

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова



ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ

Навчальний посібник для студентів
спеціальності «Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова

ТЕРМОДИНАМІКА ФАЗОВИХ РІВНОВАГ
Навчальний посібник для студентів
спеціальності «Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

УДК 544.344(075.8)
Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та
рекомендовано для використання в освітньому процесі
(протокол № ____ від « ____ » _____ 2023 р.)*

Автори:

А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова

Рецензенти:

Б. С. Бурлака – доцент кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент;

Р. О. Щербіна - доцент кафедри природничих дисциплін для іноземних студентів та токсикологічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент.

Ф50 **Каплаушенко А. Г.**

Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. – 70 с.

Навчальний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для студентів закладів вищої освіти МОЗ України III-IV рівнів акредитації для спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація». Навчальний посібник побудовано за загальними темами фізичної хімії.

Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів денної та заочної форми навчання, лекцій, практичних занять з фізичної хімії.

УДК 544.344(075.8)

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
Закони Коновалова.....	6
Закон розподілу	9
Розділення бінарних сумішей шляхом перегонки	11
Фазові переходи першого та другого родів.....	15
Рівняння Клапейрона-Клаузіуса	17
Термодинамічні умови фазової рівноваги.....	21
Правило фаз	21
Фазова рівновага в однокомпонентних системах. Діаграма стану води.....	25
Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем	31
Системи з евтектикою.....	32
Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою	34
Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою.....	35
Системи з твердими розчинами.....	37
Система з обмеженою розчинністю в рідкій фазі.....	39
Приклади розбору діаграм	42
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	47
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ.....	50
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ.....	58
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ	60
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	68

ПЕРЕДМОВА

Речовини, що входять до складу будь-яких термодинамічних систем, можуть перебувати у різних агрегатних станах, утворюючи при цьому одну або декілька фаз. Для фармації вчення про фазові рівноваги має велике значення. Воно дозволяє оптимізувати умови синтезу та виділення лікарських речовин, процесу екстракції та очищення ефірних олій, алкалоїдів, антибіотиків, підібрати оптимальний склад основи м'яких лікарських форм, визначати ступінь чистоти лікарських речовин, визначати сумісність інгредієнтів у лікарських формах тощо.

Навчальний посібник вміщує основні поняття і визначення, діаграми стану однокомпонентних систем на прикладі води, типи кривих охолодження, діаграми плавкості двохкомпонентних систем з простою евтектикою, діаграми стану з утворенням хімічної сполуки, діаграми стану з повною розчинністю в рідкому і твердому стані.

Даний навчальний посібник також містить питання для самопідготовки, контролюючі тести, приклади вирішення задач та задачі для самостійної роботи, лабораторні роботи, що виносяться на виконання під час практичних занять. Видання направлене на студентів очної та заочної форм навчання, які навчаються за спеціальністю "Фармація, промислова фармація" та вивчають фізичну хімію.

Мета занять (загальна): вивчити основи термодинаміки - поняття про термодинамічні системи і процеси, параметри стану, засвоїти закони термодинаміки, а також застосування основних положень термодинаміки до хімічних процесів. Засвоїти методи визначення теплот гідратоутворення і нейтралізації.

Цільові завдання:

- дати визначення поняттям фаза, компонент, фазові переходи, ступені свободи;
- опанувати теоретичний матеріал щодо фазових рівноваг;

- навчитися використовувати правило фаз Гіббса при вирішенні задач;
- отримати практичні навички експериментальної роботи з ділильними воронками.

- навчитися давати оцінку достовірності отриманих результатів;
- засвоїти тестовий матеріал щодо теми заняття.

Студент повинен знати:

- молекулярно-кінетичну теорію;
- основи теорії теплових процесів;
- загальні поняття фізико-хімічної теорії розчинів;
- стан рівноваги хімічних реакцій і його зміщення;
- діаграми стану.

Студент повинен вміти:

- підбирати таке співвідношення компонентів при якому лік. форми не будуть розшаровуватися і не утворювати осад;
- проводити перегонку, перекристалізацію, екстракцію та інші види очистки й розділення речовин.

ЗАКОНИ КОНОВАЛОВА

Закони Коновалова описують процеси, що протікають в рівноважних системах "рідкий розчин - пар" під дією температури або тиску.

Перший закон Коновалова

Перший закон Коновалова (1881 р.) описує процес фракційної перегонки:

насичений пар у порівнянні з рівноважним розчином збагачений компонентом, додавання якого до системи підвищує загальний тиск пари

Розглянемо фазову діаграму при постійному тиску для бінарної системи в координатах складу - температура:

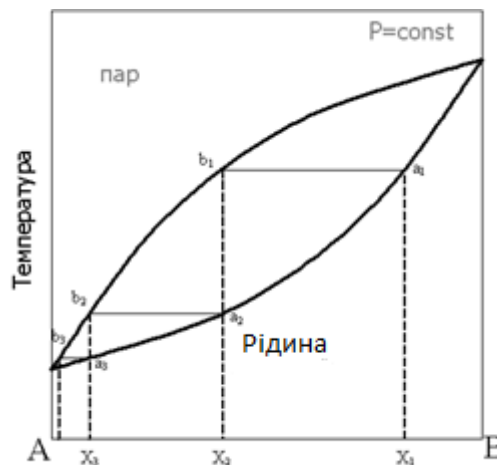


Рис. 1. Фазова діаграма при постійному тиску для бінарної системи.

При нагріванні вихідної суміші складу X_1 кипіння почнеться в точці a_1 . При цьому склад перших порцій пара відповідає точці b_1 . При конденсації цього пара утворюється суміш складу X_2 , в якій частка компонента А вище, порівняно з вихідною сумішшю. Нагрівання цієї суміші призведе до отримання конденсату складу X_3 і так далі, аж до виділення чистого компонента А. Відзначимо, що при кипінні суміші складу X_1 склад рідини буде збагачуватися компонентом В, відповідно температура киплячої рідини

буде підвищуватися до тих пір, поки в рідині не залишиться тільки компонент В.

Послідовні перегонки в промислових умовах об'єднані в один автоматизований процес в дефлегмаційних і ректифікаційних колонах.

Другий закон Коновалова

Другий закон Коновалова (1881 р.) описує розчини з відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів і пояснює існування азеотропних розчинів, склад яких при перегонці не змінюється:

Екстремуми на кривих повного тиску пари відповідають такій рівновазі розчину і насиченої пари, при якому склад обох фаз однаковий

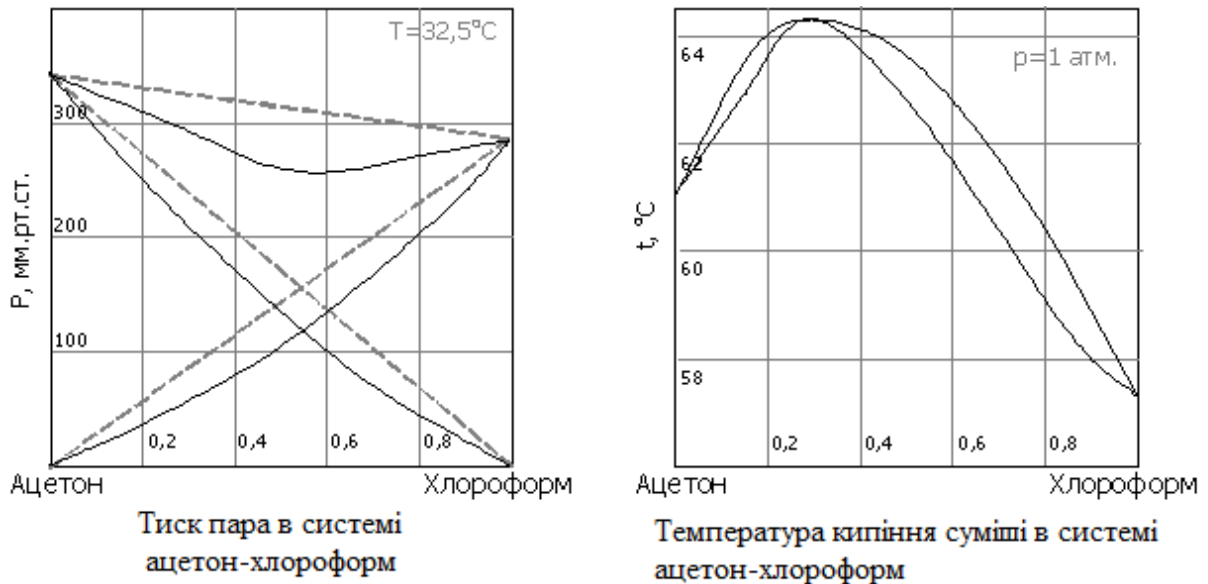


Рис. 2. Розчини з відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів

Доказ другого закону Коновалова

Згідно рівняння Дюгема-Маргулес, яке описує рівновагу в ідеальних бінарних розчинах газів або тиск насиченої пари над ідеальним бінарним рідким розчином

$$(1 - x)d \ln p_1 = -x d \ln p_2$$

або

$$(1 - x) \frac{dp_1}{p_1} = -x \frac{dp_2}{p_2}$$

де x - мольна частка другого компонента в розчині,

p_1 і p_2 - парціальні тиски першого і другого компонента.

Звідси випливає, що

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2$$

За законом Дальтона

$$p_2 = yp$$

$$p_1 = (1-y)p$$

де $(1-y)$ і y - молярні частки першого і другого компонента в насиченому парі,

P - загальний тиск в системі.

Тоді

$$dp_1 = -\frac{x(1-y)}{(1-x)y} dp_2$$

Оскільки загальний тиск є сума парціальних, то $dp = dp_1 + dp_2$.

Підставивши в цей вираз значення dp_1 з попереднього отримаємо

$$dp = \left(1 - \frac{x(1-y)}{(1-x)y}\right) dp_2$$

Розділивши обидві частини на dx і розкривши дужки отримаємо, що

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(y-x)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx}$$

У екстремуму $dp/dx = 0$, Отже

$$\frac{(y-x)}{(1-x)y} \cdot \frac{dp_2}{dx} = 0$$

Оскільки $dp_2/dx > 0$, так як з ростом концентрації другого компонента зростає і його парціальний тиск, то рівняння може дотримуватися тільки якщо $x = y$ - Коли склад пари і розчину однаковий, що й доводить другий закон Коновалова.

Розчини, склад яких відповідає точці екстремуму, киплять при постійній температурі, а їх склад при перегонці не змінюється. Такі розчини називаються "азеотропними розчинами" або "азеотропи". Поділ азеотропу методом фракційної перегонки неможливо. Для поділу таких розчинів використовують хімічні методи, перегонку з третім компонентом або фракційну перегонку при іншому тиску.

ЗАКОН РОЗПОДІЛУ

Розглянемо процес переходу будь-якої речовини з фази 1 у фазу 2. При встановленні стану рівноваги ця речовина певним чином розподілиться між цими фазами. Умовою рівноваги такої гетерогенної системи буде рівність хімічних потенціалів речовини в обох фазах:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

де μ_i^1 - хімічний потенціал компонента у фазі 1;

μ_i^2 - хімічний потенціал компонента у фазі 2.

Якщо розподіляюча речовина утворює з фазами розбавлений розчин і є в них розчиненою речовиною, то хімічні потенціали речовини у фазах будуть виражатися рівняннями:

$$\mu_i^1 = \mu_i^{0,1} + RT \ln C_i^1$$

та

$$\mu_i^2 = \mu_i^{0,2} + RT \ln C_i^2$$

Підставляючи, отримаємо:

$$\mu_i^{0,1} + RT \ln C_i^1 = \mu_i^{0,2} + RT \ln C_i^2$$

Після перетворень можна записати:

$$\ln \frac{C_i^2}{C_i^1} = \frac{\mu_i^{0,1} - \mu_i^{0,2}}{RT}$$

Права частина рівняння, що включає стандартні потенціали, залежить тільки від температури. Якщо температура постійна, то права частина рівняння являє собою постійну величину. Тоді, якщо $T = \text{const}$, то й

$$\ln \frac{C_i^2}{C_i^1} = \text{Const}$$

або

$$\frac{C_i^2}{C_i^1} = K.$$

де K - константа рівноваги.

Константа рівноваги в рівнянні називається константою розподілу або коефіцієнтом розподілу, а саме рівняння носить назву закону розподілу.

Якщо розподіляюча речовина утворює з фазами ідеальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу у ідеальному розчині, рівняння можна записати у виді:

$$\mu_i^{0,1} + RT \ln X_i^1 = \mu_i^{0,2} + RT \ln X_i^2$$

Роблячи перетворення, аналогічні попередньому випадку, отримаємо рівняння закону розподілу, коли речовина утворює з фазами ідеальний розчин:

$$\frac{X_i^2}{X_i^1} = K.$$

Якщо при розподілі твердого тіла утворюється реальний розчин, то з урахуванням рівняння хімічного потенціалу для компонента реального розчину рівняння можна записати у виді:

$$\mu_i^{cu1} + RT \ln a_i^1 = \mu_i^{cm2} + RT \ln a_i^2$$

де a_i^1 - активність компонента фази 1;

a_i^2 - активність компонента у фази 2.

Після перетворень отримаємо рівняння закону розподілу, коли розподіляється між фазами речовина і утворює з ними реальний розчин:

$$\frac{a_i^2}{a_i^1} = K$$

Таким чином, константа розподілу речовини між двома фазами визначається як відношення концентрацій цієї речовини у фазах в умовах

рівноваги. Спосіб вираження концентрації речовини в фазах залежить від того, який розчин з фазами утворює розподіляюча речовина.

РОЗДІЛЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ШЛЯХОМ ПЕРЕГОНКИ

Відмінність у складі рідкої суміші і її насиченої пари дозволяє розділити ці суміші перегонкою. Розглянемо принципову схему розділення суміші складу «а».

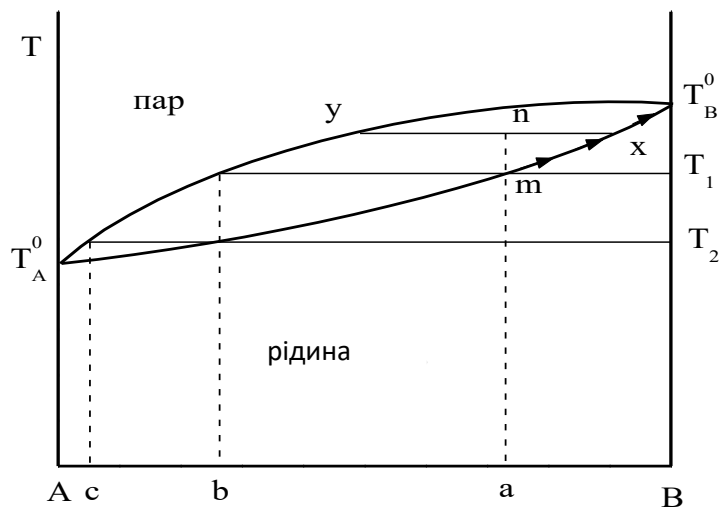


Рис. 3. Залежність складу рідини і пари від температури

Суміш закипає при температурі T_1 , і дає насичений пар складу b , збагачений в порівнянні з початковою рідиною компонентом A . Якщо сконденсувати отриманий насичений пар, то отримаємо рідину складу b . Ця рідина кипить за температурі T_2 і дає насичений пар складу c , ще більш збагачений компонентом A . Повторюючи ці операції, можна отримати компоненти суміші в індивідуальному стані, з парової фази компонент A , а компонент B - з початкової суміші, склад якої при кипінні збагачується менш летким компонентом, досягаючи врешті-решт складу B (лінія mT_B^0)

У техніці розрізняють декілька типів перегонки: перегонка в рівновазі, проста перегонка, фракційна перегонка і ректифікація.

Перегонка в рівновазі характеризується тим, що вся пара знаходиться в рівновазі з рідиною. Якщо звернутися до Рис. 5, то в точці m при T_1 , (початок

кипіння), пари складу b дуже мало. Тому нагрівають систему до вищої температури, наприклад, до точки n . В цьому випадку в рівновазі знаходяться пара y і рідина x . Кількість пари визначається відрізком nx , кількість рідини ny . Отриману пару відокремлюють від рідини і конденсують. Вочевидь цей метод не дає повного розділення сумішей, а лише збагачує конденсат одним з компонентів.

При простій перегонці пари, що утворюється, безперервно віддаляється і конденсується. Склад початкової рідини в перегінному кубі при цьому безперервно змінюється.

Якщо отриману пару конденсувати в певних інтервалах температур, то вийде проста фракційна перегонка.

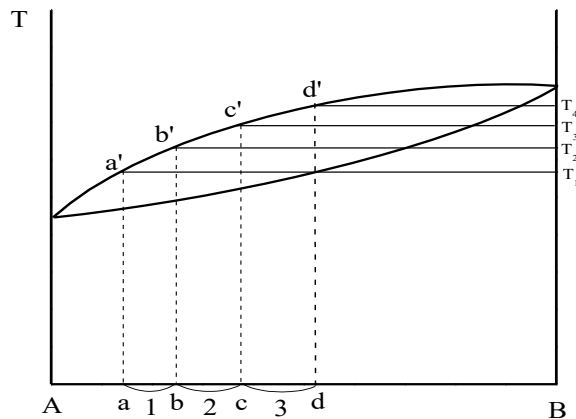


Рис. 4. Схема фракційної перегонки

Так, якщо при перегонці розчину «d» відводити пару в інтервалі температур кипіння від T_1 до T_2 , то отримаємо першу фракцію конденсату, склад якої є усередненим по відношенню до граничних значень a і b . При конденсації пари в інших інтервалах температур отримують фракції іншого складу: від T_2 до T_3 фракцію 2 ($b - c$), від T_3 до T_4 фракцію 3 ($c - d$).

Найбільш ідеальним процесом розділення є ректифікація, об'єднує послідовний ряд перегонки в рівновазі в один автоматизований процес. Апарат складається з куба з початковою сумішшю і колонки з рядом "тарілок".

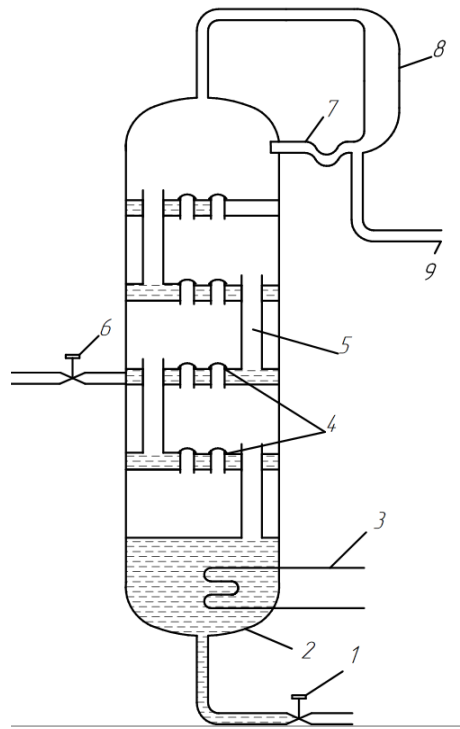


Рис. 5. Схема ректифікаційної установки

- 1 – спусковий кран;
- 2 – казан;
- 3 – нагрівач;
- 4 – трубки для пари, що підіймається;
- 5 – переливи для стікаючої рідини;
- 6 – кран живлення колони;
- 7 – подача флегми;
- 8 – конденсатор;
- 9 – спуск конденсату.

Рідина складу «а» закипає при T_1 і пар 1, що утворюється, з великим вмістом компоненту А в порівнянні з початковою рідиною, піднімається на нижню тарілку, де знаходиться конденсат, що містить дещо більше летючого компоненту, чим початкова суміш (так звана флегма).

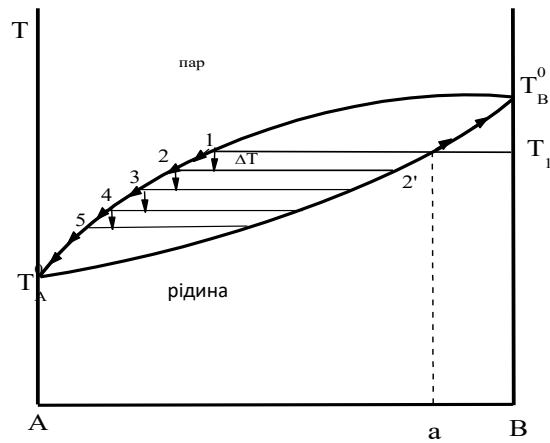


Рис. 6. Зміна складу пари і кубової рідини при ректифікації

Пар, барботуючи через флегму, примушує її кипіти, а сам частково охолоджується на ΔT . При цьому він частково конденсується в рідину 2^1 , а нова пара 2 піднімається на наступну тарілку, де процес повторюється. У міру підняття пари в колонці він все більш і більш збагачується летючим компонентом А (пара 3, 4, 5 ...), і якщо число тарілок достатньо велике, на виході з колонки виходить чистий компонент А. Рідина на тарілках при їх переповнюванні стікає вниз, і кубова рідина збагачується компонентом В (менш летючим), її температура кипіння поступово підвищується від T_1 до T_B^0 , а склад змінюється від А до В.

При ректифікації розчинів з азеотропами в чистому вигляді може бути отриманий тільки один з компонентів і азеотроп, який поводить себе як чиста рідина, високо- або низькокипляча.

Так, при перегонці розчину «а», системи, створюючої азеотроп з мінімумом, пар по складу поступово наближається до азеотропу (1, 2, 3, 4...С) і пройшовши по всіх тарілках, виходить з колони (відганяється) у вигляді рідини складу C^1 (азеотроп). Кубова рідина збагачується менш летючим компонентом (в порівнянні з азеотропом – це компонент А). Температура кипіння її підвищується і після закінчення перегонки в кубі буде чистий компонент А.

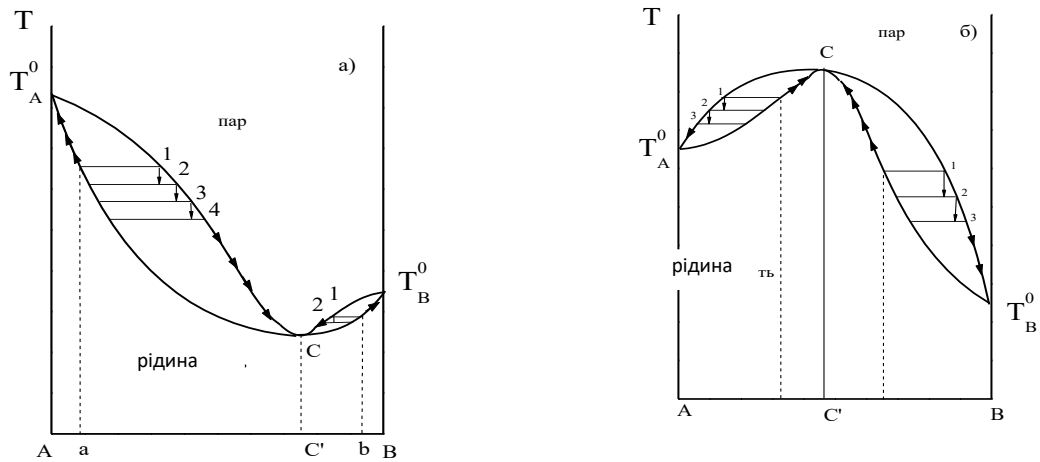


Рис. 7. Розділення азеотропних сумішей

При перегонці розчину складу «b» на ділянці C^1 - B більш летючим буде азеотроп, менш летючим компонент B. При перегонці пари змінює склад від крапки 1 до C. Відганяється буде азеотроп. Кубова рідина збагачується компонентом B, температура кипіння її підвищується. Після закінчення дистиляції кубовий залишок складатиметься з чистого компоненту B.

Аналогічно можна розглянути перегонку систем з максимумом температури кипіння (Рис. 9). При перегонці розчинів складу від A до C^1 більш летючим буде компонент A і він буде відганяється, а азеотроп залишатиметься в кубі. На ділянці C^1 - B буде отгоняється компонент B, а в кубовому залишку буде азеотроп, як більш висококипляча система.

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПЕРШОГО ТА ДРУГОГО РОДІВ

Як відомо, залежно від зовнішніх умов одна й та сама речовина може перебувати в різних фазах, що відповідають різним агрегатним станам речовини. Речовина може переходити із однієї фази в іншу. Такий перехід називається **фазовим переходом**, або **фазовим перетворенням**, і супроводжується низкою особливостей.

Відповідно до характеру цих особливостей фазові переходи можуть бути першого та другого родів. Фазовий перехід, що характеризується

однаковістю енергій Гіббса, що співіснують у рівновазі фаз, і стрибкоподібним змінням ентропії та об'єму при переході речовини із однієї фази в іншу, називається фазовим переходом **першого роду**. Фазові переходи першого роду супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яка називається **прихованою теплотою** фазового перетворення $\Delta H_{\text{ф}}$ (температура залишається незмінюваною, незважаючи на підведення або відведення теплоти).

Прикладами фазових переходів першого роду є випарювання, конденсація, плавлення, кристалізація, сублімація, а також переходи твердих речовин із однієї кристалічної модифікації в іншу (сірого олова – у біле, графіту – в алмаз, моноклінної сірки – у ромбічну тощо).

Існують і фазові переходи **другого роду**. Для них характерна не тільки однаковість енергій Гіббса, але й однаковість ентропій та об'ємів фаз, що співіснують у рівновазі, тобто відсутність теплового ефекту процесу та зміння об'єму при температурі перетворення. Однак мають місце стрибки фізичних величин, що виражені похідними ентропій та об'єму: теплоємність $C = T(dS/dT)_p$ та коефіцієнт термічного розширення

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}.$$

Прикладами фазових переходів другого роду є перехід речовини у надпровідниковий стан, парамагнетика – у феромагнетик, рідкого гелію – у надтекучий стан.

Найбільший практичний інтерес становлять фазові переходи першого роду. Зупинимося докладніше на їх особливостях.

РІВНЯННЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗІУСА

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса відображає особливості фазових переходів першого роду. Виведемо це рівняння, розглядаючи систему, в якій при постійних тиску й температурі в рівновазі перебувають рідина та її пара. Якщо випарити рівноважним чином визначену кількість (наприклад 1 моль) рідини, то змінення внутрішньої енергії буде дорівнювати

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$$

або

$$U_{\text{п}} - U_{\text{р}} = T(S_{\text{п}} - S_{\text{р}}) - P(V_{\text{п}} - V_{\text{р}}).$$

Звідси

$$U_{\text{п}} + PV_{\text{п}} - TS_{\text{п}} = U_{\text{р}} + PV_{\text{р}} - TS_{\text{р}}$$

і

$$G_{\text{п}} = G_{\text{р}}$$

Якщо змінити температуру й тиск системи, то мольні енергії Гіббса теж зміняться й будуть дорівнювати

$$G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} \quad \text{і} \quad G_{\text{р}} + dG_{\text{р}}.$$

Змінення P і T проведемо так, щоб система в новому стані знову перебувала у рівновазі. Тоді:

$$G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} = G_{\text{р}} + dG_{\text{р}},$$

$$dG_{\text{п}} = dG_{\text{р}}$$

Тобто, щоб не змінилася при зміненні температури й тиску рівновага, змінювання мольної енергії Гіббса (хімічного потенціалу) пари повинно дорівнювати її зміненню для рідини.

Використовуючи вираз для диференціала енергії Гіббса, отримуємо

$$-S_{\text{п}}dT + V_{\text{п}}dP = -S_{\text{р}}dT + V_{\text{р}}dP,$$

або

$$(V_{\text{п}} - V_{\text{р}})dP = (S_{\text{п}} - S_{\text{р}})dT$$

Ураховуючи, що випарювання проводиться при постійній температурі, приріст ентропії при переході рідини в пару можна виразити через приховану теплоту випарювання ($\Delta H_{\text{в}}$)

$$S_{\text{і}} - S_{\text{р}} = \frac{\Delta H_{\text{в}}}{T}.$$

Беручи до уваги отримане співвідношення, отримуємо

$$\Delta H_{\text{в}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{р}}) \frac{dP}{dT}.$$

Це рівняння Клапейрона-Клаузіуса у диференціальному вигляді. Його можна записати і для інших фазових переходів. Так, для возгонки (сублімації):

$$\Delta H_{\text{с}} = T(V_{\text{п}} - V_{\text{т}}) \frac{dP}{dT},$$

- для плавлення

$$\Delta H_{\text{пл}} = T(V_{\text{р}} - V_{\text{т}}) \frac{dP}{dT};$$

- у загальному випадку будь-якого фазового переходу

$$\Delta H_{\text{ф}} = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}.$$

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса подає залежність тиску пари над рідиною або твердим тілом (рівновага рідина-пара або тверде тіло – пара) від температури або залежність температури плавлення (рівновага тверде тіло – рідина) від тиску. Ці залежності, як правило, подають у вигляді діаграм

стану. У наступних розділах при розгляді діаграм стану будемо використовувати виведені співвідношення.

Для фазових переходів за участю пари (випарювання, сублімація, конденсація) отримане рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна перетворити у більш зручне для практичного використання. Для цього необхідно зробити такі припущення:

- 1 Пар вважати ідеальним газом, для одного моля якого $PV=RT$.
- 2 Знехтувати мольним об'ємом рідкої або твердої речовини порівняно до мольного об'єму пари.
- 3 Знехтувати залежністю теплоти фазового переходу від температури (це справедливо для невеликих інтервалів температур).

Тоді для процесу випарювання, наприклад, можна записати

$$\Delta H_B = T \cdot V_{\pi} \frac{dP}{dT}.$$

Але $V_{\pi} = RT/P$ і звідси

$$\Delta H_B = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT},$$

або

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

Інтегруючи цей вираз у межах від P_1 до P_2 і відповідно від T_1 до T_2 , отримуємо

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_B}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}.$$

При інтегруванні співвідношення у вузькому довільному інтервалі температур отримуємо

$$\ln P = -\frac{\Delta H_B}{RT} + B.$$

Тут B – стала інтегрування. Для процесу сублімації

$$\ln P = -\frac{\Delta H_C}{RT} + B.$$

Рівняння показують, що логарифм тиску пари над твердою й рідкою речовинами лінійно залежить від зворотної температури. Нахил цих прямих залежить від величини теплоти фазового переходу. Оскільки $\Delta H_C > \Delta H_B$, пряма для твердої речовини є більш крутою, ніж пряма для рідини. Точка перетину цих прямих відповідає температурі плавлення речовини.

Виведені нами залежності $\ln P = f(1/T)$ мають велике практичне значення. За допомогою таких рівнянь розраховують значення тиску насиченої пари над рідкою та твердою речовинами при різних температурах. Справа у тому, що в довідниках із фізичної хімії є багато даних щодо тисків насичених парів у вигляді коефіцієнтів рівняння:

$$\lg P = -A/T + B.$$

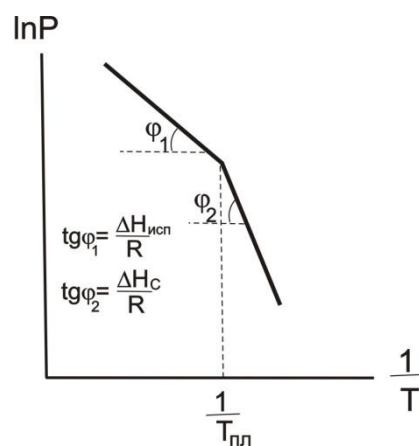


Рис. 8. Залежність $\ln P = f(1/T)$

Тут $A = \frac{\Delta H}{2,303R}$, а P – тиск насиченої пари, що поданий у мм.рт.ст. При

цьому зазначається температурний інтервал, у якому виконується ця залежність. І якщо необхідно знати тиск насиченої пари над будь-якою речовиною, зовсім необов'язково виміряти цей тиск експериментально, а достатньо знайти коефіцієнти A і B у довіднику. Наприклад, тиск насиченої пари над твердим $ZnCl_4$ відшуковують за допомогою рівняння

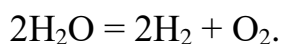
$$\lg P = -\frac{5370}{T} + 11,709 \quad (503-673 \text{ K}).$$

Звідки $\Delta H_C (ZnCl_4) = 102,7$ кДж/моль.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ УМОВИ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ. ПРАВИЛО ФАЗ

Згадаємо деякі, вже відомі нам, визначення. Система, що складається із декількох фаз, називається **гетерогенною**. А **фазою** в термодинаміці називається гомогенна частина гетерогенної системи, що має однаковий склад, фізичні та хімічні властивості, відділена від інших частин системи поверхнею поділу, при переході через яку відбувається стрибкоподібне змінення системи.

Компонентом системи називають будь-яку речовину, що входить до складу системи, і при видаленні з неї може існувати у вільному вигляді. Спеціально виділяють поняття **незалежного компонента**. Справа у тому, що у системі можуть проходити хімічні реакції, і речовини системи не будуть незалежними. Кількість незалежних компонентів дорівнює кількості компонентів мінус кількість хімічних реакцій, що їх зв'язують. Наприклад, чиста вода за нормальних умов – однокомпонентна система. При температурах порядку 1000°C відбувається дисоціація води за рівнянням



Тут уже три речовини, але між ними проходить одна хімічна реакція. Отже, система двокомпонентна.

При описуванні багатоконпонентних систем завжди необхідно знати їх склад. Існує багато способів вираження складу цих систем. Найбільш зручним є вираження кількості компонентів у мольних частках. **Мольною часткою** компонента системи називають відношення кількості молів цього компонента до загальної кількості молів системи. Нехай, наприклад, система складається з трьох компонентів, кількість молів яких відповідно дорівнює n_1 , n_2 і n_3 . Тоді для мольних часток x_i можна записати:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}, X_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}.$$

Мольні частки компонентів зв'язані між собою рівнянням

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1.$$

Для багатоконпонентної системи

$$\sum X_i = 1$$

Розглянемо тепер рівновагу між фазами, тобто гетерогенну рівновагу. Нехай у системі співіснують Φ фаз, кожна з яких складається із K компонентів. Система перебуває у фазовій рівновазі – усі фази в термодинамічній, механічній та хімічній рівновазі. Термічна рівновага виражається однаковістю температури у всіх фазах, механічна – тисків, хімічна – однаковістю хімічних потенціалів:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_\Phi,$$

$$P_1 = P_2 = P_3 = \dots = P_\Phi,$$

$$\mu_1^1 = \mu_2^1 = \mu_3^1 = \dots = \mu_\Phi^1,$$

$$\mu_1^2 = \mu_2^2 = \mu_3^2 = \dots = \mu_\Phi^2,$$

$$\mu_1^K = \mu_2^K = \mu_3^K = \dots = \mu_\Phi^K.$$

Тут верхнім індексом позначається номер компонента, а нижнім – номер фази. Співвідношення є термодинамічними умовами фазової рівноваги.

Розрахуємо тепер кількість незалежних змінних, що входять до складу рівняння, та кількість рівнянь, що зв'язують ці змінні. У перших двох рядках – 2Φ змінних. Хімічний потенціал залежить від концентрації всіх K компонентів. Однак незалежними будуть тільки $(K-1)$ компонентів, оскільки частки всіх компонентів у кожній фазі зв'язані рівнянням $\sum X_i = 1$. Таким чином, хімічні потенціали K компонентів у Φ фазах можна виразити за допомогою $\Phi(K-1)$ змінних. Загальна кількість змінних у рівностях дорівнює

$$2\Phi + \Phi \cdot (K-1).$$

Кожен рядок рівності дає $(\Phi-1)$ рівнянь. Кількість усіх рядків дорівнює $(K+2)$. Отже, кількість незалежних рівнянь дорівнює $(\Phi-1) \cdot (K-2)$. Кількість рівнянь не може перевищувати кількості змінних, інакше рівняння будуть наслідками одне одного або несумісними. Отже, можна записати

$$2\Phi + \Phi \cdot (K-1) \geq (\Phi-1) \cdot (K+2),$$

звідки

$$\Phi \leq K + 2.$$

Це одна з форм запису **правила фаз**:

кількість фаз, що перебувають у стані рівноваги, менша або дорівнює кількості компонентів плюс два.

Ми вивели правило фаз зі співвідношення кількості змінних та кількості рівнянь. Якщо кількість змінних дорівнює кількості рівнянь, то можна знайти значення усіх змінних, і всі вони будуть мати однозначне,

визначене значення. Якщо кількість рівнянь менша від кількості змінних, то не можна знайти значення усіх змінних, маємо тільки зв'язок між ними. Наприклад, якщо взяти одне рівняння з двома невідомими $x + y = a$, то не можна знайти значення x і y окремо.

Рівняння передає тільки зв'язок між x і y . Довільно можна міняти одну змінну, а інша буде набувати цілком визначених значень, що визначаються рівняннями. Іншими словами, існує один ступінь свободи. Якщо було б три змінних і одне рівняння, то можна б змінювати довільно дві змінні, тобто мати два ступені свободи тощо.

У загальному випадку кількість ступенів свободи дорівнює різниці між кількістю змінних та кількістю рівнянь, що їх зв'язують. Іншими словами, кількість ступенів свободи – це кількість змінних, які можна змінювати довільно. Значення інших змінних визначатимуться з рівнянь. Знайдемо відповідно до цього кількість ступенів свободи C як різницю між кількістю змінних рівнянь:

$$C = 2\Phi + (K - 1) \cdot \Phi - (\Phi - 1) \cdot (K + 2)$$

або

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

Кількість ступенів свободи рівноважної термодинамічної системи, на яку із зовнішніх чинників впливають тільки температура й тиск, дорівнює кількості незалежних компонентів мінус кількість фаз плюс два.

Це – ще одне формулювання **правила фаз**, що найчастіше використовується.

У окремому випадку, коли розглядають систему при постійному тиску або температурі, правило фаз набуває вигляду

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

Якщо на рівновагу в системі, крім температури й тиску, можуть впливати інші зовнішні чинники, наприклад, електричні та магнітні поля, поле тяжіння на ін., то кількість зовнішніх чинників n буде більше двох і

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

Кількість ступенів свободи характеризує варіантність системи, тобто кількість незалежних змінних (тиск, температура й концентрація компонентів), які можна змінювати в деяких межах так, щоб кількість і вигляд фаз залишилися без змін.

При класифікації систем їх прийнято розділяти за кількістю фаз на однофазові, двофазові тощо, за кількістю компонентів – на однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні тощо, за кількістю ступенів свободи – на інваріантні ($C=0$), моноваріантні ($C=1$), біваріантні ($C=2$) тощо.

ФАЗОВА РІВНОВАГА В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ. ДІАГРАМА СТАНУ ВОДИ

Однокомпонентна система складається з індивідуальної речовини, що може існувати в різних агрегатних станах (твердому, рідкому, пароподібному) і в різних твердих станах – поліморфних модифікаціях (сірка ромбічна й моноклінна, олово біле та сіре тощо).

Стан однокомпонентних систем визначають дві незалежні змінні, як правило, температура й тиск. Усі інші змінні є функціями цих двох. Таким чином, діаграма стану однокомпонентної системи зображується на площині.

Як приклад діаграм стану однокомпонентних систем розглянемо діаграму стану води. Важливість знання властивостей цієї системи визначається хоча б тим, що вода є самим найпоширенішим розчинником і більшість промислових процесів проходить у водних розчинах.

Згідно з правилом фаз максимальна кількість фаз, що перебувають у рівновазі, для однокомпонентної системи дорівнює 3. У цьому випадку система інваріантна й на діаграмі повинна зображатися точкою (потрійна точка O на рис.). У точці O існують три фази: лід – рідка вода – водяна пара. Така система може існувати лише при визначених температурі й тиску ($P = 4,579 \text{ мм рт.ст.} = 609 \text{ Па}$, $T = 0,01^\circ = 273,16 \text{ К}$). 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.

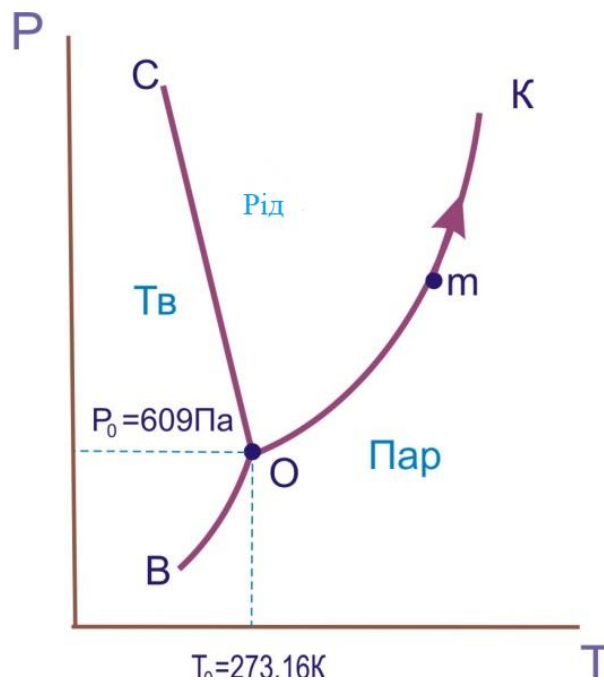


Рис. 9. Діаграма стану води

Після зникнення твердої фази залишиться двофазна система «рідина – пара». Вона інваріантна, 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 рухатися вгору 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 (іноді говорять – газ).

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:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad \text{і} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_C}{RT^2}.$$

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

Якщо в потрійній точці спробувати збільшити тиск (наприклад, зменшуючи об'єм системи), то це призведе до конденсації пари. Поки не зникне вся пара, тиск буде постійним.

Крива СО описує двофазну моноваріантну систему «тверде тіло – рідина». Це, по суті, крива залежності 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:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_p - V_n)}$$

Таким чином, нахил кривої ОС буде визначатися різницею $V_p - V_n$. 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 $V_p - V_n < 0$, і відповідна крива нахилена вправо.

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 вільності. Система диваріантна. Вона зображується областями площини, що лежать між кривими. Область ВОК – область пари, СОК – рідини, ВОС – твердої фази.

Нами розглянута неповна діаграма стану води. Насправді при значному підвищенні тиску у воді з'являються нові кристалічні модифікації і, як наслідок, нові потрійні точки (всього у льоду на сьогодні розрізняють шість кристалічних модифікацій).

Як приклад однокомпонентної системи, у якій існують декілька кристалічних модифікацій, розглянемо сірку.

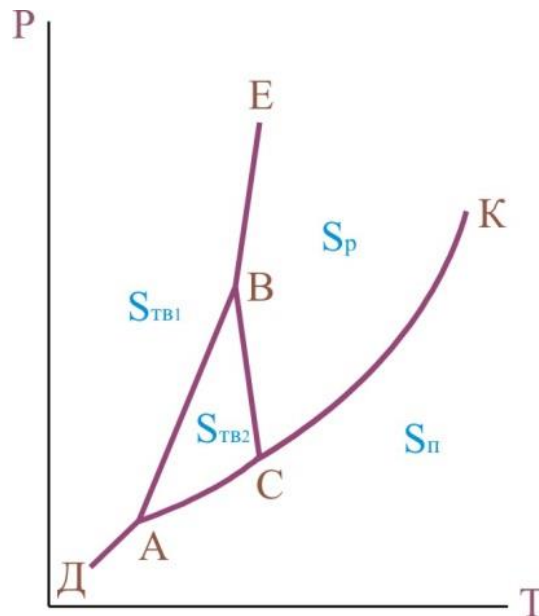


Рис. 10. Діаграма стану сірки

Діаграма стану наведена на рис. 3. Сірка може перебувати в чотирьох фазах: пароподібній S_{II} , рідкій S_p і двох кристалічних (ромбічна сірка $S_{ТВ1}$ і моноклінна сірка $S_{ТВ2}$). 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).

Двокомпонентні системи. Поняття про фізико-хімічний аналіз

Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад, P , T і X_1 . Мольна частка іншого компонента X_2 залежна, оскільки $X_1 + X_2 = 1$.

Отже, стан двокомпонентної системи графічно зображується у тривимірному просторі. Згідно з правилом фаз у двокомпонентній системі

можуть одночасно міститися не більше чотирьох рівноважних фаз. У такій системі буде $C = 2 + 2 - 4 = 0$ ступенів вільності. Це інваріантна система, вона зображується точкою у просторі чотирьох вимірів, що називається **четверною точкою**.

Якщо змінити одну зі змінних, то зникне одна з фаз, і отримаємо трифазну систему з одним ступенем вільності. На діаграмі вона зображується лінією. Таких ліній із кожною почетверною точкою сполучено чотири, оскільки зникнути може будь-яка з чотирьох фаз.

Якщо у трифазній моноваріантній системі змінити довільно дві змінні, то зникне ще одна фаза й виникне двофазна система, що має $C = 2 + 2 - 2 = 2$ ступенів вільності. Це диваріантна система, що на діаграмі стану зображується поверхнею. Таких поверхонь, що сполучені з даною почетверною точкою, може бути шість.

Якщо у будь-якій двофазній системі змінювати три змінні, то зникне ще одна фаза і система набуде однофазного стану. Матиме $C = 2 + 2 - 1 = 3$ ступені вільності, тобто буде триваріантною. З четверною точкою будуть сполучені чотири такі системи.

Просторове розміщення всіх цих можливих систем на тривимірній діаграмі стану подати майже неможливо. На практиці, як правило, розглядаються більш прості випадки, коли P або T постійні, або коли тиск відіграє малу роль, як, наприклад, у рідких і твердих фазах, тобто у конденсованих системах. У цих випадках правило фаз має вигляд $C = K - \Phi + 1$. Тоді залишаться дві незалежні змінні (наприклад, T і X) і діаграму стану в цьому випадку можна зобразити на площині.

Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюється за допомогою фізико-хімічного аналізу. Фізико-хімічний аналіз базується на вивченні залежності між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи й чинниками, що визначають її рівновагу. За

властивості, що вивчаються, можуть бути вибрані: теплові, електричні, оптичні, механічні тощо.

Залежності, знайдені експериментальним шляхом, зображують у вигляді діаграми стану склад – властивість. Властивість, як правило, відкладають на осі ординат, а склад – на осі абсцис. При цьому зручно використовувати дві осі ординат.

Найпоширенішим виглядом фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що є методом визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється кількість фаз. На рис. наведений принцип побудови діаграми стану за допомогою термічного аналізу.

На рис. 3 подані криві охолодження розплавів або розчинів різного складу. За кривими охолодження побудована діаграма стану двокомпонентної системи.

ДІАГРАМИ СТАНУ НАЙПРОСТІШИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми з евтектикою, з конгруентно й інконгруентно плавкими хімічними сполуками, з обмеженою і необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.

Із правила фаз випливає, що для двокомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість ступенів вільності дорівнює $C = 3 - \Phi$. При цьому кількість рівноважних фаз не може бути більше трьох (при $C=0$), а кількість ступенів вільності не може бути більше двох (при $\Phi = 1$).

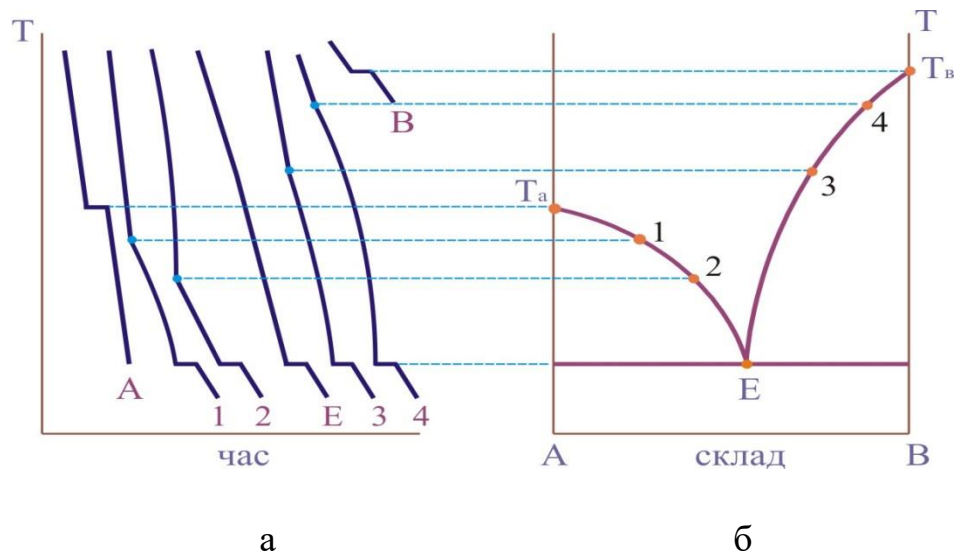


Рис. 11. Побудова діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження

СИСТЕМИ З ЕВТЕКТИКОЮ

Діаграма стану такої системи наведена на рис., вона розглядається для розплаву. Все сказане про неї справедливе також для розчину.

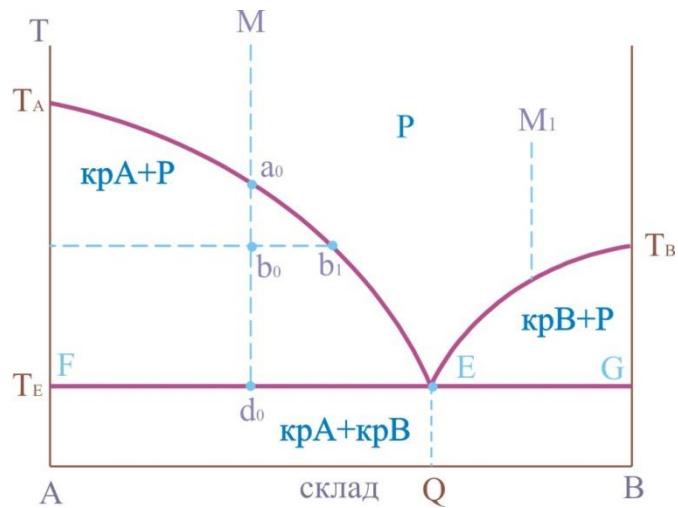


Рис. 12. Діаграма стану системи з евтектикою

Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками T_A і T_B . Крива T_AET_B , що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається лінією **ліквідусу**.

Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається **точка евтектики**. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі T_E , називається **твердою евтектикою**. Остання складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).

Лінія FEG називається лінією **солідусу**. Нижче цієї лінії розміщає гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.

Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині трикутників T_AEF і T_BEG відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою М. У цій точці маємо біваріантну систему ($\Phi = 1$, $C = 3 - 1 = 2$), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною.

Зі зниженням температури до точки a_0 починається випадіння перших кристалів речовини А. При цьому система стає двофазною та моноваріантною ($C=3 - 2=1$). Це означає, що можна змінювати тільки один параметр (температуру або склад) так, щоб система залишалася двофазною. Зі зниженням температури, наприклад, склад розплаву буде змінюватися за кривою T_AE .

Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці v_0 , то в результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини А

розплав збагатиться компонентом В. Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною, склад розплаву визначається точкою v_1 .

При температурі, що відповідає точці d_0 , із розплаву починають виділятися кристали компонента В і система стає трифазною, інваріантною. Значення $C = 0$ показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів А і В) можуть перебувати в рівновазі тільки за цілковито визначених умов, коли температура дорівнює евтектичній температурі T_E , а розплав має евтектичний склад Q (точка E). Ані температуру, ані склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.

Процес кристалізації в точці d_0 при температурі T_E завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість ступенів вільності $C = 3 - 2 = 1$. Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.

Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою M_1 , то на відміну від описаних процесів при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.

СИСТЕМИ З КОНГРУЕНТНО ПЛАВКОЮ ХІМІЧНОЮ СПОЛУКОЮ

У ряді випадків при застиганні із розплаву кристалізуються хімічні сполуки. При цьому система, як правило, залишається двокомпонентною. Ці сполуки можуть бути достатньо стійкими, так що будуть плавитися як окрема речовина, тобто конгруентно.

Діаграма стану двокомпонентної системи, у якій утворюється конгруентно плавка хімічна сполука, наведена на рис. Компоненти А і В утворюють хімічну сполуку АВ. Цьому складу відповідає максимум на лінії ліквідусу. З рисунка 7.5 простежується, що діаграма розбивається на дві діаграми з евтектикою, тобто маємо дві різні діаграми: А – АВ і АВ – В.

Аналіз окремих діаграм приводить до таких самих результатів, як це описано в попередньому підрозділі. Зупинимося на особливостях.

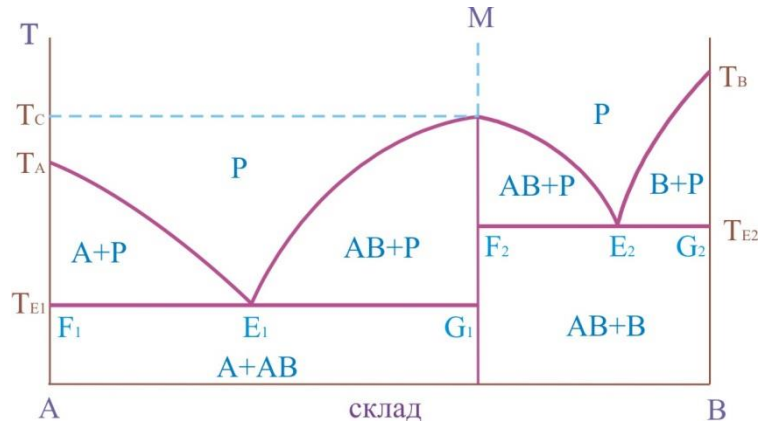


Рис. 13. Діаграма стану системи з конгруентноплавною хімічною сполукою

Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою M і відповідає складу конгруентно-плавної хімічної сполуки AB. За цим складом кількість незалежних компонентів дорівнює одиниці, оскільки система може бути утворена із однієї хімічної сполуки AB. При температурі T_C із розплаву випадають кристали AB і кількість ступенів вільності дорівнює $C = 1 - 2 + 1 = 0$, тобто система інваріантна і кристалізується при постійній температурі.

СИСТЕМИ З ІНКОНГРУЕНТНО-ПЛАВКОЮ ХІМІЧНОЮ СПОЛУКОЮ

Діаграма стану двокомпонентної системи, у якій компоненти A і B можуть утворювати сполуку AB, що плавиться інконгруентно, тобто із розкладанням, наведена на рис. 7. Інконгруентно плавка хімічна сполука AB стійка тільки при температурі нижче T_C .

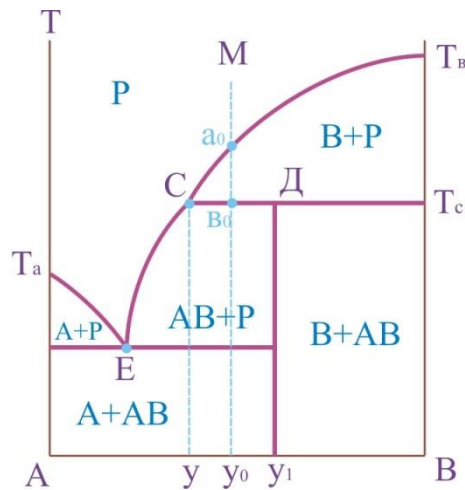


Рис. 14. Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

При охолодженні розплаву складу М у точці a_0 , що міститься на лінії ліквідусу, почнеться виділення із розплаву кристалів компонента В. У інтервалі температур між точками a_0 і b_0 система є двофазною і моноваріантною:

$$C=3-2=1.$$

У точці b_0 при температурі T_c починається і продовжується кристалізація сполуки АВ, склад якої відповідає точці y_1 . При цьому в рівновазі перебувають три фази: розплав, кристали АВ і В. Кількість ступенів вільності дорівнює нулю: $C=3-3=0$, що свідчить про постійність температури T_c , складу розплаву (точка С) і складу хімічної сполуки y_1 (точка Д). Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно із кристалізацією АВ кристали В, що випали раніше, повинні розчинятися, підтримуючи постійним вміст компонента В у розплаві. Точка С – точка **перитектики**.

У перитектичній точці (так само, як і в евтектичній) у рівновазі перебувають розплав та дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно відрізняються. У евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а в перитектичній – одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється.

Процес охолодження в точці v_0 закінчується розчиненням усіх кристалів В, що випали раніше. Залишається двофазна система, що складається із розплаву і кристалів АВ. Кількість ступенів свободи $C = 3 - 2 = 1$. Температура при охолодженні двофазної системи знижується, і з розплаву випадають кристали АВ. При цьому кожній температурі відповідає визначений склад розплаву (крива СЕ). Подальше охолодження розплаву описується діаграмою стану А – АВ з евтектикою.

СИСТЕМИ З ТВЕРДИМИ РОЗЧИНАМИ

Дотепер розглядалися системи, в яких із розплаву, як правило, кристалізувалася тверда фаза визначеного складу: або чисті компоненти, або хімічні сполуки. Однак це далеко не завжди так. Часто з розплаву випадає тверда фаза змінного складу – тверді розчини.

Твердими розчинами називають однорідні системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів.

Тверді розчини можуть утворюватися двома шляхами: або атоми другого компонента містяться в міжвузлях кристалічної решітки першого компонента, або можуть заміщати атоми першого компонента у вузлах кристалічної решітки. Перший тип розчинів називається **твердими розчинами проникнення**, другий – **твердими розчинами заміщення**.

Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів А і В у рідкому та твердому станах наведена на рис. 8. Нижче лінії солідусу $T_{AC_0}T_B$ міститься область існування твердих розчинів. Вище лінії ліквідусу $T_{AC_1}T_B$ міститься область рідких розчинів. Між лініями ліквідусу та солідусу міститься область рівноважного співіснування рідких та твердих розчинів.

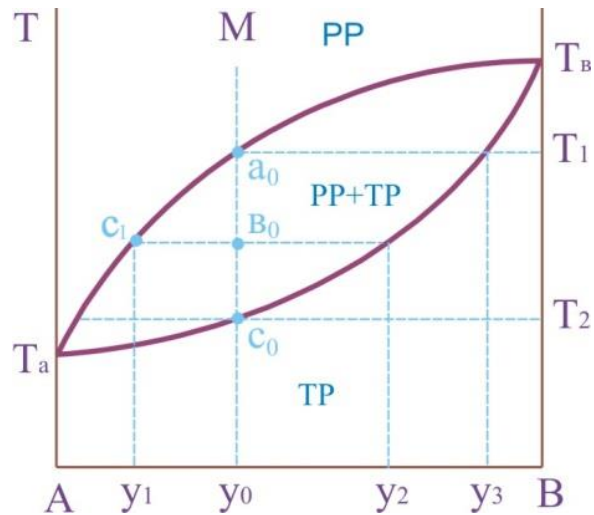


Рис. 15. Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Розглянемо охолодження розплаву, що позначається фігуративною точкою М. У цій точці система біваріантна ($C=3-1=2$).

При температурі T_1 у точці a_0 починається кристалізація твердого розчину і утворюється двофазна система, що складається із розплаву складу y_0 і твердого розчину складу y_3 .

В інтервалі температур $T_1 - T_2$ кількість ступенів вільності системи дорівнює одиниці й кожній температурі відповідають визначені склади рідкого та твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці b_0 складається із двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 .

Маси фаз, що перебувають у рівновазі, можна знайти використовуючи правило важеля:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \text{ і } m_1 + m_2 = m_0,$$

де m_0 – вихідна маса системи; m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_2 . При цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву (точка a_0). Відзначимо, що на діаграмі немає ні однієї точки, де в рівновазі перебували б три фази і кількість ступенів вільності дорівнювала б нулю.

Крім поданої діаграми, спостерігаються діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому вигляді. Дві такі діаграми наведені на рис. Не аналізуючи ці діаграми, уточнимо, що в обох випадках утворюються два типи твердих розчинів (α і β). У системі а тверді розчини α і β плавляться без розкладання, а у системі б твердий розчин існує лише при температурах, менших від T_c (різниця така сама, як і між системами з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками).

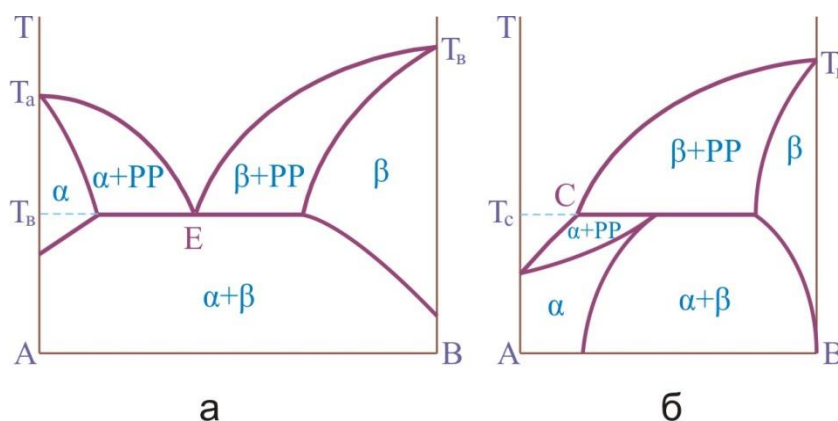


Рис. 16. Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю у твердому стані

СИСТЕМА З ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ В РІДКІЙ ФАЗІ

Багато рідин змішуються в будь-яких пропорціях. Це суміші з водою етанолу, ацетону, оцтової кислоти, суміші бензолу з толуолом, гексаном тощо. У інших випадках рідини розчиняються лише частково, утворюючи

два насичені розчини: розчин першої рідини у другій та розчин другої рідини у першій.

На рис. 10 наведена діаграма стану системи «анілін – вода», компоненти якої мають обмежену взаємну розчинність. Крива АВ показує залежність складу водного шару від температури, крива ВС – залежність складу анілінового шару від температури.

З підвищенням температури збільшується взаємна розчинність води та аніліну й обидва шари набувають однакового вигляду за складом. Криві зливаються в точці В. Температура, вище якої обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях, називається **верхньою критичною температурою розчинення**. За межами кривої АВС міститься область однофазних систем (розчинів), усередині кривої – область розшарування. Наприклад, у точці a_0 система складається із двох шарів: водного шару складу a_1 і анілінового шару складу a_2 . Усередині кривої $\Phi = 2$, $C = 1$, поза кривою – $\Phi = 1$, $C = 2$. Якщо крива, яка обмежує область розшарування, проходить через мінімум, то температура T_K називається **нижньою критичною температурою розчинення**.

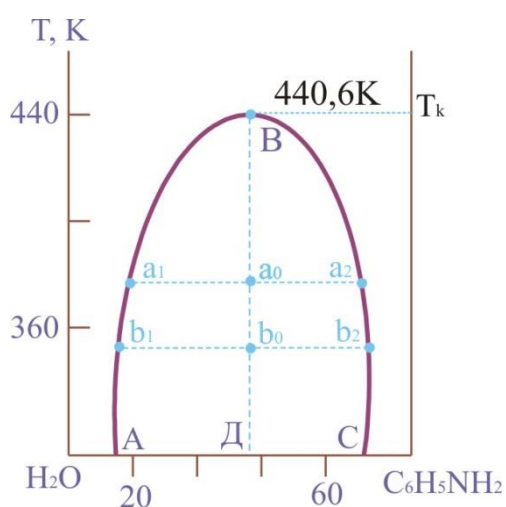


Рис. 17. Діаграма стану системи «вода-анілін»

Маємо такі системи, у яких спостерігається і верхня, і нижня критичні температури розчинення.

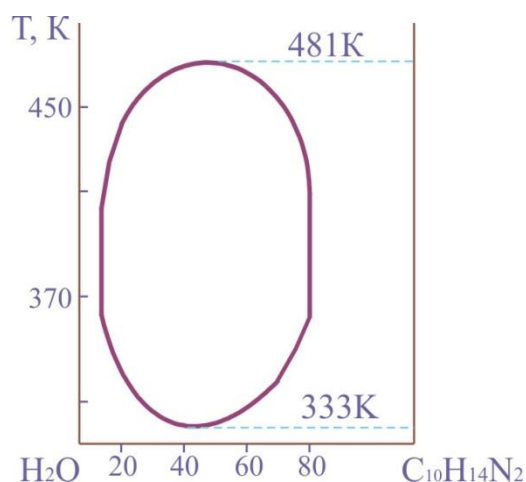


Рис. 18. Діаграма стану системи «вода-нікотин»

Критичну температуру розчинення на кривій розшарування визначають користуючись правилом прямолінійного діаметра Алексєєва. Згідно з цим правилом середини ліній (коннод), що поєднують фігуративні точки сполучених розчинів (a_1 і a_2 , b_1 і b_2 на рис. 7.9), лежать на прямій лінії (ВД), що проходить через верхню або нижню критичну точку розчину.

Ми розглянули тільки найпростіші двокомпонентні системи. Більшість двокомпонентних систем мають складніші діаграми стану, що є комбінацією з декількох простих діаграм.

Опис і діаграми стану три- та більше компонентних систем можна знайти у спеціальній літературі.

ПРИКЛАДИ РОЗБОРУ ДІАГРАМ

Розібрати діаграму, використовуючи план розбору діаграм двокомпонентних систем.

План розбору діаграми двокомпонентної системи

1. Знайти хімічні сполуки, позначити їх, визначити склад:

а) стійкі;

б) нестійкі.

2. Знайти тверді розчини, позначити області їх існування:

а) з необмеженою розчинністю;

б) з обмеженою розчинністю.

Визначити, кристалічна решітка якого компонента збережена.

3. Визначити і підписати ділянки лінії ліквідуса, де кристалізуються сполуки і тверді розчини.

4. Визначити фази в областях, прилеглих до ділянок лінії ліквідуса.

5. Визначити наявність евтектик. Їх склад: якісний (що спільно кристалізується) і кількісний (% A і % B).

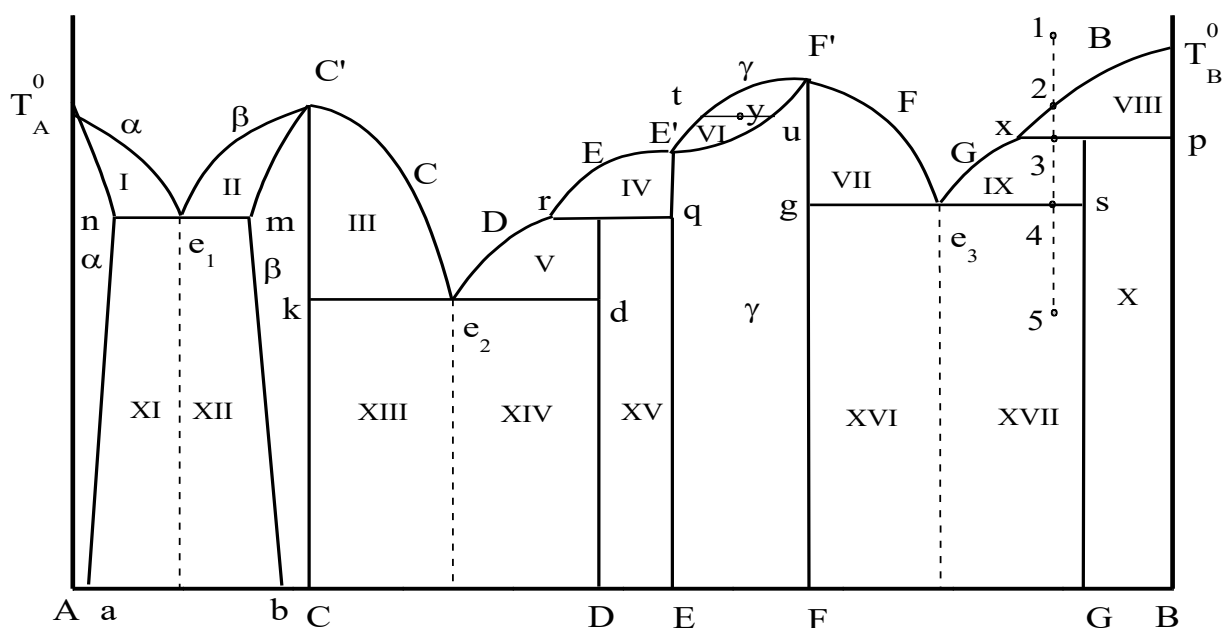
6. Визначити перитектичні перетворення, перитектичну лінію. Що кристалізується і що розчиняється?

7. Визначити монотектичні перетворення.

8. Визначити фази у всіх інших областях.

9. Для будь-якої крапки на діаграмі визначити: число фаз; склад фаз; відносну кількість фаз; число ступенів свободи.

10. Для розчину будь-якого складу провести охолодження і вміти зобразити криву охолодження.



1. У даній системі є три стійкі сполуки (C, E, F) і два нестійких (D, G). Стійким відповідають конгруентні точки їх плавлення (C^I , E^I , F^I), а нестійким – лінії розкладання речовин при їх нагріванні (rq і xp). Склад сполук визначається по осі складу (% A і % B).

2. Є три області існування твердих розчинів:

1) з необмеженою розчинністю один в одному речовин E і F (γ – твердий розчин). Кристалічна решітка обох сполук однакова, ці ж грати має і γ -розчин.

2) два тверді розчини з обмеженою розчинністю – α – твердий розчин із збереженням кристалічної решітки A і β – твердий розчин із збереженням ґрат C.

3. На діаграмі підписані ділянки лінії ліквідуса і що починає кристалізуватися на них.

4. В областях, прилеглих до цих ділянок лінії ліквідуса, існує в рівновазі дві фази: тверда (пункт 3) і рідка, така, що відповідає лінії ліквідуса.

5. У системі є три евтектики: e_1 , e_2 і e_3 . Якісний склад (що спільно кристалізується) визначається крапками на кінцях евтектичної лінії:

e1: лінія mn; спільно кристалізуються тверді насичені розчини α (склад «n») і β (складу «m»);

e2 : лінія kd; кристалізуються сполуки «С» і «Д».

e3 : лінія gs; кристалізуються сполуки F і G.

Склад евтектик (% A і % B) визначається проектуванням точок e_1 , e_2 і e_3 на вісь складу.

6. Перитектичні перетворення відбуваються при охолодженні розчинів на перитектичних лініях rq і xp.

На лінії rq кристалізується нестійка речовина «Д», що призводить до розчинення раніше випавших (в області IV) кристалів E.

На лінії xp кристалізується нестійка сполука «G», що викликає розчинення раніше випавших (в області VIII) кристалів B.

7. Монотектичних перетворень немає.

8. В областях нижче за евтектичні лінії знаходяться по дві тверді фази: нижче за лінію mn – α і β тверді розчини; kd – тверді C і D; gs – сполуки F і G. Ці фази можуть бути або в чистому вигляді, або входити до складу евтектики.

Так в області XI – $\alpha + E$ ($\alpha + \beta$)

XII - $\beta + E$ ($\alpha + \beta$); XIII – C + E (C + D); XIV – D + E (C + D)

В області XV дві тверді фази D і E, в області X – дві тверді фази G і St.

9. Для точки «u» в області VI: число фаз – дві (твердий розчин γ складу «u» і рідкий розчин складу «t»). Проектуючи точки «u» і «t» на вісь складу, знаходимо % A і % B в цих фазах.

Відносна кількість фаз визначається по конноді «tu», яка береться за 100%: $\frac{m_{me}}{m_p} = \frac{ty}{yu}$. Число ступенів свободи розраховується за правилом фаз

Гіббса: $C = K - f + n = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моноваріантна.

10. Проведемо охолодження розчину 1.

Від крапки 1 до 2 йде охолодження рідкої системи без фазових перетворень.

Від 2 до 3 – кристалізується В, при цьому склад рідини змінюється від точки 2 до х. В точці 3 - перитектичне перетворення: утворення G і розчинення В; склад рідкої фази не змінюється (точка х). Після закінчення процесу залишається в надлишку рідка фаза.

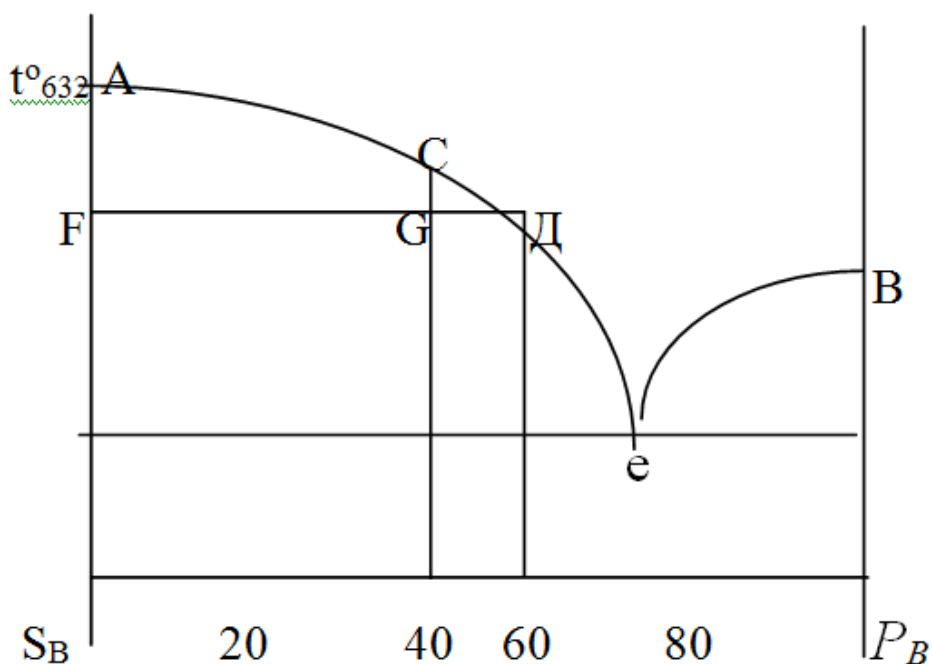
Від точки 3 до 4 – кристалізується G, склад рідкої фази змінюється від точки х до e3.

У точці 4 – евтектичний процес, сумісна кристалізація F і G.

Нижче за точку 4 – охолодження системи (F + G) без фазових перетворень.

На будь-якій діаграмі двокомпонентних систем горизонтальні лінії відповідають рівновазі трьох фаз (одна рідка і дві тверді); такі системи інваріантні ($C = 0$). На кривих охолодження це відобразиться у вигляді горизонтальних ділянок ($T = \text{const}$). На розглянутій діаграмі таких п'ять ліній: mn, rq, gs, sp, kd.

2. Користуючись діаграмою стану $S_B - P_B$ (див. мал.), визначити кількість стибію, що викристалізувався при охолодженні до 430°C рідкого сплаву з вмістом 40% свинцю.



Діаграма стану $S_B - P_B$

Розв'язання:

Якщо сплав, що містить 40% свинцю, охолодити до 430° С, тоді стан його буде відображатися точкою G . По мірі кристалізації стибію відсотковий вміст свинцю в рідкому сплаві зростає до 60%. Визначимо масу стибію, що викристалізувався через p , масу рідкого сплаву через P . Відповідно до правила важіля (або правила відрізків), кількість фази, що викристалізувалась (p) так відноситься до кількості взятого рідкого сплаву (P), як відрізок, що прилягає до кривої кристалізації GD , до відрізка FD , який характеризує склад рідкої фази при охолодженні до заданої температури.

$$p/P = GD/FD,$$

звідси $p = P(GD/FD)$. Згідно з малюнком виходить, що $FD = 60$, $GD = 60 - 40 = 20$

$$p = 3(20/60) = 1 \text{ кг}$$

Тоді при охолодженні 3 кг рідкого сплаву з вмістом 40% свинцю виділиться в вигляді кристалів 1 кг стибію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота №1 ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ЛІКАРСЬКИХ СУМІШЕЙ ЗА ДІАГРАМОЮ ПЛАВКОСТІ.

Тема: *Термодинаміка фазових рівноваг Двокомпонентні системи.*

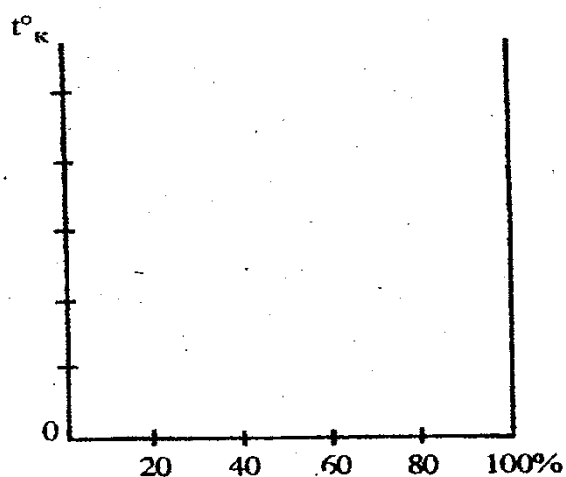
Мета: *Вивчити метод термічного аналізу на прикладі суміші нафталін - дифеніламін.*

Методика експерименту:

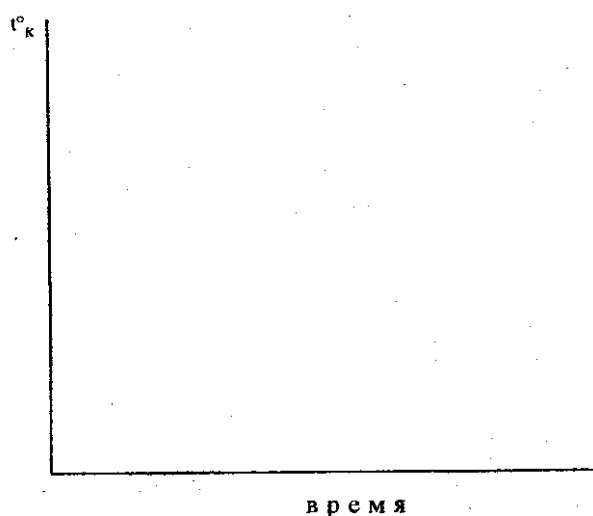
- 1) Включити водяну лазню в мережу.
- 2) Опустити в лазню 2-3 пробірки, що містить досліджувану суміш і забезпечені термометром.
- 3) Відмітити температуру плавлення суміші в пробірках.
- 4) Вийняти пробірки з водяної лазні і фіксувати температуру досліджуваної суміші через кожні 30 сек.
- 5) Відмітити температуру появи перших кристалів, знявши додатково після цього 5-6 значень температури після початку кристалізації.
- 6) За результатами виміру побудувати криві охолодження, скориставшись наступним співвідношенням компонентів у бінарній суміші:

№ пробірки	1	2	3	4	5	6	7
нафталін	5	4	3	2	1	0	X
дифеніламін	0	1	2	3	4	5	X

- 7) Побудувати діаграму плавкості:



Криві охолодження:



Зробити висновок.

Лабораторна робота №2

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ

Тема: *Екстракція. Закон розподілу.*

Мета: *Вивчити розподіл речовин між двома незмішуваними рідинами.*

Завдання для самопідготовки:

Студент повинен знати:

- суть закону розподілу Нернсту між двома фазами, що не змішуються;
- способи вираження коефіцієнта розподілу залежно від стану речовини

в кожному з середовищ;

- розраховувати кількість витягнутої речовини при багатократному екстрагуванні;

- застосовність процесів екстрагування у фармації.

Методика експерименту:

1) Перевірити герметичність ділільних воронок. Протерти крани і змастити їх вазеліном.

2) У ділільні воронки (їх повинно бути не менше трьох) налити по 50 мл дистильованої води (мірним циліндром) і по 5 мл йоду у бензолі різних концентрацій (піпеткою).

3) Ділільні воронки щільно закрити пробками і струшувати впродовж 15 хв.

4) Через 30 хв. Після закінчення струшування вчасно повного розшарування системи злити нижній (водний) шар, відкривши спочатку пробку, а потім кран ділільної воронки.

5) Методом об'ємного титрування визначити концентрацію йоду у водному і бензольовому шарі. Для титрування водного шару використати 15 мл розчину, бензольного — 1 мл розчину. Титрування здійснювати 0,01н розчином тіосульфату натрію, індикатор 2-3 краплі крахмала.

6) Результати експерименту занести в таблицю:

Кількість витраченого на титрування $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл						Коефіцієнт розподілу, K
Водний шар			Бензольний шар			
1	2	3	4	5	6	

Зробити висновок.

ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Залежність температури плавлення нафталіну від тиску виражається рівнянням: $t_{пл} = 80,10 + 0,0371 \cdot 10^{-5}P(\text{Па}) - 186,99 \cdot 10^{-18}P^2(\text{Па})$.

Розрахувати зміну об'єму при плавленні 1 кг нафталіну при $P = 1 \text{ атм}$, якщо його теплота плавлення дорівнює 138,6 Дж/г.

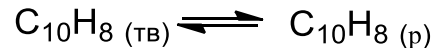
Дано:

$$m_{\text{нафт.}} = 1 \text{ кг}$$

$$\Delta H_{\text{пл.}} = 138,6 \text{ Дж/г}$$

$$P = 1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\Delta V_{\text{пл.}} - ?$$

Розв'язання

Для фазових переходів конденсованих фаз застосовується рівняння:

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

Визначимо спочатку похідну $\frac{dT}{dP}$. Оскільки $T = t + 273,15$; $\frac{dT}{dP} = \frac{dt}{dP}$;

$$\begin{aligned} \frac{dt}{dT} &= 0,0371 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 186,99 \cdot 10^{-18} \cdot P = 0,0371 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 186,99 \cdot 10^{-18} \cdot 1,0133 \cdot 10^5 = \\ &= 0,0371 \cdot 10^{-5} \text{ К / Па} \end{aligned}$$

Звідки

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dT} = (0,0371 \cdot 10^{-5})^{-1} = 2,69 \cdot 10^6 \text{ Па / К}$$

$$t_{\text{пл}} = 80,10 + 0,0371 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0133 \cdot 10^5 - 186,99 \cdot 10^{-18} (1,0133 \cdot 10^5)^2 = 80,14^\circ \text{C}$$

$$T_{\text{пл}} = 273,15 + 80,14 = 353,29 \text{ К}$$

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{(dP/dT) \cdot T} = \frac{138,6 \cdot 1000}{2,69 \cdot 10^6 \cdot 353,29} = 145,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 145,8 \text{ см}^3$$

Задача 2

Тиск пари хлороформу при 50 °С рівний 535 мм. рт. ст., теплота випаровування хлороформу 30,836 кДж/моль. Визначити нормальну температуру кипіння хлороформу.

Дано:

$$T_1 = 50 \text{ } ^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$$

$$P_1 = 535 \text{ мм. рт. ст.}$$

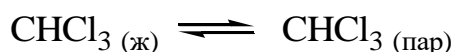
$$P_2 = 1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$$

$$\Delta H_{\text{вип.}} = 30,836 \text{ кДж/моль}$$

$$T_{2 \text{ кип.}} - ?$$

Розв'язання

Нормальна температура кипіння (н.т.к.) – температура кипіння при $P = 1$ атм.



Для вирішення використовується рівняння для фазового переходу за участю газів:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\left(\ln \frac{P_2}{P_1} \right) \frac{R}{\Delta H_{\text{вип}}} = -\left(\ln \frac{760}{535} \right) \frac{8,31}{30,836 \cdot 10^3} = -9,46 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{323} - 0,946 \cdot 10^{-5}$$

$$T_2 = 333 \text{ K}$$

У даному завданні теплота випаровування в даному температурному інтервалі прийнята постійною, тому було використано рівняння для $\Delta H = \text{const}$.

Якщо ж $\Delta H_{\text{вип.}} = f(T)$, треба використовувати диференціальне рівняння для знаходження $\Delta H_{\text{вип}}$ або $\Delta H_{\text{возг}}$. Оскільки залежності $\ln P = f(T)$ і $\ln K_p = f(T)$ аналогічні, пропонуємо звернутися до рішення задачі, в розділі 1.3.7.

Задача 3

Під яким тиском вода кипітиме при 363 К (90° С)? Середнє значення мольної теплоти випаровування води в інтервалі температур від 363 до 373 К дорівнює 42,72 МДж·кмоль⁻¹.

Розв'язання

Залежність тиску насиченої водяної пари від температури визначаємо за рівнянням Клаузіуса – Клапейрона:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{\text{вип}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2}.$$

Розв'язавши рівняння відносно $\lg p_{T_1}$ дістанемо рівняння для визначення тиску насиченої пари при 363 К:

$$\begin{aligned} \lg p_{363} &= \lg p_{373} - \frac{L_{\text{вип}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1T_2} = \lg 1,01325 \cdot 10^5 - \frac{42,72 \cdot 10^6 (373 - 363)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 373 \cdot 363} = \\ &= 5,0056 - 0,1684 = 4,8408, \end{aligned}$$

звідки

$$p_{363} = 6,931 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Задача 4

Визначити температуру плавлення кадмію при тиску $1,01325 \cdot 10^7$ Па. Атомна теплота плавлення кадмію дорівнює 6,11 МДж·катом⁻¹, температура плавлення при $1,01325 \cdot 10^5$ Па – 594,1 К, густини рідкого і твердого кадмію відповідно дорівнюють $7,989 \cdot 10^3$ і $8,366 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

Розв'язання

Атомні об'єми твердого і рідкого кадмію знайдемо з рівнянь:

$$V_T = \frac{112,4}{8,366 \cdot 10^3} = 0,0134 \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1};$$

$$V_{\text{рід}} = \frac{112,4}{7,989 \cdot 10^3} = 0,0141 \text{ м}^3 \cdot \text{катом}^{-1}.$$

Підвищення температури плавлення кадмію при збільшенні тиску від $1,01325 \cdot 10^5$ до $1,01325 \cdot 10^7$ Па обчислимо, підставивши значення величин у рівняння

$$\Delta T = \frac{\Delta p T (V_{\text{рід}} - V_T)}{L_{\text{пл}}} = \frac{(1,01325 \cdot 10^7 - 1,01325 \cdot 10^5)(0,0141 - 0,0134)}{6,11 \cdot 10^6} = 0,688 \text{ К}.$$

Температура плавлення кадмію при тиску $1,01325 \cdot 10^7$ Па дорівнює

$$T = T_0 + \Delta T = 594,1 + 0,69 = 594,79 \text{ К}.$$

Задача 5

Визначити число ступенів вільності при затвердінні розплавлених:

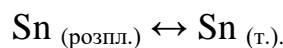
- 1) чистого олова; 2) сплаву з олова і свинцю, що утворює кристали свинцю;
- 3) сплаву з олова і свинцю, що утворює кристали олова і свинцю.

Розв'язання

Зміна тиску майже не впливає на температуру плавлення чистих металів і сплавів. Тому для такої системи газову фазу до уваги не беруть, а враховують тільки один зовнішній фактор – температуру. Число ступенів вільності такої умовно варіантної системи обчислюють за рівнянням.

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1.$$

1) Охолодження розплавленого олова приводить до утворення твердої фази – кристалів олова. Настає рівновага однокомпонентної системи між рідкою і твердою фазами:



Число ступенів вільності такої системи:

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1. C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Система стає безваріантною. Тому температура кристалізації набуває строго певного значення і не змінюється, поки відбувається кристалізація олова.

До початку кристалізації і після повного затвердіння всієї маси рідкого олова число фаз системи дорівнює одиниці, система одноваріантна і має один ступінь вільності (температуру можна змінювати в певних межах, не змінюючи агрегатного стану олова).

2) У момент кристалізації свинцю з розплаву свинець – олово система складається з двох фаз: рідкої (розплав свинець – олово) і твердої (кристали свинцю). Число ступенів вільності такої двокомпонентної системи

$$C_{\text{ум}} = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Система одноваріантна, тобто кристалізація свинцю з розплаву відбувається із зміною температури.

3) У момент кристалізації одночасно свинцю і олова з розплаву свинець-олово система складається з трьох фаз: рідкої (розплав Pb-Sn) і двох твердих (кристали олова і свинцю). Число ступенів вільності такої двокомпонентної системи

$$C_{\text{ум}} = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

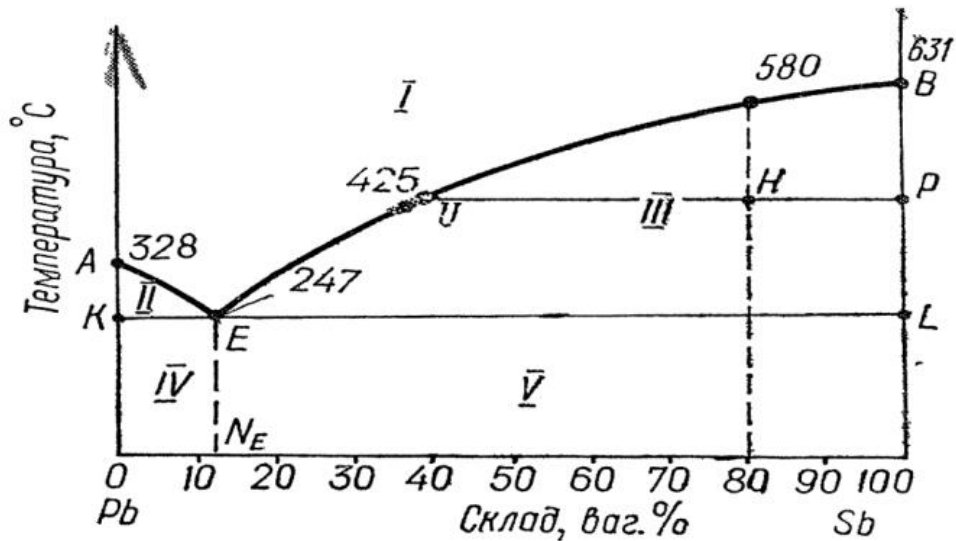
Отже система безваріантна і затвердіння відбувається при строго певній температурі і складі системи.

Задача 6

Користуючись правилом важеля, за діаграмою плавкості системи свинець – сурма визначити:

- 1) склад евтектичної суміші;
- 2) скільки сурми виділиться, якщо 20 кг рідкого сплаву, що містить 80 % сурми, охолодити до 425° С;

3) скільки кілограмів і якого металу виділиться, якщо 10 кг рідкого сплаву, що містить 90 % Pb охолодити до 247°C , тобто до утворення твердої евтектики.



1 – розплав; 2 – розплав і кристали свинцю; 3 – розплав і кристали сурми;
4 – евтектика і кристали свинцю; 5 – евтектика і кристали сурми.

Діаграма плавкості системи свинець – сурма

Розв'язання

1) Перетин перпендикуляра, опущеного з точки E, з віссю абсцис, дає нам точку N_E , яка відповідає евтектичній суміші, що складається з 13% Sb і 87% Pb.

2) При охолодженні рідкого сплаву, що містить 80 % Sb, перші кристали сурми утворюються при 580°C . У міру випадання кристалів сурми процентний вміст свинцю в розплаві підвищується до 60 %. При охолодженні т кг розплаву до 425°C викристалізовується m_{Sb} кг сурми. Тоді маса розплаву в точці U буде:

$$m_{\text{рід.}} = m - m_{\text{Sb}}$$

Абсолютна кількість свинцю в розплаві при охолодженні не змінюється, але оскільки частина сурми виділиться з розплаву у вигляді кристалів, то процентний вміст свинцю підвищиться від 20 до 60%.

Співвідношення між кількістю твердої і рідкої фаз визначаємо за правилом важеля ,

$$\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{рід.}}} = \frac{UH}{HP},$$

або

$$\frac{m_{\text{Sb}}}{m_{\text{рід.}} + m_{\text{Sb}}} = \frac{m_{\text{Sb}}}{m} = \frac{UH}{HP}.$$

Звідси кількість сурми, що викристалізувалася при охолодженні розплаву,

$$m_{\text{Sb}} = \frac{mUH}{UP} = \frac{20(80-40)}{100-40} = 13,33 \text{ кг.}$$

Кількість сурми, викристалізованої при охолодженні розплаву, що містить 80 % Sb, можна обчислити таким способом.

З діаграми плавкості системи Pb–Sb видно, що при охолодженні сплаву, який містить 80 % Sb, до 425° С викристалізується сурма, процентний вміст свинцю підвищується в розплаві від 20 до 60 %.

У 20 кг розплаву до початку кристалізації сурми міститься свинцю

$$m_{\text{Pb}} = \frac{m \cdot 20}{100} = \frac{20 \cdot 20}{100} = 4 \text{ кг.}$$

Кількість розплаву після кристалізації сурми

$$m_{\text{рід.}} = \frac{100m_{\text{Pb}}}{60} = \frac{100 \cdot 4}{60} = 6,67 \text{ кг.}$$

Кількість викристалізованої при охолодженні розплаву сурми

$$m_{\text{Sb}} = m - m_{\text{рід.}} = 20 - 6,67 = 13,33 \text{ кг.}$$

3) З діаграми плавкості системи Рb-Ві видно, що при охолодженні 10 кг розплаву, який містить 90% свинцю, до температури 247° С кристалізується свинець у кількості

$$m_{Pb} = \frac{10(90-87)}{100-87} = 2,31 \text{ кг.}$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. Тиск водяної пари при 298 К дорівнює 3167,2 Па. Визначити середнє значення теплоти випаровування води в інтервалі температур від 298 до 373 К.

2. Температура кипіння цинку при тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па дорівнює 1180 К. Теплота випаровування цинку $114,84$ МДж·катом⁻¹. До якої температури слід охолодити рідкий цинк, щоб тиск пари цинку знизився до $0,5066 \cdot 10^5$ Па?

3. При тиску $1,01325 \cdot 10^5$ Па температура кипіння етилового спирту дорівнює 351,6 К. Тиск насиченої пари спирту при 299,2 К дорівнює 7,999 кПа. Визначити теплоту випаровування етилового спирту в цьому інтервалі температур.

4. Визначити температуру кипіння води при тиску 1,01325 МПа, якщо середнє значення теплоти випаровування води в цьому інтервалі температур дорівнює 43 МДж·кмоль⁻¹.

5. Густини рідкого і твердого вісмуту при температурі плавлення 544,2 К відповідно дорівнюють $10,005 \cdot 10^3$ і $9,637 \cdot 10^3$ кг·м⁻³. Атомна теплота плавлення вісмуту дорівнює $11,01$ МДж·катом⁻¹. Визначити температуру плавлення вісмуту під тиском $5,0665 \cdot 10^8$ Па.

6. Густини рідкого і твердого олова при температурі плавлення 505,1 К відповідно дорівнюють $6,988 \cdot 10^3$ і $7,184 \cdot 10^3$ кг·м⁻³. Теплота плавлення олова – $7,076$ МДж·катом⁻¹. Визначити температуру плавлення олова під тиском $1,01325 \cdot 10^7$ Па.

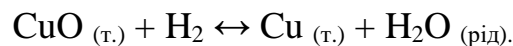
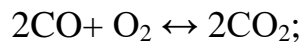
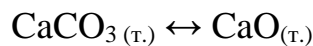
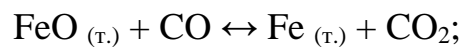
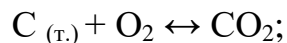
7. Визначити теплоту випаровування льоду при 273,15 К, якщо при цій температурі тиск насиченої водяної пари дорівнює 610 Па, а при 272,15 К – 562 Па.

8. Визначити максимальне число ступенів вільності однокомпонентної, двокомпонентної і трикомпонентної систем.

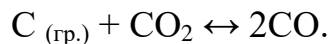
9. Визначити максимальне число фаз однокомпонентної, двокомпонентної і трикомпонентної систем.

10. Назвати фази систем, що складаються з води та кухонної солі, і визначити число ступенів вільності цих систем.

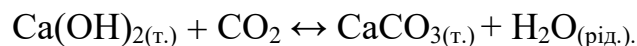
11. Визначити число незалежних компонентів і число фаз для таких систем:



12. Визначити число незалежних компонентів, число фаз і число ступенів вільності системи



13. Визначити число незалежних компонентів, число фаз і число ступенів вільності системи



14. У водному розчині солей аналізом виявлено такі іони: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- . Скільки компонентів у цій системі?

15. Скільки газоподібних фаз може бути в кожній ізольованій системі? Чи в кожній системі обов'язково повинна бути газоподібна фаза?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Вкажіть координати графіка кривих охолодження при термічному аналізі:

- A. температура - час;
- B. температура - склад;
- C. температура – об'єм;
- D. Тиск - склад;
- E. тиск – об'єм.

2. До якого виду можна віднести дану систему, якщо в пробірці нагрівати вапняк:

- A. гетерогенна, трифазна;
- B. гомогенна, двофазна;
- C. гомогенна, однофазна;
- D. гетерогенна, двофазна;
- E. гетерогенна, однофазна.

3. Підвищення біодоступності деяких лікарських препаратів, що належать до евтектичних сумішей, пов'язане зі збільшенням:

- A. дисперсності;
- B. Температур кипіння;
- C. температур плавлення;
- D. числа компонентів;
- E. агрегації частинок.

4. На діаграмі плавкості системи сечовина - саліцилова кислота три евтектичних точки. Скільки хімічних сполук утворюється при взаємодії цих речовин?

- A. 2;

- B. 1;
- C. 3;
- D. 4;
- E. 5.

5. Вода в потрійній точці на діаграмі стану є системою:

- A. інваріантною;
- B. моноваріантною;
- C. біваріантною;
- D. триваріантною;
- E. чотириваріантною.

6. Точка максимуму на діаграмі плавкості, коли речовини утворюють стійку сполуку називається:

- A. сингулярною;
- B. евтектичною;
- C. рівноважною;
- D. максимальною;
- E. критичною.

7. Термічний аналіз широко застосовують у фармації. Вкажіть кількість точок на діаграмі плавкості салол - камфора, компоненти якої утворюють просту евтектику, в яких система інваріантна.

- A.3;
- B.1;
- C.2;
- D.4;
- E.0.

8. Термічний аналіз використовують у фармацевтичному виробництві та аналізі. Вкажіть кількість точок на діаграмі плавкості (ізоморфних речовин) NaBr- KBr, в яких система інваріантна.

- A. 2;
- B. 0;
- C. 1;
- D. 3;
- E. 4.

9. Одним з важливих етапів у вивченні фізико-хімічних властивостей води є аналіз її діаграми стану. Перерахуйте фази які будуть перебувати в рівновазі за умов, відповідних потрійній точці на діаграмі стану води.

- A. рідка вода, лід, пари води;
- B. рідка вода, лід;
- C. рідка вода, пари води;
- D. лід, пари води;
- E. лід.

10. У стоматологічній практиці використовуються рідкі лікарські форми, що містять камфору і хлоралгідрат. Вкажіть, які фази будуть перебувати в рівновазі за умов відповідних евтектичній точці на діаграмі:

- A. розплав евтектичного складу, кристали хлоралгідрата, кристали камфори;
- B. розплав евтектичного складу;
- C. кристали камфори і хлоралгідрату;
- D. розплав евтектичного складу і кристалічна камфора;
- E. розплав евтектичного складу і кристалічний хлоролгідрат.

11. Конденсованою системою називають систему, в якій:

- A. відсутня газоподібна фаза;

- В. відсутня тверда фаза
- С. відсутня рідка фаза;
- Д. компоненти знаходяться в рідкому стані;
- Е. є більше двох компонентів.

12. При виробництві супозиторіїв використовують діаграми плавкості.

Правило фаз Гіббса для конденсованої системи записують так:

- А. $C = K - \Phi + 1$;
- В. $C = K - \Phi + 2$;
- С. $C = \Phi - K + 1$;
- Д. $C = \Phi - K + 2$;
- Е. $C = K - \Phi$.

13. В евтектичній точці двокомпонентної системи з простою евтектикою у рівновазі знаходяться фази:

- А. 2 твердих і розплав евтектичного складу;
- В. 2 рідких і 1 тверда;
- С. 3 твердих;
- Д. 1 тверда, 1 рідка і 1 газоподібна;
- Е. 1 рідка і 1 тверда.

14. Чому дорівнює число ступенів свободи в точці перетину лінії ліквідусу з віссю ординат на діаграмі плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою:

- А. 0;
- В. 2;
- С. 3;
- Д. 4;
- Е. 1.

15. Більшість технологічних процесів у фармації проходять в гетерогенних системах. Скільки фаз міститься в суміші евтектичного складу при евтектичній температурі двокомпонентної системи?

- A. 3;
- B. 2;
- C. 5;
- D. 4;
- E. 1.

16. Йод, який використовується для медичних цілей очищають сублімацією. При цьому протікає процес: $I_2_{(ТВ)} \rightarrow I_2_{(М)}$. Вкажіть число фаз, число компонентів і число ступенів свободи при утворенні рівноважної системи, якщо $n = 2$:

- A. $\Phi = 2$; $K = 1$; $C = 1$;
- B. $\Phi = 3$; $K = 1$; $C = 0$;
- C. $\Phi = 1$; $K = 1$; $C = 2$;
- D. $\Phi = 2$; $K = 2$; $C = 2$;
- E. $\Phi = 3$; $K = 2$; $C = 1$.

17. Термічний аналіз - це різновид фізико-хімічного аналізу, який вивчає залежність:

- A. температури кристалізації бінарних систем від їх складу;
- B. температури кипіння компонентів системи від їх складу;
- C. температури кристалізації компонентів в евтектиці;
- D. температури кипіння сумішей систем від їх складу;
- E. температури кипіння азеотропних сумішей від їх складу.

18. Стан системи, який не змінюється в часі, при незмінних зовнішніх факторах називається:

- A. рівноважним;

- В. нерівноважним;
- С. ізотермічним;
- Д. Ізобарним;
- Е. ізохорним.

19. На діаграмі плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою вище лінії ліквідусу:

- А. обидва компонента знаходяться в рідкому стані;
- В. обидва компонента знаходяться в твердому стані;
- С. обидва компонента знаходяться в газоподібному стані;
- Д. кожен компонент знаходиться частково в різних агрегатних станах;
- Е. один з компонентів знаходиться в рідкому стані, другий - в твердому стані.

20. Вкажіть, в якій формі слід застосовувати правило фаз Гіббса до рівноважної гетерогенної системи при змінних температурі і тиску?

- А. $C = K - \Phi + 2$;
- В. $C = K - \Phi + 1$;
- С. $C = K - \Phi$;
- Д. $C + \Phi = K - 2$;
- Е. $C = K - \Phi + 3$

21. У потрійній точці на діаграмі стану води:

- А. $C = 0$;
- В. $C = 2$;
- С. $\Phi = 3$; $C = 1$;
- Д. $C = 1$;
- Е. $\Phi = 3$; $C = 2$.

22. Точка максимуму на діаграмі плавлення, коли речовини утворюють стійку сполуку, називається:

- A. сингулярна
- B. евтектична
- C. рівноважна
- D. максимальна
- E. критична

23. Чому дорівнює число компонентів в точці перетину лінії ліквідусу з віссю ординат на діаграмі плавкості?

- A. 1
- B. 3
- C. 2
- D. 0

24. Конденсованою системою називають систему, в якій:

- A. відсутня газоподібна фаза
- B. відсутня тверда фаза
- C. відсутня рідка фаза
- D. компоненти знаходяться в рідкому стані
- E. є більше двох компонентів

25. Розчини, які використовуються для ін'єкцій, повинні бути ізотонічними. Ізотонічними розчинами називають такі, в яких:

- A. однаковий осмотичний тиск
- B. однаковий онкотичний тиск
- C. однакове рН розчинів
- D. однакова полярність молекул розчинених речовин
- E. однакова масова частка розчинених речовин

26. Вкажіть систему, яка є прикладом необмеженої розчинності рідин:

- A. Вода-етанол
- B. Толуол - NaCl
- C. Вода - ртуть
- D. Вода - бензол
- E. Фенол – вода

27. Під час яких фазових перетворень має місце збільшення ентропії?

- A. Кристалізація і конденсація
- B. Сублімація і кристалізація
- C. Плавлення і кристалізація
- D. Кипіння і конденсація
- E. Плавлення і випаровування

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів : навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, І.О. Юрченко [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 478 с.
2. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 72 с.
3. Тлумачний словник з фізичної хімії / А.Г. Каплаушенко, С.О. Похмьолкіна, Г.В. Чернега [та ін.]. – Запоріжжя, 2015. – 80 с.
4. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
5. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. Каплаушенко А. Г. Фізична та колоїдна хімія [Електронне видання] : навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак. – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
7. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.

Додаткова:

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - К. : Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.
2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
5. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
7. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
8. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
9. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
10. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
11. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
12. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.

13. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.
14. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНК ОС, 2007. - 196 с.
15. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.
16. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третяков О. М., 2018. - 507 с.
17. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.