

Równowagi w układach termodynamicznych

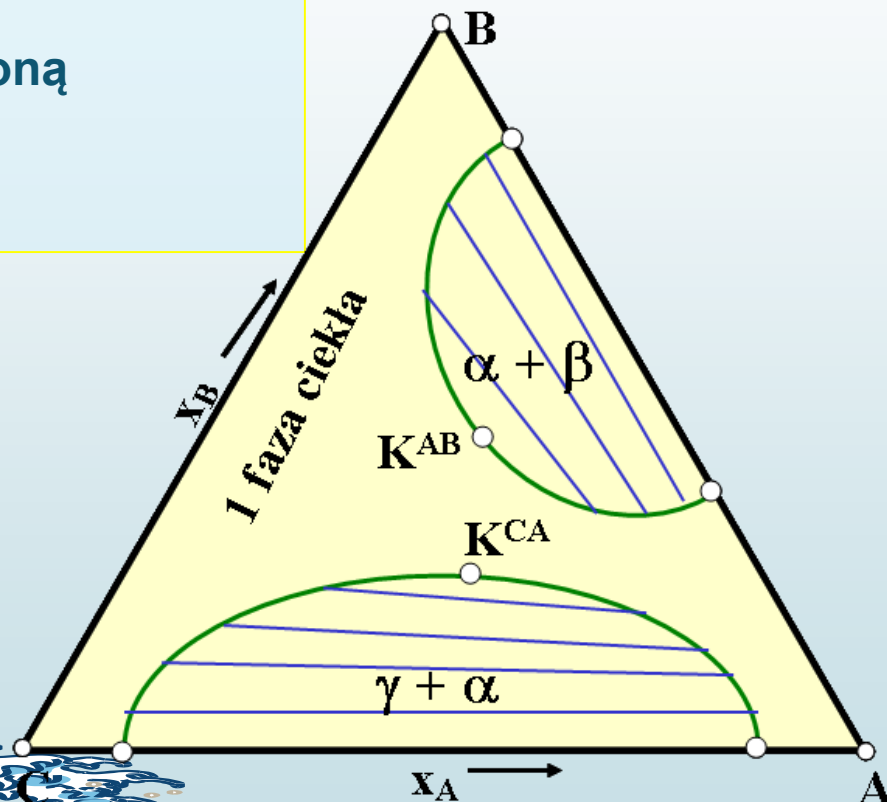
3.4.1

Termodynamiczny opis równowag w układach trójskładnikowych

3.4.1. Trójkąt Gibbsa

3.4.2. Równowagi układów z ograniczoną mieszalnością składników

3.4.3. Prawo podziału Nernsta



Równowagi w układach termodynamicznych

Układy trójskładnikowe

3.4.2

Liczba stopni swobody układu dwuskładnikowego wynosi

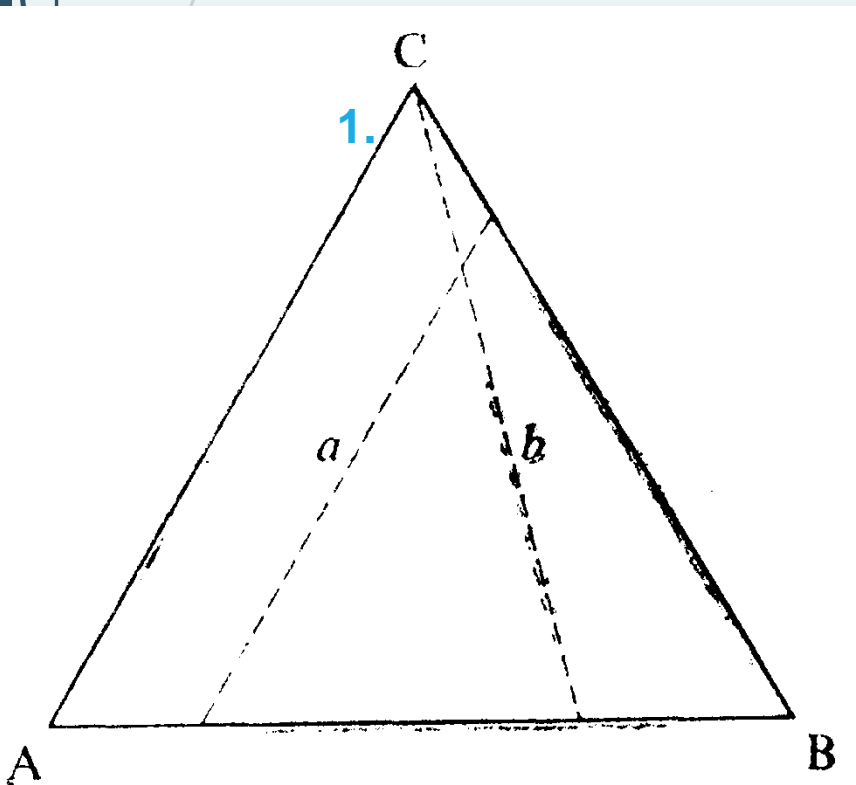
maksymalna liczba współistniejących faz

$$s = 5 - \beta$$

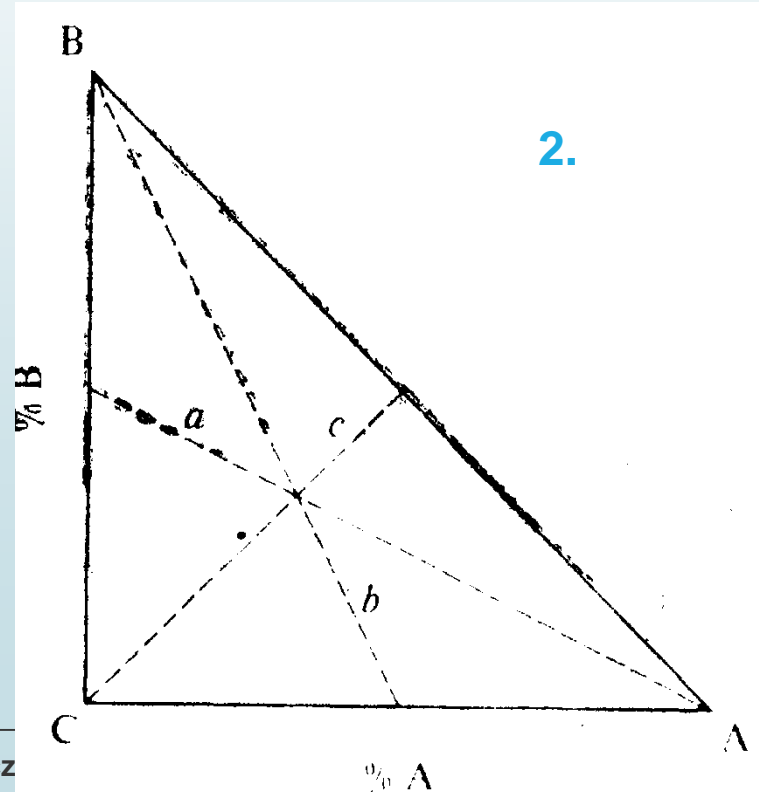
$$\beta_{\max} = 5$$

Prezentacja graficzna stężeń układów trójskładnikowych:

1. Trójkąt stężeń Gibbsa – trójkąt równoboczny
2. Równoramienny trójkąt prostokątny



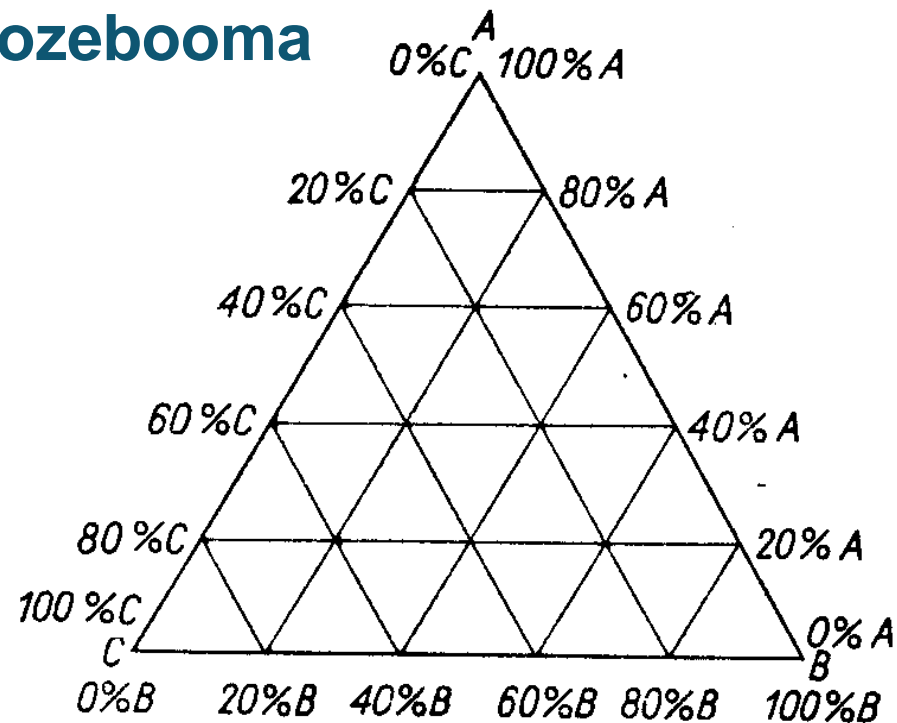
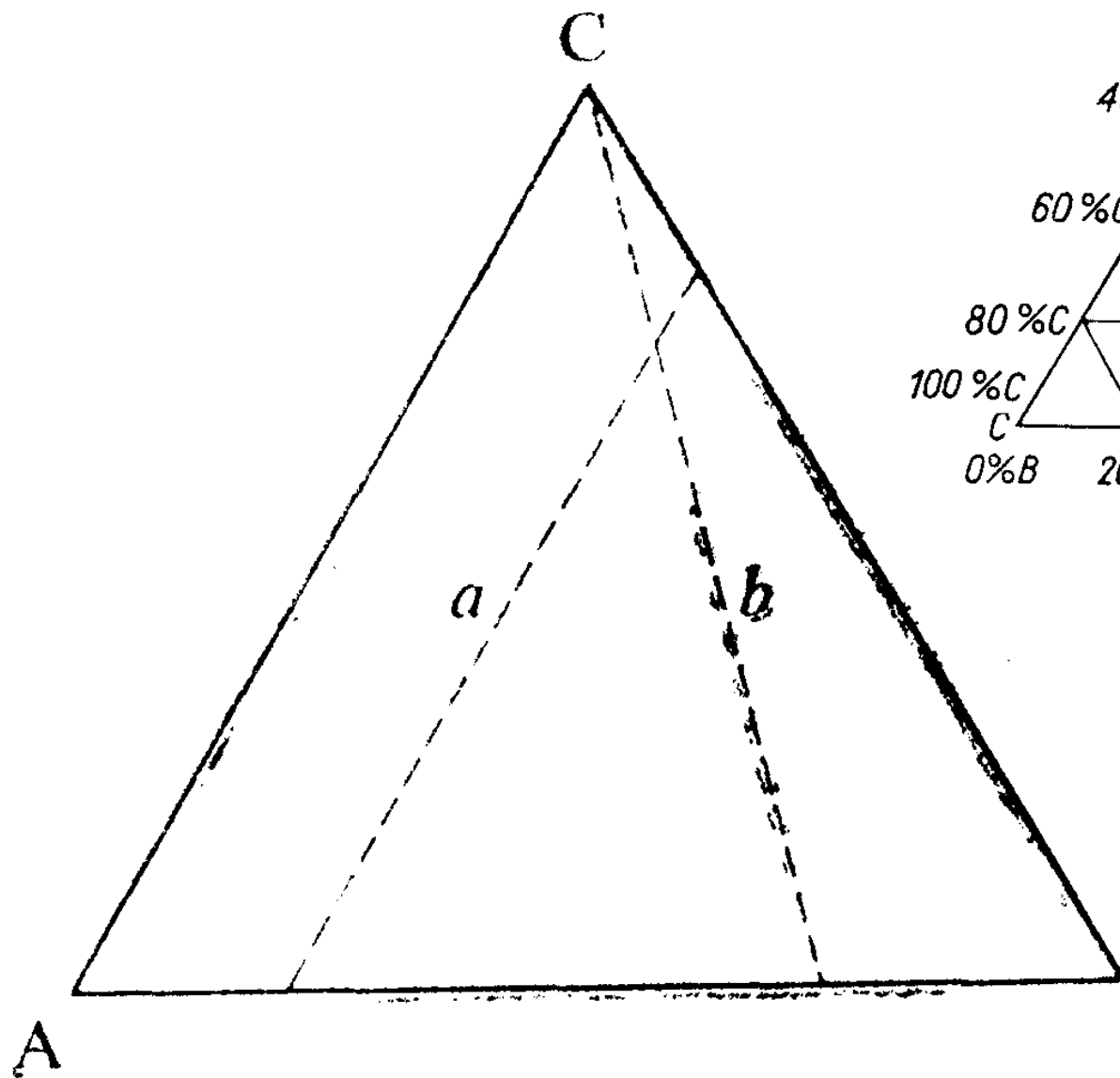
Fizycz



Równowagi w układach termodynamicznych

Trójkąt stężeń Gibbsa-Roozebooma

3.4.3



Trójkąt stężeń Gibbsa:

A, B, C - czyste składniki

a - linia układów o stałej zawartości składnika B (20%)

b - linia układów o stałym stosunku zawartości składników A i B ($A : B = 3 : 7$)

Przykład:

Podać skład roztworu trójskładnikowego opowiadającego punktom P1, P2 oraz P3

3.4.

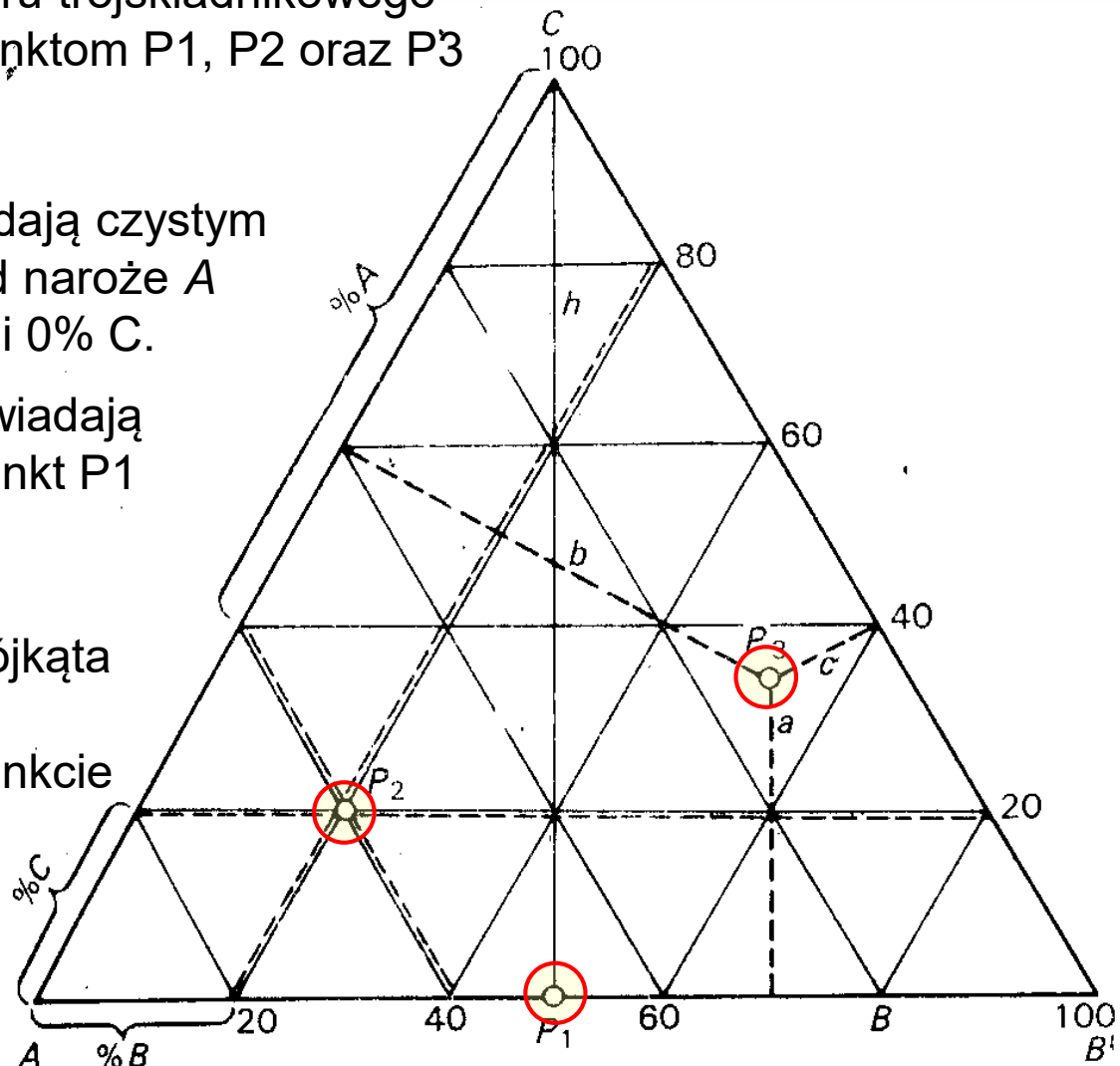
- Naroża trójkąta A, B, C odpowiadają czystym składnikom A, B lub C. Na przykład naroże A przedstawia skład : 100% A, 0% B i 0% C.
- Boki trójkąta, AB, BC i AC odpowiadają układom dwuskładnikowym; np. punkt P1 odpowiada mieszaninie o składzie: 50% A i 50% B.
- Każdy punkt leżący wewnątrz trójkąta przedstawia układ trójskładnikowy. Zawartość składników w danym punkcie wewnątrz trójkąta można określić dwójako:

1. przeprowadzając z punktu P3 prostopadłe do boków mamy

$$a + b + c = h$$

skład zawartości %-owe składników wynoszą:

$$m_A = \frac{a}{h} \cdot 100\% \quad m_B = \frac{b}{h} \cdot 100\% \quad m_C = \frac{c}{h} \cdot 100\%$$



2. przeprowadzając przez punkt P3 proste równoległe do boków, odczytujemy zawartości składników na bokach trójkąta

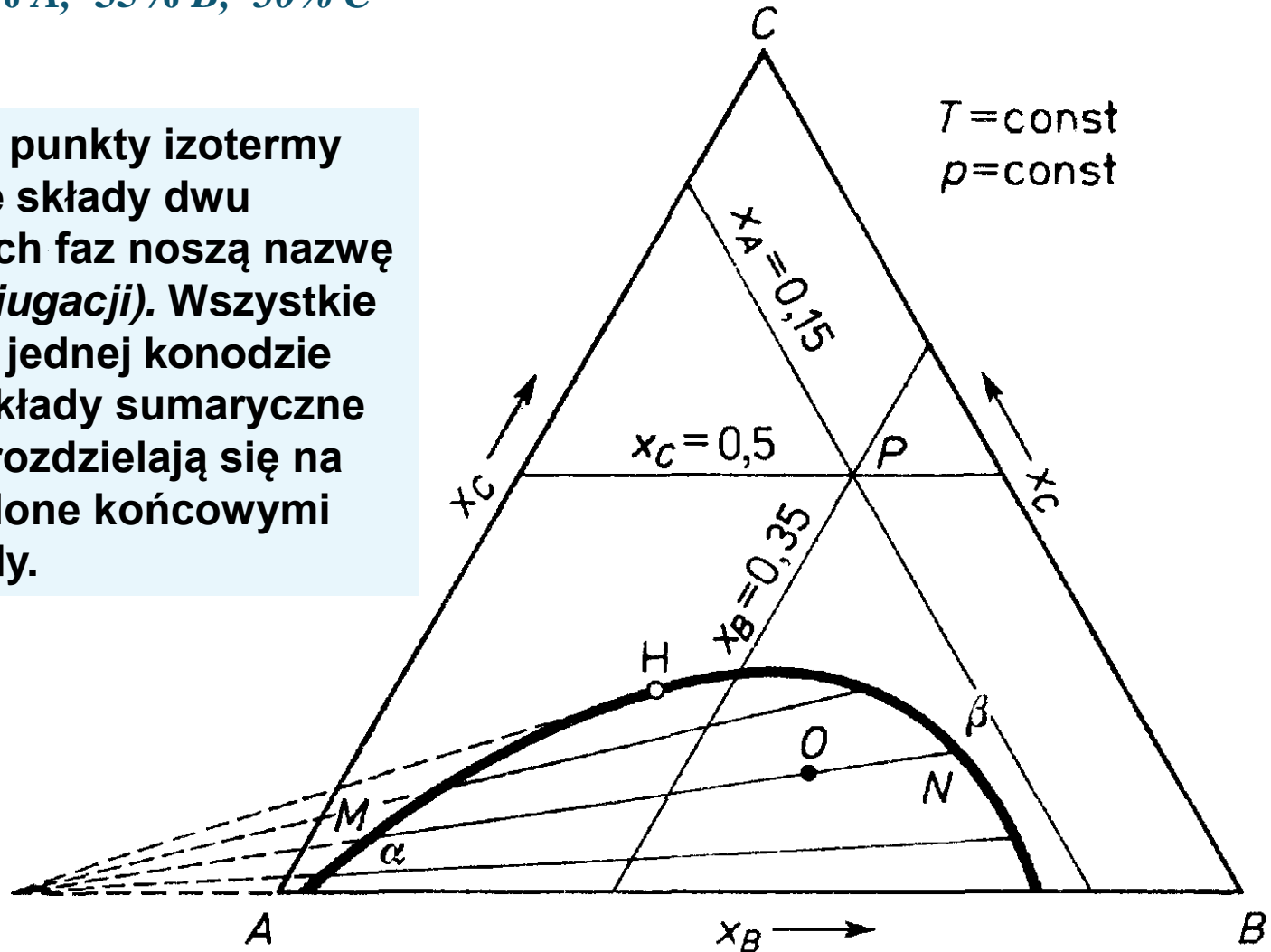
Równowagi w układach termodynamicznych

3.4.5

Wykres Gibbsa układu trzech cieczy.

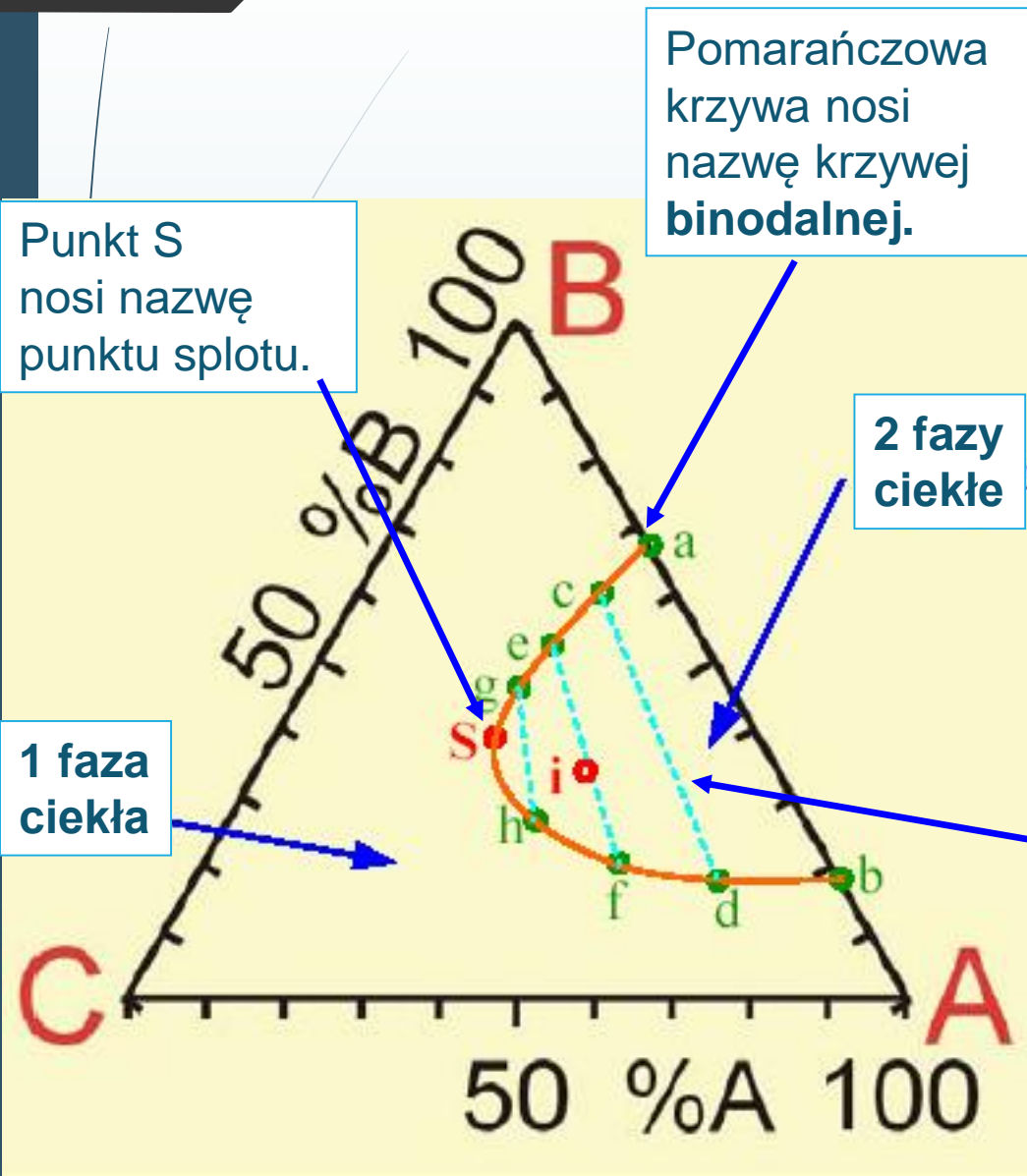
Para cieczy A , B wykazuje ograniczoną rozpuszczalność. Linie pomocnicze, równoległe do boków trójkąta, ilustrują zasadę określania składu sumarycznego układu z położenia punktu reprezentującego go na wykresie: P — 15% A , 35% B , 50% C

Odcinki łączące punkty izotermy przedstawiające składy dwu współistniejących faz noszą nazwę **konod** (linii koniugacji). Wszystkie punkty leżące na jednej konodzie przedstawiają składy sumaryczne układów, które rozdzielają się na dwie fazy określone końcowymi punktami konody.



Przykład: interpretacja trójkąta stężeń Gibbsa

3.4. 6



Pomarańczowa krzywa nosi nazwę krzywej binodalnej.

2 fazy cieple

Punkt S nosi nazwę punktu splotu.

1 faza ciepla

➤ Punkty **a, c, e, g** odpowiadają roztworowi nasyconemu A w cieczy złożonej z dwóch pozostałych składników (lub tylko B w punkcie a).

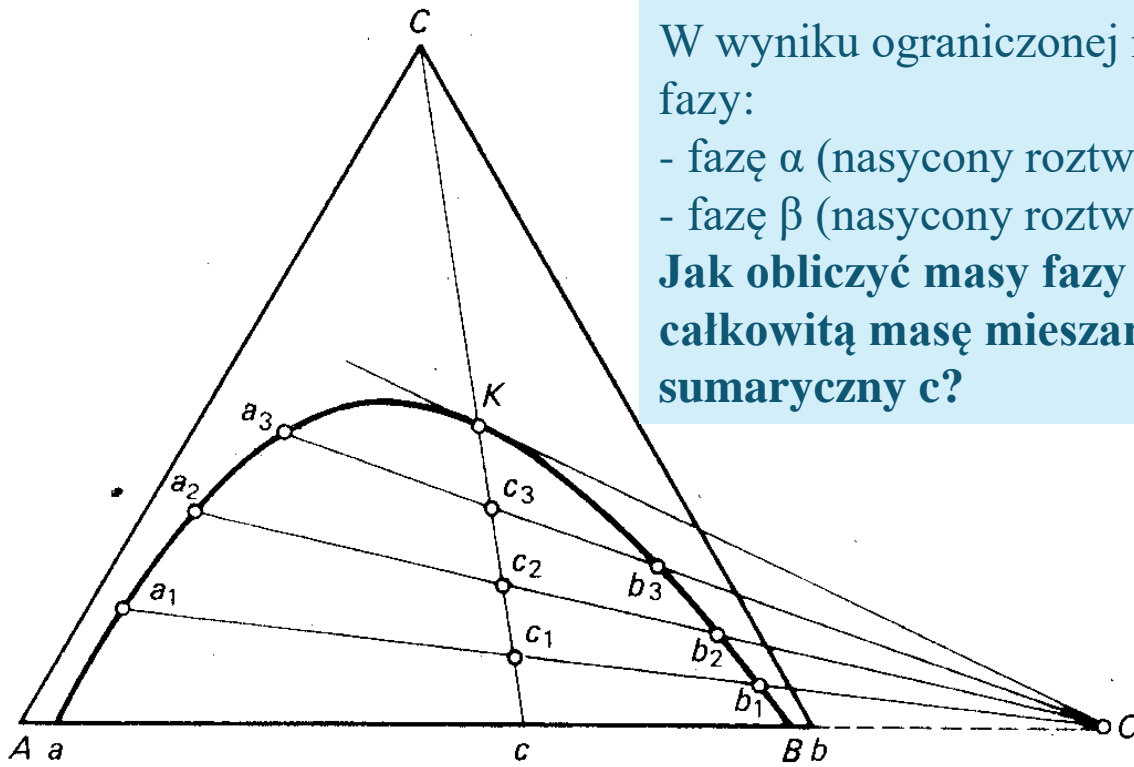
➤ Punkty **b, d, f, h** odpowiadają roztworowi nasyconemu B w cieczy złożonej z dwóch pozostałych składników (lub tylko A w punkcie b).

➤ Punkty leżące na konodach (np. i) dzielą się na obie fazy zgodnie z regułą dźwigni.

➤ Punkt S odpowiada roztworowi nasyconemu gdy dwie fazy mają identyczny skład, jest to roztwór nasycony jednej fazy A-B w C.

Linie łączące pary punktów a-b, c-d, e-f i g-h zwane są **liniami wiążącymi** lub **konodami**.

Przykład: Izoterma rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym z ograniczoną rozpuszczalnością w układzie podwójnym AB



W wyniku ograniczonej mieszalności otrzymuje się dwie fazy:

- fazę α (nasycony roztwór B w A),
- fazę β (nasycony roztwór A w B).

Jak obliczyć masy fazy a (m_a) i fazy b (m_b) znając, całkowitą masę mieszaniny (m), skład faz a i b oraz skład sumaryczny c?

Z warunku zachowania masy składnika A:

$$x_c^A \cdot m = x_\alpha^A \cdot m_\alpha + x_\beta^A \cdot m_\beta$$

Ponieważ $m_\alpha + m_\beta = m$

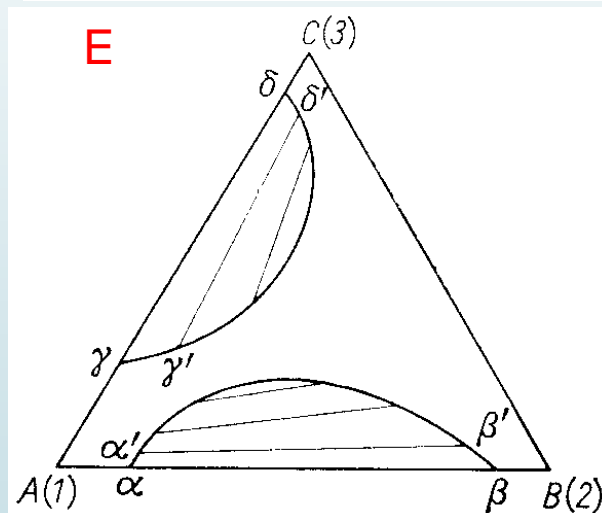
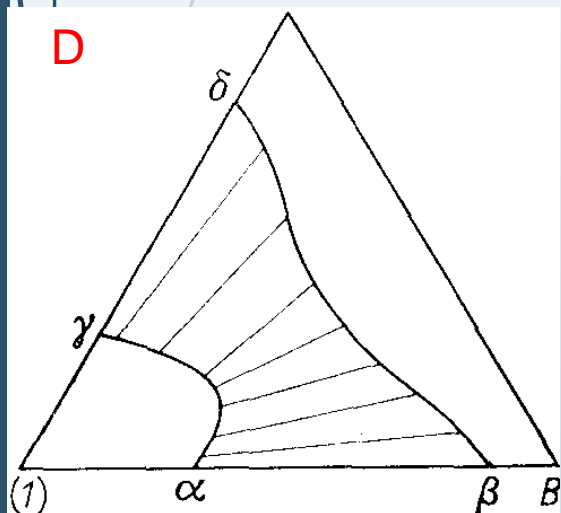
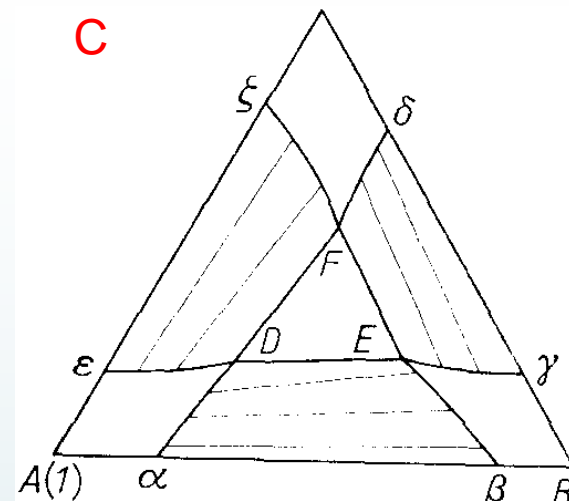
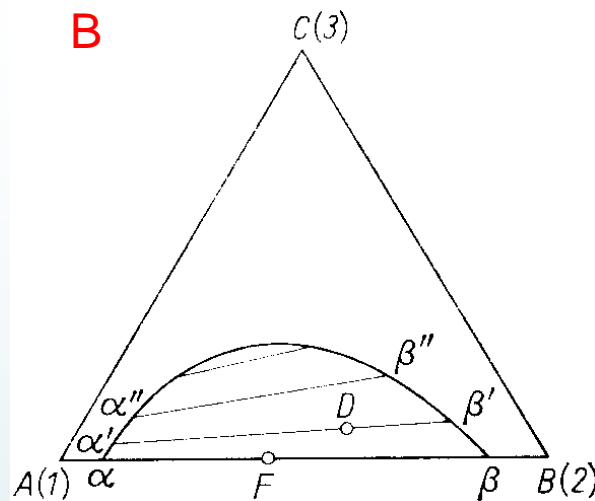
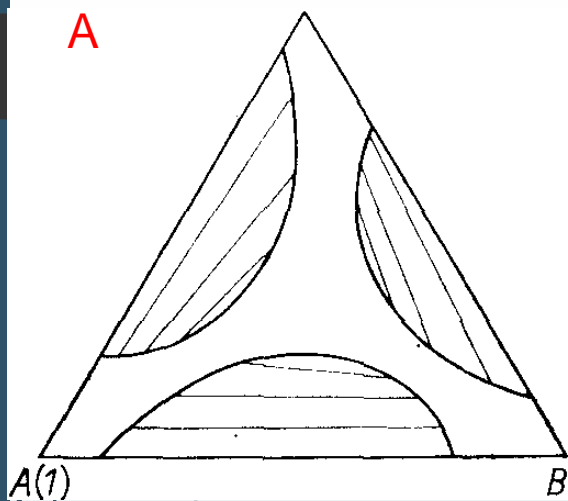
$$x_c^A \cdot (m_\alpha + m_\beta) = x_\alpha^A \cdot m_\alpha + x_\beta^A \cdot m_\beta$$

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{x_\beta^A - x_c^A}{x_c^A - x_\alpha^A}$$

x_α^A, x_β^A - zawartość składnika A w fazach α i β
 x_c^A - sumaryczny skład odpowiadający punktowi c

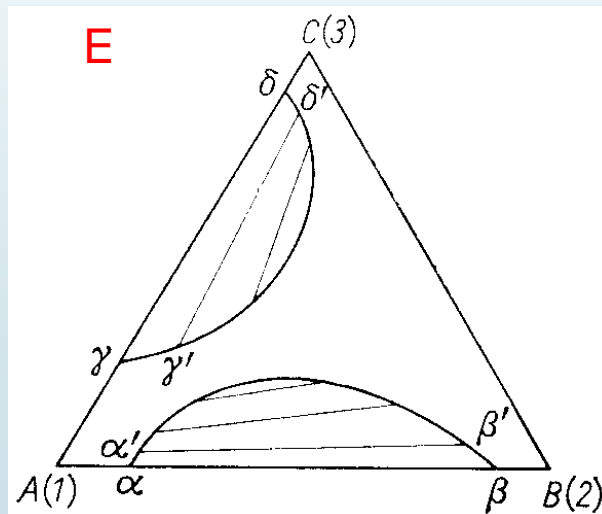
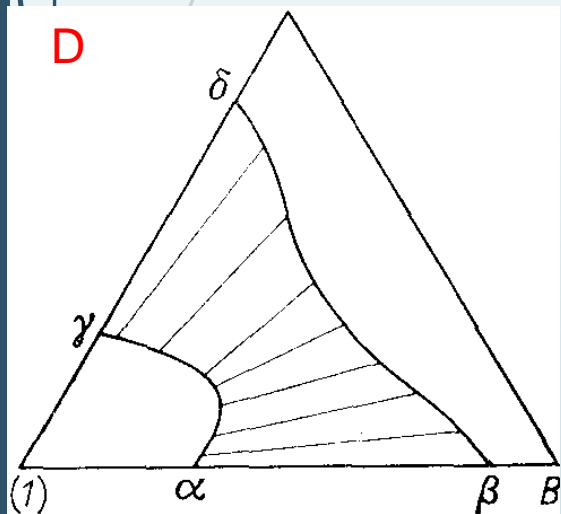
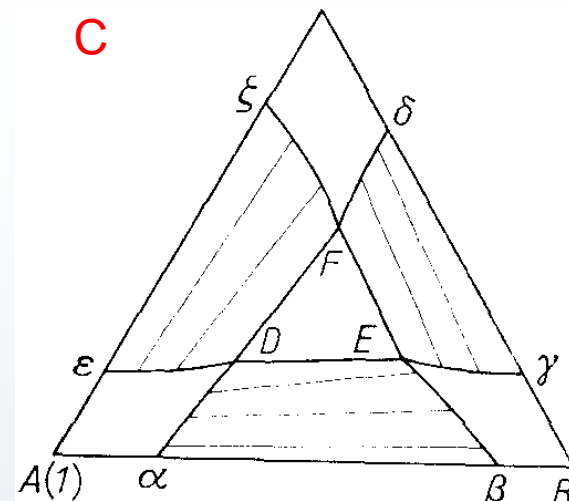
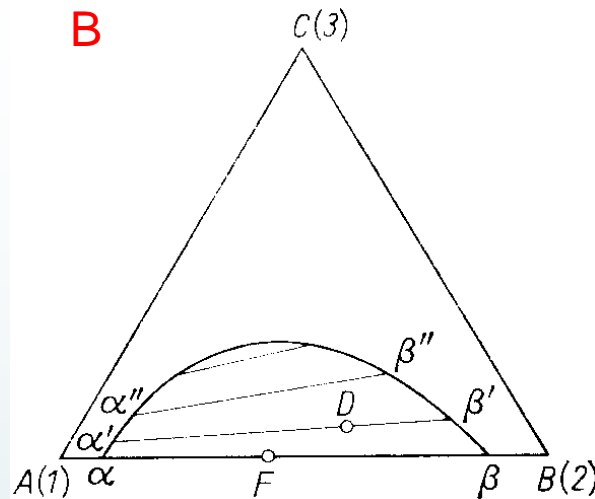
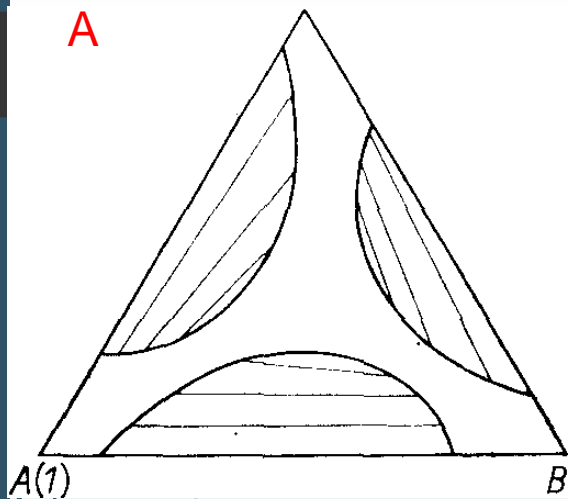
Równanie to wyraża tzw. *regułę dźwigni*, według której masy tworzących się faz mają się do siebie, (m_α/m_β), jak długości odcinków, (bcl/ac).

Równowagi w układach termodynamicznych



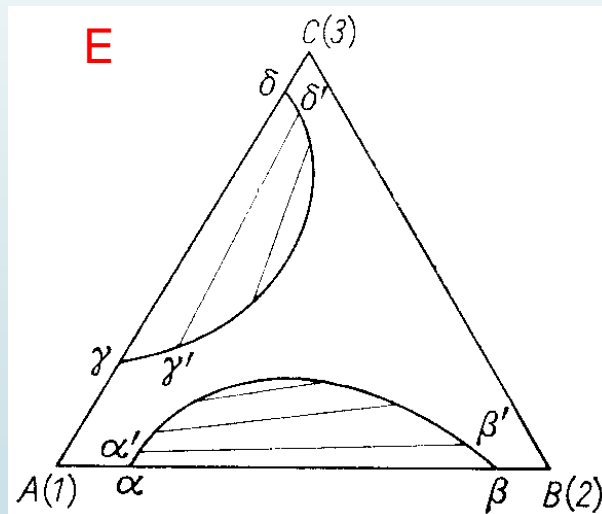
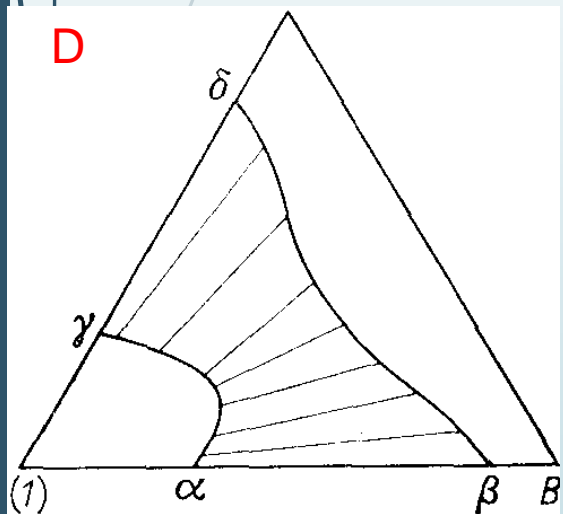
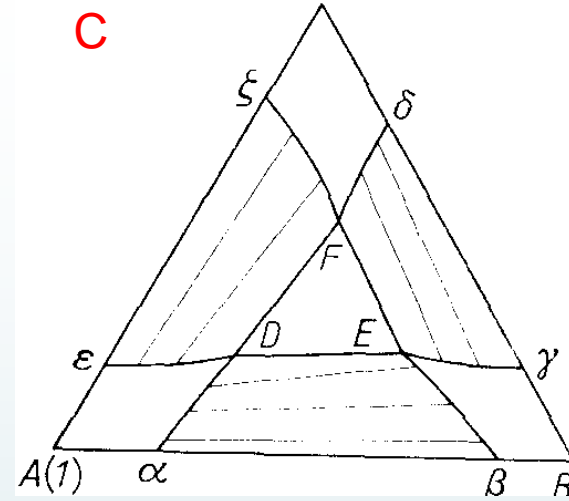
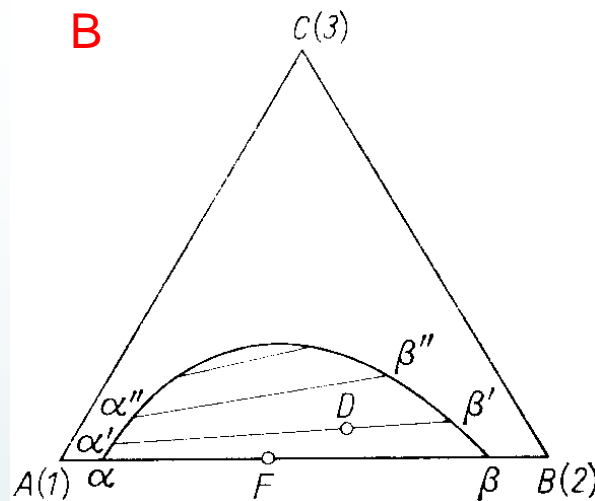
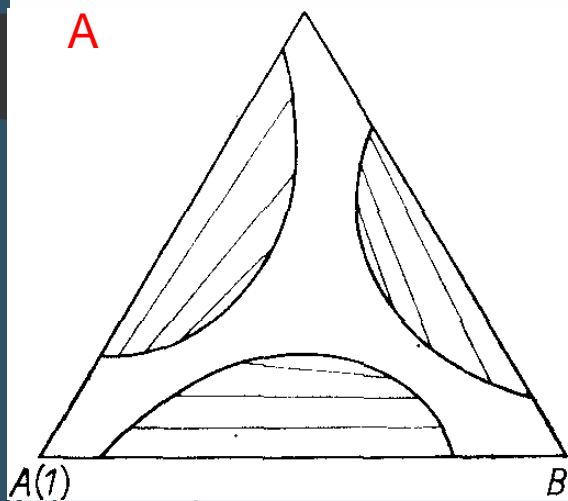
Wskaż układy trójskładnikowe, w których tylko jedna para składników wykazuje ograniczoną mieszalność.

Równowagi w układach termodynamicznych



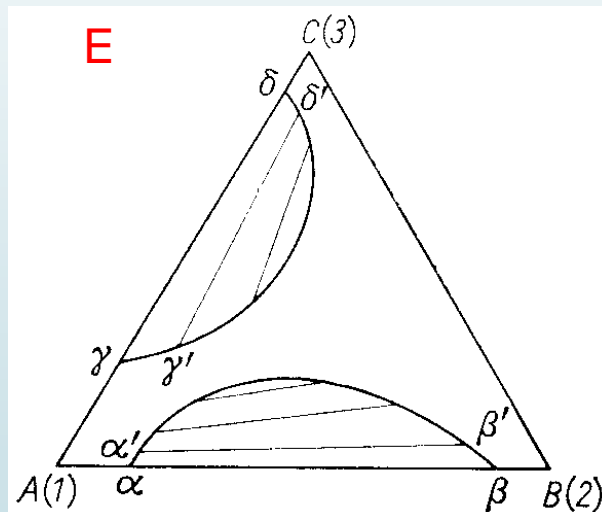
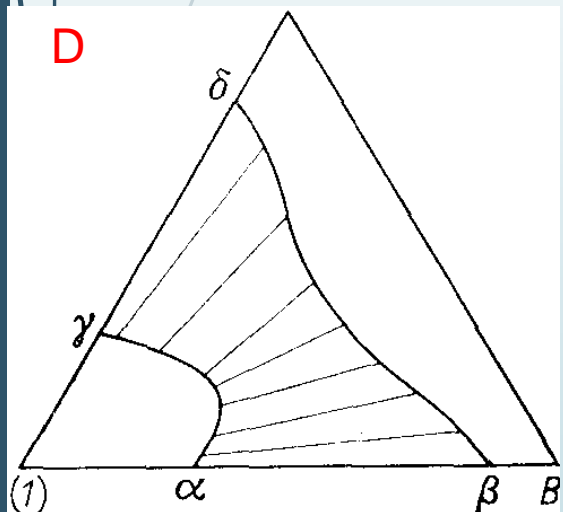
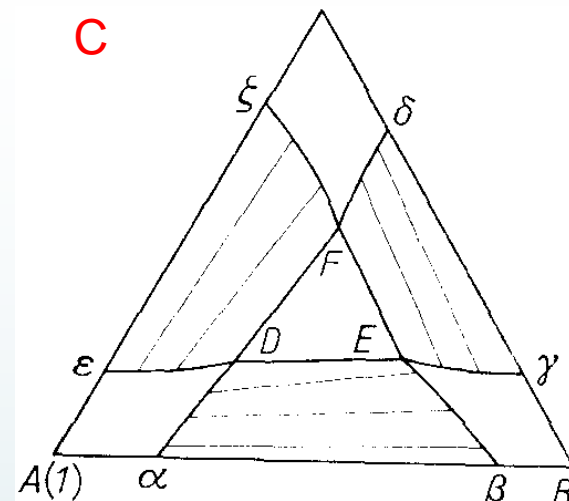
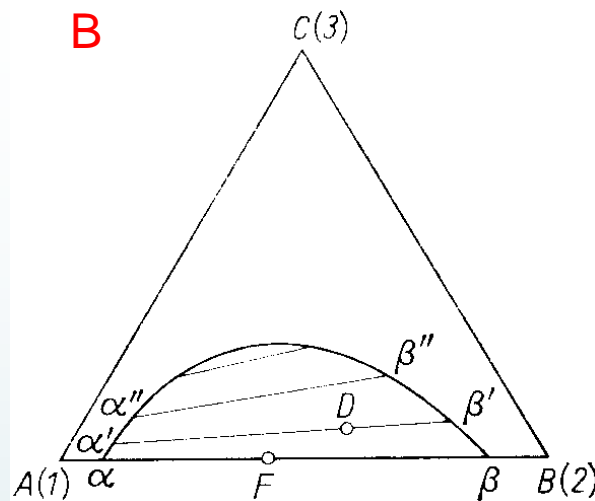
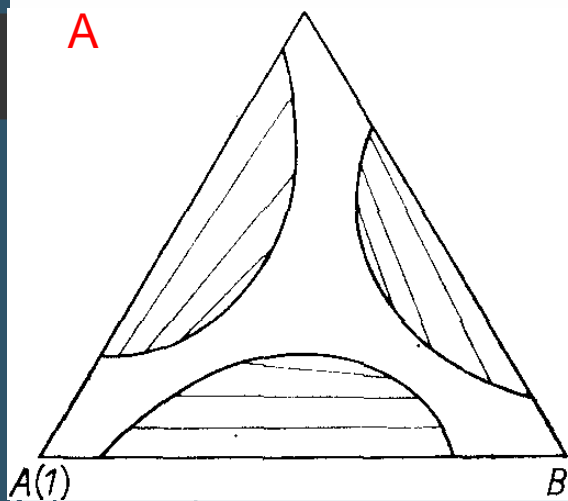
Wskaż układy trójskładnikowe, w których tylko dwie pary składników wykazują ograniczoną mieszalność.

Równowagi w układach termodynamicznych



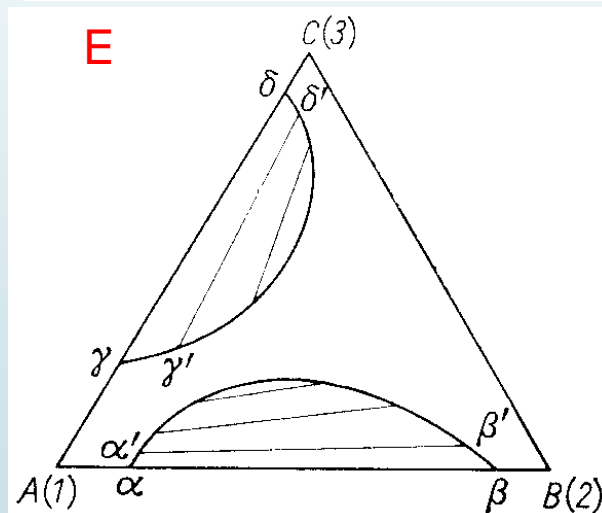
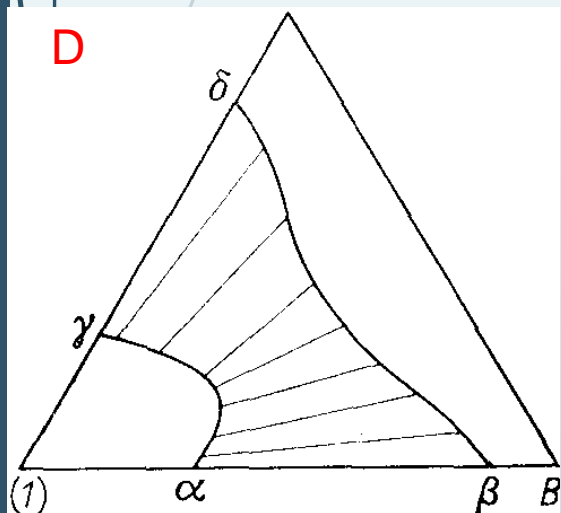
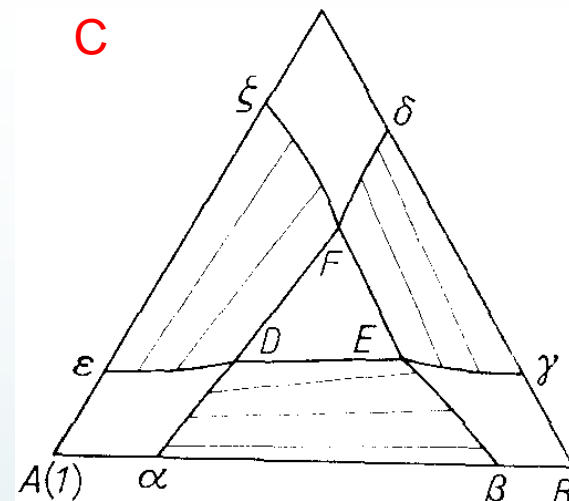
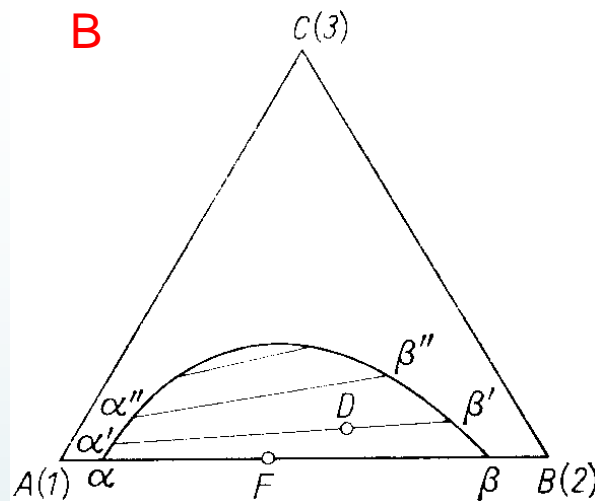
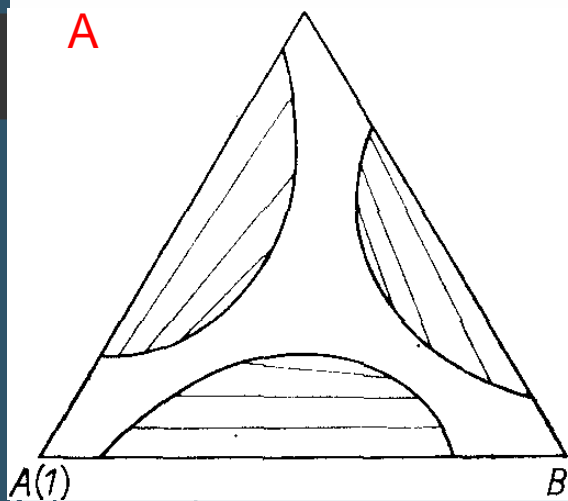
Wskaż układy w których występują wyłącznie równowagi jedno- i dwufazowe.

Równowagi w układach termodynamicznych



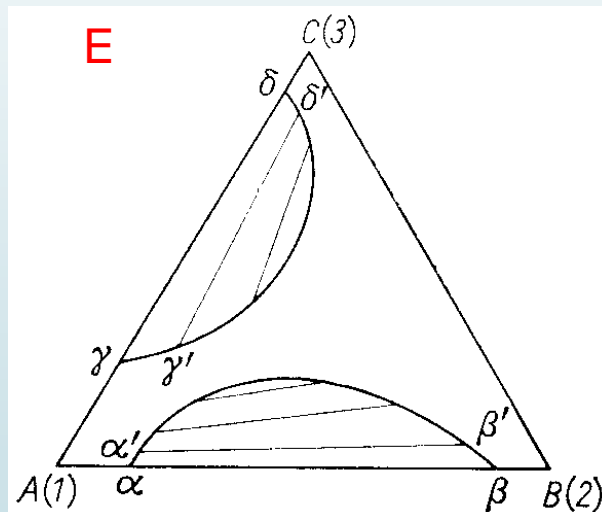
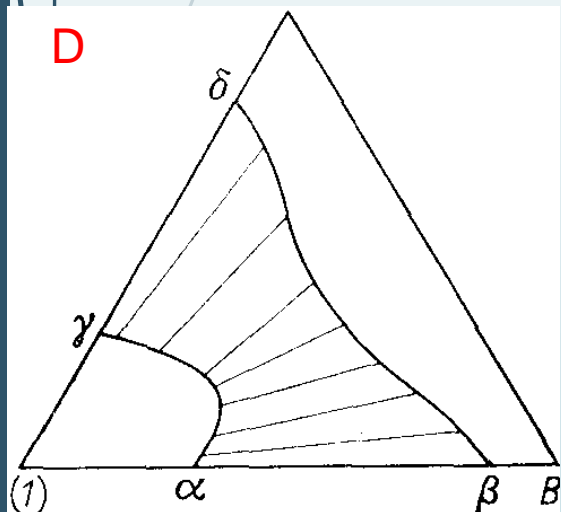
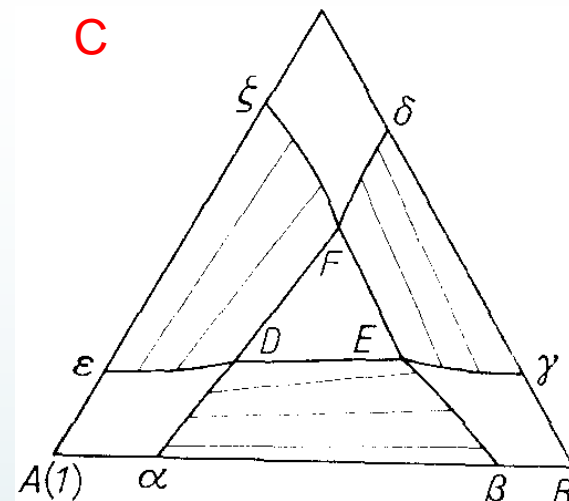
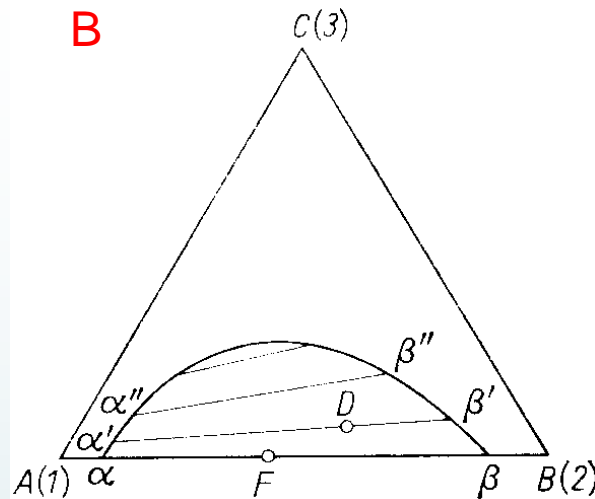
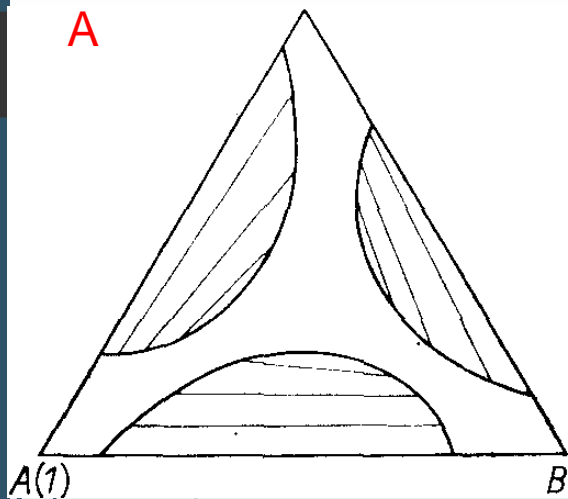
Wskaż układy w których występują równowagi jedno-, dwu- oraz trójfazowe.

Równowagi w układach termodynamicznych

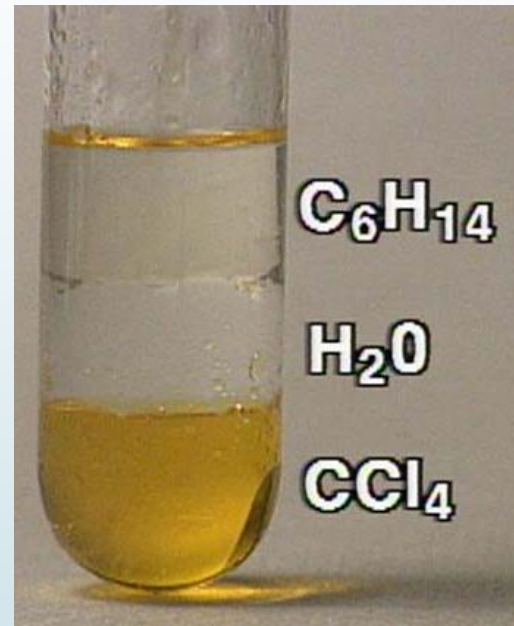
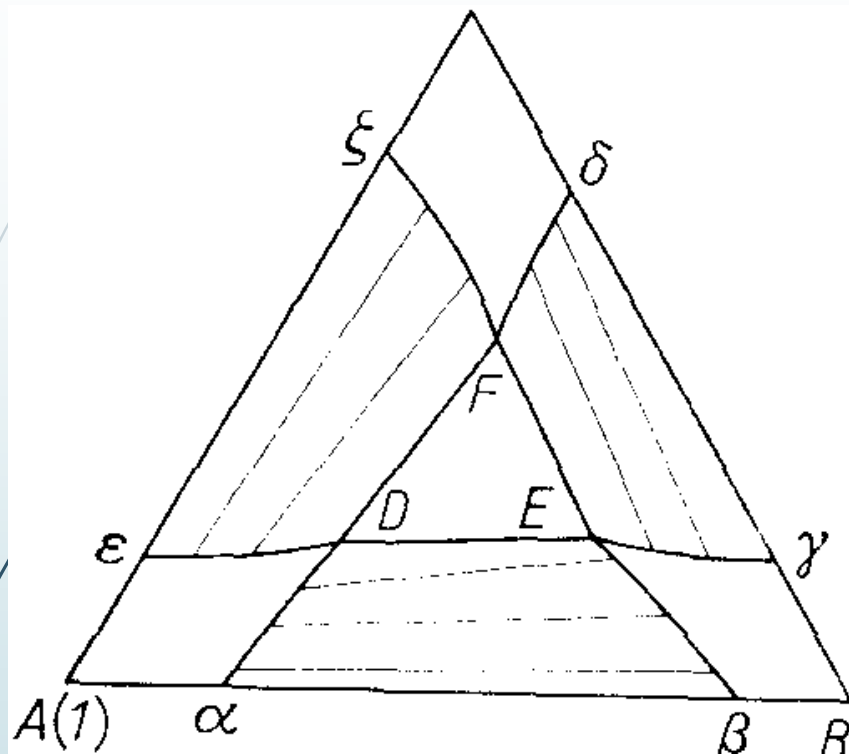


Wskaż układy trójskładnikowe, w których każda z para składników wykazuje ograniczoną mieszalność.

Równowagi w układach termodynamicznych



Wskaż układy trójskładnikowe, w których występuje para nie mieszających się cieczy w całym zakresie stężeń.



Wskaż punkt (lub punkty) na wykresie obrazujący rzeczywiste zachowanie się układu trójskładnikowego przedstawione na zdjęciu.

Prawo podziału Nernsta

3.4. 15

Jeśli roztwory składnika 3 w cieczach 1 i 2 można traktować jako roztwory idealne, rozcieńczone. Warunkiem równowagi między roztworami A' i A'' jest równość potencjału chemicznego składnika 3 w obu fazach:

$$\mu_3^{\ominus'} + RT \ln x_3' = \mu_3^{\ominus''} + RT \ln x_3''$$

$K(T)$ – współczynnik podziału.

$$\ln \frac{x_3''}{x_3'} = \frac{\mu_3^{\ominus'} - \mu_3^{\ominus''}}{RT}$$

$$\frac{\mu_3^{\ominus'} - \mu_3^{\ominus''}}{RT} \stackrel{\text{def}}{=} \ln K(T)$$

Otrzymuje się prawo podziału składnika między dwie fazy ciekłe:

$$\frac{x_3''}{x_3'} = K(T)$$

Dla roztworów rzeczywistych

$$\frac{\gamma_3'' \cdot x_3''}{\gamma_3' \cdot x_3'} = K(T)$$

Prawo podziału Nernsta

3.4. 16

Czy współczynnik podziału jest zależny od stężenia?

Dla roztworów rzeczywistych

$$\frac{\gamma_3'' \cdot x_3''}{\gamma_3' \cdot x_3'} = K(T)$$

Dla roztworów doskonałych

$$\frac{x_3''}{x_3'} = K_c(T)$$

Współczynnik podziału zdefiniowany w oparciu o stężenia (ułamki molowe) jest zależny od stężenia z uwagi na niedoskonałość roztworów.

Przyczyną odstępstw od doskonałości są oddziaływania międzycząsteczkowe (siły dyspersyjne Londona, oddziaływania dipol-dipol, jon-dipol, jon-jon, wiązania wodorowe itp.), w wyniku których substancja rozpuszczona może w jednym roztworze utworzyć związki kompleksowe (typu $A_m C_m$, lub $B_m C_m$), zaś w drugim asocjaty (typu C_m).

Przeprowadzając ekstrapolację wartości współczynnika podziału do nieskończenie wielkiego rozcieńczenia otrzymuje się wielkość niezależną od stężenia:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{x_3''}{x_3'} = K_c^\infty$$

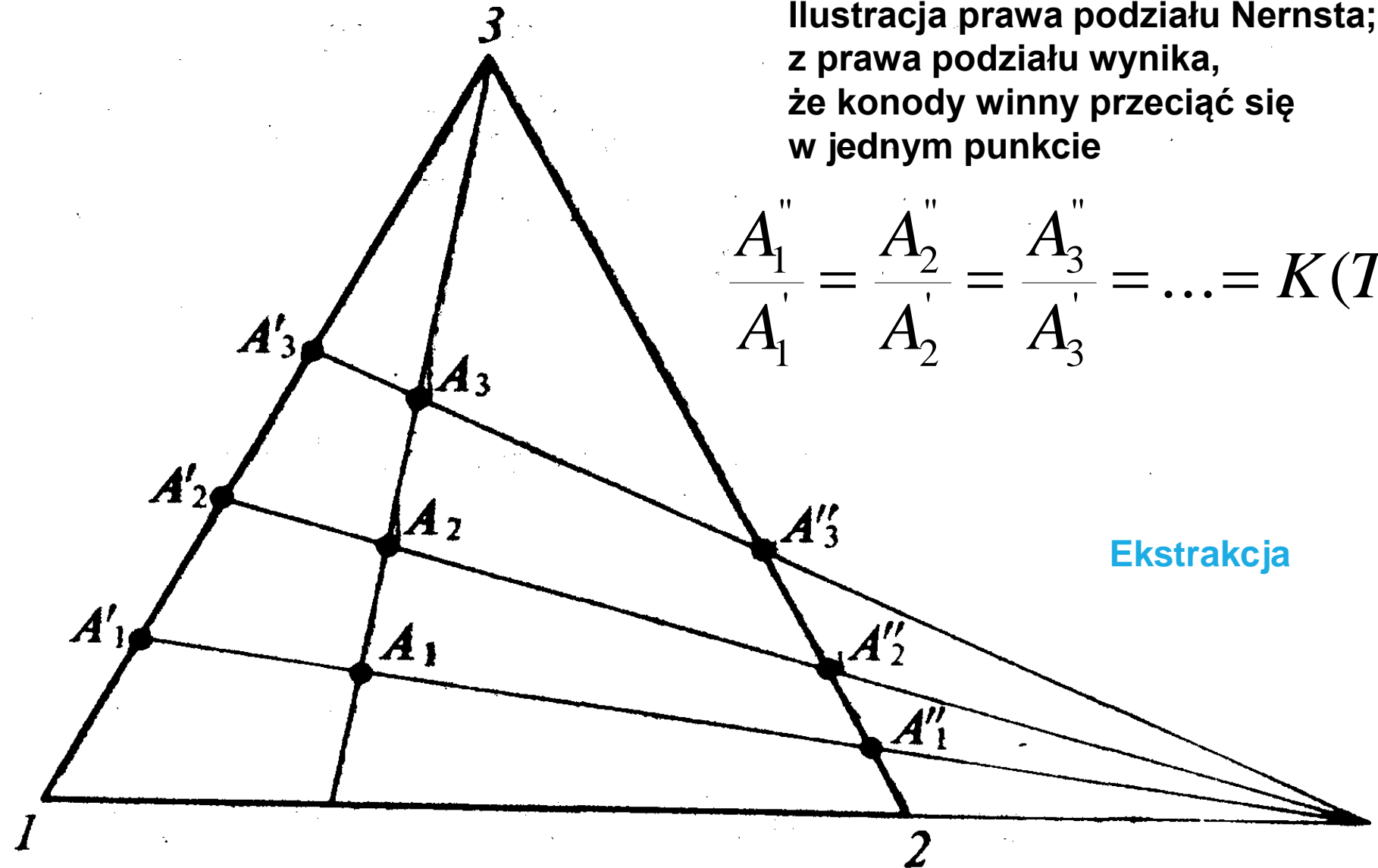
$$\frac{\gamma_3''}{\gamma_3'} = \frac{K_c^\infty}{K}$$

Równowagi w układach termodynamicznych

Ilustracja prawa podziału Nernsta;
z prawa podziału wynika,
że konody winny przeciąć się
w jednym punkcie

$$\frac{A_1''}{A_1'} = \frac{A_2''}{A_2'} = \frac{A_3''}{A_3'} = \dots = K(T)$$

Ekstrakcja



Równowagi w układach termodynamicznych

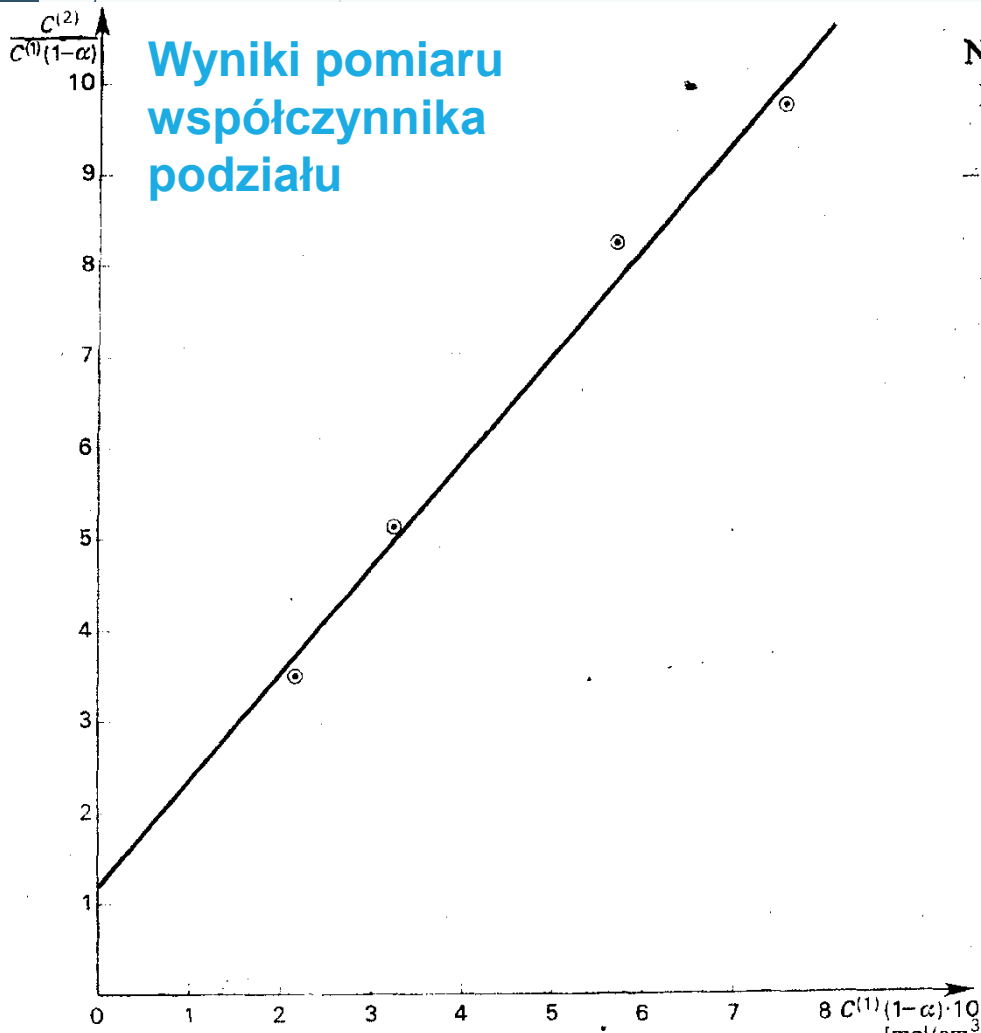
Problem:

3.4. 18

Czy możliwy jest wydzielenie kwasu benzoowego z roztworu wodnego korzystając z ksylenu?

W przypadku rozdziału kwasu benzoowego pomiędzy fazę wodną i ksylenową, współczynnik podziału jest bliski jedności.

Wyniki pomiaru współczynnika podziału



Naważki kwasu [g]	$c^{(1)}$ [mol/dm ³]	$c^{(2)}$ [mol/dm ³]	$c^{(1)}(1-\alpha)$	$\frac{c^{(2)}}{c^{(1)}}$	$\frac{c^{(2)}}{c^{(1)}(1-\alpha)}$
0,310	0,00825	0,0738	0,007552	8,95	9,777
0,194	0,00650	0,0485	0,005884	7,47	8,252
0,070	0,00371	0,0167	0,003252	4,51	5,145
0,037	0,00252	0,0075	0,002147	2,97	3,485

Efektywne usunięcie kwasu benzoowego w tym przypadku z roztworu wodnego do fazy ksylenowej wymagałoby kilkakrotnej ekstrakcji za pomocą kolejnych porcji czystego ksylenu. W wielu jednakże ważnych procesach rozdziału współczynniki podziału są znacznie mniejsze od jedności i nawet jednokrotna ekstrakcja prowadzi do bardzo efektywnego przejścia składnika z jednej fazy do drugiej.

Zastosowanie prawa podziału Nernsta Współczynnik podziału

$$\log P = \log \frac{[c_{\text{rozp.apolar}}]}{[c_{\text{woda}}]}$$

miara lipofilowości=liofobowości

miara liofobowości=liofilowości

Log P = -1 tzn. współczynnik podziału woda:rozpuszczalnik = **10:1**

Log P = 0 tzn. współczynnik podziału woda:rozpuszczalnik = **1:1**

Log P = +1 tzn. współczynnik podziału woda:rozpuszczalnik = **1:10**

Współczynnik podziału jest wartością stałą.

oktanol

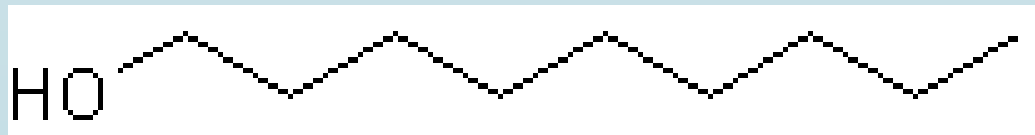


Tabela 7.7. Wartości współczynnika podziału w zależności od drogi wchłaniania leku

Rodzaj wchłaniania	$\log P$
Leki przenikające do ośrodkowego układu nerwowego	$2,0 \pm 0,7$
Leki doustne	0–3
Wchłanianie jelitowe	ok. 1,4
Podanie doodbytnicze	ok. 1,3
Podanie pod język	ok. 5,5
Wchłanianie przez skórę	3–4

Lek w miejscu wiążącym napotyka dwa wzajemnie konkurencyjne środowiska: lipofilowe (lifoobowe) błon komórkowych oraz lipofobowe (liofilowe) jaki stanowi cytoplazma.

Cytoplazma komórkowa jest w zasadzie rozcieńczonym wodnym roztworem soli, a zatem roztworem o wysokiej polarności. Prawdopodobieństwo aktywności leku jest więc uzależnione od równowagi hydrofilowo-hydrofobowej.

Substancje muszą być dostatecznie hydrofobowe, by pokonać błony komórkowe, a jednocześnie nie mogą być wchłonięte przez komórki tłuszczowe.

Związek współczynnika podziału z aktywnością biologiczną

Współczynnik dystrybucji

$$\log D = \log \frac{[c_{\text{oktanol}}]}{[c_{\text{woda}}^{\text{cz. zjonizowane}}] + [c_{\text{woda}}^{\text{cz. niezdyso.}}]}$$

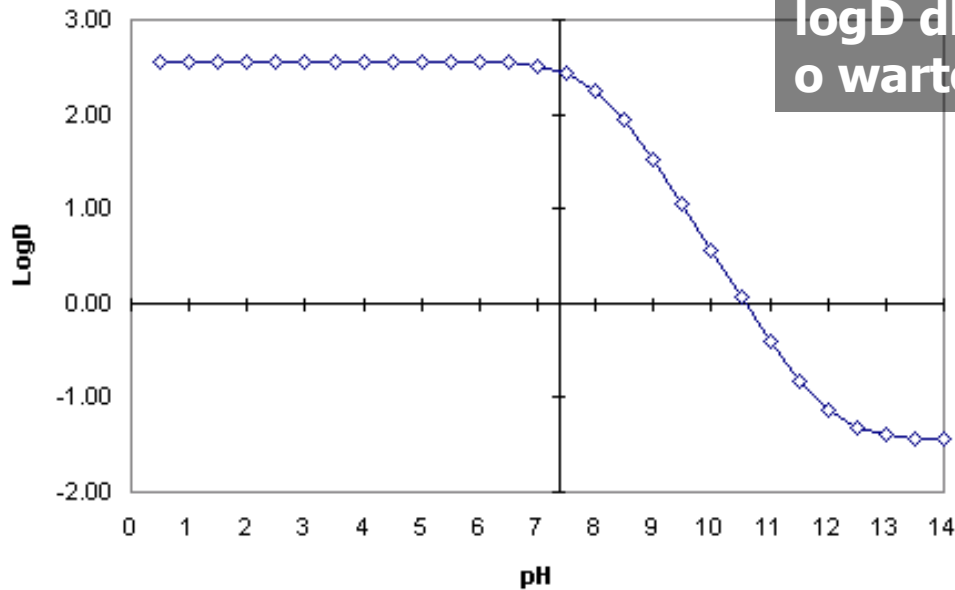
$$\log D = \log P - \log(1 + 10^{(pH - pK_a)}) \quad \text{dla kwasów}$$

$$\log D = \log P - \log(1 + 10^{-(pH - pK_a)}) \quad \text{dla zasad}$$

logD można obliczyć na podstawie logP oraz pK_a

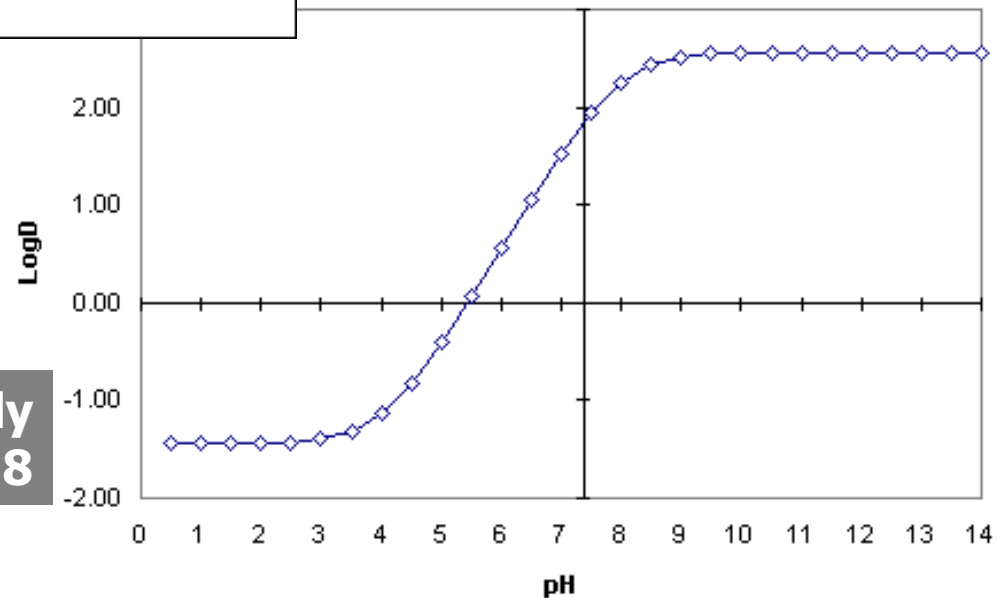
Równowagi w układach termodynamicznych

LogD profile



logD dla kwasu
o wartości $pK_a=8$

LogD profile



logD dla zasady
o wartości $pK_a=8$

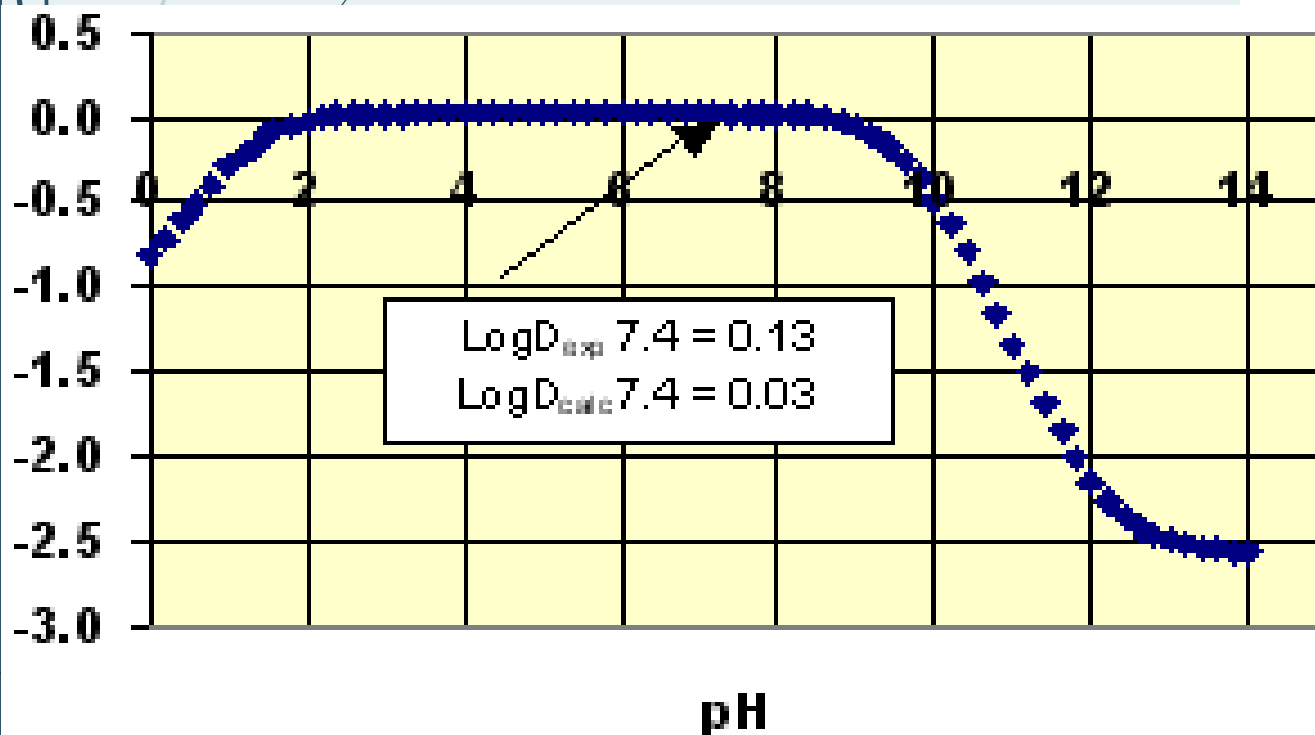
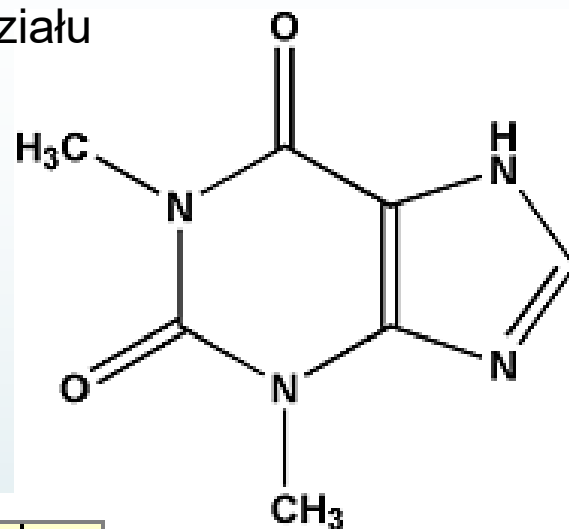
Przykład:

zastosowanie pomiarów współczynnika podziału

Teofyliny

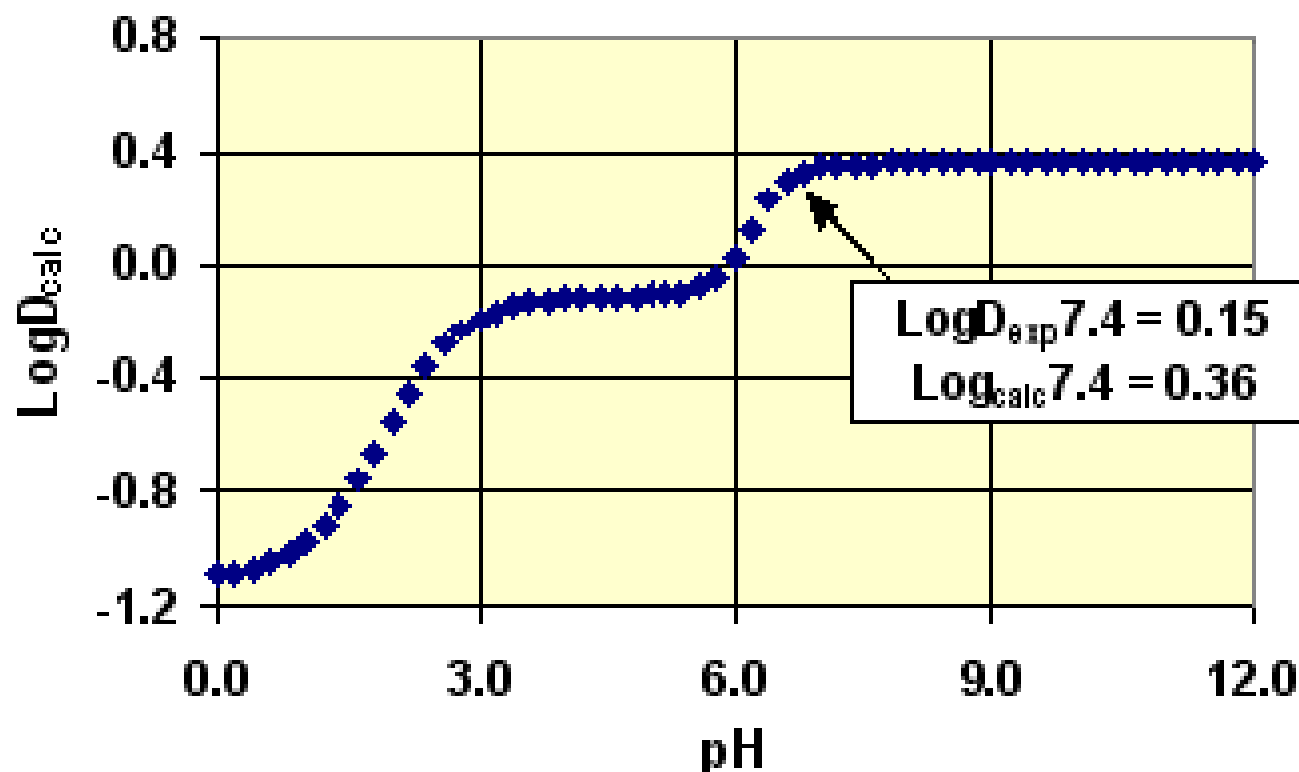
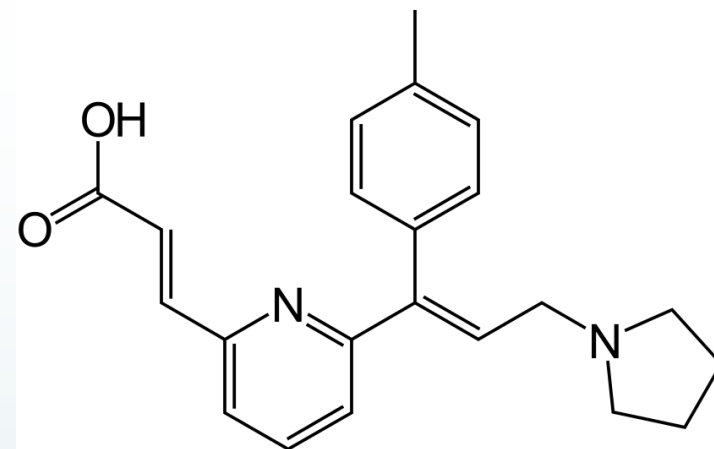
Naturalnie występujący alkaloid, o szerokim zakresie stosowania w leczeniu chorób dróg oddechowych.

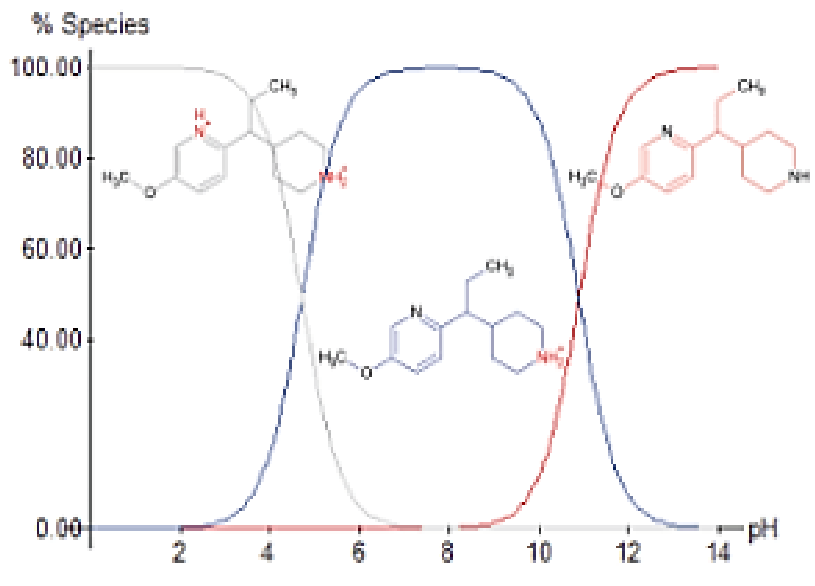
Zależność zmian $\log D$ w funkcji pH



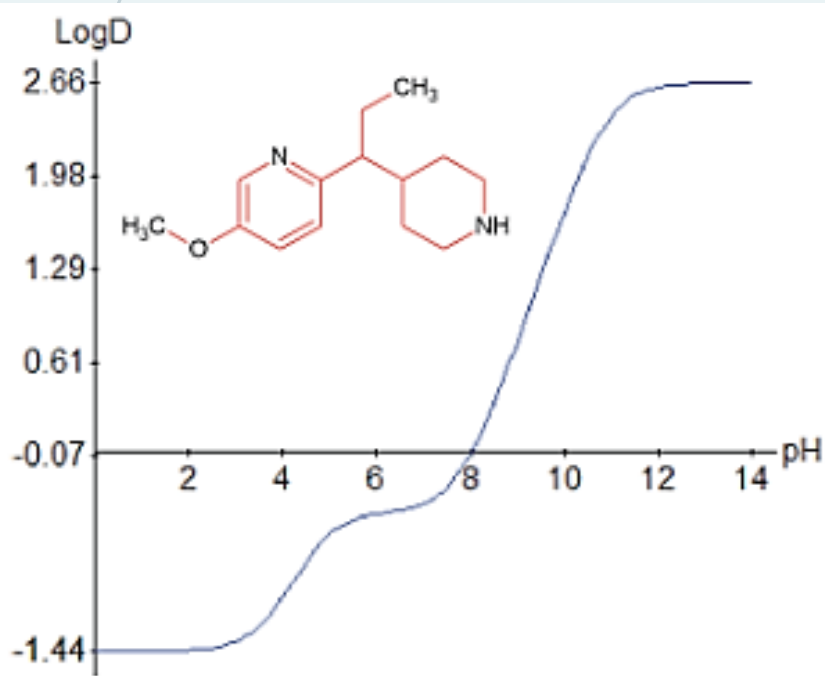
Acrivastyna

Jest antagonistą receptora H1 działającą antyhistaminowo.





Zmieniające się formy jonowe 5-metoksy-2-[1-(piperydyno-4-ylo)propylo]pirydyny w zależności od pH. Przy fizjologicznym pH, neutralna forma związku praktycznie nie istnieje.



LogP tego związku sugeruje związek lipofilowy o wysokiej przepuszczalności błony, i chociaż może to być prawdą przy $\text{pH} > 12$, z pewnością nie byłoby tak w przypadku fizjologicznie istotnego pH.

Na podstawie przewidywania logD możemy wnioskować, że przy $\text{pH} < 8$ związek prawdopodobnie będzie miał wysoką rozpuszczalność w środowisku wodnym i niską lipofilowość, w przeciwieństwie do przewidywanych właściwości opartych wyłącznie na logP.