

этим фазам, оканчиваются. Очевидно, что такие точки должны быть точками максимума или минимума кривых равновесия, а потому относятся к рассмотренным в этом параграфе типам точек.

Если фаза постоянного состава является фазой чистого вещества с концентрацией $x=0$, то соответствующая ей линия совпадает с осью P или T и может окончиться в точке типа, изображенного на рис. 28. На этом рисунке изображен вид кривой равновесия вблизи такой точки; одна из прямых рис. 22 сливается с осью ординат.

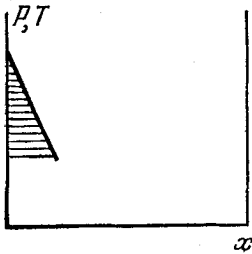


Рис. 28.

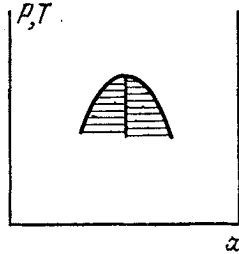


Рис. 29.

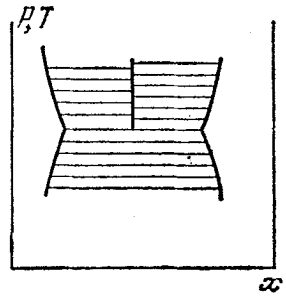


Рис. 30.

Если одна из фаз представляет собой химическое соединение определенного состава, то вблизи точки равных концентраций кривая равновесия приобретает вид, изображенный на рис. 29, т. е. внутренняя область на рис. 21 превращается в вертикальную прямую. Заштрихованная область по обе стороны ее является областью разделения на фазы, одна из которых — химическое соединение, состав которого определяется этой прямой. В точке максимума кривая не имеет (как и на рис. 21) излома.

Аналогично, вблизи тройной точки кривые равновесия приобретают вид, показанный на рис. 30. Фаза, являющаяся химическим соединением, изображается вертикальной линией, к которой сводится в этом случае область II на рис. 23.

§ 98. Примеры диаграмм состояния

В этом параграфе мы перечислим основные типы кривых равновесия; в отличие от предыдущего параграфа мы будем рассматривать теперь их вид не только вблизи особых точек, но и целиком. Эти кривые (называемые также *диаграммами состояния*) могут иметь весьма разнообразную форму, в большинстве же случаев, однако, она подходит под один из приведенных ниже типов, или же является комбинацией нескольких из них. Заштрихованные области на всех этих диаграммах всегда являются областями разделения на фазы, а незаштрихованные — областями

однородных состояний. Точки пересечения горизонтальных линий с кривыми, ограничивающими области разделения на фазы, определяют состав фаз, на которые (при данных P и T) происходит разделение. Относительные количества обеих фаз определяются при этом тем же «правилом рычага», о котором упоминалось в §81.

Ниже мы говорим для определенности о диаграммах T, x ; такие же типы диаграмм возможны и в координатах P, x . Концентрация x откладывается вдоль оси абсцисс и меняется в пределах от 0 до 1.

1. Имеются две фазы; каждая из них может обладать любой концентрацией (т. е. обе компоненты в обеих фазах смешиваются в произвольных отношениях). В простейшем случае, когда кривые не имеют никаких максимумов или минимумов (кроме точек чистого вещества), диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис: 31 (так называемая *сигара*).

Пусть одной из фаз является жидкость (область под сигарой), а другой — пар (область над сигарой); верхняя кривая сигары называется в этом случае кривой конденсации, а нижняя — кривой точек кипения¹⁾.

Если нагревать жидкую смесь определенного состава, то при температуре, определяющейся пересечением вертикальной прямой AD (соответствующей данной концентрации) с нижней кривой (сигары (точка B)), жидкость начнет кипеть. При этом выкипает пар, состав которого определяется точкой C , т. е. обладает меньшей концентрацией, чем жидкость. Концентрация остающейся жидкости будет, очевидно, повышаться, а соответственно будет повышаться ее точка кипения. При дальнейшем нагревании точка, изображающая состояние жидкой фазы, будет передвигаться вверх по нижней кривой, а точка, изображающая выкипающий пар, — вверх по верхней кривой. Кипение закончится при различных температурах в зависимости от того, каким образом происходит процесс. Если кипение происходит в закрытом сосуде, так что весь выкипающий пар остается все время в соприкосновении с жидкостью, то, очевидно, жидкость целиком выкипит при температуре, при которой пар имеет концентрацию, равную первоначальной концентрации жидкости (точка D). Таким образом, в этом случае начало и конец кипения происходят при температурах, определяемых пересечением вертикальной прямой AD

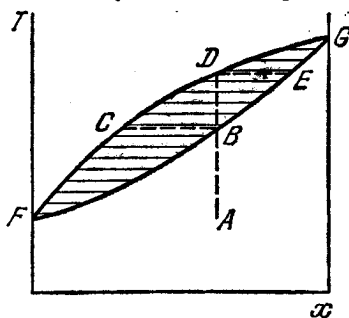


Рис. 31.

¹⁾ Закономерности кипения и конденсации жидких смесей были установлены Д. П. Коноваловым (1884).

с нижней и с верхней кривой сигары. Если же выкипающий пар все время удаляется (кипение в открытом сосуде), то в равновесии с жидкостью в каждый момент находится лишь только что выкипевший пар. Очевидно, что в этом случае кипение закончится в точке G кипения чистого вещества, в которой состав жидкости и пара одинаков. Подобным же образом происходит конденсация пара в жидкость.

Совершенно аналогичное положение имеет место в случае, когда двумя фазами являются жидкость (область над сигарой), и твердое тело (область под сигарой).

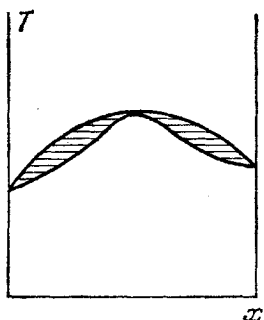


Рис. 32.

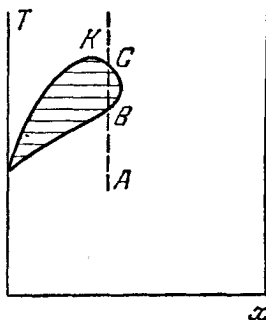


Рис. 33.

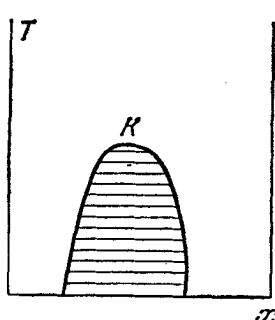


Рис. 34.

2. Обе компоненты смешиваются в обеих фазах в произвольных отношениях (как и в предыдущем случае), но имеется точка равных концентраций. При этом диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 32 (или аналогичный с минимумом). В точке равных концентраций обе кривые имеют максимум или минимум и касаются друг друга.

Переход из одной фазы в другую происходит подобно тому, как было описано в предыдущем случае, с той лишь разницей, что процесс может закончиться (если одна из фаз все время удаляется—например, при кипении жидкости в открытом сосуде) не только в точке чистого вещества, но и в точке равных концентраций. При составе, соответствующем самой этой точке, переход совершается целиком при одной температуре¹⁾.

3. Имеются две фазы—жидкость и газ, в которых обе компоненты произвольно смешиваются, причем имеется критическая точка. Диаграмма состояния изображена на рис. 33 (K —критическая точка). Область справа от кривой соответствует жидким состояниям, а область слева—газообразным. Следует, однако, помнить, что при наличии критической точки можно, строго говоря,

¹⁾ Смесь, соответствующую точке равных концентраций, называют также *азеотропной*.

различать жидкую и газообразную фазы лишь тогда, когда обе находятся одновременно в равновесии друг с другом.

Диаграмма рассматриваемого типа приводит к следующему своеобразному явлению. Если нагревать в закрытом сосуде жидкость, состав которой изображается прямой AC (проходящей справа от точки K), то после начала кипения (в точке B) по мере дальнейшего нагревания количество пара будет постепенно возрастать, но, начиная с некоторого момента, начнет снова уменьшаться, пока пар не исчезнет вовсе в точке C (так называемая *ретроградная конденсация*).

4. Две жидкости смешиваются не во всех отношениях. Диаграмма состояния изображена на рис. 34. При температурах выше температуры критической точки K компоненты смешиваются в произвольных отношениях. Ниже этой температуры компоненты не смешиваются в тех отношениях, которые изображаются точками внутри заштрихованной области. В этой области происходит расслоение на две жидкие смеси, концентрации которых определяются точками пересечения соответствующей горизонтальной прямой с кривой равновесия. Возможны аналогичные диаграммы, где точка K является точкой минимума, а также такие, где имеются две критические точки: верхняя и нижняя, так что область расслоения на две фазы (два раствора) ограничена замкнутой кривой.

5. В жидком (или газообразном) состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твердом же (или жидком) — не во всех отношениях (ограниченная смешиваемость). В этом случае существует тройная точка. Смотри по тому, лежит ли температура тройной точки ниже температур равновесия фаз чистых компонент (точки A и C) или между ними (она не может, очевидно, лежать выше них при сделанном нами предположении, что в более высокой фазе компоненты произвольно смешиваются), диаграммы состояния имеют такой вид, как изображено соответственно на рис. 35 и 36. Пусть, например, фаза с неограниченной смешиваемостью является жидкостью, а с ограниченной смешиваемостью — твердым телом. Область над кривой ABC (рис. 35) или ADC (рис. 36) есть область жидких состояний; области по сторонам от ADF и CEG (рис. 35) или ABF и CEG (рис. 36) — области однородных твердых фаз (твердых растворов). В тройной точке (температура которой определяется прямой DBE) находятся в равновесии жидкость и два твердых раствора с разными концентрациями. Точка B на рис. 35 называется *эвтектической точкой*. Жидкая смесь, обладающая концентрацией, соответствующей этой точке, замерзает целиком при этой же концентрации (в то время как при других концентрациях вымерзает твердая смесь с концентрацией, отличной от концентрации жидкости). Области ADB и CBE (рис. 35) и области ADB и

CDE (рис. 36) соответствуют разделению на жидкую и одну из твердых фаз; области $DEGF$ (рис. 35) и $BEGF$ (рис. 36)—разделению на две твердые фазы.

Если в случае диаграммы типа рис. 35 в твердом состоянии компоненты совсем не смешиваются, то диаграмма состояния приобретает вид, изображенный на рис. 37. В заштрихованных областях выше прямой ABC находятся в равновесии смешанная жидкая фаза с твердой фазой одного из чистых веществ, а под ABC —твердые фазы обоих чистых веществ. При понижении температуры жидкой смеси из нее вымерзает одно или другое

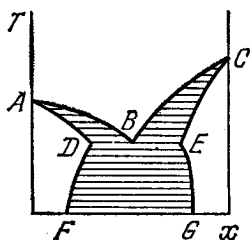


Рис. 35.

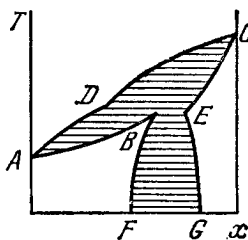


Рис. 36.

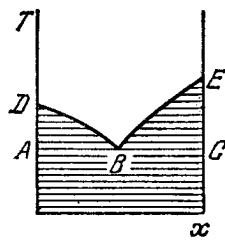


Рис. 37.

чистое вещество, смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от эвтектической точки. По мере дальнейшего понижения температуры состав жидкости изменяется по кривой DB или EB , и жидкость замерзает целиком в эвтектической точке B .

6. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твердом же состоянии компоненты не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение определенного состава. Диаграмма состояния изображена на рис. 38. Прямая DE определяет состав химического соединения. Имеются две тройные точки B и G , в которых находятся в равновесии жидкая фаза, твердое химическое соединение и твердая фаза одной из чистых компонент. Между точками B и G находится точка равных концентраций D (ср. рис. 29). Легко видеть, где и на какие фазы происходит разделение: в области DBE —на жидкую фазу и твердое химическое соединение, под прямой SBE —на химическое соединение и одно из твердых чистых веществ, и т. д. Замерзание жидкости оканчивается в одной из эвтектических точек G или B , смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от прямой DE .

7. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях, а в твердом не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение, разлагающееся, однако, при

некоторой температуре — раньше, чем наступит плавление. Прямая, определяющая состав этого соединения, не может окончиться, как в предыдущем случае, в точке равных концентраций, так как не доходит до точки плавления. Поэтому она может окончиться в тройной точке типа, изображенного на рис. 30 в § 97 (точка A на рис. 39). На рис. 39, изображающем возможный вид диаграммы состояния для этого случая, легко видеть, на какие фазы происходит разделение в различных точках заштрихованной области.

8. В твердом состоянии компоненты вовсе не смешиваются, а в жидком — не во всех отношениях. В этом случае имеются две тройные точки, в которых находятся в равновесии жидкость

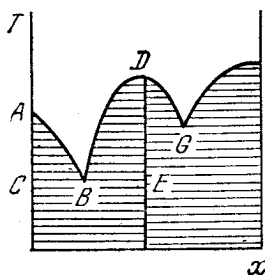


Рис. 38.

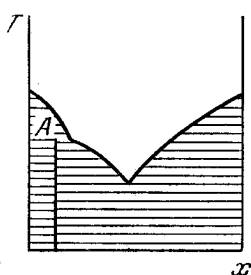


Рис. 39.

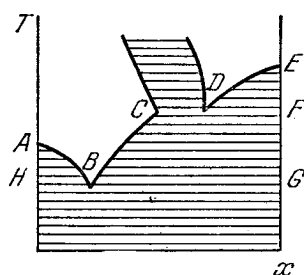


Рис. 40.

с двумя твердыми чистыми веществами (точка B на рис. 40) и одно из чистых веществ с двумя смешанными жидкими фазами различных концентраций (точка D). Незаштрихованные области над ABC и над DE изображают жидкие состояния с различными концентрациями; заштрихованная область над CD — область разделения на две жидкие фазы; область DEF — разделение на жидкость и одно из чистых твердых веществ, и т. д.

§ 99. Пересечение особых кривых поверхности равновесия

Рассмотренные в § 97 линии четырех родов (критические, трехфазные, равных концентраций и чистого вещества) лежат все на одной и той же поверхности (поверхности равновесия). Поэтому они, вообще говоря, пересекаются друг с другом. Укажем некоторые свойства точек пересечения этих линий.

Можно показать, что две критические линии не могут пересекаться друг с другом. Невозможно также и пересечение двух линий равных концентраций. На доказательстве этих утверждений мы здесь не будем останавливаться.

Мы перечислим теперь (опять-таки не приводя доказательств) свойства остальных точек пересечения. Все эти свойства вытекают