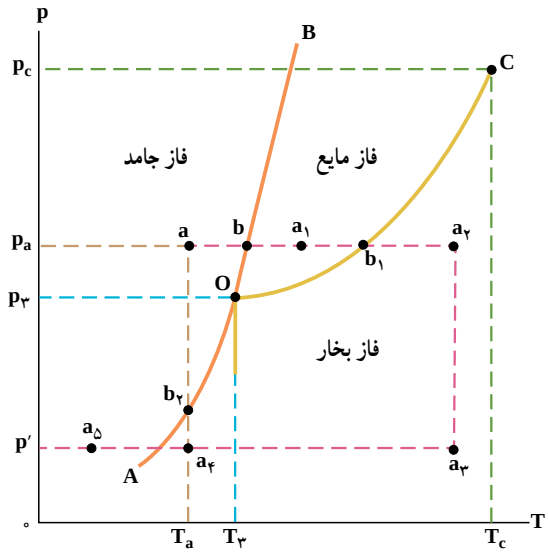
در این نمودار، در دماهای پایین و فشارهای بالا، فاز جامد پایدارتر است؛ درحالی‌که در دماهای بالا و فشارهای پایین، فاز گاز پایدارتر است.




نمودار ۷ــ الگوی نمودار فاز برای بیشتر مواد خالص

در این نمودار سه خط، فازهای گوناگون مادهٔ خالص را از یکدیگر جدا می‌کنند. هریک از این خط‌ها را، مرز فاز می‌نامند. OA، OB و OC به ترتیب مرز فازهای جامد ــ گاز، جامد ــ مایع و مایع ــ گاز[۱] را نشان می‌دهند. بررسی چنین نمودارهای فازی، نکته‌های آموزشی مفیدی در بر دارد. برخی از این نکته‌ها بر پایهٔ نمودار ۷، در زیر آمده است.

۱ــ هر نقطه روی نمودار، پایدارترین فاز مادهٔ خالص در آن دما و فشار است. در نمودار ۷، نقطه‌های a، $a_1$ و $a_2$ به ترتیب فازهای جامد، مایع و گاز را در آن دما و فشار نشان می‌دهند که پایدارترین فاز در آن دما و فشار هستند.

۲ــ با افزایش دما در فشار ثابت (مانند $p_a$)، فاز جامد (a) نخست پس از ذوب به فاز مایع ($a_1$) تبدیل می‌شود و با افزایش دما در همین فشار به فاز گاز ($a_2$) تبدیل می‌شود؛ درحالی‌که در دمای ثابت (مانند $T_a$) با کاهش فشار، فاز جامد (a) به فاز گاز ($a_4$) تصعید (فرازش) می‌گردد.

۳ــ هر نقطه روی مرز فاز، تعادل میان دو فاز را در آن دما و فشار نشان می‌دهد. برای نمونه، b نقطهٔ ذوب است که تعادل میان فازهای جامد و مایع در آن دما و فشار را نشان می‌دهد. اگر $p_a$=۱atm باشد، به آن نقطهٔ ذوب نرمال می‌گویند. در نقطهٔ ذوب هر مادهٔ خالص (α)، تعادل $\alpha(s) \rightleftharpoons \alpha(l)$ برقرار است؛ به همین دلیل $\Delta G_{ذوب}=0$ است. بنابراین :

$$\Delta G_{ذوب} = G_{مایع} - G_{جامد} = 0 \longrightarrow G_{جامد} = G_{مایع}$$

---

۱ــ برای هر مایع خالص در ظرف سر بسته، فشار بخار در حالت تعادل با مایع، فشار بخار نامیده می‌شود. به‌همین دلیل مرز فاز مایع ــ بخار در نمودار فاز، روند تغییر فشار بخار با دما را نیز نشان می‌دهد.

رابطهٔ بالا نشان می‌دهد که در نقطهٔ ذوب هر مادهٔ خالص، انرژی آزاد گیبس (و انرژی گیبس مولی معروف به پتانسیل شیمیایی) در دو فاز جامد و مایع برابر می‌شود.

نقطهٔ $b_1$، نقطهٔ جوش است که تعادل میان فازهای مایع و بخار در آن دما و فشار را نشان می‌دهد. اگر $p_a = 1atm$ باشد، به آن نقطهٔ جوش نرمال می‌گویند. در نقطهٔ جوش هر مادهٔ خالص ($\alpha$)، تعادل $\alpha(l) \rightleftharpoons \alpha(g)$ برقرار بوده؛ به همین دلیل $\Delta G_{\text{تبخیر}} = 0$ است، بنابراین :

$$\Delta G_{\text{تبخیر}} = G_{\text{گاز}} - G_{\text{مایع}} = 0 \longrightarrow G_{\text{گاز}} = G_{\text{مایع}}$$

رابطهٔ بالا نشان می‌دهد که در نقطهٔ جوش هر مادهٔ خالص، انرژی آزاد گیبس (و انرژی گیبس مولی معروف به پتانسیل شیمیایی) در دو فاز مایع و گاز برابر است. در نقطهٔ $b_2$، تعادل میان فازهای جامد و گاز برقرار است که نشان دهندهٔ فرایند فرازش است.

**۴ــ** برای هر نقطه روی مرز فاز $\Delta G = 0$ و در نتیجه $\Delta H = T\Delta S$ است. به همین دلیل در فشار ثابت، دمای تبدیل فاز $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ خواهد بود. برای نمونه اگر دمای ذوب نرمال آب خالص برابر با $273K$ و تغییر آنتالپی ذوب آن برابر با $6010 J.mol^{-1}$ باشد :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6010}{273} \cong 22/0 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

**۵ــ** نقطهٔ O، نقطهٔ سه گانه نام دارد و برخوردگاه سه مرز فاز با مختصات $p_3$ و $T_3$ است. در $p_3$ و $T_3$ سه حالت جامد، مایع و گاز هر مادهٔ خالص در تعادل بوده و برای هر مادهٔ خالص منحصر به‌فرد است. برای نمونه نقطهٔ سه‌گانه برای آب خالص در مختصات $0/0098^{\circ}C$ و $6/0 \times 10^{-3} atm$ بوده (نمودار ۸) و هیچ دما و فشار دیگری به جز آن نمی‌توان یافت که در آن سه فاز یخ، آب و بخار در تعادل باشند.

$$H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l)$$
$$\diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup\!\!\diagup$$
$$H_2O(g)$$

ویژگی بارز آب خالص در نقطهٔ سه‌گانه

**۶ــ** اگر در فشار ثابت و بیشتر از $p_3$ (مانند $p_a$)، دمای مادهٔ خالص (از a تا b) افزایش یابد، نخست ذوب سپس تبخیر (از b تا $a_1$) رخ می‌دهد. در این شرایط $\Delta H_{\text{تصعید}} = \Delta H_{\text{ذوب}} + \Delta H_{\text{تبخیر}}$ خواهد بود. درحالی که اگر در فشار ثابت و کمتر از $p_3$ (مانند $p'$) دمای مادهٔ خالص افزایش یابد (از $a_5$ تا $a_4$)، تبدیل مستقیم جامد به گاز (فرازش) رخ می‌دهد.

**۷ــ** نقطهٔ C، **نقطهٔ بحرانی** نام دارد. اگر مایع خالصی در ظرف سربسته و محکمی گرم شود، جوشیدن رخ نمی‌دهد؛ بلکه با افزایش دما، فشار بخار بیشتر شده، به‌گونه‌ای که پیوسته چگالی بخار افزایش و چگالی مایع کاهش می‌یابد تا اینکه مرز میان دو فاز ناپدید می‌شود. دمایی که در آن چنین پدیده‌ای رخ می‌دهد، دمای بحرانی ($T_C$) و فشار بخار آن، فشار بحرانی ($p_C$) نام دارد. در $T_C$ و بالاتر از آن، فاز همگنی به نام **سیال ابر بحرانی** همهٔ ظرف را پر می‌کند. این ویژگی نشان می‌دهد که هیچ مادهٔ خالصی در بالاتر از $T_C$ خود، نمی‌تواند به حالت مایع باشد. به همین دلیل دمای بحرانی را دمایی

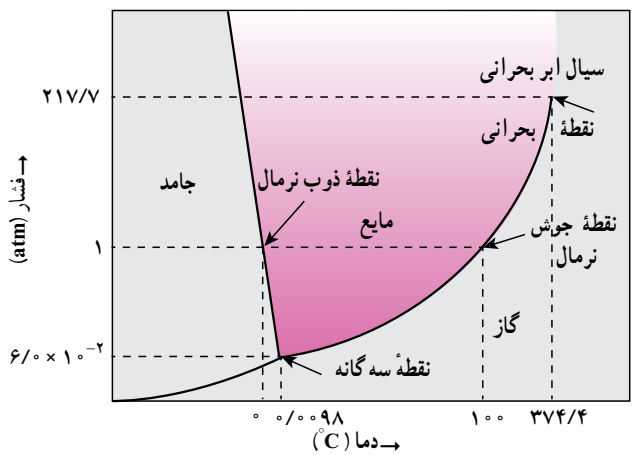
می‌دانند که در آن یا بالاتر از آن، هرچه گاز فشرده شود، مایع نخواهد شد.

۸ــ نگاهی ژرف‌تر نشان می‌دهد که برای رسم نمودار فاز یک مادهٔ خالص دست کم به پنج دادهٔ تجربی (پنج نقطه) نیاز است. این پنج دادهٔ تجربی همان نقطهٔ جوش نرمال، نقطهٔ ذوب نرمال، نقطهٔ بحرانی، نقطهٔ سه‌گانه و نقطه‌ای که فشار بخار جامد را در دماهای پایین نشان می‌دهد (مانند A)، می‌باشند. به همین دلیل گفته می‌شود : «**هر نمودار فاز از داده‌های تجربی رسم می‌شود؛ سپس در بررسی‌های نظری به‌کار می‌رود**».

۹ــ یکی از نکته‌های جالب در نمودار فاز هر مادهٔ خالص، شیب مرزهای فاز است. شیب مرز فاز، $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ است که هم‌ارز با $\frac{\Delta S}{\Delta V}$ می‌باشد. برای نمونه شیب مرز فاز جامد ــ مایع تندتر از مرزهای دیگر است؛ زیرا : $(\frac{\Delta S}{\Delta V})_{\text{ذوب}} = (\frac{\Delta p}{\Delta T})_{\text{ذوب}}$

براساس این رابطه $\Delta V_{\text{ذوب}}$ ، در برابر $\Delta V_{\text{تبخیر}}$ و $\Delta V_{\text{تصعید}}$ ناچیز است. با اینکه $\Delta S_{\text{تبخیر}} > \Delta S_{\text{ذوب}}$ است؛ اما به دلیل اینکه $\Delta V_{\text{تصعید}}$ و $\Delta V_{\text{تبخیر}} >> \Delta V_{\text{ذوب}}$ می‌باشد، شیب مرز فاز جامد ــ مایع تندتر است.

۱۰ــ تأثیر برخی ویژگی‌های غیرعادی آب مانند تغییر حجم آن هنگام ذوب را می‌توان در نمودار فاز آن (نمودار ۸) جست‌وجو کرد. تفاوت آشکار در نمودار فاز آب با بیشتر نمودار فاز دیگر مواد خالص، مرز فازهای جامد ــ مایع بوده که شیب منفی دارد؛ زیرا برای آب در فرایند ذوب، $\Delta S > ۰$ بوده اما $\Delta V < ۰$ است. از این‌رو شیب مرز فاز جامد ــ مایع، $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} < ۰$ خواهد بود.




نمودار ۸ ــ نمودار فاز آب خالص

### پاسخ «فکر کنید» صفحهٔ ۵۶

در فرایند ذوب با صرف انرژی گرمایی، شبکهٔ بلوری مادهٔ جامد تخریب می‌شود؛ درحالی‌که در فرایند تبخیر بر نیروی جاذبهٔ میان مولکول‌ها غلبه می‌شود. ازاین‌رو در فرایند تبخیر به انرژی بیشتری نیاز است و برای اغلب مواد خالص می‌توان تعمیم $\Delta H_{\text{ذوب}} < \Delta H_{\text{تبخیر}}$ را پیشنهاد کرد.