

## 7. RAVNOTEŽA FAZA: JEDNOKOMPONENTNI SISTEMI

### 7.1. Opšti uslovi ravnoteže faza

#### 7.1.1. Faza, komponenta i stepen slobode

Pre nego što se pređe na višekomponentne i heterogene sisteme potrebno je definisati neke osnovne pojmove kao što su *faza*, *komponenta* i *stepen slobode*.

*Faza*,  $P$ , je svaki homogeni deo sistema, uniforman po svojim fizičkim osobinama i hemijskom sastavu u celoj zapremini, koji od ostalih homogenih delova razdvajaju granice tj. površine na kojima jedino dolazi do nagle promene osobina ili sastava. Pri tome, definisanje faze ne zavisi od veličine i oblika u kome se ona javlja. Gas kao i gasna plazma su jednofazni sistemi bez obzira da li se sastoje od jedne ili više supstancija. Tečnosti, međutim, mogu biti višefazne jer svaki sloj delimično mešljivih ili nemešljivih tečnosti čini po jednu fazu. Različite čvrste supstancije istog ili različitog hemijskog sastava, ako imaju različitu kristalnu strukturu sačinjavaju različite faze.

Broj nezavisnih *komponentata*,  $C$ , u sistemu je najmanji broj nezavisno promenljivih sastojaka neophodnih da se odredi sastav svake pojedine faze. Pri tome u slučaju postojanja samo fizičke ravnoteže gde prisutne vrste međusobno hemijski ne reaguju, ukupan broj prisutnih hemijskih vrsta jednak je broju nezavisnih komponentata. Ukoliko međutim u sistemu dolazi do hemijske reakcije između prisutnih vrsta, tako da se uspostavi jedna ili više hemijskih ravnoteža, broj nezavisnih komponentata jednak je ukupnom broju prisutnih komponentata umanjenom za broj hemijskih ravnoteža. Tako npr. u sistemu:



broj nezavisnih komponentata je dva, jer je za određivanje sastava svake faze potrebno znati sastav dve komponente dok je sastav treće određen iz konstante ravnoteže ove ravnotežne hemijske reakcije.

Broj *stepeni slobode*,  $F$ , predstavlja najmanji broj uslova koji se mogu menjati nezavisno u određenim granicama, a da se broj faza u ravnoteži ne

menja. Pri tome uslovi koji se mogu menjati su intenzivne veličine: temperatura, pritisak i sastav.

### 7.1.2. Uslovi ravnoteže faza

Stanje termodinamičke ravnoteže u jednom heterogenom sistemu (znači sistemu koji ima više od jedne faze) zahteva postojanje mehaničke, termičke i hemijske ravnoteže. Mehanička ravnoteža znači da nema kretanja unutar sistema što je ispunjeno kada je pritisak u svim fazama sistema isti, tako da ne može dolaziti do promene zapremine pojedinih faza jednih na račun drugih. Termička ravnoteža znači da ne postoji prenošenje toplote između faza jer je temperatura u svim fazama ista. Konačno hemijska ravnoteža znači da nema promene sastava u bilo kojoj tački sistema što je ispunjeno kada su hemijski potencijali svake od komponenata isti u svakoj od faza.

Najjednostavniji slučaj, kod diskusije ravnoteže faza, je sistem koji se sastoji od samo jedne komponente tj. od čiste supstance. Ovakav sistem u uobičajenim uslovima može imati najviše dva stepena slobode, odnosno temperatura i pritisak su dovoljni za definisanje ravnoteže faza u ovakvom sistemu, jer se sastav ne može menjati pošto se sistem sastoji od jedne hemijske vrste. Promene faza u jednokomponentnim sistemima su u stvari fizičke transformacije čistih supstancija i to su ključanje, topljenje, sublimacija ili neka od polimorfnih promena na primer transformacija monoklinskog u rombični sumpor. Ravnotežu smo definisali termodinamički (za uslov konstantnog pritiska) kao stanje sistema pri kome je postignut minimum Gibsove slobodne energije ili hemijskog potencijala, pošto je u čistim supstancijama hemijski potencijal jednak molarnoj Gibsovoj slobodnoj energiji. Ako je ovaj termodinamički uslov narušen, ne znači da će obavezno doći do uočljive i brze promene stanja koja dovodi do smanjivanja Gibsove slobodne energije. Naime, termodinamički uslov za odigravanje neke promene ne uključuje i kinetiku procesa, odnosno ne govori o brzini promene, pošto vreme nije termodinamička promenljiva. Ako se promena vrši u čvrstom stanju, tada zbog fiksiranosti izgrađivačkih čestica sistema, neravnoteža može biti zamrzuta, odnosno brzina fizne transformacije može da se odvija beskonačno sporo. Tako na primer pri atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi dijamant je termodinamički nestabilan i trebalo bi da se transformiše u grafit. Da bi se to dešavalo međutim, potrebno je da dode do rearanžiranja ugljenikovih atoma, što se neće dešavati spontano pri ovim uslovima. U stanju tečnosti ili gasa, termodinamička promena se može dešavati dovoljno brzo zbog pokretljivosti izgrađivačkih čestica.

Uslov za stabilnost određene faze je, znači, da je njen hemijski potencijal u određenoj oblasti pritiska i temperature minimalan. Kako je promena hemijskog potencijala sa temperaturom jednaka negativnoj molarnoj entropiji date supstance:

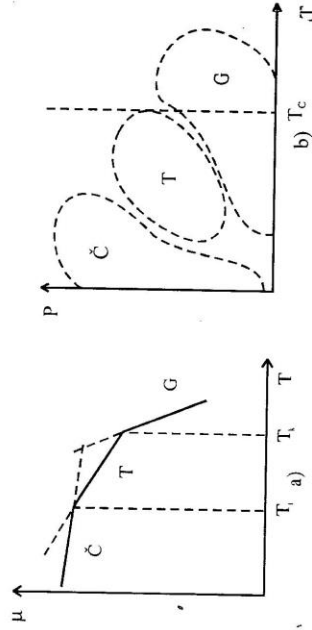
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m \quad (7.1)$$

to znači da će promena hemijskog potencijala sa temperaturom biti data pravom linijom sa negativnim nagibom, koji je utoliko veći ukoliko je molarna entropija date faze veća (slika 7.1). Tako je pri posmatranju uslova ravnoteže kod vode na atmosferskom pritisku, led jedina stabilna faza za temperature ispod  $t_f = 0^\circ\text{C}$ . Iznad ove temperature, hemijski potencijal tečne vode je niži od hemijskog potencijala leda, tako da je iznad  $0^\circ\text{C}$  do  $100^\circ\text{C}$  stabilna tečnost, a iznad  $t_k = 100^\circ\text{C}$  je stabilna vodena para. Na  $0^\circ\text{C}$  hemijski potencijali leda i tečne vode su jednaki, pa su obe faze u ravnoteži. Slično na  $100^\circ\text{C}$  tečna voda i vodena para imaju isto hemijsko potencijale i ove dve faze su u ravnoteži.

Pritisak takođe utiče na hemijski potencijal prema jednačini:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (7.2)$$

pa kako je molarna zapremina uvek pozitivna, to hemijski potencijal raste sa porastom pritiska i to najviše kod gasova (čija je molarna zapremina za bar tri reda veličine veća nego kod tečnosti ili čvrstih sistema), zatim kod tečnosti, a



Sl. 7.1 a) Zavisnost hemijskog potencijala od temperature, b) oblasti stabilnosti pojedinih faza u jednokomponentnom sistemu

najmanje kod čvrstih faza. Posledica toga je da porast pritiska povećava tačku ključanja, a snižava tačku mržnjenja kod većine supstancija. Ako se objedini uticaj temperature i pritiska na hemijski potencijal, može se dobiti dvodimenzioni dijagram koji pokazuje oblasti stabilnosti pojedinih faza, *fazni dijagram*. Tako na primer za vodu postoji niz vrednosti temperature i pritiska pri kojima je najstabilnija faza led, tako da skup svih ovih parova vrednosti čini

površinu kojoj odgovara oblast stabilnosti leda. Isto važi za tečnu vodu, kao i za vodenu paru. Ove površine se presecaju duž krivih linija koje zadovoljavaju uslov jednakosti hemijskih potencijala dve faze,  $a$  i  $b$ , koje su u ravnoteži:

$$\mu(a, T, P) = \mu(b, T, P) \quad (7.3)$$

Iz ovog uslova sledi funkcionalna veza između pritiska i temperature pri kojima su te dve faze u ravnoteži, tako da je minimalan broj uslova koji se mogu nezavisno menjati, a da se broj faza u ravnoteži ne promeni, samo jedan. Drugi uslov predstavlja zavisno promenljivu koja se može menjati prema funkcionalnoj zavisnosti koja sledi iz jednačine (7.3). To znači da je moguće i bez poznavanja pravila faza (koje definiše vezu između broja faza, komponentata i stepeni slobode) odrediti da je broj stepeni slobode kod jednokomponentnih sistema, kod kojih postoji ravnoteža dve faze, jednak jedinici. U preseku tri krive linije je *trojna tačka* koja definiše temperaturu i pritisak kao jedan jedini uslov pri kome mogu biti u ravnoteži tri faze. Ako se taj uslov promeni nestaje ravnoteže između tri faze.

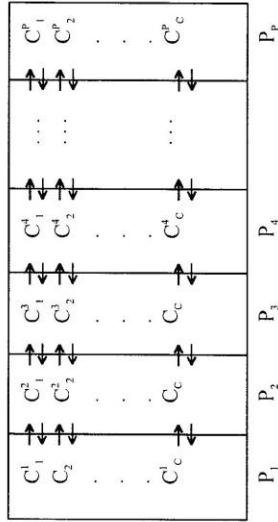
Kriva linija koja pokazuje uslove ravnoteže tečnosti i pare naziva se *krivom napona pare* ili *krivom tačke ključanja*. Temperatura pri kojoj se napon pare izjednači sa spoljašnjim pritiskom je *tačka ključanja*. U slučaju da je spoljašnji pritisak 1 atm onda je to *normalna tačka ključanja*,  $T_{nb}$ , a ako se umesto pritiska u atmosferama spoljašnji pritisak izrazi kao 1 bar, onda je ovako definisana tačka ključanja *standardna tačka ključanja*,  $T_{sk}$ . Kako je razlika između ovih pritiska veoma mala (1 bar = 0,987 atm), to je i razlika između normalne (100,0°C) i standardne (99,6°C) tačke ključanja takođe veoma mala. Temperatura pri kojoj se izjednačuju gustine tečne i parne faze je kritična temperatura i iznad ove temperature postoji samo jedna, gasovita faza. Za vodu ova temperatura je 374°C, a odgovarajući pritisak je 220 bara.

### 7.1.3. Pravilo faza

Između broja stepeni slobode, komponentata i faza postoji određen kvantitativni odnos koji je prvi ustanovio Gibbs 1876, a koji je poznat kao *pravilo faza*. Gibbs ga je izveo na osnovu termodinamičkih razmatranja kao jednu značajnu generalizaciju, nezavisno od koncepta atomske ili molekulske strukture.

Da bi se pravilo izvelo, posmatra se jedan višefazan i višekomponentan sistem koji se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Pretpostavlja se da je  $C$

## 7. RAVNOTEŽA FAZA: JEDNOKOMPONENTNI SISTEMI



Sl. 7.2 Šematski prikaz ravnoteže  $C_c$  komponentata u  $P_p$  faza

komponentata raspoređeno u svih  $P$  faza u sistemu kao što je to šematski prikazano na slici 7.2, što znači da je svaka komponenta raspoređena između svih faza i pri čemu se ne odigravaju hemijske reakcije između komponentata. Pri određenim uslovima, pojedine komponente mogu prelaziti iz jedne faze u drugu, ali je ravnotežna koncentracija svake komponente konstantna u svakoj fazi s obzirom na postojanje dinamičke ravnoteže. Koncentracija komponentata se izražava u molskim frakcijama. Broj stepeni slobode,  $F$ , tj. broj nezavisno promenljivih veličina koje se mogu menjati u određenim granicama, a da se broj faza u ravnoteži ne promeni dobije se iz razlike ukupnog broja-intenzivnih veličina potrebnih da se opiše stanje sistema i onog broja veličina koje su zavisno promenljive zbog uslova da je sistem u ravnoteži:

$$F = \text{ukupan broj promenljivih} - \text{broj zavisno promenljivih} \quad (7.4)$$

Intenzivne veličine koje određuju stanje sistema su temperatura, pritisak i koncentracija. Ukupan broj koncentracionih izraza za svaku fazu je  $C$  i kako ima  $P$  faza to je broj koncentracionih izraza  $PC$ , ali svi ti koncentracioni izrazi nisu nezavisno promenljivi. Naime zbir molskih frakcija za svaku fazu mora biti jednak jedinici:

$$x_1^P + x_2^P + \dots + x_C^P = 1 \quad (7.5)$$

Što znači da se za opisivanje sastava svake faze mora definisati  $C - 1$  koncentracija, dok je koncentracija jedne, kao ostatak određena gornjom jednačinom (7.5). Ukupan broj koncentracija potrebnih za izražavanje sastava čitavog sistema od  $P$  faza će biti stoga  $P(C - 1)$ . Kako je za opisivanje stanja sistema potrebno definisati i temperaturu i pritisak, to i ove intenzivne veličine treba dodati broju

Da bi se dobio broj stepeni slobode tj. broj nezavisno promenljivih intenzivnih veličina, treba sada utvrditi koliki je od gornjeg ukupnog broja veličina, broj onih koje su zavisno promenljive, određene uslovom da je sistem u ravnoteži. Termodinamički uslov za ravnotežu u više-faznom sistemu je da je hemijski-potencijal svake komponente isti u svim fazama, što znači da važe jednačine:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2, \mu_1^2 = \mu_1^3, \dots, \mu_1^{P-1} = \mu_1^P \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2, \mu_2^2 = \mu_2^3, \dots, \mu_2^{P-1} = \mu_2^P \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\mu_C^1 = \mu_C^2, \mu_C^2 = \mu_C^3, \dots, \mu_C^{P-1} = \mu_C^P$$

Hemijski potencijal je funkcija temperature, pritiska i koncentracije. Sistem se posmatra pri određenoj temperaturi i pritisku, a iz jednakosti hemijskih potencijala za bilo koju komponentu raspoređenu između bilo koje dve faze, sledi da ako je koncentracija te komponente specifikovana u jednoj fazi, njena koncentracija u drugoj fazi je automatski određena. Isto važi za svaku komponentu raspoređenu između parova različitih faza, što znači da će za svaku komponentu biti P-1 takvih jednačina, a za svih C komponentata broj intenzivnih promenljivih koje su fiksirane (tj. zavisno promenljive) uslovom da je sistem u ravnoteži C(P-1). Stoga je broj stepeni slobode:

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) \quad (7.7)$$

odnosno:

$$F = C - P + 2 \quad (7.8)$$

što predstavlja Gibsovo pravilo faza.

Ako jedna ili više komponentata nisu prisutne u jednoj ili više faza, tada će biti manji broj intenzivnih promenljivih koje definišu sastav jedne ili više faza, ali će biti manji i broj jednačina za uslov ravnoteže između faza. To znači da pravilo faza važi u istom obliku i kad se neka od komponentata ne javlja u svim fazama.

Izvedeno pravilo faza važi za sistem van polja sila. Ali ako se sistem nalazi u nekom polju sila kao na primer električnom ili magnetnom, tada se u pravilu faza moraju uzeti u obzir i ove dodatne intenzivne promenljive čiji se broj mora uzeti u obzir kroz pravilo faza.

## 7.2. Dijagrami faza

Grafički prikaz uslova ravnoteže između različitih faza sistema se naziva faznim dijagramom, ravnotežnim dijagramom ili dijagramom stanja. Vrsta koordinatnog sistema koji se koristi za ovakvo prikazivanje zavisi od složenosti sistema, odnosno broja stepeni slobode koji se za svaki sistem izračunava prema Gibsovom pravilu faza. Maksimalan broj stepeni slobode se određuje za najmanji broj faza u sistemu. Minimalan broj stepeni slobode onda definiše stanje sistema u kome je maksimalno mogući broj faza u ravnoteži.

Za najjednostavniji jednokomponentni sistem broj stepeni slobode je  $F = 3 - P$ . To znači da kada je u ravnoteži samo jedna faza, maksimalan broj stepeni slobode je dva. Da bi ovakvo stanje sistema bilo potpuno definisano potrebno je znati dve nezavisno promenljive veličine stanja. To može biti bilo koja kombinacija dva parametra stanja sistema ( $P$  i  $V$ ,  $P$  i  $T$  ili  $V$  i  $T$ ) dok se treći parametar može odrediti iz jednačine stanja. Jednokomponentni sistemi se prikazuju u pravougaonom koordinatnom sistemu, najčešće kao  $P = f(T)$ .

U dvokomponentnom sistemu, najčešće kao  $P = f(T)$ . Stanje sistema jednofaznog, dvokomponentnog sistema je definisano sa tri nezavisno promenljiva parametra stanja. To znači da bi za prikazivanje dijagrama stanja ovakvog sistema bio potreban prostorni, trodimenzioni koordinatni sistem čije bi koordinate bile  $P$ ,  $T$  i sastav sistema. Pošto je ovakav način prikazivanja prilično komplikovan, stanje ravnoteže u ovakvim sistemima se posmatra pri konstantnom jednom od parametara stanja. Najčešće se stanje ravnoteže posmatra pri atmosferskom pritisku, a dijagram stanja je prikazan kao funkcija temperature od sastava,  $T = f(x)$ .

Trokomponentni sistemi imaju broj stepeni slobode:  $F = 5 - P$ . Za grafičko prikazivanje uslova ravnoteže u jednofaznom sistemu tada bi bilo potrebno imati sistem sa četiri koordinate. Stoga se ovakvi sistemi mogu prikazati u trodimenzionalnom, prostornom dijagramu pri izobarskim uslovima. Međutim, najčešće se ovakvi sistemi prikazuju još jednostavnije u dvodimenzionom koordinatnom sistemu pri konstantnom pritisku i temperaturi.

### 7.2.1. Dijagrami faza jednokomponentnih sistema

Dijagram stanja jednokomponentnih sistema se najčešće prikazuje, kao što smo već pomenuli, kao funkcija pritiska od temperature. Funkcionalnu vezu između ove dve promenljive pri uslovu da su dve faze u ravnoteži definiše Klapejronova jednačina:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,r}}{T\Delta V_{m,r}} \quad (7.9)$$

$p = f(T)$  za određenu temperaturu fitznu transformacije. Ovaj nagib je određen vrstama faza koje su u ravnoteži.

#### 7.2.2. Ravnoteža čvrsto–para

Čvrsta supstancija kao i tečnost može biti u ravnoteži sa svojom parom i pritisak pare za datu temperaturu predstavlja ravnotežni napon pare. U poređenju sa tečnošću, napon pare čvrste supstancije je mali, ali raste sa temperaturom i ova promena se prikazuje krivom sublimacije. Promena od čvrste supstancije do pare je praćena apsorpcijom toplote. Količina toplote potrebna za sublimovanje jednog mola čvrste supstancije je molarna latentna toplota sublimacije,  $L_{sub,m}$ . Ako se ranije pomenuta Klapejronova jednačina primeni na ravnotežu čvrste supstancije i njene pare, dobija se temperaturska zavisnost napona pare sublimacije:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{T(V_m^g - V_m^s)} \quad (7.10)$$

Korišćenjem ove jednačine može se izračunati latentna toplota sublimacije iz nagiba krive sublimacije pri nekoj temperaturi. Zanimarivanjem zapremine čvrste supstancije u odnosu na zapreminu pare i uzimajući da se para ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja, može se doći do jednačine napona pare sublimacije:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{sub,m}}{RT^2} \quad (7.11)$$

gde je latentna toplota sublimacije jednaka entalpiji sublimacije. Ova jednačina se može integraliti uz pretpostavku da je latentna toplota sublimacije konstantna u datom temperaturskom intervalu. Pošto je entalpija sublimacije veća od entalpije isparavanja, to će kriva sublimacije imati veći nagib od krive isparavanja u tački njihovog preseka. Za iste vrednosti pritiska sublimacije sve tačke levo od krive, odgovaraju stabilnosti čvrste faze, a desno od krive stabilnosti gasovite faze (sl. 7.2).

#### 7.2.3. Ravnoteža tečno–gasovito

O uslovima ravnoteže tečne i gasovite faze smo detaljnije govorili kada smo govorili o naponu pare kao bitnoj osobini tečnog stanja (poglavlje 3.2). Zavisnost napona pare od temperature analogna je onoj kod ravnoteže čvrsto–gasovito, s tim što apsorbovana toplota u ovoj faznoj transformaciji predstavlja latentnu toplotu isparavanja, a promena zapremine odgovara promeni molarne zapremine pri isparavanju jednog mola tečnosti na temperaturi

klućanja. Napon pare tečnosti uvek raste sa temperaturom, ali je ova promena znatno veća nego kod čvrstih supstancija. Tačkama desno od krive zavisnosti tačke klućanja od pritiska odgovara oblast stabilnosti gasovite faze, a levo od nje stabilnosti tečne faze (sl. 7.2).

#### 7.2.4. Ravnoteža čvrsto–tečno

Ako se čvrsta supstancija zagreva, na temperaturi topljenja će čvrsta faza prelaziti u tečnost. Hlađenjem iste tečne supstancije pri istom pritisku, tečnost će očvrnuti na istoj temperaturi mržnjenja. To znači da za svaku supstanciju postoji temperatura pri kojoj su u ravnoteži čvrsto i tečno stanje. Ova temperatura zavisi za svaku supstanciju od pritiska. Kriva koja pokazuje uticaj pritiska na temperaturu pri kojoj su u ravnoteži tečna i čvrsta supstancija je kriva tačke topljenja. Kao i tačka klućanja, tačka mržnjenja je korespondentna temperatura jer podeljena kritičnom temperaturom daje približno konstantnu vrednost ( $\approx 0.44$ ) koja iznosi sedam desetih vrednosti tačke klućanja. Količina toplote potrebna za topljenje jednog mola čiste supstancije na tački topljenja je molarna latentna toplota topljenja  $L_{top,m}$  i jednaka je molarnoj entalpiji topljenja  $\Delta H_{top,m}$ . Kako je promena molarne zapremine pri topljenju relativno mala, to se unutrašnja latentna toplota topljenja neznatno razlikuje od ukupne latentne toplote, merene pri konstantnom pritisku. Primenom Klapejronove jednačine na ravnotežu tečne i čvrste faze može se dobiti uticaj pritiska na tačku topljenja:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_m^l - V_m^s)}{L_{top,m}} = \frac{T(V_m^l - V_m^s)}{\Delta H_{top,m}} \quad (7.12)$$

Za većinu supstancija gustina čvrste faze je veća od gustine tečne faze, usled čega je molarna zapremina tečne faze veća od molarne zapremine čvrste faze. Kako je entalpija topljenja uvek pozitivna (sem kod He-3), a i promena zapremine je pozitivna i mala, to će porast pritiska povećavati tačku topljenja, ali vrlo malo. Posledica je da je nagib  $dP/dT$  vrlo strm i pozitivan. Jedan od izuzetaka je voda, jer je led manje gustine od tečne vode, pa je promena zapremine pri topljenju negativna. Stoga je i nagib  $dP/dT$  kod ravnoteže voda–led, negativan.

Oblik krive se može dobiti integracijom gornje jednačine uz pretpostavku da se  $\Delta H_{top,m}$  i  $\Delta V_m$  slabo menjaju sa temperaturom i pritiskom tako da se mogu uzeti kao konstante. Razdvajanjem promenljivih i integracijom od pritiska  $P_1$  do  $P_2$  kada su tačke topljenja  $T_1$  i  $T_2$ :

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H_{top,m}}{\Delta V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad (7.13)$$

dobija se aproksimativni izraz koji opisuje graničnu liniju između čvrste i tečne faze:

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{top, m}}}{\Delta V_m} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (7.14)$$

Pošto pritisak slabo utiče na tačku topljenja, to je razlika između  $T_1$  i  $T_2$  vrlo mala, pa se može uzeti približno da je:

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left( 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (7.15)$$

tako da dobijamo da je:

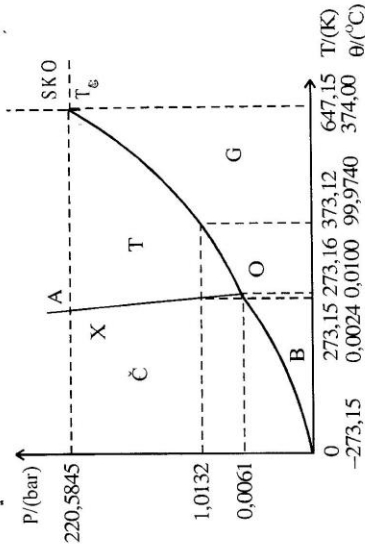
$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{top, m}}}{\Delta V_m} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} \quad (7.16)$$

što predstavlja jednačinu prave za granicu između tečne i čvrste faze u ravnoteži, u dijagramu  $P$  u funkciji od  $T$ . Ako je temperatura ispod temperature topljenja (za određeni pritisak), stabilna je samo čvrsta faza. To znači da sve tačke levo od krive prikazane gornjom zavisnošću, odgovaraju stabilnosti samo čvrste faze. Suprotno tome, sve tačke desno od krive, tj. sve temperature veće od temperature topljenja, odgovaraju stabilnosti tečne faze (sl. 7.2).

### 7.2.5. Dijagrami faza za vodu

Fazni dijagram vode pri srednjim pritiscima i temperaturama (ispod 2 000 bara i iznad 20°C) prikazan je na sl. 7.3. Povišine u dijagramu odgovaraju oblastima stabilnosti jedne faze (tečne, čvrste ili gasovite) čije se stanje definiše dvema nezavisno promenljivim jer je sistem dvovarijantan. To znači da se pritisak i temperatura mogu menjati nezavisno u granicama određenim pojedinim krivim, a da se broj i oblik faza u ravnoteži ne promeni. Krive u dijagramu daju uslove pri kojima postoje po dve faze u ravnoteži. Pošto je tada sistem jednovarijantan to se samo jedan od uslova može menjati nezavisno. Promena drugog uslova određena je iz krive sa dijagrama stanja. Matematički izraz funkcionalne zavisnosti dva uslova daje Klapejronova jednačina (7.9). Iz nagiba krive i ove jednačine može se odrediti toplota sublimacije, topljenja ili isparavanja. Kriva OA se obično naziva krivom tačke topljenja (ili mržnjenja), kriva OC je kriva napona pare ili kriva tačke ključanja, a kriva BO je kriva sublimacije. Kriva napona pare se prostire od trojne tačke do kritične tačke  $T_c$  koja odgovara temperaturi od 374,0°C (647,2 K) i pritisku od 217,7 atm

(220,6 bara). Iznad ove tačke ne može postojati tečna faza i to je super kritičnu oblast (SKO). Postojanje kritične tačke omogućava kontinualni prelaz gasovite faze u tečnu i obratno, bez pojave granice između faza. Ovakva ograničavajuća tačka nije zapažena kod krivih sublimacije i topljenja.



Sl. 7.3. Fazni dijagram za vodu

Karakterističan je negativan nagib krive tačke topljenja. Razlog je što led ima manju gustinu od vode, molarna zapremina leda je veća od molarne zapremine tečne vode i promena zapremine pri topljenju je negativna. Kako je latentna toplota topljenja pozitivna to će  $dP/dT$  kod vode biti negativno. Stoga porast pritiska dovodi do opadanja tačke mržnjenja.

Posledica smanjivanja tačke mržnjenja sa pritiskom je klizanje lednika u prirodi. Usled velikih težina ledeničkih masiva, pritisak na podlogu je veliki i led se topli pri znatno nižim temperaturama od 0°C. Stvara se tanak sloj tečne vode između čvrste podloge i leda koji smanjuje trenje i omogućava lakše klizanje.

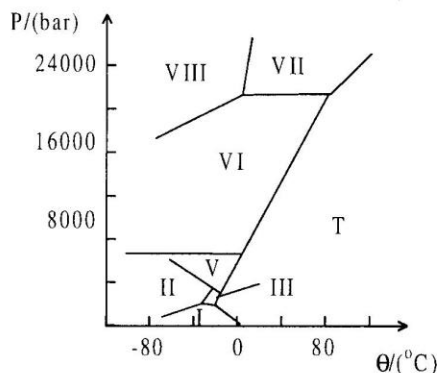
Krive se seku u trojnoj tački i ona odgovara ravnoteži sve tri faze. To je invarijantna tačka sistema i za vodu iznosi 0,0098°C (273,16 K) i 0,00633 atm (0,006 bara, 611 Pa). Malo udaljavanje od ovih vrednosti, pritiska ili temperature dovodi do iščezavanja jedne ili dve faze iz ravnoteže. Međutim, može doći do prehladivanja tečnosti ispod njene tačke mržnjenja. Ovo je pojava zadržane transformacije kada se sistem prehladna tečnost para nalaze u stanju metastabilne ravnoteže. Ovo je stanje nestabilne ravnoteže koje vrlo lako može preći u stanje stabilne ravnoteže. Dodavanje male količine čvrste faze u sistem tečnost para dovodi do trenutnog očvršćavanja tečnosti. U metastabilnom stanju napon pare prehladeno tečnosti je veći od onoga koji bi sistem imao na istoj temperaturi u stabilnom stanju.

Ako se para pri pritisku koji je niži od onog u trojnoj tački dovoljno ohladi, može doći do očvršćavanja bez prelaska u tečno stanje. Na ovaj način nastaju inje i sneg u gornjim slojevima atmosfere. Slično opet pri pritisku nižem od pritiska u trojnoj tački, čvrsta faza pri zagrevanju može preći u stanje pare bez topljenja što se koristi za prečišćavanje, procesom sublimacije čvrstih supstancija (benzoeva kiselina, naftalin).

### 7.2.6. Dijagram faza za led

Na pritiscima većim od oko 2 000 bara javljaju se nove čvrste modifikacije pored običnog leda. Ovi različiti kristalni oblici leda se javljaju kao posledica modifikacija međumolekulskih sila dejstvom pritiska. Fazni dijagram vode pri većim pritiscima prikazan je na sl. 7.4. U dijagramu postoji sedam površina koje odgovaraju uslovima stabilnosti jednog od različitih kristalnih modifikacija leda. Obični led ili led I (kristališe u heksagonalnom sistemu) jedino može kao čvrsta faza postojati pri pritiscima manjim od 2 000 bara.

Promenom pritiska i temperature iz tečne vode se mogu dobiti led I, led III, led V, led VI i led VII. Na grafiku nije prikazan metastabilni oblik koji kristališe u kubnom sistemu, a koji se dobija kondenzacijom vodene pare ispod  $-80^{\circ}\text{C}$  i led IV koji egzistira u istoj oblasti kao led V. Nisu prikazani ni niskotemperaturni oblici leda IX i X (poznati i kao led VI'). Led VII i VIII imaju iste molarne zapremine usled čega je promena zapremine pri faznoj transformaciji između ova dva oblika jednaka nuli, ali postoji promena entalpije faznog prelaza tako da je ravnotežna kriva leda VII i VIII vertikalna u  $P$ - $T$  dijagramu. Led II se ne može dobiti iz tečne vode već iz neke od čvrstih modifikacija (iz leda I, III, V ili VI) primenom pritiska i temperature. Pojedine krive označavaju uslove ravnoteže dve faze, dve čvrste ili tečne i čvrste. Krive koje



Sl. 7.4 Fazni dijagram za led

su granica dve čvrste faze u ravnoteži, pokazuju u stvari uticaj pritiska na prelaznu tačku. U oblasti viših pritisaka postoje četiri trojne tačke u kojima postoji ravnoteža između dve čvrste i jedne tečne faze i četiri trojne tačke koje