

Физико-химические основы получения лекарственных препаратов



**Лекция: Термодинамика фазовых
равновесий. Правило фаз Гиббса.
Диаграммы состояния однокомпонентных
систем. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.**

Пасека Александра Евгеньевна

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий

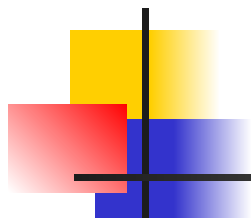
Термодинамическая система – *отдельное тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, и отделённых реальной или воображаемой границей от окружающей среды.*

Фаза — это совокупность гомогенных частей системы, ограниченных поверхностью раздела и имеющих одинаковые химические, физические и термодинамические характеристики во всех своих точках.

Для образования разных фаз достаточно присутствия в системе одного вещества в разных агрегатных состояниях.


Газообразное, жидкое и твердое агрегатные состояния одного вещества отличаются по своим физическим (плотность, теплоемкость) и термодинамическим ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, $\Delta S^{\circ}_{\text{обр}}$ и т.д.) параметрам.

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий



- Пример однокомпонентной двухфазной системы — кусочки льда в воде.
- Включение в систему водяного пара над поверхностью позволяет получить трехфазную однокомпонентную систему.
- **Фазовое превращение** - переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.
- Одну и ту же фазу могут образовывать несколько разных веществ, когда вещества взаимно растворены друг в друге (например, хорошо смешивающиеся жидкости), или раствор каких-то веществ в некотором растворителе.
- **Истинный раствор** — это однофазная система.

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий

- 
- Разные вещества образуют в системе разные фазы.
 - а) Пример — смесь воды и масла состоит из двух жидких фаз. Фазы различаются не только по физическим и термодинамическим, но и по химическим характеристикам.
 - б) Если добавить в эту систему и третий компонент — например, раздробленный уголь, образуется третья фаза — твердая. В примере число фаз совпадает с числом компонентов.
 - В общем случае, количество фаз в системе может не совпадать с количеством компонентов.

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий



Ф - число фаз.

Системы, состоящие из одной фазы ($\Phi = 1$), называются гомогенными, а из нескольких фаз ($\Phi \geq 2$) — гетерогенными.


б) Фаза может быть непрерывной

дисперсной, т. е. состоять из отдельных фрагментов или частиц. Примеры дисперсных фаз — капли масла в воде; пузырьки воздуха, появляющиеся в воде при нагревании; частицы измельченного угля; пыль в воздухе и т. д.

Дисперсная фаза распределена во второй — непрерывной фазе — дисперсионной среде.

По числу фаз системы делят на *одно-, двух-, трёх- и многофазные.*

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий



- **Компонент** – индивидуальное химическое вещество, являющееся составной частью системы, которое может быть выделено из неё и существовать самостоятельно.

- Параметр системы - *число независимых компонентов* — **K** или *число компонентов*.

- **K** — это наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое для образования всех фаз термодинамической системы и для математического выражения состава всех фаз системы.

- $K = K_0 - x,$

- где K_0 - общее число компонентов в системе, x - число математических связей между характеристиками компонентов.

Основные понятия термодинамики фазовых равновесий

■ Таблица 1

Образование системы	Химическая реакция	K_0	Математические уравнения связи	K
Растворение в воде NaCl	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	3	$\text{Na}^+ \cdot \text{Cl}^- = \text{NaCl}$	$3-1 = 2$
Введение колбу HI	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	3	1) $\text{HI} = \sqrt{\text{H}_2 \cdot \text{I}_2}$ 2) $\text{H}_2 \cdot \text{I}_2 = \text{HI}^2$	$3-2 = 1$

■ По числу компонентов различают одно-, двух-, трёхкомпонентные и т.д. системы.

Условия фазового равновесия

Система находится в состоянии фазового равновесия относительно i -го компонента, если не происходит результирующего перемещения данного компонента из одной фазы в другую.

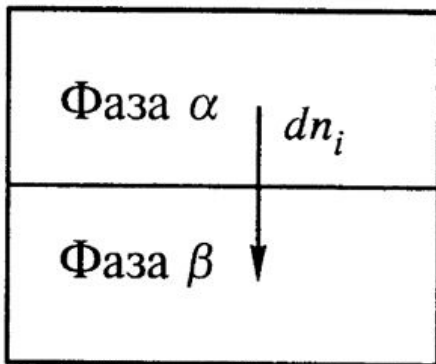



Рис. 1 Двухфазная система

Условия фазового равновесия

- 
-
- В гетерогенной системе имеется фазовое равновесие, если между фазами существуют следующие виды равновесий:
 - - термическое (температура во всех фазах системы одинакова),
 - - механическое (давление во всех фазах системы одинаково)
 - - и химическое (химический потенциал любого компонента во всех фазах системы одинаков) в отношении каждого компонента.

Условия фазового равновесия

■ **Условие химического равновесия:** фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента Y_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

■ **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.

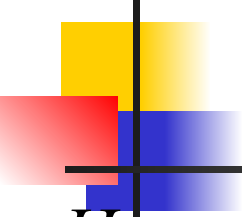
■ Параметры, определяющие состояние системы:

■ а) внешние (давление, температура)

■ б) внутренние (концентрации компонентов).

■ Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА



- Число термодинамических степеней свободы S равно числу компонентов K минус число фаз Φ плюс число n внешних факторов (температура, давление, различные силовые поля), влияющих на фазовое равновесие: $S = K - \Phi + n$

- Если число степеней свободы $S = 0$, то система - инвариантная (нонвариантная). Если $S = 1$, то система - моновариантная (одновариантная). Если $S = 2$, то система бивариантная (двухвариантная). Максимально возможное число фаз Φ_{\max} в равновесной системе реализуется в инвариантной системе при $S = 0$:

$$\Phi_{\max} = K + n$$

При постоянных температуре $T = \text{const}$ и давлении $P = \text{const}$ число внешних факторов $n = 0$ и, следовательно:

$$C = K - \Phi$$

Если только температура или только давление постоянны ($T = \text{const}$ или $P = \text{const}$), то $n = 1$ и тогда

$$C = K - \Phi + 1$$

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

■ *Условие химического равновесия:* фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента μ_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

■ **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.

■ Параметры, определяющие состояние системы:

■ а) внешние (давление, температура)

■ б) внутренние (концентрации компонентов).

■ Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

■ **Условие химического равновесия:** фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента Y_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

■ **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.

■ Параметры, определяющие состояние системы:

■ а) внешние (давление, температура)

■ б) внутренние (концентрации компонентов).

■ Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

■ **Условие химического равновесия:** фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента Y_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

■ **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.

■ Параметры, определяющие состояние системы:

■ а) внешние (давление, температура)

■ б) внутренние (концентрации компонентов).

■ Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем

■ $K = 1$. И положим $\pi = 2$, т. е. то, что из внешних параметров на систему влияют только температура и давление. Тогда правило фаз принимает вид:

$$C = 3 - \Phi \quad (4)$$

■ $\Phi = 1$, то $C = 2$ — система имеет 2 степени свободы и называется бивариантной. Это значит можно произвольно менять 2 параметра — и давление, и температуру, — сохраняя то же фазовое состояние.

■ $\Phi = 2$, то $C = 1$, т. е. система моновариантная. Для сохранения фазового равновесия произвольно можно менять либо T , либо P , а второй параметр должен принимать некоторое зависимое значение.

■ При определенной комбинации значений T и P одновременно сосуществуют три фазы: $\Phi = 3$, $C = 0$. Система становится инвариантной. Изменение любого параметра выводит систему из такого состояния.

Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Из выражения (4) следует: поскольку C не может быть отрицательным, то ~~в однокомпонентной системе не~~ может одновременно присутствовать *больше трех фаз*.

Диаграмма состояния воды

Диаграммы состояния производят в координатах давление – температура. Комбинация каких-либо значений P и T дает на диаграмме фигуративную точку, которой соответствует то или иное состояние системы.

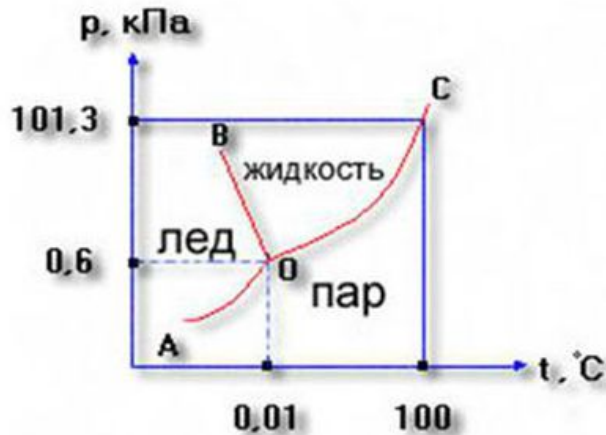


Диаграмма состояния воды

■ Ключевое значение имеют три линии, разделяющие диаграмму на три области. Каждая из областей означает, что вода находится только в одном состоянии — жидком (Ж), твердом (Тв) или газообразном (Г).

■ б) Линии, разделяющие области, — это двухфазные состояния системы, т.е. при значениях T и P , отвечающих этим линиям, под поршнем существуют две фазы — именно те, области которых разделены соответствующей линией. Например, линия ОС разделяет области Ж и Г. Соответственно, на данной линии имеются сразу жидкая и газообразная фазы.

■ в) О точка пересечения всех трех линий, т. е. точка, где сходятся друг с другом все три области, называется тройной. При той паре значений T и P , которые соответствуют этой точке, под поршнем присутствуют сразу три фазы — Ж, Тв и Г

Диаграмма состояния воды

- Такая диаграмма проясняет смысл результатов, вытекающих из правила фаз.
- **а)** В пределах каждой области (где $\Phi = 1$) можно менять одновременно оба параметра (и T , и P) — и мы будем оставаться внутри данной области, т. е. число и характер фаз будут неизменными. *Это и означает, что если $\Phi = 1$, то $C = 2$ (система бивариантна).*
- **б)** На любой из разделительных линий (где $\Phi = 2$) величины T и P уже связаны друг с другом. Чтобы оставаться на линии, относительно произвольно можно менять только один параметр, а второй должен изменяться зависимым образом. *Это иллюстрация того, что если $\Phi = 2$, то $C = 1$ (система моновариантна).*
- **в)** И, наконец, сам термин «тройная точка» (где $\Phi = 3$) означает, что нельзя изменить ни одного параметра, чтобы не выйти из этой точки (из трехфазного состояния системы). То есть, если $\Phi = 3$, то $C = 0$ (система нонвариантна).

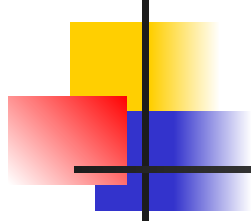
Физический смысл диаграммы состояния воды

- **1. а)** Линия ОС соответствует ситуации, когда внешнее давление P (со стороны поршня) совпадает с давлением насыщенного пара над жидкой водой: $P = P_{\text{п, нас}}^*$.
- **б)** С увеличением температуры, как известно, давление насыщенного пара возрастает. Так что **линия ОС** – это фактически график зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры: $P_{\text{п, нас}}^* = f(T)$.
- **2. Линия ОА. а)** При температурах ниже нуля вода находится уже не в жидком, а в твердом состоянии (лед, снег). Но и лед тоже способен испаряться, минуя жидкое состояние.
- Переход вещества из твердого состояния сразу в газообразное называется **сублимацией, или возгонкой**.
- **б)** Так вот, на линии ОА внешнее давление P совпадает с давлением насыщенного пара надо льдом. Это давление вновь зависит от температуры; следовательно, линия ОА — это зависимость вида $P_{\text{п, нас}}^* = \varphi(T)$.

Физический смысл диаграммы состояния воды

- **3. а) Линия ОВ** отражает *равновесие в системе лед - вода*. Как известно, при атмосферном давлении плавление льда происходит при 0°C . Это точка К на линии ОВ.
- **б)** Однако температура плавления льда, хотя и очень слабо, зависит от внешнего давления в системе: $T_{\text{пл}} = \Psi(P)$.
- А именно: при резком уменьшении давления $T_{\text{пл}}$ немного увеличивается, что является одним из проявлений принципа Ле Шателье.
- кривая ОВ отличается по своему характеру от кривой АО:
- она (ОВ) отражает не зависимость P от T (давления насыщенного пара от температуры), а, наоборот, зависимость T от P (температуры плавления от давления).
- Если фигуративная точка лежит левее кривой ОВ, то вся вода находится в виде льда, а если правее — вся вода в жидком состоянии.

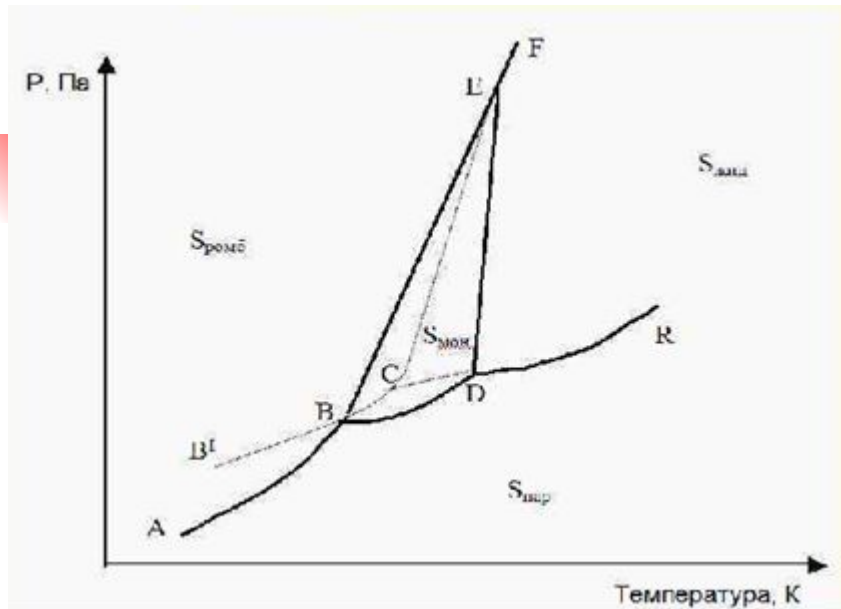
Физический смысл диаграммы состояния ВОДЫ



- **4. Точка О.** Допустим, что, оставаясь на кривой ОВ (где твердая и жидкая фаза находятся в равновесии), мы сильно снижаем внешнее давление — до того момента, пока оно не сравняется с давлением насыщенного пара надо льдом и над водой. Тогда появится возможность для образования и третьей фазы: пар сможет приподнять поршень и создать свою фазу.

- Данное состояние и описывается тройной точкой О. Ее координаты: $t \approx 0,01^\circ\text{C}$, $P \approx 4,6$ мм рт.ст.

Диаграмма состояния серы



- **1. а)** У твердой серы имеются две модификации — ромбическая и моноклинная. В природе обычно встречается ромбическая форма, при нагревании выше $T_{\text{пер}} = 95,4^{\circ}\text{C}$ (при нормальном давлении) постепенно превращающаяся в моноклинную. При охлаждении происходит обратный переход.
- Такие обратимые превращения модификаций называются **энантиотропными**.

Диаграмма состояния серы

■ **Условие химического равновесия:** фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента Y_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

■ **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.

■ Параметры, определяющие состояние системы:

■ а) внешние (давление, температура)

■ б) внутренние (концентрации компонентов).

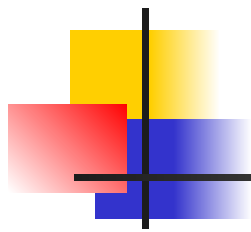
■ Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.

Диаграмма состояния серы

Условие химического равновесия: фазы системы находятся в химическом равновесии друг с другом относительно компонента Y_i , если химические потенциалы данного компонента в этих фазах одинаковы.

$$\blacksquare dG = 0, \mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta).$$

- **Число степеней свободы (С)** - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, можно одновременно и произвольно (т.е. независимо друг от друга) менять, не изменяя числа или вида фаз равновесной системы.
- Параметры, определяющие состояние системы:
 - а) внешние (давление, температура)
 - б) внутренние (концентрации компонентов).
- Расчёт числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью **правила фаз Гиббса**.



Спасибо за внимание!