг другу:

$$x : y : z = DA' : DB' : DC' = DA'' : DB'' : DC''$$

Это обусловлено тем, что $\triangle DA'A''$, $\triangle DB'B''$ и $\triangle DC'C''$ являются подобными (как треугольники с равными углами: $\angle DA'A'' = \angle DB'B'' = \angle DC'C'' = 90^\circ$; а $\angle DA''A' = \angle DB''B' = \angle DC''C' = 60^\circ$, поскольку $DA'' \parallel AB$, $DB'' \parallel BC$, $DC'' \parallel AC$).

Простого запоминания описанных правил вполне хватило для подготовки к сдаче экзамена, тем более дальнейшая жизнь сложилась так, что за все последующие годы с диаграммами состояния мне иметь дело особо-то и не доводилось. Тем не менее в те времена появилось ощущение, что что-то в этих правилах определения состава системы меня смущает и спустя год я понял, что же именно. Дело было в следующем. Очевидно, что доли компонентов системы связаны между собой соотношением

$$x + y + z = 1, \quad (3)$$

однако из такого равенства неизбежно следует, что для графического изображения множества точек, координаты которых удовлетворяют такому равенству, необходимо использовать трёхмерное пространство, потому что переменных в уравнении три, но при этом треугольник Гиббса-Розебома – это именно треугольник, то есть плоская (двумерная) фигура. Почему так? В итоге до меня дошла очень простая вещь: если переписать (3) как

$$\frac{x}{1} + \frac{y}{1} + \frac{z}{1} = 1, \quad (4)$$

то получается известное из аналитической геометрии «уравнение плоскости в отрезках», которое в общем виде записывается так:

$$\frac{x}{l} + \frac{y}{m} + \frac{z}{n} = 1,$$

где l , m и n – точки, в которых данная плоскость пересекает оси абсцисс, ординат и аппликат соответственно. Отсюда получается, что треугольник Гиббса-Розебома располагается именно в плоскости, описываемой уравнением (4). Можно сказать иначе: поскольку каждая из величин x , y , z принимает значения от 0 до 1 (потому что это доли компонентов в смеси), то треугольник Гиббса-Розебома является расположенным в первом октанте графиком функции

$$z = 1 - x - y$$

Из этого факта как раз и следует, что для построения диаграммы состояния трёхкомпонентной системы вполне достаточно плоского изображения. А ещё любопытно здесь другое. Взгляните на рис. 4 – на нём изображён треугольник Гиббса-Розебома в «трёхмерном» представлении. В $\triangle ABC$ выбрана точка D, от которой к сторонам этого треугольника проведены перпендикуляры DA', DB', DC'. Сама точка D имеет координаты (a, b, c) , численные значения

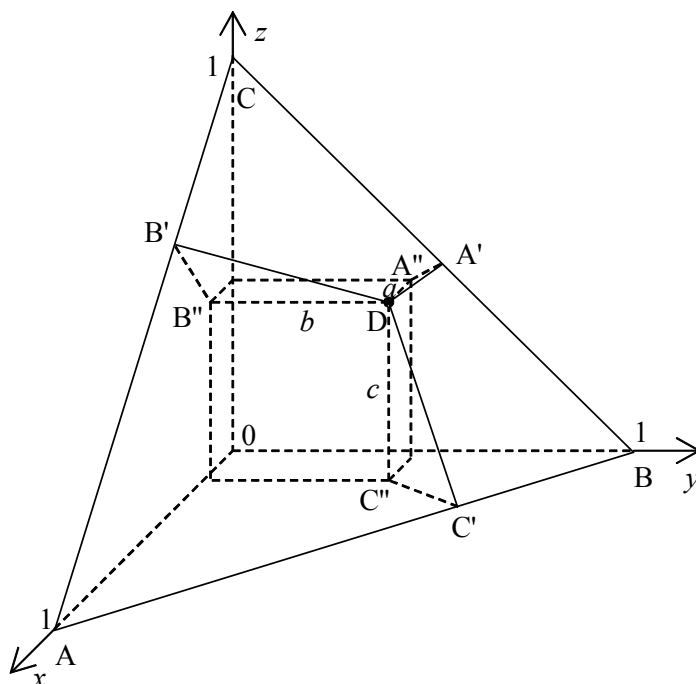


Рис. 4. Треугольник Гиббса-Розебома, представленный как график функции $z = 1 - x - y$.

которых являются концентрациями входящих в состав смеси компонентов. Вершины $\triangle ABC$ с точкой начала координат образуют тетраэдр и из симметрии данного геометрического тела следует, что двугранные углы, образованные плоскостью $\triangle ABC$ и координатными плоскостями, равны. При этом в соответствии с теоремой, обратной теореме о трёх перпендикулярах [4, с. 44], получается, что $A'A'' \perp BC$, $B'B'' \perp AC$, $C'C'' \perp AB$, следовательно $\angle DA'A''$, $\angle DB'B''$ и $\angle DC'C''$ являются линейными углами соответствующих двугранных углов, и значит они равны между собой. Отсюда вытекает, что $\triangle DA'A''$, $\triangle DB'B''$ и $\triangle DC'C''$ – подобные, из чего напрямую получается соотношение для правила Гиббса, аналогичное (1):

$$\frac{a}{DA'} = \frac{b}{DB'} = \frac{c}{DC'} \quad (5)$$

В связи с этим мне в голову уже давно закралась следующая мысль: а может создатели диаграмм состояния, когда разрабатывали способы наглядного представления характеристик трёхкомпонентных систем, руководствовались схожими соображениями – про уравнение плоскости «в отрезках», про получающиеся при этом подобные треугольники и т. д.? Не удивлюсь, если такое действительно было опубликовано тем же самым Дж.У. Гиббсом в своих научных работах, а теперь, спустя более века и став классикой, успело подзабыться. В учебниках по физической химии, на которые я выше ссылался, и в ряде других [5, с. 422; 6, с. 315; 7, с. 401], сведений, подтверждающих приведённые догадки, нет – такую информацию нужно искать специально, но сначала необходимо суметь заставить себя заняться подобными поисками.

Кстати, схожая ситуация наблюдается и в отношении «правила креста» – очень легко отыскать литературу и сайты, где подробно рассказывается как решать задачи на смешение растворов с использованием этого правила, а вот материала, в котором описано откуда именно это правило берётся (то есть его математическое обоснование), мне обнаружить не удалось – пришлось восполнять этот пробел самостоятельно написанием соответствующей заметки*.

Литература:

1. Эткинс П. Физическая химия. Том 1. М.: Мир, 1980. – 586 с.
2. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. Учеб. для вузов / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.
3. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. пособие для вузов. Нижний Новгород: Издательство ННГУ им. Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.
4. Геометрия: Учеб. для 10-11 кл. сред. шк. / Л.С. Аганасян, В.Ф. Бутузов, С.Б. Кадомцев и др. – М.: Просвещение, 1992. – 207 с.
5. Курс физической химии, том 1 / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия. 1964. – 624 с.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: Учебное пособие. Изд. 4-е. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 584 с.
7. Киреев В.А. Курс физической химии. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1976. – 775 с.

© Широков Александр, 20.03.2021

* Заметка «Правило креста» (URL: <http://shurichimik.narod.ru/consideration/22crossrule/22crossrule.htm>).