

Принципи побудови діаграм стану

- Для однокомпонентних систем правило фаз має вигляд
$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$
 - Мінімальне число ступенів свободи (C_{\min}) = 0 коли число фаз $\Phi = 3$. У рівноважній однокомпонентній системі можуть співіснувати максимально три фази (т, р, г).
Максимальне число ступенів свободи (C_{\max}) система має при мінімальному числі фаз - одиниці.
Отже, $C_{\max} = 1 - 1 + 2 = 2$.
- Цими ступенями свободи є **P** і **T**
- Графічні зображення залежності тиску **P** від температури **T** (чи **P** від складу і **T** від складу) називають **діаграмами стану**, аналіз яких дозволяє визначити число фаз, межі їх існування, характер взаємодії компонентів, наявність новоутворених хімічних сполук та їх склад.

Загальні принципи побудови діаграм стану

Метод фізико-хімічного аналізу багатоконпонентних систем в 1912-1914р. запропонував

М. С. Курнаков

В основі аналізу лежать *принципи безперервності і відповідності.*



Курнаков Микола Семенович

1860 - 1941

Загальні принцип побудови діаграм стану

- Відповідно до **принципу безперервності**, при беззупинній зміні параметрів властивості окремих фаз змінюються також беззупинно, а властивості системи в цілому змінюються беззупинно доти, поки не зміниться число чи природа фаз, після чого властивості системи змінюються стрибкоподібно.
- За **принципом відповідності** на діаграмі стану кожній фазі відповідає частина площини, яку називають **полем фази** - область існування фази у визначеному стані (т, р, г).

Лінії перетину площин характеризують рівноважний стан : $t \leftrightarrow p$; $p \leftrightarrow g$; $t \leftrightarrow g$.

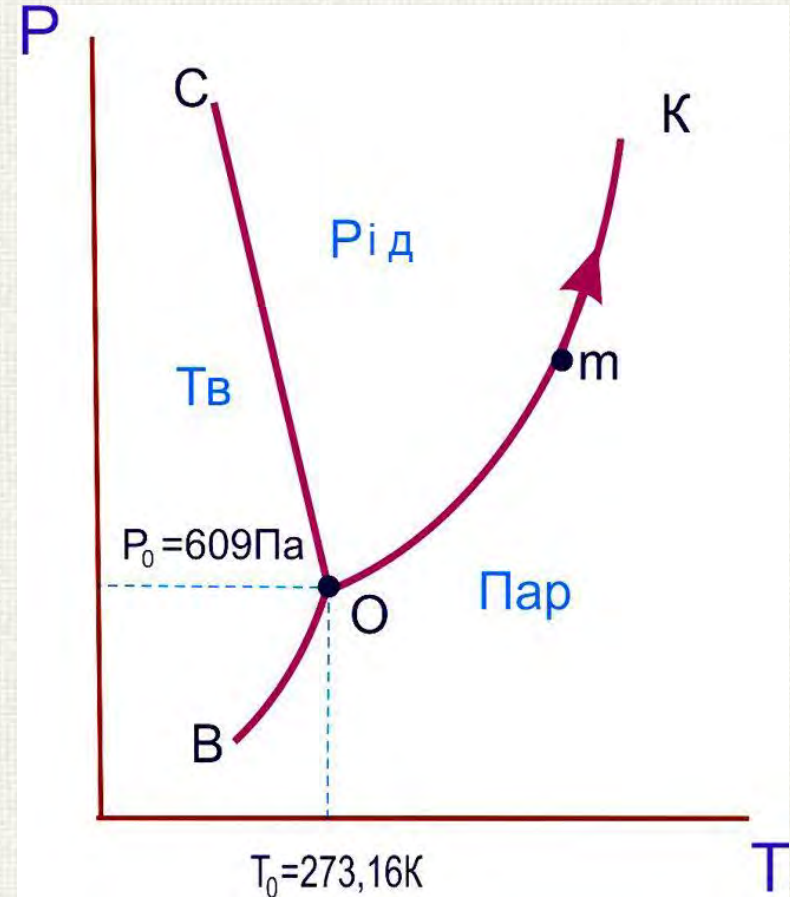
Точка на діаграмі стану (**фігуративна точка**) вказує значення параметрів, які характеризують даний стан системи.

Фазова діаграма води



Фазова діаграма води (I)

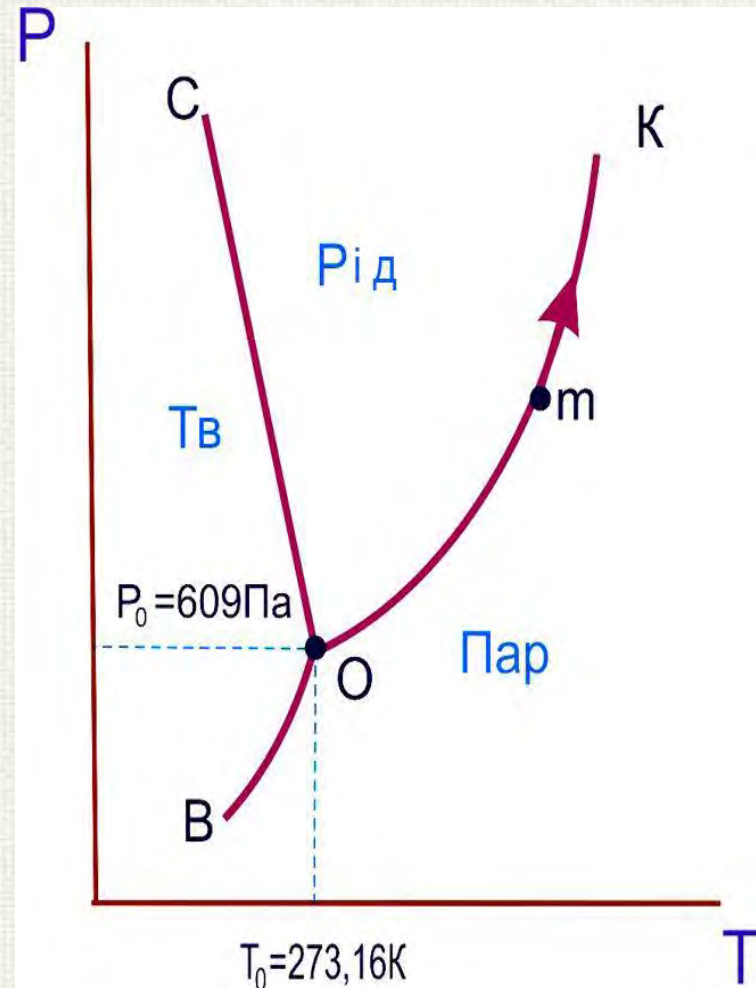
■ Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для однокомпонентної системи дорівнює 3. У цьому випадку система інваріантна і на діаграмі повинна зображатись точкою (потрійна точка O). У точці O існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 609 \text{ Па}$, $T = 273,16 \text{ К}$). Якщо змінити в цій точці одну зі змінних, то зникне одна з фаз. Наприклад, якщо збільшити температуру, то зникне тверда фаза. Слід відзначити, що поки фаза не зникне, температура не зміниться.



Фазова діаграма води (II)

- Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система «рідина – пара». Вона моноваріантна, отже, зображується лінією. Лінія ОК відображає рівновагу рідина-пара. У цій системі можна змінювати або тиск, або температуру, і все одно система буде залишатися двофазною. Якщо підвищувати температуру, то тиск буде автоматично збільшуватися, так що фігуративна точка **m** буде рухатись вгору по кривій ОК.

- **Фігуративна точка** – це будь-яка точка на діаграмі, що характеризує параметри в цілому. При подальшому підвищенні температури лінія ОК скінчиться в точці К – критичній точці, вище якої рідина не може існувати. Оскільки система зображується точкою, вона інваріантна. Отже, в критичній точці у рівновазі перебувають три фази: рідина, пара та позакритична фаза (газ).

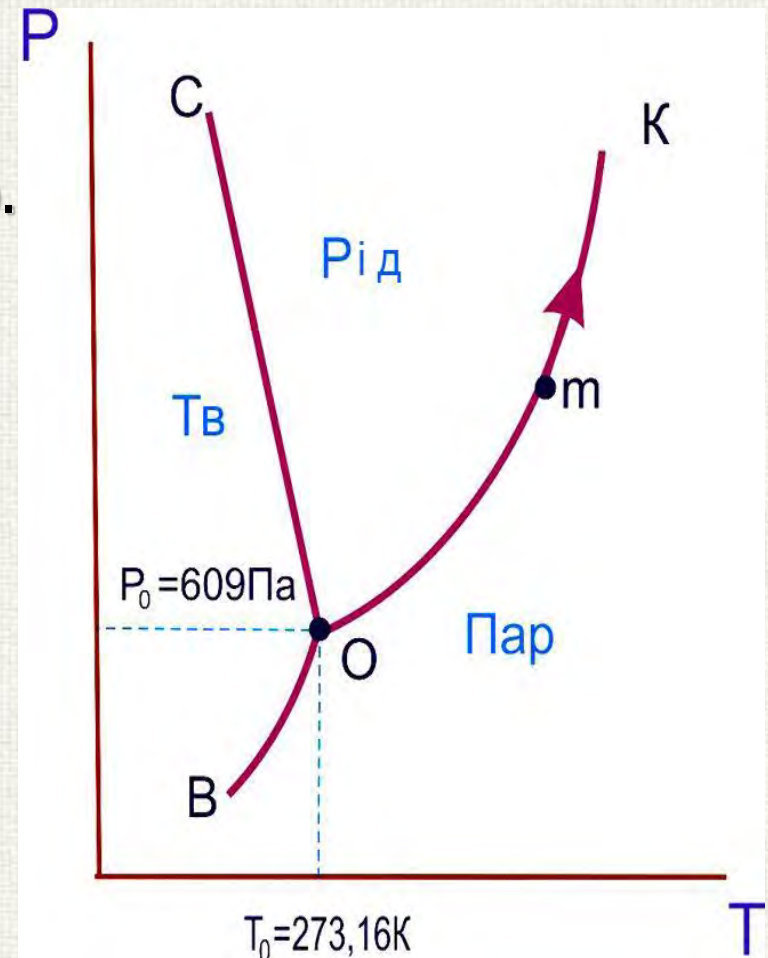


Фазова діаграма води (III)

- Якщо в потрібній точці відводити від системи тепло, то зникне рідина. Система набуде двофазного стану: «лід – пара». Вона моноваріантна (крива ОВ). Нахил кривих ОК і ОВ може бути знайдений із рівняння Клапейрона-Клаузіуса, що описує залежність тиску пари від температури. Для рівноваги «рідина-пара» та «тверде тіло – пара» можна використовувати приблизну форму цього рівняння:

- $$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_C}{RT^2}$$

- Оскільки теплота сублімації більша від теплоти випарювання, крива ОВ проходить більш круто, ніж крива ОК.

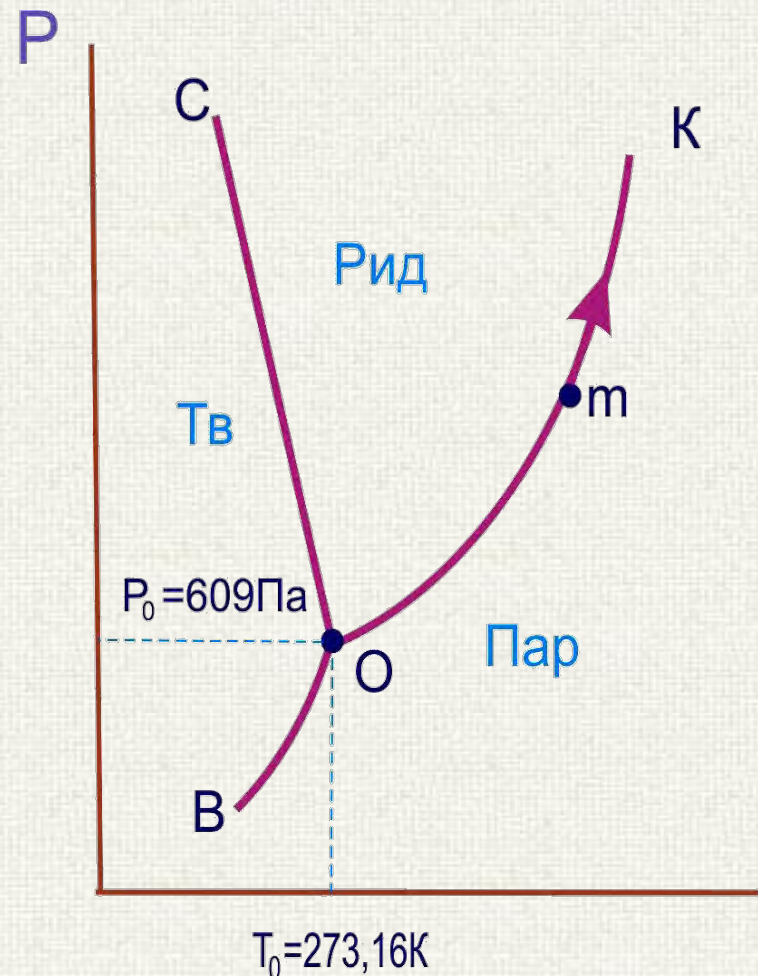


Фазова діаграма води (IV)

■ Якщо в потрібній точці збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним. Крива СО описує двофазну моноваріантну систему «тверде тіло – рідина», тобто залежність температури плавлення води від зовнішнього тиску. Її нахил також визначається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, але тепер треба брати точну його форму, оскільки молярні об'єми рідини і твердого тіла близькі один до одного:

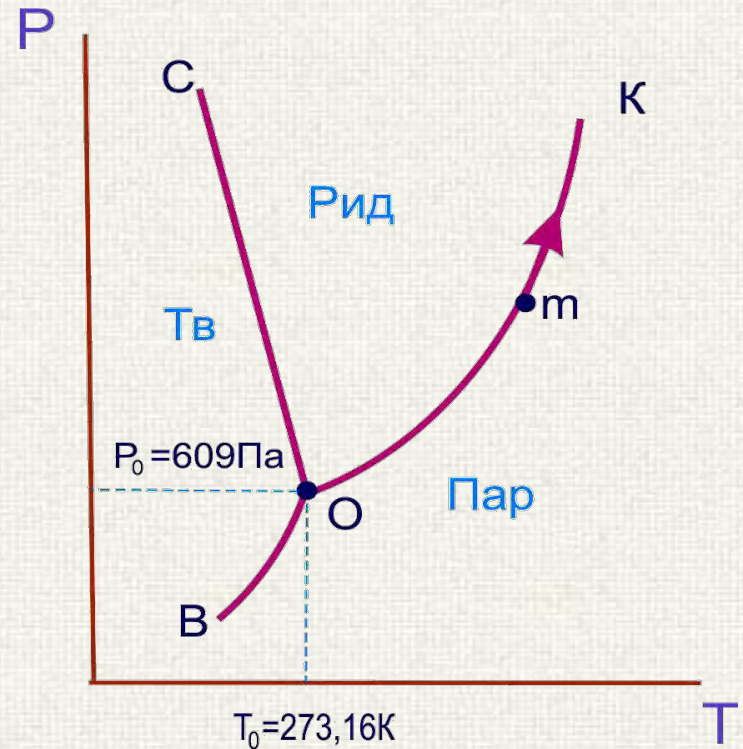
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_p - V_{\text{л}})}$$

■ Таким чином, нахил кривої ОС буде визначатися різницею $V_p - V_{\text{л}}$. Для води молярний об'єм твердої фази більший за молярний об'єм рідкої фази, тому похідна менша нуля, а крива ОС нахилена вліво. Це аномалія (те саме спостерігається у чавуну і вісмуту), у більшості речовин $V_p - V_{\text{л}} > 0$, і відповідна крива нахилена вправо.



Фазова діаграма води (V)

- Якщо взяти будь-яку двофазну моноваріантну систему, наприклад рідина-пара (точка **m**), і при постійній температурі змінювати тиск, то зникне ще одна фаза: при підвищенні тиску – пара, при зниженні – рідина. Таким чином, приходимо до однофазної системи з двома ступенями свободи. Система біваріантна. Вона зображується областями, що лежать між кривими: ВОК – область пари, СОК – рідини, ВОС – твердої фази. Розглянута діаграма стану води неповна. При значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації і, як наслідок, нові потрійні точки (всього у льоду розрізняють шість кристалічних модифікацій).



Фазова діаграма сірки



Фазова діаграма сірки: історія...

Алхимики называли это вещество «обиталище бессмертного духа» и «начало горючести».

«... входит также в состав ужасного изобретения – пороха, который может метать далеко вперед куски железа, бронзы или камня – орудие войны нового типа».

Агрикола,
«О царстве минералов», XVI в.



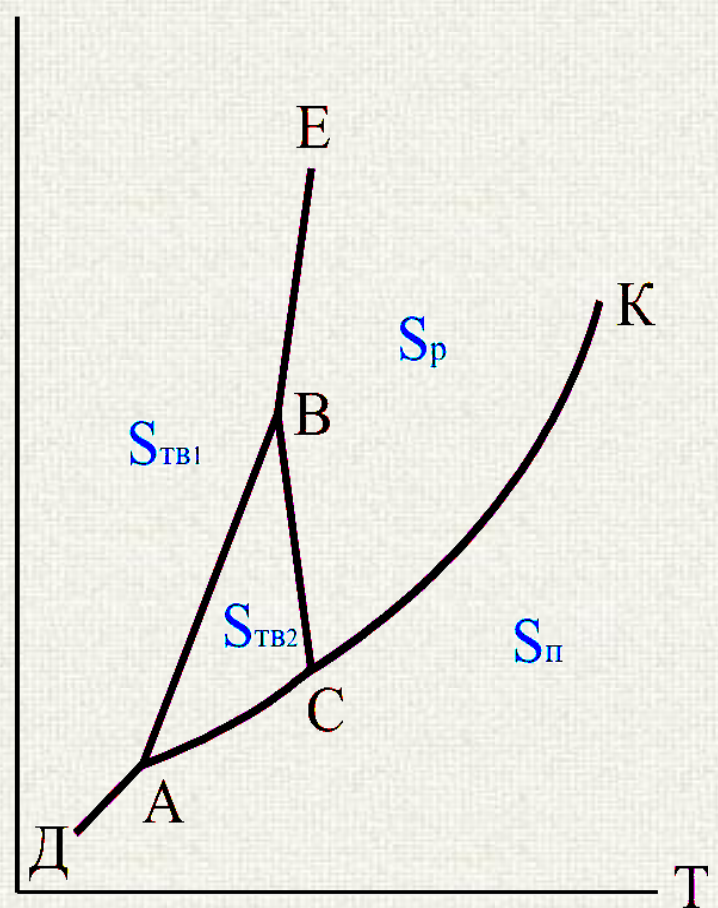
«... применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение его могут предохранить от всяких чародейств и прогнать нечистую силу»

Плиний Старший (23-79 гг. н.э.)
"Естественная история"

Новый и Ветхий заветы живописуют это вещество как источник тепла при термообработке грешников в аду.

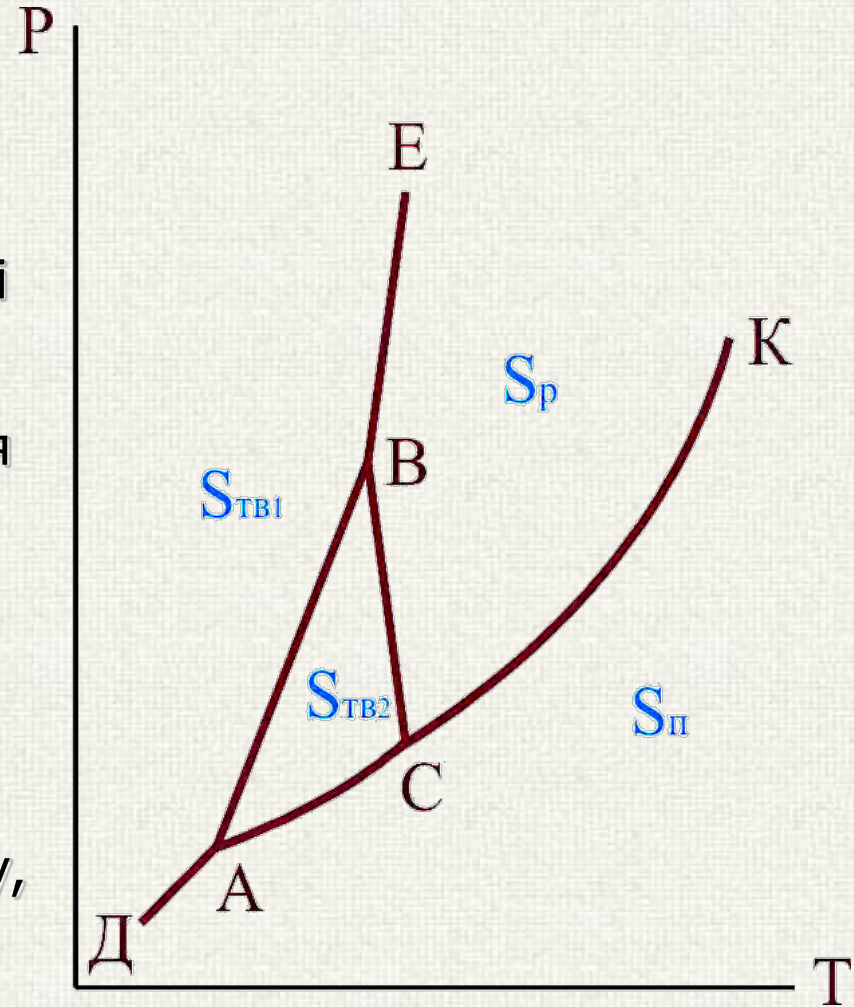
Фазова діаграма сірки (I)

- Діаграма стану однокомпонентної системи, у якій існують декілька кристалічних модифікацій. Сірка може перебувати в чотирьох фазах: пароподібній S_p , рідкій S_r і двох кристалічних (**ромбічна сірка S_{TB1} і моноклінна сірка S_{TB2}**). Лінії на діаграмі характеризують:
 - СК – моноваріантну двофазну систему «рідина-пара»;
 - АС – рівновагу «сірка моноклінна – пара»;
 - ДА – рівновагу сірка ромбічна – пара;
 - ВС – рівновагу «рідина – сірка моноклінна» (залежність температури плавлення моноклінної сірки від тиску);
 - ВЕ – рівновагу «рідина – сірка ромбічна» (залежність температури плавлення ромбічної сірки від тиску);
 - АВ – рівновага двох твердих фаз (залежність температури переходу сірки ромбічної в сірку моноклінну під дією тиску).



Фазова діаграма сірки (II)

- Точка перетину А відповідає температурі $95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, при якій тиск пари моноклінної сірки дорівнює тиску пари ромбічної. При температурах, вищих за $95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, тиск пари вищий у сірки ромбічної, і перетворення повинно іти в напрямку $S_p \rightarrow S_M$, а при $T < 95.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ у зворотному. Взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій, які можуть проходити самодовільно в прямому і зворотному напрямках залежно від умов, називають **енантіотропними перетвореннями**.
- Взаємні перетворення кристалічних фаз, які можуть проходити самочинно лише в одному напрямку, називають **монотропними**.



Двокомпонентні системи

- Якщо система складається з двох компонентів, а на стан рівноваги впливають такі зовнішні фактори, як температура і тиск, то правило фаз Гіббса надають рівнянням

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

- При $C = 0$ число фаз $\Phi = 4$. Отже, у двокомпонентній системі число фаз, що одночасно знаходяться в рівновазі, не може бути більше чотирьох. Має максимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при $\Phi = 1$) дорівнює трьом.

- Для металевих систем тиск практично не впливає на фазову рівновагу, тому кількість зовнішніх параметрів $n = 1$ і правило фаз Гіббса запишеться як:

$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi.$$

- Таким чином для двокомпонентних металевих систем максимальне число фаз дорівнює трьом, а максимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при $\Phi = 1$) дорівнює двом.
- Діаграми стану двокомпонентних систем з твердими фазами одержують експериментально методом термічного аналізу, тому їх називають **діаграмами плавкості**. Такі діаграми можуть мати доволі складний вигляд, однак будь-яка діаграма є комбінацією шести основних типів діаграм.