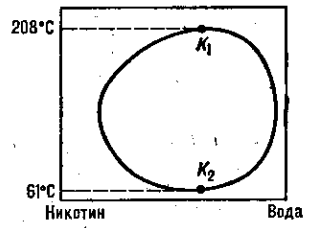


смешения, а также системы, имеющие как верхнюю, так и нижнюю темп-ры смешения (рис. 5).

Верхняя критич. темп-ра смешения растёт с увеличением различий хим. свойств смешиваемых веществ.

Рис. 5. Диаграмма смешения системы никотин — вода. Жидкости полностью смешиваются вне области, ограниченной замкнутой кривой.



Качественно эта зависимость выражается в понятии миксотропного ряда, в котором все вещества располагаются в соответствии со значением приписываемого каждому из них т. н. эффективного заряда e (табл.; численные значения e получены не для всех веществ, но они расположены в порядке убывания e). Верхняя темп-ра смешения растёт с увеличением разности «зарядов» смешиваемых веществ.

Миксотропный ряд

Вещество	Химическая формула	Эффективный заряд e , в относит. ед.
Вода	H ₂ O	48
Молочная кислота	CH ₃ CH(OH)COOH	
Формамид	NH ₂ CHO	29
Муравьиная кислота	HCOOH	
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	26
Метанол	CH ₃ OH	
Этанол	CH ₃ CH ₂ OH	24
Анилин	C ₆ H ₅ OH	
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	20
Диоксан	(CH ₂ OCH ₂) ₂	
Пиридин	C ₅ H ₅ NH	20
Эфир этиловый	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	
Хлороформ	CHCl ₃	20
Дихлорэтан	(CH ₂ Cl) ₂	
Бензол	C ₆ H ₆	19
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	
Четырёххлористый углерод	CCl ₄	18
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	
Гептан	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	15
Октан	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	

Если верхняя критич. темп-ра смешения веществ в низкотемпературной фазе оказывается выше темп-ры минимума кривых равновесия, изображённых на рис. 2 (б), то фазовая диаграмма системы приобретает вид, аналогичный изображённому на рис. 6. Такая диаграмма принадлежит к эвтектическому типу; P.,

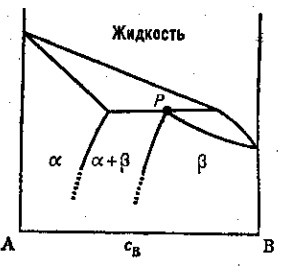
Рис. 6. Фазовая диаграмма системы Sn — Pb эвтектического типа. α , β — твёрдые растворы. Точка пересечения трёх линий, в которых сосуществуют жидкая и две твёрдые фазы, — точка эвтектики.



имеющий состав, отвечающий точке эвтектики и E, наз. эвтектикой. Плавление эвтектики происходит при определ. темп-ре, как и плавление химически чистого вещества. В P. с ограниченной взаимной растворимостью могут возникать также фазовые диаграммы перитектического типа (рис. 7). Перитектическая точка имеет самую высокую темп-ру плавления определённой твёрдой фазы, в то время как точка эвтектики — наименьшую темп-ру затвердевания определённой жидкой фазы. Эвтектичес-

кая и перитектическая точки — это точки сосуществования трёх фаз: жидкой и двух твёрдых.

Рис. 7. Фазовая диаграмма перитектического типа. P. — перитектическая точка, α, β — твёрдые растворы.



Закон слабых растворов. Термодинамический потенциал слабого P. имеет вид

$$\Phi = N \left[\mu_0(p, T) + \sum_i c_i T \ln(c_i/e) + c_i \psi_i(p, T) \right],$$

где $\mu_0(p, T)$ — химический потенциал чистого растворителя, $\psi_i(p, T)$ — нек-рая ф-ция, зависящая от природы растворителя. Растворённое вещество распределяется между разл. фазами т. о., что отношение концентрации c_I и c_{II} в этих фазах зависит лишь от p, T , но не от полного кол-ва растворённого вещества (т. н. закон распределения):

$$c_I/c_{II} = \exp[(\psi_{II} - \psi_I)/T].$$

В частности, когда одна из фаз представляет собой газ, имеет место Генри закон, согласно к-рому концентрация слабого P. пропорциональна давлению газа p .

При растворении в жидкости нелетучего вещества давление p насыщенного пара над P. меньше, чем давление над чистым растворителем p_0 :

$$p_0 - p = p_0 v' / v \quad (1)$$

(Рауля закон), где v' и v — числа молей растворённого вещества и растворителя в единице объёма P. По отношению к нелетучему веществу поверхность жидкости ведёт себя как непроницаемая перегородка, и (1) представляет собой частный случай выражения для осмотического давления (см. Осмос) слабых P. При этом между частями системы, разделёнными перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворённых веществ, возникает разность давлений

$$\Delta p = (T/V) \sum_{i=1}^{n-1} N_i,$$

где V — объём части сосуда, занятой растворёнными веществами.

Из закона Рауля (1) следует, что при пост. давлении темп-ра кипения P. T'_K выше темп-ры кипения чистого растворителя T_K :

$$T'_K = T_K + \frac{v'}{v} \frac{RT_K^2}{\mu q_{LV}},$$

где μ — молекулярная масса вещества растворителя, q_{LV} — уд. теплота испарения. Темп-ра замерзания P. T'_3 ниже темп-ры замерзания T_3 чистого растворителя:

$$T'_3 = T_3 - \frac{v'}{v} \frac{RT_3^2}{\mu q_{LS}},$$

где q_{LS} — уд. теплота плавления.

Ассоциирующие растворы

Мицеллообразование. Физ.-хим. свойства P. широкого класса веществ, молекулы к-рых имеют асимметрич. форму, — т. н. амфифильные вещества (наз. также дифильными или поверхностно-активными веществами), определяются образованием в них т. н. мицелл —