



Рис. II-15. Зависимость парциальных и общего давлений в системе, частично отклоняющейся от закона Рауля:

а — смесь с положительным отклонением; *б* — смесь с отрицательным отклонением (пунктир соответствует идеальному раствору)

Коэффициенты активности характеризуют степень отклонения раствора данных жидкостей от идеальной системы. Для систем с положительным отклонением $\gamma > 1$, для систем с отрицательным отклонением $\gamma < 1$.

Коэффициенты активности зависят от состава жидкости, ее свойств, температуры и давления в системе и вычисляются либо на основе экспериментальных данных, либо по ряду эмпирических уравнений.

Уравнение изотермы жидкой фазы нормального раствора имеет вид

$$P_{aw} = \gamma_a P_a x' + \gamma_w P_w (1 - x'),$$

откуда

$$x' = \frac{P_{aw} - \gamma_w P_w}{\gamma_a P_a - \gamma_w P_w}.$$

Соответственно состав равновесного пара равен

$$y' = \frac{\gamma_a P_a}{P_{aw}} x'.$$

В условиях равновесия $p_{aw} = \pi$.

Уравнение кривой равновесия фаз подобных систем записывается так же, как для идеальных [см. уравнения (II.24) — (II.26)]. Однако в этом случае коэффициент относительной летучести должен быть определен из выражения

$$\alpha = \frac{\gamma_a P_a}{\gamma_w P_w}.$$