

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной части

к.ф.н. доцент С.У.Алиев

« 12 » 02 2016 г.

5510500 – Фармация

511100 – Профессиональное образование

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Ташкент 2016

Составитель: кандидат фармацевтических наук, доцент М.М.Курбанова

Рецензенты:

Профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии  
Ташкентского химико-технологического института д.х.н. А.С.Сидиков

Профессор кафедры токсикологической, органической и биологической  
д.х.н. А.Каримов

Тексты лекций составлены на основе ГОС и соответствуют типовой  
программе утвержденной 28 июня 2014 года и рабочей программе  
утвержденной 1 июля 2015 года.

Тексты лекций обсуждены на заседании кафедры (протокол № 5 от 24  
декабря 2015г.) и представлен на рассмотрение методического совета

Профессор кафедры



С.Н.Аминов

Тексты лекций рассмотрен на методическом совете института (Протокол №4  
от 29 декабря 2015г.) и предложен на рассмотрение ученому совету  
института

Председатель методического совета



С.У.Алиев

Утвержден на ученом совете института и предложен на издание (Протокол № <sup>06</sup>  
от 15 января 2016г.)

Секретарь ученого совета



В.Р.Хайдаров

## Лекция 4

# Фазовые равновесия. Однокомпонентные системы. Равновесие в двухкомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Термический анализ

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛЕКЦИИ

<i>Учебное время: 2 часа</i>	<i>Количество студентов:</i>
<i>Форма учебного занятия</i>	<i>Информационная лекция</i>
<i>План учебного занятия</i>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Понятия – фаза, компонент, число компонентов, число степени свободы.</li><li>2. Правило фаз Гиббса.</li><li>3. Одно компонентные системы. Диаграмма состояния воды.</li><li>4. Двухкомпонентные системы. Применение правило фаз Гиббса двухкомпонентным системам.</li><li>5. Термический анализ.</li><li>6. Значение фазовых диаграмм для фармации.</li></ol>
<i>Цель учебного занятия :</i>	Изучить условия равновесия в двухкомпонентных системах. Ознакомить физико-химическими методами анализа, в частности термическим анализом. Тушинтириш
<i>Педагогические задачи:</i> <ol style="list-style-type: none"><li>1.Объяснить условия равновесия в двухкомпонентных конденсированных системах;</li><li>2.Показать применение правило фаз Гиббса на примере системы висмут-кадмий;</li><li>3.Объяснить порядок проведения термического анализа;</li><li>4.Подчеркнуть значение термического анализа при составлении оптимального состава и анализе бинарных лекарственных веществ.</li></ol>	<i>Результаты учебного действия:</i> <i>Студенты узнают:</i> <ol style="list-style-type: none"><li>1) Применяют правило фаз Гиббса двухкомпонентным системам и сделают выводы об условиях равновесия в системе.</li><li>2) Могут применять метод термического анализа для выяснения состава бинарных лекарственных веществ.</li><li>3) Составляют диаграмму плавкости.</li></ol>

<i>Метод обучения:</i>	Лекция
<i>Форма обучения:</i>	КОЛЛЕКТИВНАЯ
<i>Средства обучения:</i>	Текст лекции, компьютер или проектор
<i>Условия обучения:</i>	Аудитория, оснащенная техническими средствами.
<i>Мониторинг и оценка:</i>	Устный блиц опрос.

Ключевые слова: *гетерогенное равновесие, фаза, компонент, число компонентов, число степени свободы, вариантность, эвтектическая смесь.*

Список литературы:

1. Евстратова К.И. и др., Физическая и коллоидная химия. - М., Высшая школа, 1990
2. Ершов Ю.А., Попков В.А. и др. Общая химия. -М., Высшая школа, 2010.

## Термодинамика фазовых равновесий

Система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной и равновесие, которое устанавливается в таких системах гетерогенным или фазовым равновесием.

При фазовом равновесии в гетерогенной системе устанавливается одинаковая температура во всех фазах, а также давление и химические потенциалы всех компонентов во всех фазах.

Основные понятия гетерогенных систем – фаза, компонент, число компонентов и число степени свободы.

Фаза (**Ф**) – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела от других частей и характеризующаяся одинаковыми, химическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках.

По число фаз системы делятся на: однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Системы могут состоять из одного или нескольких веществ, и эти вещества называются составными частями. Составная часть системы, которая может существовать самостоятельно вне системы долгое время (индивидуальное вещество) называется компонентом (**К**). Компоненты могут быть

- простым –  $O_2, H_2, C$
- сложным -  $CO_2, H_2O, CaO, CaCl_2$

Системы могут быть однокомпонентные и многокомпонентные. Вода – однокомпонентная, раствор солей – многокомпонентная.

Наименьшее число составных частей, которое необходимо для характеристики химического состава всех фаз термодинамической системы называется числом компонентов ( $K$ ).

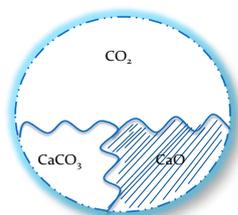
Каждый компонент может существовать независимо от других компонентов и может изменяться. При определении числа компонентов учитываются не все составные части.

Например: в растворе хлористого натрия имеются частицы  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ . Но число компонентов в этой системе равно двум –  $H_2O$ ,  $NaCl$ .

Если вещества системы не взаимодействуют друг с другом, число компонентов будет равно числу составных частей.

В системах, где вещества (составные части) химически реагируют друг с другом число компонентов  $K$  меньше на число химических реакций.

Например, в системе



идёт одна реакция и  $K = 3 - 1 = 2$

Термодинамическое состояние системы характеризуется числом степеней свободы (вариантностью).

Число степеней свободы ( $F$ ) – это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно изменять (независимо друг от друга) без изменения числа фаз в системе.

К таким параметрам относятся температура  $T$ , давление  $P$ , концентрация  $C$ .

По числу степеней свободы системы могут быть инвариантные, моновариантные, бивариантные и т.д.

При  $P\text{-const}$  насыщенный раствор соли моновариантен ( $F=1$ ), потому что каждому значению температуры соответствует определенная концентрация. Ненасыщенный раствор бивариантен ( $T, C$ ).

Смесь газов бивариантна. У смеси три термодинамических параметра  $T, P, V$ . Но они связаны между собой по уравнению  $PV=nRT$  и здесь независимых параметров два. Третий параметр изменяется зависимо от них. Поэтому  $F=2$ .

Число степеней свободы системы определяется по правилу фаз Гиббса (1876г). Это правило объясняет условия равновесия в системе. Правило фаз:

”В гетерогенных системах, состоящих из  $K$  числа компонентов, сумма числа степеней свободы с числом фаз равно числу компонентов плюс 2”.

$$F + \Phi = K + 2 \quad \text{из этого} \quad F = K - \Phi + 2$$

2 это внешние параметры (давление и температура).

В конденсированных системах (при  $P = \text{const}$ )

$$F = K - \Phi + 1 \quad \text{цифра 1 означает температуру.}$$

При изменении внешних параметров ( $P$ ,  $T$ ) в системе равновесие нарушается, появляются новые фазы или исчезают старые фазы.

Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса

$$F = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Из формулы видно, что когда  $F = 0$  в системе могут существовать максимально три фазы  $\Phi = 3$ . При  $\Phi = 1$  (минимально) число степени свободы равно двум

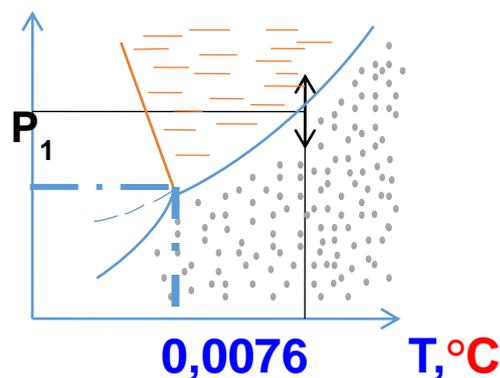
$$F = 3 - 1 + 2 \quad \text{цифра 2 это давление и температура.}$$

Проанализируем равновесную систему, состоящую из льда, воды и пара. Система однокомпонентная – (вода) но трёхфазная. Число фаз зависит от давления и температуры. Повышение температуры приводит плавлению льда с образованием воды, повышение давления приводит конденсации пара в воду.

При:  $\Phi = 3, F = 0$

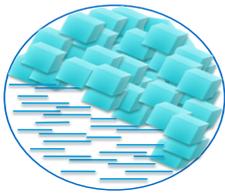
$\Phi = 2, F = 1$

$\Phi = 1, F = 2$

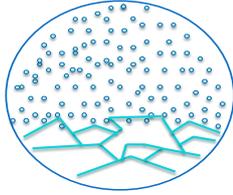


На рисунке приведена диаграмма состояния воды. Три области соответствуют трем агрегатным состояниям - льду, воде и пару. Во всех областях можно произвольно изменить 2 параметра ( $P$ ,  $T$ ) потому что

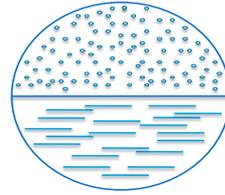
$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$



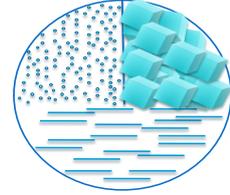
На кривой АО



На кривой ОС



На кривой ОВ



В точке О

Кривые **АО**, **ВО** и **СО** показывают, когда в системе две фазы находятся в равновесии, а каждая кривая показывает зависимость давления от температуры при переходе от одной фазы к другой.

Наклон кривых определяют по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

Для кривого **ОВ**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{пар} - V_{ж.})}$$

$$V_{п} \gg V_{ж}$$

При испарении системе подаётся теплота и  $\Delta H > 0$ . В этом случае повышение температуры приводит к увеличению давления и кривая наклонена вправо.

Линия **ОА** показывает зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления. Для этого случая уравнение Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{вода} - V_{лёд})}$$

Для воды  $V_{т} > V_{ж}$ ,  $\Delta V < 0$  и  $\frac{dP}{dT} < 0$

Поэтому линия **ОА** наклонена влево.

Для линии **ОС**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_{пар} - V_{лёд})}$$

$$V_{п} \gg V_{т} \quad \Delta V > 0 \quad \Delta H > 0 \quad \text{и} \quad \text{ОС линия наклонена вправо.}$$

На всех точках этих кривых система моновариантна  $F = 1 - 2 + 2 = 1$ . Произвольно можно изменить только один параметр или давление, или температуру. Второй параметр изменяется в зависимости от первого. Если оба параметра изменить, система становится однофазной.

В точке **О** все три фазы находятся в равновесии. Число степени свободы  $F = 1 - 3 + 2 = 0$ . Система инварианта и может находиться в равновесии только при **0,0076°C** и **101,325 Па** давлении. Точку **О** называют тройной точкой воды. Малейшее изменение одного из параметров приводит к исчезновению одной или двух фаз.

## Двухкомпонентные системы

В двухкомпонентных системах на состояние системы влияют факторы – температура, давление и концентрация. Для таких систем правило фаз Гиббса пишется:

$$F = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi$$

При  $F=0$  число фаз будет  $\Phi=4$ . Следовательно, число фаз в двухкомпонентных системах не может быть больше четырех (ж, п,  $T_1$ ,  $T_2$ ).

Максимальное число степени свободы при фазе  $\Phi=1$  равно 3 (Т, Р, С) и состояние системы можно изобразить трёхмерной диаграммой. Обычно состояние двухкомпонентных систем изучают при  $P=\text{const}$  или  $T=\text{const}$ . В этом случае правило фаз приобретает вид

$$F = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi$$

а диаграмма температура-состав ( $P=\text{const}$ ) или давление-состав ( $T=\text{const}$ ) будет плоскостной. Диаграммы получают экспериментально методом термического анализа и называют диаграммой плавкости.

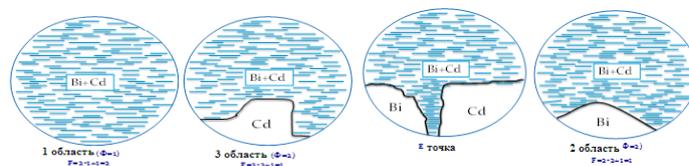
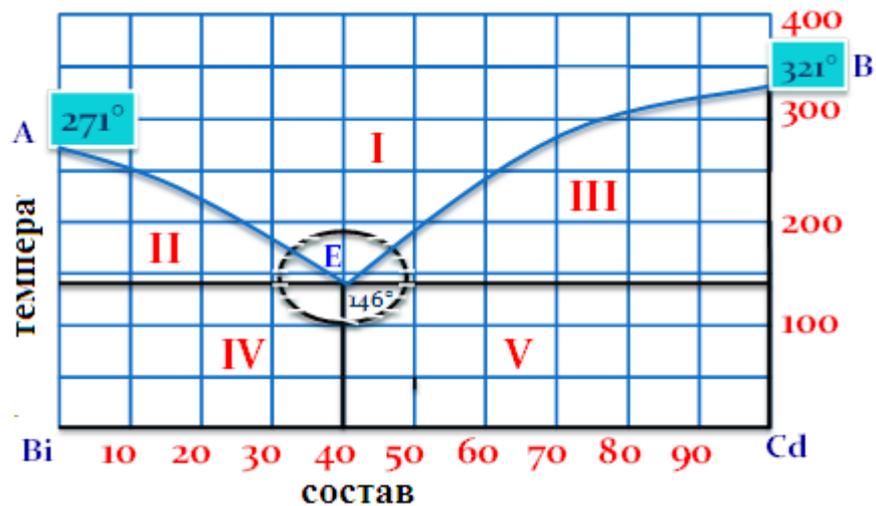
Анализ диаграмм плавкости даёт возможность определить число фаз, границы их существования и характер взаимодействия компонентов. С помощью этих диаграмм можно анализировать компоненты, не отделяя их из системы. Этот метод является физико-химическим методом анализа многокомпонентных систем разработанный академиком Н. С. Курнаковым.

Сущность метода заключается в том, что измеряются физические свойства системы - электропроводность, удельный вес, температура охлаждения, давление насыщенного пара при бесконечном изменении состава. Из полученных данных составляется диаграмма состояние состав - физическое свойство. Рассмотрим некоторые из этих диаграмм. Если взять системы:

- антипирин – фенацетин
- ацетилсалициловая кислота – амидопирин
- монобромкамфора – салол

они бесконечно растворяются в жидком состоянии, но не растворяются в твердом состоянии. В таких системах не учитывается давление, и они называются конденсированными.

Такие системы рассмотрим на примере системы **Bi - Cd**. Для этого составляется диаграмма **состав–температура**.



Точки **А** и **В** соответствуют температурам кристаллизации чистых веществ. Выше этих точек вещества находятся в жидком состоянии, ниже в твердом состоянии. Если к веществу **А** будем по немножко добавлять вещество **В**, температура кристаллизации вещества **А** будет ниже точки **А** и понижается по линии **АЕ**. Точно также при добавлении к веществу **В** вещество **А** температура кристаллизации **В** понижается по линии **ВЕ**. На этих линиях существуют две фазы – жидкий расплав (**А+В**) и кристаллы чистых **А** или **В**. Линия **АЕВ** называется *ликвидусом* (то есть границей жидкой фазы). Выше этой линии области система находится в жидком состоянии и  $\Phi=1$ . Здесь число степеней свободы

$$F=2-1+1=2 \text{ и система бивариантна.}$$

Во **II** области жидкий расплав **А+В** и кристаллы **А**, в **III** области жидкий расплав **А+В** и кристаллы **В**. Соответственно, в этих областях

$$F=2-2+1=1 \text{ и система моновариантна.}$$

Линия **СЕD** называется *солидусом*. Ниже этой линии система находится в твёрдом состоянии. В **IV** области находятся крупные **А** и мелкие кристаллы **А** и **В**.

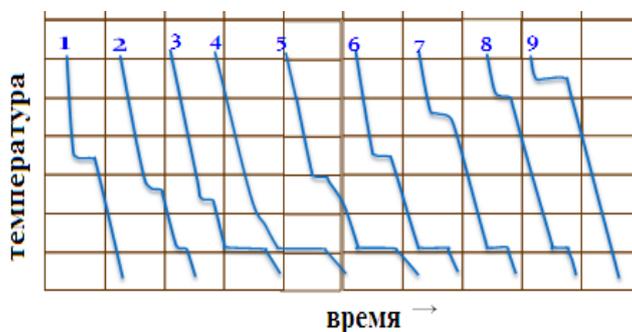
В **V** области смесь содержит кристаллы **В** и мелкие кристаллы **А** и **В**. Так как в твердом состоянии вещества взаимно нерастворимы, то концентрация здесь неприменима и степень свободы только температура.

Точка **Е** на диаграмме соответствует самой низкой температуре кристаллизации. На этой точке оба вещества кристаллизуются одновременно. Эта смесь называется *эвтектической смесью*, а температура эвтектической температурой. При эвтектической температуре оба вещества кристаллизуются, пропорционально составу жидкой эвтектики и продолжится это до конца. На этой точке существуют три фазы кристаллы **А** и **В**, жидкий расплав **А+В**  $\Phi=3$   $F=0$ . Система инвариантна.

Если компоненты системы реагируя друг с другом образуют новое химическое соединение (**Вi-Te**), диаграмма усложняется

### Термический анализ

Диаграммы состояние для различных систем строят с помощью термического анализа. Термический анализ позволяет по характеру изменения температуры в зависимости от времени делать заключения об изменениях в системе при ее охлаждении. При термическом анализе наблюдают за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их расплавов различного состава и строят кривые охлаждения в координатах температура - время.

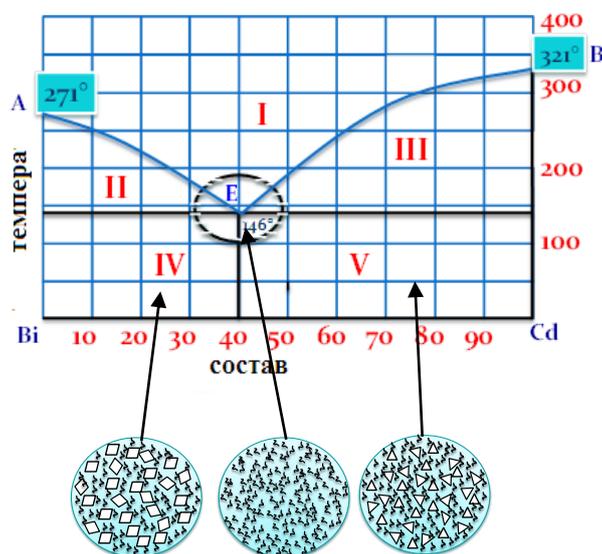


Для построения диаграмму плавкости из чистых веществ готовят **7, 9, 11** смесей разнх концентраций. Сначала их нагревают до жидкого состояния на масляных банях. Затем вынимают из бани, измеряют температуру в промежутках времени. **1** и **9** кривые охлаждения соответствуют чистым веществам. Температура сначала снижается равномерно. При температуре кристаллизации, чистое вещество начнет кристаллизоваться. В это время выделяется теплота и температура не изменится до полной кристаллизации. На этой горизонтальной линии  $\Phi=2$  и  $F = 1-2+1 = 0$

После полной кристаллизации температура опять снижается, жидкая фаза исчезает.  $\Phi=1$  и  $F = 1-1+1 = 1$

Остальные кривые охлаждения показывает процесс кристаллизации смесей. На 2 и 3 – кривых охлаждения показано, что жидкие расплавы сначала охлаждаются. При этом температура равномерно снижается. После кристаллизации одного из вещества скорость охлаждения снижается, кривая ломается. С увеличением концентрации второго вещества точка ломки снижается. При определенной температуре оба вещества одновременно кристаллизуются, и температура станет постоянной. После кристаллизации наблюдается снижение температуры.

4 – кривая соответствует эвтектической смеси. Она кристаллизуются при самой низкой температуре. В смеси состав жидкой фазы будет одинакова с составом твёрдой фазой. Из полученных результатов нарисуют диаграмму плавкости.



### Значение фазовых диаграмм для фармации

Фазовые диаграммы позволяют анализировать бинарные лекарственные средства, не разделяя их на отдельные компоненты.

Пользуясь диаграммами состояния можно предусмотреть и устранить «несовместимость». Несовместимость – это ухудшение первоначальных химических и физических свойств лекарственных препаратов (отсыревание порошков, расслоение эмульсий). Установлено, что физическая несовместимость связано с образованием эвтектики. Эвтектические смеси образуют антипирин с фенацетином, анестезин с резорцином, амидопирин с

ацетилсалициловой кислотой. Так как температура плавления эвтектической смеси ниже температур плавления чистых компонентов наблюдается отсыревание.

Кроме этого дают возможность улучшению качества лекарства. Например, эвтектическая смесь при изготовлении присыпки из тимола и ментола равномерно распределяется, чем смесь из этих же веществ, но другого состава.

С помощью фазовых диаграмм можно увеличить биодоступность малорастворимых веществ. Например, биодоступность тиазола увеличена получением эвтектической смеси тиазола с мочевиной. При этом эвтектическая смесь получена с такой высокой дисперсностью, что биологическую активность проявила мочевина – инертное вещества.

На основе фазовых диаграмм выбирают основы для приготовления суппозиторий. Жировые основы должны плавиться при температуре  $35 - 36^{\circ}\text{C}$  и не должны размягчаться ниже  $32^{\circ}\text{C}$ . По диаграммам состояния найдены составы:

- 40% саломаса и 60% метилстеарата;
- 80% парафина и 20% метилстеарата.