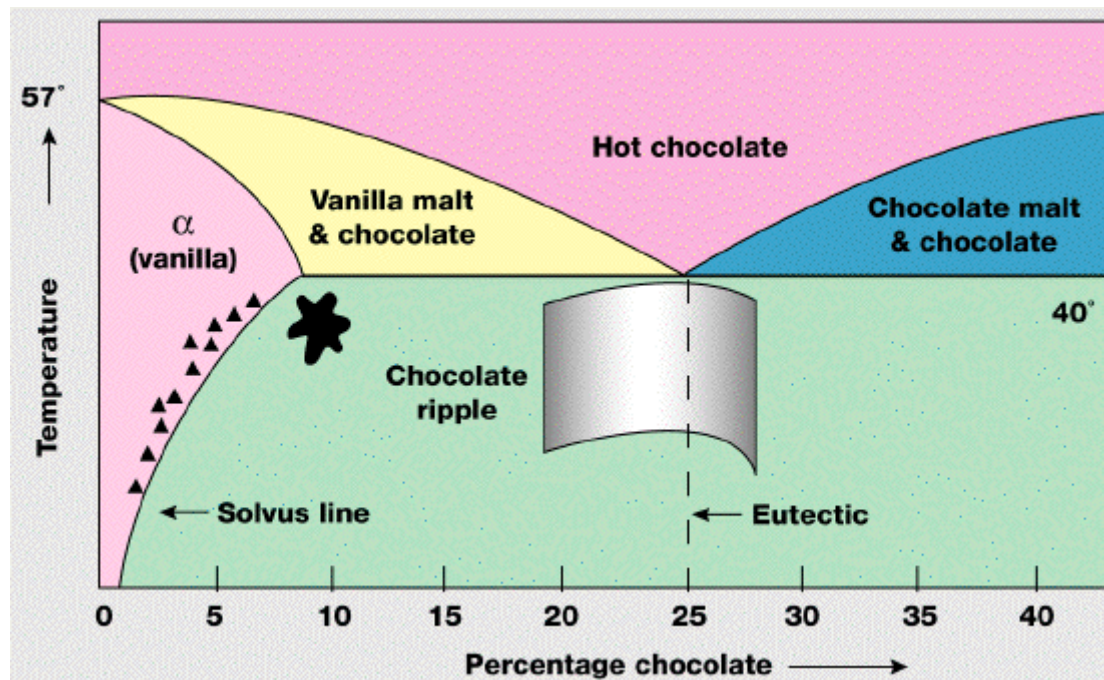


Konstrukce a interpretace fázových diagramů



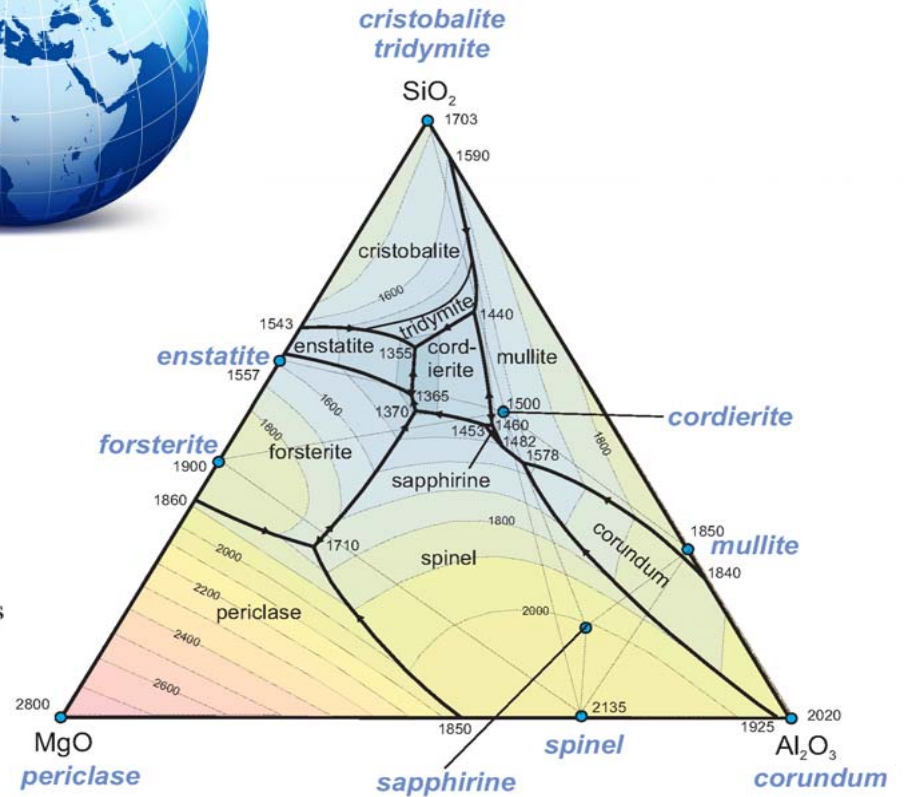
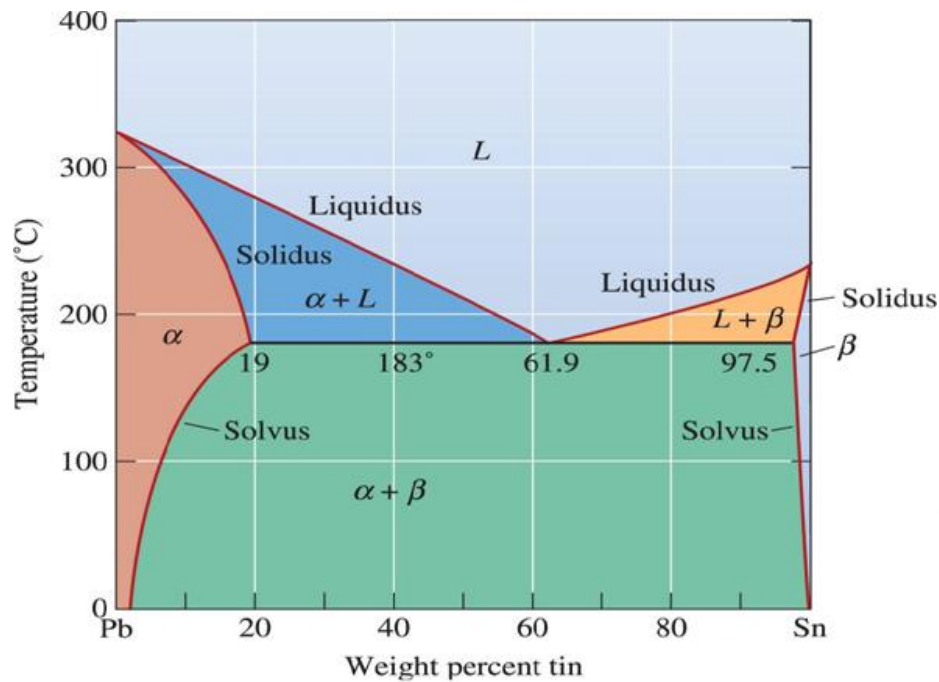
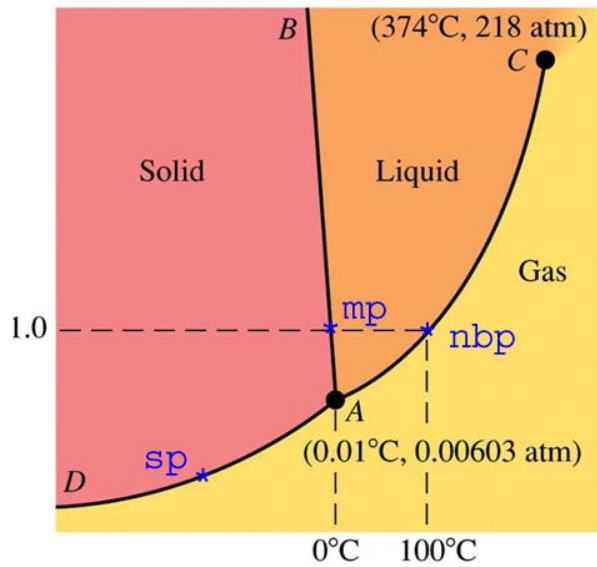
<http://www.atilim.edu.tr/~ktur/ktur/images/chocolate%20phase%20diagram.gif>

J. Leitner
Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha

O čem to bude ?

- ❑ Co jsou FD a k čemu slouží
- ❑ Trocha historie
- ❑ Jak na to
- ❑ Několik (snad zajímavých) příkladů
- ❑ Nová proměnná: „*nanorozměr*“
- ❑ Co říci závěrem?

Co je fázový diagram ?



Chemie, chemická technologie



Metalurgie, materiálové inženýrství



Geochemie, chemie životního prostředí

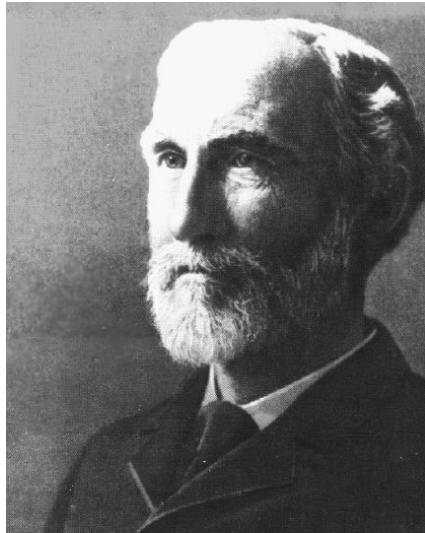
Biochemie, farmacie, potravinářská chemie



O čem to bude ?

- Co jsou FD a k čemu slouží
- Trocha historie

Kdo to vymyslel ?

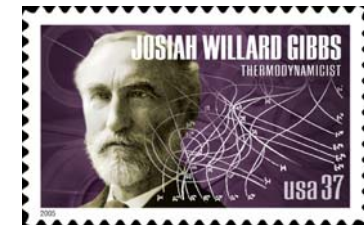


Josiah Willard Gibbs

(1839-1903)

On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (1876, 1878)

- Základy termodynamiky
- Matematický popis fázových rovnováh
- Fázové pravidlo



Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom

(1854-1907)

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte Der Phasenlehre (1901)

- Praktické použití (Gibbsova) fázového pravidla
- Grafická reprezentace fázových rovnováh (FD)

Rané experimenty

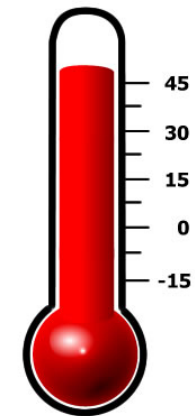
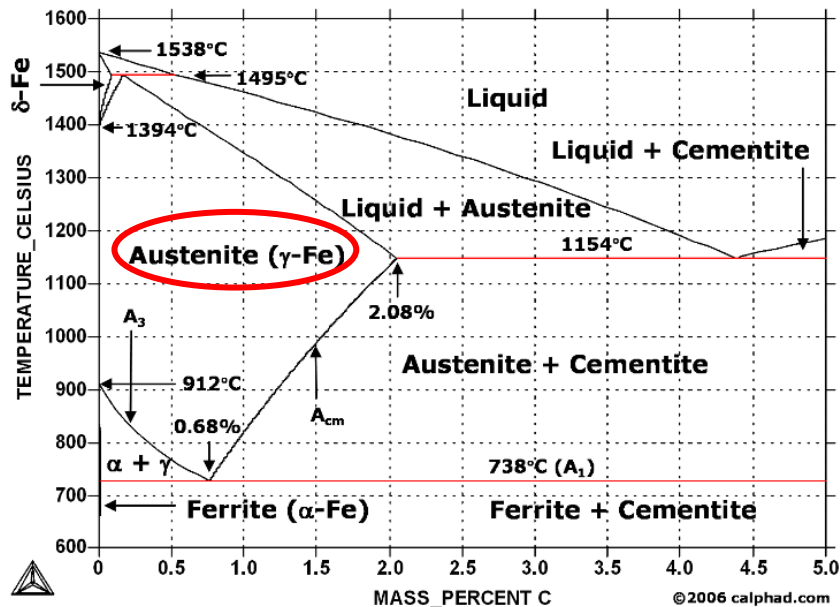
Sir William Chandler Roberts-Austen
(1843-1902)

1875 – křivka likvidu (teploty tuhnutí) slitin Ag-Cu

“On the Liquefaction, Fusibility, and Density of certain Alloys of Silver and Copper.” By W. CHANDLER ROBERTS, Chemist of the Mint. Communicated by Dr. PERCY, F.R.S. Received March 11, 1875*.

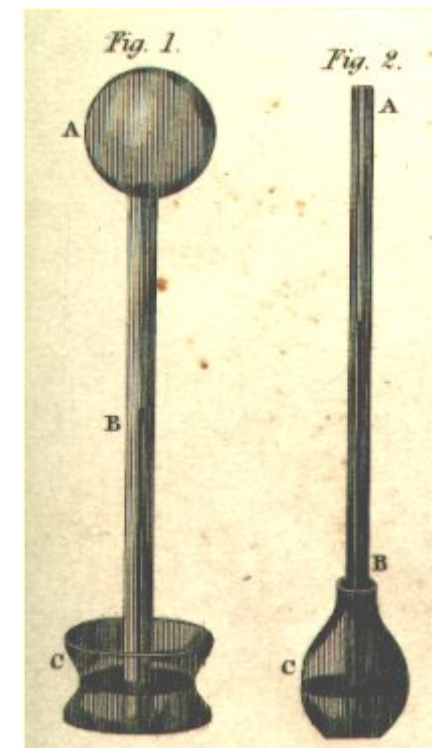
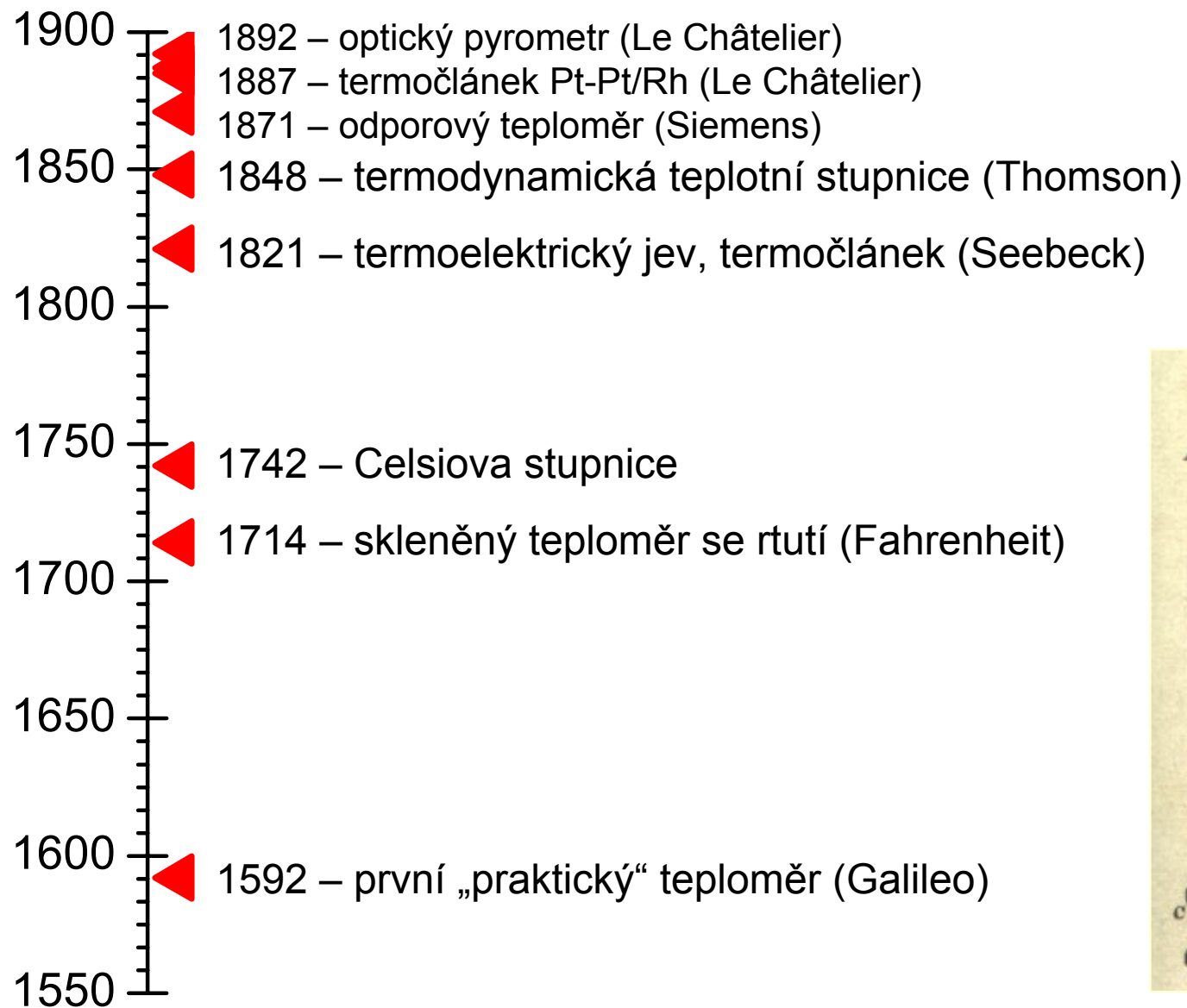


1897 – fázový diagram systému Fe-C



Měření teploty

Měření teploty



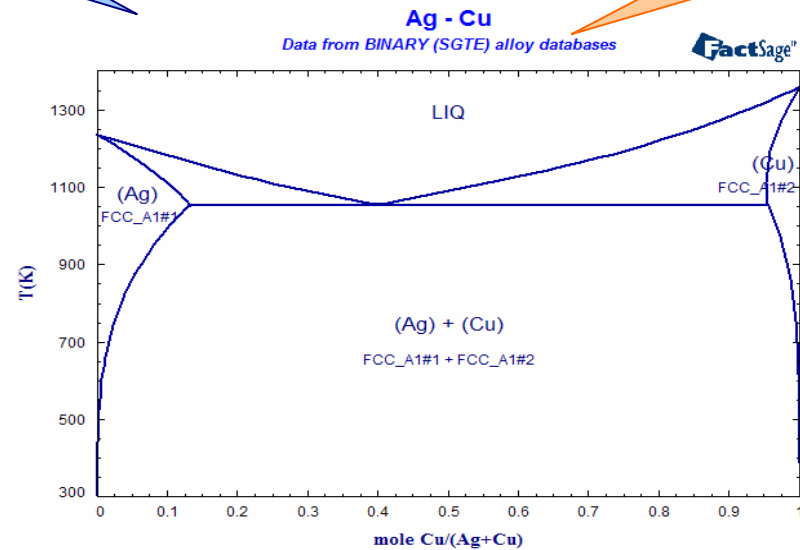
O čem to bude ?

- Co jsou FD a k čemu slouží
- Trocha historie
- Jak na to**

**Přímé
experimentální
stanovení**

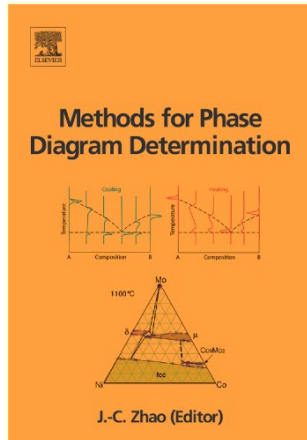


**Přímý
teoretický výpočet
ab-initio**



**Výpočet
z termodynamických dat
získaných experimentálně, teoretickým
výpočtem nebo kvalifikovaným odhadem**

Dnešní experimentální možnosti



Ji-Cheng Zhao (Ed.): *Methods for phase diagram determinations*, Elsevier, 2007 (ISBN-13: 978-0080446295)

Rovnováhy (s)-(l) a (s)-(s)

Podle teplotního režimu:

- Statické (rovnovážné), $T = \text{konst.}$

Stanovení rovnovážného složení koexistujících fází (chemická analýza, XRD, metalografie, OM, SEM-EDS, EPMA-WDS aj.).

- Dynamické, $T = f(t)$.

Přímé stanovení průběhu hranic oblastí stability fází (DTA/DSC, termomikroskopie, dilatometrie, elektrický odpor/vodivost, nasycená magnetizace, susceptibilita aj.).

Podle způsobu analýzy:

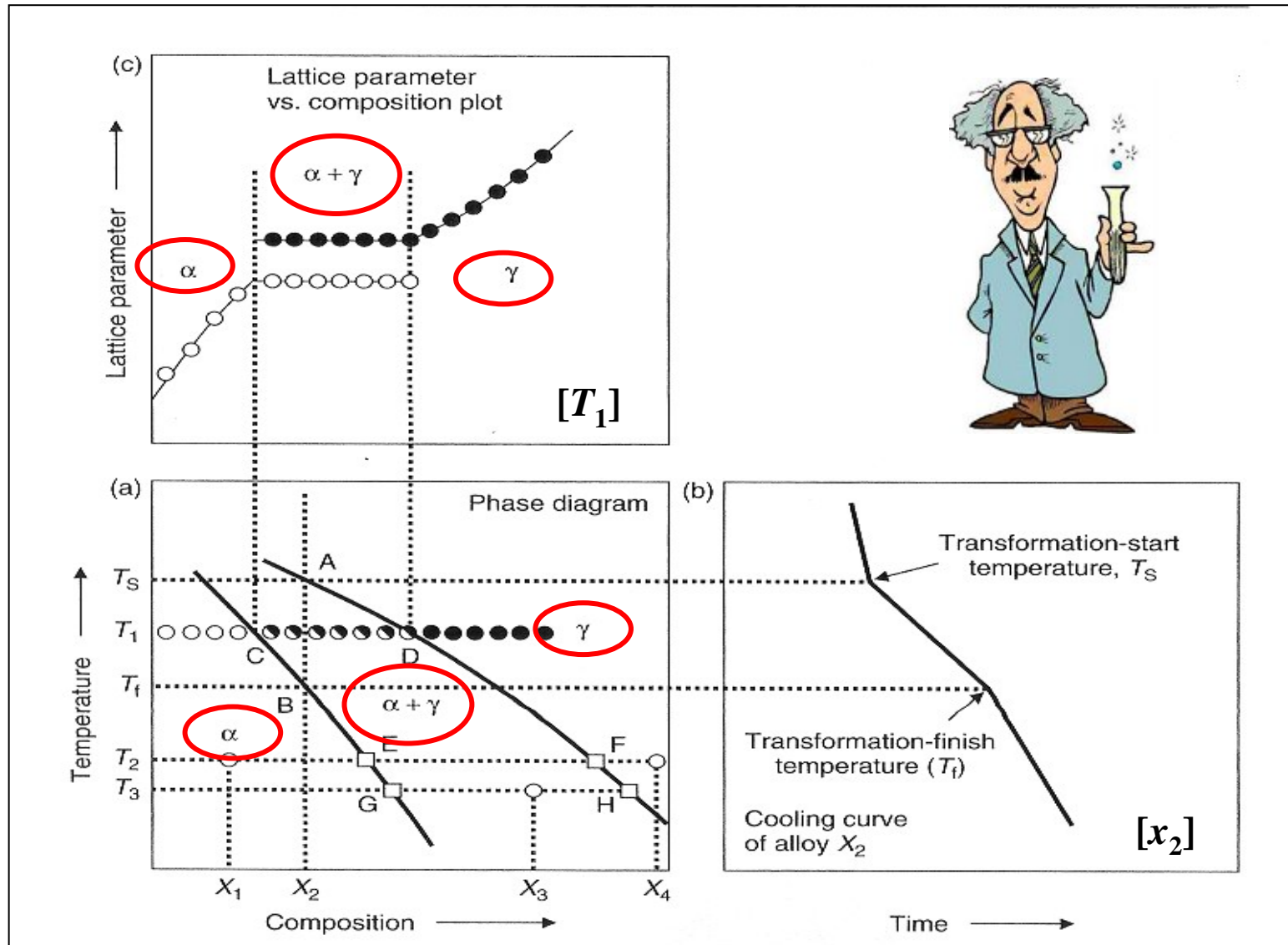
- *In-situ*

HT-XRD, termomikroskopie, DTA/DSC, TGA, $p(\text{O}_2)$ - (*coulometric titration*), měření elektrických a magnetických vlastností aj.

- *Ex-situ* („*cook and look*“)

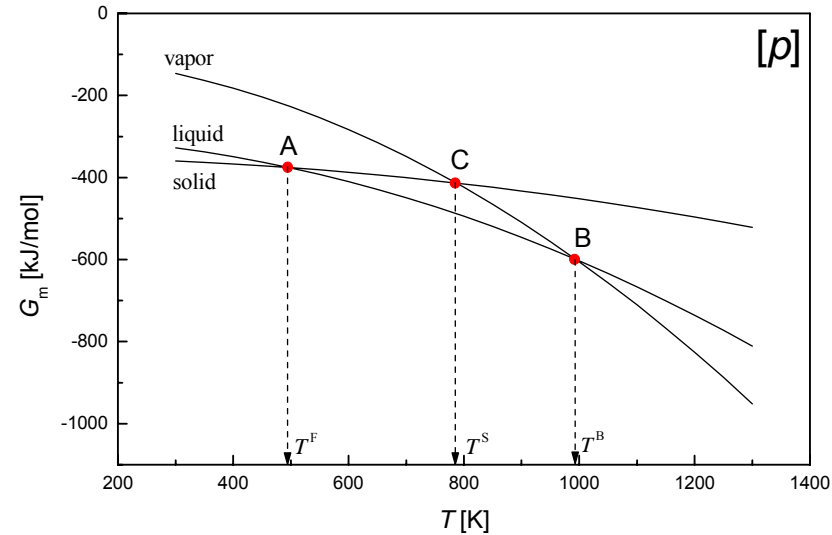
Analýza „zakalených“ vzorků metodami XRD, SEM-EDS, EPMA-WDS aj.

Dnešní experimentální možnosti

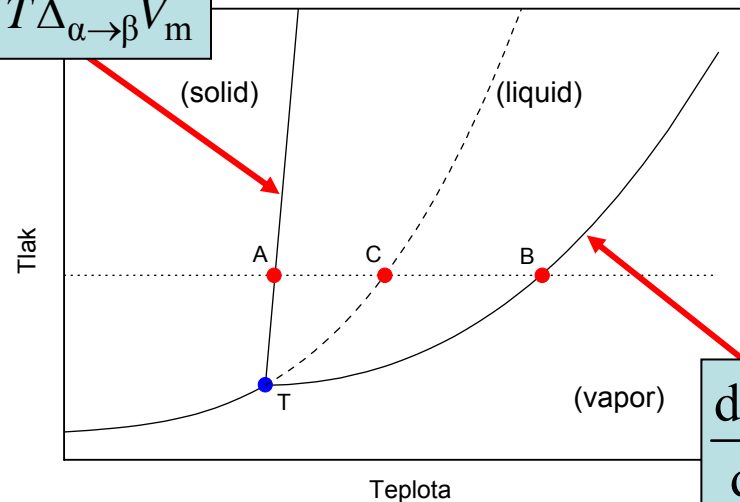


Výpočet FD z termodynamických dat

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$



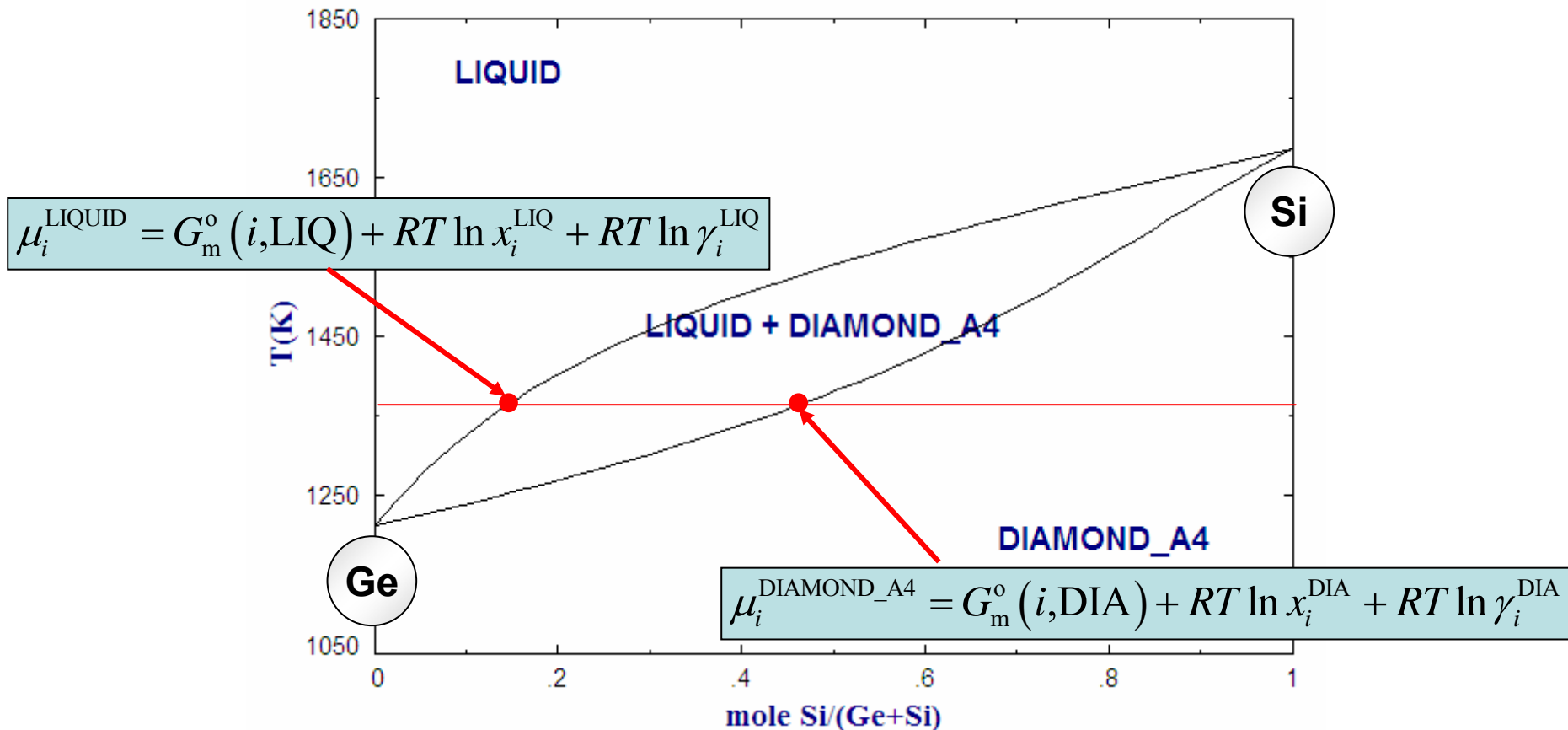
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m}{T \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m}$$



$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow g} H_m}{RT^2}$$

Výpočet FD z termodynamických dat

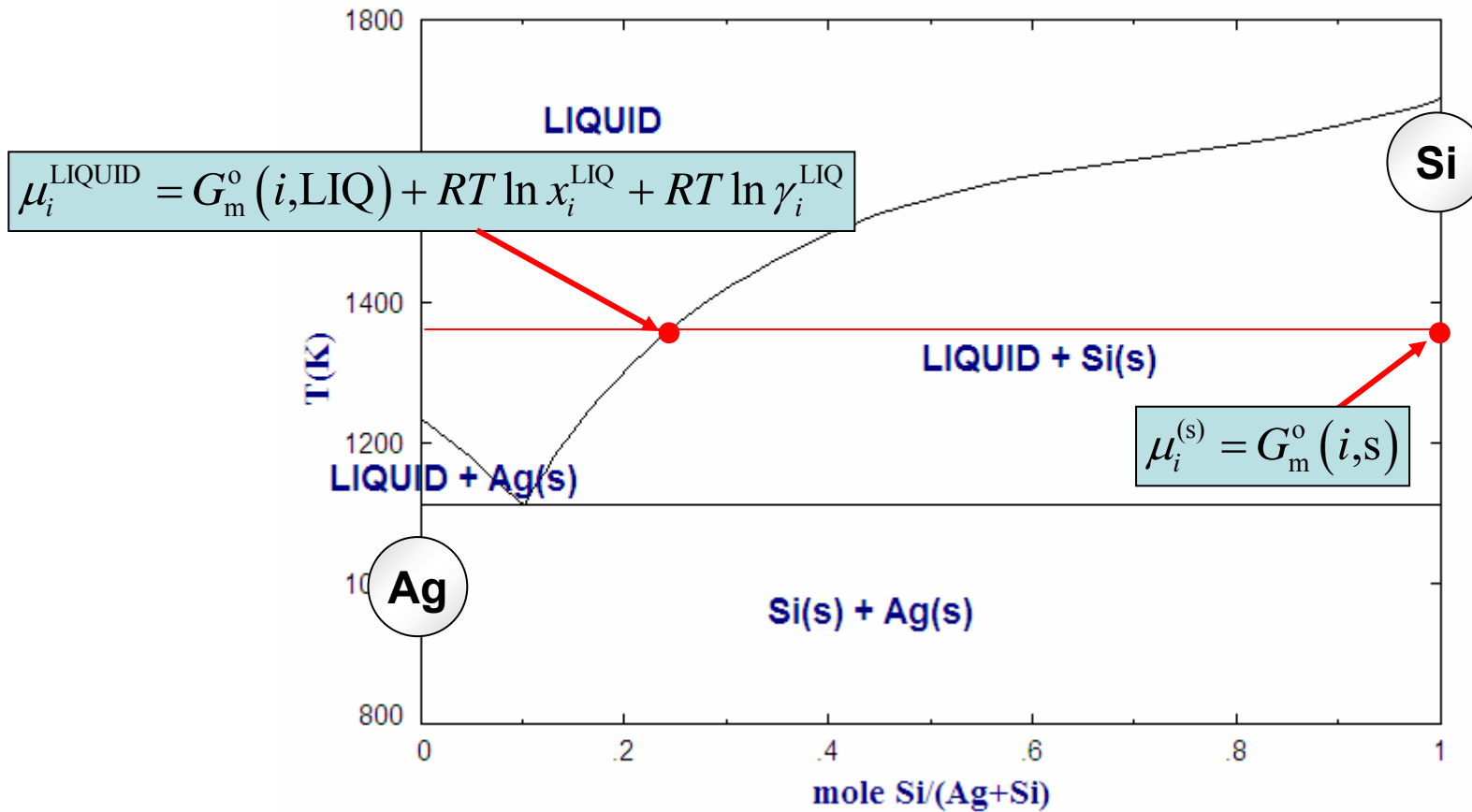
H:\2010\Ge-Si.bmp
25.3.2010



$$\mu_i^{\text{LIQUID}} = \mu_i^{\text{DIAMOND_A4}}, \quad i = \text{Ge, Si}$$

Výpočet FD z termodynamických dat

H:\2010\Ag-Si.bmp
13.9.2010



$$\mu_i^{\text{LIQUID}} = \mu_i^{(s)}, \quad i = \text{Ag, Si}$$

O čem to bude ?

- Co jsou FD a k čemu slouží
- Trocha historie
- Jak na to
- Několik příkladů



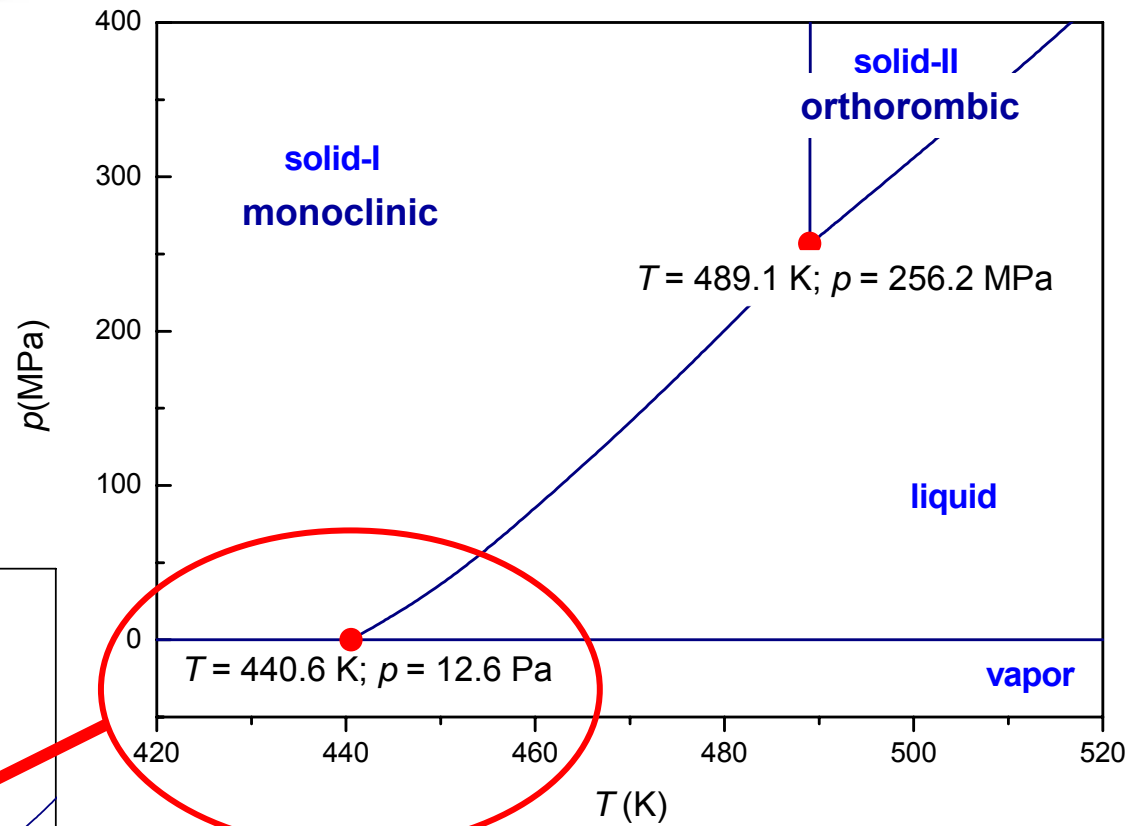
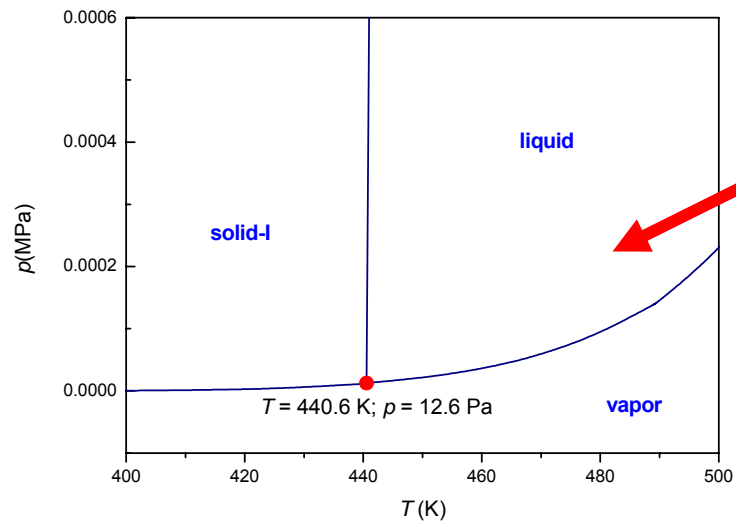
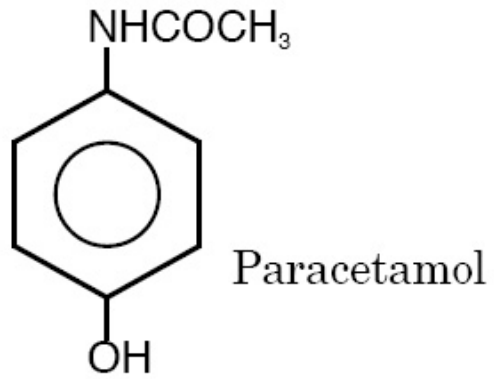
Výroba léčiv (stabilita polymorfních forem)

Význam ve farmacii

Tepelná stabilita – tenze par, sublimace, tání

Rozpustnost a rychlost rozpouštění (biodostupnost)

Patentová ochrana



Výroba léčiv (nízkotající eutektika)

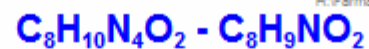
Význam ve farmacii

Směsi API + excipient resp. API-1 + API-2 vykazují nižší teploty tání než jednotlivé čisté látky → možné komplikace při výrobě (sušení, tabletování), zhoršená stabilita (skladování).

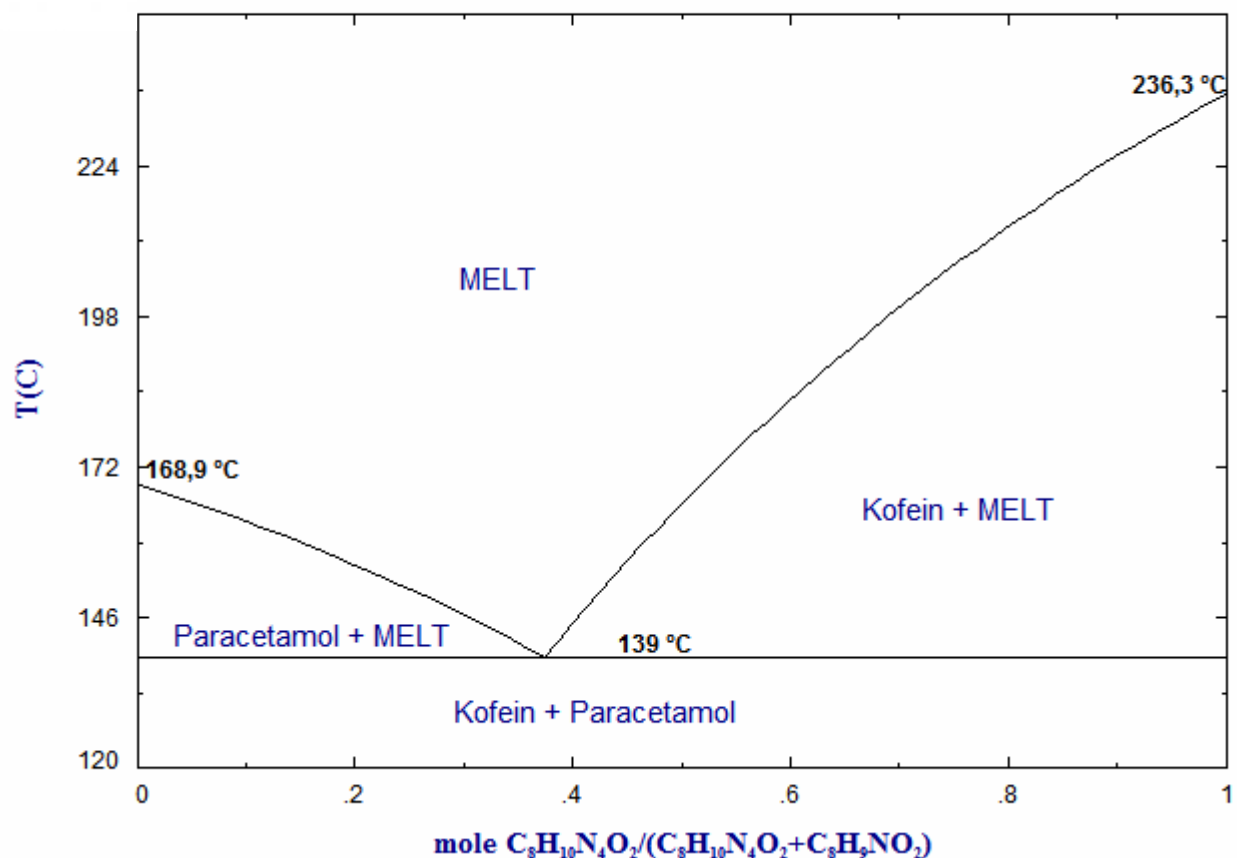


Účinné látky

Propyphenazon (PP), Paracetamol (PA), Kofein (CA)



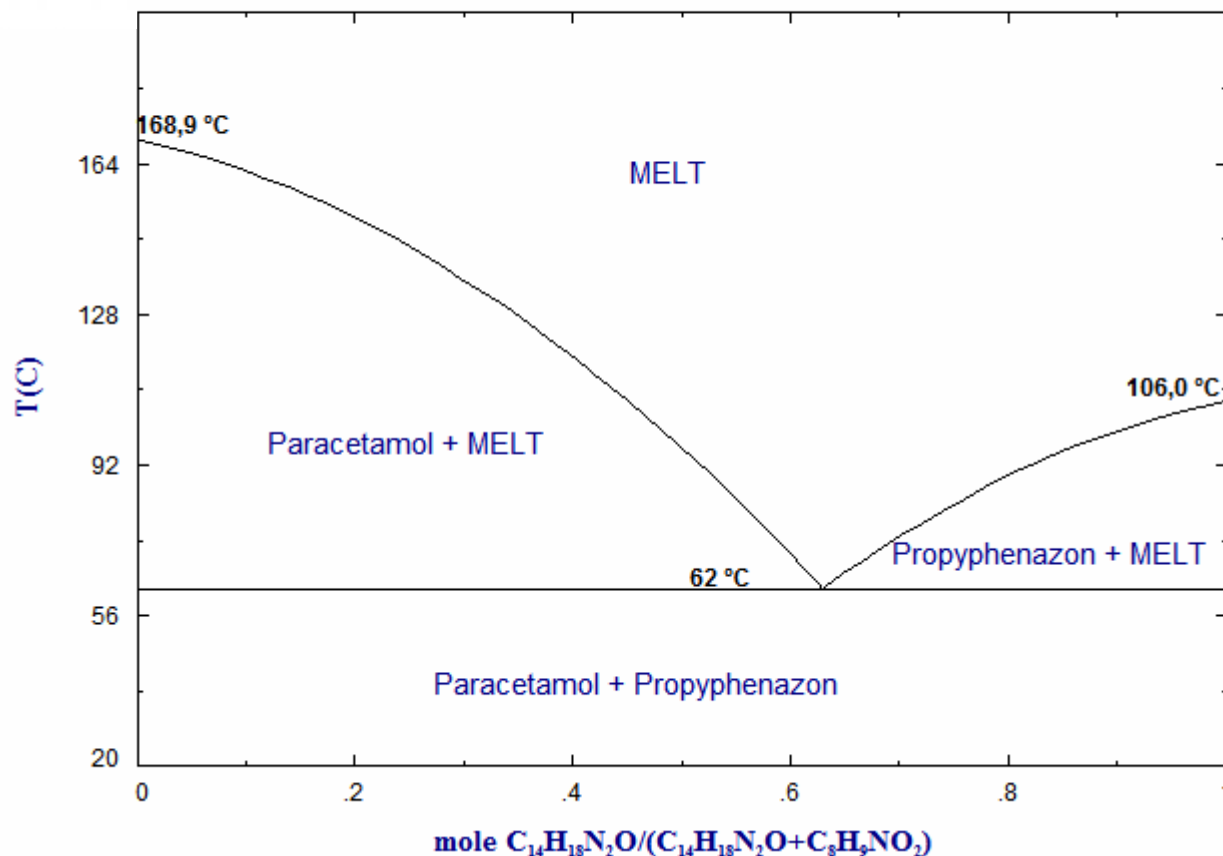
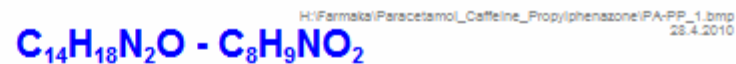
H:\Farmaki\Paracetamol_Caffeine_Propylphenazone\CA-PA.bmp
28.4.2010





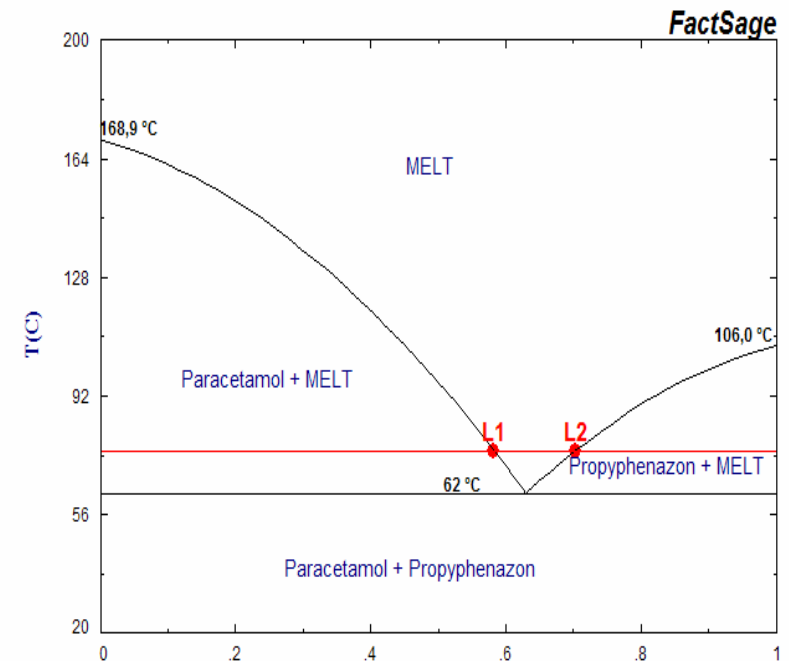
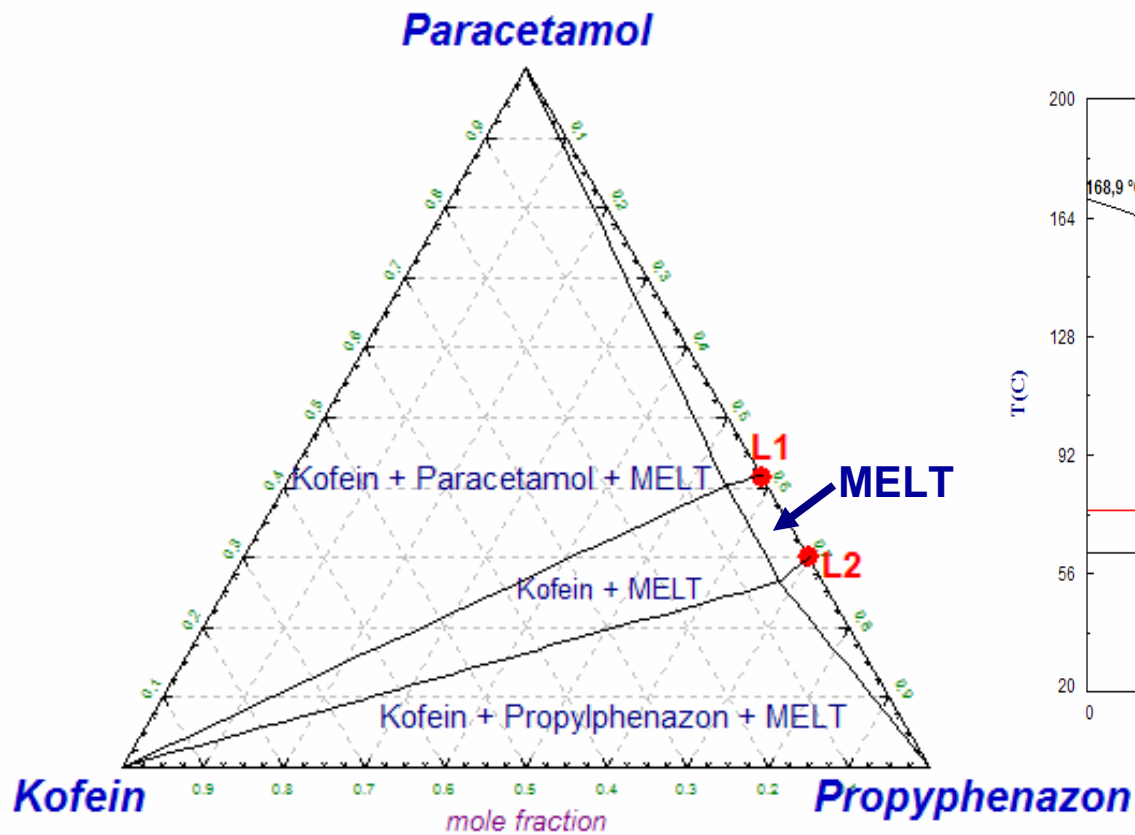
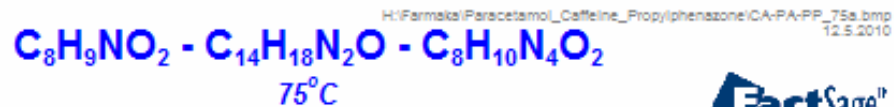
Účinné látky

Propyphenazon (PP), Paracetamol (PA), Kofein (CA)



Účinné látky

Propyphenazon (PP), Paracetamol (PA), Kofein (CA)



$T_{eut} = 61^\circ C$

Výroba léčiv (směsné krystaly)

Směsné molekulární krystaly

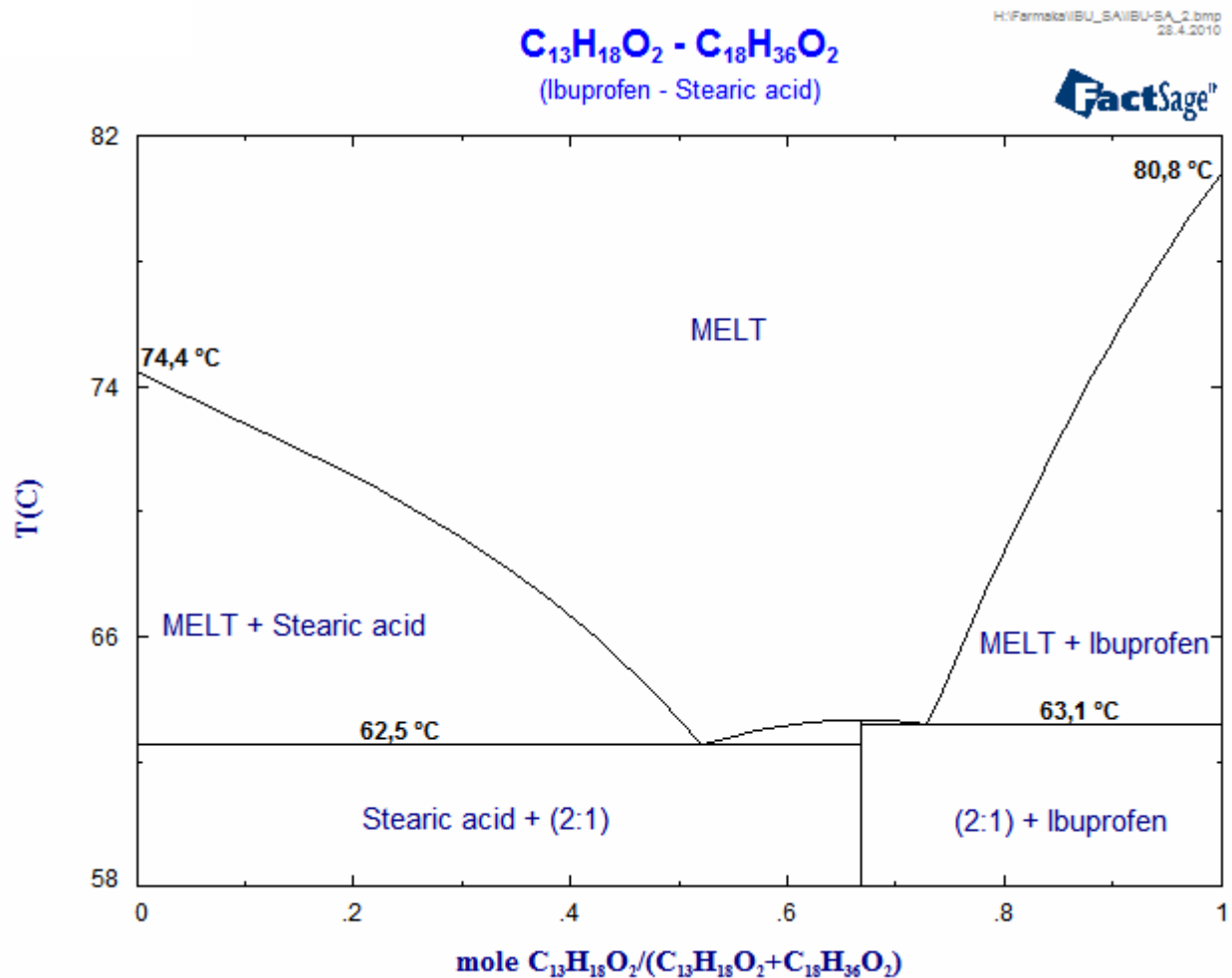
Wiktionary: „A crystal, often a large-molecule crystal, having two or more distinct molecular components within the crystal lattice“

Význam ve farmacii

API + „co-former“ → jiné fyzikální vlastnosti, jiná biodostupnost, jiný klinický efekt.



Účinná látka Ibuprofen (IBU)
Pomocná látka Kyselina stearová (SA)



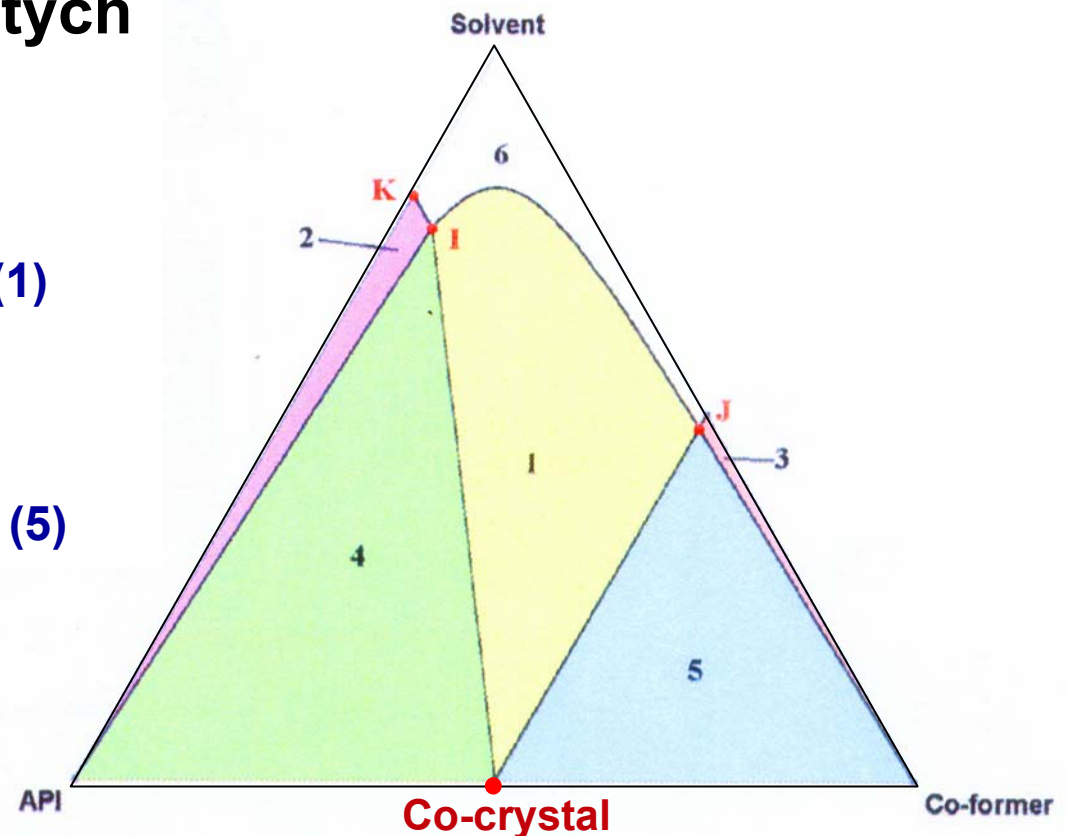
Výroba léčiv (směsné krystaly)

Směsné molekulární krystaly

Příprava krystalizací z rozpouštědla

Různá rozpustnost čistých složek určuje oblasti krystalizace:

- Čistého směsného krystalu (1)
- API (2)
- Co-former (3)
- API + směsný krystal (4)
- Co-former + směsný krystal (5)

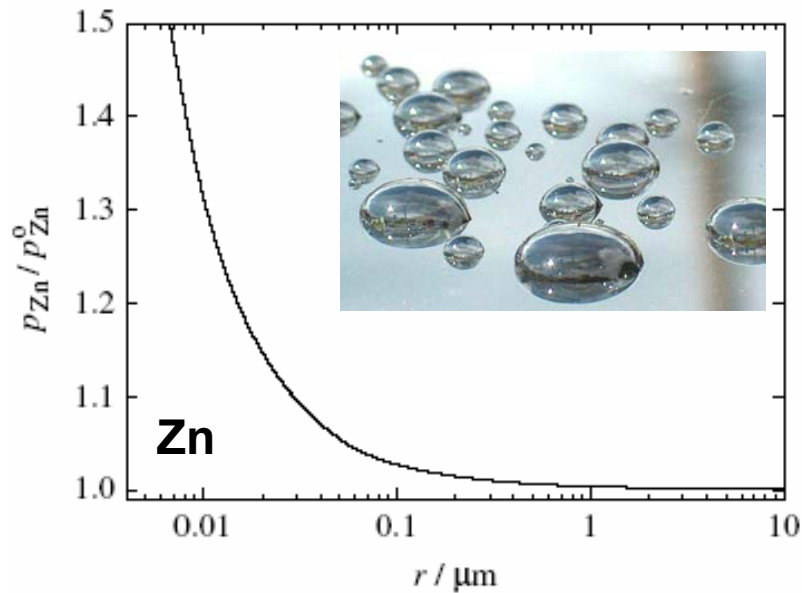


O čem to bude ?

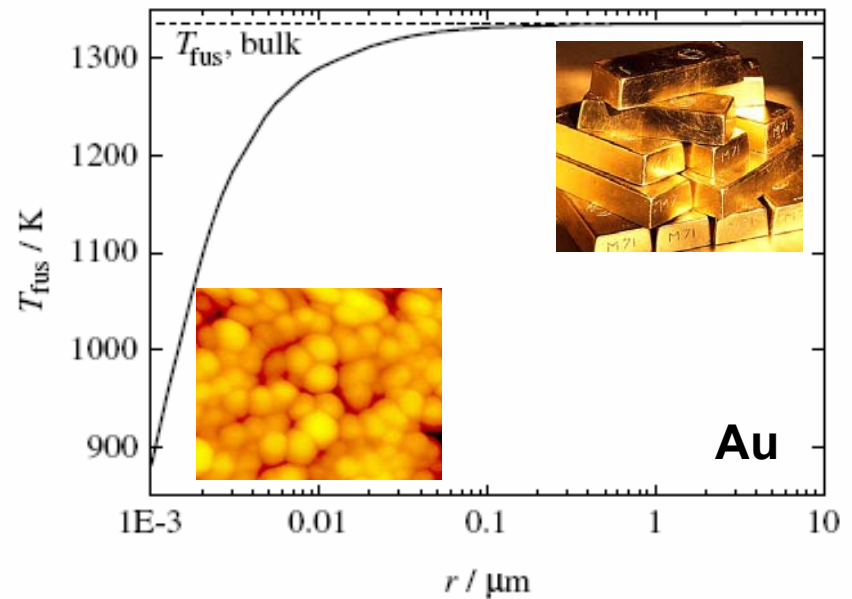
- ☑ Co jsou FD a k čemu slouží
- ☑ Trocha historie
- ☑ Jak na to
- ☑ Několik příkladů
- ☐ **Nová proměnná: „nanorozměr“**

Vliv velikosti částic

Rovnováha (l)-(g)



Rovnováha (s)-(l)



$$\ln \frac{p^g}{p_\infty^{\text{sat}}} = \frac{V_{m,l}}{RT} \frac{2\gamma_{lg}}{r_l}$$

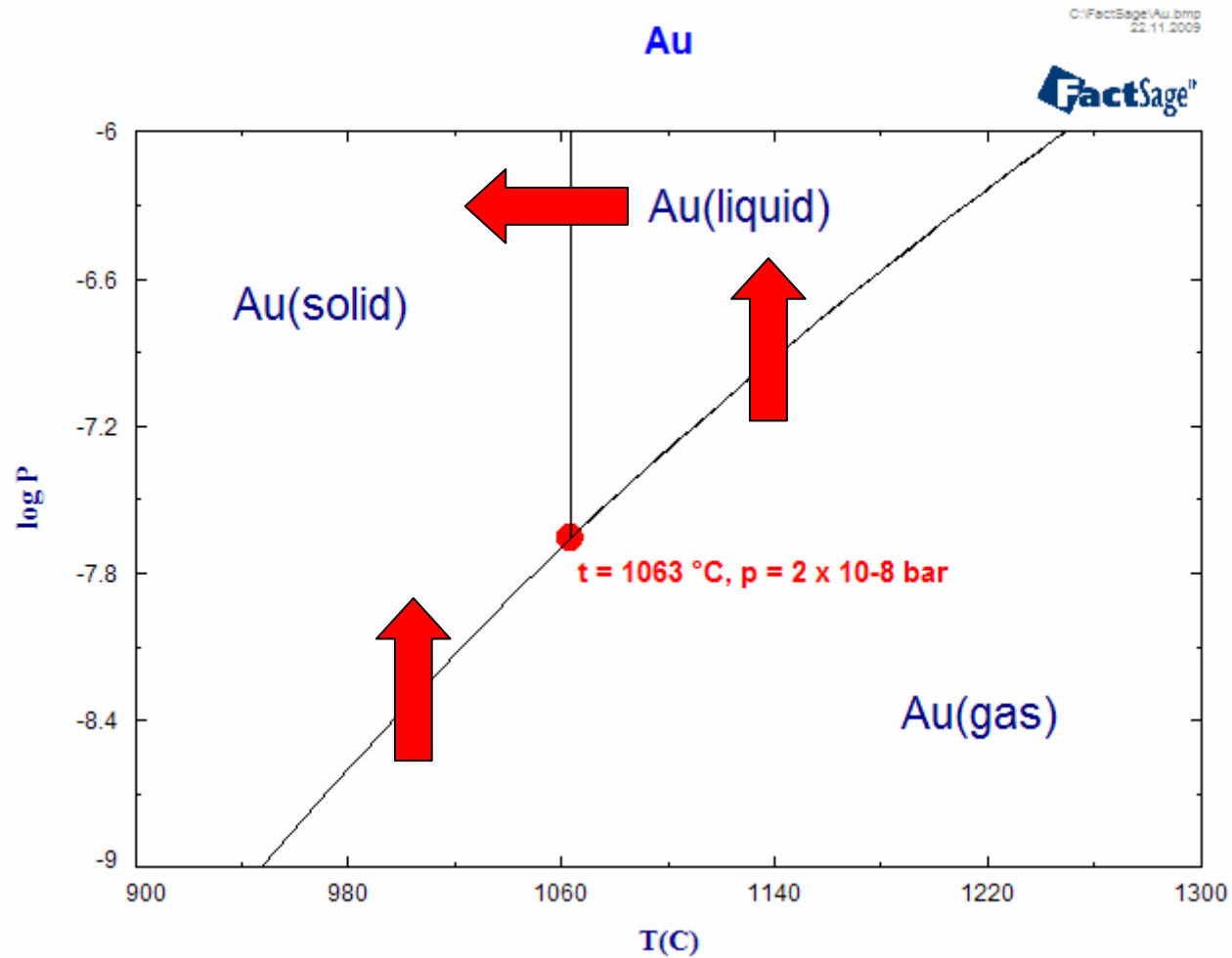
$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{M}{\Delta H_m^F \rho_s} \frac{2\gamma_{sl}}{r_s}$$

Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects.

Svein Stølen and Tor Grande

Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49230-2

p - T diagram



O čem to bude ?

- Co jsou FD a k čemu slouží
- Trocha historie
- Jak na to
- Několik příkladů
- Nová proměnná „*nanorozměr*“
- Co říci závěrem?