

лярными) концентрациями (используются также весовые и объёмные концентрации). Согласно Гиббса правилу фаз, в системе, состоящей из n компонент, в равновесии не может находиться более $n + 2$ фаз. Состояние P . описывается $n + 1$ переменной ($n - 1$ значение концентраций, темп-ра T и давление p) и может быть изображено точкой в $n + 1$ -мерном пространстве. Если в этом пространстве построить гиперповерхности меньшего числа измерений, на к-рых выполняются условия равновесия двух или большего числа фаз, то получится поверхность, характеризующая состояние системы, — т. н. фазовая диаграмма системы (или диаграмма состояния). Обычно пользуются сечениями фазовой диаграммы различными плоскостями.

Диаграммы плавления и кипения растворов. В отличие от чистых веществ, изменение агрегатного состояния P . происходит в нек-ром интервале изменения концентраций компонент, темп-ры и(или) давления. Простейший случай равновесия двух фаз реализуется, когда обе компоненты, образующие P ., в обеих фазах смешиваются в произвольных отношениях. Кривые равновесия в этом случае не имеют максимумов и минимумов и образуют характерную «сигару» (диаграмма $T - c$, c — концентрация; рис. 1).

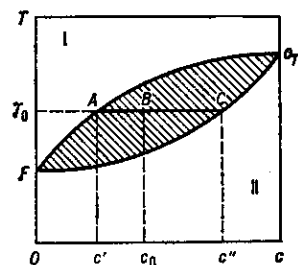


Рис. 1. Диаграмма плавления (кипения) типа «сигары».

концентрации к-рых характеризуются растворимостью веществ и равны c' и c'' , в точке B массы определяются «правилом рычага», согласно к-рому кол-ва молекул в фазах I и II обратно пропорциональны длине отрезков соответственно AB и BC :

$$\frac{N_1^I + N_2^I}{N_1^II + N_2^II} = \frac{c'' - c_0}{c_0 - c'}$$

В случае равновесия системы жидкость — пар кривая FAG наз. кривой конденсации, а FCG — кривой кипения. В случае равновесия твёрдой и жидкой фаз кривая FAG наз. кривой ликвидуса, а FCG — кривой солидуса.

Фазовые диаграммы типа «сигары» дают P . веществ, близких по хим. свойствам: для диаграмм плавления — это, напр., бинарные (двухкомпонентные) растворы $Ge - Si$, $Ag - Au$, $Cu - Ni$, $AgCl - NaCl$, для диаграмм кипения — системы бензол — толуол, этиловый спирт — вода и др. При относительно небольшом хим. отличии смешиваемых веществ A и B кривые кипения и конденсации могут иметь максимум или минимум, в к-ром эти кривые касаются друг друга (рис. 2). P ., состав к-рого соответствует точке касания (точка A), наз. азеотропным. Фазовый переход (кипение или плавление) в P . такого состава происходит так же, как в чистом веществе, — целиком. Когда точка касания является максимумом кривых равновесия (рис. 2, а), кипение P . произвольного нач. состава приводит к смещению изображающей точки системы в положение A . Т. о., азеотропная точка является устойчивой предельной точкой процесса кипения. Если же касание кривых равновесия происходит в их минимуме (рис. 2, б), то в процессе фазового перехода при повышении

темп-ры изображающая точка системы сдвигается к одному из чистых веществ; азеотропная точка достигается при охлаждении смеси

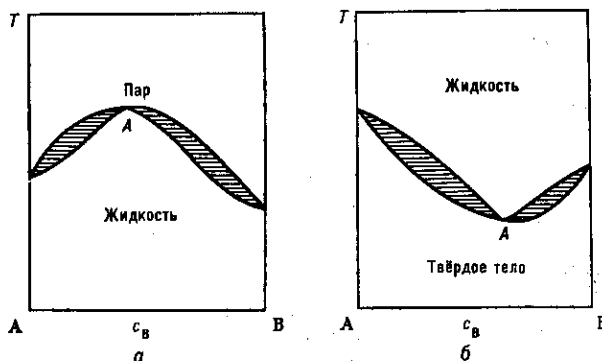
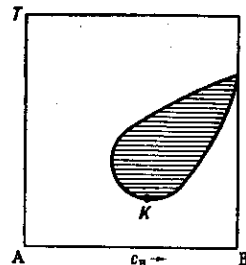


Рис. 2. Примеры диаграмм состояния: а — теплота смешения в жидкости меньше, чем в паре; б — теплота смешения в твёрдой фазе больше, чем в жидкой.

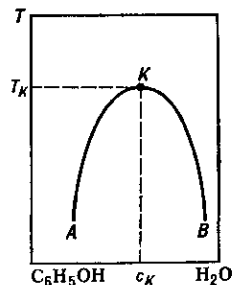
При повышении p в системе жидкость — пар форма «сигары» изменяется, а при давлениях выше критического (см. Критическая точка) для одной из компонент, когда отсутствует различие между двумя фазами этого вещества, «сигара» вырождается в петлю путём смыкания кривых кипения и конденсации в нек-рой (критической) точке (рис. 3).

Рис. 3. Пример диаграммы состояния двухкомпонентной системы жидкость — пар в случае, когда давление в системе превышает критическое давление компоненты A . Разделение смеси на жидкую и газообразную фазы имеет смысл лишь в пределах заштрихованной области. K — критическая точка.



Диаграммы смешения растворов. Наряду с равновесиями фаз, находящимися в различных агрегатных состояниях, в P . могут сосуществовать фазы, находящиеся в одном агрегатном состоянии, напр. жидком. На рис. 4 изображена диаграмма, соответствующая случаю ограниченной смешиваемости двух веществ в одной

Рис. 4. Диаграмма смешения системы фенол — вода. K — критическая точка смешения с параметрами $T_K = 66^\circ C$, $c_K = 0,65$.



жидкой фазе. Жидкости полностью смешиваются в области, лежащей над кривой AKB , и ограниченно смешиваются в области, лежащей под этой кривой (где имеет место расслоение P . на две жидкие фазы с составом, определяемым «правилом рычага»). Точка K максимума кривой — критическая: в окрестности этой точки наблюдаются аномалия теплоёмкости, критич. опалесценция и др. критические явления. Существуют жидкие системы (напр., триэтиламин — вода), для к-рых область неограниченной смешиваемости лежит ниже нек-рой кривой и к-рые имеют нижнюю темп-ру