

П. Р. Таубе, А. Г. Баранова

Химия и микробиология воды

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 504
ББК 20.1
П11

П11 **П. Р. Таубе**
Химия и микробиология воды / П. Р. Таубе, А. Г. Баранова – М.: Книга по Требованию, 2013. – 280 с.

ISBN 978-5-458-39093-4

ISBN 978-5-458-39093-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема рационального использования водных ресурсов стала одной из важнейших проблем современности. Развитие промышленности, перевод сельского хозяйства на индустриальную основу, рост городов способствуют постоянному росту водопотребления. Ежедневно человечество расходует до 7 млрд. т воды, что соответствует по массе общему количеству полезных ископаемых, добываемому за год. Основными потребителями воды являются химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная отрасли промышленности, черная и цветная металлургия, энергетика, мелнирация. Ежегодно в нашей стране на различные нужды расходуется более 260 млрд. м³ воды. В том числе промышленность использует более 80 млрд. м³, а коммунальное водоснабжение потребляет более 11 млрд. м³ воды.

Почти половина потребляемого объема воды идет на орошение. Большое количество воды необходимо для нужд животноводческих комплексов. Возникновение новых производств обычно сопровождается применением или получением реагентов — неорганических и органических, которые часто становятся компонентами сточных вод. Если в начале века в практической деятельности людей использовались 54 химических элемента, то в настоящее время — более 80. В то же время в технологические процессы включаются и новые органические соединения, действие которых на водоемы и качество потребляемой воды еще недостаточно изучено. Наша страна имеет огромное количество источников пресной воды, но распределены они неравномерно. Лишь около 15% от общего запаса природных вод приходится на европейскую часть СССР, где производится около 85% всей промышленной продукции страны. Резкое увеличение объема производственных сточных вод, наличие в них примесей разнообразного химического состава привели к значительному загрязнению некоторых водоемов (бассейнов рек Волги, Урала и др.). Увеличение водопотребления и соответственно рост количества сбрасываемых загрязненных вод потребовали принятия решительных мер по усилению государственного надзора за потреблением и охраной водных ресурсов, разработки комплексных мероприятий по их рациональному использованию и глубокого всестороннего изучения проблем водного хозяйства страны.

Решение этой проблемы возможно лишь при комплексном подходе. В нашей стране вопросам охраны природы, в том числе и водных ресурсов, всегда уделялось большое внимание. Основные принципы рационального использования и охраны природных ресурсов

были разработаны в постановлениях и декретах, принятых в первые годы Советской власти. Они были положены в основу при разработке мероприятий Коммунистической партии и Советского правительства по вопросам охраны окружающей среды. В 1960 г. в нашей стране был принят «Закон об охране природы». 10 декабря 1970 г. сессией Верховного Совета СССР были приняты «Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик»*, которые определили пути решения водной проблемы. Этот законодательный акт свидетельствует о том, что советское государство рассматривает водные ресурсы как важнейшее народное достояние, а проблему решения охраны и рационального использования считает одной из самых важных задач.

Начиная с 1975 г. в Государственные планы развития народного хозяйства включается раздел об охране природы и рациональном использовании природных ресурсов. В период с 1970 по 1980 г. был принят ряд постановлений ЦК КПСС и Совета Министров СССР, направленных на предотвращение загрязнения и рациональное комплексное использование водных ресурсов СССР.

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года»**, принятых на XXVI съезде КПСС, указано: «Увеличить мощности систем оборотного и повторного использования вод, разрабатывать и внедрять на предприятиях бессточные системы водоиспользования. Улучшить охрану водных источников, в том числе малых рек и озер, от истощения и загрязнения».

В СССР создан Государственный комитет по гидрометеослужбе и контролю за качеством окружающей среды. В основной закон государства — Конституцию СССР, принятую 7 октября 1977 г., включена статья, посвященная охране и рациональному использованию природных ресурсов (ст. 18). Все эти мероприятия продиктованы заботой Коммунистической партии и Советского правительства о здоровье настоящего и будущего поколений в СССР. Советский Союз активно участвует в работе многих международных организаций по охране окружающей среды. Исследования, проводимые в научно-исследовательских институтах, высших учебных заведениях, работниками производства способствуют внедрению новых экономических способов очистки, повышению эффективности и интенсификации применяемых методов, позволяют сократить расход воды на технические нужды и возвращать в производство ценные отходы.

* Сборник нормативных актов по охране природы. М., 1978, с. 214.

** Основные направления экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года. М., 1981, с. 69.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КУРСА

Глава I. СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

§ 1. Вода как химическое соединение

Природные, сточные и другие виды вод представляют собой сложные системы, основу которых составляет химическое соединение, имеющее простую формулу H_2O . На первый взгляд, за этой формулой стоит ничем не примечательное соединение. При более глубоком ознакомлении со строением молекулы и свойствами воды выясняется, что она обладает рядом удивительных свойств.

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Для состава воды характерно следующее массовое содержание элементов (%): водорода 11,19 и кислорода 88,81. Ядра атомов в молекуле воды расположены по углам равнобедренного треугольника, в вершине которого находится ядро атома кислорода. Молекула воды — плоская угловая. В невозбужденных молекулах воды угол HON , образованный направлениями связей кислород — водород, составляет $104^\circ 27'$ (для парообразного состояния) и $104^\circ 31'$ (для жидкого) (рис. 1).

Межъядерное расстояние O—H в молекулах воды равно 0,09568 нм (в газовой фазе), 0,09572 нм (в жидкой) и 0,099 нм (в фазе льда). Колебательное, вращательное и электронное возбуждение молекул воды вызывает изменение размеров и формы молекулы H_2O . При этом энергетически выгодной является одновременная деформация угла и длины связи O—H .

Направленность химических связей и распределение электронных плотностей в молекуле воды можно объяснить электростатическим взаимодействием между атомами водорода при образовании связей O—H и гибридизацией s - и p -электронных орбиталей атома кислорода. В невозбужденном атоме кислорода электронная структура 2-го слоя ($2s^2 2p_z^2 2p_x^1 2p_y^1$) описывается следующим образом: $2s^2$ -электроны образуют сферическое облако над электронным облаком 1-го слоя ($1s^2$), а плотность заряда электронов p -подуровня симметрично распределена в форме гантелей вдоль осей x , y , z , расположенных под углом 90° относительно друг друга. Молекула

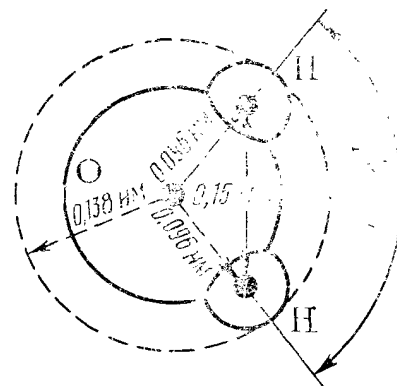


Рис. 1. Строение молекулы воды

воды образуется в результате перекрывания облаков s -электронов атомов водорода с электронными облаками ($2p_x$ и $2p_y$) атомов кислорода. При этом максимум перекрывания наблюдается при величине угла связей 90° , но под действием взаимного электростатического отталкивания атомов водорода угол направления химических связей НОН возрастает. Этому же способствует и гибридизация электронных орбиталей атома кислорода. В результате гибридизации угол между валентными связями в молекуле воды становится близким к тетраэдрическому. Причем образуются две полно-

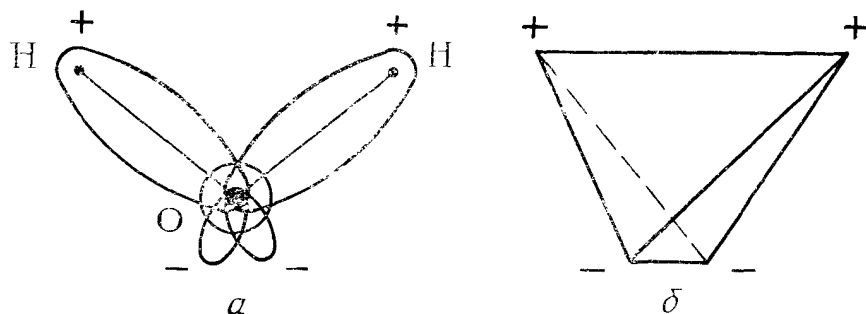


Рис. 2. Направленность электронных орбиталей (а) и схема распределения зарядов в молекуле воды (б)

стью и две наполовину заполненные гибридные орбитали. Две из них участвуют в образовании связи О—Н, а другие, содержащие две неподеленные пары электронов, несимметрично удаляются от ядра атома кислорода в сторону, противоположную связям О—Н.

Таким образом, электронное облако молекулы воды имеет вид четырех лепестков, направленных к вершинам неправильного тетраэдра. В двух вершинах одной грани находятся электронные пары, осуществляющие связь О—Н, а в двух вершинах противоположной грани находятся неподеленные электронные пары атома кислорода (рис. 2). Электронное облако в молекуле воды смещается к атому кислорода, так как он имеет большую электроотрицательность. Вследствие этого вблизи ядер атомов водорода создается избыток положительного заряда. Поэтому молекула воды полярна. Полярные молекулы характеризуются электрическим моментом диполя, который влияет на свойства веществ, состоящих из таких молекул. Электрический момент диполя представляет собой произведение одного из зарядов на расстояние между центрами положительного и отрицательного заряда l . Для воды электрический момент диполя $p = el$ равен $6 \cdot 10^{-28}$ Кл·м. Благодаря большому значению электрического момента диполя между молекулами воды проявляется сильное взаимодействие за счет образования водородных связей между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой.

Каждая молекула воды может образовать четыре водородных связи: две возникают при взаимодействии неподеленных электронных пар атома кислорода с атомами водорода соседних молекул воды и две дают атомы водорода, взаимодействующие с атомами

кислорода двух других молекул воды. Водородная связь возникает в результате внедрения очень малого по размерам положительно поляризованного атома водорода одной молекулы в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома кислорода другой молекулы воды. Длина водородной связи $O \cdots H$ изменяется в пределах от 0,14 до 0,2 нм. Энергия ее составляет 17—33 кДж/моль. Существованием водородных связей объясняется аномально высокая температура плавления воды по сравнению с водородными соединениями аналогов кислорода (H_2S , H_2Se , H_2Te). Водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия способствуют возникновению высокой упорядоченности внутренней структуры в жидкой воде. Водородные связи обуславливают высокое внутреннее давление, которое способствует появлению у воды некоторых особых свойств.

Рассмотрим структуру воды в различных агрегатных состояниях. При $0^\circ C$ (273,15 К) жидкая вода превращается в лед. Средняя величина электрического момента диполя у молекулы воды в упорядоченной структуре льда составляет $8,58 \cdot 10^{-28}$. Плотность льда при $0^\circ C$ $0,9168 \text{ г/см}^3$.

Для воды характерно существование нескольких полиморфных форм льда. В зависимости от температуры и давления, при которых происходит формирование кристаллической фазы, различают 13 видов льда. При обычных условиях устойчивым является лед, имеющий гексагональную структуру. Данными рентгеноструктурного анализа подтверждено, что в кристалле льда, имеющем молекулярную кристаллическую решетку, каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя другими молекулами, образуя с ней водородные связи (рис. 3). Подобное соединение молекул воды друг с другом способствует образованию пустот в кристаллической решетке льда. Такой рыхлой структурой объясняется аномально малая плотность воды в твердом состоянии. Свободные полости в структуре льда способствуют образованию клатратных соединений включения клеточного типа. Подобные образования могут давать молекулы таких газов, как Cl_2 , H_2S , метан и др.

Лед обладает электропроводностью около $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре $-10^\circ C$. Электропроводность льда Бьеррум объясняет существованием ионизационных дефектов в кристалле льда. Ионы могут образоваться при переходе протона от одной молекулы воды к другой по схеме $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.

Водяной пар состоит главным образом из одиночных молекул воды, но в нем встречаются и ассоциированные молекулы (ди- и

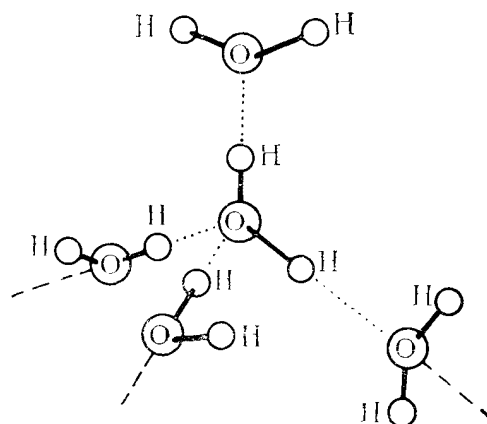


Рис. 3. Взаимное расположение молекул воды в структуре льда:
— химические связи,
..... — водородные

тримеры). До настоящего времени единой теории о структуре жидкой воды нет. Это свидетельствует о ее чрезвычайной сложности и недостаточной изученности. Существует несколько моделей и теорий строения жидкой воды, но можно выделить два главных принципа подхода к рассмотрению самой структуры воды. Один из них заключается в допущении однородности структуры, другой — в представлении о смеси структурных образований.

Многие ученые придерживаются теории строения жидкой воды и водных растворов, в основе которой лежит положение о сохранении ажурной решетки льда в жидкой воде и частичном заполнении пустот одиночными молекулами воды. По этой теории близкая упорядоченность молекул воды, т. е. взаимное расположение соседних молекул воды, аналогично кристаллическому каркасу льда, слегка нарушенному тепловым движением молекул, в пустотах которого находятся одиночные молекулы воды.

О. Я. Самойловым разработана теория трансляционного движения частиц в воде, согласно которой молекулы воды льдоподобного каркаса, выйдя из состояния равновесия, совершают активированный скачок в пустоты, находятся там некоторое время, а затем вновь приходят в трансляционное движение. Молекулы воды, попавшие в пустоты, энергетически не соответствуют молекулам каркаса. Время перехода молекул воды из одного состояния в другое составляет порядка 10^{-13} с.

Существуют и другие представления о структуре жидкой воды, исходящие из однородности ее структуры. Сущность их заключается в том, что в жидкой воде сохраняются неизменными водородные связи кристаллической решетки льда, но происходит их деформация.

Сложные взаимодействия и изменения в структуре жидкой воды подтверждаются рядом температурных аномалий. Так, в интервале температуры от 30 до 40° С наблюдаются изменения в свойствах воды. При 35° С вода имеет наименьшую теплопроводность, а при температуре от 0 до 35° С наблюдается наиболее резкое падение электронной поляризуемости воды под действием внешнего поля. С этой аномалией воды связывают и ее биологическую активность по отношению к организмам, имеющим температурный оптимум, равный 37° С. Согласно теории Самойлова в этом интервале температур происходит разрушение структурной решетки воды.

Вторая температурная аномалия некоторых свойств жидкой воды наблюдается в интервале температур от 55 до 60° С. Так, при 55° С наблюдается минимум изменения электронной поляризуемости молекул воды под действием адиабатического сжатия, отмечается минимум изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от давления, значительно увеличивается звукопередача.

На особые свойства воды влияет и то, что наряду с ассоциированными и неассоциированными молекулами в жидкой воде всегда присутствуют ионы H_3O^+ и OH^- . Так, при 18° С количество диссоциированных молекул составляет $0,785 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а ионное

произведение равно $6,16 \cdot 10^{-15}$. При 25°C ионное произведение воды равно $1,04 \cdot 10^{-14}$ и принимается за стандартную величину.

Аномалия плотности, заключающаяся в том, что плотность льда меньше, чем у жидкой воды, и максимум плотности около 4°C объясняются внутренней структурой воды. В твердом состоянии, вследствие образования тетраэдрических комплексов с рыхлой упаковкой, расположение молекул воды менее плотное, чем в жидкой фазе, т. е. они занимают больший объем. При замерзании воды происходит увеличение объема примерно на 10%. При плавлении льда нарушается его регулярная структура и часть комплексов разрушается. В воде наряду с участками, имеющими структуру, аналогичную кристаллической решетке льда, появляются одиночные молекулы. Нарушение регулярной структуры сопровождается повышением плотности и уменьшением объема, так как одиночные молекулы воды заполняют полости, сохранившиеся в участках с льдоподобной структурой. С повышением температуры проявляется действие двух факторов: теплового расширения и нарушения регулярной структуры льда. Тепловое расширение, сопровождающееся незначительным увеличением объема, связано с уменьшением упорядоченности расположения молекул. При 4°C эти два фактора одинаковы по абсолютной величине, но противоположны по направленности действия. При дальнейшем повышении температуры снижается действие второго фактора, сильнее проявляется действие теплового расширения и плотность воды уменьшается.

Тот факт, что лед легче воды, играет огромную роль в природе. С наступлением морозов поверхностный слой воды в водоеме охлаждается до температуры $+4^\circ \text{C}$ и как более тяжелый опускается на дно, вытесняя более теплые на поверхность. В результате замерзание воды начинается с поверхности, а не со дна. Этому же способствует и малая теплопроводность льда. Хорошей защитой водоемов является и снег, покрывающий слой льда. Теплопроводность снега при пл. $0,1 \text{ г/см}^3$ соответствует теплопроводности шерсти, и при пл. $0,2 \text{ г/см}^3$ — теплопроводности бумаги.

Силы межмолекулярного взаимодействия в воде обуславливают большую величину работы, необходимой для преодоления этих сил притяжения и перевода воды из жидкого в газообразное состояние. Такая работа характеризуется теплотой испарения. Вода по сравнению с другими жидкостями имеет наибольшую теплоту испарения. Работа, необходимая для перевода вещества из твердого состояния в жидкое, — теплота плавления — для воды тоже имеет максимальное значение. При охлаждении водяного пара и при замерзании воды выделяется эквивалентное количество теплоты. Вода обладает максимальной теплоемкостью по сравнению с другими жидкими и твердыми веществами. Эта аномалия воды имеет очень важное значение для существования жизни на Земле. Благодаря ей возможно возникновение огромных теплых и холодных океанических течений, сглаживающих климат теплых и холодных областей Земли. Массы воды океанов и морей служат тепловым аккумулятором. Эта аномалия способствует поддержанию нормальной

температуры тела у теплокровных организмов при переходе из одной температурной обстановки в другую. Изменение структуры воды приводит к аномальному изменению теплоемкости воды в зависимости от температуры.

Молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают притяжение со стороны молекул, лежащих в более глубоких слоях и стремящихся втянуть их внутрь жидкости, что приводит к возникновению поверхностного натяжения. Из всех жидкостей, за исключением ртути, при обычной температуре вода имеет максимальное поверхностное натяжение. Данное свойство воды определяет поверхностные явления и играет важную роль в протекании биохимических процессов.

Вода — единственный на Земле минерал, который может находиться одновременно в трех агрегатных состояниях. В этом состоит еще одна аномалия воды. В жидком виде она прозрачна, аномально мало рассеивает видимый свет, поэтому бесцветна, но сильно поглощает лучистую энергию, особенно ультрафиолетовой и инфракрасной области спектра. Это свойство воды тоже играет важную роль для протекания физических и биохимических процессов.

Способность многих веществ растворяться в воде и диссоциировать на ионы определяется ее высокой диэлектрической проницаемостью. У большинства растворителей диэлектрическая проницаемость находится в пределах от 10 до 50. У воды величина диэлектрической проницаемости максимальна и равна 81. Эта особенность воды определяет самую большую растворяющую способность в отношении веществ с полярной и ионной структурой. Аномально и изменение вязкости воды при повышении давления. В интервале температур от 0 до 20—30° С вязкость воды с повышением давления уменьшается.

Ниже приведены физические константы, относящиеся лишь к одному виду воды H_2^{16}O . Но в природе встречаются и другие устойчивые изотопы водорода (дейтерий и тритий) и кислорода (^{17}O , ^{18}O). Так, на 2500 атомов ^{16}O приходится один атом ^{17}O и пять атомов ^{18}O . Только с учетом протия и дейтерия (тритий встречается в природе крайне редко) можно получить следующие виды молекул воды: H_2^{16}O ; HD^{16}O ; D_2^{16}O ; H_2^{17}O ; HD^{17}O ; D_2^{17}O ; H_2^{18}O ; HD^{18}O ; D_2^{18}O .

Молекулярная масса	18,0154
Плотность жидкой воды (25° С, 101,325 кПа), г/см ³	0,9979751
Теплота образования (—ΔH при 25° С, 101,325 кПа), кДж/моль	
пар	241,9845
жидкая	286,0313
Теплота плавления (101,325 кПа), кДж/моль	6,012
Теплота испарения (101,325 кПа), кДж/моль	44,041
Удельная теплоемкость (101,325 кПа), кДж/(кг × К)	
льда	2,039
жидкой воды	4,187
пара	2,039

Теплопроводность (101,325 кПа), Вт/(м·К)	
льда (0° С)	~ 2,34
жидкой воды (20° С)	0,598
жидкой воды (45° С)	0,645
пара (100° С)	0,0231
Скорость распространения звука при 25° С, (101,325 кПа), м/с	1,4963
Криоскопическая константа	1,850
Эбуллиоскопическая константа	0,516
Вязкость (25° С, 101,325 кПа), мПа·с	1,002
Температура максимальной плотности (101,325 кПа), °С	3,98
Диэлектрическая постоянная жидкой воды (17° С, 101,325 кПа, 60 МГц)	81
Плотность льда (0° С, 101,325 кПа), г/см ³	0,9168
Диэлектрическая постоянная льда (—1° С, 101,325 кПа, 3000 Гц)	79
Поверхностное натяжение (20° С, 101,325 кПа), Н/м	72,5·10 ⁻³

Наибольшее практическое значение имеет тяжелая вода D₂¹⁶O с молекулярной массой 20. По свойствам тяжелая вода заметно отличается от обычной воды. Она кипит при 101,4° С, замерзает при +3,8° С. Плотность ее при 25° С составляет 1,1042 г/см³; максимальной плотностью (1,0559) она обладает при +11,2° С. Молекулы D₂O тоже образуют межмолекулярные дейтериевые связи, они прочнее водородных, поэтому структура тяжелой воды более стабильна. При электролизе обычной воды тяжелая вода накапливается в остатке, что и положено в основу технологии ее получения. Растворимость солей в тяжелой воде на 10—20% ниже, чем в легкой. Она угнетает жизнедеятельность растений и животных.

В природных водах содержание тяжелой воды составляет около 0,02%. Накапливание тяжелой воды происходит в условиях, способствующих испарению. Это объясняется меньшей величиной давления пара у тяжелой воды. Поэтому в морской воде ее содержится больше, чем в пресной. Повышенное содержание тяжелой воды наблюдается в живых организмах и минералах. Тяжелая вода очень гигроскопична, т. е. поглощает легкую воду и взаимодействует с ней по схеме $D_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HDO$. Вязкость тяжелой воды на 20% выше, чем у обычной. Поэтому содержание тяжелой воды в смеси, а следовательно, и изотопов водорода может быть определено по вязкости.

§ 2. Понятие о системах, фазах и компонентах.

Диаграмма состояния воды

Системой называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды. Однородные системы, внутри которых не содержится поверхностей раздела, называются гомогенными. К ним относятся растворы твердых, газообразных, жидких веществ, смеси газов.

Неоднородные системы, имеющие поверхность раздела, называются гетерогенными. Гетерогенная система состоит из нескольких

фаз — гомогенных частей системы, отграниченных от остальных частей системы поверхностью раздела. Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по физическим и химическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Гомогенные системы, например истинные растворы молекулярной и ионной дисперсности, являются однофазными. Система, состоящая из воды и льда, является гетерогенной (двухфазной). Система из льда, жидкой воды и водяных паров — трехфазная.

Компонентом, или составной частью системы, называют каждое содержащееся в ней химически однородное вещество, которое после выделения из системы может существовать в изолированном виде. Так, в растворе хлорида натрия компонентами являются вода и хлорид натрия. Вода в любом агрегатном состоянии содержит только один компонент. По числу компонентов в системе различают одно-, двух-, трех- и т. д. компонентные системы.

Устойчивость гетерогенных систем определяется фазовыми и химическими равновесиями. При фазовых равновесиях переход компонентов системы из одной фазы в другую не сопровождается химическим взаимодействием. Число термодинамических степеней свободы системы при равновесии определяется числом условий, которые можно изменять в определенных пределах, не нарушая при этом числа и видов фаз систем. Такими независимыми переменными являются концентрация, температура, давление. Равновесие в гетерогенных системах подчиняется закону равновесия фаз или правилу фаз Гиббса. Для систем, в которых отсутствует химическое взаимодействие, число термодинамических степеней свободы S в равновесной многофазной системе равно числу компонентов K плюс 2, минус число фаз Φ :

$$S = K - \Phi + 2. \quad (I.1)$$

При этом допускается, что на систему оказывают влияние только температура и давление. Число термодинамических степеней свободы определяет вариантность системы: при $S=0$ система инвариантна, т. е. данному равновесному состоянию системы соответствуют строго определенные значения независимых переменных. При $S=1$ система имеет одну степень свободы (одновариантная), т. е. можно изменять действие одного из факторов, влияющих на равновесие системы. При $S=2$ — двухвариантная система и т. д.

Зависимость состояния системы от изменения внешних условий можно выразить диаграммой, откладывая на осях независимые переменные. Такие диаграммы называются диаграммами состояния или фазовыми диаграммами. Для однокомпонентной системы при независимых переменных — температуре и давлении — число термодинамических степеней свободы определяется согласно правилу фаз:

$$S = 3 - \Phi. \quad (I.2)$$

Так как S не может быть меньше нуля, то из уравнения (I.2) следует, что наибольшее число контактирующих фаз в однокомпонент-