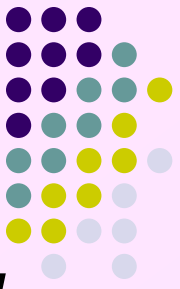


ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ

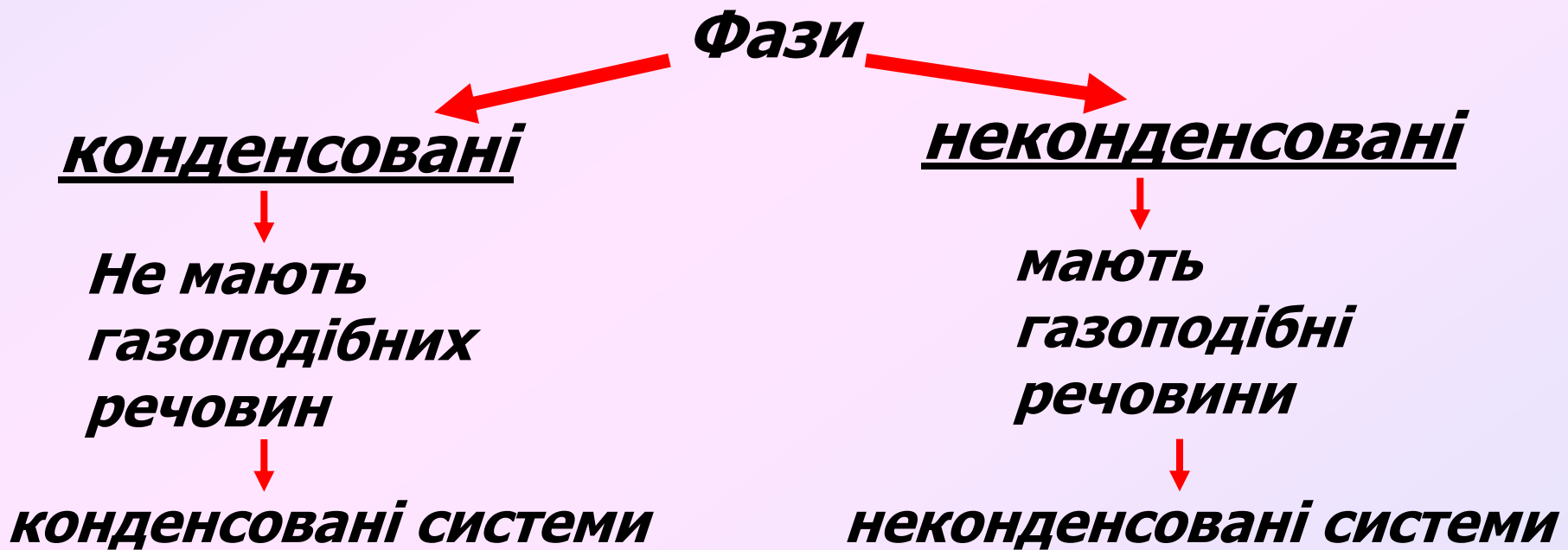
План

- 1. Основні поняття та визначення. Правило фаз.**
- 2. Діаграми стану однокомпонентних систем**
- 3. Діаграми стану двокомпонентних систем**

ТЕРМІНОЛОГІЯ



Фаза (Ф) - однакові за хімічним складом, хімічними та фізичними властивостями частини системи, які відділені від інших частин межею поділу.



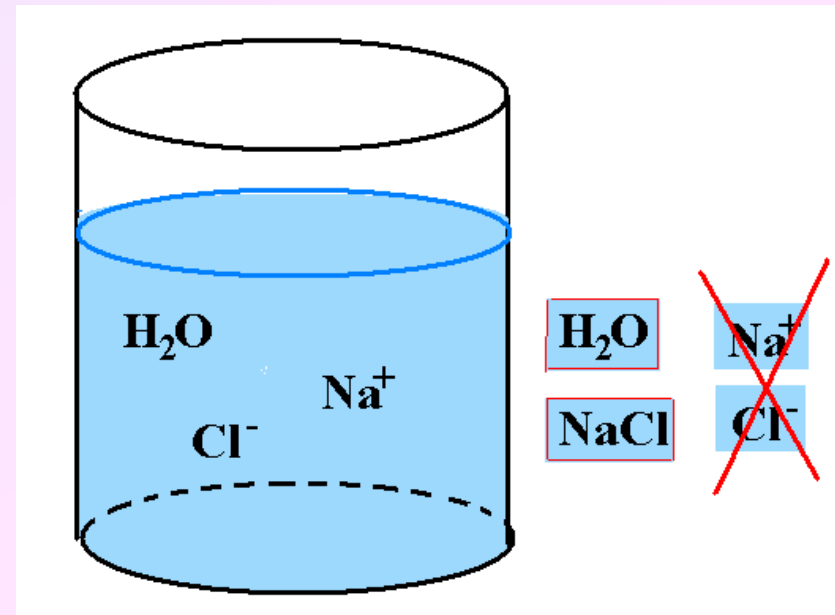
Фазові перетворення (фазові переходи)
- процеси переходу речовин з однієї
фази в іншу, без хімічних реакцій.

(випаровування, сублімація, плавлення ...).

Основна характеристика - температура,
при якій фази перебувають у стані
термодинамічної рівноваги.

$$T_{\text{пл}}, T_{\text{вип}}, T_{\text{кип}}$$

Компоненти (складові частини системи) - це хімічно індивідуальні речовини, які складають дану систему і можуть самотійно існувати.



Число компонентів (K) визначає властивості системи.

Якщо немає хімічної взаємодії,

$K =$ число речовин в системі

Приклад. Газова суміш : N_2, O_2, Ar . $K=3$

Число незалежних компонентів. (K_n)

Якщо є хімічна реакція: **$K_n = K - x$**

x - число рівнянь, які зв'язують їх концентрації в рівноважній системі

Число ступенів свободи (варіантність системи) (C) - це число інтенсивних термодинамічних параметрів стану, які можна довільно змінювати (у певних межах), не змінюючи числа та виду фаз, що перебувають у рівновазі.

Правило фаз Гіббса - основний закон фазової рівноваги

число ступенів свободи рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають температура та тиск, дорівнює числу компонентів системи мінус число фаз плюс два.

$$C = K - \Phi + 2$$

Якщо $P = \text{const}$ (або $T = \text{const}$), то

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

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

Гетерогенні системи класифікують :

по числу компонентів



- **однокомпонентна**
- **двокомпонентна**
- **трикомпонентна**

**по числу ступенів
свободи
(за варіантністю)**

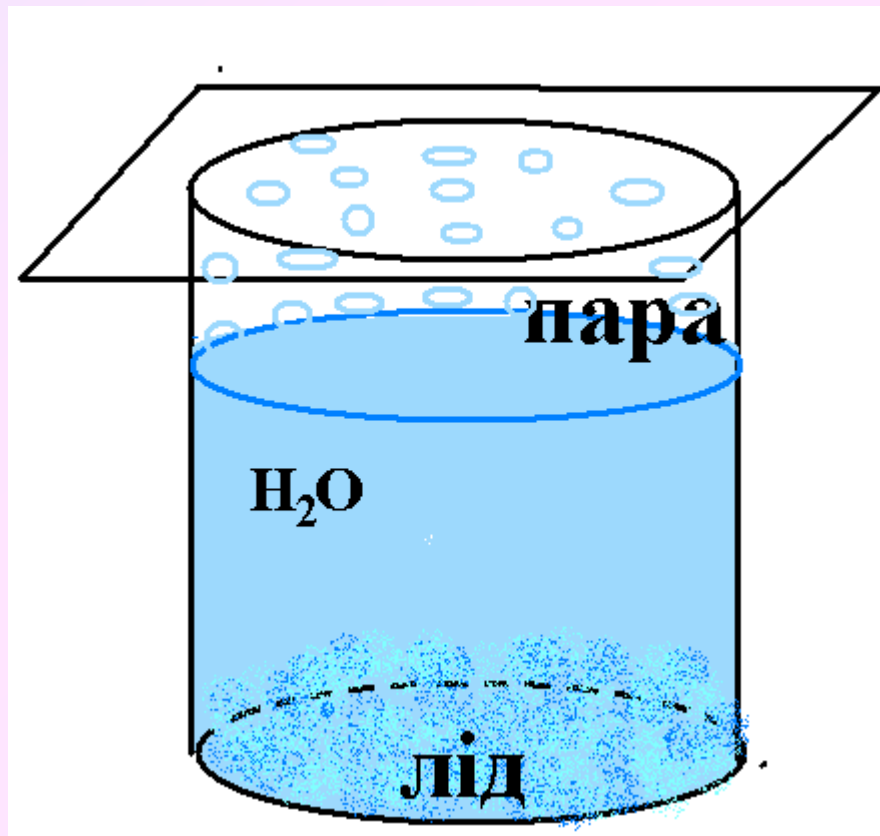


- **моноваріантні**
- **біваріантні**
- **нонваріантні
(інваріантні)**

ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

$K = 1$ (H_2O)

$\Phi = 3$ (пара,
рідина,
лід)



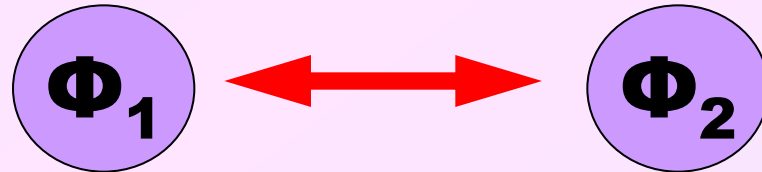
Фази – різні агрегатні стани або
різні кристалічні модифікації

Фазові перетворення в однокомпонентних системах

$$(\Delta G)_{P,T} < 0$$



$$(\Delta G)_{P,T} = 0$$



Для переходу з одного рівноважного стану в інший, необхідно одночасно змінити P, T

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

При ізотермічному оборотному фазовому переході:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

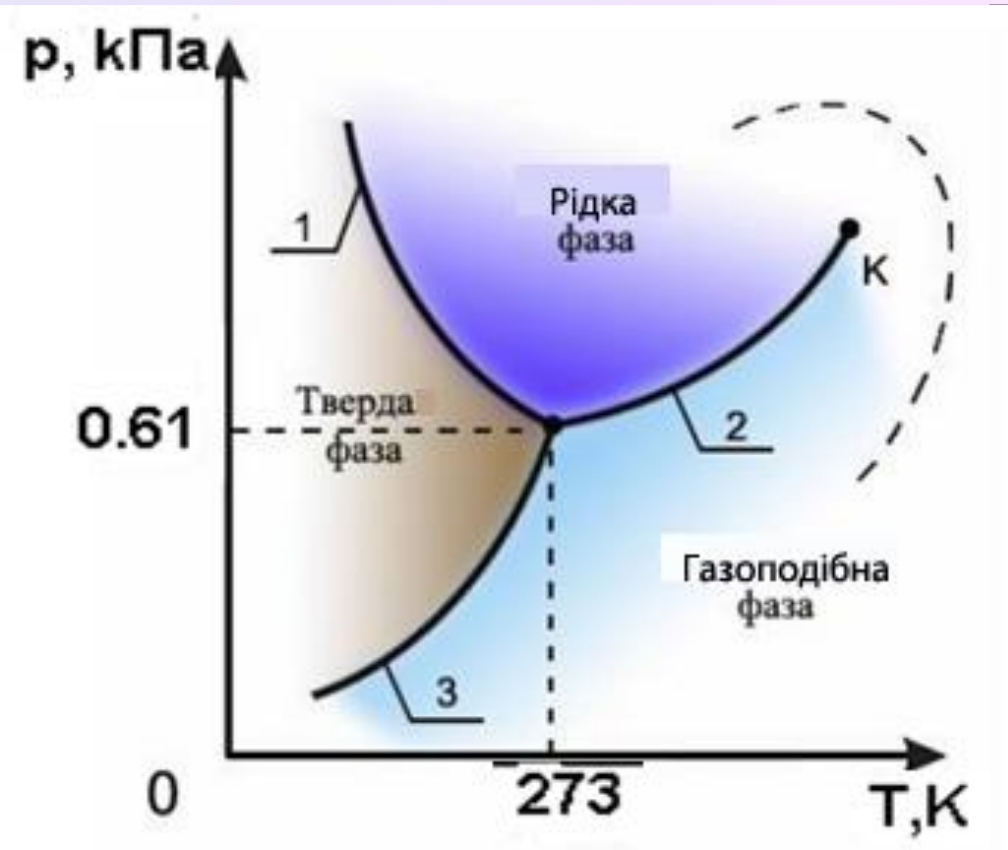
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса для всіх фазових переходів чистих речовин :

А) в диференціальній формі Б) в інтегральній формі

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

діаграма стану води



А) $\Phi=1$

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

система *біваріантна*

Б) $\Phi=2$ (лід ↔ вода,

вода ↔ пара, лід ↔ пара)

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

система *моноваріантна*

В) При $\Phi=3$ (лід ↔ пара)



вода

$$C = 1 - 3 + 2 = 0$$

система *інваріантна*

Точка на діаграмі -фігуративна - відображає стан та умови існування певної системи:

1 фаза -
зона

Всередині зони можна довільно у певних межах змінювати і ***P***, і ***T***.

$C = 1 - 1 + 2 = 2$
система
біваріантна

Рівновага
2 фаз —
лінія

AD: рідина ↔ пара

AB: лід ↔ пара

AC: лід ↔ рідина

$C = 1 - 2 + 2 = 1$
система
моноваріантна

Рівновага
3 фаз —
точка.

т. ***A*** - потрійна точка - одночасно 3 фази — пара, лід та рідка вода

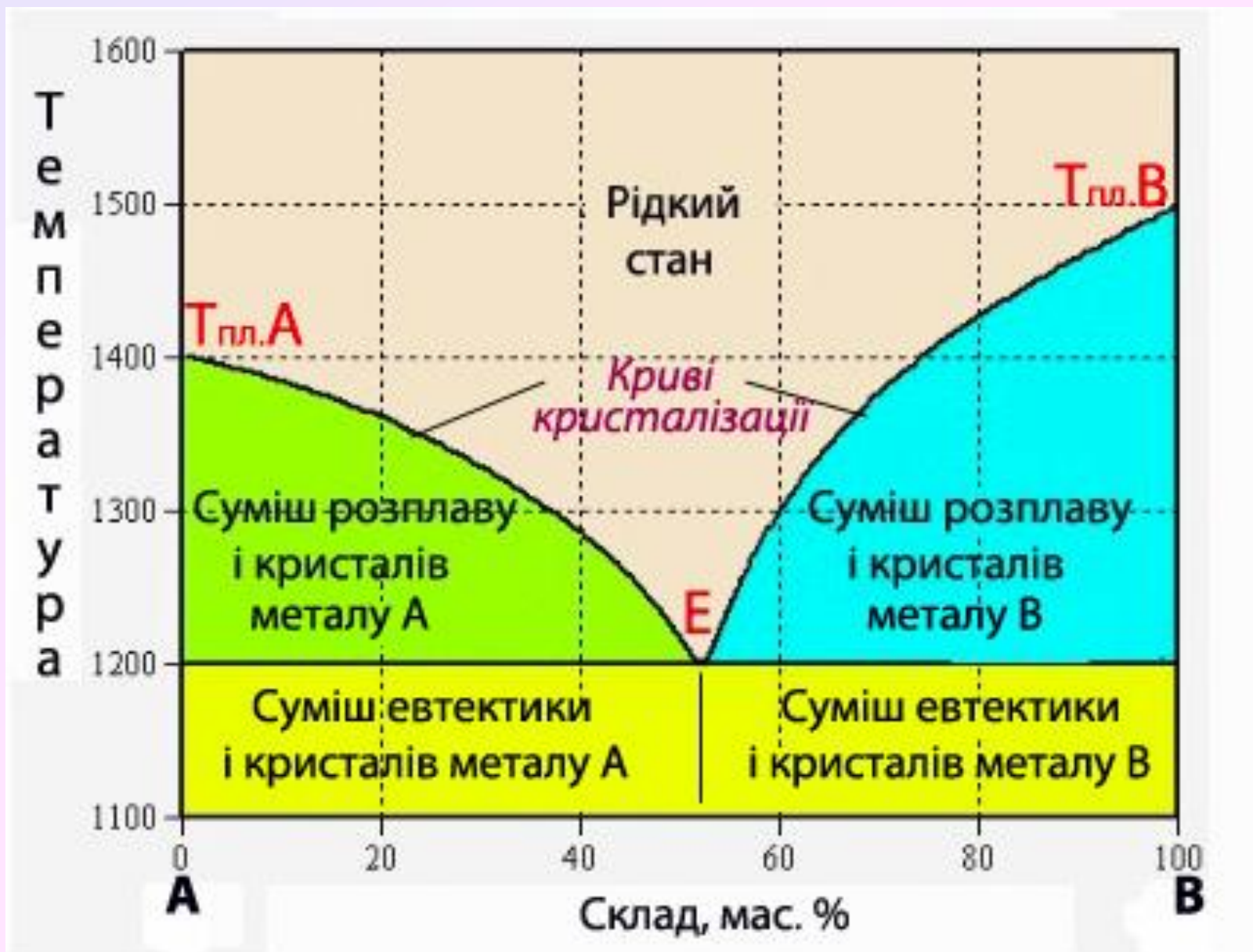
$C = 1 - 3 + 2 = 0$
Система
нонваріантна
(безваріантна).

Двокомпонентні (бінарні) системи

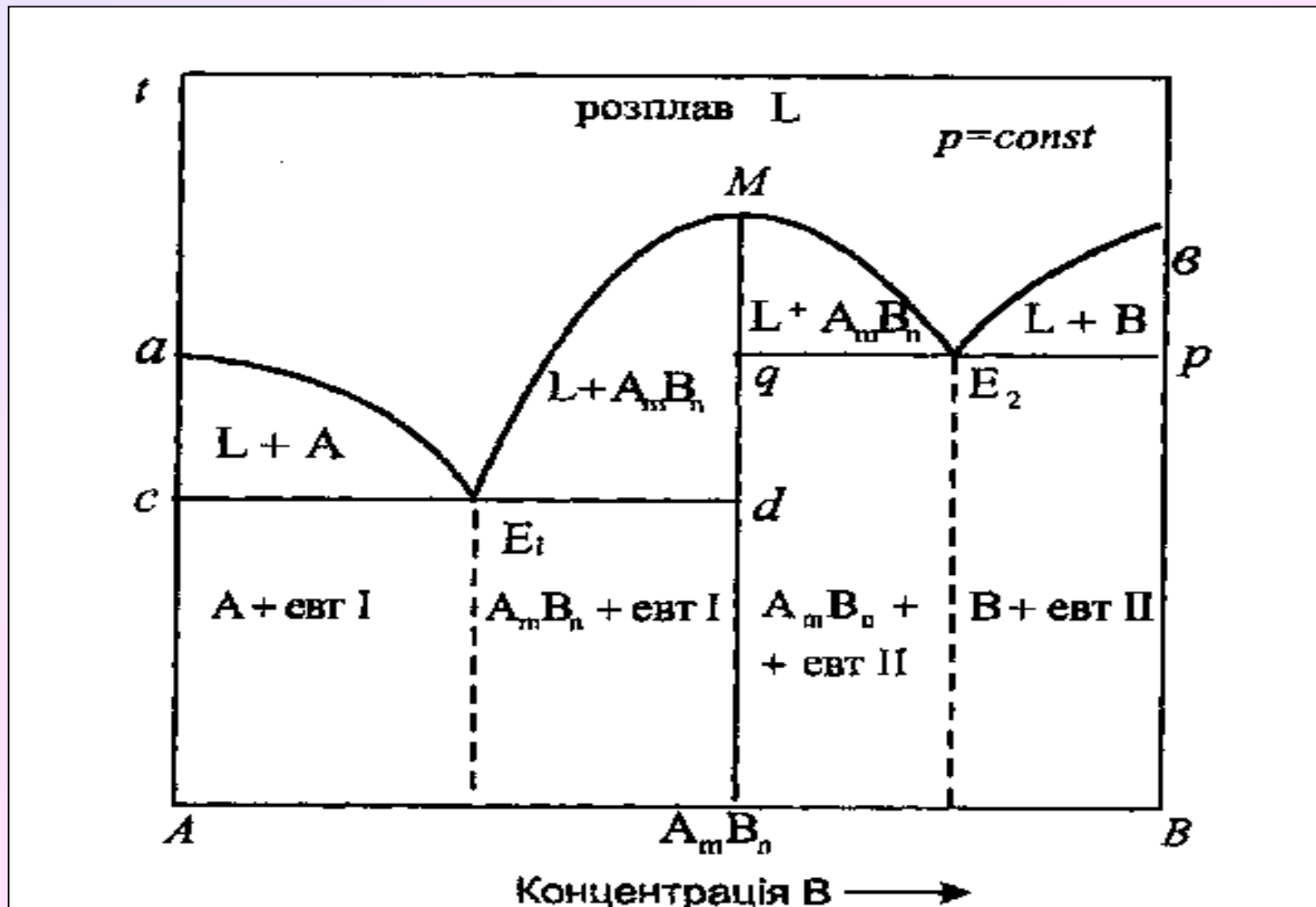
Графічне відображення - діаграми стану
(фазові діаграми), побудовані в
координатах:

власивість — склад.

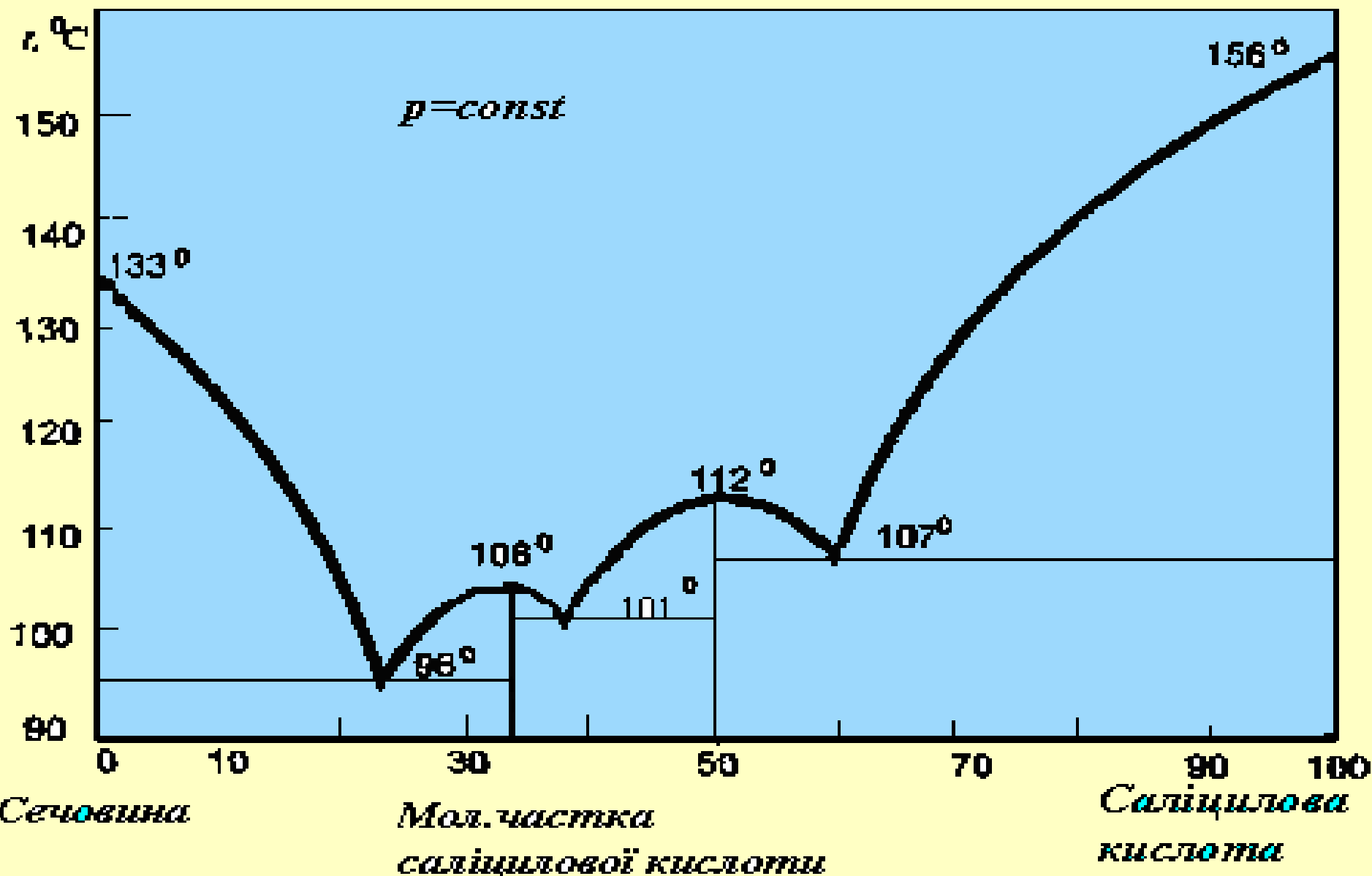
Діаграма плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою



Діаграма плавкості системи, компоненти якої утворюють стійку хімічну сполуку

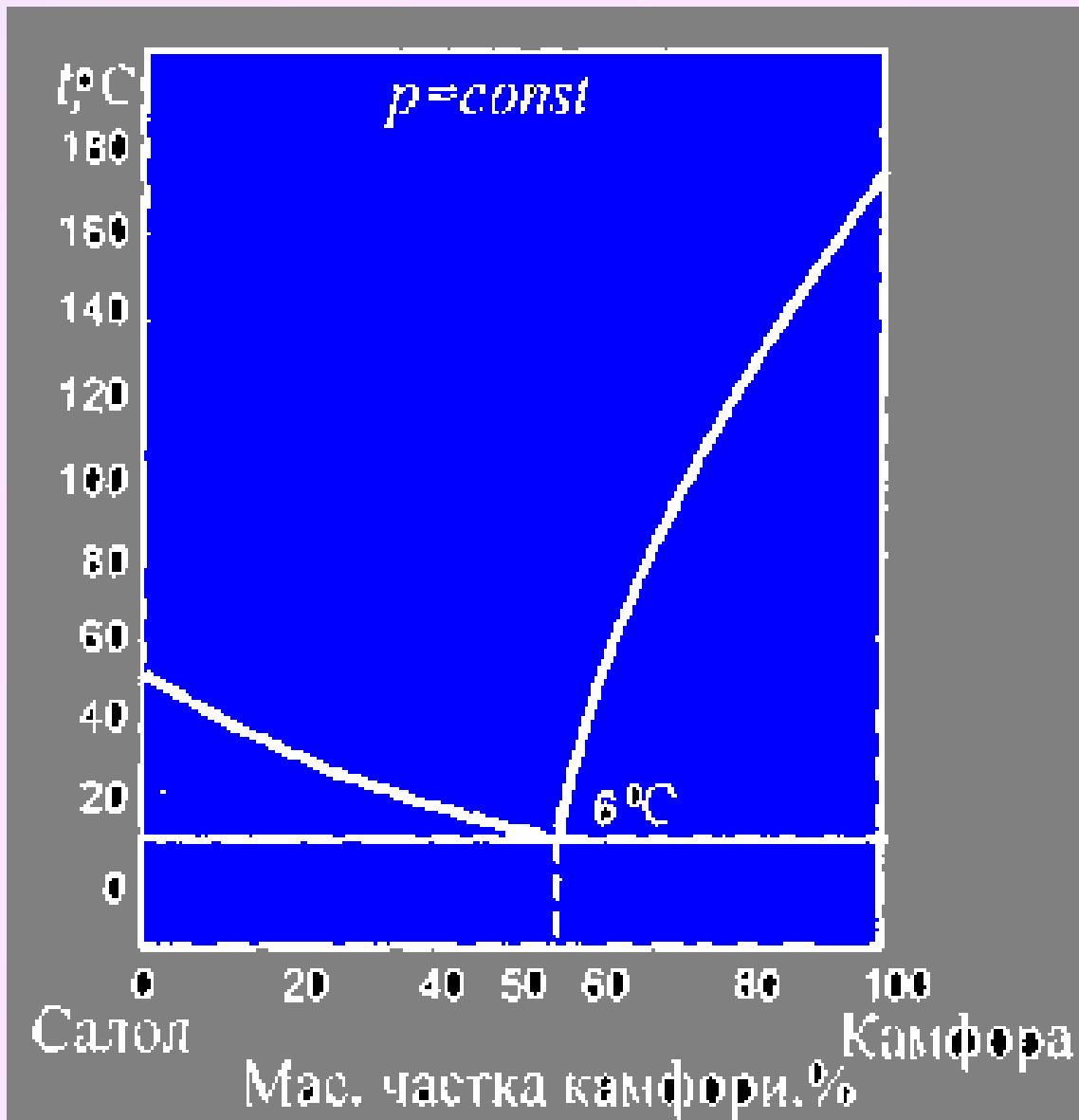


Діаграма плавкості системи, компоненти якої утворюють кілька хімічних сполук



ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДІАГРАМ ПЛАВКОСТІ

*Визначення складу
бінарних
сумішей твердих
лікарських речовин*

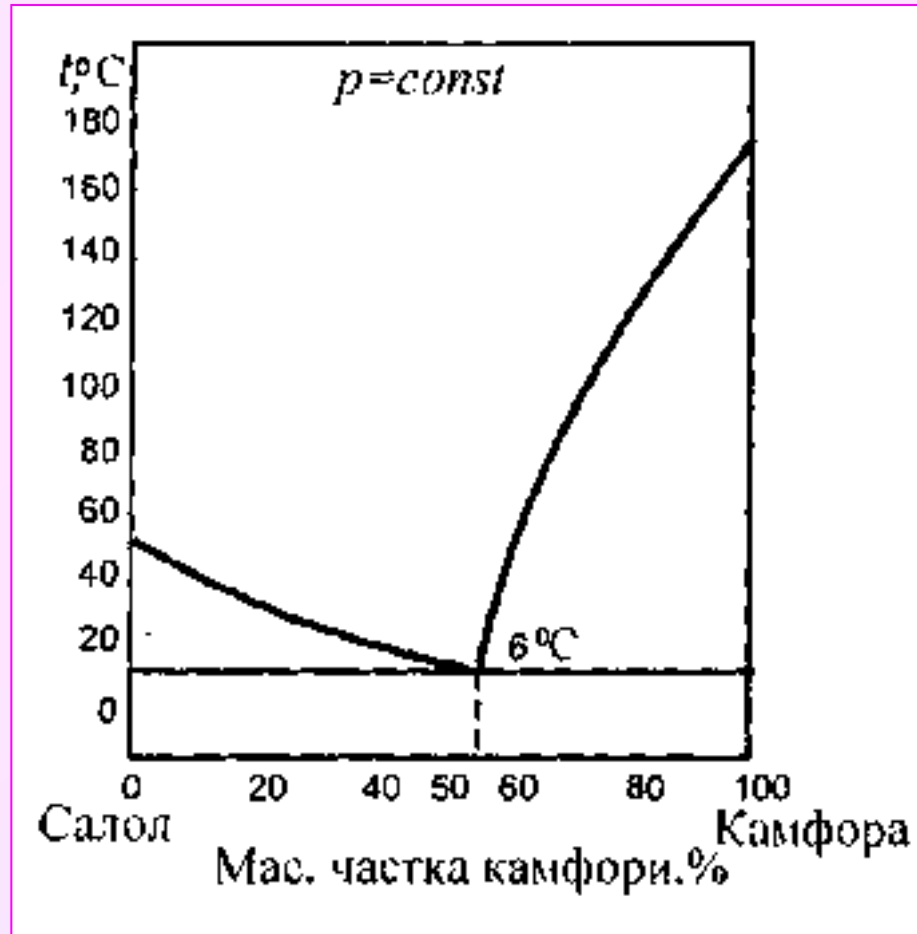


Використання діаграм плавкості для вирішення питання про сумісність компонентів у твердих лікарських формах.

$T_{пл}$ суміші = 6°C
(47 % салолу, 53 % камфори)

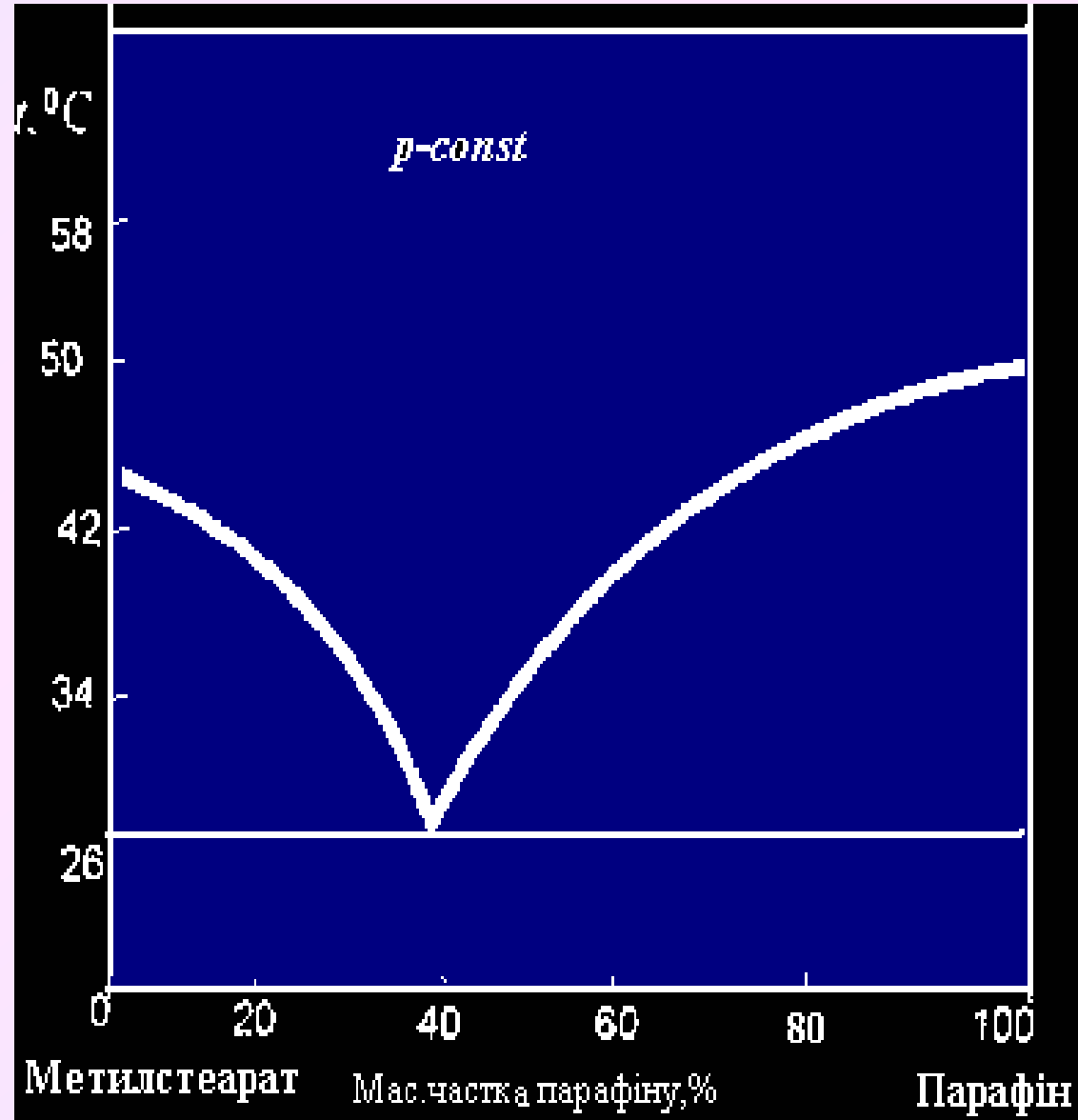
При $T=20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ суміші з 35 % до 50% камфори-рідини.

У рецепті подібні суміші не можуть бути виписані хворому як порошкові композиції.



РАЦІОНАЛЬНИЙ МЕТОД ПІДБОРУ СКЛАДУ СУПОЗИТОРІЇВ.

для приготування свічок придатна, суміш, яка, наприклад, складається з 58 % парафіну та 42 % метилстеарату.



Використання фазових діаграм водно-сольових систем.

Затверділі евтектичні суміші

води та солі називаються

кріогідратами.

Солі з достатньо

низькими кріогідратними

точками використовують у

технології для виготовлення

хладагентів — рідин з великою

теплоємністю і низькою

температурою замерзання.

Приклад:

розчин з $W(\text{NaCl}) = 22,4\%$, що замерзає при $-21,2\text{ }^\circ\text{C}$, (застосовується як охолоджуюча суміш)

