

## § 100. Газ и жидкость

Рассмотрим теперь подробнее равновесие жидких и газообразных фаз, состоящих из двух компонент.

При достаточно высоких температурах (когда  $T$  велико по сравнению со средней энергией взаимодействия молекул) все вещества смешиваются в произвольных отношениях. Поскольку, с другой стороны, при этих температурах вещество представляет собой газ, то можно сказать, что в газообразной фазе все вещества обладают неограниченной смешиваемостью (впрочем, при

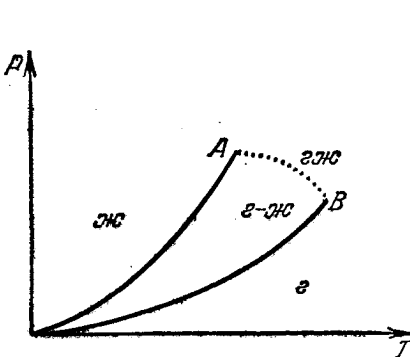


Рис. 42.

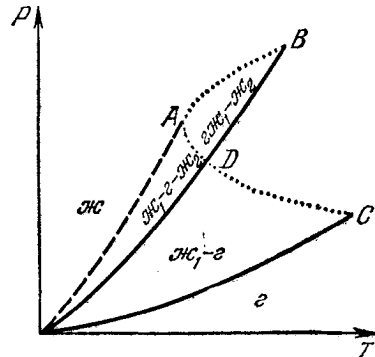


Рис. 43.

наличии критических линий, когда разница между жидкостью и газом становится в известном смысле условной, становится условной и такая формулировка).

В жидком же состоянии некоторые вещества смешиваются в произвольных отношениях, а другие — не во всех отношениях (жидкости с ограниченной смешиваемостью).

В первом случае, когда обе компоненты произвольно смешиваются в обеих фазах, диаграммы состояния не имеют тройных точек, так как система не может состоять больше чем из двух фаз (все жидкие состояния — одна фаза, то же самое относится и к газообразным состояниям). Рассмотрим проекцию особых линий поверхности равновесия на плоскость  $P, T$ . Мы имеем две линии равновесия фаз чистых веществ (т. е. для концентраций в обеих фазах  $x=0$  или  $x=1$ ). Одна из этих линий сама лежит в плоскости  $P, T$ , а другая — в плоскости, параллельной ей, так что ее проекция тождественна ей самой. Каждая из этих линий оканчивается в некоторой точке, являющейся критической точкой для фаз соответствующего чистого вещества. В этих точках начинается и кончается критическая линия (в точке пересечения критической линии с линией чистого вещества они обе кончаются; см. § 99): Таким образом, проекция всех этих линий на пло-

скость  $P$ ,  $T$  имеет вид, изображенный на рис. 42 (обозначения такие же, как и в §§ 97, 99). Буквы  $г$  и  $ж$  имеют такой же смысл, как буквы  $a$ ,  $b$ ,  $c$  на рисунках §§ 97, 99;  $г$  означает газ, а  $ж$ —жидкость; в области  $г$  и  $ж$  проецируются газообразные и жидкие состояния; в область  $г$ — $ж$ —как те, так и другие,

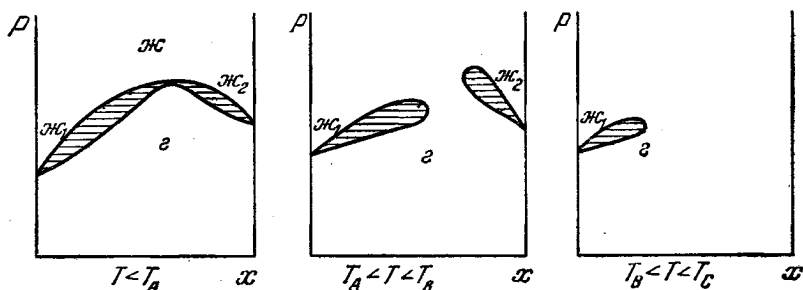


Рис. 44.

а также состояния, в которых происходит расслоение на жидкость и газ; выше критической линии различие между жидкостью и газом исчезает.

Если, кроме того, имеется еще линия равных концентраций, то проекция на плоскость  $P$ ,  $T$  имеет вид, изображенный на рис. 43. Проекция линии равных концентраций лежит над линией,

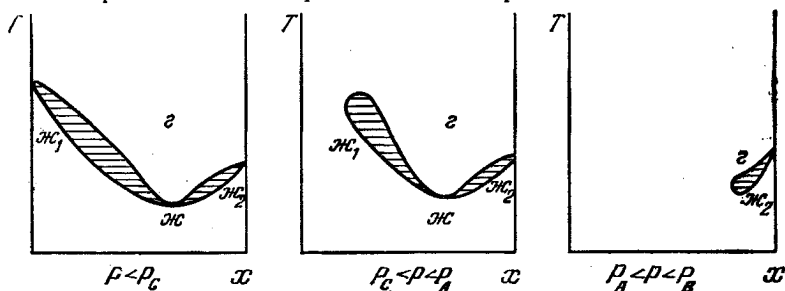


Рис. 45.

идущей из начала координат  $O$  в  $B$  (как на рис. 43) или под  $OC$ , но не между ними. Точками пересечения различных линий являются только точки  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Точка  $D$  не соответствует действительному пересечению линии чистого вещества с критической и существует только на проекции. Буквы  $ж_1$  и  $ж_2$  на рисунке означают жидкие фазы с различными концентрациями. Выше линии равных концентраций существует только одна жидкая фаза<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Не интересуясь твердыми фазами, мы на всех диаграммах  $P$ ,  $T$  условно рисуем линии выходящими из начала координат, как если бы затвердевания не происходило вовсе.

Все эти свойства проекций особых линий на плоскость  $P, T$  становятся очевидными, если рассмотреть диаграммы состояний, соответствующие разрезам поверхности равновесия плоскостями различных температур (или давлений). Так, разрезы, соответствующие давлениям до того давления, которое имеется в точке  $B$ ,

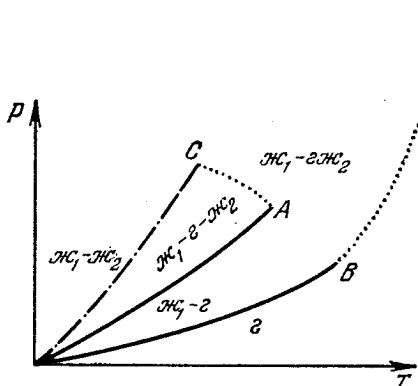


Рис. 46.

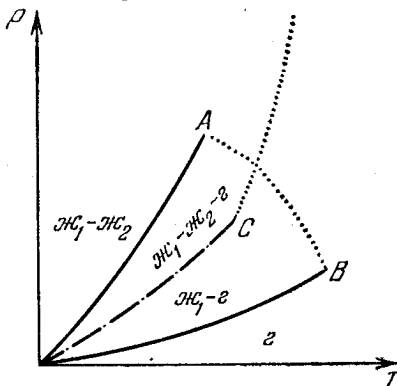


Рис. 47.

и давлениям между точками  $A$  и  $B$  на рис. 42, дают диаграммы состояний, изображенные соответственно на рис. 31 и 33. На рис. 44 изображены разрезы для ряда последовательных температур на рис. 43 ( $T_A, T_B, T_C$ —температуры, соответствующие точкам  $A, B, C$ ): область расслоения на две фазы «разрывается» в точке

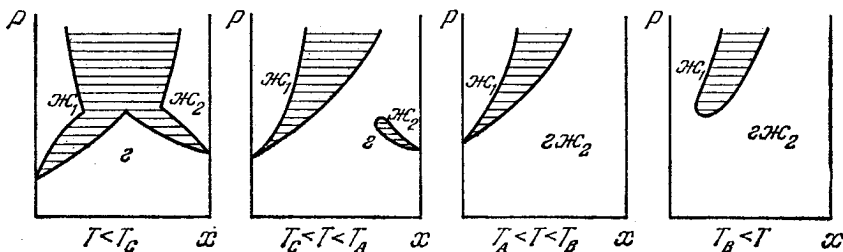


Рис. 48.

равных концентраций, в результате чего образуются две критические точки; затем постепенно исчезают, стягиваясь в одну точку на оси ординат, сначала одна, а потом и вторая из двух заштрихованных областей. На рис. 45 изображены для этого же случая разрезы для ряда последовательных давлений.

Если в жидком состоянии обе компоненты обладают ограниченной смешиваемостью, то существует трехфазная линия. Эта линия оканчивается в некоторой точке, пересекаясь с критической линией, выходящей из этой же точки. На рис. 46 и 47 изо-

бражены два существенно различных типа диаграмм (проекций  $P, T$ ), которые могут иметь место в этом случае. Они отличаются тем, что на рис. 46 проекция трехфазной линии проходит над обеими линиями чистых веществ, а на рис. 47 — между ними (под обеими линиями чистых веществ трехфазная линия не может проходить, так как в газообразном состоянии обе компоненты

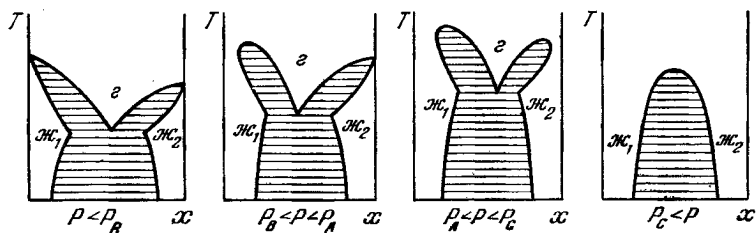


Рис. 49.

смешиваются в произвольных отношениях). В обоих случаях имеются две критические линии, из которых одна уходит в сторону больших давлений.

На рис. 48 и 49 изображен ряд последовательных разрезов плоскостями  $P, x$  и  $T, x$  для случая, изображенного на рис. 46.

Подчеркнем в заключение, что рассмотренные нами в этом параграфе примеры диаграмм  $P, T$  являются лишь наиболее типичными для равновесия жидких и газообразных фаз, но отнюдь не исчерпывают собой всех принципиально возможных вариантов.