

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Л.И. Холохонова, Н.Е. Молдагулова**

**УЧЕНИЕ**

**О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ**

Учебное пособие

Для студентов вузов

Кемерово 2009

**УДК 541.1+ 541.18(075)**  
**ББК 24.5+24.6я7**  
**X73**

*Рецензенты:*

*Зав.кафедрой химии Кемеровского государственного  
сельскохозяйственного института,  
к.х.н., доцент Колосова М.М.*

*Мл. научный сотрудник Кемеровского филиала  
института химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
к.х.н. Нелюбина Н.В.*

*Рекомендовано редакционно-издательским советом Кемеров-  
ского технологического института  
пищевой промышленности*

Холохонова, Л.И.

X 73 Учение о фазовых равновесиях: учебное пособие/  
Л.И. Холохонова, Н.Е. Молдагулова; Кемеровский техно-  
логический институт пищевой промышленности.- Кеме-  
рово, 2009.- 128 с.

ISBN

В учебном пособии рассмотрены основы фазовых равнове-  
сий. Составлено в соответствии с программой дисциплины  
«Физическая химия» и предназначено для студентов техноло-  
гических специальностей всех форм обучения.

**УДК 541.1+ 541.18(075)**  
**ББК 24.5+24.6я7**

ISBN

## Предисловие

Предлагаемое учебное пособие написано в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта курса "Физическая химия" для технологических направлений и специальностей высших учебных заведений.

В технологических процессах часто встречаются системы, в которых вещества находятся одновременно в разных агрегатных состояниях. Закономерности, которым подчиняются такие системы, процессы перехода вещества из одного состояния в другое (плавление, кристаллизация, конденсация, испарение, сублимация) подробно освещены в данном учебном пособии.

В учебном пособии последовательно рассматриваются условия фазовых равновесий, однокомпонентные и двухкомпонентные системы, равновесия жидкость – пар, жидкость – жидкость и кристаллы – жидкость.

Большое внимание уделено рассмотрению решения задач по всем темам пособия.

Главное отличие данного пособия от учебников по физической химии заключается в многочисленных иллюстрациях и простоте изложения материала, что, несомненно, будет способствовать качеству усвоения материала.

## 1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

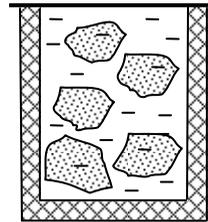
Определение

**Фазой** называется совокупность всех однородных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и ограниченных от других частей системы некоторой поверхностью (поверхностью раздела).

Пример 1

*Система, представляющая собой смесь жидкой воды и нескольких кусочков льда, есть система двухфазная (все кусочки льда образуют в совокупности одну твердую фазу).*

\* \* \*

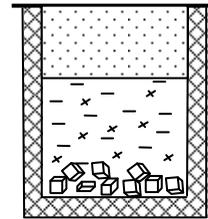


$\Phi = 2$

Пример 2

*Система, представляющая собой насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором, состоит из трех фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды.*

\* \* \*



$\Phi = 3$

Фазы имеют различный химический состав и физические свойства и могут быть разделены чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме.

Поскольку газы в подавляющем большинстве случаев полностью смешиваются друг с другом,

Определение	<p>в системе может быть только одна газовая фаза, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.</p>
Определение	<div data-bbox="314 296 948 400" style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p><b>Составляющими веществами</b> называются все вещества, которые могут быть выделены из равновесной системы и существовать вне ее.</p> </div> <p><i>Например, составляющими веществами водного раствора хлорида натрия являются <math>NaCl</math> и <math>H_2O</math>.</i></p> <div data-bbox="314 568 948 738" style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p><b>Независимыми компонентами системы</b> называются те составляющие вещества, которые вошли в группу веществ, достаточных, чтобы построить рассматриваемую систему.</p> </div>
Важные утверждения	<p>1. Понятия «составляющие вещества» и «независимые компоненты» совпадают, если в системе нет химического взаимодействия, и нет дополнительных условий, связывающих концентрации составляющих веществ.</p> <p>2. Если составляющие вещества реагируют между собой, то химическая реакция приводит к равновесию, при котором концентрации реагирующих веществ в соответствии с законами химической термодинамики связаны определенным соотношением. Число независимых компонентов (<math>K</math>) в таких системах удобно находить по правилу:</p>
Правило	<div data-bbox="314 1254 948 1420" style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p><b>число независимых компонентов равно числу составляющих веществ минус число уравнений, связывающих концентрации составляющих веществ в равновесной смеси.</b></p> </div>

Существуют два типа уравнений, связывающих концентрации веществ в системе:

- уравнения химического равновесия,
- дополнительные условия, определяющие состав системы или ее фаз.

Тогда в соответствии с приведенным правилом, число компонентов ( $K$ ) можно выразить формулой

$$K = a - l - m, \quad (1.1)$$

где  $a$  – число составляющих веществ,

$l$  – число независимых химических реакций,

$m$  – число дополнительных соотношений между концентрациями веществ.

Пример 3

**Пусть система представляет собой смесь газов  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ , находящихся при температуре  $25^\circ C$ .**

При такой температуре данные газы не реагируют друг с другом, следовательно, концентрации  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  не связаны никакими уравнениями. Внесем в таблицу вещества, которые согласно определениям являются:

а) составляющими веществами,

б) независимыми компонентами системы.

Составляющие вещества системы:	$N_2, O_2, Ar$ $a = 3$
Группа веществ, достаточных, чтобы построить систему:	$N_2, O_2, Ar$ $K = 3$

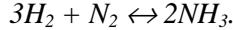
Таким образом, утверждение 1 оказалось справедливым: число независимых компонентов ( $K$ ) равно числу составляющих веществ, если они не взаимодействуют друг с другом.

\* \* \*

Пример 4

**Пусть система представляет собой смесь газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , находящихся при температуре  $600^\circ C$ .**

При такой температуре данные газы реагируют между собой по уравнению:



Такую систему можно получить, имея только два вещества, например  $H_2$  и  $N_2$ , а третье вещество появится в системе в результате химической реакции. Причем при равновесии концентрации веществ, участвующих в реакции, будут связаны соотношением:

$$\frac{C_{NH_3}^2}{C_{H_2}^3 \cdot C_{N_2}} = K_c, \quad (1.2)$$

где  $C_{NH_3}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{N_2}$  – равновесные концентрации газов в системе,

$K_c$  – константа равновесия.

Внесем в таблицу вещества, которые следует считать:

- а) составляющими веществами,
- б) независимыми компонентами системы.

Составляющие вещества системы:	$N_2, H_2, NH_3$ ( $N_2$ и $H_2$ в любом соотношении)
Группа веществ, достаточных, чтобы построить систему:	$N_2$ и $H_2$ или $N_2$ и $NH_3$ или $H_2$ и $NH_3$ $K = 2$

Утверждение 2 оказалось справедливым: число независимых компонентов меньше числа составляющих веществ. В соответствии с выражением (1.1) получаем:

$$K = a - l - m = 3 - 1 - 0 = 2.$$

Пример 5

**Система, представляет собой равновесную смесь  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , причем  $H_2$  и  $N_2$  появились в системе только в результате разложения  $NH_3$  по реакции:  $2NH_3 \leftrightarrow 3H_2 + N_2$ .**

В такой смеси водорода обязательно в 3 раза больше, чем азота, следовательно кроме уравнения (1.2), связывающего равновесные концентрации газов, имеется еще одно соотношение, связывающее концентрации газов в системе:

$$C_{H_2} = 3C_{N_2}. \quad (1.3)$$

Число независимых компонентов ( $K$ ) в соответствии с (1.1) равно

$$K = a - l - t = 3 - 1 - 1 = 1$$

Составляющие вещества системы:	$N_2, H_2, NH_3$ ( $N_2$ и $H_2$ в соотношении 3:1)
Группа веществ, достаточных, чтобы построить систему:	$NH_3$ $K = 1$

\* \* \*

Определение

**Степенью свободы системы** называется каждый из параметров состояния системы, значение которого можно изменять произвольно при условии, что фазы, образующие систему, не исчезают, и новые фазы не образуются.

Число степеней свободы ( $C$ ) показывает наименьшее число независимых переменных (давление, температура и концентрации веществ в различных фазах), которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы.

В 1876 году Гиббс вывел простую формулу, связывающую число фаз, находящихся в равновесии, число компонентов и число степеней свободы системы (см. стр.10).

\* \* \*

Задание

Нарисовать рисунок, соответствующий описанию системы и заполнить таблицу.

Система 1. Разбавленный раствор  $KCl$  и  $NaCl$ , находящийся в равновесии с кристаллами льда и насыщенным водяным паром.

Система 2. Расплав кадмия и висмута, находящийся в равновесии с кристаллами кадмия и кристаллами висмута.

Система 3. Смесь воды и анилина, расщепившаяся на два жидких слоя: раствор анилина в воде и раствор воды в анилине.

Система	Число		
	составляющих веществ	независимых компонентов	фаз

## 2. УСЛОВИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ

Из второго закона термодинамики вытекает важное следствие, которым удобно пользоваться при описании фазовых равновесий в системе.

Условие фазового равновесия

**Любой компонент системы самопроизвольно переходит из фазы I, где его химический потенциал больше, в фазу II, где его химический потенциал меньше. При равновесии химический потенциал любого компонента одинаков в каждой из равновесных фаз.**

Сформулированное таким образом общее условие фазовых равновесий Гиббс использовал для вывода **правила фаз** – простой формулы, связывающей число фаз, находящихся в равновесии, число компонентов и число степеней свободы системы.

Формулировка правила фаз

Пусть равновесная система удовлетворяет следующим условиям:

1. размер фаз достаточно велик, чтобы поверхностными явлениями можно было пренебречь;
2. внутри системы нет перегородок или мембран, и любой компонент может свободно переходить из одной фазы в другую.

Тогда число степеней свободы системы ( $C$ ), независимых компонентов ( $K$ ) и равновесных фаз ( $\Phi$ ) связаны соотношением:

$$C = K - \Phi - n \quad (2.1)$$

где  $C$  – число степеней свободы системы,  
 $K$  – число независимых компонентов,  
 $\Phi$  – число фаз системы,  
 $n$  – число внешних факторов, влияющих на систему.

Обычно на систему влияют два внешних фактора давление и температура, тогда  $n = 2$ . Если систему рассматривают в условиях, когда один из внешних параметров не меняется ( $P = const$  или  $T = const$ ), то  $n = 1$ .

Пример

Пусть система состоит из кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и продуктов его разложения:  $\text{CaO}_{(\text{кр})}$  и  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  (рис.2.1):

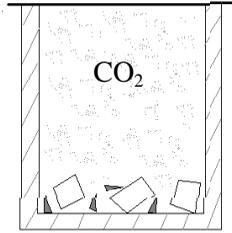


Рис. 2.1 Равновесная трехфазная система

- ◇ – кристаллы  $\text{CaO}$
- ▤ – кристаллы  $\text{CaCO}_3$

В системе три составляющих вещества ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), но два независимых компонента; число компонентов легко рассчитать по уравнению (1.1):

$$K = a - l - m = 3 - 1 - 0 = 2$$

В системе присутствуют 3 фазы ( $\Phi = 3$ ): две твердых –  $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$  и  $\text{CaO}_{(\text{кр})}$  и одна газообразная –  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ . Если из внешних факторов на систему влияют давление и температура ( $n = 2$ ), то согласно правила фаз система обладает одной степенью свободы:

$$C = K - \Phi - n = 2 - 3 + 2 = 1$$

Это означает, что для описания состояния системы достаточно одного параметра. Если в качестве такого параметра выбрать температуру системы ( $T$ ), то равновесное давление углекислого газа ( $P_{\text{CO}_2}$ )

будет однозначно определяться заданной температурой и его нельзя произвольно изменить, не теряя одну из фаз.

\* \* \*

Задание

Определить число фаз, независимых компонентов и степеней свободы, если:

- система представляет собой насыщенный раствор нитрата калия в воде, находящийся в равновесии с кристаллами соли и льда. Внешнее давление постоянно (рис. 2.2 а);
- в одном литре водного раствора находится 10 г NaCl и 5 г AgNO<sub>3</sub>, t = 25°C, общий объем системы 2 л. (рис. 2.2 б).

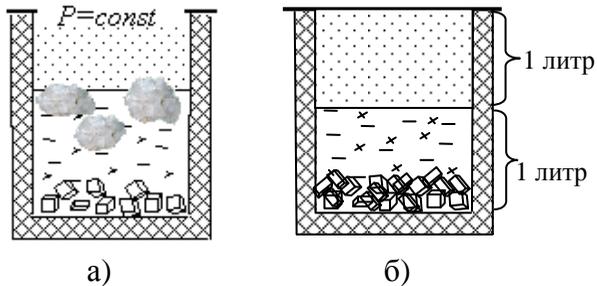


Рис. 2.2 Гетерогенные системы

Ответ

$$\text{а) } C = K - \Phi - n = 2 - 3 + 1 = 0$$

$$\text{б) } C = K - \Phi - n = 3 - 3 + 2 = 2$$

### 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА

Применяя к равновесной системе, состоящей из одного компонента и двух фаз, второй закон термодинамики, можно вывести уравнение, связывающее параметры системы: давление и температуру.

Уравнение

Пусть две фазы однокомпонентной систе-

Клаузиуса-  
Клапейрона

мы находятся в равновесии, и пусть 1 моль вещества переходит из фазы I в фазу II, тогда справедливо уравнение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nep}}{T \cdot \Delta V} \quad (3.1)$$

где  $\Delta H_{nep}$  – мольная теплота фазового перехода, т.е. теплота, которая выделяется или поглощается при переходе 1 моля вещества из фазы I в фазу II;

$\Delta V$  – изменение объема при фазовом переходе 1 моля вещества;

$P, T$  – давление и температура, при которых система находится в равновесии.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона справедливо для любого фазового превращения в однокомпонентной системе (испарения, плавления, возгонки, превращений типа: кристаллическая фаза ( $\alpha$ )  $\leftrightarrow$  кристаллическая фаза ( $\beta$ )).

### Вывод уравнения

Вывод  
уравнения  
Клаузиуса-  
Клапейрона

Пусть 1 моль вещества A переходит из фазы I в фазу II. Если переход осуществляется в условиях равновесия при данных  $P$  и  $T$ , то свободная энергия системы ( $G$ ) остается минимальной, и ее изменение при фазовом переходе равно 0.

$$(1) \quad \Delta G(P, T) = 0$$

Если параметры системы ( $P, T$ ) меняются так, что равновесие в системе сохраняется, то

$$(2) \quad d \Delta G(P, T) = 0$$

Согласно свойствам полного дифференциала функции:

$$(3) d\Delta G(P, T) = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P dT$$

Тогда выражение (2) можно переписать в виде:

$$(4) \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P dT$$

Согласно известным термодинамическим соотношениям

$$(5) \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

Подставляя (5) в (4), получим:

$$(6) \Delta V dP - \Delta S dT = 0 \quad \text{или}$$

$$(7) \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Учитывая, что изменение энтропии при фазовом переходе в равновесной системе определяется выражением:

$$(8) \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T \cdot \Delta V} \quad \text{и, подставляя (8) в (7),}$$

получаем:

$$(9) \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T \cdot \Delta V},$$

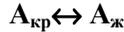
что и требовалось доказать.

Важно научиться применять уравнение Клаузиуса-Клапейрона к конкретным случаям фазовых равновесий.

## Процессы плавления в однокомпонентных системах

Применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к процессам плавления

Пусть твердая и жидкая фаза однокомпонентной системы находятся в равновесии (рис.3.1) и пусть 1 моль компонента А переходит из твердой фазы в жидкую:



Тогда, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \cdot (V_{\text{жс}} - V_{\text{тв}})} \quad (3.2)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – мольная теплота плавления вещества А,  
 $V_{\text{жс}}$  – объем 1 моля жидкого вещества А,  
 $V_{\text{тв}}$  – объем 1 моля твердого вещества А,  
 $P$  – внешнее давление,  
 $T$  – температура плавления вещества А.



кристаллы вещества А находятся в равновесии с жидким веществом А в открытом сосуде при внешнем давлении  $P$  и температуре, равной  $T_{\text{пл}}$  вещества А.

Рис. 3.1. Двухфазная равновесная система.

Как пользоваться дифференциальным уравнением Клаузиуса-Клапейрона

Применяя к равновесной системе, состоящей из твердой и жидкой фаз, уравнение Клаузиуса-Клапейрона, можно ответить на вопрос:

### как зависит температура плавления вещества от внешнего давления?

Чтобы количественно ответить на такой вопрос, следует решить дифференциальное уравнение(3.2) относительно  $T$  и получить

функцию:  $T_{пл} = f(P)$ . Однако интегрирование уравнения (3.2) представляет определенные трудности, поэтому рассчитать  $T_{пл}$  вещества при заданном давлении по уравнению Клаузиуса-Клапейрона не всегда удается.

Зато качественно ответить на вопрос о влиянии внешнего давления на температуру плавления вещества нетрудно. Учитывая свойства производной возрастающей и убывающей функций, легко видеть:

если  $V_{жс} > V_{твс}$ , то  $\frac{dP}{dT} > 0$ ,

функция  $T=f(P)$  – возрастающая, следовательно,  $T_{пл}$  растет с повышением внешнего давления.

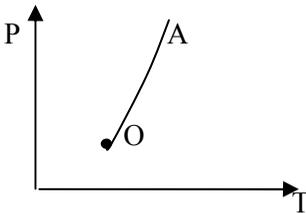


Рис. 3.2. Зависимость  $T_{пл}$  от внешнего давления (характеризуется возрастающей кривой)

если  $V_{жс} < V_{твс}$ , то  $\frac{dP}{dT} < 0$ ,

функция  $T=f(P)$  – убывающая, следовательно,  $T_{пл}$  убывает с повышением внешнего давления.

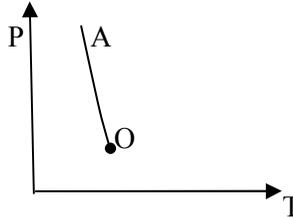


Рис. 3.3. Зависимость  $T_{пл}$  от внешнего давления (характеризуется убывающей кривой)

подавляющее большинство кристаллических веществ плавится, образуя жидкости большего объема по сравнению с исходной кристаллической фазой ( $V_{жс} > V_{кр}$ ). По иному ведут себя лишь лед ( $H_2O$ ) и сурьма ( $Sb$ ), для которых  $V_{жс} < V_{кр}$ .

Поэтому температура плавления большинства веществ растет с повышением

внешнего давления (рис.3.2) и лишь для воды и сурьмы  $T_{пл}$  при высоких давлениях ниже, чем при низких (рис.3.3).

\* \* \*

Задание

Используя дифференциальную форму уравнения Клаузиуса-Клапейрона, ответить на вопрос: выше или ниже  $0^\circ\text{C}$  будет замерзать вода, если внешнее давление составит 1000 атм.

\* \* \*

### Процессы испарения в однокомпонентной системе

Применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к процессам испарения

Пусть жидкая и газообразная фазы однокомпонентной системы находятся в равновесии (рис.3.4), и пусть 1 моль жидкости А испарился и превратился в пар:  $A_{ж} \leftrightarrow A_{газ}$

Тогда, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T \cdot (V_{г} - V_{ж})} \quad (3.3)$$

где  $\Delta H_{исп}$  – мольная теплота испарения вещества А,  
 $V_{ж}$  – объем 1 моля жидкого вещества,  
 $V_{г}$  – объем 1 моля насыщенного пара,  
 $P$  – давление насыщенного пара над жидким веществом,  
 $T$  – температура, при которой находится система.



жидкое вещество А находится в равновесии со своим паром при температуре Т

Рис. 3.4. Двухфазная равновесная система

Применяя уравнение Клаузиуса-Клапейрона к равновесной системе, состоящей из жидкой и газообразной фаз, можно ответить на вопрос:

**как зависит давление насыщенного пара над жидким веществом от температуры?**

Для этого следует решить дифференциальное уравнение (3.3) относительно  $P$  и получить интегральное уравнение  $P = f(T)$ , описывающее зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры. Эта проблема легко решается, если система находится при температурах, далеких от критической<sup>1</sup>. В таком случае можно принять ряд допущений:

1. насыщенный пар можно считать идеальным газом, который подчиняется обобщенному газовому закону:

$$PV = RT$$

2. объем одного моля жидкого вещества много меньше, чем объем моля насыщенного пара, так что можно принять

$$V_n - V_{жс} \approx V_n$$

3. теплота испарения жидкости мало зависит от температуры

$$\Delta H_{исп} = const$$

Для равновесного процесса: жидкость  $\rightleftharpoons$  пар справедливо уравнение:

$$(1) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T \cdot (V_n - V_{жс})}$$

При температурах далеких от критической согласно сделанным допущениям можно принять, что

Вывод  
интеграль-  
ного  
уравнения

<sup>11</sup> Критической называют температуру, при которой все термодинамические свойства жидкости и пара становятся тождественны.

$$(2) \quad V_n - V_{\text{жс}} \approx V_n = \frac{RT}{P}$$

Подставляя (2) в (1), получаем:

$$(3) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исн}} \cdot P}{T \cdot RT}$$

Разделяем переменные и интегрируем уравнение (3):

$$(4) \quad \int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_{\text{исн}}}{RT^2}$$

Учитывая, что  $\Delta H_{\text{исн}} = \text{const}$ , получаем:

$$(5) \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исн}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + B,$$

где  $B$  – константа интегрирования.

Итак

при температурах, далеких от критической, зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнениями:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исн}}}{RT} + B \quad (3.4)$$

или

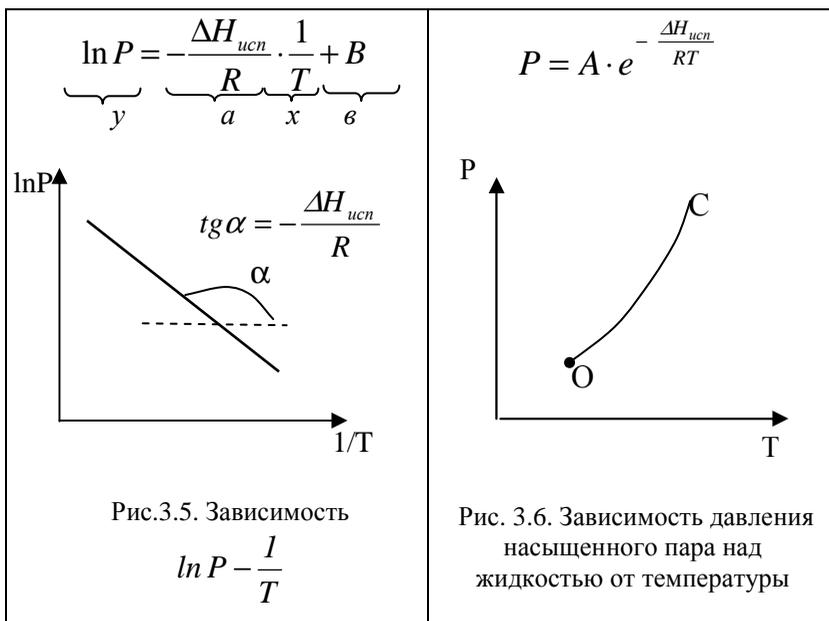
$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{исн}}}{RT}} \quad (3.5)$$

где  $B$  – константа интегрирования;  $A$  – константа (предэкспоненциальный множитель).

Интегральные уравнения (3.4) и (3.5) дают возможность рассчитать давление насыщенного

пара над жидкостью при любой заданной температуре  $T$ , если известны теплота испарения жидкости ( $\Delta H_{исп}$ ) и константа интегрирования ( $B$ ). Константу интегрирования легко определить, если знать давление насыщенного пара ( $P_1$ ) хотя бы при одной температуре ( $T_1$ ).

Графически температурную зависимость давления насыщенного пара над жидкостью можно изобразить или в координатах  $\ln P - \frac{1}{T}$  (рис.3.5) или в координатах  $P - T$  (рис.3.6).



Задание

\* \* \*

Объяснить как графическим методом определить теплоту испарения вещества, если известны значения давления насыщенного пара над ним при разных температурах?

\* \* \*

### Процессы возгонки (сублимации) в однокомпонентной системе

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона в применении к равновесной системе, состоящей из твердой и газообразной фаз, дает возможность получить ответ на вопрос:

**как зависит давление насыщенного пара над твердым веществом от температуры?**

Применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона к процессам сублимации

Пусть кристаллы вещества А находятся в равновесии со своим насыщенным паром (рис.3.7) и пусть 1 моль вещества А равновесным путем переходит из твердой фазы в газообразную:



Тогда согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T \cdot (V_{\text{г}} - V_{\text{тв}})} \quad (3.6)$$

где  $\Delta H_{\text{возг}}$  – мольная теплота возгонки вещества А,  
 $V_{\text{тв}}$  – объем 1 моля твердого вещества А,  
 $V_{\text{г}}$  – объем 1 моля насыщенного пара,  
 $P$  – давление насыщенного пара над твердым веществом при температуре  $T$ ,  
 $T$  – температура, при которой находится система.



Рис. 3.7. Двухфазная равновесная система: кристаллы вещества А находятся в равновесии со своим паром при температуре  $T$

Принимая те же допущения, что и в случае равновесия  $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Г}$ , можно решить дифференциальное уравнение (3.6) относительно  $P$ .

В результате получим:

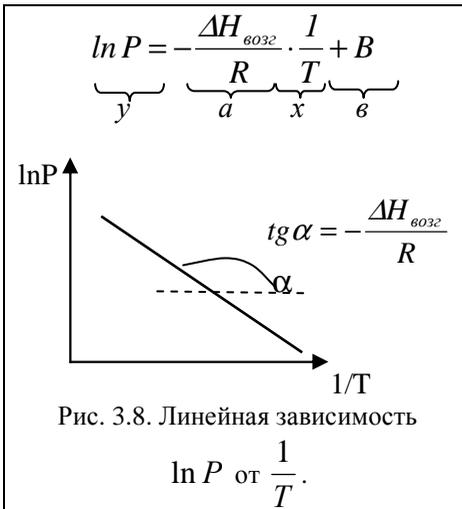
в нешироком интервале температур зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом от температуры описывается уравнениями:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{тв}}}{RT} + B \quad (3.7)$$

или

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{тв}}}{RT}} \quad (3.8)$$

На рис. 3.8 и 3.9 изображены графики, характеризующие зависимость давления насыщенного пара над кристаллами вещества от температуры.



Уравнения (3.7) и (3.8) позволяют вычислить величину давления насыщенного пара над кристаллами при любой температуре.

### Диаграмма состояния воды

Пусть термодинамическая система состоит из одного компонента –  $\text{H}_2\text{O}$ . Если решить дифференциальное уравнение Клаузиуса-Клапейрона для трех случаев фазовых равновесий в такой системе:

лед $\leftrightarrow$ вода $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	лед $\leftrightarrow$ пар, $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$	вода $\leftrightarrow$ пар $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$
--	--	---

и построить в одних координатах зависимости  $P = f(T)$  и  $T_{\text{пл}} = f(P_{\text{вн}})$  для каждого случая, получим график, который называется **диаграммой состояния воды** (рис 3.10).

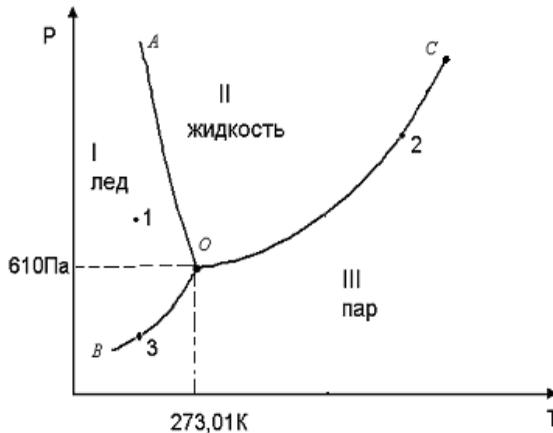


Рис. 3.10. Диаграмма состояния воды

На диаграмме состояния воды, изображенной на рис. 3.10:

- линия **ОА** описывает зависимость температуры плавления  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{пл}$ ) от внешнего давления ( $P_{вн}$ ) (сравните рис.3.3); каждая точка лежащая на линии ОА, соответствует таким условиям ( $P$  и  $T$ ), при которых система состоит из двух равновесных фаз: твердой (лед) и жидкой;

- линия **ОВ** описывает зависимость давления насыщенного пара над льдом от

температуры: 
$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{возз}}}{RT}}$$
 (сравните рис. 3.9); каждая точка на линии ОВ соответствует таким условиям ( $P$  и  $T$ ), при которых система состоит из двух фаз: твердой (лед) и газообразной (водяной пар);

- линия **ОС** выражает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от

температуры: 
$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT}}$$
 (сравните рис. 3.6); каждая точка на линии ОС соответствует таким условиям ( $P$  и  $T$ ), при которых система состоит из двух фаз: жидкой воды и ее насыщенного пара.

Критическая  
точка  
воды

Верхний предел кривой испарения ОС находится в точке С, которая называется **критической точкой**. Для  $\text{H}_2\text{O}$ :  $T_{\text{крит}}=374^\circ\text{C}$  (647K) и  $P_{\text{крит}}=2,2 \cdot 10^5 \text{ кПа}$  (218 атм). Выше критической температуры фазы жидкости и пара становятся неразличимыми, исчезает четкая межфазная граница между жидкостью и паром.

Линии ОА, ОВ и ОС делят диаграмму на три области.

**Каждая точка области I** соответствует условиям (температуре и давлению), при которых  $\text{H}_2\text{O}$  состоит из одной

	<p>твердой фазы (льда).</p> <p><b>Каждая точка области II</b> соответствует условиям (<math>P</math> и <math>T</math>), при которых система состоит из одной жидкой фазы.</p> <p><b>Каждая точка области III</b> соответствует таким <math>P</math> и <math>T</math>, при которых вода находится в виде одной паробразной фазы.</p>
Задание	<p style="text-align: center;">* * *</p> <p>Доказать, что обязательно существует некоторое давление и температура, причем только одна <math>T</math> и одно <math>P</math>, при которых все три фазы <math>H_2O</math> (лед, пар и жидкая вода) находятся в равновесии: <math>T \leftrightarrow G \leftrightarrow Ж</math>. Другими словами, доказать, что линии <math>OA</math>, <math>OB</math> и <math>OC</math> обязательно должны пересечься в одной точке (при доказательстве следует использовать правило фаз Гиббса).</p>
Тройная точка воды	<p style="text-align: center;">* * *</p> <p>Точка «О» на диаграмме состояния воды (рис. 3.10) соответствует условиям (<math>P</math> и <math>T</math>), при которых в системе находятся три равновесные фазы: лед, жидкая вода и водяной пар. Эта точка называется <b>тройной точкой воды</b>. В отсутствии атмосферного воздуха тройная точка воды имеет координаты: <math>T_{тр.точки} = 0,01^\circ C</math> и <math>P_{тр.точки} = 610</math> Па (4,58 мм.рт.ст).</p>
Замечание	<p style="text-align: center;">* * *</p> <p><i>В присутствии атмосферного воздуха три фазы воды находятся в равновесии при <math>T = 0^\circ C</math> и <math>P = 1</math> атм. Понижение тройной точки на воздухе вызвано:</i></p> <p><i>1)растворимостью воздуха в жидкой воде, что приводит к снижению <math>T_{тр.точки}</math> на <math>0,0024^\circ</math> и</i></p> <p><i>2)повышением внешнего давления от 4,58 мм.рт.ст. до 1 атм, которое снижает <math>T_{тр.точки}</math> еще на <math>0,0075^\circ</math>.</i></p> <p style="text-align: center;">* * *</p>

Задание	<p>Объяснить при помощи уравнения Клаузиуса-Клапейрона:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) почему температура плавления воды убывает с ростом внешнего давления?</li> <li>2) почему на рис. 3.10 кривая возгонки ОВ идет более круто, чем кривая испарения ОС?</li> </ol> <p style="text-align: center;">* * *</p>
Задание	<p>По правилу фаз посчитать число степеней свободы, которыми обладает однокомпонентная система, если на диаграмме состояния воды она описывается точками 1, 2, 3, 0 (рис.3.10).</p> <p style="text-align: center;">* * *</p>
Задание	<p>Найти в справочной литературе диаграмму состояния серы и проанализировать ее. Сера может существовать в виде двух кристаллических модификаций: ромбической (<math>S_{\text{ромб}}</math>) и моноклинной (<math>S_{\text{мон}}</math>). Написать уравнение Клаузиуса-Клапейрона для следующих фазовых превращений:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>а) <math>S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{пар}}</math>;</li> <li>б) <math>S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{ж}}</math>;</li> <li>в) <math>S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}}</math>.</li> </ol> <p>Указать, какие линии на диаграмме состояния серы, этим уравнениям соответствуют.</p>

#### **4. РАВНОВЕСИЯ: ЖИДКОСТЬ ↔ ПАР. ЗАКОНЫ РАУЛЯ И ГЕНРИ**

Рассмотрим систему, состоящую из двух летучих компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Между однородными (А – А, В – В) и разнородными (А – В) частицами в жидкой фазе существуют силы межмолекулярного взаимодействия, характер которых определяется типом частиц и природой сил взаимодействия между ними.

Задание

Прочитайте в учебной литературе о силах Ван дер Вальса, водородной связи и других видах межмолекулярного взаимодействия.

\* \* \*

Идеальный раствор

Раствор называется **идеальным**, если силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами в растворе одинаковы.

При образовании идеальных растворов из чистых компонентов не поглощается и не выделяется теплота ( $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$ ) и не меняется объем системы ( $\Delta V_{\text{растворения}} = 0$ ) (рис.4.1).

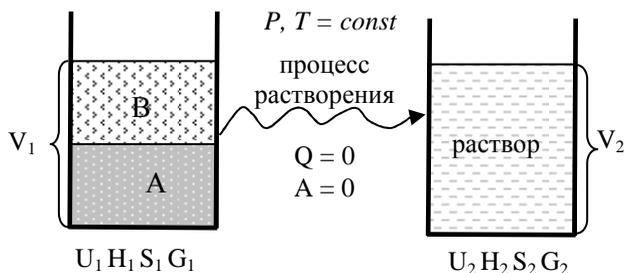


Рис. 4.1. Термодинамическая схема образования идеального раствора из чистых компонентов: объем системы не меняется:  $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$ ; при образовании идеального раствора теплота и работа процесса растворения равны 0, поэтому  $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$ ,  $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ , процесс протекает за счет «энтропийного» фактора:  $G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S = 0 - T(S_2 - S_1) < 0$ .

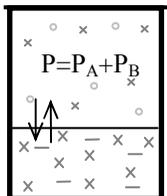
По свойствам к идеальным растворам приближаются смеси некоторых неполярных органических веществ, например бензол – толуол; смеси оптически активных изомеров, некоторые расплавы.

Для **обоих компонентов идеального раствора**, находящегося в равновесии со своим па-

ром, выполняется первый закон Рауля.

### Первый закон Рауля

Формулировка  
закона Рауля



Пусть при данной постоянной температуре **идеальный** раствор находится в равновесии со своим паром. В таком случае **при любой концентрации растворов** справедливы следующие соотношения, которые называются законом Рауля:

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A \quad (4.1)$$

$$P_B = P_B^0 \cdot \chi_B = P_B^0 \cdot (1 - \chi_A) \quad (4.2)$$

где  $P_A$  – парциальное давление вещества А в паре над раствором,

$P_A^0$  – давление насыщенного пара над чистой жидкостью А,

$\chi_A$  – мольная доля вещества А в растворе,

$P_B$  – парциальное давление В в насыщенном паре над раствором,

$P_B^0$  – давление насыщенного пара над чистой жидкостью В,

$\chi_B$  – мольная доля вещества В в растворе.

Замечание

*Справедливость закона Рауля можно строго доказать\*, применяя II закон термодинамики к случаю равновесия раствор – пар в идеальной двухкомпонентной системе.*

\* см. например «Физическая химия»/А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.-М.: Высш. шк., 2003.

\* \* \*

Качественно справедливость закона легко видеть, если помнить, что молярная доля компонента показывает долю молекул этого сорта в растворе, а силовые поля молекул А и В в идеальном растворе одинаковы.

На рис. 4.2 изображены графики, описывающие зависимость давления насыщенного пара каждого из компонентов ( $P_A$  и  $P_B$ ) и общего давления пара ( $P=P_A + P_B$ ) от состава смеси, выраженного в мольных долях компонента А ( $\chi_A$ ). В соответствии с законом Рауля (4.1, 4.2) для идеальных смесей эта зависимость линейна.

### Графическая интерпретация закона Рауля для идеальных летучих смесей

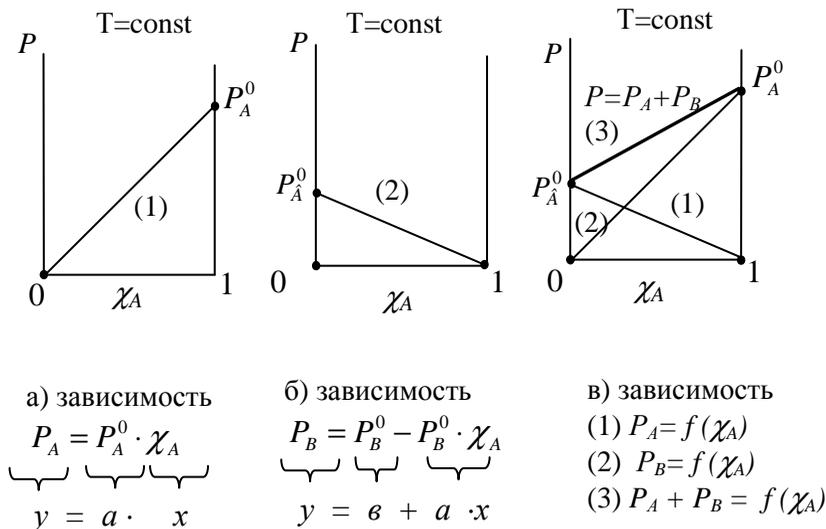


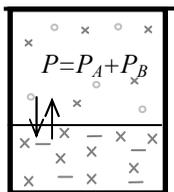
Рис. 4.2. Зависимость давления насыщенного пара компонентов А и В от состава идеальной летучей смеси

### Реальные летучие смеси. Законы Рауля и Генри

Для реальных растворов, находящихся в равновесии со своим паром, закон Рауля выполняется **только при небольших концентрациях растворенного вещества и не для обоих компонентов, а только для растворителя**. При других концентрациях наблюдаются отклонения от закона Рауля, вызванные тем, что силы взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе неодинаковы. Различают растворы с **положительными и отрицательными отклонениями** от законов Рауля.

#### Смеси с отрицательными отклонениями от закона Рауля

Летучие смеси с отрицательными отклонениями от закона Рауля



Пусть в реальном растворе взаимодействие разнородных молекул сильнее, чем однородных (при образовании таких растворов из чистых компонентов теплота выделяется ( $\Delta H < 0$ ) и объем раствора уменьшается ( $\Delta V < 0$ )).

Если такой реальный раствор находится в равновесии со своим паром, то:

- а) при **малых концентрациях вещества А** давление насыщенного пара компонента В над раствором подчиняется закону Рауля:

$$P_B = P_B^0 \cdot (1 - \chi_A) \quad (4.2)$$

а давление насыщенного пара компонента А над раствором подчиняется закону Генри:

$$P_A = K \cdot \chi_A \quad (4.3)$$

где  $K$  – постоянная величина, значение которой меньше  $P_A^0$  ( $K < P_A^0$ ).

- б) при **средних концентрациях вещества А** давление насыщенного пара компонентов А и В над раствором будет меньше, чем это следует из закона Рауля, так как силы взаимодействия разнородных молекул велики.
- в) при **малых концентрациях вещества В** давление насыщенного пара компонента А над раствором подчиняется закону Рауля:

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A \quad (4.1)$$

а давление насыщенного пара В над раствором подчиняется закону Генри:

$$P_B = K \cdot (1 - \chi_A) \quad (4.4)$$

где  $K$  – константа, значение которой меньше  $P_B^0$  ( $K < P_B^0$ ).

Зависимость давления насыщенного пара  $P_A$  и  $P_B$  над раствором от  $\chi_A$  в этом случае может быть выражена следующим графиком, изображенным на рис.4.3.

Предельно  
разбавлен-  
ные  
растворы

Область концентраций, где для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – закон Генри, называется **областью предельно-разбавленных раство-**

ров.

Область предельно разбавленных растворов существует в любой двухкомпонентной системе; правда, для некоторых растворов эта область очень узкая.

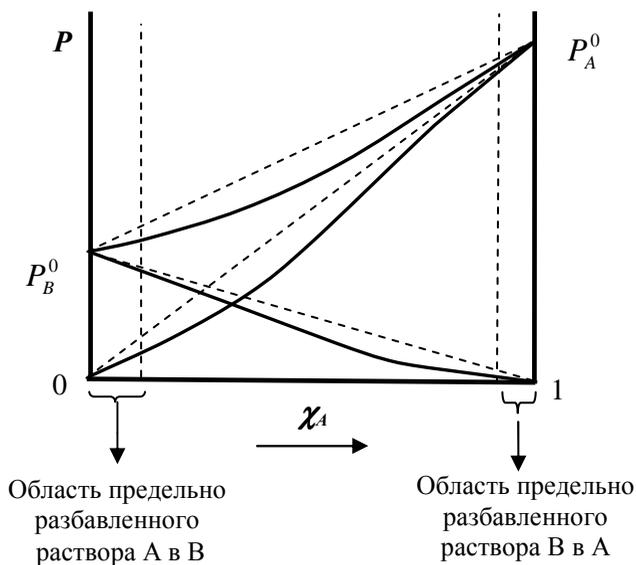


Рис. 4.3. Зависимость давления пара компонентов А и В от состава смеси с отрицательными отклонениями от закона Рауля

### Смеси с положительными отклонениями от закона Рауля

Летучие смеси с положительными отклонениями от закона

Пусть в реальном растворе взаимодействие разнородных молекул слабее, чем однородных. (При образовании таких растворов из чистых компонентов теплота поглощается:  $\Delta H > 0$  и объем раствора увеличивается по сравнению с объемом чистых компонентов  $\Delta V > 0$ ). Если такой

Рауля

реальный раствор находится в равновесии со своим паром, то:

а) при **малых концентрациях вещества А** (т.е. в области предельно-разбавленного раствора А в В) давление насыщенного пара растворителя В над раствором подчиняется закону Рауля:

$$P_B = P_B^0 \cdot (1 - \chi_A) \quad (4.2)$$

а давление насыщенного пара растворенного вещества А над раствором подчиняется закону Генри:

$$P_A = K \cdot \chi_A \quad (4.5)$$

где  $K$  – константа, величина которой больше  $P_A^0$  ( $K > P_A^0$ ).

б) при **средних концентрациях вещества А** давление насыщенного пара А в В над раствором будет больше, чем это следует из закона Рауля, так как силы взаимодействия разнородных молекул малы и молекулам легче перейти в газовую фазу.

в) при **малых концентрациях вещества В** (т.е. в области предельно-разбавленного раствора В в А) давление насыщенного пара растворителя А над раствором подчиняется закону Рауля:

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A \quad (4.1)$$

а давление насыщенного пара растворенного вещества В над раствором подчиняется закону Генри:

$$P_B = K \cdot (1 - \chi_A) \quad (4.6)$$

где  $K$  – константа, величина которой больше  $P_B^0$  ( $K > P_B^0$ ).

Описанная зависимость давления насыщенного пара  $P_A$  и  $P_B$  над раствором от состава раствора ( $\chi_A$ ) изображена графически на рис. 4.4.

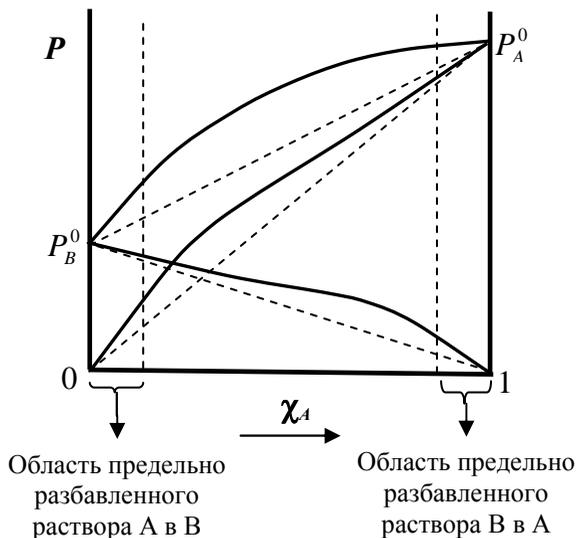


Рис. 4.4. Зависимость давления пара компонентов А и В от состава смеси с положительными отклонениями от закона Рауля

\*\*\*

Задание

Пользуясь законом Рауля, решить следующие задачи.

Давление пара над жидким веществом А при 300 К равно 575 мм.рт.ст., а над жидким веществом В — 390 мм.рт.ст. Эти два вещества образуют идеальные смеси в жидком и газообразном состоянии.

1) Рассчитать полное давление пара ( $P_{общ}$ ) и состав пара ( $\chi'_A$ ), если мольная доля вещества А в жидкой фазе составляет 0,2675 (26,75%).

Ответ:  $P_{общ} = 439,5$  мм.рт.ст.,  $\chi'_A = 0,35$ .

2) Рассчитать полное давление пара ( $P_{общ}$ ) и состав

жидкости ( $\chi_A$ ), если мольная доля вещества А в паре составляет 0,35.

Ответ:  $P_{\text{общ}} = 439,5$  мм.рт.ст.,  $\chi_A = 0,26$ .

## 5. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Важные термины

Если при испарении жидкого раствора переходят в парообразную фазу только молекулы вещества А (растворителя), а молекул В в паре нет, систему называют **раствором нелетучего вещества в летучем растворителе** (рис. 5.1а).

*Такому условию удовлетворяют растворы многих кристаллических веществ (например, водные растворы глюкозы, тиомочевины, хлорида натрия и т.п.).*

Если при испарении жидкой фазы в пар переходят оба компонента раствора называют **летучими смесями** (рис. 5.1 б).

*Например, водный раствор этилового спирта ( $H_2O - C_2H_5OH$ ), смесь бензола и толуола ( $C_6H_6 - C_6H_5CH_3$ ) и т.п.*

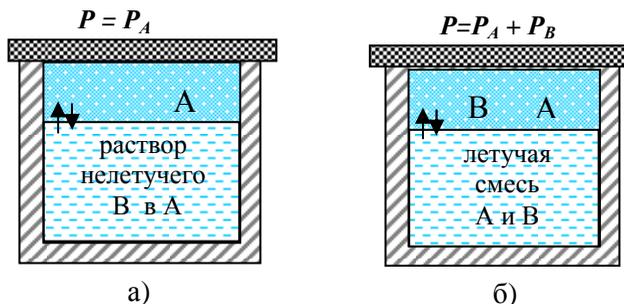


Рис. 5.1.

- а) Раствор нелетучего вещества В в равновесии со своим паром; в паре только молекулы растворителя А.  
 б) Летучая смесь в равновесии со своим паром, пар содержит и молекулы А и молекулы В.

### Свойства растворов нелетучих веществ

Ниже рассматриваются интересные свойства, присущие **растворам нелетучих веществ**: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление. У разбавленных растворов эти свойства зависят только от числа частиц растворенного вещества, но не от их природы. Поэтому их называют **коллигативными свойствами** (т.е. зависящими от количества).

**Температура начала кипения ( $T_{кин}$ ) растворов нелетучего вещества всегда выше, а температура начала кристаллизации ( $T_{кр}$ ) ниже, чем у чистого растворителя.**

Причина этого одна и та же: при **одинаковой температуре давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества ниже, чем над чистым растворителем** (рис.5.2).

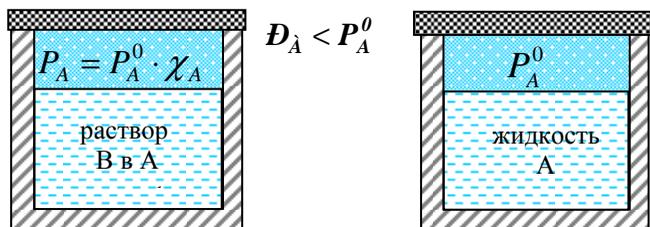


Рис. 5.2

При одинаковой температуре раствор нелетучего вещества испаряется хуже, чем чистая жидкость А, так как доля «летучих» молекул А в растворе меньше

( $\chi_A < 1$ ), чем в чистой жидкости ( $\chi_A=1$ ).

Для разбавленных растворов понижение давления пара можно рассчитать по закону Рауля:  $P_A = P_A^0 \cdot \chi_A$ .

Наши утверждения иллюстрирует график, изображенный на рис. 5.3. Линии OA, OB и OC характеризуют фазовые равновесия в чистом растворителе:

- OB – зависимость давления насыщенного пара над кристаллами A от температуры;
- OC – зависимость давления насыщенного пара над чистой жидкостью A от температуры:  $P_A^0 = f(T)$ .

Линия  $O_1C_1$  описывает температурную зависимость давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества:  $P_A = f(T)$ ; эта линия лежит ниже линии OC, так как при любой температуре ( $T$ )  $P_A < P_A^0$  (см. рис.5.2).

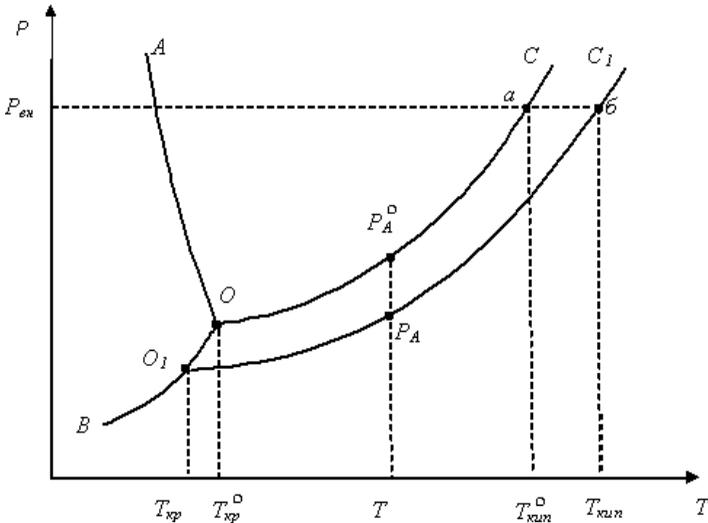


Рис. 5.3 Диаграмма состояния растворителя:

ОС – зависимость давления насыщенного пара над чистым жидким растворителем;

О<sub>1</sub>С<sub>1</sub> – зависимость давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества

Условие кипения

**Жидкость кипит (рис. 5.4а), если давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению:**

$$P_{\text{нас.пар}} = P_{\text{вн}}$$

Графическая интерпретация

Следовательно, температуры кипения раствора ( $T_{\text{кип}}$ ) и растворителя ( $T_{\text{эгг}}^0$ ) при заданном внешнем давлении ( $P_{\text{вн}}$ ) можно найти на рис. 5.3, если отыскать на кривых О<sub>1</sub>С<sub>1</sub> и ОС температуры, соответствующие давлению равному  $P_{\text{вн}}$  (на рис.5.3 это точки «б» и «а»); оказалось, что температура начала кипения раствора ( $T_{\text{кип}}$ ) выше, чем температура кипения чистого растворителя ( $T_{\text{эгг}}^0$ ) и причина этого в том, что кривая О<sub>1</sub>С<sub>1</sub> лежит ниже, чем кривая ОС.

Условие кристаллизации

**Процесс кристаллизации вещества А из жидкой фазы (рис. 5.4 б) начинается при той температуре, при которой давление насыщенного пара компонента А над раствором и над кристаллами становится одинаковым:**

$$P_{\text{нас.пар над ж}} = P_{\text{нас.пар. над кр}}$$

Графическая интерпретация

На рис.5.3 этому условию удовлетворяет точка О для растворителя и точка О<sub>1</sub> – для рас-

ция | твора\*. Из рис.5.3 видно: температура начала кристаллизации раствора ( $T_{кр}$ ) ниже температуры кристаллизации чистого растворителя ( $T_{эд}^0$ ) и причина этого в том, что линия  $O_1C_1$  ниже, чем ОС.

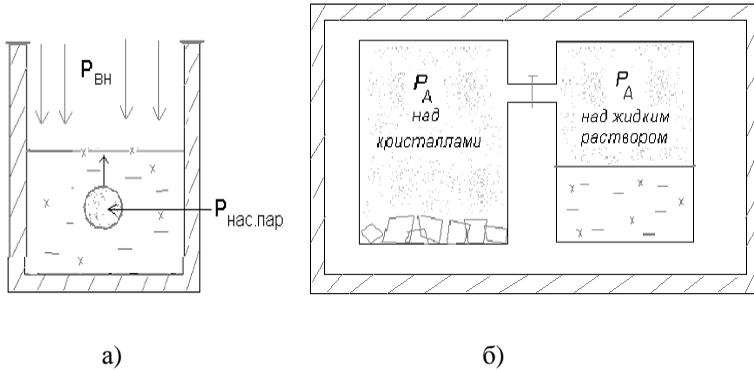


Рис.5.4. Модели, иллюстрирующие условие кипения жидкости (а) и условие кристаллизации вещества А (б):

а) пузырьки пара имеют возможность сформироваться и всплыть только, если давление пара внутри пузырька равно внешнему:

$$P_{нас. пар} = P_{вн};$$

б) система, состоящая из кристаллов А и жидкого раствора В в А, может находиться в равновесии только, если

$$P_{А над кристаллами} = P_{А над жидкостью}$$

Если раствор нелетучего вещества разбавлен настолько, что ведет себя, как идеальный, и для него выполняется первый закон Рауля, тогда

\* Это утверждение верно, если из жидкой фазы выделяются кристаллы чистого растворителя А, а не твердые растворы; в противном случае, поскольку  $P_A$  над твердым раствором тоже, снижается ситуация осложняется.

температуры начала кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) и начала кристаллизации ( $T_{\text{кр}}$ ) раствора можно рассчитать с помощью соотношений (5.1) и (5.2), получивших названия **второго закона Рауля**.

## Второй закон Рауля

$T_{кип} - T_{кип}^0 = E \cdot B \quad (5.1)$ <p>где <math>T_{кип}</math> – температура начала кипения раствора;</p> <p><math>T_{кип}^0</math> – температура кипения растворителя при том же внешнем давлении;</p> <p><math>B</math> – моляльность раствора, моль/кг;</p> <p><math>E</math> – эбуллиоскопическая постоянная, которая зависит только от свойств растворителя и может быть рассчитана по формуле:</p> $E = \frac{R \cdot (T_{кип}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{исп} \cdot 1000} \quad (5.3)$ <p><math>M_A</math> – молярная масса растворителя А;</p> <p><math>\Delta H_{исп}</math> – мольная теплота испарения вещества А.</p>	$T_{кр}^0 - T_{кр} = K \cdot B \quad (5.2)$ <p>где <math>T_{кр}</math> – температура начала кристаллизации А из раствора;</p> <p><math>T_{кр}^0</math> – температура кристаллизации А;</p> <p><math>B</math> – моляльность раствора, моль/кг;</p> <p><math>K</math> – криоскопическая постоянная, которая зависит только от свойств растворителя и может быть рассчитана по формуле:</p> $K = \frac{R \cdot (T_{тд}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{пл} \cdot 1000} \quad (5.4)$ <p><math>M_A</math> – молярная масса растворителя А;</p> <p><math>\Delta H_{пл}</math> – мольная теплота плавления кристаллов вещества А.</p>
---	--

Доказательство

Соотношения (5.1) – (5.4) можно строго доказать.

Запишем уравнение Клаузиуса-Клапейрона для испарения чистой жидкости А:

$$(1) \quad \frac{d \ln P_A^0}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}$$

Согласно закона Рауля справедливо соотношение:

$$(2) \quad P_A = P_A^0 \cdot \chi_A = P_A^0 (1 - \chi_B) \quad \text{или}$$

$$(3) P_A^0 = \frac{P_A}{1 - \chi_B},$$

где  $\chi_B$  мольная доля растворенного вещества.

Подставляя (3) в (1), получим

$$(4) \frac{d \ln \frac{P_A}{1 - \chi_B}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

После математических преобразований (4) получаем (5):

$$(5) \frac{d \ln P_A}{dT} - \frac{d \ln(1 - \chi_B)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

$$(6) \frac{d \ln P_A}{dT} = 0, \text{ так как при кипении раствора}$$

выполняется условие (7):

$$(7) P_A = P_{\text{вн}} = \text{const}$$

Подставляя (6) в (5), получаем дифференциальное уравнение, связывающее  $T_{\text{кип}}$  раствора и его состав, выраженный в мольных долях растворенного вещества ( $\chi_B$ ):

$$(8) - \frac{d \ln(1 - \chi_B)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

Интегрируя уравнение (8), получаем следующее:

$$(9) \int_0^{\chi_B} d \ln(1 - \chi_B) = - \int_{T_{\text{вн}}^0}^{T_{\text{вн}}} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT$$

$$(10) \ln(1 - \chi_B) = -\frac{\Delta H_{исп}}{R} \left( \frac{T_{кип} - T_{кип}^0}{T_{кип} \cdot T_{кип}^0} \right)$$

Для разбавленных растворов можно принять ряд допущений и выразить их соотношениями (11) – (13):

(11)  $T_{кип} \approx T_{\text{эф}}^0$  и  $T_{кип} \cdot T_{\text{эф}}^0 \approx (T_{\text{эф}}^0)^2$  ← так как температуры кипения разбавленного раствора и растворителя различаются незначительно;

(12)  $\ln(1 - \chi_B) = -\chi_B$  ← разложение функции в ряд Тейлора, при условии, что  $\chi_B \rightarrow 0$ .

$$(13) \chi_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} \approx \frac{v_B}{v_A} \leftarrow \text{так как } v_A \gg v_B$$

$$(14) B = \frac{v_B \cdot 1000}{v_A \cdot M_A} \leftarrow \text{определение моляльности.}$$

Подставляя (11), (12), (13), (14) в (10), получаем (15):

$$(15) T_{кип} - T_{кип}^0 = \frac{R \cdot (T_{кип}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{исп} \cdot 1000} \cdot B = E \cdot B,$$

где

$$(16) E = \frac{R \cdot (T_{кип}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{исп} \cdot 1000},$$

что и требовалось доказать.

Доказа-  
тельство

Запишем уравнение Клаузиуса-Клапейрона для процесса возгонки кристаллов растворителя А:

$$(1) \quad \frac{d \ln P_{A \text{ кр}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{RT^2}$$

и для испарения чистого жидкого растворителя (А):

$$(2) \quad \frac{d \ln P_A^0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

Вычитая (2) из (1) получаем (3):

$$(3) \quad \frac{d \ln \frac{P_{A \text{ кр}}}{P_A^0}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

Учитывая условие кристаллизации (4):

$$(4) \quad P_{A \text{ над кристаллами}} = P_{A \text{ над раствором}}$$

и закон Рауля для идеального раствора (5):

$$(5) \quad P_A = P_A^0 \cdot \chi_A = P_A^0(1 - \chi_B), \text{ получаем (6)}$$

$$(6) \quad P_{A \text{ кр}} = P_A = P_A^0(1 - \chi_B)$$

Подставляя (6) в (3) и учитывая (7)

$$(7) \quad \Delta H_{\text{возг}} - \Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{пл}},$$

получаем следующее:

$$(8) \quad \frac{d \ln(1 - \chi_B)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}$$

Интегрируя (8) в нешироком интервале температур

$$(9) \quad \int_0^{\chi_B} d \ln(1 - \chi_B) = \int_{T_{кр}^0}^{\partial_{едг}} \frac{\Delta H_{i\ddot{z}}}{RT^2} dT,$$

получаем

$$(10) \quad \ln(1 - \chi_B) = -\frac{\Delta H_{nl}}{R} \left( \frac{T_{кр}^0 - T_{кр}}{T_{кр}^0 \cdot T_{кр}} \right)$$

Для разбавленных растворов можно принять ряд допущений:

(11)  $T_{кр} \cdot T_{кр}^0 \approx (T_{кр}^0)^2$  ← так как  $T_{кр}$  мало отличается от  $T_{кр}^0$ .

(12)  $\ln(1 - \chi_B) = -\chi_B$  ← разложение функции в ряд Тейлора при условии, что  $\chi_B \rightarrow 0$ .

$$(13) \quad \chi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \approx \frac{V_B}{V_A} \leftarrow \text{так как } V_A \gg V_B$$

$$(14) \quad B = \frac{V_B \cdot 1000}{V_A \cdot M_A} \leftarrow \text{определение моляльности.}$$

Подставляя (11), (12), (13), (14) в (10), получаем (15)

$$(15) \quad T_{кр}^0 - T_{кр} = \frac{R \cdot (T_{кр}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{nl} \cdot 1000} \cdot B = K \cdot B, \quad \text{где}$$

$$(16) \quad K = \frac{R \cdot (T_{кр}^0)^2 \cdot M_A}{\Delta H_{кр} \cdot 1000},$$

что и требовалось доказать.

## 6. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Пусть система представляет собой чистую жидкость (А) и раствор некоторого вещества В в А, разделенные полупроницаемой мембраной – перегородкой, через которую могут проходить молекулы растворителя А, но не могут частицы растворенного вещества В (рис. 6.1 а).

Химический потенциал компонента А в чистой жидкости больше, чем в растворе, поэтому молекулы А будут переходить через мембрану в раствор, где его химический потенциал меньше.

Осмоз

**Самопроизвольный переход воды (или любого растворителя) через полупроницаемую перегородку в раствор называется осмосом.**

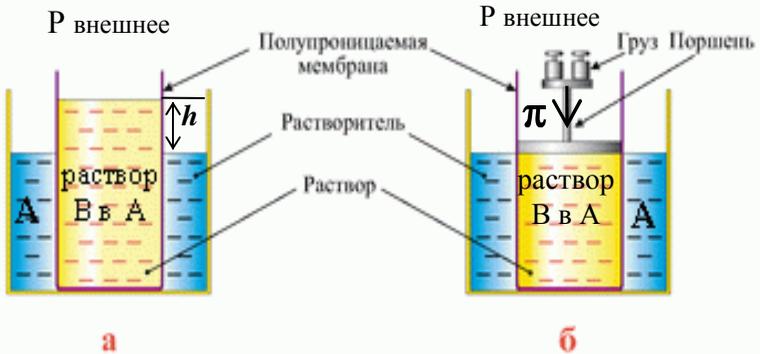


Рис. 6.1. Устройство, иллюстрирующее явление осмоса:  
 а) вследствие осмоса уровень раствора повышается по сравнению с растворителем на высоту  $h$ ;  
 б) дополнительное давление  $\pi$  препятствует осмосу: уровни жидкости во внутренней и внешней частях сосуда одинаковы

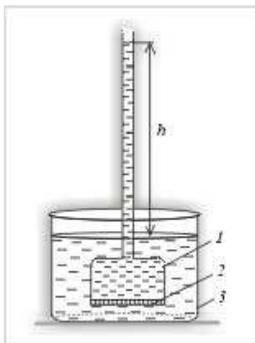
Вследствие осмоса уровень раствора повышается по сравнению с растворителем. При некоторой высоте столба жидкости ( $h$ ) осмос прекращается, поскольку гидростатическое давление столба жидкости препятствует повышению ее уровня; в системе устанавливается равновесие между раствором данной концентрации и чистым растворителем.

Осмотическое давление

**Дополнительное давление ( $\pi$ ), которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить поступление в него растворителя через полупроницаемую перегородку (рис. 6.1 б) является мерой осмотического давления раствора.**

Осмометрия

Для измерения осмотического давления растворов применяют **осмометры** (рис. 6.2). Эти приборы позволяют точно измерить  $\pi$  в несколько мм.рт.столба. Учитывая, что осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль/л растворенного вещества, составляет примерно 25 атм, ясно, насколько метод осмометрии удобен для изучения свойств разбавленных растворов.



- 1 – осмометр;
- 2 – полупроницаемая мембрана;
- 3 – стакан.

Рис. 6.2. Простейший осмометр

Для разбавленных растворов, подчиняющихся первому закону Рауля, осмотическое давление ( $\pi$ ) можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа:

Уравнение  
Вант-Гоффа

$$\pi = C \cdot R \cdot T \quad (6.1)$$

где  $\pi$  - осмотическое давление раствора, Па;  
 $C$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>;  
 $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – газовая постоянная;  
 $T$  – температура, К.

\* \* \*

Задание

Доказать, что величина  $\pi$  получится в килопаскалях (кПа), если в формулу (6.1) величину  $C$  подставить в моль/л.

\* \* \*

Уравнение (6.1) можно строго доказать\* методами термодинамики, рассматривая равновесие разбавленного раствора и чистого растворителя в особых условиях (наличие полупроницаемой перегородки).

Осмоз и осмотическое давление чрезвычайно важны в биологических системах, поскольку большинство биологических мембран (стенки кишечника, почек, оболочки клеток) полупроницаемы.

Постоянный осмос воды внутрь клеток создает там избыточное гидростатическое давление, обуславливающее прочность и упругость тканей (рис. 6.3). Эффективным осмотическим устройством является человеческая почка.

\* см., например Физическая химия: / Годнев И.Н, Краснов К.С., Воробьев Н.К и др; Под ред. К.С. Краснова.- М: Высш.шк, 1982 (стр 359).

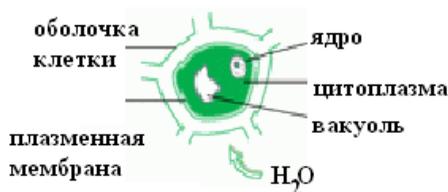


Рис. 6.3. Клетка растения. Осмос воды внутрь клетки.

\* \* \*

Задание

Объясните, почему бактерии, попадая на сахарные леденцы, погибают от высушивания.

\* \* \*

Осмотическое давление реальных растворов

Величина осмотического давления реального раствора ( $\pi$ ) больше величины ( $\pi_{ид}$ ), рассчитанной по уравнению (6.1) в предположении, что раствор является идеальным.

Осмотический коэффициент

Отношение

$$\frac{\pi}{\pi_{ид}} = g \quad (6.2)$$

называется **осмотическим коэффициентом**.

С увеличением концентрации раствора, т.е. по мере того, как реальный раствор все больше отличается от идеального, осмотический коэффициент ( $g$ ) растет. Осмотический коэффициент удобен тем, что вводя его как множитель в уравнение, описывающее некоторое свойство идеального раствора, тем самым учитывают отклонения реального раствора от законов идеальных разбавленных растворов. Так для повышения темпера-

туры кипения реального раствора справедливо следующее выражение:

$$\Delta T_{\text{кип}} = g \cdot \Delta T_{\text{кип.ид}} \quad (6.3)$$

Изотонические растворы

Растворы, осмотическое давление которых одинаково, называются **изотоническими**.

Осмотическое давление растворов электролитов

Коллигативные свойства ( $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{кр}}$ ,  $\pi$ ) разбавленных растворов электролитов отличаются от свойств растворов неэлектролитов такой же концентрации. Это неудивительно, поскольку благодаря диссоциации молекул **1 моль растворенного электролита поставляет в раствор в  $i$  раз больше частиц, чем 1 моль неэлектролита**. Для разбавленных растворов электролитов известные законы Рауля и Вант-Гоффа принимают вид:

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot K \cdot B \quad (6.4)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot B \quad (6.5)$$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T \quad (6.5)$$

Изотонический коэффициент

Величина  $i$  называется **изотоническим коэффициентом**, его величина определяется степенью диссоциации электролита ( $\alpha$ ) и числом ионов, на которые диссоциирует молекула ( $\nu$ ). Легко доказать, что

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (6.7)$$

Для сильного электролита  $\alpha = 1$ , следовательно  $i = \nu$ .

\* \* \*

Задание

Решить следующие задачи.

1. Осмотическое давление крови соответствует 0,155 М водного раствора NaCl (изотонические рас-

творы). Вычислите осмотическое давление крови при температуре  $36,6^{\circ}\text{C}$ .

(Ответ:  $\pi = 8,1 \cdot 10^5 \text{ Па} = 8 \text{ атм}$ )

\* \* \*

2. Осмотическое давление раствора, содержащего 0,10 г белка в 10 мл раствора воды, равно 10 мм.рт.ст. при  $25^{\circ}\text{C}$ . Определить молекулярную массу белка.

(Ответ:  $M \approx 2 \cdot 10^4$ )

\* \* \*

3. Одинаковым ли осмотическим давлением обладают растворы, содержащие в литре

а) 10 г мочевины ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

б) 10 г глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )

Являются ли эти растворы изотоническими?

\* \* \*

## 7. РАВНОВЕСИЯ: ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ПАР. ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ЛЕТУЧИХ СМЕСЕЙ. ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

Пусть жидкий раствор состоит из двух летучих компонентов и находится в равновесии со своим паром (рис. 7.1). В такой системе насыщенный пар содержит оба компонента, причем

**состав пара обычно отличается от состава жидкого раствора, из которого он получен.**

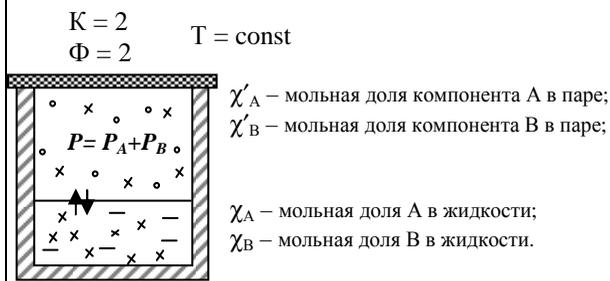


Рис. 7.1. Летучая смесь двух компонентов А и В, находящаяся в равновесии со своим паром при  $T = \text{const}$

При заданной температуре величину давления пара над летучей смесью ( $P = P_A + P_B$ ) и его состав ( $\chi'_A, \chi'_B$ ) для идеальных систем можно рассчитать по закону Рауля, для реальных измерить экспериментально.

Допустим, при постоянной температуре исследована некоторая система А – В и получены данные, представленные в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Мольная доля компонента А в жидкой фазе, $\chi_A\%$	0	1	2	...	99	100
Общее давление насыщенного пара при $T=\text{const}$ , $P=P_A + P_B$	$P_B^0$	$P_1$	$P_2$	...	$P_{99}$	$P_A^0$
Мольная доля компонента А в паре, $\chi'_A, \%$	0	$\chi'_1$	$\chi'_2$	...	$\chi'_{99}$	100

По этим данным в координатах «давление пара–состав фазы» можно построить два графика:

- 1) зависимость общего давления насыщенного пара от состава жидкого раствора:  $P = f(\chi_A)$

- (верхняя линия на рис. 7.2);  
 2) зависимость общего давления пара от состава парообразной фазы:  $P = f(\chi'_A)$  (нижняя линия на рис. 7.2).

Построенные таким способом изотермы называются **диаграммами состояния: давление пара – состав ( $T = const$ )**. Некоторые из них схематично изображены на рис. 7.2.

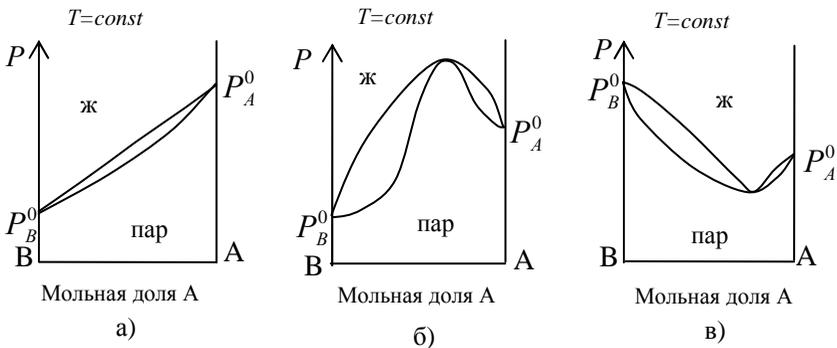


Рис. 7.2. Диаграммы состояния давление – состав ( $T = const$ )  
 а) идеальной системы; б) системы со значительными положительными отклонениями от закона Рауля; в) системы со значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля

Как известно, **жидкости кипят, если давление пара над ними становится равным внешнему давлению**. Отсюда следует, что чем выше давление пара над жидкостью, тем ниже ее температура кипения при данном внешнем давлении. При испарении летучей смеси ее состав меняется, поскольку более летучий компонент интенсивнее переходит в парообразную фазу, поэтому

летучие смеси кипят не при постоянной температуре, как чистые жидкости, а в некотором интервале температур.

При изучении равновесия жидкий раствор – пар часто применяют **диаграммы  $T_{\text{кип}}$ – состав ( $P=\text{const}$ )**, называемые **диаграммами кипения**. Чтобы уметь пользоваться диаграммой кипения, нужно четко представлять, что означает каждая линия и точка диаграммы.

Диаграммы кипения

На рис. 7.3, 7.4 изображены диаграммы кипения для некоторых бинарных систем, с неограниченной взаимной растворимостью.

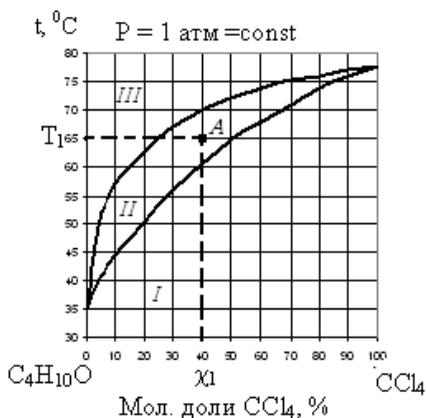


Рис. 7.3 Диаграмма кипения системы  $\text{CCl}_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  при постоянном давлении

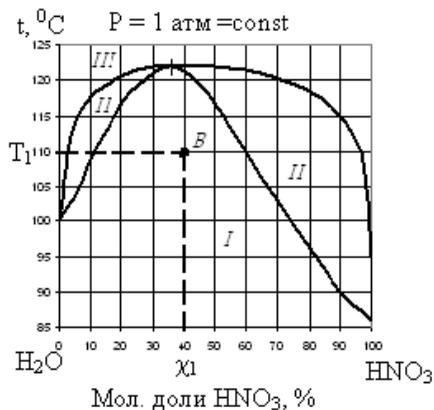


Рис. 7.4 Диаграмма кипения системы  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при постоянном давлении

Физический смысл нижней линии на диаграмме кипения	<p><b>Нижняя линия</b> на диаграммах кипения описывает <b>зависимость температуры начала кипения</b> (температуры, при которой появляется первый пузырек пара) <b>от состава жидкости</b>, выраженного в массовых или мольных долях одного из компонентов.</p>
Физический смысл верхней линии на диаграмме кипения	<p><b>Верхняя линия</b> получится, если построить <b>график зависимости температуры начала кипения от состава первого пузырька пара</b>. Можно доказать, что та же линия получается, если строить <b>график зависимости температуры конца кипения от состава исходной жидкой смеси</b>.</p>
Фигуративные точки	<p>Каждой смеси заданного состава (<math>\chi_1</math>), находящейся при заданной температуре <math>T_1</math>, соответствует на диаграмме определенная, так называемая, <b>«фигуративная» точка</b> (см. точку А на рис. 7.3 и точку В на рис. 7.4).</p> <p>Верхняя и нижняя линии делят диаграмму кипения на три области I, II, III (рис. 7.3 и 7.4):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>каждая точка области I</b> соответствует системам, состоящим из одной жидкой фазы (<math>\Phi=1</math>);</li> <li>• <b>каждая точка области II</b> описывает системы, состоящие из двух фаз: жидкого раствора и равновесного с ним пара (<math>\Phi=2</math>);</li> <li>• <b>каждая точка области III</b> соответствует системам, состоящим из одной газообразной фазы (<math>\Phi=1</math>).</li> </ul> <p>По диаграмме кипения можно определить фазовый состав системы в любых заданных условиях.</p>

Пример 1

Пусть система содержит 60% (мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40%(мол)  $\text{H}_2\text{O}$  и находится при температуре  $102^\circ\text{C}$ , такой системе соответствует на диаграмме  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$  фигуративная точка 1, лежащая в области I (ниже нижней кривой). Это означает, что система представляет собой некипящий жидкий раствор, т.е. система состоит из одной жидкой фазы (рис.7.5).

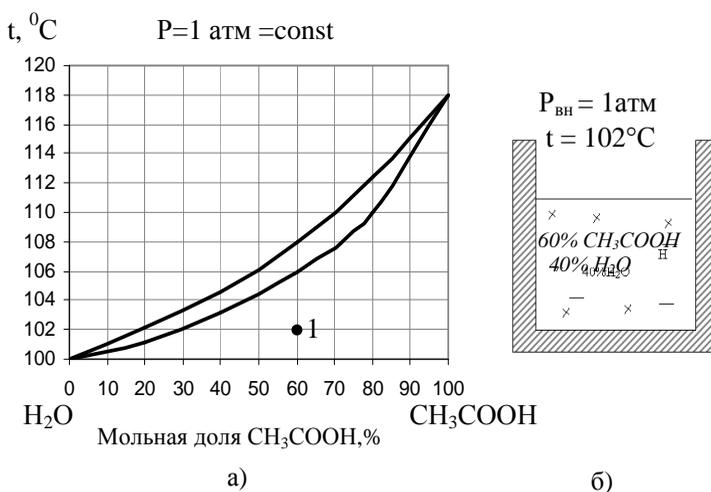


Рис. 7.5 а) Диаграмма кипения  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ; фигуративная точка 1, характеризующая раствор, лежит ниже нижней линии; б) жидкий раствор, находящийся при температуре ниже температуры начала кипения. Раствор не кипит, так как внешнее давление выше давления насыщенного пара.  $\Phi = 1$

Пример 2

Если заданный раствор нагреть до температуры начала кипения, равной  $106^\circ\text{C}$  (рис.7.6), появится первый пузырек пара, фигуративная точка, описывающая такую систему, лежит на нижней линии (фигуративная точка 2).

Система состоит из двух фаз, причем со-

став жидкой фазы фактически соответствует общему составу смеси: 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40%  $\text{H}_2\text{O}$ , поскольку лишь ничтожное количество вещества перешло в парообразную фазу, а состав пузырька пара отличается от состава жидкости: доля более летучего компонента ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в пузырьке пара будет больше, чем в жидкости. Состав первого пузырька пара можно точно определить по верхней кривой (точка  $a$ ), которая, как нам известно, является графиком функции, связывающей  $T_{\text{нач.кип}}$  и состав первого пузырька. Итак, первый пузырек пара в нашей системе имеет температуру 106 °C и содержит 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 50%  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7.6)

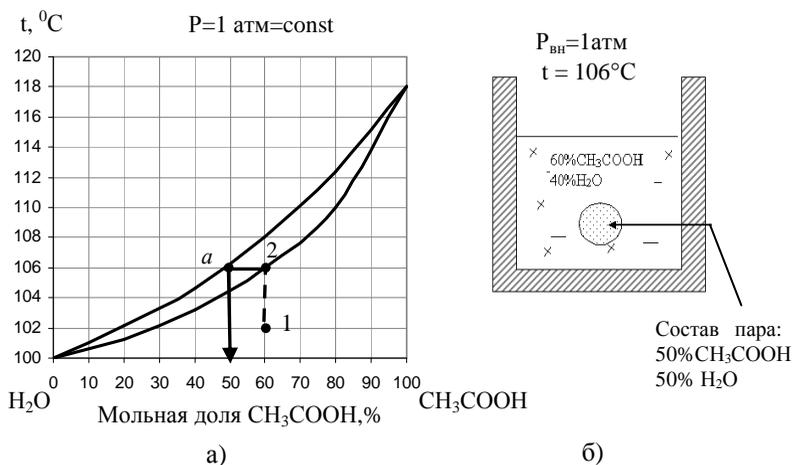


Рис. 7.6

- а) Диаграмма кипения  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; фигуративная точка 2, характеризующая систему, лежит на нижней линии.
- б) Жидкий раствор, находящийся при температуре начала кипения, состоит из жидкой фазы и первого пузырька пара. Давление пара внутри пузырька равно внешнему давлению. Состав пара и жидкости неодинок.  $\Phi = 2$

Пример 3

Пусть система, содержащая 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40%  $\text{H}_2\text{O}$ , находится при температуре 107 °С.

Такой системе соответствует на диаграмме кипения (рис. 7.7) фигуративная точка 3, лежащая в области II (см. рис. 7.3). Температура системы выше температуры начала кипения, но ниже температуры конца кипения жидкого раствора данного состава; ясно, что система должна состоять из двух равновесных фаз: «невскипевшей» жидкости и насыщенного пара, причем ни в жидкой фазе, ни в паре уже не содержится 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; пар будет обогащен более летучим компонентом – водой, а в той части системы, которая осталась в жидком состоянии увеличится доля менее летучей уксусной кислоты.

Состав равновесных фаз можно найти по правилу соединительной прямой, согласно которому

Правило  
соединительной  
прямой

**фигуративные точки, изображающие состав всей системы в целом и составы отдельных равновесных фаз, лежат на одной прямой, называемой «нодой».**

Так система, изображенная на диаграмме  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$  (рис.7.7) точкой 3, состоит из двух фаз: жидкой, состав которой соответствует точке «в<sub>1</sub>» (67%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 33%  $\text{H}_2\text{O}$ ), и паробразной, состав которой соответствует точке «а<sub>1</sub>» (54%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 46%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

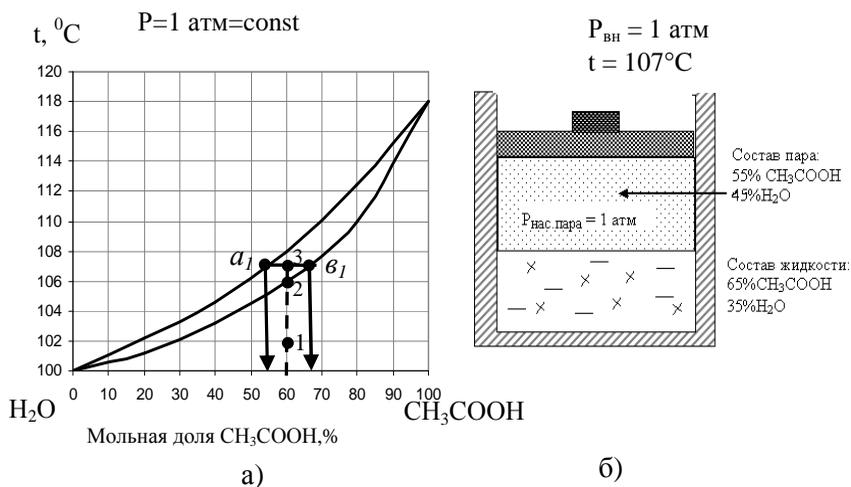


Рис. 7.7.

- а) Диаграмма кипения  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ; фигуративная точка 3, характеризующая систему, находится выше нижней, но ниже верхней кривой. б) Бинарный жидкий раствор, находящийся в равновесии со своим паром при  $P = 1 \text{ атм.}$  и  $t = 107^{\circ}\text{C}$ . Состав равновесного пара отличается от состава жидкости.  $\Phi = 2$

**Пример 4**

**Температура конца кипения** раствора, содержащего 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40%  $\text{H}_2\text{O}$ , составляет 108  $^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре вся исходная жидкая смесь, кроме последней капли, превращается в пар. Состав пара практически тот же, что и общий состав смеси, поскольку лишь незначительное количество вещества остается в жидкой фазе (см. рис.7.8). Такой системе соответствует на диаграмме кипения фигуративная точка, лежащая на верхней кривой (точка 4). Последняя капля жидкости по составу будет отличаться от пара: естественно предположить, что доля менее летучего компонента

*(CH<sub>3</sub>COOH) в жидкой фазе окажется больше, чем в газообразной.*

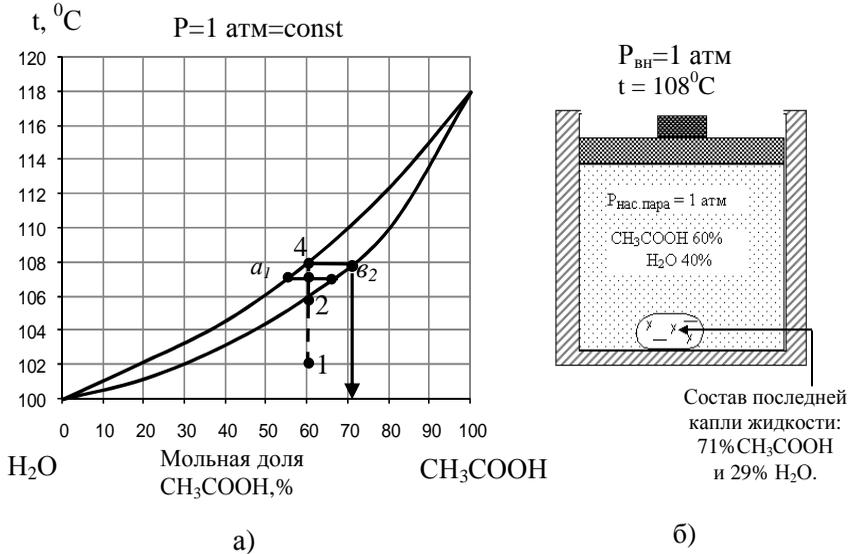


Рис. 7.8.

- а) Диаграмма кипения H<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>COOH; фигуративная точка 4, характеризует систему, находящуюся при температуре конца кипения
- б) Система, находящаяся при температуре конца кипения, состоит из пара и последней капли жидкости. Состав пара отличается от состава жидкости

*По диаграмме кипения (рис.7.8а) можно легко определить состав последней капли жидкости, для этого в соответствии с правилом соединительной прямой, нужно соединить фигуративную точку 4 горизонтальной прямой с нижней линией: точка «в<sub>2</sub>» соответствует составу последней капли жидкости; следовательно, последняя капля содержит 71% CH<sub>3</sub>COOH и 29% H<sub>2</sub>O; (доля CH<sub>3</sub>COOH, как и предполагалось,*

больше, чем в исходной смеси, где ее доля составляет 60%).

Пример 5

Фигуративная точка «5» соответствует системе, содержащей 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40%  $\text{H}_2\text{O}$  и находящейся при температуре  $113^\circ\text{C}$ , т.е. выше температуры конца кипения жидкости данного состава. В этом случае система состоит только из парообразной фазы, содержащей 60%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 40%  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7.9).

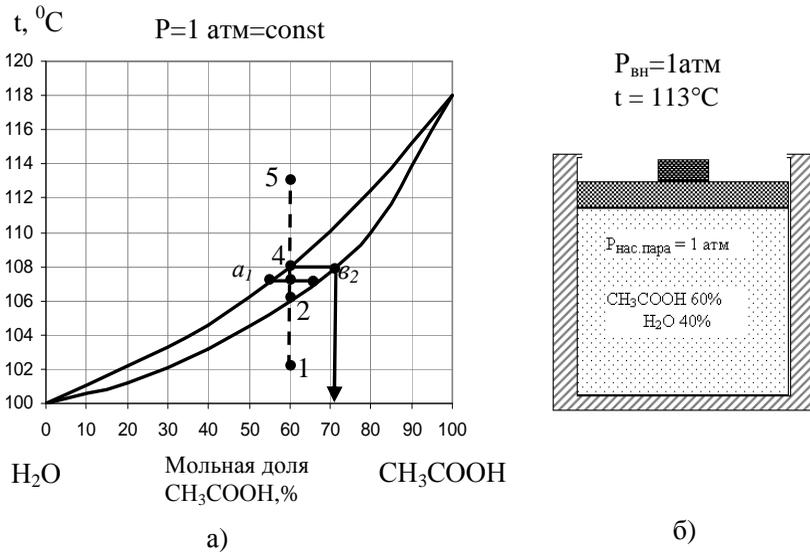


Рис. 7.9.

- а) Диаграмма кипения  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ; фигуративная точка 5, характеризующая систему, лежит выше верхней линии.  
 б) Система, находящаяся выше температуры конца кипения, состоит из одной газообразной фазы.  $\Phi = 1$

Для летучих смесей, находящихся в равновесии со своим паром, выполняются законы Ко-

новалова, справедливость которых подтверждена экспериментально и теоретически.

### Первый закон Коновалова

Пусть жидкая и парообразная фазы некоторой двухкомпонентной системы находятся в равновесии (рис.7.10)

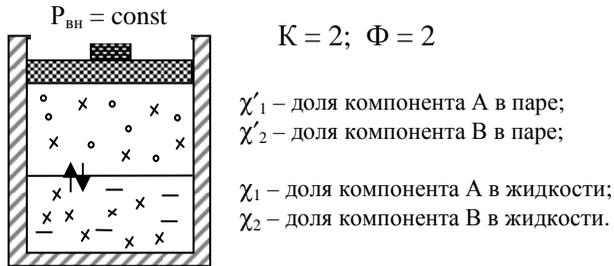


Рис. 7.10. Летучая смесь двух компонентов А и В, находящаяся в равновесии со своим насыщенным паром

Согласно **первому закону Коновалова:**

Первый  
закон  
Коновалова

**пар по сравнению с жидким раствором, находящимся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, прибавление которого к раствору понижает температуру кипения раствора при заданном постоянном давлении**

Например, согласно рис. 7.11, при  $P=1\text{атм}$  и  $t = 110^\circ\text{C}$  в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$  равновесие устанавливается, если

в жидкой фазе  $\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 80\%$ ,  $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 20\%$ ,

а в паре  $\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 70\%$ ,  $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 30\%$ ,

т.е. доля  $\text{H}_2\text{O}$  в паре больше, чем в жидкости (пар обогащен  $\text{H}_2\text{O}$ ). Это согласуется с первым законом Коновалова. Действительно из рис. 7.11 следует, если к жидкому раствору добавить некоторое количество воды, состав системы изменится, фигуративная точка, описывающая систему, сдвинется влево (точка  $\beta_1$ ), температура начала кипения понизится.

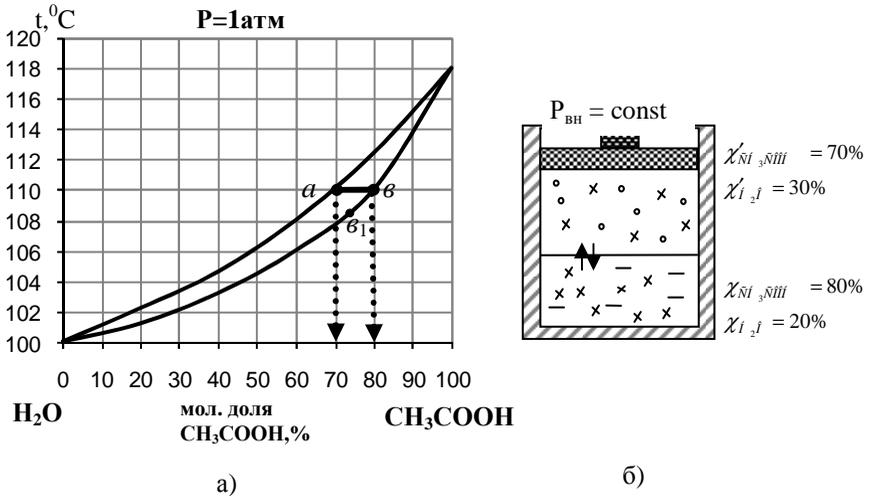


Рис.7.11.а) Диаграмма кипения системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ;  
 б) равновесная система, состоящая из двух компонентов:  $\text{H}_2\text{O}$   
 и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , находящаяся при  $110^\circ\text{C}$  и  $P = 1\text{атм}$

## Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова

Азеотроп

Для большинства бинарных смесей состав жидкости и равновесного пара различен. Однако некоторые вещества способны образовывать **растворы, при испарении которых получается пар того же состава, что и исходная жидкая смесь**. Такие смеси называются **азеотропными** (или **азеотропами**). Диаграммы кипения систем, компоненты которых способны образовывать азеотроп, имеют важную особенность: верхняя и нижняя линии на них соприкасаются в некоторой точке «С» (рис.7.12), соответствующей составу азеотропной смеси. Для таких систем выполняется **второй закон Коновалова:**

Второй  
закон  
Коновалова

**системам, для которых при равновесии состав жидкой и парообразной фаз одинаков (азеотропам), соответствуют точки максимума или минимума на кривых температура кипения – состав.**

Важное  
свойство  
азеотропа

Другими словами верхняя и нижняя линии на диаграмме кипения могут соприкасаться только в точках экстремума (максимума или минимума) (рис.7.12).

Состав азеотропных растворов при испарении не меняется, поэтому **при данном постоянном давлении температура кипения азеотропа, так же как у индивидуального химического вещества, остается неизменной**, а не повышается в процессе кипения, как у большинства растворов. Несмотря на то, что в этом случае свойства индивидуального химического соединения и азеотропа похожи, **азеотропная смесь не явля-**

**ется химическим соединением;** доказательством этого служит тот факт, что при изменении внешнего давления состав ее меняется.

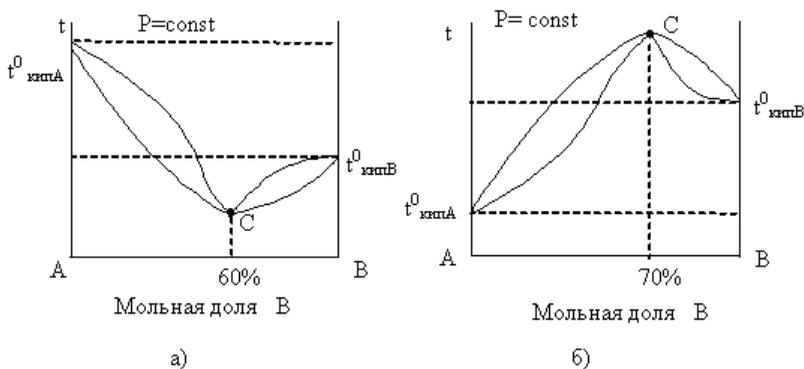


Рис.7.12. Диаграммы кипения систем, компоненты которых образуют азеотроп: а) верхняя и нижняя линия соприкасаются в точке минимума (точка «С»), смесь, содержащая 60% В и 40% А является азеотропом; б) линии соприкасаются в точке максимума (точка «С»), азеотропная смесь содержит 70% В и 30% А.

В соответствии с определением, приведенным ранее (см. главу 1), **азеотропные растворы следует считать однокомпонентными** системами. Число степеней свободы ( $C$ ), которыми обладает азеотропная смесь, находящаяся в равновесии со своим паром при постоянном давлении ( $P = const$ ), в соответствии с правилом фаз равно нулю:

$$C = K - \Phi + n = 1 - 2 + 1 = 0$$

Это означает, что двухфазная равновесная смесь азеотропного состава безвариантна ( $C = 0$ ): существует только один набор параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $\chi_A$ ), при которых она может существовать.

## 8. РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ

Простая перегонка

Различием в составах жидкости и пара, полученного при ее кипении, пользуются для разделения смесей с помощью перегонки. Различают **простую** и **фракционную** перегонку. При простой перегонке (рис. 8.1) смесь нагревают и отводят получающийся пар в холодильник, где он конденсируется.

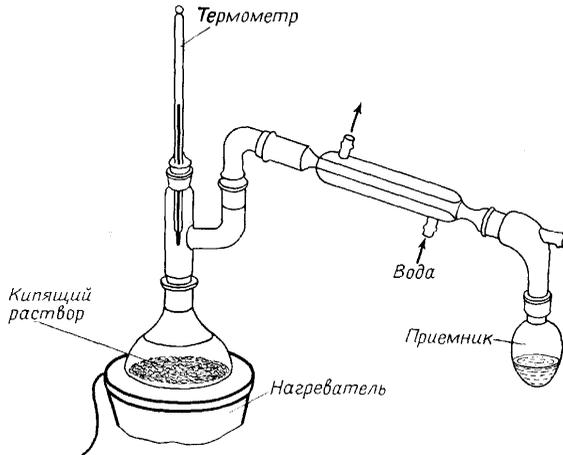


Рис. 8.1. Аппарат для простой перегонки

**Простую перегонку применяют, если один из компонентов смеси (растворенное вещество В) нелетуч или очень мало летуч по сравнению с другим компонентом (растворителем А). Тогда конденсат в колбе-приемнике будет представлять собой чистую жидкость А, практически не содержащую примесей.**

Разделить простой перегонкой смесь, со-

стоящую из двух летучих компонентов невозможно: конденсат, образующийся из пара, хотя и обогащен более летучим веществом, тем не менее будет содержать оба компонента смеси.

\* \* \*

Задание

Определить, в каких случаях можно применить простую перегонку:

- а) получение «пресной» воды из водного раствора хлорида натрия,
- б) для разделения смеси воды и азотной кислоты.

\* \* \*

Фракционная перегонка

Для разделения летучей смеси следует применять **фракционную перегонку**.

Метод фракционной перегонки заключается в последовательном проведении нескольких операций:

1. нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара определенного состава, обогащенного в соответствии с законом Коновалова компонентом, который в данных условиях более летуч;
  2. конденсация полученного пара, при этом доля более летучего компонента в конденсате окажется больше, чем в исходной смеси;
  3. испарение конденсата для получения новой порции пара, еще более обогащенного легколетучим компонентом;
- и т.д. пока конденсат не будет представлять собой практически чистый легколетучий компонент смеси.

На практике разделение смесей таким способом проводят в аппаратах, обеспечивающих непрерывность процессов: испарение-конденсация. В промышленности эти аппараты называют **ректификационными колоннами** (рис. 8.2), а процесс непрерывной фракционной перегонки – **ректификацией** смесей.

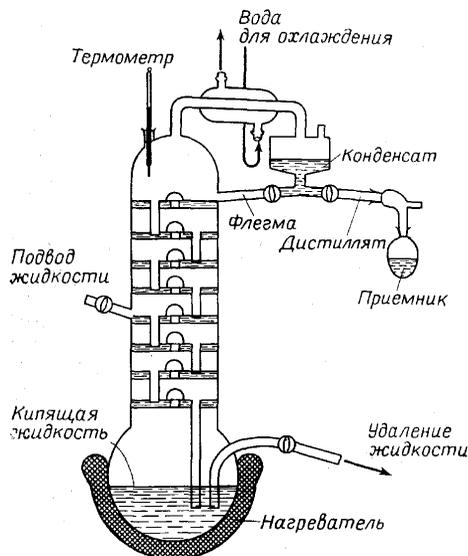


Рис. 8.2. Ректификационная колонна

На рис. 8.3 изображен лабораторный перегонный аппарат, в котором многократные процессы: испарения – конденсации обеспечивает **дефлегматор** – стеклянная трубка с «тарелочками».

Перегонка  
смесей,  
не  
образующих  
азеотропа

**Если компоненты летучей смеси не образуют азеотропа** (диаграмма типа «рыбки»), и дефлегматор имеет достаточное число тарелок, то перегонкой в таком аппарате **смесь удается разделить на исходные чистые компоненты**: конденсат будет содержать практически чистый более летучий компонент, а жидкость в перегонной колбе окажется практически чистым менее летучим компонентом.

*Например, смесь бензола и толуола любого состава в аппарате с дефлегматором разделяется на бензол (конденсат) и толуол (остаток в*

перегонной колбе). Это возможно поскольку бензол и толуол при  $P = 1$  атм не образуют азеотропной смеси.

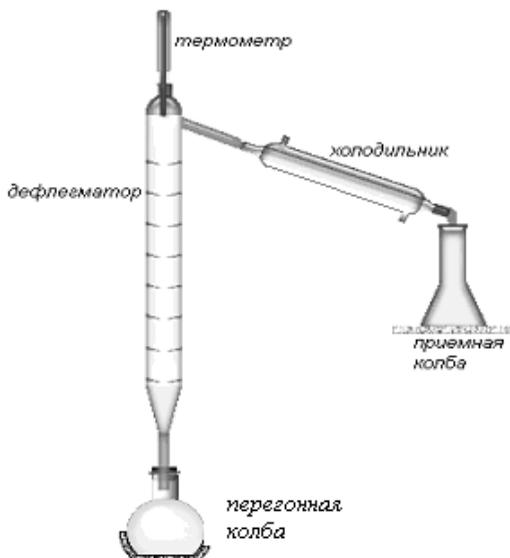


Рис.8.3 Лабораторный перегонный аппарат с дефлегматором

Перегонка смесей, образующих азеотроп

**Смесь, компоненты которой способны образовать азеотроп** (диаграмма типа «птички»), **нельзя разделить в перегонном аппарате на два исходных компонента (А и В)**. В результате фракционной перегонки таких смесей получается азеотроп и один из чистых компонентов – тот, содержание которого в исходной смеси больше, чем в азеотропной.

Предвидеть, какие продукты могут получиться в результате фракционной перегонки смеси определенного состава, позволяет анализ диаграммы кипения данной системы.

Подробнее процесс разделения смеси в аппарате с дефлегматором рассмотрен на следующих примерах.

Пример 1

На рис. 8.4 изображена диаграмма кипения системы  $A - B$ , компоненты которой не образуют азеотропа. В таком случае смесь  $A$  и  $B$  любого состава в аппарате с дефлегматором можно разделить на вещество  $A$  (конденсат) и  $B$  (остаток в перегонной колбе).

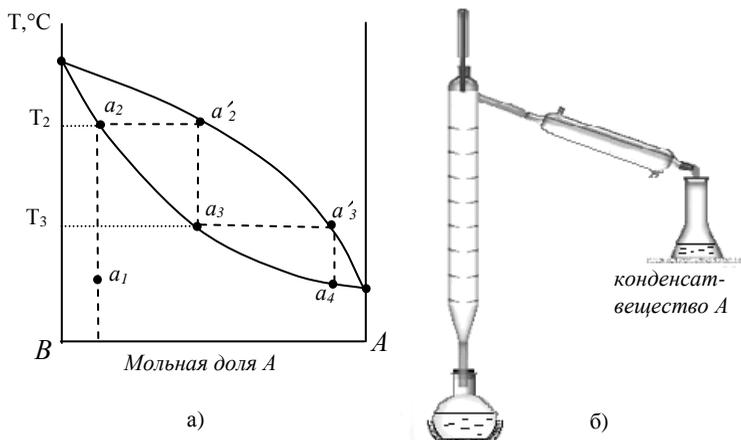


Рис. 8.4. а) Диаграмма кипения системы с более летучим компонентом  $A$ . б) При фракционной перегонке смеси первоначального состава  $a_1$  получается конденсат – чистый компонент  $A$

Действительно, пусть в перегонную колбу поместили жидкую смесь состава  $a_1$ . Когда температура достигнет  $T_2$ , жидкость закипит. Первые порции пара, равновесные с жидкостью состава  $a_2$ , согласно правила соединительной прямой имеют состав  $a'_2$ . Как и следует из закона Коновалова пар обогащен более летучим

компонентом  $A$  (веществом с более низкой температурой кипения). Пар состава  $a'_2$  конденсируется при соприкосновении с холодной первой тарелкой дефлегматора и превращается в капельки жидкости, состав которой обозначен на рис. 8.4 точкой  $a_3$ . Согласно диаграмме кипения (рис. 8.4) эта жидкость (состава  $a_3$ ) закипит при  $T_3$ , образуя пар состава  $a'_3$ , который еще более богат летучим компонентом  $A$ . Пар конденсируется на второй тарелочке в капли состава  $a_4$ . Циклы испарения – конденсации повторяются на каждой тарелочке, в результате на последней их них кипит чистая жидкость  $A$ , и термометр показывает температуру кипения вещества  $A$ . Пары вещества  $A$ , получившиеся на последней тарелке, конденсируются в холодильнике и попадают в приемную колбу. В перегонной колбе остается вещество  $B$ .

Пример 2

На рис. 8.5 изображена диаграмма кипения системы с азеотропом. Рассмотрим перегонку смеси первоначального состава  $a_1$ . Началу кипения смеси отвечает фигуративная точка  $a_2$ , ей соответствует состав пара  $a'_2$ . Этот пар конденсируется на первой тарелочке, образуя жидкость такого же состава (точка  $a_3$ ). Равновесный с этой жидкостью пар состава  $a'_3$  конденсируется на второй тарелке (точка  $a_4$ ). В результате многократного повторения таких процессов состав конденсата все более приближается к составу азеотропа, но не переходит за него, так что на верхней тарелке кипит смесь азеотропного состава; термометр покажет температуру кипения азеотропа; в приемную колбу собирается конденсат, представляющий собой смесь  $A$  и  $B$  азеотропного состава. В пере-

гонной колбе остается жидкость *A*.

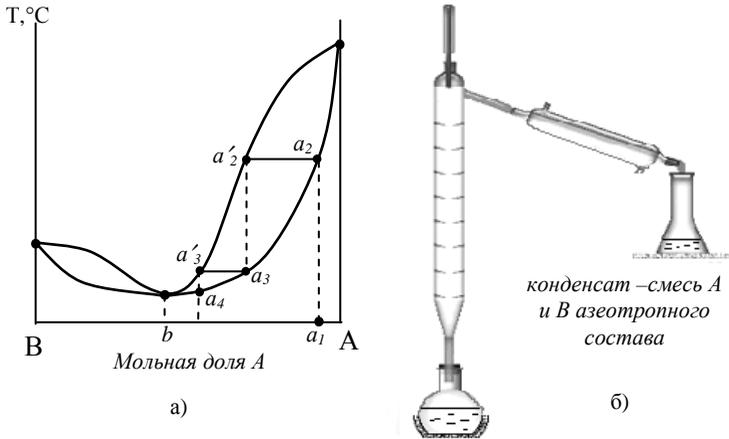


Рис.8.5 а) Диаграмма кипения системы с низкокипящим азеотропом. Когда жидкость состава  $a_1$  подвергается фракционной перегонке, состав пара сдвигается к  $b$  и потом остается неизменным.

б) Смесь в перегонном аппарате разделяется на азеотроп (конденсат) и вещество *A* в остатке

Число  
теоретических  
тарелок

Эффективность процесса перегонки выражается **числом теоретических тарелочек**, т.е. числом циклов испарения – конденсации, необходимых для получения конденсата заданного состава из исходной смеси. Так, чтобы разделить смесь состава  $a$  (рис. 8.6 а) и достичь степени разделения, показанной на рис. 8.6 а пунктиром, перегонный аппарат должен соответствовать трем теоретическим тарелкам. Чтобы получить ту же степень разделения в системе, компоненты которой имеют более близкие значения давления пара (рис. 8.6 б), аппарат должен соответствовать пяти теоретическим тарелкам.

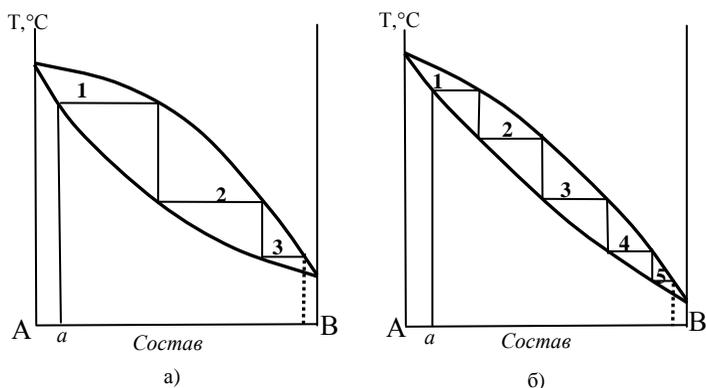


Рис. 8.6. Определение числа теоретических тарелок, необходимых для достижения заданной степени разделения компонентов.

Задание

Найти в справочной литературе соответствующие диаграммы кипения и убедиться, что:

- раствор  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  любого состава в аппарате с дефлегматором можно разделить на диэтиловый эфир (конденсат) и четыреххлористый углерод (остаток в перегонной колбе);
- раствор, содержащий 10 % (мол)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 90 % (мол)  $\text{CCl}_4$  разделяется перегонкой на азеотроп и чистый  $\text{CCl}_4$ ;
- раствор, в котором 7 % (мол)  $\text{CCl}_4$  и 93 % (мол)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  разделяется на азеотроп и чистый этиловый спирт.

## 9. РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ ↔ ЖИДКОСТЬ. ДИАГРАММЫ РАСЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

Растворимость жидкостей в жидкостях определяется их природой. Существуют бинарные системы как с неограниченной взаимной растворимостью так и с практически полной нерастворимостью компонентов.

### Системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей наблюдается в системах со значительными отклонениями от идеальности. Равновесная смесь А и В в этом случае состоит из двух жидких фаз: насыщенного раствора А в растворителе В (фаза I) и насыщенного раствора В в А (фаза II) (рис. 9.1).

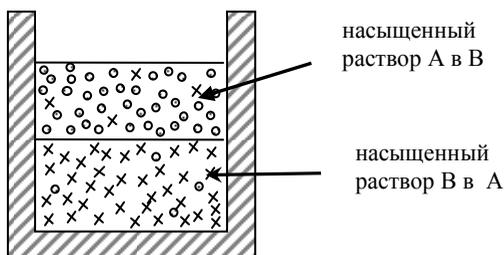


Рис. 9.1. Бинарная система, состоящая из двух жидких фаз

Согласно второму закону термодинамики, химические потенциалы компонентов в равновесных фазах одинаковы:  $\mu_A^I = \mu_A^{II}$  и  $\mu_B^I = \mu_B^{II}$ . Этому условию соответствует определенный при данных  $P$  и  $T$  состав каждой из равновесных фаз.

Важная особенность расслаивающихся систем

**С изменением состава всей системы при данной температуре составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, изменяется только их количественное соотношение.**

Зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном внешнем давлении представляют на **диаграммах состояния в координатах температура – состав** (рис.9.2).

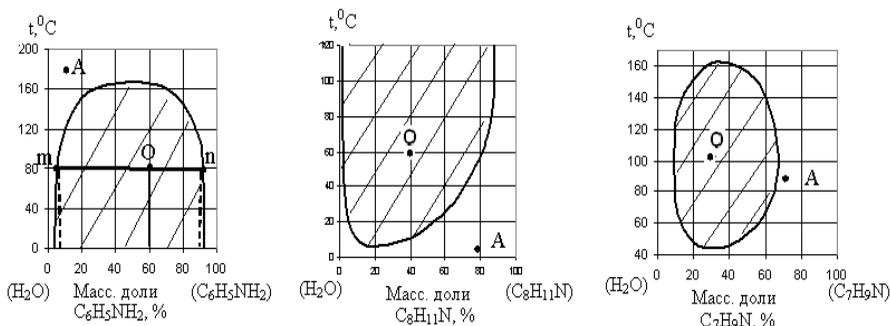


Рис. 9.2 а) Диаграмма состояния системы *вода – анилин* (с верхней критической температурой расслаивания);  
 б) диаграмма состояния системы *вода – 2,4,6 триметилпиридин* (с нижней критической температурой расслаивания);  
 в) диаграмма состояния системы *вода – 2,6 диметилпиридин* (с верхней и нижней критическими температурами расслаивания)

**На диаграммах, представленных на рис.9.2,**

точки, лежащие на кривой, показывают состав жидких фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре.

**Кривая делит диаграмму состояния на две области:**

- фигуративные точки в незаштрихованной области (например, т.А), соответствуют такому состоянию системы, при котором она состоит из одной жидкой фазы (не расслаивается);
- фигуративные точки в заштрихованной области (например т.О) соответствуют состоянию, при котором система разделяется на две равновесные жидкие фазы, составы которых можно найти по правилу соединительной прямой.

\* \* \*

*Пример 1*

*Так, система, содержащая 60%  $C_6H_5NH_2$  и 40%  $H_2O$  (рис. 9.2 а) при температуре 80 °С (фигуративная точка О) расслаивается на две жидкие фазы: состав первой фазы соответствует точке «т» (6%  $C_6H_5NH_2$  и 94%  $H_2O$ ), состав второй фазы точке «п» (90%  $C_6H_5NH_2$  и 10%  $H_2O$ ).*

\* \* \*

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем позволяют установить не только число равновесных фаз и их состав, но и массу каждой фазы, если известна масса всей системы, ее общий состав и температура, при которой она находится. Для этого пользуются **правилом рычага**.

Правило  
рычага

Пусть система  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  характеризуется фигуративной точкой «О» (рис. 9.2 а): система состоит из двух жидких фаз, масса одной фазы  $g_1$ , другой  $g_2$ . Тогда справедливо соотношение

$$g_1 \cdot \overline{om} = g_2 \cdot \overline{on} \quad (9.1)$$

где  $\overline{om}$  – длина отрезка от фигуративной точки «о» до точки «m», соответствующей составу фазы I ;

$\overline{on}$  – длина отрезка от фигуративной точки «о» до точки «n», соответствующей составу фазы II.

Замечание

Если состав системы на диаграмме состояния выражен не в массовых долях, как на рис.9.2, а в мольных, то в выражении (9.1)  $g_1$  и  $g_2$  – количество вещества фазы, моль.

**Диаграммы кипения систем с ограниченной растворимостью** имеют вид, представленный на рис. 9.3 и 9.5.

На рис.9.3 в изображена диаграмма кипения системы, ограниченно растворимые друг в друге компоненты которой способны образовывать гетероазеотропную смесь.

Гетеро-  
азеотроп

**Гетероазеотропом называется двухфазная жидкая система, общий состав которой совпадает с составом пара, равновесного с обеими жидкими фазами.**

Состав гетероазеотропа на диаграмме кипения (рис. 9.3 в) соответствует точке «О».

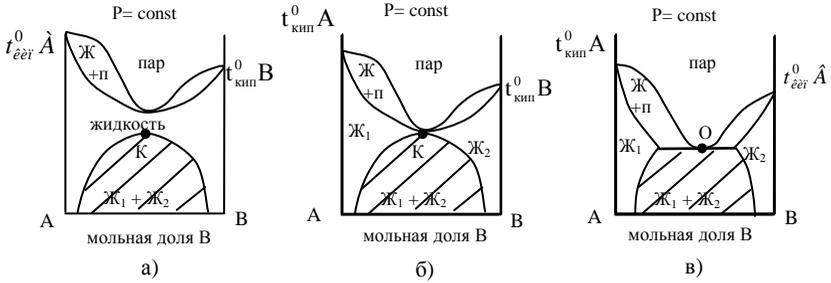


Рис. 9.3. Диаграммы кипения систем, компоненты которых ограничено растворимы друг в друге  
 а) критическая точка расщавления (К) ниже температур начала кипения;  
 б) критическая точка расщавления (К) и температура начала кипения совпадает;  
 в) критическая точка расщавления выше температур кипения при данном внешнем давлении, компоненты системы образуют гетероазеотроп

Пример 2 | Рассмотрим диаграмму кипения системы А – В, изображенную на рис. 9.4.

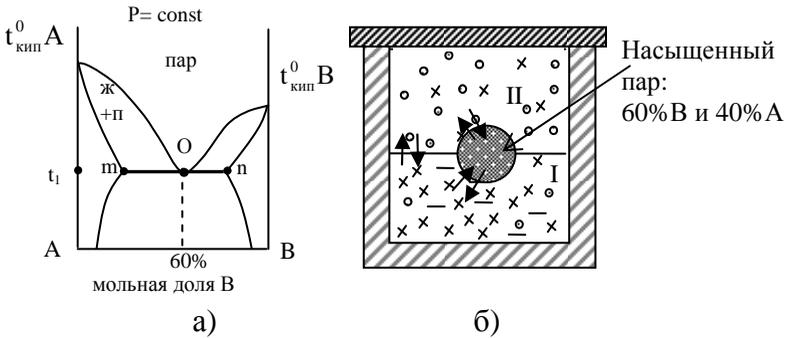


Рис. 9.4. а) Диаграмма кипения системы А – В;  
 б) Гетероазеотропная смесь, находящаяся в равновесии с насыщенным паром

Гетероазеотропная смесь содержит 60% В и 40% А. При температуре  $t_1$  смесь состоит из двух жидких фаз I и II:

I фаза – насыщенный раствор В в А, состав которого соответствует точке «m» (~ 25% В и 75% А);

II фаза – насыщенный раствор А в В, его состав соответствует точке «n» (~ 80% В и 20% А).

Пузырек пара, равновесного с обоими растворами, содержит 60% В и 40% А.

\*\*\*

Если компоненты системы не образуют азеотропных и гетероазеотропных смесей, диаграммы кипения имеют вид, изображенный на рис. 9.5.

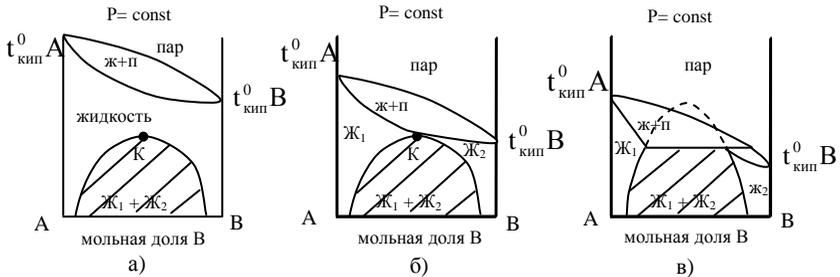


Рис. 9.5 Диаграммы кипения систем, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге и не образуют азеотропов и гетероазеотропов.

- критическая точка расщепления (К) ниже температуры начала кипения смеси при данном внешнем давлении;
- критическая точка расщепления (К) и температура начала кипения совпадают;
- критическая точка расщепления выше температур кипения при данном внешнем давлении

Перегонка смесей с ограниченной растворимостью компонентов

Смесь с ограниченной взаимной растворимостью компонентов можно разделить перегонкой:

- **на исходные чистые компоненты А и В**, если диаграмма кипения системы имеет вид, изображенный на рис.9.5;
- **на гетероазеотроп и один из чистых компонентов**, если диаграмма кипения системы имеет вид, изображенный на рис. 9.3.

## 10. РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛЫ $\rightleftharpoons$ ЖИДКОСТЬ. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

При охлаждении жидкой двухкомпонентной системы до определенной температуры, называемой **температурой начала кристаллизации** ( $T_{нач.кр}$ ), в системе появляется новая фаза – кристаллическая. В отличие от чистых индивидуальных веществ большинство бинарных смесей (растворов или расплавов) кристаллизуется не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур. По мере затвердевания температура равновесной смеси жидкости и кристаллов понижается\*; и достигает температуры, при которой исчезает последняя капля жидкости, называемой **температурой конца кристаллизации** ( $T_{конц.кр}$ ).

По окончании процесса затвердевания бинарные системы могут выглядеть по-разному.

1. В простейшем случае при кристаллизации

\* исключением являются эвтектические смеси, и смеси, состав которых соответствует составу химических соединений компонентов.

расплава (или раствора) образуются только чистые кристаллы каждого из компонентов: кристаллическая решетка А не содержит «чужих» атомов В и, наоборот, в решетке В нет атомов А (рис.10.1).

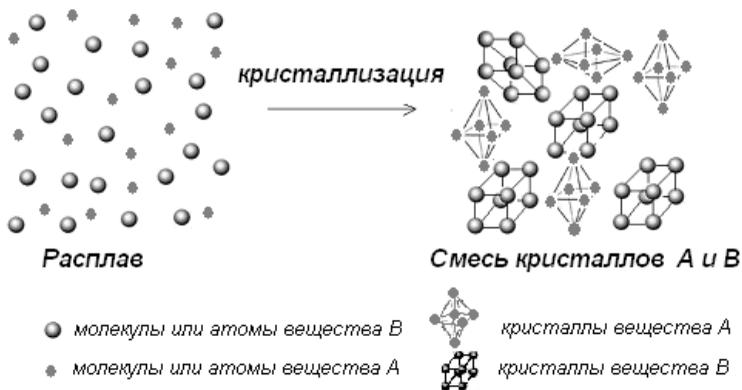


Рис. 10.1. Компоненты А и В не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений. После кристаллизации система состоит из двух твердых фаз: кристаллов А и кристаллов В

2. В других случаях выделяющаяся из расплава твердая фаза представляет собой кристаллы, образованные из атомов (или ионов) обоих компонентов (рис.10.2).

В таком случае говорят, что **компоненты системы образуют твердые растворы**. Твердые растворы бывают двух типов: «чужие» атомы либо замещают «свои» в кристаллической решетке одного из компонентов (**твердые растворы замещения**), либо размещаются в пустотах решетки (**твердые растворы внедрения**).

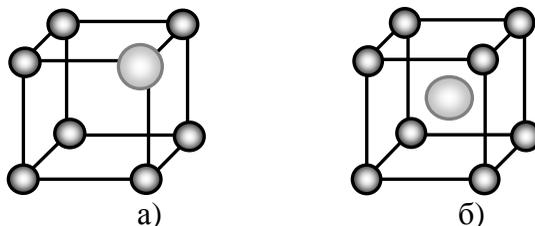


Рис. 10.2 Твердые растворы замещения (а), внедрения (б)

Твердые  
растворы  
замещения

При образовании твердых растворов замещения может наблюдаться **неограниченная растворимость одного компонента в другом**. В таких случаях при любом соотношении компоненты образуют общую кристаллическую решетку, и система состоит из одной твердой фазы ( $\Phi = 1$ ).

Твердые  
растворы  
внедрения

При образовании твердых растворов внедрения обычно имеет место **ограниченная растворимость компонентов** друг в друге. Действительно, по мере накопления внедряемых «чужих» атомов устойчивость решетки растворителя уменьшается, поэтому концентрация чужих атомов не может быть выше некоторого предела. Фазовый состав системы с ограниченной растворимостью после кристаллизации зависит от состава системы: это может быть одна фаза – твердый раствор на основе решетки одного из компонентов или две фазы: твердый раствор компонента А в В и В в А.

3. В некоторых случаях компоненты бинарных систем могут образовывать **химические соединения** (кристаллогидраты; двойные соли; интерметаллические соединения и т.п.). В отличие от твердых растворов кристаллы

химических соединений имеют определенный состав, которому соответствует некоторая химическая формула; по своим свойствам ( $t_{\text{пл}}$ , тип решетки и т.п.) они могут быть непохожи на исходные компоненты. Иногда эти соединения настолько устойчивы, что плавятся без разложения (**конгруэнтное плавление**), иногда химические соединения разлагаются, не достигнув собственной температуры плавления (**плавятся инконгруэнтно**).

\* \* \*

*Пример*

*При исследовании бинарной системы K – Na, было установлено существование химического соединения  $\text{Na}_2\text{K}$ , устойчивого до температуры  $+7^\circ\text{C}$ .*

\* \* \*

При описании фазовых равновесий в конденсированных бинарных системах широко применяются **диаграммы плавкости**, выражающие зависимость температур фазовых переходов смесей от их состава. Рассмотрим диаграммы плавкости нескольких типов.

**Диаграммы плавкости систем,**  
компоненты которых не образуют  
ни твердых растворов, ни химических  
соединений и неограниченно растворимы  
в жидком состоянии

Примером может служить система Sb – Pb (рис.10.3).

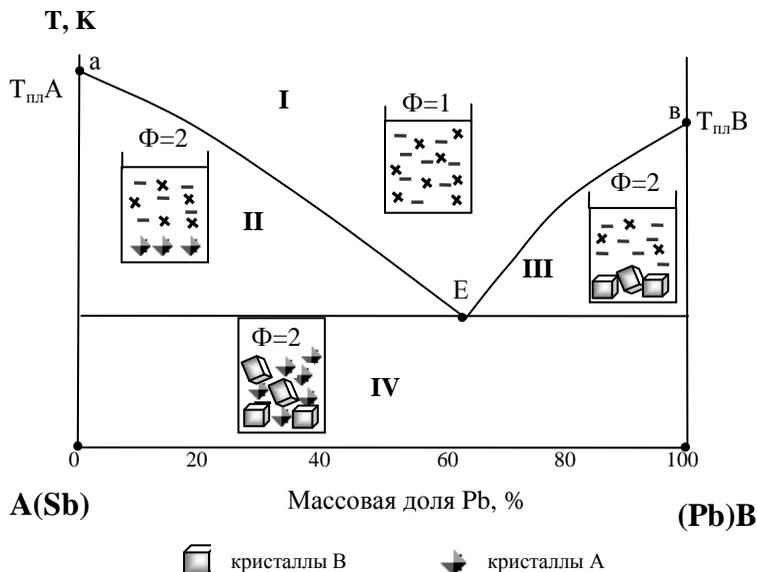


Рис. 10.3 Диаграмма плавкости системы Sb – Pb

На диаграммах плавкости:

- верхняя линия (aЕв на рис.10.3) характеризует зависимость температуры начала кристаллизации жидкой смеси от ее состава;
- нижняя линия – зависимость температуры конца кристаллизации смеси от состава;
- точка «а» соответствует температуре плавления (кристаллизации) чистого компонента А (Sb);
- точка «в» соответствует температуре плавления (кристаллизации) чистого компонента В (Pb).

Линии делят диаграмму на несколько областей:

- каждая точка области I соответствует условиям (температуре и составу системы),

при которых система находится в виде одной жидкой фазы ( $\Phi = 1$ ).

- каждая точка области II соответствует условиям, при которых система состоит из двух фаз: жидкого расплава (или раствора) и кристаллов вещества А.
- каждая точка области III соответствует условиям, при которых система состоит из двух фаз: жидкой (насыщенной относительно В расплава или раствора) и кристаллов вещества В.
- каждая точка области IV соответствует условиям, при которых система состоит из двух твердых фаз: кристаллов А и кристаллов В.

Определение

Раствор (расплав) двух компонентов А и В, который находится в равновесии с кристаллами вещества А, называется **раствором насыщенным относительно А**. Содержание вещества А в насыщенном растворе называется **растворимостью А**.

Согласно этим определениям точки, лежащие на линии аЕ (рис.10.3), показывают растворимость А в жидком В при различных температурах; точки, лежащие на линии вЕ характеризуют растворимость В в жидкости А.

Эвтектические смеси

**Раствор (расплав) двух компонентов А и В, который может находиться в равновесии с кристаллами обоих компонентов, называется эвтектическим или жидкой эвтектикой (рис.10.4).**

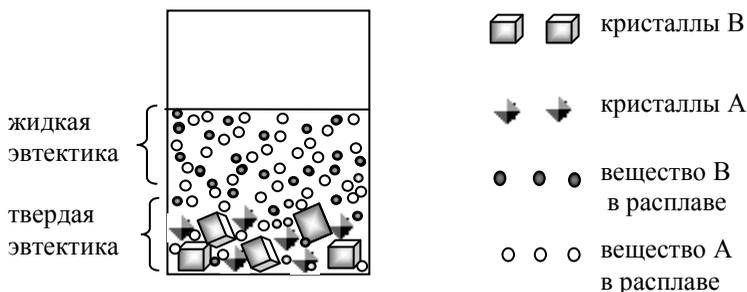


Рис. 10.4 Жидкая эвтектическая смесь в равновесии с кристаллами А и В

При кристаллизации жидкой эвтектической смеси одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов, причем соотношение между количествами выделяющихся кристаллов таково, что состав расплава остается неизменным. Поэтому процесс кристаллизации эвтектической жидкой смеси протекает при постоянной температуре, подобно кристаллизации расплава индивидуального вещества.

Эвтектиче-  
ская  
температура

**Температура кристаллизации жидкой эвтектики называется эвтектической температурой (или эвтектической точкой).**

На диаграммах плавкости, описываемого типа, эвтектическим смесям, находящимся при температуре кристаллизации, соответствуют точки соприкосновения верхней и нижней кривых.

Пример

\* \* \*

Так на диаграмме плавкости  $Sb - Pb$  (рис.10.3) точка «Е» соответствует температуре кристаллизации жидкой эвтектической смеси, которая, как видно из диаграммы, состоит из  $\sim 62\%$ (масс\*)  $Pb$  и  $\sim 38\%$ (масс) $Sb$ .

\* \* \*

При наблюдении затвердевания бинарных систем под микроскопом можно видеть, что при кристаллизации расплава эвтектического состава образуется твердая двухфазная система, представляющая собой тонкую смесь мелких кристалликов двух типов.

При кристаллизации системы произвольного состава наблюдаются крупные кристаллы одного из компонентов, выделившиеся до затвердевания эвтектики, вкрапленные в тонкую смесь кристаллов, образовавшихся из жидкой эвтектики.

**Твердые эвтектические смеси плавятся при постоянной температуре, которая может оказаться заметно ниже, чем  $T_{пл}$  чистых компонентов.**

Охлади-  
тель-  
ные  
смеси

Это свойство эвтектических смесей определяет их практическое применение. Так водные растворы солей эвтектического состава используют для приготовления охлаждающих смесей. Смеси эти удобны тем, что они самопроизвольно поддерживают на постоянном уровне температуры, соответствующие их эвтектической точке, пока в системе остается нерастаявший лед и нерастворившаяся соль.

\* массовая доля.

**Диаграммы плавкости систем, компоненты которых неограниченно растворимы в жидком состоянии, не образуют твердых растворов, но образуют прочные химические соединения**

Примером является система Mg – Pb (рис.10.5). Магний и свинец образуют прочное интерметаллическое соединение  $PbMg_2$ , которое содержит 81,2% (масс) Pb и 18,8% (масс) Mg.

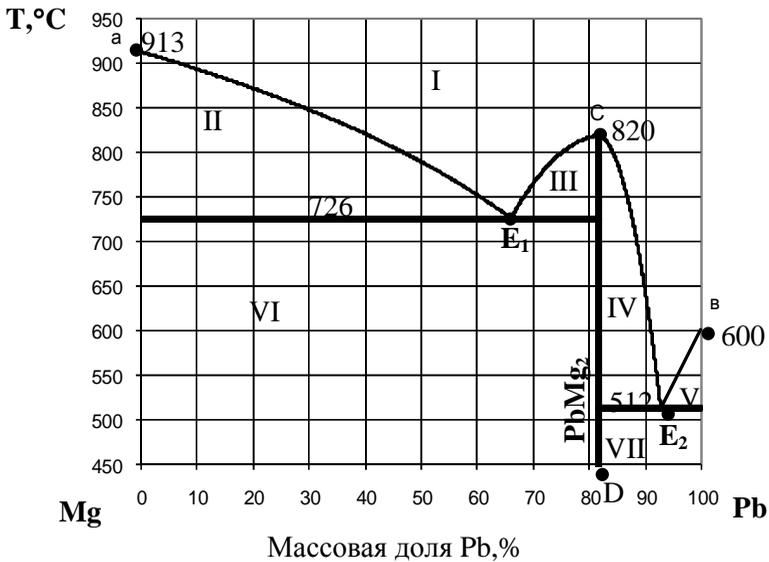


Рис. 10.5. Диаграмма плавкости системы Mg –Pb

**На диаграмме плавкости системы Mg – Pb, изображенной на рис.10.5:**

- точка «D» соответствует составу химического соединения  $PbMg_2$ ;

Обратите  
внимание

- точка «С» характеризует температуру плавления соединения  $PbMg_2$ .

**Таким образом, если на диаграмме плавкости некоторой системы есть вертикальные линии (подобные CD на рис.10.5), это означает, что компоненты системы образуют химические соединения (одно или несколько).**

Диаграмму плавкости системы  $Mg - Pb$  можно рассматривать как сочетание двух диаграмм состояния: диаграммы системы  $Mg - PbMg_2$  и диаграммы системы  $PbMg_2 - Pb$ .

Компоненты этих систем не образуют твердых растворов: ни кристаллы  $Mg$ , ни кристаллы  $PbMg_2$ , ни кристаллы  $Pb$  не будут содержать «чужих» атомов.

Свинец и магний образуют две эвтектические смеси. Состав первой соответствует точке « $E_1$ », после кристаллизации она будет представлять собой тонкую смесь кристаллов  $Mg$  и кристаллов  $PbMg_2$ . Вторая эвтектика имеет состав, соответствующий точке « $E_2$ », после кристаллизации — это смесь кристаллов  $PbMg_2$  и кристаллов  $Pb$ .

\* \* \*

Задание

Линии делят диаграмму  $Pb - Mg$  на несколько областей. Определите фазовый состав, если фигуративная точка, характеризующая систему, лежит в областях I, II, III, IV, V, VI и VII.

\* \* \*

**Диаграммы состояния систем,  
компоненты которых не образуют  
химических соединений, неограниченно  
растворимы в жидком состоянии  
и ограниченно растворимы друг в друге  
в твердом состоянии**

В таких системах из расплавов

кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы; причем, когда расплав полностью затвердеет, в системе окажутся кристаллы двух типов: **твердые растворы компонента А в В** (кристаллическая решетка вещества В содержит некоторое количество «чужих» атомов А) и **твердые растворы В в А** (кристаллическая решетка А содержит некоторое количество «чужих» атомов В), в таком случае, система будет гетерогенной, двухфазной.

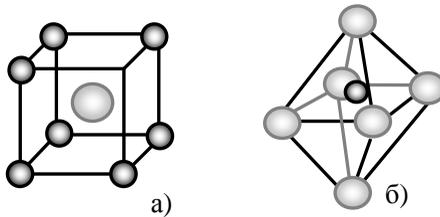


Рис. 10.6. Твердые растворы:  
 а) на основе решетки вещества В,  
 б) на основе решетки вещества А.

Примером является система  $\text{Vi} - \text{Pb}$ .

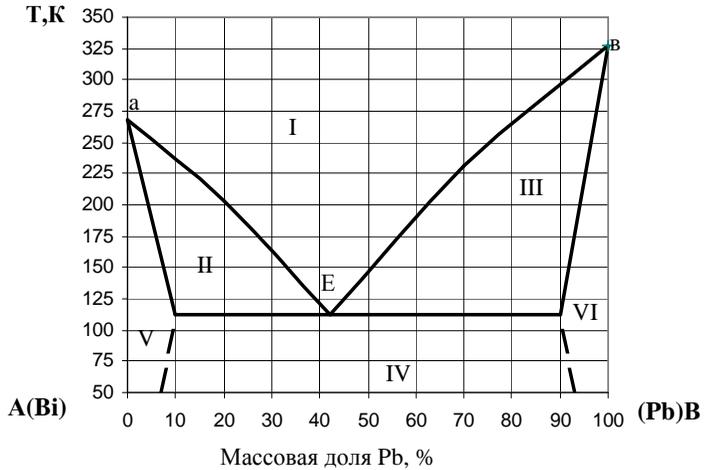


Рис. 10.7. Диаграмма плавкости системы Bi – Pb

**На диаграмме плавкости системы Bi – Pb,** изображенной на рис. 10.7:

- точки области I соответствуют условиям, при которых система находится в жидком состоянии ( $\Phi = 1$ );
- точки области II соответствуют условиям, при которых в равновесии находятся расплав и кристаллы твердого раствора свинца в висмуте ( $\Phi = 2$ );
- точки области III соответствуют условиям, при которых в равновесии находятся расплав и кристаллы твердого раствора висмута в свинце ( $\Phi = 2$ );
- точки области IV соответствуют условиям, при которых в равновесии находятся две твердые фазы: твердый раствор висмута в свинце и твердый раствор свинца в висмуте;
- точки области V соответствуют условиям, при которых система состоит из одной

твердой фазы – кристаллов твердого раствора свинца в висмуте ( $\Phi=1$ );

- точки области VI соответствуют условиям, при которых система представляет собой кристаллы твердого раствора висмута в свинце ( $\Phi = 1$ ).

**Диаграммы плавкости систем,  
компоненты которых неограниченно  
растворимы друг в друге в жидком и в  
твердом состоянии**

В таких системах из расплавов любого состава кристаллизуются **твердые растворы**. Когда расплав полностью затвердеет, он окажется однородной системой, состоящей из одной твердой фазы. Диаграммы плавкости некоторых систем с неограниченной областью твердых растворов изображены на рис. 10.8 и рис. 10.9.

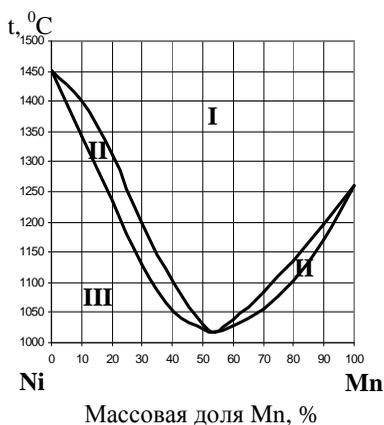
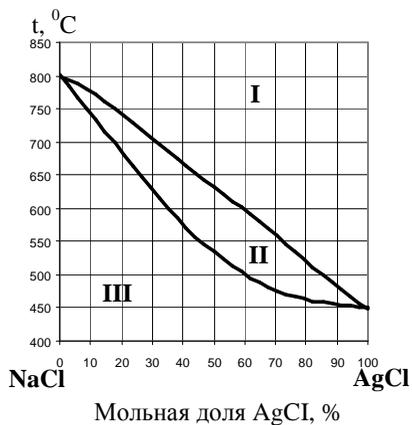


Рис.10.8 Диаграмма состояния NaCl – AgCl

Рис. 10.9 Диаграмма состояния Ni – Mn

### Задание

Сравните диаграммы плавкости систем с неограниченной областью твердых растворов и диаграммы кипения неограниченно смешивающихся жидкостей. Подумайте, является ли их внешнее сходство случайным?

**Верхняя линия** на диаграммах характеризует зависимость температуры начала кристаллизации (конца плавления) смеси от ее состава, **нижняя** – зависимость температуры конца кристаллизации (начала плавления) от состава системы.

- Точки области I соответствуют условиям, при которых система состоит из одной жидкой фазы ( $\Phi=1$ ).
- Точки области II соответствуют условиям, где система состоит из двух фаз: жидкого расплава и твердого раствора ( $\Phi=2$ ).
- Точки области III соответствуют условиям, при которых система состоит из одной

твердой фазы – твердого раствора ( $\Phi=1$ ).

## 11. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Чтобы построить диаграмму состояния системы, ее требуется тщательно исследовать: необходимо определить температуры кристаллизации чистых компонентов ( $T_{кр} A$ ,  $T_{кр} B$ ), температуры начала и конца кристаллизации их смесей во всем диапазоне составов (от 0 до 100% A), определить температуры перехода из одной кристаллической модификации в другую, если они осуществимы в данной системе, доказать возможность или невозможность существования химических соединений компонентов. Одним из методов исследования, широко применяемым для данных целей, является **термический анализ**.

Термический  
анализ

Термический анализ основан на измерении температур смесей в процессе их охлаждения. По результатам измерений строят кривые в координатах температура – время, которые называются **кривыми охлаждения**. Анализ этих кривых позволяет определить температуры, при которых в системе появляется или исчезает одна из фаз, т.е. определить температуры фазовых переходов. Метод получил особенно широкое применение после того, как был создан прибор (пирометр Курнакова), позволяющий автоматически записывать температуры охлаждаемой системы.

Анализ  
кривых

Анализ кривых охлаждения базируется на нескольких экспериментально и теоретически

охлаждения | обоснованных фактах.

1. Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то **при отсутствии фазовых превращений в системе, ее температура снижается монотонно с некоторой скоростью.**
2. Когда жидкая смесь охлаждается до температуры начала кристаллизации ( $T_{\text{нач.кр}}$ ) в системе начинается выделение кристаллов – новой фазы; поскольку процесс кристаллизации экзотермический (сопровождается выделением теплоты), скорость охлаждения системы резко снижается, и на кривой охлаждения появляется излом. То же следует ожидать при любом фазовом превращении. Таким образом, **температуре начала кристаллизации смеси всегда соответствует излом на ее кривой охлаждения.**
3. Если в процессе кристаллизации (или другого фазового превращения) бинарная ( $K=2$ ) система становится трехфазной ( $\Phi=3$ ), то такой фазовый переход протекает при неизменной температуре ( $T_{\text{фаз.пер}} = \text{const}$ ). На кривой охлаждения в таком случае появляется горизонтальный участок.

*Последнее утверждение вытекает из правила фаз.*

*Действительно, если система находится при постоянном внешнем давлении, и ее состояние определяется только одним внешним параметром – температурой ( $n=1$ ), то согласно правилу фаз число степеней свободы ( $C$ ) бинарной трехфазной системы равно 0.*

$$C = K - \Phi + n = 2 - 3 + 1 = 0$$

*Это означает, что система безвариантна и может существовать только при одной*

*температуре. Если в такой системе протекает процесс кристаллизации жидкой фазы (или любой другой фазовый переход), температура равновесной смеси не должна меняться, пока процесс полностью не завершится, и одна из фаз не исчезнет.*

\* \* \*

Задание

Показать, что при  $P = \text{const}$  в однокомпонентных системах ( $K = 1$ ) любой фазовый переход протекает при постоянной температуре.

\* \* \*

В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид. Рассмотрим рисунок 11.1.

• **Кривые 1, 4, 6** имеют точку перегиба, соответствующую температуре начала кристаллизации первой твердой фазы, и горизонтальный участок, которому соответствует температура, при которой протекает образование кристаллов и первой и второй твердых фаз (эвтектическая температура). Такие кривые охлаждения характерны для смесей неэвтектического состава.

\* \* \*

Задание

Убедитесь, что на рис.11.1 точка перегиба и горизонтальный участок на кривой 1 действительно соответствует температурам начала и конца кристаллизации смеси состава 1.

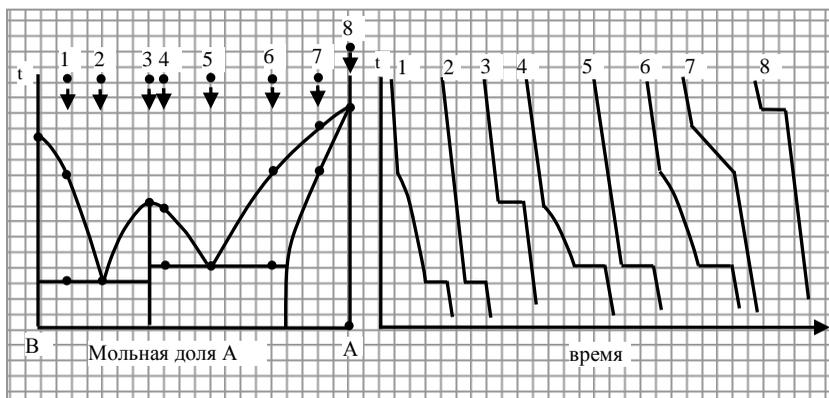


Рис. 11.1 Кривые охлаждения смесей различного состава.

• **Кривые 2 и 5** получаются при охлаждении смесей эвтектического состава. Кристаллизация таких смесей начинается и заканчивается при неизменной температуре, которой и соответствует горизонтальный участок на кривых охлаждения.

• **Кривые 3 и 8** также имеют только горизонтальный участок, других точек перегиба на них нет. В соответствии с определением независимых компонентов (см. главу 1), чистые вещества (8) и смеси, состав которых соответствует составу химического соединения (3), являются однокомпонентными системами. Температура кристаллизации однокомпонентных жидких систем не меняется пока процесс полностью не закончится, поэтому на кривой температура – время наблюдается горизонтальный участок.

• **Кривая 7** имеет две точки перегиба, соответствующие температуре начала кристаллизации и температуре конца кристаллизации жидкой фазы, горизонтального

участка на этой кривой нет. Такой тип кривой охлаждения реализуется, если кристаллизация смеси приводит к образованию только одной фазы – твердого раствора одного компонента в другом.

\*\*\*

Задание

Скопируйте на миллиметровую бумагу диаграмму плавкости системы А – В, изображенную на рис. 11.1 и изобразите схематично кривые охлаждения для смесей, содержащих 10, 20, 30, ...90, 100% компонента В.

## 12. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

### ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ

Как  
пользоваться  
диаграммами  
кипения

Диаграмма кипения бинарной смеси, находящейся при постоянном внешнем давлении, дает много полезной информации.

**По виду диаграммы видно:**

1. ограниченно или неограниченно растворимы компоненты смеси друг в друге;
2. образуют ли компоненты системы азеотроп (или гетероазеотроп) и, если образуют, то каков его состав при данном внешнем давлении.

**По диаграмме кипения можно определить:**

3. температуру начала кипения ( $T_{\text{нач.кип}}$ ) и состав первого пузырька пара для любой смеси, находящейся при данном давлении;
4. температуру конца кипения ( $T_{\text{конц.кип}}$ ) и состав последней капли жидкости любой смеси при данном  $P$ ;
5. фазовый состав системы, т.е. число, состав и количественное соотношение равновесных

фаз, если известен общий состав смеси и ее температура.

6. на какие компоненты разделяется заданная смесь фракционной перегонкой.

\* \* \*

Задание

Внимательно рассмотрите рисунки 12.1, 12.2 и подпишите под ними. Вспомните и четко сформулируйте физический смысл верхней и нижней кривых на диаграммах кипения (см. тему 7).

\* \* \*

Основные  
виды  
диаграмм  
кипения

На рис. 12.1 изображены **типичные диаграммы кипения бинарных летучих смесей, компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге.**

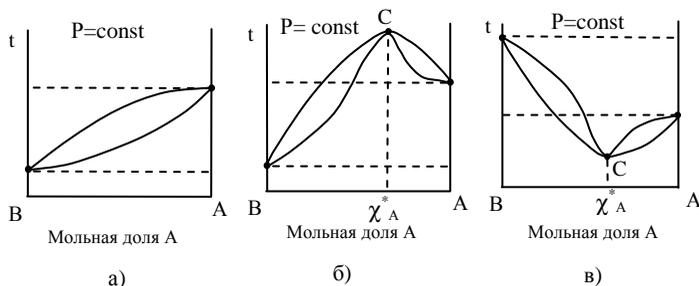


Рис. 12.1 Диаграммы кипения системы А – В с неограниченной растворимостью А в В:

- а) компоненты А и В не образуют азеотроп (диаграмма типа «рыбки»); б) компоненты А и В образуют высококипящий азеотроп, состав которого соответствует точке  $\chi_A^*$  (максимуму на кривых) (диаграмма типа «птички»); в) А и В образуют низкокипящий азеотроп, состав которого соответствует точке  $\chi_A^*$  (минимуму на кривых) (диаграмма типа «птички»)

Учимся  
интерпрети-  
ровать диа-  
граммы кипе-  
ния

Поскольку нижняя кривая показывает температуру начала кипения, а верхняя – температуру конца кипения жидкой смеси заданного состава, то становится очевидным, что фигуративные точки, лежащие

- в области ниже нижней кривой характеризуют системы, представляющие собой некипящую жидкость, т.е. системы, состоящие из одной жидкой фазы (рис. 12.2 а);
- в области выше верхней кривой – системы, состоящие из одной парообразной фазы (рис.12.2 в);
- в области выше нижней, но ниже верхней, ей соответствует система, которая состоит из двух фаз: кипящей жидкости и равновесного с ней пара (рис.12.2 б).

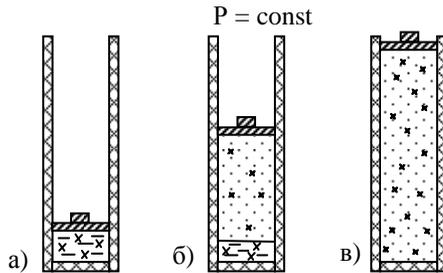


Рис. 12.2. Фазовые состояния системы при различных температурах и постоянном давлении:  
 а) система состоит из одной жидкой фазы;  
 б) система состоит из двух фаз: жидкой и парообразной;  
 в) система состоит из одной парообразной фазы

На рис. 12.3 представлены типичные диаграммы кипения бинарных смесей, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге.



Диаграммы  
кипения  
ограничен-  
носмешивающихся  
жидкостей

Для диаграмм кипения ограниченносмешивающихся жидкостей справедливо все сказанное выше, за одним исключением: если фигуративная точка лежит ниже температур начала кипения и находится в заштрихованной области, ей соответствует система, состоящая не из одной, а из двух несмешивающихся жидких фаз (рис. 12.4 б).

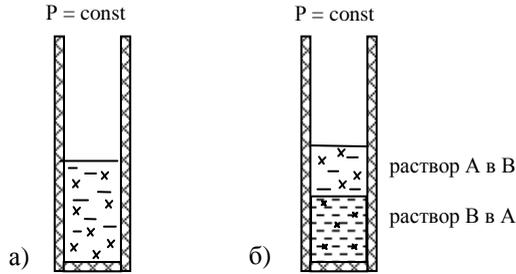


Рис. 12.4. Система, состоящая из одной (а) и двух (б) жидких фаз

Пример 1

На диаграммах кипения, изображенных на рис. 12.5 а, б, системы, характеризующиеся:

- точками 1, 2 или 3 состоят из одной парообразной фазы;
- точками 4, 5 или 6 – из двух фаз: жидкости и пара;
- точками 7, 8 или 9 – из одной жидкой фазы;
- точками 10 или 11 – из двух несмешивающихся жидких фаз: раствора А в В и раствора В в А.

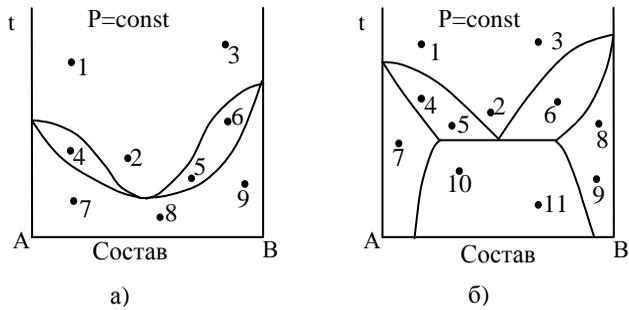


Рис. 12.5 Диаграммы кипения систем А – В с неограниченной (а) и ограниченной (б) растворимостью компонентов

\* \* \*

Задание

Найдите в справочных материалах диаграммы кипения систем

- а)  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ;                      б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$ ;  
 в)  $\text{H}_2\text{O} - \text{фурфурол}$ ;                      г)  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ ;  
 д)  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ ;

и определите, к какому типу они относятся.

Укажите системы:

- 1) компоненты которых неограниченно растворимы друг в друге и образуют высококипящий азеотроп;
- 2) компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге и образуют гетероазеотроп;
- 3) компоненты которых не образуют азеотроп.

\* \* \*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ

Учимся пользоваться диаграммами кипения

По диаграмме кипения можно определить, как будет выглядеть при равновесии двухкомпонентная смесь любого заданного состава при любой интересующей нас температуре, т.е. определить

- число,
  - состав,
  - количественное соотношение фаз,
- из которых будет состоять система в заданных условиях.

Для этого следует

1. найти на оси абсцисс точку, соответствующую заданному составу смеси, а на оси ординат заданную температуру; по этим координатам отметить на диаграмме фигуративную точку, характеризующую данную систему;
2. посмотреть, в какой области лежит фигуративная точка: в двухфазной ( $\Phi=2$ ) или однофазной ( $\Phi=1$ ).

Если фигуративная точка оказалась в двухфазной области, то

- для определения состава равновесных фаз следует воспользоваться **правилом соединительной прямой**. Согласно этому правилу

**если через фигуративную точку, лежащую в двухфазной области, провести изотерму (горизонтальную прямую), то на концах ее окажутся точки соответствующие составам равновесных фаз.**

- для определения количественного соотношения равновесных фаз пользуются **правилом рычага** (см. пример 2).

Если фигуративная точка оказалась в однофазной области, то никаких прямых проводить не надо: состав и масса единственной фазы те же, что и у системы в целом.

Пример 2

*Пусть смесь, приготовленная из 180 г  $H_2O$  и 600 г  $CH_3COOH$ , находится при температуре 105 °С. Требуется определить число и состав*

**равновесных фаз.**

Диаграмма кипения системы  $H_2O - CH_3COOH$  представлена на рис. 12.6.

Чтобы найти на диаграмме фигуративную точку, характеризующую заданную смесь, следует выразить ее состав тем же способом, что и на диаграмме, т.е. в мольных долях  $CH_3COOH$ . Вычислим мольную долю  $CH_3COOH$  ( $\chi_{CH_3COOH}$ ) в заданной смеси по формуле:

$$\chi_{\overset{NI}{\underset{3}{\overset{NI}{\overset{III}{\text{CH}_3\text{COOH}}}}} = \frac{\overset{\partial}{\underset{NI}{\overset{3}{\overset{NI}{\overset{III}{\text{CH}_3\text{COOH}}}}} \cdot \overset{\dot{I}}{\underset{NI}{\overset{3}{\overset{NI}{\overset{III}{\text{CH}_3\text{COOH}}}}}}}{\overset{\partial}{\underset{I}{\overset{2}{\overset{I}{\text{H}_2\text{O}}}}} + \overset{\partial}{\underset{NI}{\overset{3}{\overset{NI}{\overset{III}{\text{CH}_3\text{COOH}}}}} \cdot \overset{\dot{I}}{\underset{NI}{\overset{3}{\overset{NI}{\overset{III}{\text{CH}_3\text{COOH}}}}}}} \cdot 100\% \quad (12.1)$$

где  $m_{CH_3COOH}$ ,  $m_{H_2O}$  - массы уксусной кислоты и воды в смеси;

$M_{CH_3COOH}$  - молярная масса  $CH_3COOH$ , 60 г/моль;

$M_{H_2O}$  - молярная масса  $H_2O$ , 18 г/моль.

В заданной смеси мольная доля  $CH_3COOH$  (%) составляет:

$$\chi_{CH_3COOH} = \frac{\frac{600}{60}}{\frac{180}{18} + \frac{600}{60}} \cdot 100\% = 50\%$$

Отметим на диаграмме фигуративную точку, характеризующую смесь, содержащую 50%(мол)  $CH_3COOH$  и находящуюся при  $t=105^\circ C$  (точка «O» на рис.12.6).

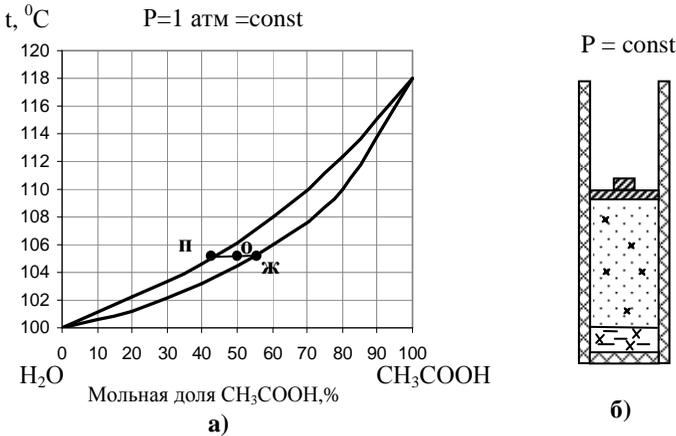


Рис. 12.6. а) Диаграмма кипения системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ; б) Равновесная смесь, характеризующаяся фигуративной точкой «О», состоит из двух фаз: жидкой и парообразной

Фигуративная точка «О» оказалась в двухфазной области, следовательно система представляет собой кипящую жидкость, находящуюся в равновесии с парообразной фазой ( $\Phi=2$ ). Чтобы определить состав каждой из двух фаз, проведем через фигуративную точку «о» горизонтальную прямую: точка «Ж» соответствует составу жидкой фазы; точка «П» – составу равновесного пара. Согласно рис.12.6 кипящая жидкость содержит 55%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 45%  $\text{H}_2\text{O}$ , а равновесный с данной жидкостью пар состоит из 41%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 59%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Количественное соотношение равновесных фаз определяется с помощью выражения 12.2, получившего название **правила рычага**:

$$\mathbf{ож \cdot V_{ж} = оп \cdot V_{пар}} \quad (12.2)$$

где ож, оп – длины соответствующих отрезков,  
 $V_{ж}$ ,  $V_{пар}$  – количество вещества (в моль),  
 содержащегося соответственно в жидкой и  
 парообразной фазах системы.

\*\*\*

Замечание

Если состав системы на диаграмме выражен в  
 массовых долях компонента, в уравнение 12.2 следует  
 подставлять не количества вещества ( $v_{ж}$ ,  $v_{пар}$ ), а их  
 массы ( $m_{ж}$ ,  $m_{пар}$ ).

\*\*\*

*Согласно рис.12.6 для данной системы  
 длины отрезков составляют: оп=9, ож=6;  
 следовательно в соответствии с правилом  
 рычага (12.2) справедливо соотношение:*

$$6 \cdot v_{ж} = 9 \cdot v_{пар} \quad \text{или} \quad \frac{v_{ж}}{v_{пар}} = \frac{9}{6} = 1,5$$

*Это означает, что после нагревания  
 данной смеси до 105 °С в жидкой фазе осталось в  
 1,5 раза больше вещества (в моль), чем его  
 перешло в пар.*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА КИПЕНИЯ СМЕСИ И СОСТАВ ПЕРВОГО ПУЗЫРЬКА ПАРА

Для этого нужно:

1. отметить на оси абсцисс точку, соответствующую заданному составу смеси;
2. провести вертикальную прямую до пересечения с нижней кривой и определить  $T_{нач.кип}$  (т.е. температуру, при которой появляется первый пузырек пара);
3. провести изотерму (горизонтальную прямую) и определить по верхней кривой состав пара, равновесного с данной кипящей жидкостью

Пример 3

(см. примеры 3 и 4).

**Пусть смесь содержит 60% (мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40%  $\text{H}_2\text{O}$ . Определить температуру начала кипения и состав первого пузырька пара.**

Диаграмма кипения системы  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  изображена на рис. 12.7 а.

Так как состав смеси задан тем же способом, что и на диаграмме кипения, не нужны никакие дополнительные расчеты, чтобы найти на оси абсцисс точку, соответствующую данной смеси (точка 1 на рис. 12.7 а). По нижней кривой определяем температуру начала кипения, по верхней кривой – состав первого пузырька пара. Согласно рис.12.7 а)  $T_{\text{нач.кип}} = 106^\circ\text{C}$ ; первый пузырек пара содержит 50%(мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 50% (мол)  $\text{H}_2\text{O}$ .

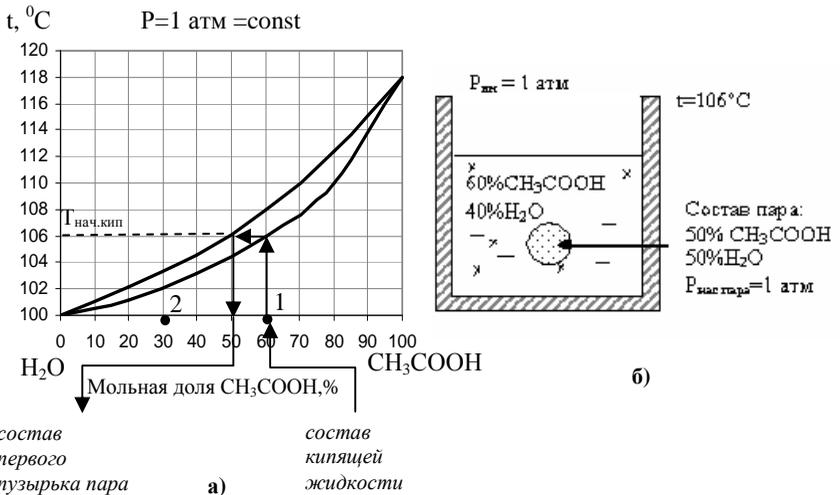


Рис. 12.7 а) Диаграмма кипения системы  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б) Система, находящаяся при  $T_{\text{нач.кип.}}$ , состоит из жидкости и первого пузырька пара. Состав жидкой и парообразной фазы различны, а температура одинакова

\* \* \*

Пример 4

**Пусть смесь содержит 1200 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 840 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Определить температуру начала кипения и состав первого пузырька пара.**

Чтобы найти точку, соответствующую данной смеси, следует выразить ее состав тем же способом, что и на диаграмме кипения, т.е в мольных долях  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

• Определяем мольную долю  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в исходной жидкой смеси

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot 100\% = \frac{\frac{1200}{60}}{\frac{1200}{60} + \frac{840}{18}} \cdot 100\% = 30\%$$

• Находим на диаграмме фигуративную точку, соответствующую заданному составу (на рис. 12.7 а точка 2).

• По нижней кривой определяем температуру начала кипения кипения:  $T_{\text{нач.кип}} = 102^\circ\text{C}$ .

• Проводим изотерму и определяем по верхней кривой состав первого пузырька пара. Согласно рис.12.7 а мольная доля  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в первом пузырьке пара – 20%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 80% (пар обогащен по сравнению с жидкой смесью более летучим компонентом –  $\text{H}_2\text{O}$ ).

\* \* \*

Задание

Определить температуру начала кипения и состав первого пузырька пара смеси, состоящей из 7,2 кг  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,54 кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ

Согласно рис. 12.7 а,  $T_{\text{нач.кип}} = 110^\circ\text{C}$ ; первый пузырек пара содержит 70 % (мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНЦА  
КИПЕНИЯ ЖИДКОЙ СМЕСИ И СОСТАВА  
ПОСЛЕДНЕЙ КАПЛИ ЖИДКОСТИ**

Для этого нужно:

1. найти на оси абсцисс точку, соответствующую заданному составу смеси;
2. определить температуру конца кипения заданной смеси по верхней кривой;
3. провести изотерму (горизонтальную прямую) и определить состав последней капли жидкости по нижней кривой (см. пример 5).

Пример 5

***Пусть смесь содержит 60% (мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40% (мол)  $\text{H}_2\text{O}$ . Определить температуру конца кипения и состав последней капли жидкости.***

*Отмечаем фигуративную точку на оси абсцисс (точка 1 на рис.12.8). Проводим вертикальную линию до пересечения с верхней кривой (точка 2) и определяем температуру конца кипения смеси. Согласно рис.12.8 а  $T_{\text{конц.кип}}=108^\circ\text{C}$ .*

*Проводим через точку 2 изотерму до пересечения с нижней кривой (точка 3) и определяем состав последней капли жидкости. Так, если исходная смесь содержала 60%(мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40%(мол)  $\text{H}_2\text{O}$  (точка 1), то последняя капля жидкости содержит 72%(мол)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 28%(мол)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис.12.8 б).*

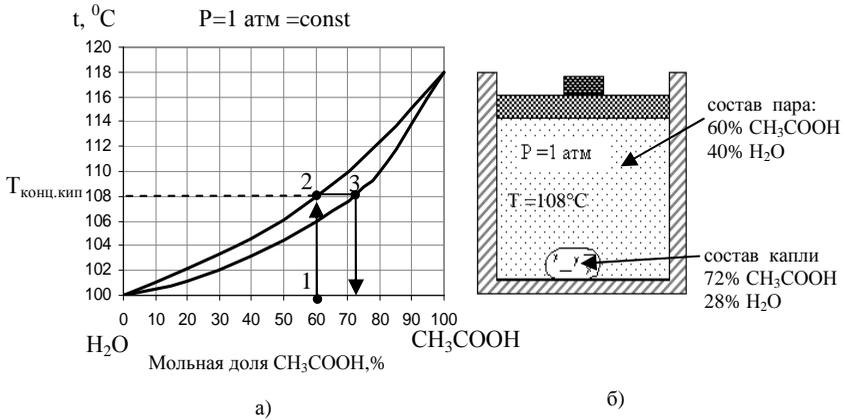


Рис. 12.8 а) Диаграмма кипения системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ; б) Система находится при температуре конца кипения и состоит из пара и последней капли жидкости. Состав жидкой и паровой фазы различны, а температура одинакова

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕГОНКИ

Предвидеть, какие продукты могут получиться в результате фракционной перегонки смеси определенного состава, позволяет анализ диаграммы кипения данной системы.

Если компоненты летучей смеси не образуют азеотропа (диаграмма типа «рыбки») смесь можно разделить на исходные чистые компоненты.

Если компоненты системы А и В образуют азеотроп (диаграмма типа «птички»), то два чистых вещества А и В получить перегонкой невозможно. В этом случае, чтобы по диаграмме кипения системы А–В (рис. 12.9) определить продук-

ты перегонки смеси заданного состава, удобно поступать так:

- 1) на оси абсцисс отметить точку «С», соответствующую составу азеотропной смеси;
- 2) отметить на оси абсцисс точкой  $\chi$  состав перегонной смеси;
- 3) если точка  $\chi$  окажется в «левом крыле» между точкой А и точкой С (точка  $\chi_1$  рис. 12.9), смесь будет разделяться на чистое вещество А и азеотропную смесь, состав которой соответствует точке «С». В перегонной колбе останется тот компонент, температура кипения которого выше, т.е. вещество А, а конденсат будет состоять из более летучего компонента – азеотропа;
- 4) если точка  $\chi$  окажется в «правом крыле» между точкой С и точкой В (точка  $\chi_2$  на рис. 12.9), смесь будет разделяться на азеотроп (конденсат) и чистое вещество В (остаток в перегонной колбе).

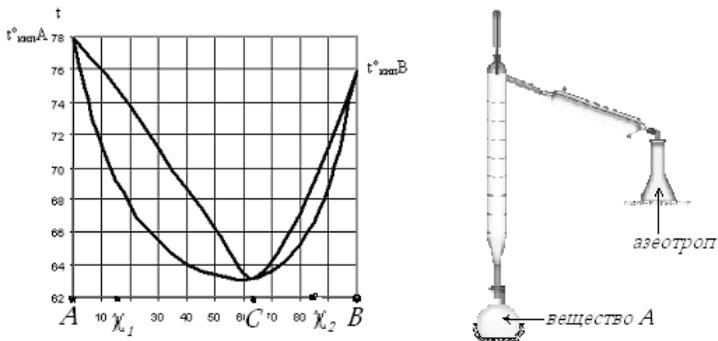


Рис. 12.9 Смесь, содержащая  $\chi_1\%$  В в перегонном аппарате с дефлегматором разделяется на азеотроп (конденсат) и вещество А (в остатке)

Разделить смесь азеотропного состава в обычном перегонном аппарате невозможно, поскольку состав пара над кипящим азеотропным раствором не отличается от состава жидкости. Чтобы разделить азеотропные системы, изменяют внешнее давление или вводят дополнительные компоненты.

\* \* \*

Пример 6

**Определить продукты перегонки и их массы, если в перегонном аппарате с дефлегматором разделяется смесь 46 г этилового спирта и 154 г четыреххлористого углерода.**

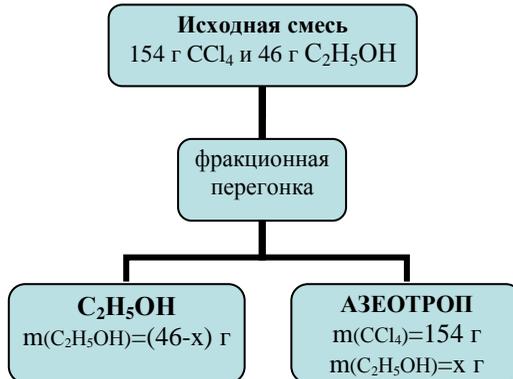
Рассчитаем мольную долю  $\text{CCl}_4$ :

$$\chi_{\text{CCl}_4} = \frac{\frac{154}{154}}{\frac{154}{154} + \frac{46}{46}} \cdot 100\% = 50\%$$

Мольная доля спирта  $100 - 50 = 50\%$ .

Фигуративная точка находится в «левом крыле», следовательно, смесь можно разделить на чистый спирт и азеотропную смесь состава  $\chi_{\text{CCl}_4} = 63\%$

и  $\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 37\%$ .



Рассчитаем массу спирта в азеотропной смеси:

$$\chi_{\text{CCl}_4} = \frac{\frac{154}{154 + \frac{x}{46}}}{\frac{1}{1 + \frac{x}{46}}} = 0,63; \quad 1 = 0,63 + 0,013695x$$

$x = 27$  г – масса спирта в азеотропе. Соответственно, масса чистого спирта:  $46 - 27 = 19$  г.

Задание

Определить, на какие компоненты в перегонном аппарате с дефлегматором разделяется смесь этилового спирта и четыреххлористого углерода, содержащая:

- 10 % (мол)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,
- 85 % (мол)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,
- 100 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 100 г  $\text{CCl}_4$ .

Диаграмма кипения системы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$  изображена на рис.12.10.

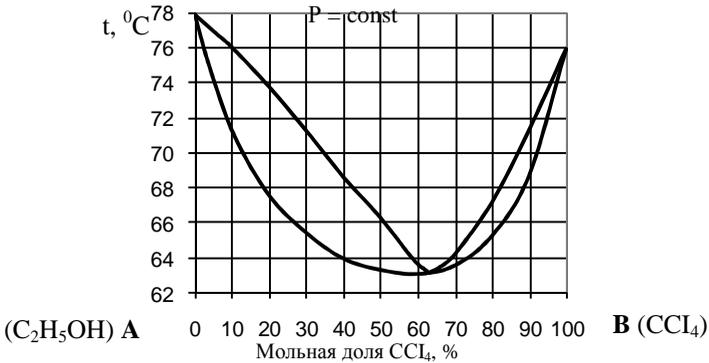


Рис.12.10. Диаграмма кипения системы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$

Ответы

- на  $\text{CCl}_4$  и азеотропную смесь состава: 63%  $\text{CCl}_4$  и 37%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
- на  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и азеотропную смесь состава: 63%  $\text{CCl}_4$  и 37%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
- на  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и азеотропную смесь состава: 63%  $\text{CCl}_4$  и 37%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

\* \* \*

Перегонка смесей с ограниченной растворимостью компонентов

Смеси с ограниченной взаимной растворимостью компонентов можно разделить:

- на исходные чистые компоненты А и В, если в системе не образуется гетероазеотроп, и диаграмма кипения системы имеет вид, изображенный на рис. 12.3 а и 12.3 в.
- на гетероазеотроп и один из чистых компонентов, если диаграмма кипения имеет вид, изображенный на рис. 12.3 б и 12.3 г.

\* \* \*

Задание

Найти в справочных материалах диаграмму кипения: вода – фурфурол. Определить на какие компоненты можно разделить перегонкой смесь, содержащую

- а) 5% фурфурола;
- б) 30% фурфурола;
- в) 90% фурфурола.

\* \* \*

## ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

Как пользоваться диаграммами плавкости

Диаграмма состояния бинарной системы, если она построена по надежным экспериментальным данным, дает много полезной информации. **По виду диаграммы легко видеть:**

1. **образуют ли ее компоненты химические соединения** и, если образуют, то каков состав (химическая формула) этих соединений, и что с ними происходит при нагревании: плавятся без разложения или при некоторой температуре разлагаются на какие-то другие вещества.
2. **способны ли компоненты системы образовывать твердые растворы** и, если способны, то является ли растворимость компонентов друг в друге неограниченной,

или кристаллическая решетка компонента-хозяина может вмесить только ограниченное количество «чужих» атомов.

**По диаграмме плавкости можно определить:**

3. температуры начала и конца кристаллизации ( $T_{\text{нач.кр}}$  и  $T_{\text{кон.кр}}$ ) жидких смесей любого состава (или, наоборот, температуры начала и конца плавления твердой системы) и выяснить состав эвтектических смесей;
4. если известен состав системы и температура, при которой она находится (т.е. имеется возможность найти на диаграмме фигуративную точку, соответствующую данной системе), то легко определить:
  - а) число и природу равновесных фаз,
  - б) состав равновесных фаз ( в массовых или мольных долях одного из компонентов),
  - в) количественное соотношение фаз ( по правилу рычага).

Чтобы научиться анализировать диаграммы плавкости, полезно придерживаться следующего плана.

1. **Внимательно изучить оси координат**, обратить внимание на то, в каких единицах выражены температура системы и ее состав. (Например, на диаграмме  $Pb - Bi$  состав системы выражен в массовых долях  $Pb$ , на диаграмме  $CuCl - KCl$  (рис. 12.15) в мольных долях  $CuCl$ .)
2. **Найти на диаграмме вертикальные линии.**
  - Если таковых нет – компоненты системы не образуют химических соединений. (Так, из диаграммы системы  $Pb - Bi$  (рис.12.17) ясно, что свинец и висмут не образуют интерметаллических соединений.)

План  
анализа  
диаграмм  
плавкости

- Если на диаграмме плавкости есть одна или несколько вертикальных линий, значит компоненты системы образуют химические соединения, состав (химическая формула) которых соответствует той точке на оси абсцисс, из которой «вырастает» данная вертикальная линия (пример 7). Вертикальная линия заканчивается точкой, которая соответствует или температуре плавления химического соединения (если оно прочное и плавится без разложения) или температуре разложения его на некоторое более прочное кристаллическое вещество и жидкую фазу (пример 8).
3. **Определить число равновесных фаз во всех областях диаграммы состояния системы.**  
Поскольку верхняя кривая (линия ликвидуса) показывает температуры начала кристаллизации, а нижняя (линия солидуса) – температуры конца кристаллизации жидкой фазы, становится очевидным, что:
- в области выше верхней кривой (линии ликвидуса) – одна жидкая фаза (рис. 12.11);

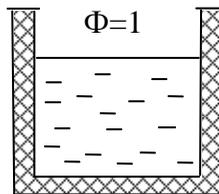


Рис. 12.11 Жидкая смесь, в которой не началась кристаллизация

- в областях ниже верхней кривой, но выше нижней кривой – система состоит из двух фаз: жидкой и кристаллической (рис.12.12);

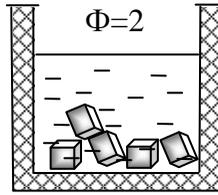


Рис. 12.12. Система, в которой начался, но не закончился процесс кристаллизации жидкой фазы.

- в области ниже нижней кривой (линии солидуса) нет жидкой фазы, система находится в твердом состоянии, при этом она может состоять:
  - а) либо из одной твердой фазы, представляющей собой твердый раствор компонентов А и В (рис.12.13 а.);
  - б) либо из двух фаз; в этом случае – это смесь кристаллов двух разных видов (рис.12.13 б).

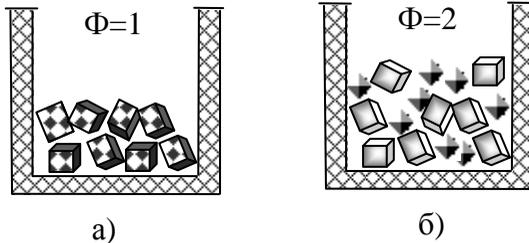


Рис.12.13.

- а) Система, в которой кристаллизация закончилась образованием твердого раствора, фаза состоит из кристаллов одного вида: чужие атомы компонента В внедрены в решетку компонента А.
- б) Система, в которой кристаллизация закончилась образованием двух видов кристаллов, каждому из которых соответствует свой тип кристаллической решетки

Анализируя диаграмму плавкости полезно помнить:

область, где система состоит из двух твердых фаз, находится под «горизонтальной линией солидуса», область твердых растворов под «наклонной линией солидуса» (пример 9).

Пример 6

Рассмотрим диаграмму плавкости системы  $H_2O - HNO_3$  (рис.12.14). Ее компоненты ( $H_2O$  и  $HNO_3$ ) способны образовывать два химических соединения:

кристаллогидрат  $H_2O \cdot HNO_3$  ( $T_{пл} = -38^\circ C$ ) и  
кристаллогидрат  $H_2O \cdot 3HNO_3$  ( $T_{пл} = -18^\circ C$ ).

Массовую долю  $HNO_3$  в этих соединениях легко рассчитать и убедиться, что вертикальные линии соответствуют данным кристаллогидратам.

Действительно, в первом кристаллогидрате массовая доля  $HNO_3$  составляет 78%:

$$\omega_{HNO_3} = \frac{\frac{HNO_3 \cdot H_2O}{63+18}}{81} \cdot 100\% = \frac{M(HNO_3)}{M(HNO_3 \cdot H_2O)} \cdot 100\% = \frac{63}{81} \cdot 100\% = 78\%$$

Во втором кристаллогидрате массовая доля  $HNO_3$  составляет 54%:

$$\omega_{HNO_3} = \frac{\frac{HNO_3 \cdot 3H_2O}{63+3 \cdot 18}}{117} \cdot 100\% = 54\%$$

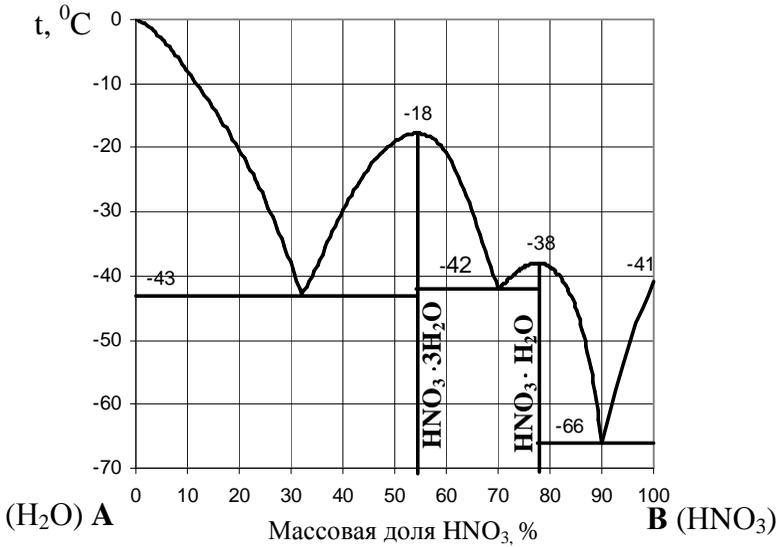


Рис. 12.14. Диаграмма плавкости системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$

Обратите  
внимание

Если состав системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  выразить в мольных долях  $\text{HNO}_3$ , то вертикальные линии окажутся в других местах, и диаграмма плавкости системы внешне будет выглядеть иначе.

Действительно, мольная доля азотной кислоты составляет

в первом кристаллогидрате 50%:

$$\frac{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\frac{1+1}{2}}$$

$$\chi_{\text{HNO}_3} = \frac{1}{2} \cdot 100\% = 50\%$$

во втором кристаллогидрате 25%:

$$\frac{\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\frac{1+3}{4}} \quad \chi_{\text{HNO}_3} = \frac{1}{4} \cdot 100\% = 25\%$$

Задание

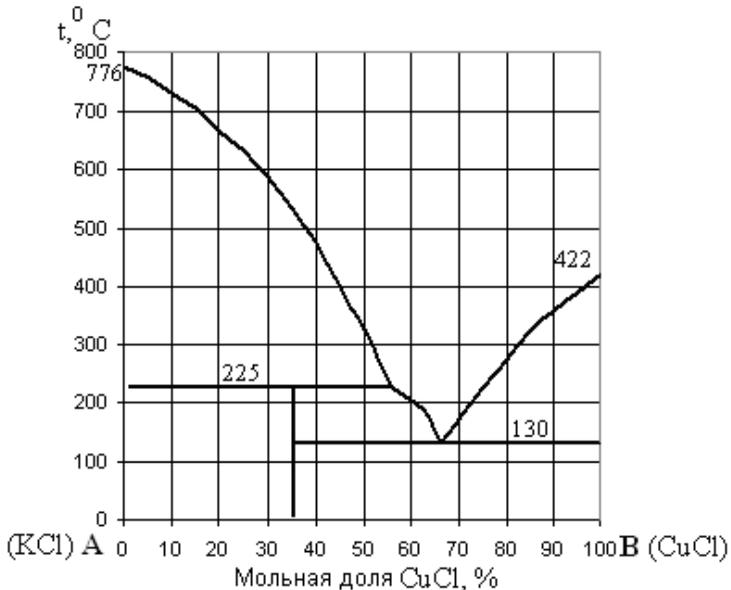
\* \* \*

Изобразить диаграмму плавкости системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ , выражая ее состав в мольных долях  $\text{HNO}_3$ .

\* \* \*

Пример 8

На диаграмме системы  $\text{CuCl} - \text{KCl}$  (рис.12.15) имеется вертикальная линия: это означает, что ее компоненты образуют соединение, которое существует при температуре ниже  $225^\circ\text{C}$ . Мольная доля  $\text{CuCl}$  в этом соединении 33% (1/3), что соответствует химической формуле  $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$  ( $\text{K}_2\text{CuCl}_3$ ). Двойная соль  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  – непрочное соединение: при температуре  $225^\circ\text{C}$  оно разлагается на  $\text{KCl}$  и расплав, содержащий 56%  $\text{CuCl}$  и 44%  $\text{KCl}$ .

Рис. 12.15. Диаграмма плавкости системы  $\text{KCl} - \text{CuCl}$

Пример 9

На рис.12.16 изображена диаграмма плавкости системы А – В. Линия солидуса ( $abcd$ ), описывающая зависимость температуры конца кристаллизации от состава системы, состоит из трех участков: линии  $ab$  (наклонная), линии  $bc$  (горизонтальная) и линии  $cd$  (наклонная). Ниже линии солидуса ( $abcd$ ) система находится в твердом состоянии, причем в областях I и III – одна кристаллическая фаза, в области II – две кристаллические фазы (твердый раствор А в В и твердый раствор В в А).

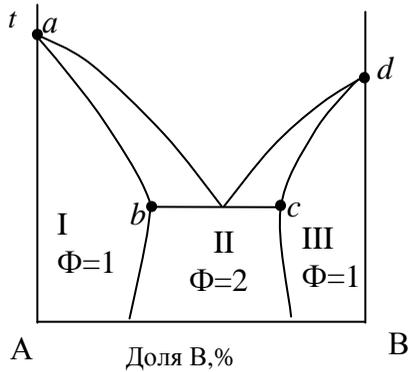


Рис. 12.16. Диаграмма плавкости системы А – В, компоненты которой образуют твердые растворы

\* \* \*

Задание

Найдите на диаграмме состояния системы Pb – Bi (рис.12.17) области твердых растворов свинца в висмуте и висмута в свинце.

\* \* \*

Задание

Проанализируйте по предложенному плану диаграмму плавкости системы Al – Ni (рис.12.18).

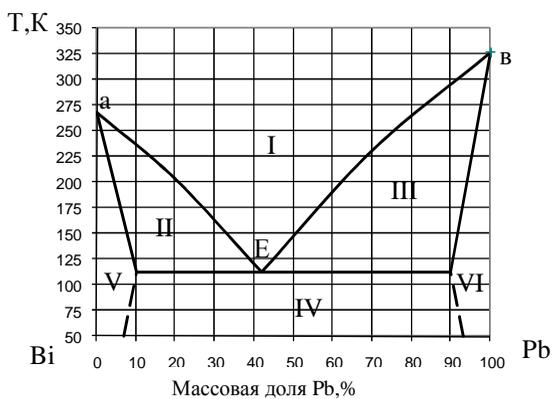


Рис. 12.17. Диаграмма плавления системы Bi – Pb

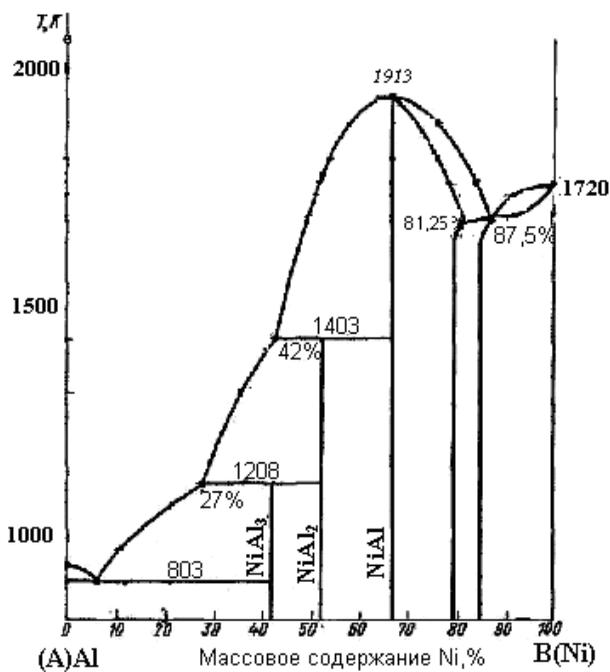


Рис. 12.18. Диаграмма плавления системы Al – Ni

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ПРИ ЗАДАННЫХ УСЛОВИЯХ

Проанализировав диаграмму состояния интересующей нас бинарной системы, легко узнать, как будет выглядеть в равновесном состоянии смесь любого заданного состава при любой заданной температуре, т.е. **определить число, состав и массу равновесных фаз**, из которых состоит система в заданных условиях.

Для этого следует

1. найти на оси абсцисс точку, соответствующую заданному составу смеси, а на оси ординат заданную температуру, по этим координатам отметить на диаграмме фигуративную точку, характеризующую интересующую нас систему.
2. посмотреть, в какой области лежит отмеченная точка: в двухфазной ( $\Phi=2$ ) или однофазной ( $\Phi=1$ ).

**Если фигуративная точка оказалась в двухфазной области, то**

- для определения состава равновесных фаз следует воспользоваться **правилом соединительной прямой**. Согласно которому

если через любую фигуративную точку, лежащую в двухфазной области, провести изотерму\* (горизонтальную прямую), то на концах ее окажутся точки, соответствующие составам равновесных фаз.

- для определения количественного соотношения фаз нужно применить **правило рычага** (см. пример 11).

**Если фигуративная точка оказалась в**

---

\* изотерма - линия, точки которой соответствуют одинаковой температуре.

**однофазной области, то**

- то система представляет собой жидкий (или твердый) раствор, состав и масса которого те же, что и у системы в целом. Никаких прямых в этом случае проводить не требуется.

\* \* \*

Пример 10

**Пусть 300 г 50%-ного (масс.) водного раствора азотной кислоты охладили до температуры -10 °С.**

На диаграмме плавкости системы  $H_2O - HNO_3$  (рис.12.19) таким условиям соответствует фигуративная точка А.

Точка А лежит выше кривой ликвидуса в однофазной области. Это означает, что процесс кристаллизации еще не начался, и система остается жидким раствором, состав которого (50%  $HNO_3$ , 50% $H_2O$ ) и масса (300 г) остались прежними (рис. 12.20 а).

\* \* \*

Пример 11

**300 г 50%-ного (масс.) водного раствора азотной кислоты (150 г  $HNO_3$  и 150 г  $H_2O$ ) охладили до температуры -30 °С.**

- На диаграмме плавкости системы  $H_2O - HNO_3$  (рис.12.19) таким условиям соответствует фигуративная точка Б.
- Точка Б лежит в области ниже линии ликвидуса и выше линии солидуса, следовательно при равновесии система должна состоять из двух фаз: жидкой и кристаллической.
- Проведем через фигуративную точку горизонтальную прямую до фазовых границ: точка Ж соответствует составу жидкой фазы, точка К – составу кристаллической фазы.

Таким образом, при температуре  $t=-30\text{ °С}$  в системе находятся в равновесии жидкий

раствор, содержащий 40%(масс.)  $\text{HNO}_3$  и 60%(масс.)  $\text{H}_2\text{O}$ , и кристаллы химического соединения, состав которого выражается формулой:  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис.12.20 б).

Чтобы рассчитать количественное соотношение жидкой фазы и кристаллов, следует воспользоваться **правилом рычага**, согласно которому:

Правило  
рычага

если состав системы на диаграмме состояния выражен в массовых долях, то для двухфазной системы, характеризующейся фигуративной точкой Б (рис.12.19) справедливо соотношение:

$$\mathbf{БЖ \cdot m_{ж} = БК \cdot m_{к}}$$

где  $m_{ж}$ ,  $m_{к}$  – массы, соответственно, жидкой и кристаллической фаз системы, которой соответствует фигуративная точка Б;

$БЖ$ ,  $БК$  – длины отрезков соединительной прямой, проведенной через фигуративную точку Б.

Для рассматриваемого случая  $БЖ = 10$ ,  $БК = 4$ , тогда

$$10 \cdot m_{ж} = 4 \cdot m_{к} \quad \text{следовательно}$$

$$m_{к} = \frac{10}{4} m_{ж} = 2,5 \cdot m_{ж}$$

Это означает, что при температуре  $-30^\circ\text{C}$  масса кристаллов в 2,5 раза больше, чем масса жидкого раствора.

Для того, чтобы получить массу кристаллов и массу жидкого раствора в граммах со-

ставляем систему уравнений.

$$\begin{cases} 10 \cdot m_{\text{жс}} = 4 \cdot m_{\text{к}} \\ m_{\text{жс}} + m_{\text{к}} = 300 \end{cases}$$

$$m_{\text{жс}} = 300 - m_{\text{к}}$$

$$10(300 - m_{\text{к}}) = 4 \cdot m_{\text{к}}$$

$$\cdot m_{\text{к}} = 214 \text{ г}$$

$$m_{\text{жс}} = 300 - 214 = 86 \text{ г}$$

Таким образом, при температуре  $-30^\circ\text{C}$  система будет состоять из 214 г кристаллов  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 86 г жидкого раствора состава 40%(масс.)  $\text{HNO}_3$  и 60%(масс.)  $\text{H}_2\text{O}$ .

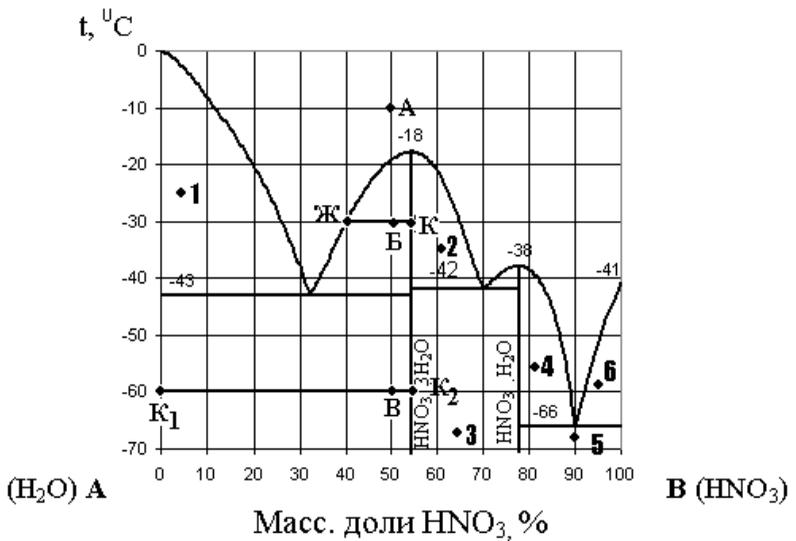


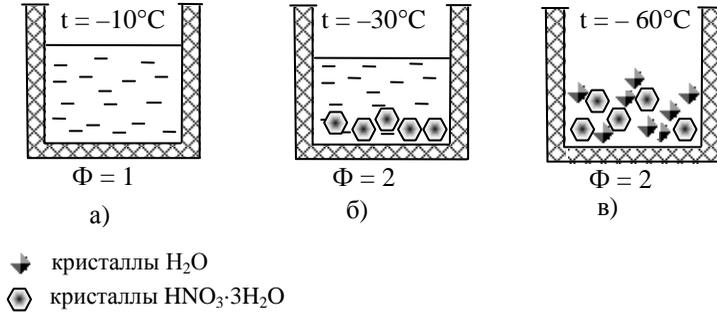
Рис. 12.19. Диаграмма плавкости системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ 

Рис. 12.20. Равновесная система, состоящая  
 а) из одной жидкой фазы;  
 б) из кристаллов  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и жидкого раствора;  
 в) из двух твердых фаз: кристаллов  $\text{H}_2\text{O}$  и кристаллов  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Пример 11

**Пусть 50%-ный водный раствор  $\text{HNO}_3$  охладили до  $-60^\circ\text{C}$  (ниже температуры кристаллизации), тогда на рис.12.19**

- системе соответствует фигуративная точка В, лежащая в двухфазной области.
- проведем через фигуративную точку В горизонтальную прямую до фазовых границ. Точки  $K_1$  и  $K_2$  соответствуют составам равновесных кристаллических фаз. Следовательно после охлаждения системы до  $-60^\circ\text{C}$  система будет состоять из кристаллов льда (точка  $K_1$ ) и кристаллогидрата  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (точка  $K_2$ ) (см. рис. 12.20 в).

\* \* \*

Задание

Охарактеризовать системы, состоящие из воды и азотной кислоты, и находящиеся при условиях, соответствующих фигуративным точкам 1, 2, 3, 4, 5, 6. Указать, какие из приведенных на рис. 12.21 картинок иллюстрируют каждую из этих систем.

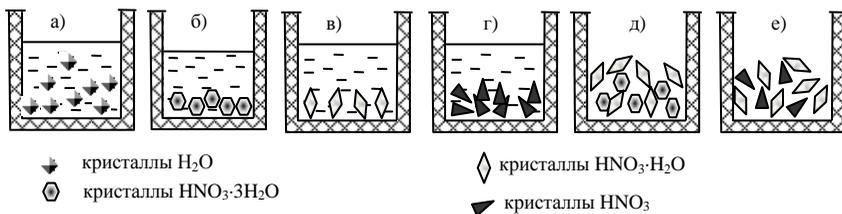


Рис. 12.21. Равновесные двухфазные системы

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	4
2. УСЛОВИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ.....	9
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА.....	12
4. РАВНОВЕСИЯ: ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ПАР. ЗАКОНЫ РАУЛЯ И ГЕНРИ.....	26
5. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ.....	35
6. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.....	46
7. РАВНОВЕСИЯ: ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ПАР. ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ЛЕТУЧИХ СМЕСЕЙ. ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА.....	51
8. РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ.....	66
9. РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ $\leftrightarrow$ ЖИДКОСТЬ. ДИАГРАММЫ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ.....	74
10. РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛЫ $\rightleftharpoons$ ЖИДКОСТЬ. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ.....	80
11. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	94
12. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ.....	98

