

Лекция 5

«Термодинамика фазовых равновесий в бинарных системах»

План лекции

Общая характеристика двухкомпонентных (бинарных) систем.

Гетерогенное равновесие «жидкость-твёрдое вещество».

Гетерогенное равновесие «жидкость-пар».

Фазовое равновесие – сосуществование термодинамически равновесных фаз гетерогенной системы; включает в себя условия равенства **температуры** (термическое равновесие), равенства **давления** во всём объёме системы (механическое равновесие) и равенство **химических потенциалов** каждого компонента во всех фазах системы, что обеспечивает равновесное распределение компонентов между фазами.

В однокомпонентных системах фазовое равновесие зависит от двух внешних параметров (температуры и давления), и Т-р диаграмма для них может быть изображена на плоскости (диаграмма состояния воды).

Если система содержит два компонента (А и В), то её состояние зависит ещё и **от состава**. Для полной характеристики такой системы необходимо кроме давления и температуры, знать ещё концентрацию, например, мольную долю X_A одного из компонентов (для другого компонента $X_B = 1 - X_A$).

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы должна быть построена **в пространственных координатах**: давление – температура – состав, что неудобно для практического использования.

Поэтому обычно рассматривают плоские диаграммы «**состав – температура**» и «**состав – давление**», которые представляют собой сечения объёмной диаграммы при $p = \text{const}$, или $T = \text{const}$.

В изобарных или изотермических условиях фазовое равновесие будет зависеть только от одного внешнего фактора и степень свободы системы, в соответствии с правилом фаз Гиббса, определяется уравнением:

$$C = K - \Phi + 1$$

Агрегатное состояние фаз, находящихся в равновесии, может быть различным. В однокомпонентных системах (при наличии полиморфных превращений) возможны 4 вида двухфазных равновесий:

Ж – П, К – П, К – Ж, К – К.

В бинарных системах возможны те же 4 вида двухфазных равновесий:

Ж – П, К – П, К – Ж, К – К.

Диаграммы состояния бинарных систем, графически изображающие условия равновесия между жидкими и твёрдыми фазами, называются **диаграммами плавкости**.

Вид диаграммы плавкости зависит от взаимной растворимости компонентов в кристаллическом и жидком (расплавленном) состояниях.

Исходя из того, что в жидком состоянии (расплаве) в большинстве случаев системы гомогенны, при изучении теоретического курса физической химии рассматриваются только диаграммы плавкости для **систем с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.**

В кристаллическом состоянии компоненты А и В могут быть не растворимы друг в друге, полностью или частично растворимы, могут образовывать устойчивые или неустойчивые химические соединения. Поэтому число типов диаграмм плавкости весьма велико. Однако метод их анализа (термический анализ) во всех случаях одинаков.

В настоящей лекции мы ограничимся рассмотрением бинарных систем с ***полной нерастворимостью компонентов А и В друг в друге в кристаллическом состоянии и неограниченной растворимостью – в жидком состоянии.***

Термический анализ. Кривые охлаждения

При исследовании систем методом термического анализа обычно используют образцы, полученные сплавлением компонентов А и В с последующим медленным охлаждением.

По результатам измерений строят график зависимости температуры от времени и получают так называемые **кривые охлаждения**.

Кривые охлаждения показывают, как меняется температура системы при постоянной скорости отвода теплоты в окружающую среду.

Скорость уменьшения температуры пропорциональна разности температур охлаждающегося расплава и окружающей среды.

Кристаллизация расплавленного чистого вещества, подвергнутого медленному охлаждению, сопровождается **температурной остановкой**, так как выделяющаяся при кристаллизации теплота компенсирует отвод теплоты. Поэтому на кривой охлаждения происходит **температурная остановка**.

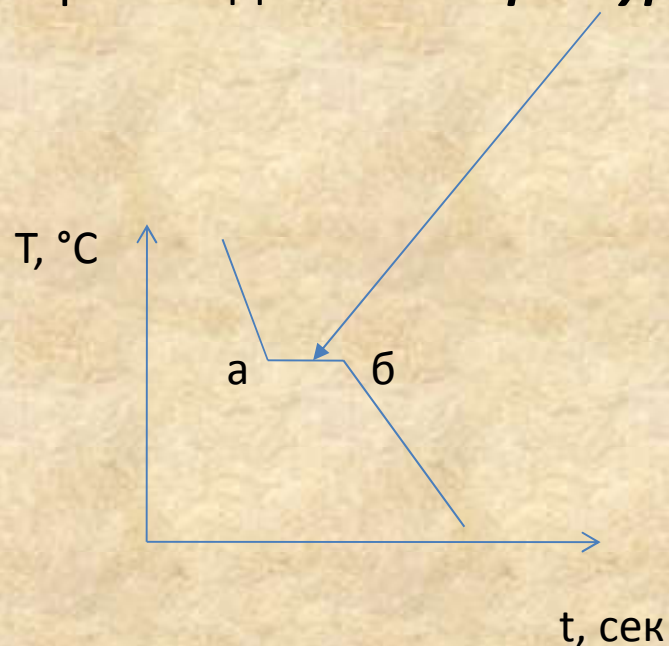


Рис. 1. Кривая охлаждения чистого вещества

Длительность температурной остановки и, тем самым, размер горизонтального участка зависит от количества вещества и скорости отвода теплоты.

При исчезновении последней капли жидкости (точка «б» на кривой – *точка конца кристаллизации*; точка «а» – *точка начала кристаллизации*) температура вновь начнёт непрерывно падать, так как с этого момента отвод теплоты в окружающую среду уже ничем не возмещается.

На основании анализа кривых охлаждения чистых компонентов А и В и их смесей различного состава строят диаграмму «температура – состав» (диаграмму плавкости).

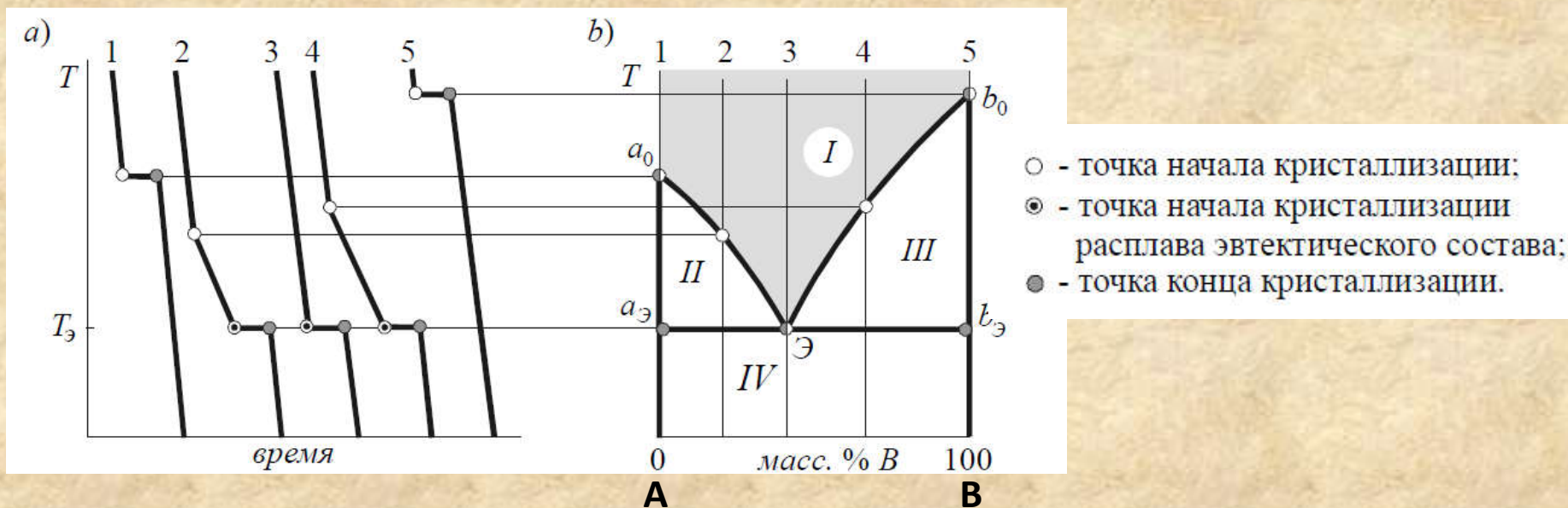
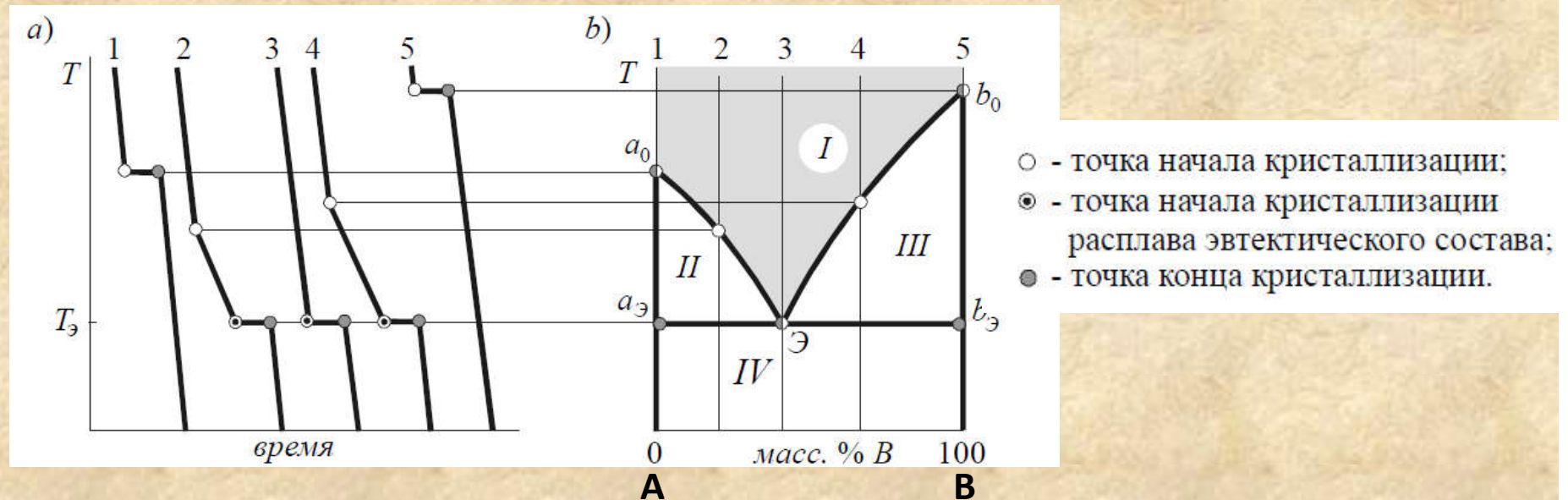
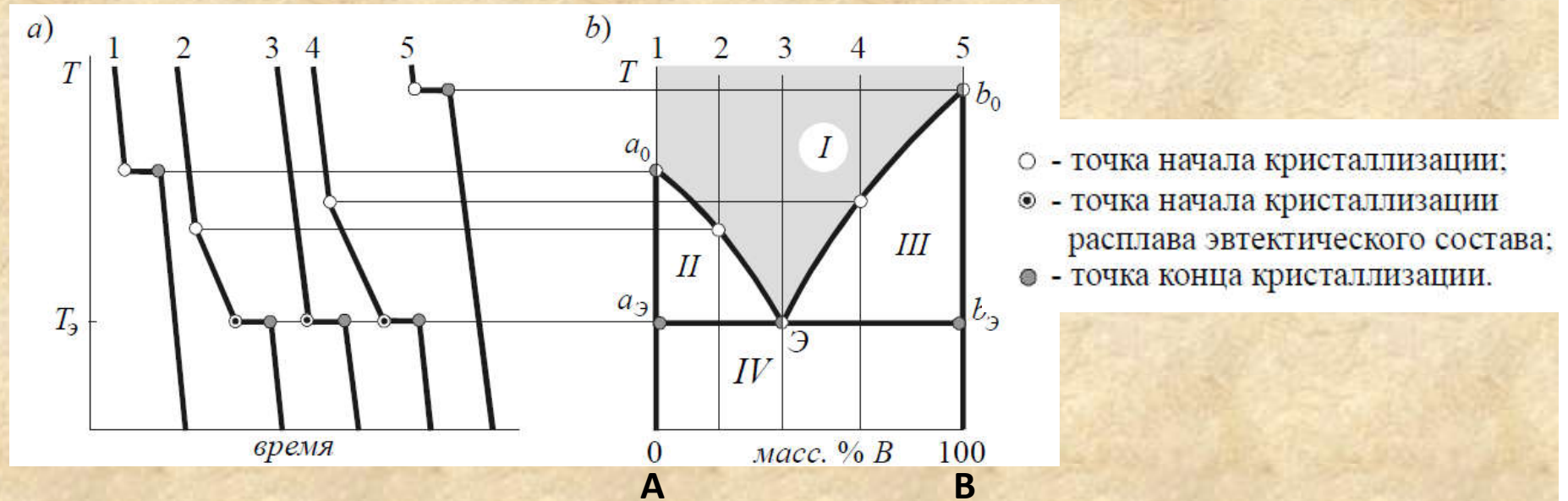


Рис. 2. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости системы (б) с полной нерастворимостью компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии и неограниченной растворимостью в жидком состоянии

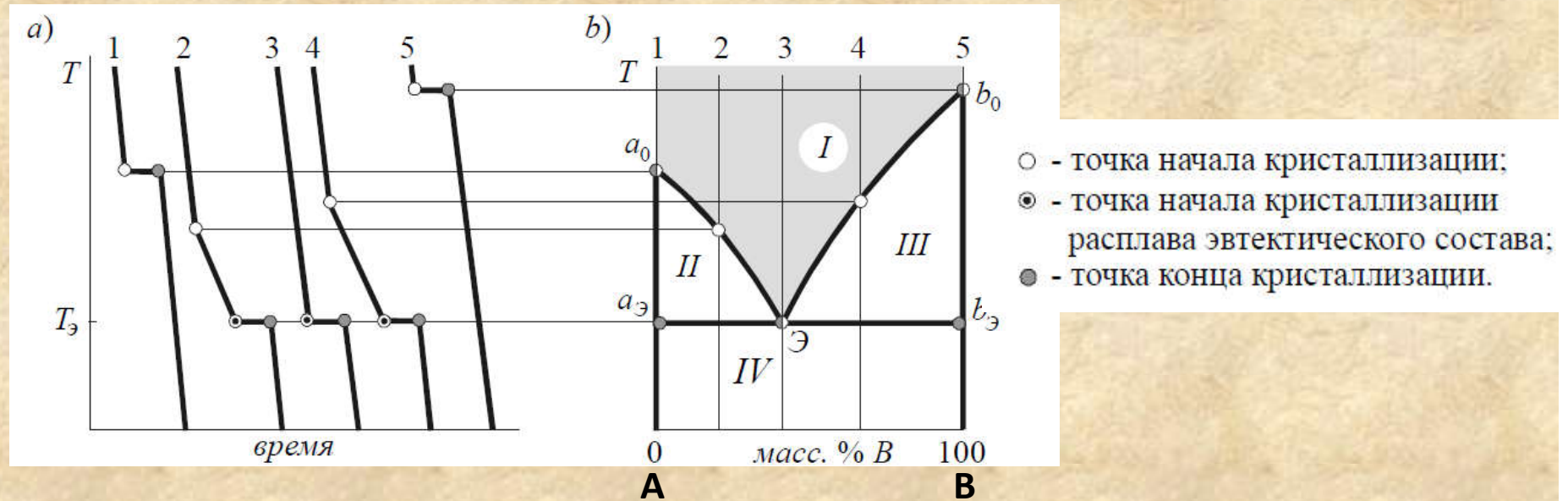
На этом рисунке представлены кривые для чистых веществ А и В (кривые 1 и 5) и для смесей веществ А и В различного состава (кривые 2, 3 и 4).



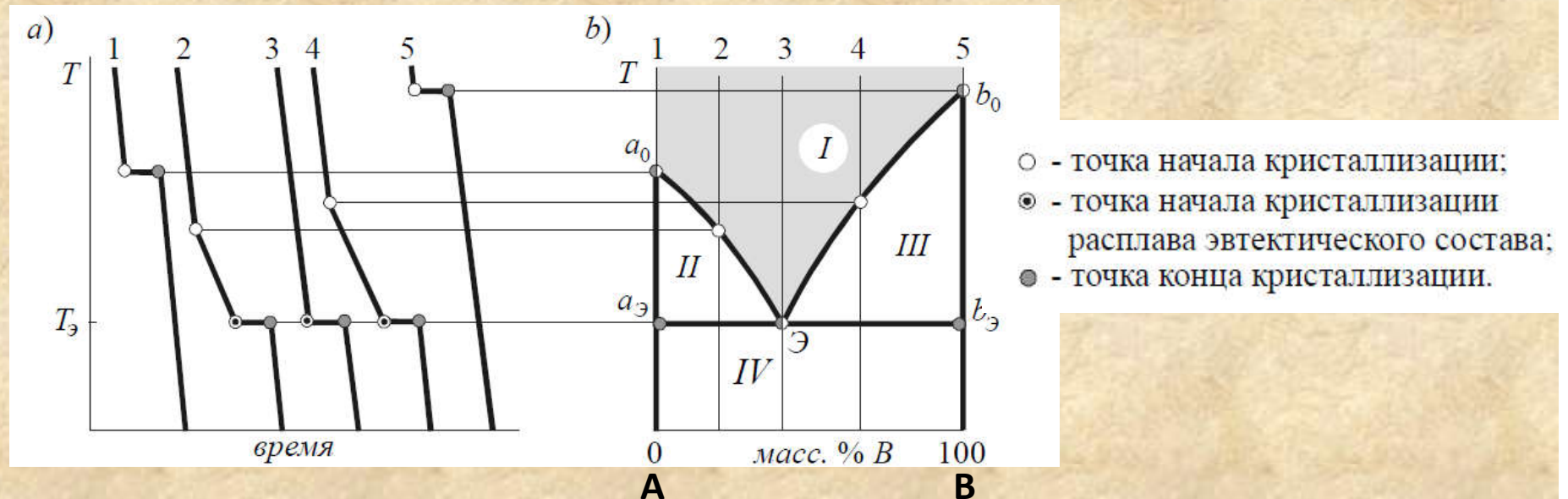
При кристаллизации из **расплавов смесей**, которым соответствуют кривые охлаждения 2 и 4, **процесс охлаждения замедляется** (более пологие участки кривых охлаждения 2 и 4). Когда в системе закристаллизуется последняя капля жидкости – точка конца кристаллизации (точка соответствует температуре кристаллизации последней капли жидкости) – теплота кристаллизации прекращает выделяться и скорость охлаждения системы возрастает.



Для двухкомпонентной системы, которой соответствует кривая охлаждения 3, ход кривой охлаждения аналогичен наблюдаемому для чистых веществ (есть горизонтальный участок на кривой охлаждения 3).

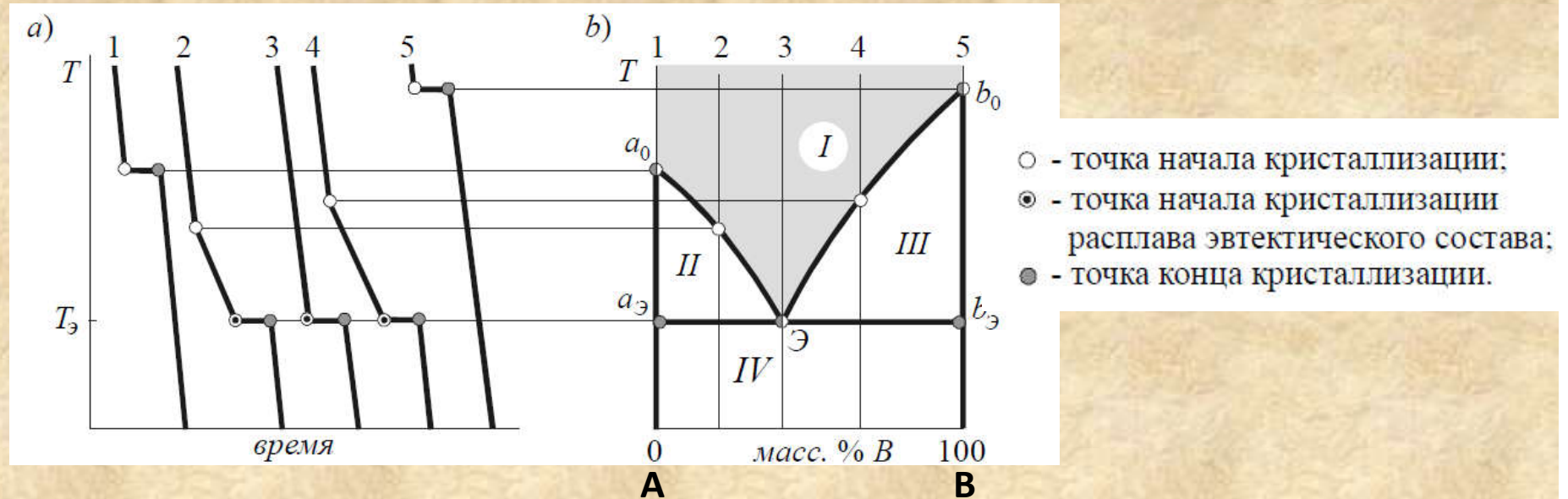


Если взяты расплавы, отличающиеся по составу, то кристаллизация начнётся при разных температурах. Однако закончится она, независимо от состава исходной смеси, при одной и той же температуре: последняя капля жидкости перейдёт в твёрдую фазу при наинизшей температуре ($T_э$) – **эвтектической температуре**. Состав бинарной смеси (жидкой фазы), при котором достигается эвтектическая температура, называется **эвтектическим составом**. В данном случае эвтектическая смесь: 60% А и 40% В.



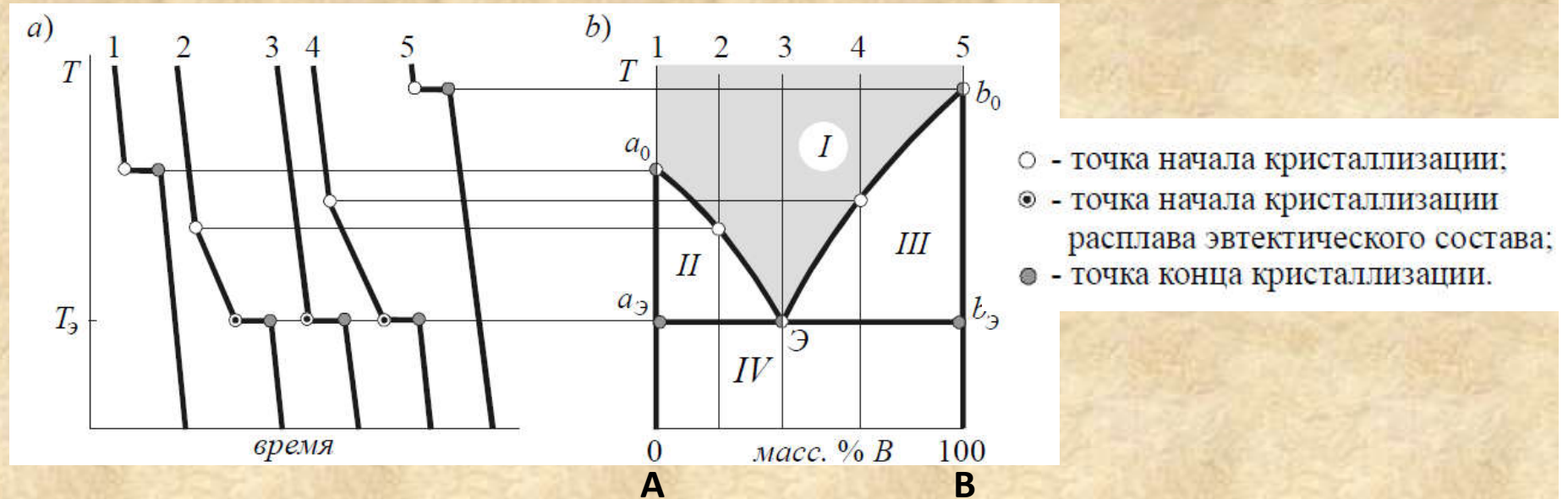
Из двухкомпонентных систем неэвтектического состава (кривые охлаждения 2 и 4) выпадение кристаллов происходит в некотором температурном интервале и протекает **в два этапа**: сначала в твёрдую фазу переходит компонент, находящийся в расплаве в избытке по сравнению с эвтектическим составом (наклонный участок на кривой охлаждения), а затем, когда состав жидкой фазы станет эвтектическим (горизонтальный участок кривой охлаждения), происходит **совместное выпадение кристаллов компонентов А и В**.

Построение и анализ диаграмм плавкости



Построение диаграмм плавкости по кривым охлаждения производится переносом точек с графика «время – температура» на график «состав – температура», как показано на Рис. 2. Точки на диаграмме состояния, соответствующие равновесному состоянию системы, при конкретно заданных внешних параметрах, называются **фигуративными**.

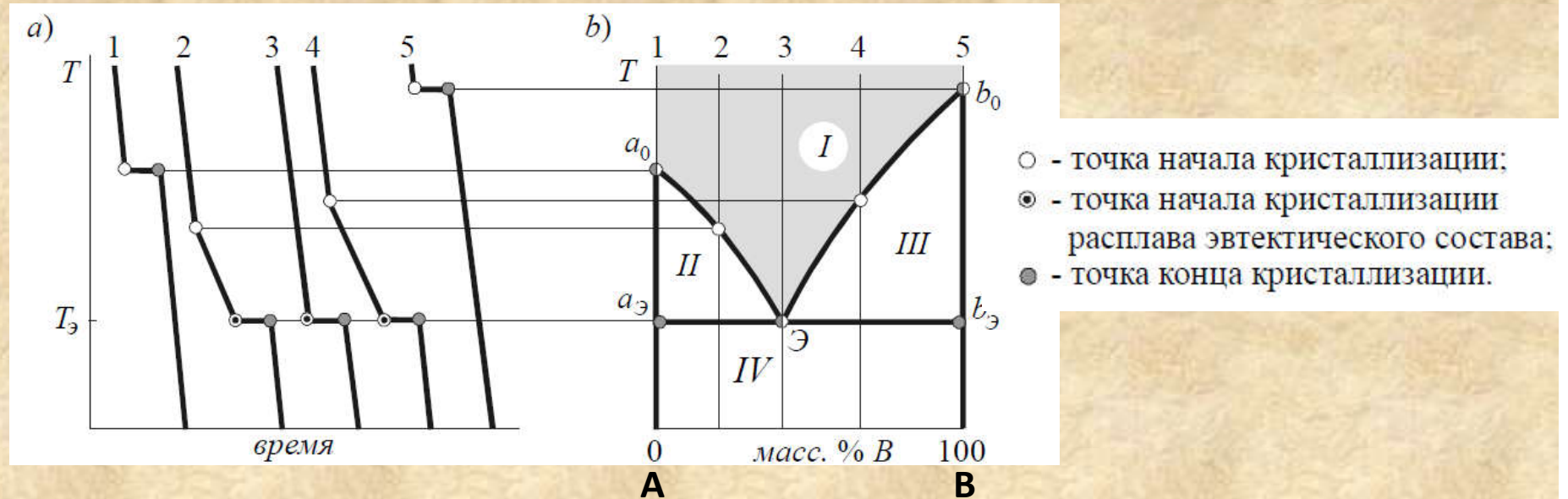
Построение и анализ диаграмм плавкости



По положению фигуративной точки на диаграмме плавкости можно определить:

- сколько фаз содержит система заданного состава при данной температуре, и являются ли они жидкими или твёрдыми;
- каков состав этих жидких и твёрдых фаз;
- каково (если система гетерогенная) относительное количество этих различных фаз.

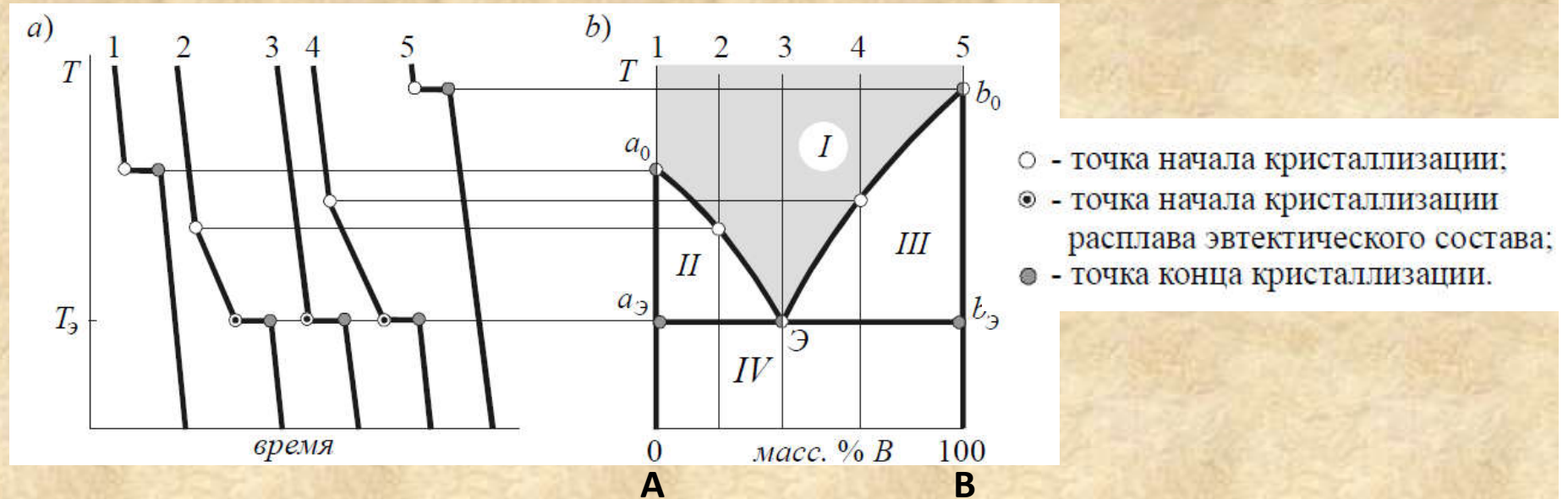
Построение и анализ диаграмм плавкости



На диаграмме плавкости (Рисунок 2, b) ордината А отвечает 100% вещества А (0% вещества В), а ордината В – 100% вещества В (0% вещества А). Точки a_0 и b_0 соответствуют температурам кристаллизации (плавления) жидких веществ А и В.

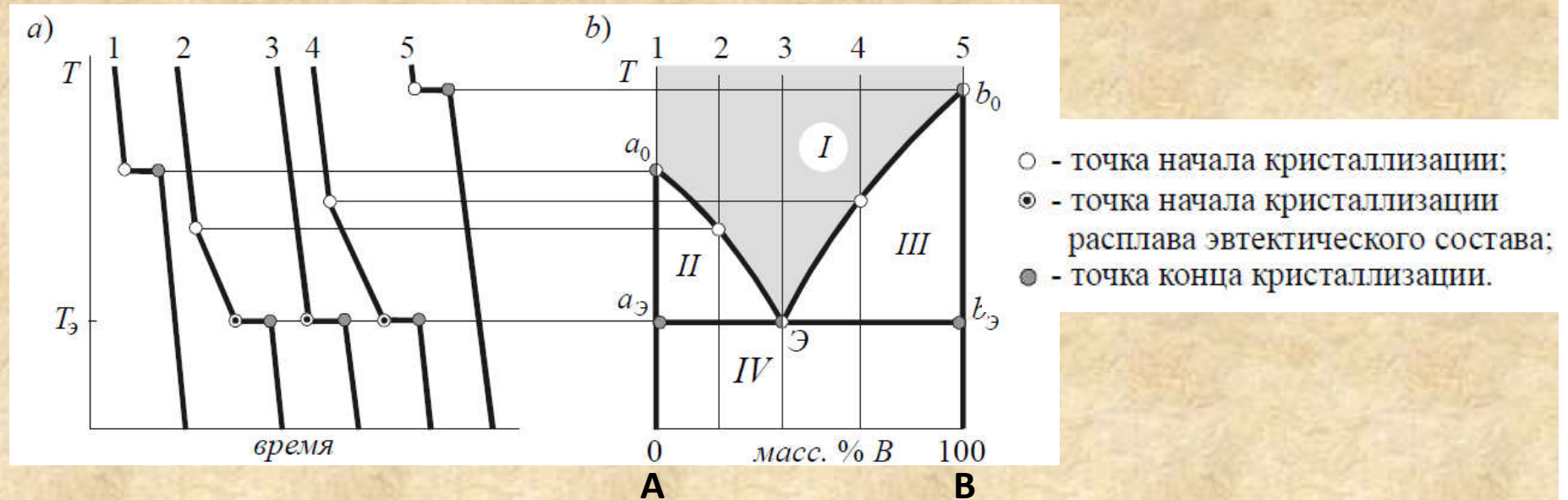
Фигуративные точки, расположенные на одной из этих ординат, показывают, что система однокомпонентная ($K = 1$), а расположенные в любом другом месте диаграммы – указывают на то, что система двухкомпонентная ($K = 2$).

Построение и анализ диаграмм плавкости

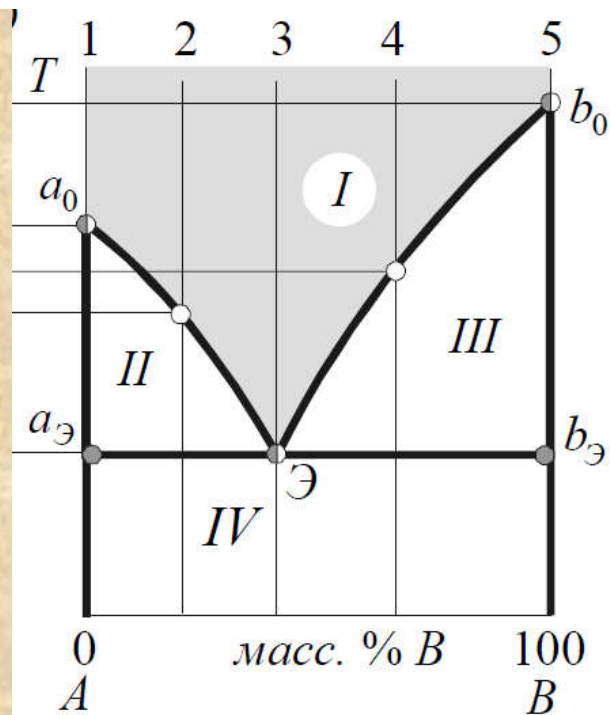


Если соединить сплошными линиями точки начала кристаллизации систем с различным исходным содержанием компонента В, а также точки конца их кристаллизации, то диаграмма состояния окажется разделенной этими линиями на несколько зон, внутри каждой из которых число и характер фаз не меняются.

Построение и анализ диаграмм плавкости



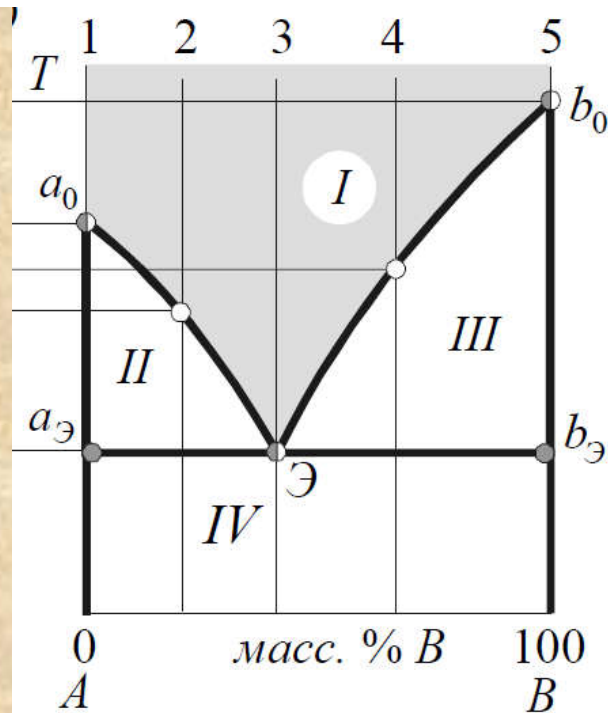
Линия, соединяющая температуры начала кристаллизации, называется **линией ликвидуса** (liquidus – жидкий). Линия, соединяющая температуры конца кристаллизации, называется **линией солидуса** (solidus – твёрдый).



Зона	k	f	s
<i>I</i>	2	1 (ж.)	2
<i>II</i>	2	2 (ж.+тв. <i>A</i>)	1
<i>III</i>	2	2 (ж.+тв. <i>B</i>)	1
<i>IV</i>	2	2 (тв. <i>A</i> +тв. <i>B</i>)	1

Как видно из таблицы, только в одной из четырёх зон (I) система является гомогенной, в то время как в зонах II – IV она гетерогенная.

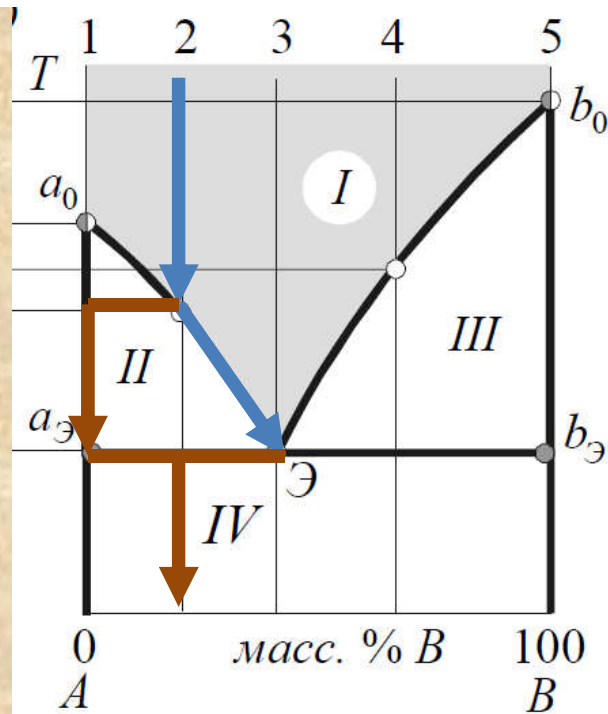
Лишь в зоне I система обладает двумя степенями свободы, а следовательно, только в пределах этой зоны можно произвольно менять оба внешних параметра – температуру и состав – не вызывая этим изменение числа и характера фаз, находящихся в равновесии.



Зона	k	f	s
<i>I</i>	2	1 (ж.)	2
<i>II</i>	2	2 (ж.+тв. <i>A</i>)	1
<i>III</i>	2	2 (ж.+тв. <i>B</i>)	1
<i>IV</i>	2	2 (тв. <i>A</i> +тв. <i>B</i>)	1

В зонах II и III – зонах равновесного сосуществования жидкого расплава и, соответственно, кристаллов веществ A и B, степень свободы равна единице. Следовательно, произвольно можно изменять лишь один внешний параметр – или температуру, или состав жидкой фазы.

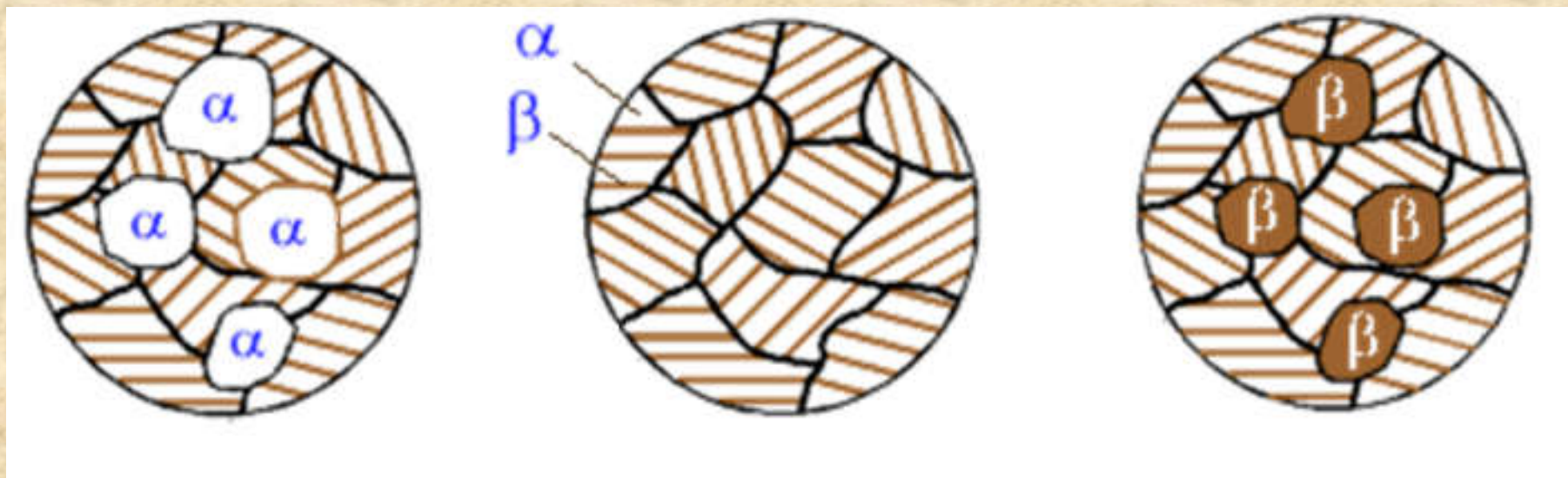
Система моновариантна и в зоне IV, в которой образуется микрогетерогенная смесь кристаллов веществ A и B. В пределах этой зоны при сохранении постоянства состава равновесных твёрдых фаз произвольно можно менять только температуру.



Зона	k	f	s
<i>I</i>	2	1 (ж.)	2
<i>II</i>	2	2 (ж.+тв. <i>A</i>)	1
<i>III</i>	2	2 (ж.+тв. <i>B</i>)	1
<i>IV</i>	2	2 (тв. <i>A</i> +тв. <i>B</i>)	1

Двухкомпонентная система неинвариантна только при температуре кристаллизации эвтектики ($T_{Э}$), при которой жидкая фаза эвтектического состава находится в равновесии с кристаллами веществ *A* и *B*. Это означает, что для данной пары веществ при постоянном давлении кристаллизация эвтектики происходит при строго определенной постоянной температуре и состав эвтектической смеси имеет строго определенное значение.

Эвтектика



Определение количественных соотношений между сопряжёнными фазами

1). Определение состава сопряженных фаз.

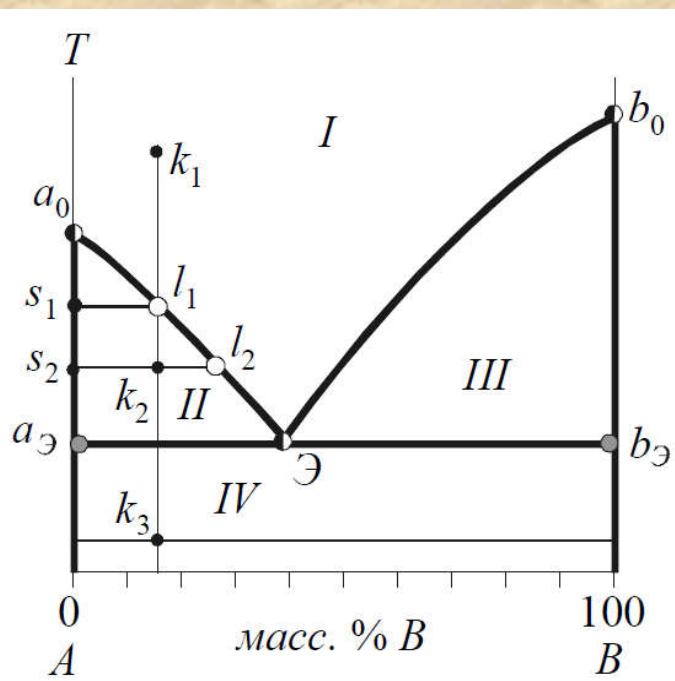


Рис. 3. Построение нод.

Если фигуративная точка, описывающая состояние системы в целом, находится в зоне I (например, точка k_1), то она действительно характеризует состав гомогенной жидкой фазы при данной температуре. Если же точка находится в зоне равновесного сосуществования двух фаз (например, точка k_2) то она указывает лишь, каково соотношение компонентов А и В **в системе в целом**, а не состав **сопряжённых** (равновесных между собой) **фаз**.

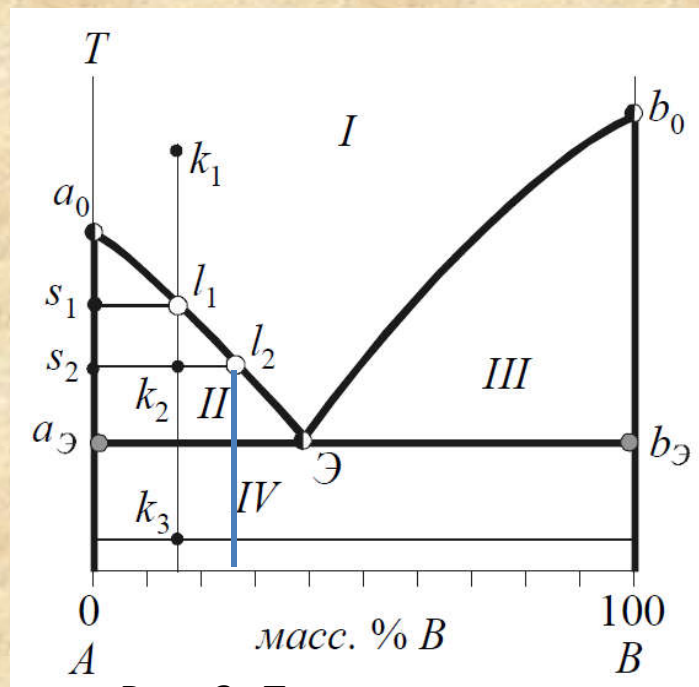


Рис. 3. Построение нод.

Для определения состава каждой из равновесных фаз при заданной температуре ($T = \text{const}$) через фигуративную точку следует провести в пределах данной гетерогенной зоны соединительную прямую, называемую **нодой** (коннодой), параллельную оси абсцисс.

Точка, принадлежащая одновременно и **ноде**, и линии **ликвидуса**, характеризует состав **жидкой** фазы, а точка, принадлежащая и **ноде**, и линии **солидуса**, - состав **твердой** фазы.

2). Определение относительных количеств сопряженных фаз

Согласно правилу рычага, количества сопряженных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит ноду фигуративная точка. При этом количества фаз могут быть выражены в количествах веществ фаз (если на оси абсцисс состав отложен в молярных долях или в молярных процентах) или в массах фаз (если на оси абсцисс состав отложен в массовых долях или в массовых процентах).

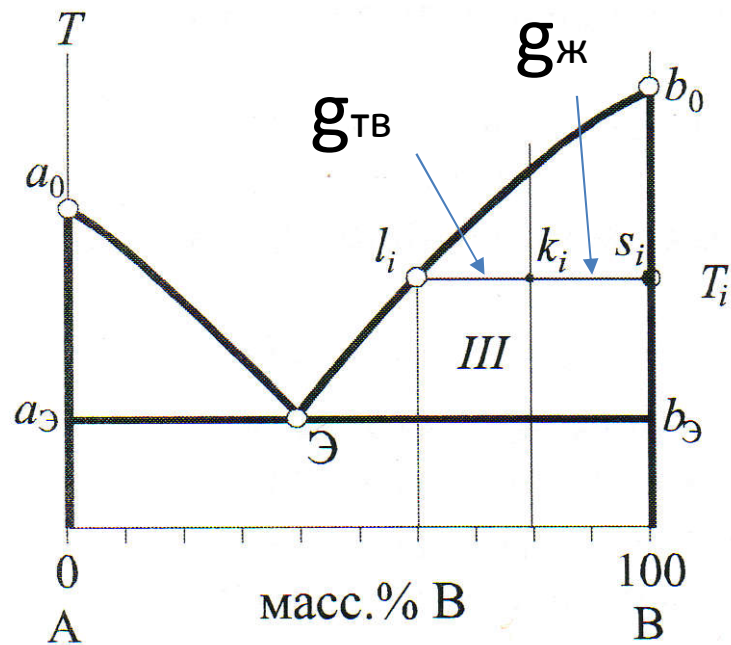


Рис.4. Определение соотношения масс сопряженных фаз по правилу рычага

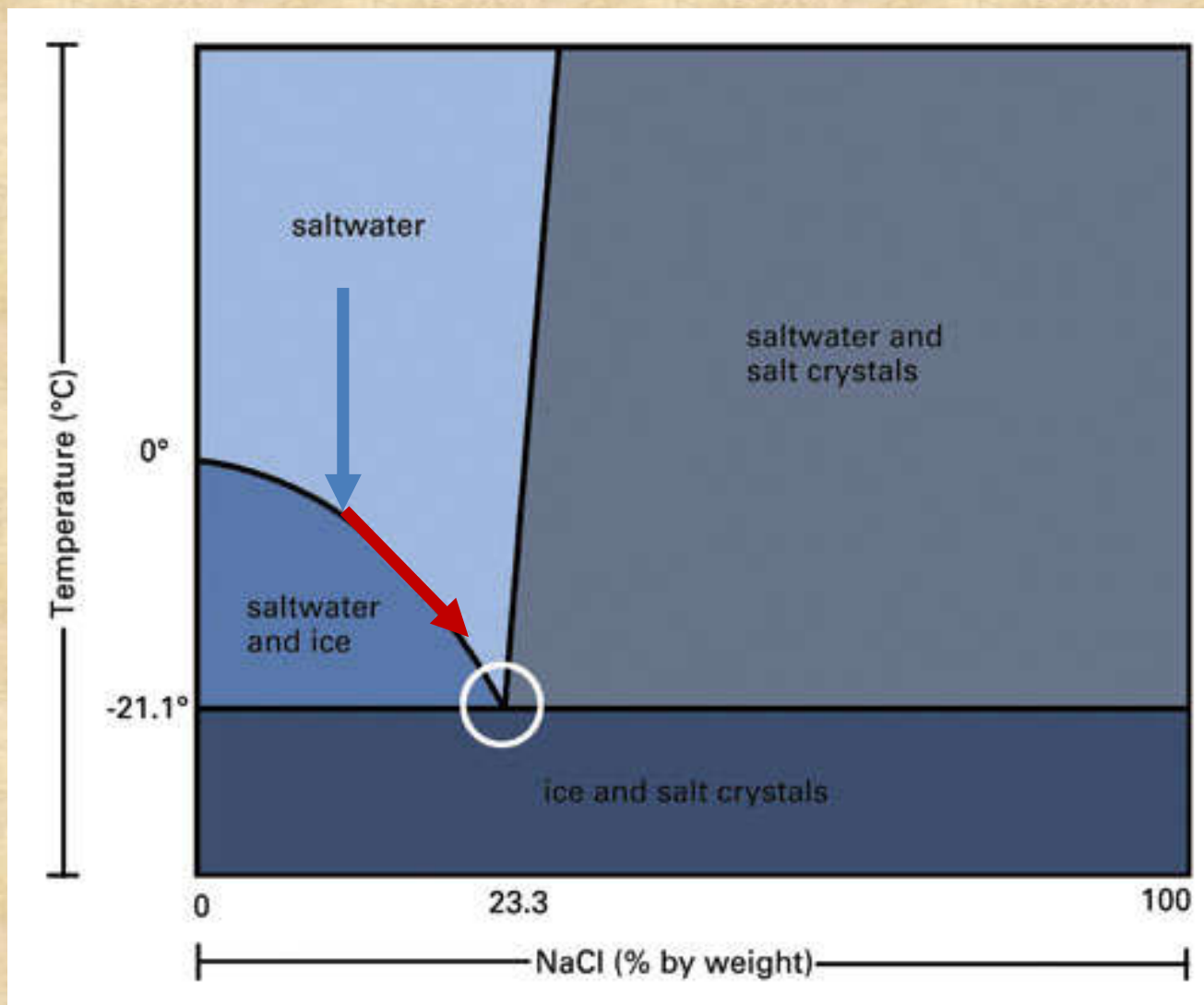
Если при температуре T_i составу жидкой фазы, выраженному в массовых процентах, отвечает точка l_i , составу твердой фазы – точка s_i , а состояние системы в целом характеризуется фигуративной точкой k_i , то соотношение масс твердой и жидкой фаз ($g_{\text{ТВ}} / g_{\text{Ж}}$) будет по правилу рычага (**всё наоборот**) определяться в общем виде уравнением

$$g_{\text{ТВ}} / g_{\text{Ж}} = k_i \cdot l_i / k_i \cdot s_i,$$

Откуда, если известна общая масса системы ($g_{\text{общ}} = g_{\text{ТВ}} + g_{\text{Ж}}$), можно найти массу каждой из фаз:

$$g_{\text{ТВ}} = g_{\text{общ}} \left(k_i \cdot l_i / s_i \cdot l_i \right) \quad \text{и} \quad g_{\text{Ж}} = g_{\text{общ}} \left(k_i \cdot s_i / s_i \cdot l_i \right)$$

Диаграмма плавления для NaCl и H₂O



Гетерогенное равновесие жидкость – пар в двухкомпонентных системах

Раствор – термодинамически устойчивая гомогенная система, состоящая из двух или более числа компонентов. По агрегатному состоянию различают жидкие, газообразные и твердые растворы.

В жидких растворах обычно различают растворитель и растворенное вещество.

Растворителем в системе, в которой все компоненты находятся в одном и том же агрегатном состоянии, считается то вещество, которое имеется в растворе в большем количестве.

Растворенные вещества – остальные компоненты, присутствующие в растворе в меньших количествах.

Одной из важнейших характеристик раствора, от которой существенно зависят его свойства, является состав – концентрации всех его компонентов.

Существуют различные способы выражения состава раствора:

1) молярная (мольная) доля X_i – отношение количества моль i -го компонента раствора n_i к общему количеству моль всех веществ в растворе:

$$X_i = n_i / \sum n_i, \quad \text{или} \quad X_i (\%) = (n_i / \sum n_i) \cdot 100\%$$

при этом $\sum X_i = 1$, или $\sum X_i (\%) = 100\%$

2) массовая доля ω_i – отношение массы i -го компонента раствора m_i к общей массе раствора:

$$\omega_i = m_i / \sum m_i, \quad \text{или} \quad \omega_i (\%) = (m_i / \sum m_i) \cdot 100\%$$

при этом $\sum \omega_i = 1$, или $\sum \omega_i (\%) = 100\%$

3) объемная доля φ_i – отношение объема i -го компонента раствора V_i к общему объему раствора:

$$\varphi_i = V_i / \sum V_i, \quad \text{но} \quad \varphi_i (\%) = (V_i / \sum V_i) \cdot 100\%$$

только при образовании
идеального раствора

при этом $\sum \varphi_i = 1$, или $\sum \varphi_i (\%) = 100\%$

4) Молярная концентрация (молярность) C_i – количество моль i -го компонента, содержащееся в 1 л раствора:

$$C_i = n_i / V_{\text{раствора}} \text{ (моль/л)}$$

5) Моляльность (моляльная концентрация) C_{mi} – количество моль i -го компонента, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$C_{mi} = n_i / m_{\text{растворителя}} \text{ (моль/кг)}$$

По характеру взаимодействия компонентов раствора различают идеальные и реальные растворы.

Приближаются к идеальным растворам растворы стереоизомеров, структурных изомеров (орто-ксилол и пара-ксилол), некоторых соседей в гомологических рядах (н-гексан и н-гептан).

В идеальном растворе, состоящем из двух компонентов А и В, все типы взаимодействий ($A \leftrightarrow A$; $A \leftrightarrow B$; $B \leftrightarrow B$) **равноценны**.

При образовании идеального раствора из отдельных компонентов:

1) тепловой эффект смешения равен нулю, $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$; идеальные растворы образуются самопроизвольно ($\Delta G_{\text{смеш}} < 0$) за счёт увеличения энтропии ($\Delta S_{\text{смеш}} > 0$), так как $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$;

2) Объём системы не изменяется, $\Delta V_{\text{смеш}} = 0$;

3) Идеальные растворы подчиняются закону Рауля для всех компонентов, при всех температурах и концентрациях.

На практике в большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются **реальные** растворы.

Реальные (неидеальные) растворы не подчиняются закону Рауля (могут наблюдаться так называемые положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля).

Это бывает, когда силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор, не равны силам взаимодействия между разнородными молекулами компонентов в растворе.

При этом реальные растворы образуются с выделением или поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{смеш}} \neq 0$), с изменением объёма ($\Delta V_{\text{смеш}} \neq 0$).

При смешении двух жидкостей следует рассматривать следующие случаи:

- 1) жидкости неограниченно растворимы друг в друге;
- 2) жидкости ограниченно растворимы друг в друге;
- 3) жидкости практически полностью нерастворимы друг в друге.

Жидкости, неограниченно растворимые друг в друге

Примерами таких жидкостей являются этанол – вода, метанол – вода, метанол – этанол, бензол – толуол и т.д.

Зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от состава раствора.

Закон Рауля.

При любой температуре молекулы жидкости переходят со свободной поверхности в паровую фазу. Этот процесс называется **испарением**.

С повышением температуры скорость испарения увеличивается.

При температуре кипения жидкости парообразование происходит не только со свободной поверхности, но и внутри неё.

Процесс испарения является обратимым:
конденсация – переход молекул из газовой фазы в жидкую, процесс, обратный испарению.

В закрытом сосуде с жидкостью с течением времени при любой температуре устанавливается равновесие $V_{\text{исп}} = V_{\text{конд}}$.

Пар над жидкостью в состоянии равновесия считают насыщенным при данной температуре. Он производит определённое давление на поверхность жидкой фазы. Это и есть давление насыщенного пара над жидкостью. Следует отметить, что **состав пара над раствором в общем случае отличается от состава раствора.**

Поскольку на смещение равновесия в системах жидкость – пар сильно влияет не только температура, но и давление (в отличие от систем жидкость – твердое вещество), необходимо, наряду с диаграммами состав – температура, рассматривать ещё и диаграммы состав – давление.

Рассмотрим двухкомпонентную систему А – В, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и при любых соотношениях образуют идеальный раствор. При испарении таких растворов в пар переходят оба компонента, поэтому пар, как и раствор, состоит из двух веществ: А и В.

Общее давление пара над раствором равно $P = P_A + P_B$, где P_A и P_B – парциальные давления компонентов А и В, соответственно.

При этом молярные доли компонентов в паре (Y_A и Y_B) будут равны:

$$Y_A = P_A/P; \quad Y_B = P_B/P$$

Согласно закону Рауля, *при любой заданной температуре парциальное давление насыщенного пара любого компонента над жидким идеальным раствором прямо пропорционально молярной доле этого компонента в растворе:*

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A; \quad P_B = P_B^0 \cdot X_B,$$

где X_A и X_B – молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе (растворе); P_A^0 и P_B^0 – давления насыщенного пара над чистыми жидкими компонентами А и В при данной температуре.

В общем виде математическое выражение закона Рауля имеет вид:

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i$$

Поскольку сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В (компонент А считаем растворителем) легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой закона Рауля:

$$(P_A^0 - P_A) / P_A^0 = X_B$$

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Для идеальных растворов закон Рауля выполняется для всех компонентов при всех температурах и концентрациях.

Изобразим графически, как изменяются парциальные давления насыщенного пара компонентов А и В идеального раствора и общее давление насыщенного пара над идеальным раствором при изменении его состава, то есть, рассмотрим диаграмму состояния системы жидкость – пар в координатах **состав – давление**.

При рассмотрении диаграмм состояния двухкомпонентных систем для выражения состава фаз чаще всего пользуются молярными или массовыми долями или соответствующими процентами.

Поскольку при постоянной температуре $P_A^0 = \text{const}$ и $P_B^0 = \text{const}$, парциальное давление P_A , P_B компонентов раствора и общее давление P насыщенного пара над идеальным раствором **линейно** зависит от состава раствора, выраженного в молярных долях компонента В, во всем диапазоне составов (Рис. 1).

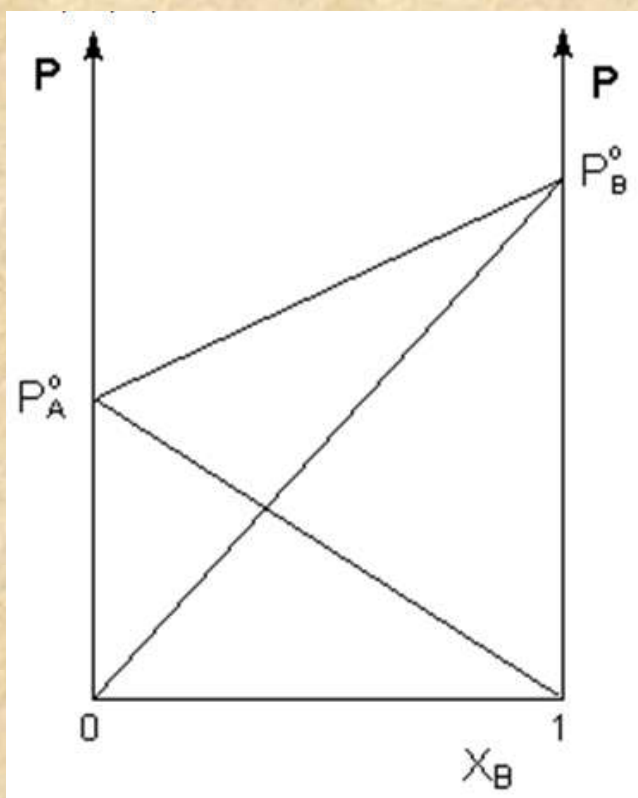


Рисунок 1. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации.

Таким образом, общее давление пара над идеальным раствором **линейно** увеличивается при увеличении содержания в растворе более летучего (легко кипящего) компонента В

Для реальных растворов данные зависимости являются **нелинейными**.

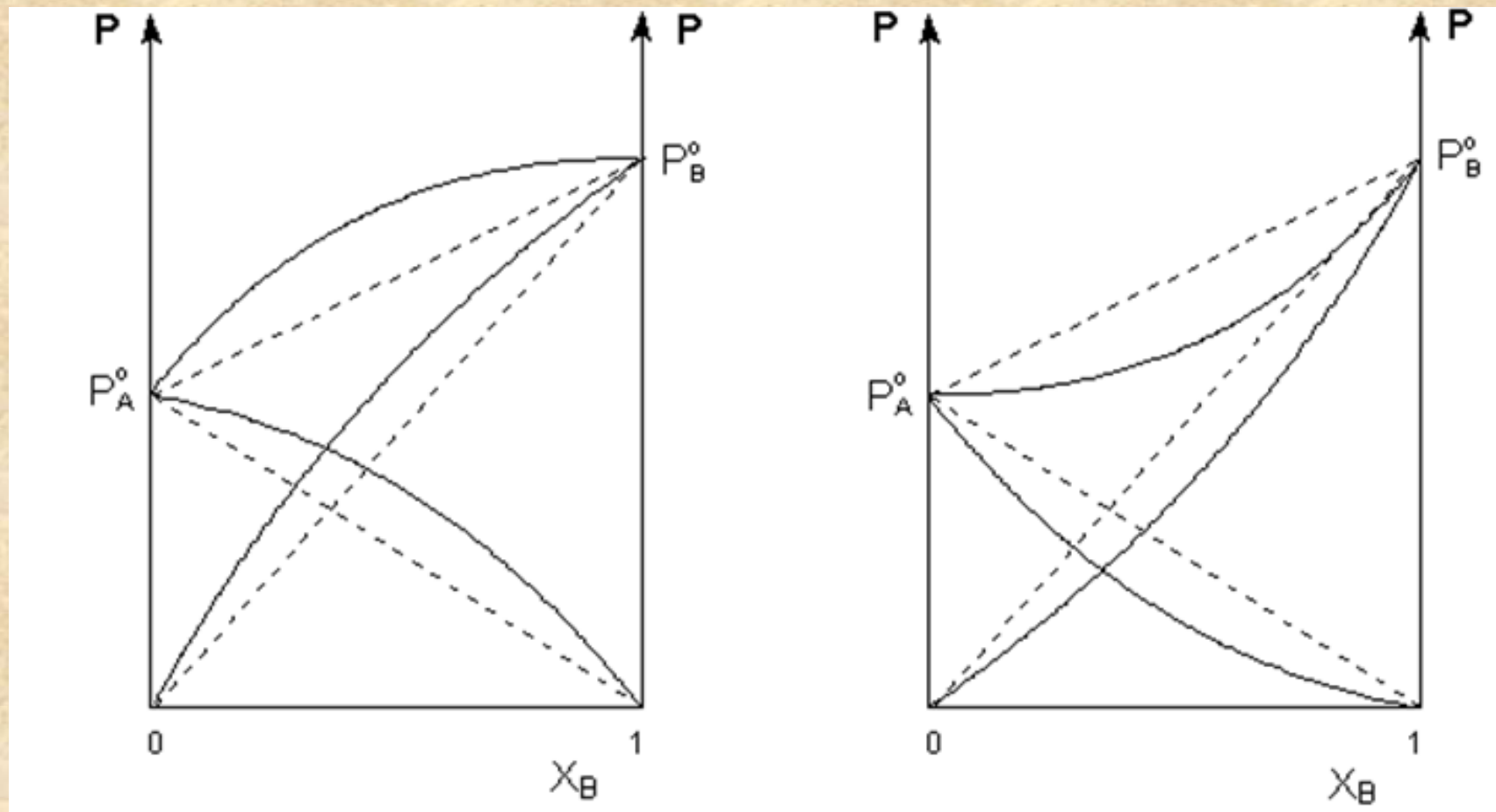


Рисунок 2. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (слева) и отрицательных (справа) отклонениях от закона Рауля.

Если общее давление насыщенного пара над реальным раствором **больше**, чем над идеальным раствором того же состава, то такие отклонения от закона Рауля являются положительными. Если же общее давление насыщенного пара над реальным раствором **меньше**, чем над идеальным раствором того же состава, то такие отклонения от закона Рауля являются отрицательными.

Если силы взаимодействия (F) между однородными молекулами компонентов раствора **больше** сил взаимодействия между разнородными молекулами раствора ($F_{A-A} > F_{A-B}$ или $F_{B-B} > F_{A-B}$), то переход компонентов в пар будет **энергетически более выгодным**, и в этом случае будет иметь место положительное отклонение от закона Рауля.

Растворы с положительным отклонением от закона Рауля образуются обычно с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и увеличением объёма ($\Delta V > 0$).

Если же силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов раствора **меньше** сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов раствора ($F_{A-A} < F_{A-B}$ или $F_{B-B} < F_{A-B}$), то переход компонентов в пар будет **энергетически менее выгоден**, и здесь имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля. Такие растворы обычно образуются с выделением теплоты и уменьшением объёма ($\Delta H < 0$) и уменьшением объёма ($\Delta V < 0$).

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа жидкость – пар. Правило рычага. Законы Коновалова

Рассмотрим типичные диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа жидкость – пар в случае систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии при $T = \text{const}$.

Возможны различные варианты типичных диаграмм. Наиболее простой вид диаграмма состояния имеет в случае, если компоненты А и В образуют идеальный раствор (Рисунок 3).

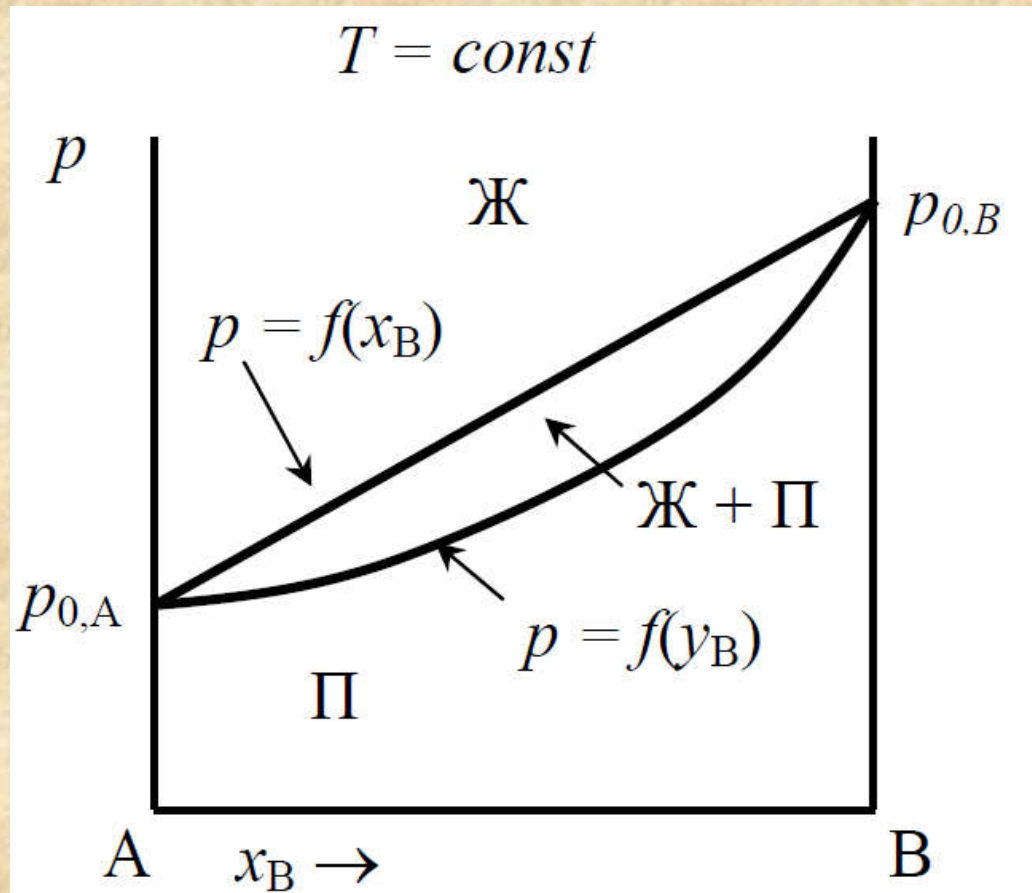


Рисунок 3. Диаграмма состояния «жидкость - пар» (при $T = const$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием идеальных растворов

Составы идеального раствора (X_A и X_B) и его насыщенного пара (Y_A и Y_B) различны, то есть, $X_A \neq Y_A$, $X_B \neq Y_B$. Найдём соотношения, связывающие между собой составы жидкости (X_A и X_B) и пара (Y_A и Y_B):

«Линия росы» для идеальных растворов

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A \quad \text{и} \quad P_B = P_B^0 \cdot X_B,$$

$$Y_B = P_B / (P_A + P_B) = (P_B^0 \cdot X_B) / P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{total}} = (P_B^0 \cdot X_B) / Y_B$$

$$P_{\text{total}} = X_B \cdot (P_B^0 - P_A^0) + P_A^0$$

$$X_B = (P_{\text{total}} - P_A^0) / (P_B^0 - P_A^0)$$

$$P_{\text{total}} = (P_B^0 (P_{\text{total}} - P_A^0)) / (Y_B (P_B^0 - P_A^0))$$

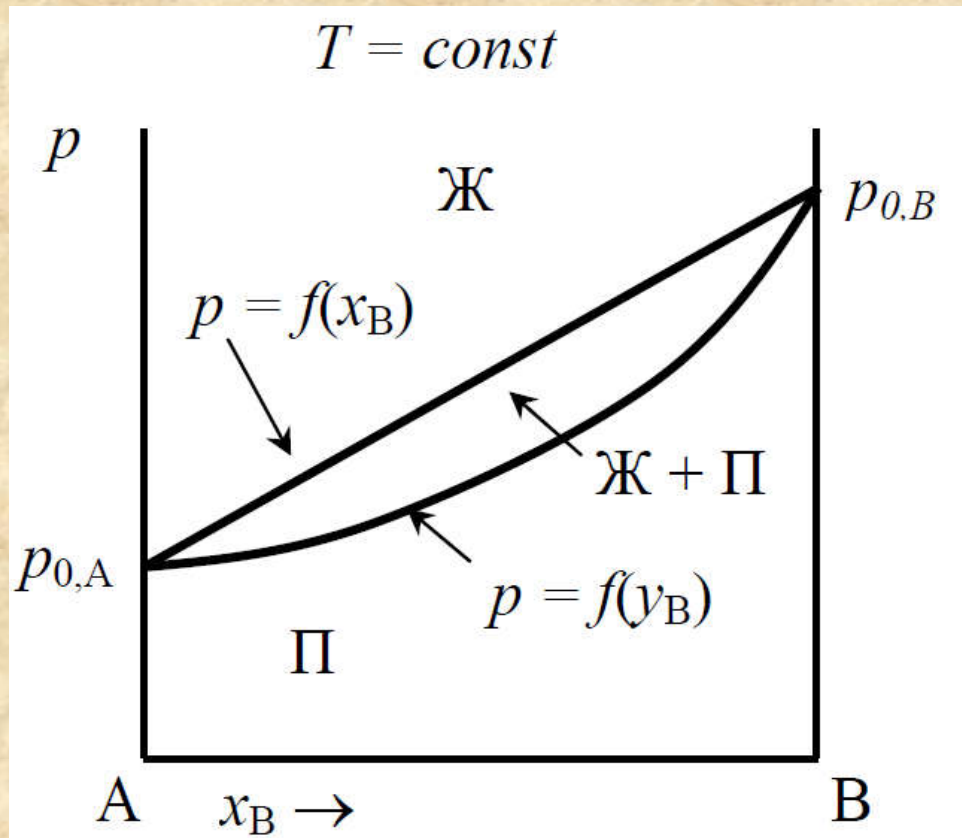
$$P_{\text{total}} \cdot Y_B (P_B^0 - P_A^0) - P_B^0 \cdot P_{\text{total}} = -P_B^0 \cdot P_A^0$$

$$P_{\text{total}} (Y_B (P_B^0 - P_A^0) - P_B^0) = -P_B^0 \cdot P_A^0$$

$$P_{\text{total}} = (P_A^0 \cdot P_B^0) / (P_B^0 + Y_B (P_A^0 - P_B^0))$$

На Рисунке 1 общее давление пара бинарного раствора было представлено как функция состава раствора – $P = f(X_B)$. В качестве аргумента можно также использовать состав пара, отличающийся от состава жидкого раствора. Таким путём можно получить вторую кривую того же свойства системы – общего давления насыщенного пара над раствором **в зависимости от другого аргумента** – состава пара: $P = f(Y_B)$.

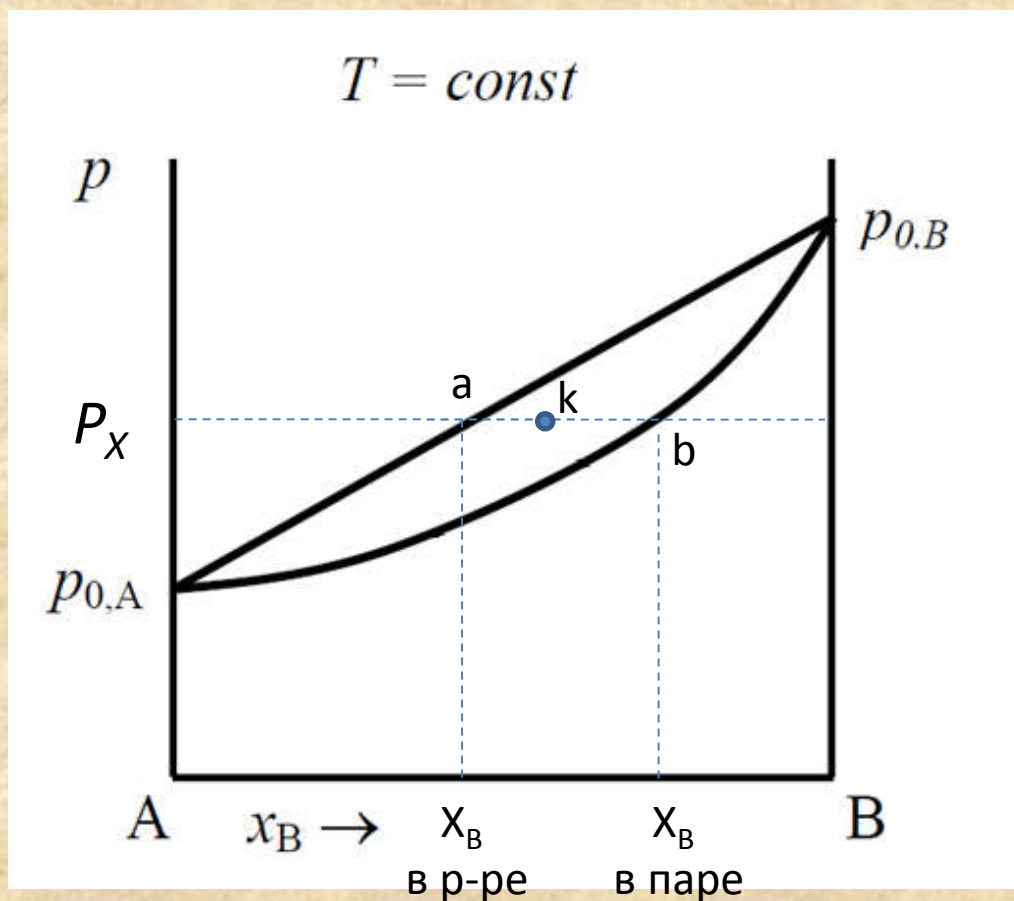
Верхняя кривая отражает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкого раствора (линейная зависимость), а нижняя кривая – зависимость давления насыщенного пара от состава пара (нелинейная зависимость).



Этими кривыми плоскость диаграммы разделяется на три поля. Верхнее поле охватывает значения X и P (**внешнее давление**), при которых существует только одна жидкая фаза – раствор переменного состава.

Нижнее поле отвечает газовой смеси переменного состава. Любая фигуративная точка в верхнем и нижнем полях отображает состояние одной реально существующей фазы.

Поле, заключенное между двумя кривыми, соответствует двухфазной системе. Система, давление и состав которой отображает фигуративная точка, находящаяся в этом поле, состоит из двух фаз: раствора и насыщенного пара.



Состав этих фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы, с кривыми давления пара.

Например, система, характеризуемая фигуративной точкой k состоит из двух равновесных фаз, состав которых определяется точками a и b .

Точка a , лежащая на верхней кривой, характеризует состав раствора (x_B в растворе).

Точка b , лежащая на нижней кривой, характеризует состав насыщенного пара (x_B в паре).

Рассмотрим диаграммы состояния для бинарных растворов с незначительными отклонениями от идеальности (законы Рауля).

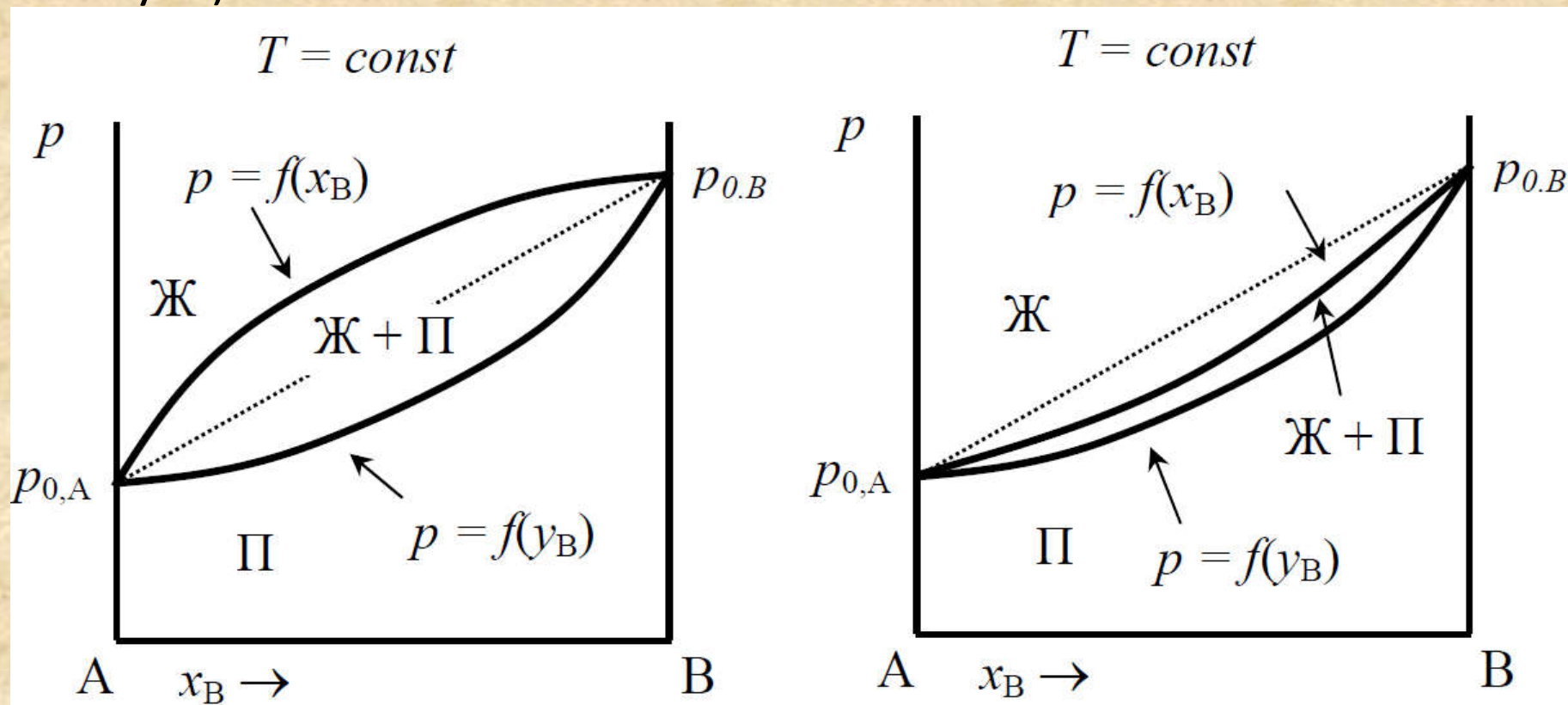
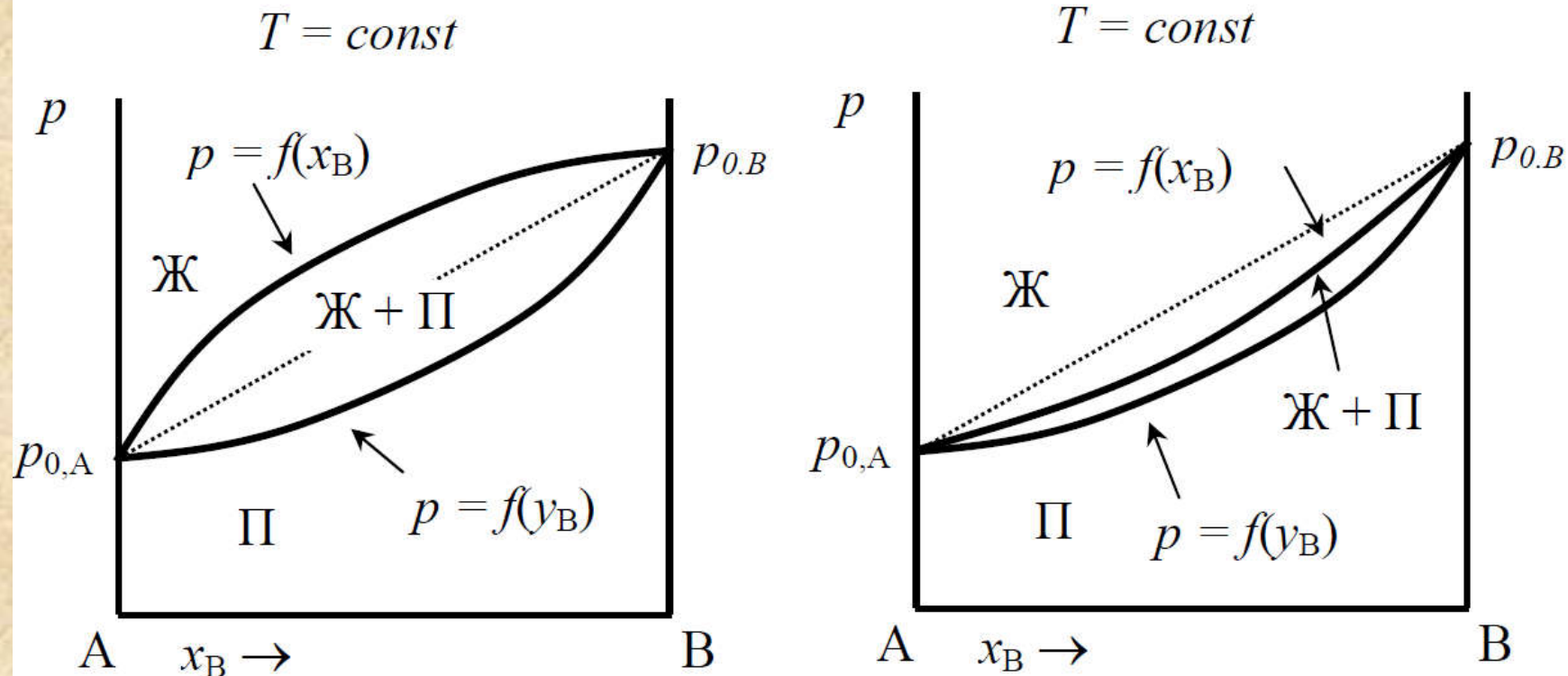
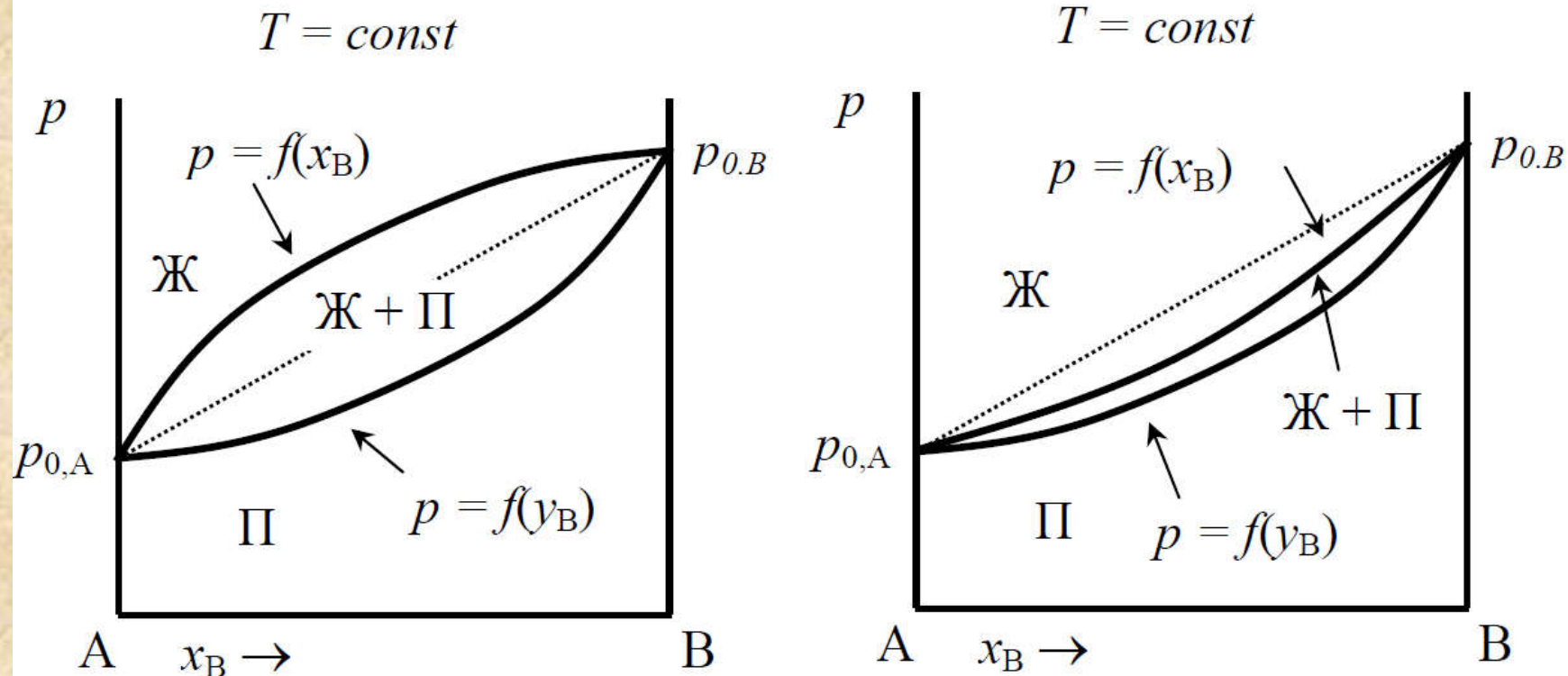


Рисунок 4. Диаграмма состояния «жидкость - пар» (при $T = \text{const}$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием реальных растворов с незначительными положительными и отрицательными отклонениями от идеальности.



Если отклонения от идеальности положительны, то общее давление насыщенного пара над реальным раствором больше, чем над идеальным (зависимость $P_{ид} = f(x_B)$ показана штриховой линией). Компоненты такого раствора переходят в пар легче, чем компоненты идеального раствора.



Для бинарных растворов с незначительными отрицательными отклонениями от идеальности (закона Рауля) общее давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над идеальным раствором (зависимость $P_{\text{ид}} = f(x_B)$ показана штриховой линией). Перевод компонентов такого раствора в пар требует больших затрат энергии, чем перевод в пар компонентов идеального раствора.

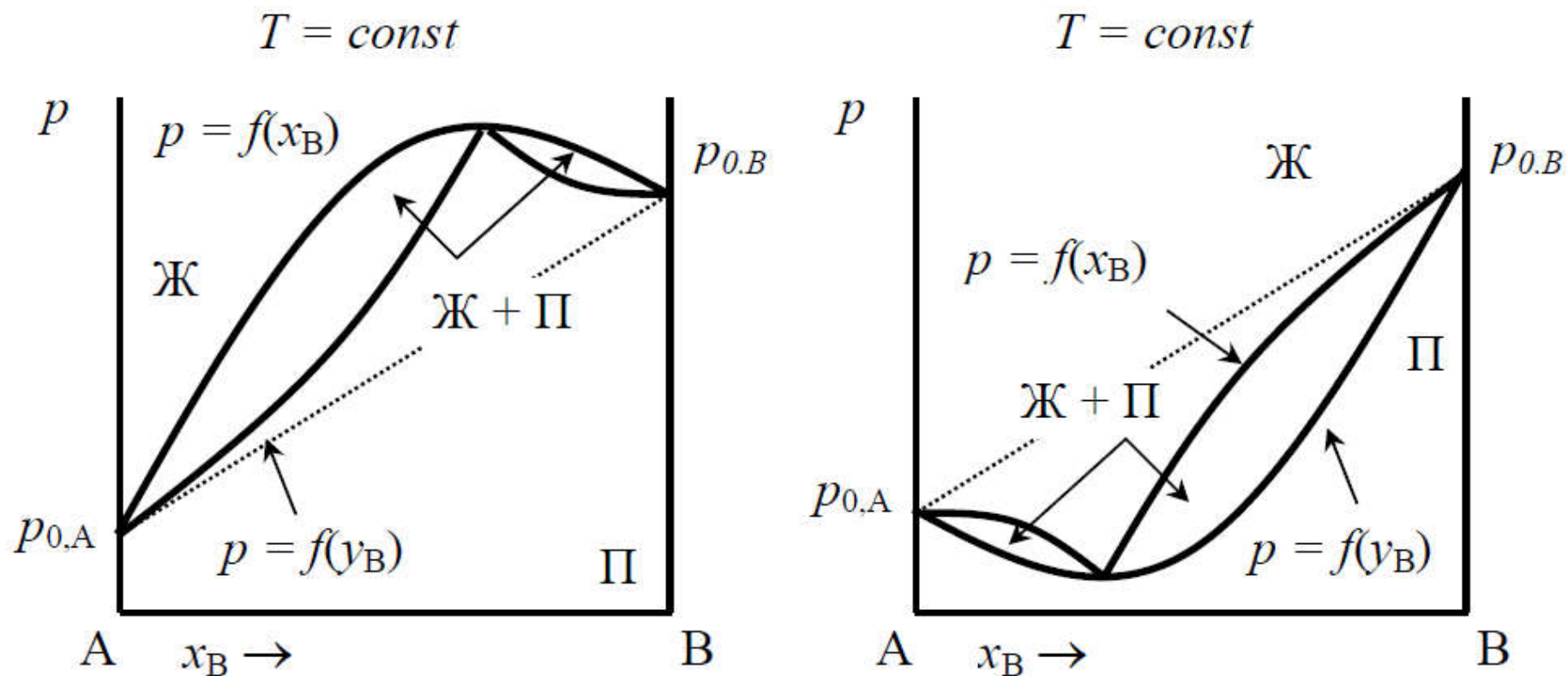
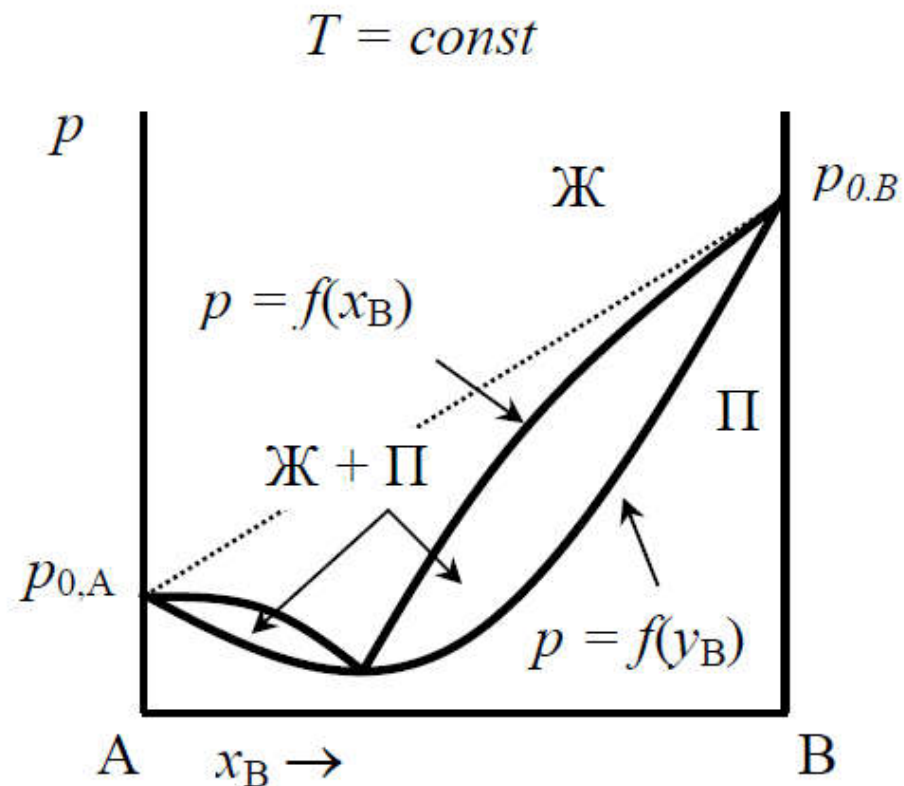
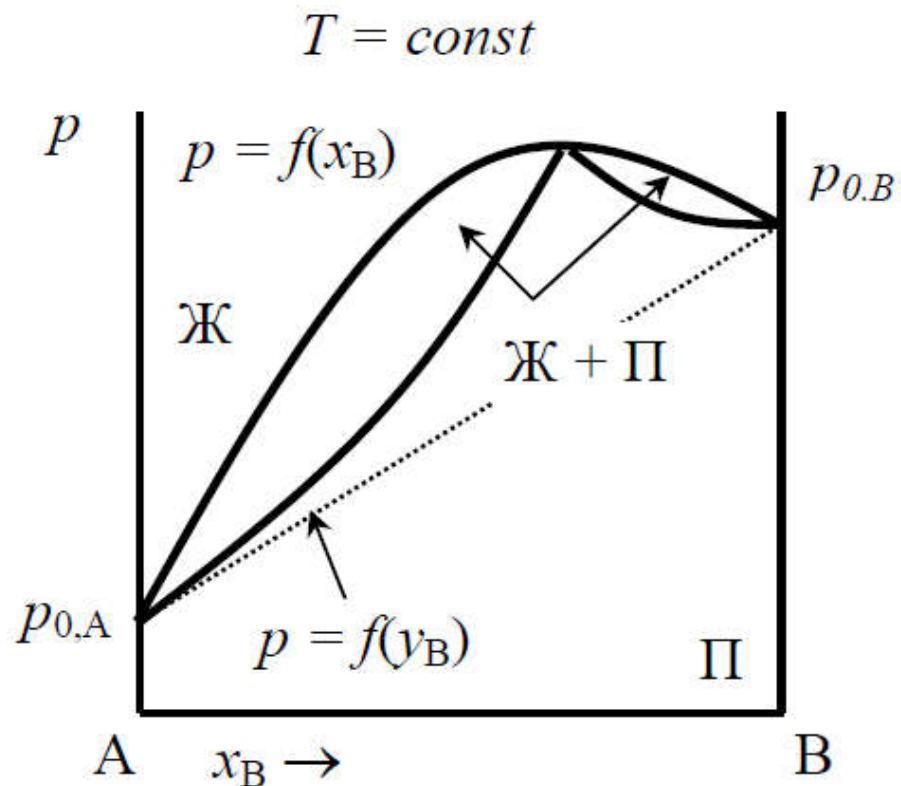
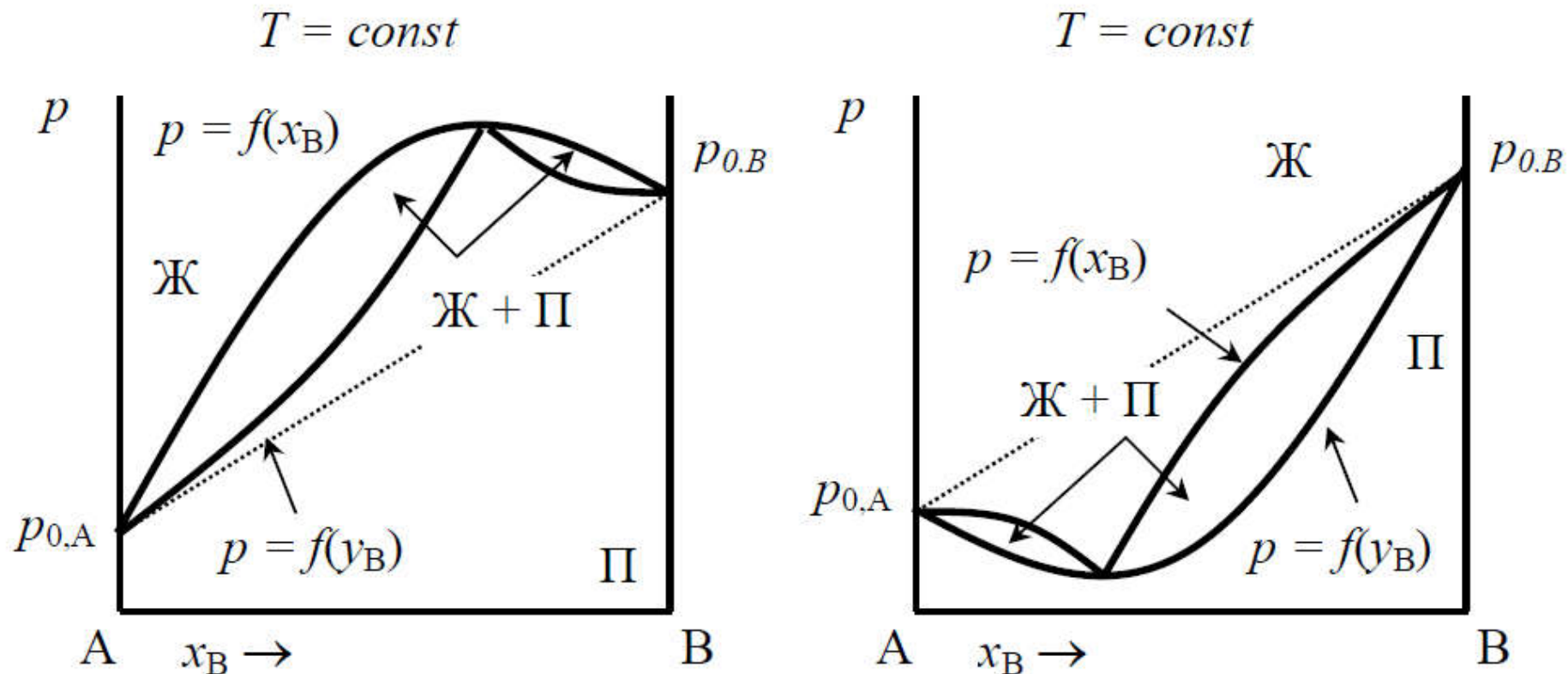


Рисунок 5. Диаграмма состояния «жидкость - пар» (при $T = \text{const}$) двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с образованием реальных растворов со значительными положительными и отрицательными отклонениями от идеальности.



Чем больше отклонения реального раствора от идеальности, тем больше отличается давление насыщенного пара над реальным раствором от давления насыщенного пара над идеальным раствором, и тем большую кривизну имеет зависимость $P=f(X_B)$ для реального раствора. В случае значительных отклонений раствора от идеальности на зависимости $P=f(X_B)$ появляется экстремум: максимум для растворов с сильными положительными и минимум для растворов с сильными отрицательными отклонениями от идеальности.



Как видно из Рисунка 5, в точках экстремума зависимости $P=f(x_B)$ (линия жидкости) и $P=f(y_B)$ (линия пара) совпадают. То есть, составы раствора и насыщенного пара будут одинаковыми.

Примерами систем с сильными положительными отклонениями от закона Рауля являются системы вода-этанол, этанол-гептан и др.

Сильные отрицательные отклонения от идеальности проявляют системы вода-серная кислота, ацетон-хлороформ и др.

**Ограниченно
растворимые друг в
друге жидкости**

Ограниченно растворимыми жидкостями называются жидкости, которые в пределах определенной концентраций и температур образуют одну гомогенную фазу; в другой области концентраций и температур эта система становится гетерогенной.

По характеру зависимости взаимной растворимости от температуры жидкости делят на четыре типа:

1. с верхней критической температурой растворимости (система анилин-вода);
2. с нижней критической температурой растворимости (триэтиламин-вода);
3. с верхней и нижней критическими температурами растворимости (никотин-вода);
4. без критических температур растворимости (диэтиловый эфир-вода).

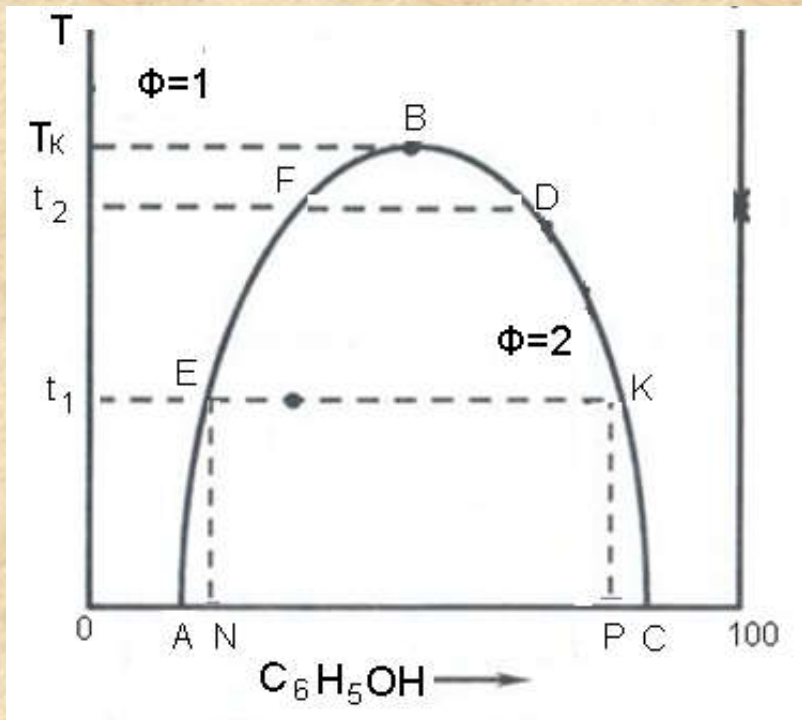
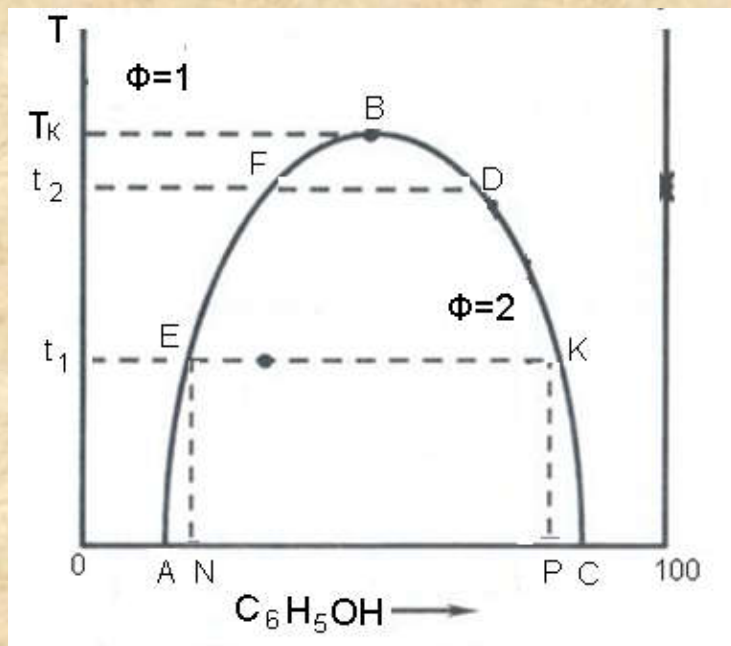


Рис.8. Диаграмма состояния расслаивающихся жидкостей

Зависимость взаимной растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей от температуры графически выражается в виде диаграммы растворимости в координатах «состав-температура». Будем добавлять небольшими порциями фенол ($t^\circ > 40,5^\circ\text{C}$) к воде, тщательно встряхивая смесь. Вначале образуется однородный ненасыщенный раствор фенола в воде. Система – гомогенная, однофазная; здесь будет область неограниченной взаимной растворимости компонентов. Если к воде добавить избыток фенола, то раствор станет насыщенным при данной температуре и смесь разделится на два слоя: верхний слой – насыщенный раствор

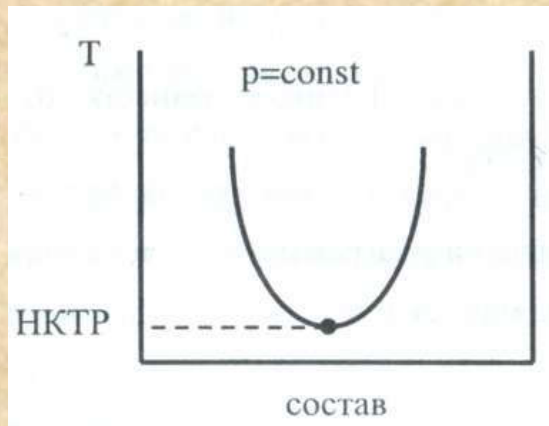
фенола в воде, а нижний – насыщенный раствор воды в феноле. Кривая ABC показывает зависимость температуры расслоения от состава системы. При температуре t_1 на линии EK слева от точки E мы имеем однородный ненасыщенный раствор фенола в воде. В точке E раствор состава N становится насыщенным при данной температуре, происходит расслоение, образуется два насыщенных раствора.



По мере добавления новых порций фенола (на линии EK) состав каждого слоя будет оставаться постоянным, а относительное количество их будет изменяться: слой раствора воды в феноле увеличивается; в точке K остается насыщенный раствор воды в феноле, вправо от точки K – ненасыщенный раствор воды в феноле. Следовательно, на протяжении линии EK между точками E и K системы будут гетерогенными, влево же от A и вправо от K – системы гомогенные.

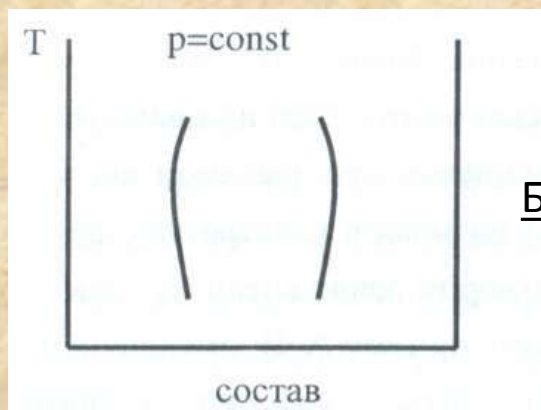
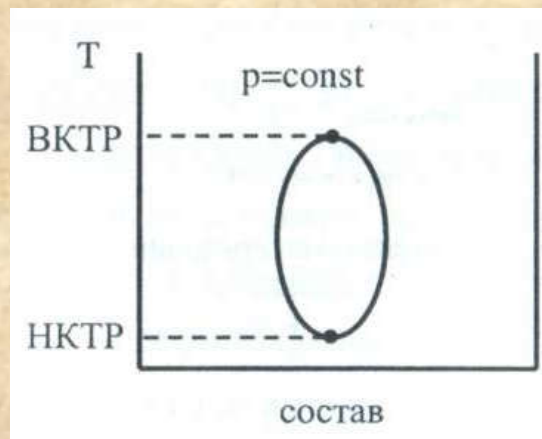
Точка E соответствует растворимости фенола в воде при температуре t_1 , точка K – растворимости воды в феноле при той же температуре (составы N и P). С повышением температуры растворимость увеличивается и состав сопряженных растворов изменяется. Точки F и D, соответствующие растворимости жидкостей при температуре t_2 , будут ближе друг к другу. Наконец, в точке B при температуре T_K эти точки совпадают – **критическая температура**. Выше этой температуры жидкости смешиваются во всех отношениях. Таким образом, кривая AB показывает растворимость фенола в воде, кривая BC – растворимость воды в феноле в зависимости от температуры. В точке B обе кривые пересекаются. Диаграмма растворимости позволяет судить о состоянии системы при любой температуре и составе.

Существует и три других вида диаграмм состояния двухкомпонентных систем, состоящих из жидкостей ограниченно растворимых друг в друге.



С нижней критической температурой растворимости:

С верхней и нижней критическими температурами растворимости:



Без критических температур растворимости:

**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!**