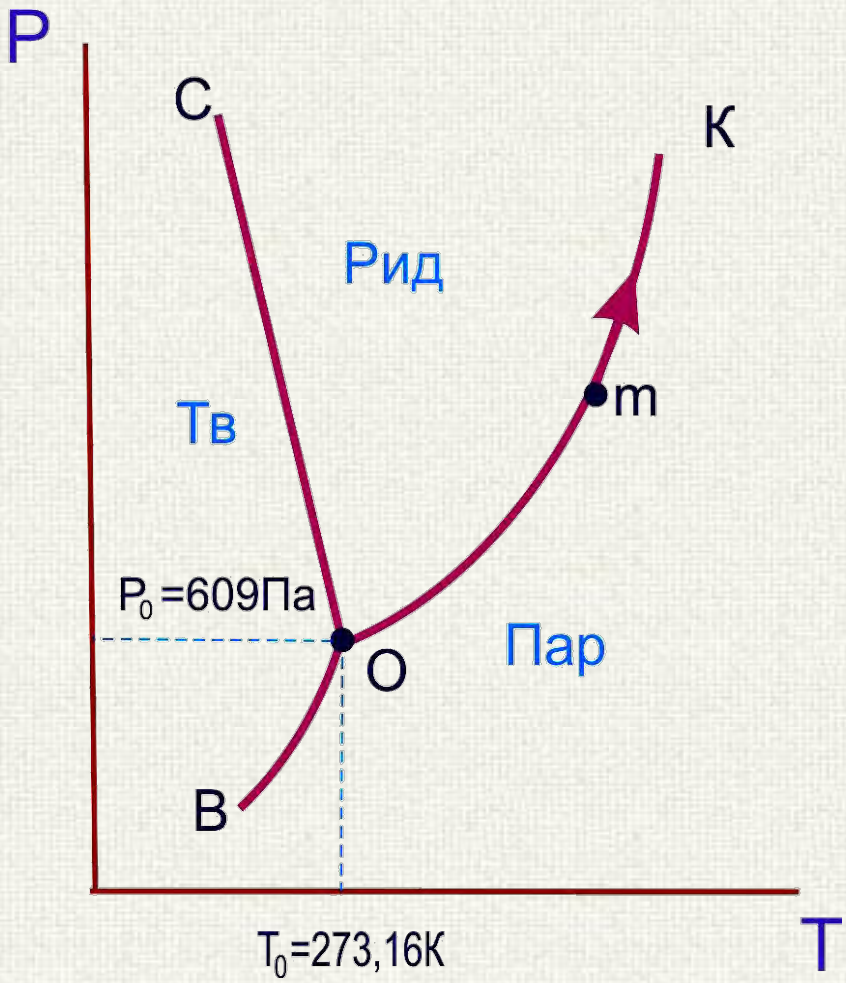
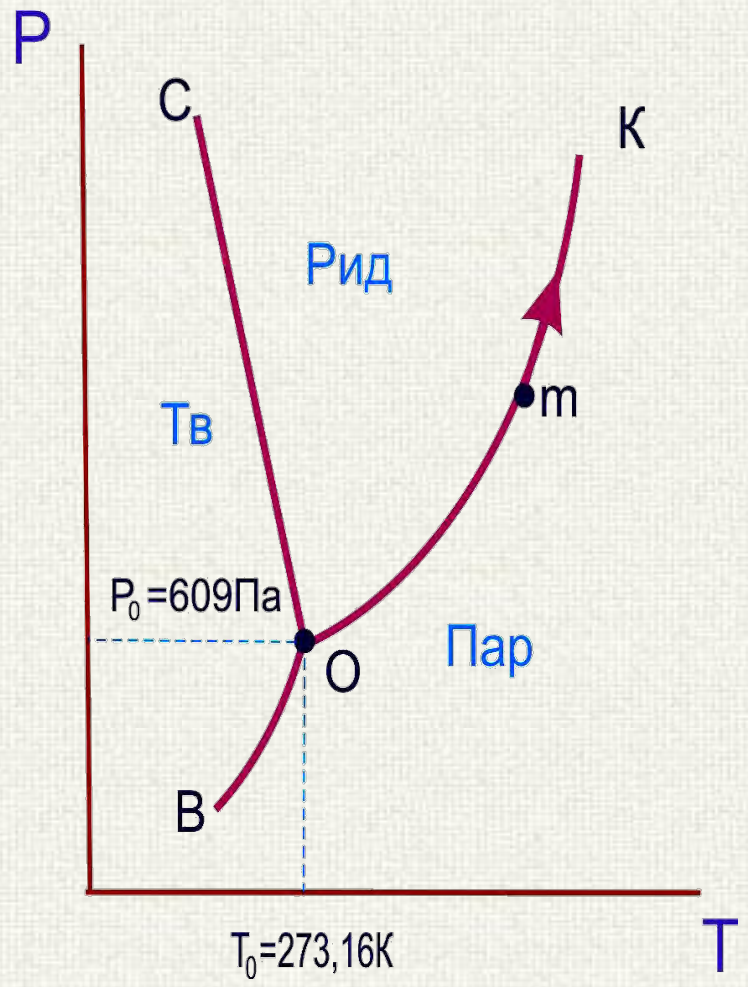
# Фазова діаграма води (I)

- 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 0). У точці 0 існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску (P = 609 Па, T = 273,16 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 вверх 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).

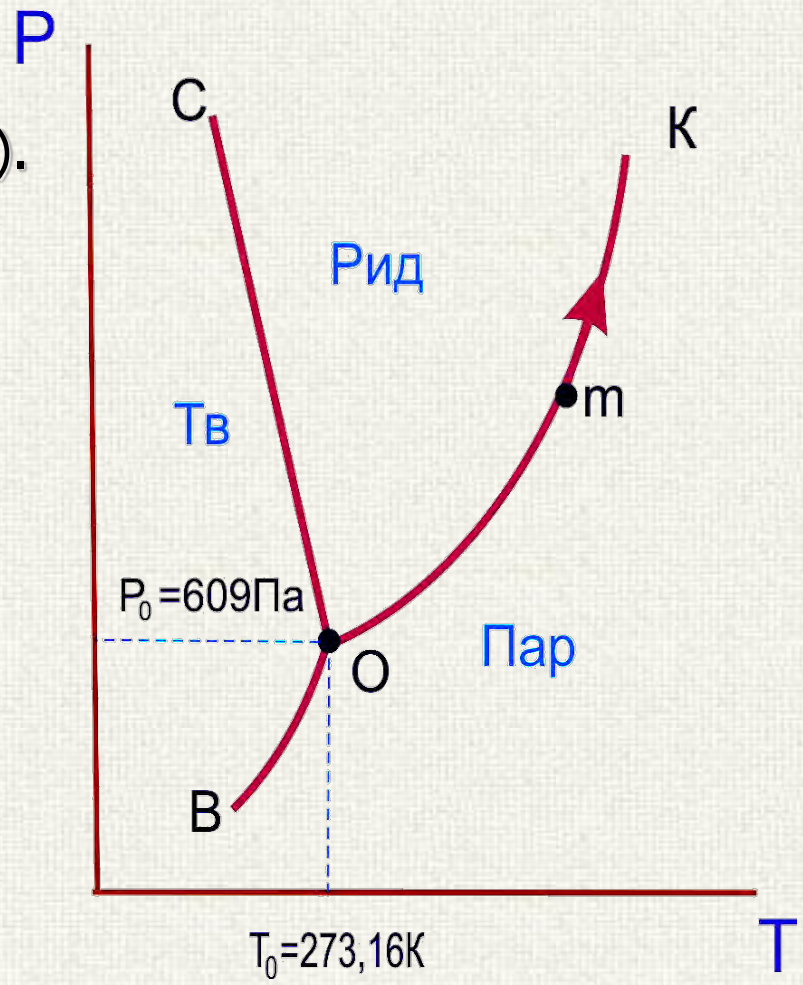


# Фазова діаграма води (III)

- Якщо в потрійній 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:

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

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

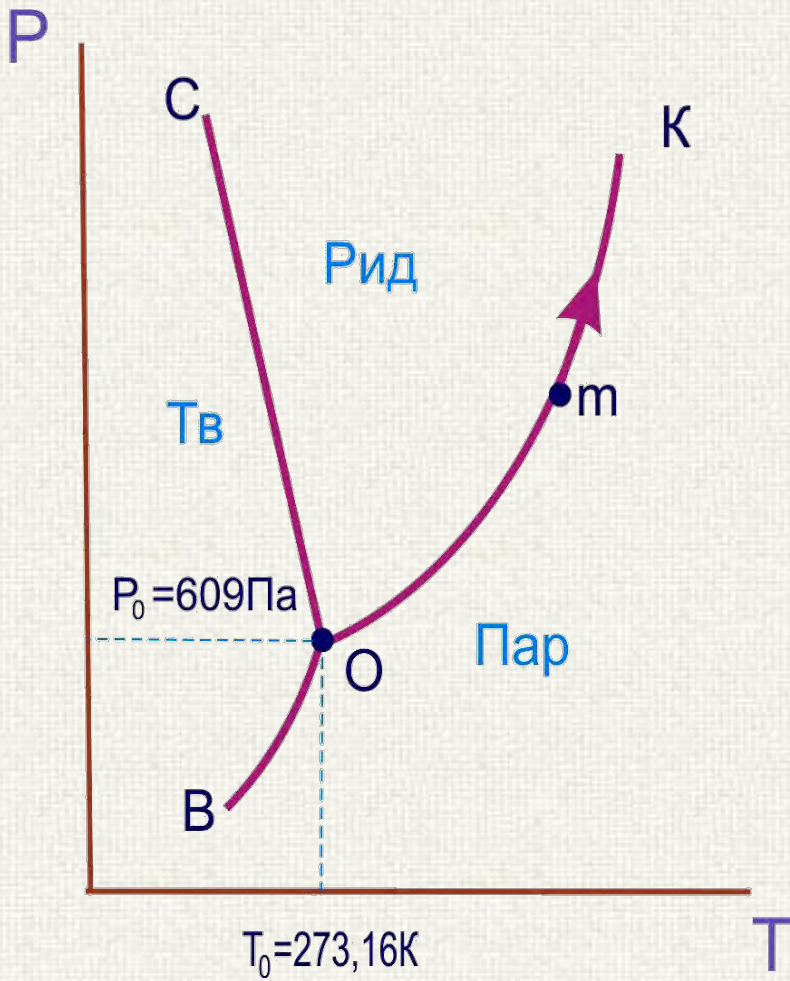


# Фазова діаграма води (IV)

- Якщо в потрійній 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:

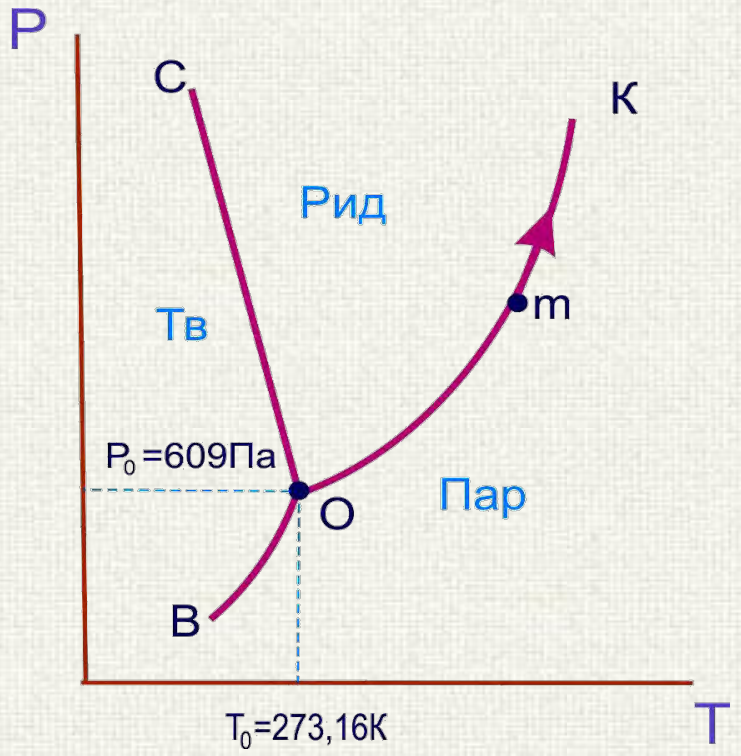
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{пл}}{T(V_р - V_п)}$$

- Таким чином, нахил кривої ОС буде визначатися різницею Vp – Vт. 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 Vp –Vт > 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.

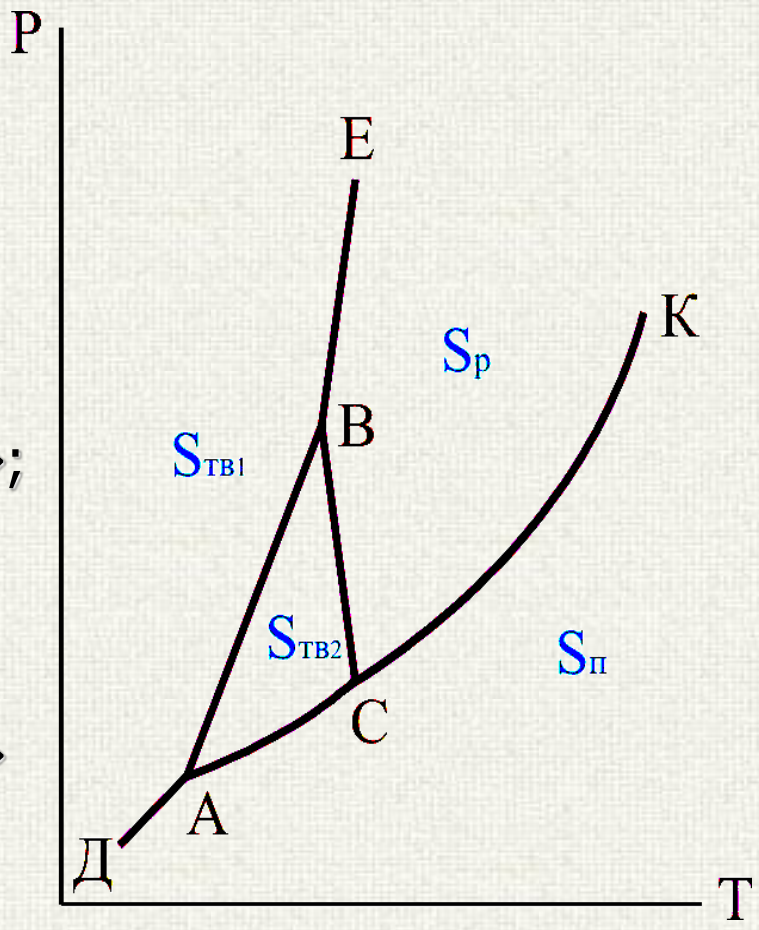



Розглянута діаграма стану води неповна. При значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації і, як наслідок, нові потрійні точки (всього у льоду розрізняють шість кристалічних модифікацій).

# Фазова діаграма сірки

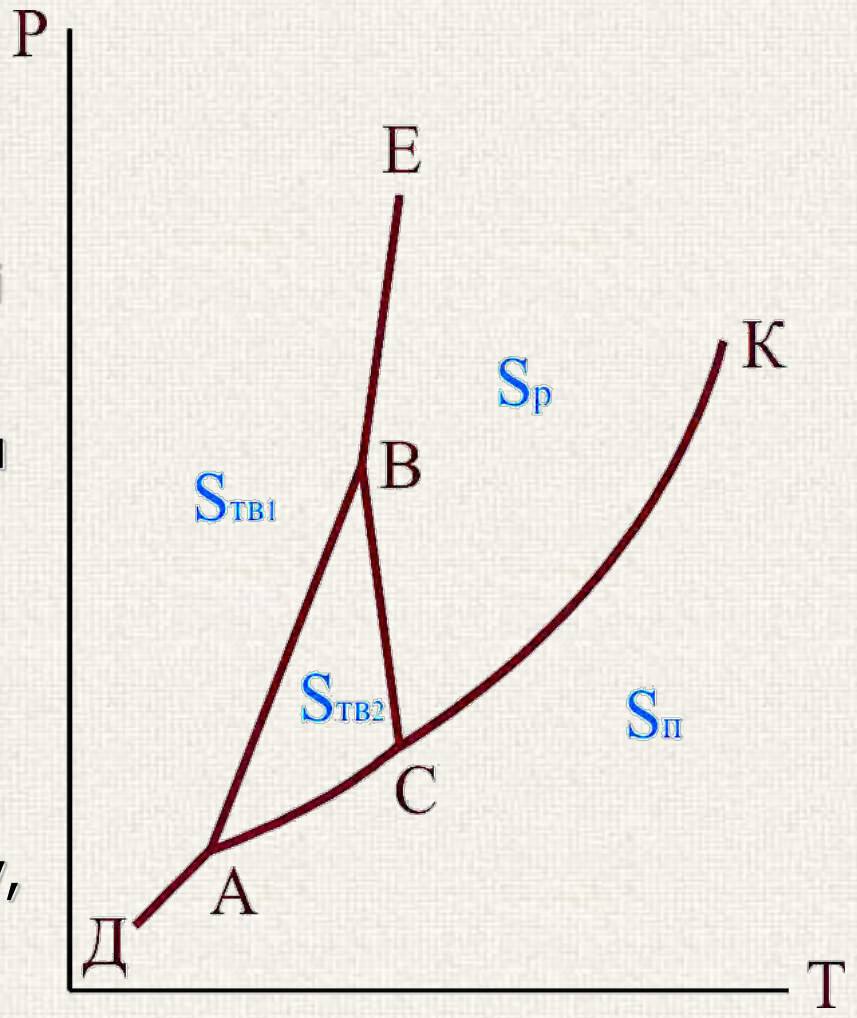
# Фазова діаграма сірки (I)

- Діаграма стану однокомпонентної системи, у якій існують декілька кристалічних модифікацій. Сірка може перебувати в чотирьох фазах: пароподібній Sп, рідкій Sр і двох кристалічних (**ромбічна сірка Sтв1 і моноклінна сірка Sтв2**). 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 °С, при якій тиск пари моноклінної сірки дорівнює тиску пари ромбічної. При температурах, вищих за 95.5 °С, тиск пари вищий у сірки ромбічної, і перетворення повинно іти в напрямку $S_P \rightarrow S_M$ , а при Т<95.5 °С 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

$$\mathbf{C = 2 – Ф + 2 = 4 – Ф.}$$

- При **С** = 0 число фаз **Ф** = 4. Отже, у двокомпонентній системі число фаз, що одночасно знаходяться в рівновазі, не може бути більше чотирьох. Ма ксимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при **Ф** = 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:

$$\mathbf{C = 2 – Ф +1 = 3 – Ф.}$$

- Таким чином для двокомпонентних металевих систем максимальне число фаз дорівнює трьом, а максимальне число ступенів свободи в гомогенній системі (при **Ф** = 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.