

Условие «выпуклости» и диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

В лекции 12 мы обсуждали явление расслаивания в двухкомпонентных системах и увидели, что график зависимости G^* от x_A для равновесной системы должен быть выпуклым. Это – следствие второго закона термодинамики. Посмотрим теперь с точки зрения условия *выпуклости* на две фазовые диаграммы, обсуждавшиеся в лекции 11.

Равновесие «жидкость – пар» в двухкомпонентной системе.

Рисунок (1а) представляет графики зависимости G^* от x_A для жидкого раствора и насыщенного пара над ним в двухкомпонентной системе ($T = \text{const}, p = p_I = \text{const}$). (Насыщенный пар – это тоже двухкомпонентный раствор. Если газы идеальные, то насыщенный пар – идеальный раствор. Для него выполняются законы Менделеева – Клапейрона и Дальтона).

Видно, что выпуклое множество на рисунке (1а) получается, если провести общую касательную к двум графикам через точки a и c ! Слева от точки x_A' будет существовать жидкий двухкомпонентный раствор, между точками x_A' и x_A'' наименьшую возможную энергию Гиббса обеспечивает гетерогенная смесь пара и жидкого растворов, наконец, правее точки x_A'' , равновесной фазой является фаза насыщенного пара. Жидкость состава x_A' и пар (газ) состава x_A'' находятся в фазовом равновесии. Рисунок (1б) – это соответствующая диаграмма состояния в координатах $p - x_A$. На диаграмме пунктиром показано сечение при нужном значении давления $p = p_I = \text{const}$.

На рисунках (1в) и (1г) приведены диаграммы $G^* - x_A$ и $p - x_A$ для системы с азеотропом. В согласии с законом Гиббса-Коновалова в азеотропе ($x_A^{(ж)} = x_A^{(п)}$) наблюдается экстремум (в данном случае – максимум) общего давления (см. рис. 1г). Во всей области составов, кроме точки азеотропа, энергия Гиббса жидкого раствора ниже, чем энергия Гиббса пара. В азеотропе энергии Гиббса совпадают. У двух кривых $G^* - x_A$ в этой точке – общая касательная (см. рис. 1в). Это следует из условия фазового равновесия (равенства химических потенциалов для компонентов А и В в жидкой и газовой фазах).

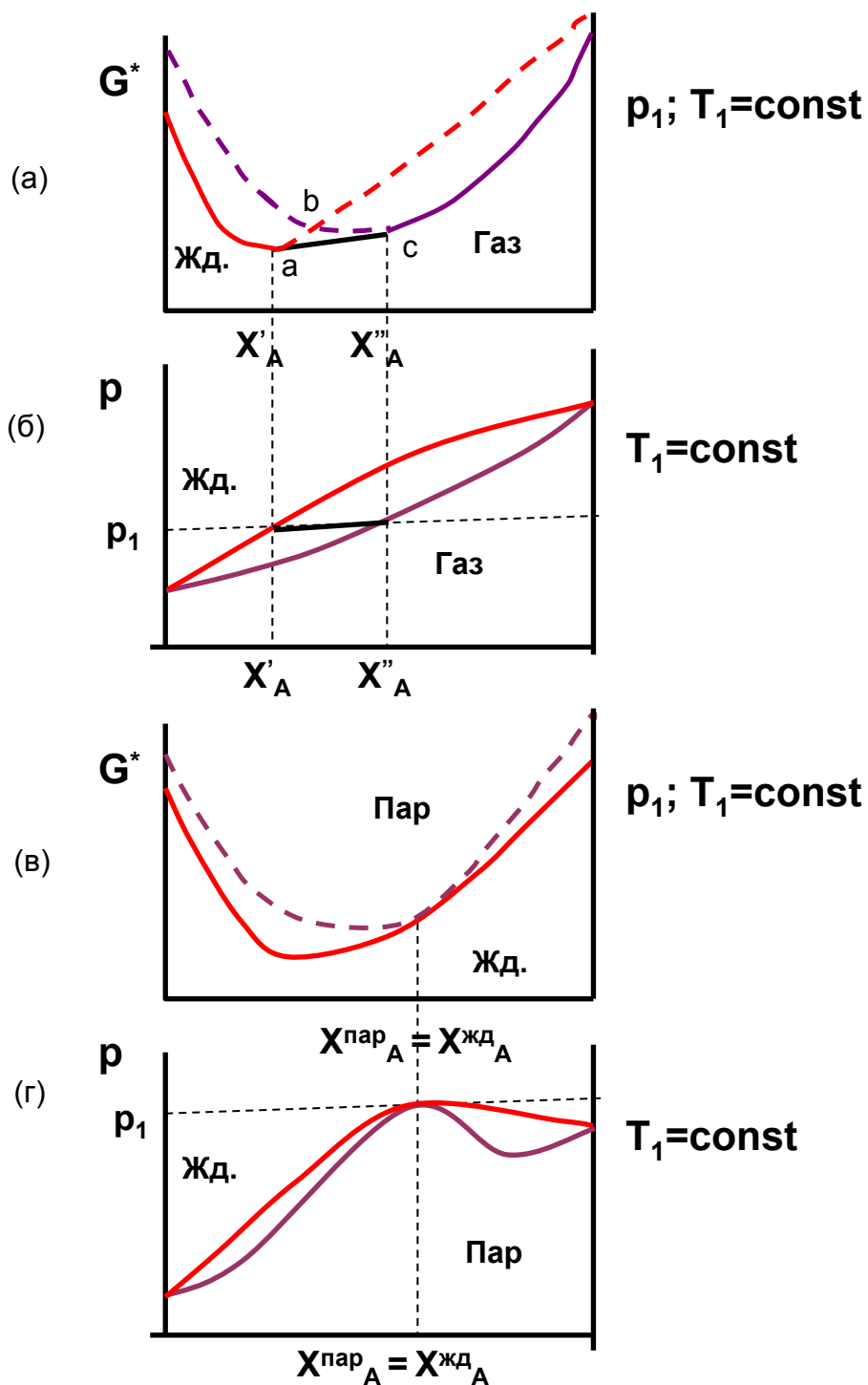


Рис. 1. Графики зависимости $G^* - x_A$ ($T = \text{const}, p = p_1 = \text{const}$) (а,в) и фазовые диаграммы $p - x$, ($T = \text{const}$) (б,г)

Фрагмент фазовой диаграммы для системы с простой эвтектикой.

Диаграмма показана на рисунке 2 (а). Видно (рис.2 (б)), что для раствора зависимость $G^* - x_A$ (левее x^*_A - сплошная линия, правее - пунктирная) образует *выпуклое* множество. Однако, температура T_1 - ниже температуры плавления В. На ось

ординат мы должны поставить точку, соответствующую мольной энергии Гиббса чистого твердого В. Она тоже должна войти в выпуклое множество. Проведем из точки $G^*(B_{ТВ})$ касательную к графику $G^* - x_A$ для жидкого раствора. Пусть x_A^* – абсцисса точки касания. Тогда на отрезке $[0; x_A^*]$ при каждом составе энергия Гиббса гетерогенной смеси $\{тв. В - раствор состава x_A^*\}$ меньше, чем энергия Гиббса жидкого раствора. Выполняется условие

$$(1-\beta) G^*(B_{ТВ}) + \beta G^*(x_A^*) < G^*(x_A) \text{ для всех } x_A \text{ на отрезке } [0; x_A^*]$$

В соответствии с требованиями Второго закона жидкий раствор должен самопроизвольно распаться. Равновесным состоянием системы будет гетерогенная смесь $\{тв. В - раствор x_A^*\}$ (см. рис. 2а).

Аналогичные, по сути, рассуждения объясняют существование других областей фазовой диаграммы.

Принцип выпуклости является геометрической формой Второго закона и верен для систем с любым числом компонентов.

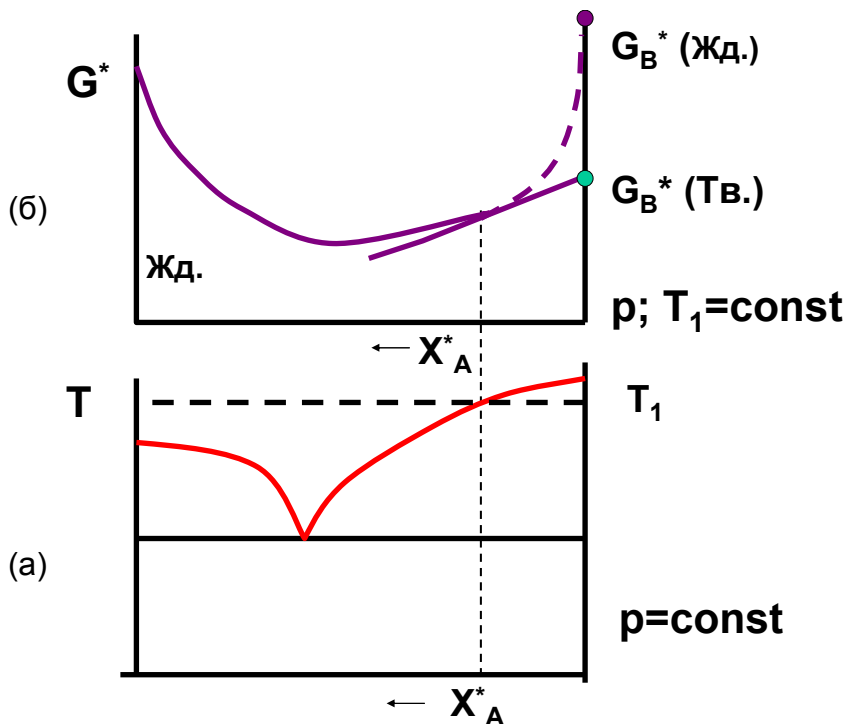


Рис.6. (а) - Фазовая диаграмма $T - x_A (p = const)$, (б)- и график зависимости $G^* - x_A (T = T_1, p = const)$ в двухкомпонентной системе .