



*Запорожский государственный медицинский
университет*

Кафедра физической и коллоидной химии

Термодинамика фазовых равновесий

Термодинамическая теория фазовых равновесий, основанная на экспериментальных данных, позволяет оптимизировать условия получения различных веществ, в том числе лекарственных средств, путем испарения, кристаллизации, экстракции и других фазовых переходов.

Построение фазовых диаграмм используется в фармацевтическом анализе для идентификации и определения степени чистоты лекарственных веществ.

Данные термического анализа применяют для оптимизации синтеза биологически активных и лекарственных веществ, для подбора основ суппозиториев, при решении вопроса о совместимости лекарственных препаратов в лекарственных формах, часто встречающейся в фармацевтической практике (порошковые композиции, мази, шарики и пр.)

Экстракция широко используется в лабораторной и заводской практике для выделения и очистки эфирных масел, алкалоидов, антибиотиков и других лекарственных веществ.

Общий случай фазовых равновесий любых систем описывается правилом фаз Гиббса. Это один из наиболее общих законов физической химии, позволивший исследовать и классифицировать обширный комплекс гетерогенных равновесий. В исследовании гетерогенных равновесий правило фаз играет такую же роль, как закон действия масс Гульдберга и Вааге при исследовании равновесий в гомогенных системах.

Основными понятиями правила фаз являются: фаза,
компонент и степень свободы.

Основные понятия и определения

Фаза – это совокупность одинаковых по химическому составу, химическим и физическим свойствам частей системы, отделенных от других частей границей раздела.

Фазы по агрегатному состоянию

Твердые

Жидкие

Газообразные

Фазы, находящиеся в твердом или жидком состоянии называются конденсированными, а физико-химические системы, состоящие из твердых и жидких фаз, - конденсированными системами.

Примером трехфазной физико-химической системы является вода, находящаяся в трех агрегатных состояниях при определенной температуре и давлении.

Другим примером может служить гетерогенная система, в которой при определенных значениях параметров и равновесии находятся четыре фазы: пар, насыщенный раствор соли в воде, лед и нерастворимые кристаллы соли.

*Системы, содержащие одну фазу, называются гомогенными,
две и более - гетерогенными.*

Примеры различных систем

Система	Фазы	Составные части	Компоненты
$\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$1_{\text{тв}} + 1_{\text{ж}} + 1_{\text{г}} = 3$	1	1
Р (белый) + Р (красный)	2 тв.	1	1
Раствор($\text{NaCl} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) + $\text{NaCl}_{\text{тв}}$	$1_{\text{ж}} + 1_{\text{тв}} = 2$	5	4
Раствор ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	1ж	2	2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	2ж	2	2

Компонент – это составная часть системы, включающая одно простое или сложное вещество.

Наименьшее число компонентов системы, достаточное для образования всех ее фаз, будем называть **числом независимых компонентов**.

Частицы, из которых построена система, - составляющие; их число **n**. Если их концентрации связаны **m**-уравнениями, то **k = n – m** – независимые составляющие, или просто компоненты.



$$n = 3; \quad m = 1 \quad \text{и} \quad k = n - m = 3 - 1 = 2$$

В общем случае число независимых компонентов равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих их.

Так в системе, в которой происходит реакция



общее число компонентов **3**, а число независимых компонентов **3 - 1 = 2**.

Степень свободы – это число термодинамических параметров (t, p, c), определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять в известных пределах без изменения числа фаз системы. Обозначается число степени свободы буквой $\underline{C}$.

Число степеней свободы – число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять независимо друг от друга, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

- Обычно независимые параметры состояния системы – это температура, давление, концентрация (парциальные давления, активности...). Однако, если система находится «в поле действия» каких – либо сил (поверхностное натяжение, электрическое, магнитное поле), которые оказывают существенное воздействие, то они становятся параметром состояния системы.

Условия равновесия

Условия фазового равновесия

$T^{(1)} = T^{(2)}$ – тепловое равновесие

$p^{(1)} = p^{(2)}$ – механическое равновесие

$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, i = 1, \dots, n$ – химическое равновесие

при любом числе фаз количество таких уравнений будет $(\Phi-1)$, число уравнений, объединяющих определенные переменные системы, равно $K(\Phi-1)$.

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

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\Phi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\Phi$$

$$\mu_3^I = \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^\Phi$$

$$\mu_c^I = \mu_c^{II} = \mu_c^{III} = \dots = \mu_c^\Phi$$

Правило фаз Гиббса

Уравнение правила фаз устанавливает связь между числом степеней свободы, числом компонентов и числом фаз в данной равновесной системе.

Правило может быть сформулировано так:

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

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

n — число внешних факторов, влияющих на равновесие в системе.

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз системы.

Системы принято классифицировать

По числу фаз:

↓
однофазные

↓
двухфазные

По числу компонентов:

↓
однокомпонентные

↓
двухкомпонентные

По числу степени свободы:

↓ ↓ ↓
 *$C=0$ инвариантные $C=1$ моновариантные $C=2$ дивариантные
и т.д.*

Однокомпонентные системы

В однокомпонентных системах могут быть одна, две или три устойчиво существующих фазы: твердая, жидкая, газообразная. Наибольший практический интерес представляют **двухфазные равновесные системы**.

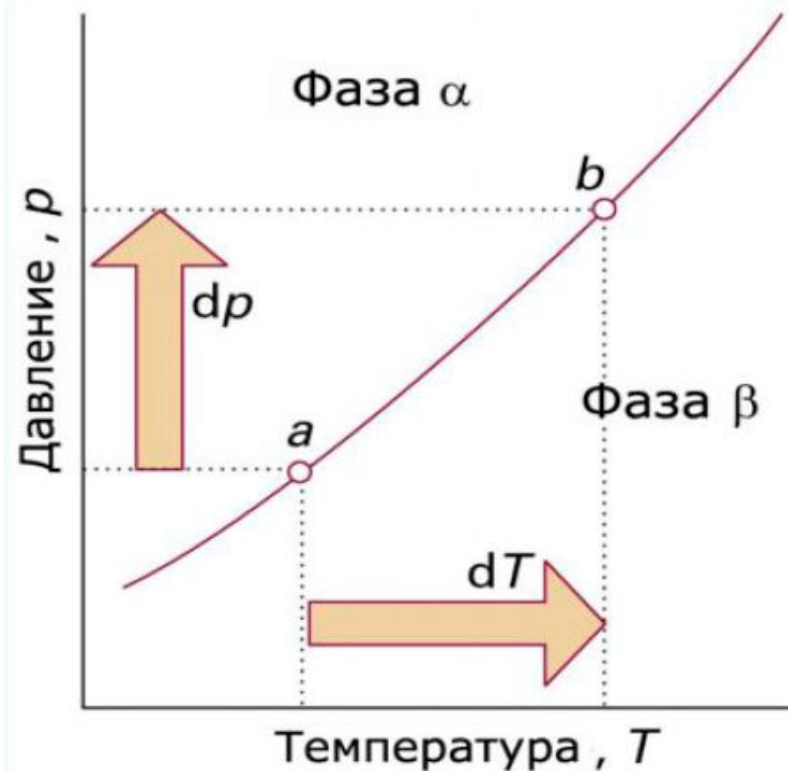
Зависимость давления равновесного фазового перехода 1-го рода от температуры

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

$$\mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp)$$

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}}$$



Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

- 1) Переходы в газообразное состояние
- 2) Объемом конденсированной фазы пренебрегаем
- 3) Газ — идеальный

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$
$$\Delta V = V_{\text{г}} - V_{\text{ж}} = V_{\text{г}} = \frac{RT}{p}$$
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Если $\Delta H = \text{const}$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

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

Расчет теплоты испарения и возгонки по уравнению Клапейрона – Клаузиуса

Для процессов испарения и возгонки изменение объема в процессе испарения (возгонки) ΔV можно считать практически равным объему пара и заменить $\Delta V \approx V_n$.

Для 1 моль вещества $V = RT/p$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп(возг)}}{RT^2}$$

уравнение Клапейрона – Клаузиуса для процессов испарения и возгонки

$\Delta H_{исп(возг)}$ — теплота испарения (возгонки) вещества.

Расчет теплоты испарения и возгонки по уравнению Клапейрона – Клаузиуса

Аналитический способ:

После интегрирования уравнения в пределах от p_1 до p_2 и от T_1 до T_2

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

Выражение для расчета теплоты испарения (возгонки):

$$\Delta H_{исп(возг)} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}$$

Расчет теплоты испарения и возгонки по

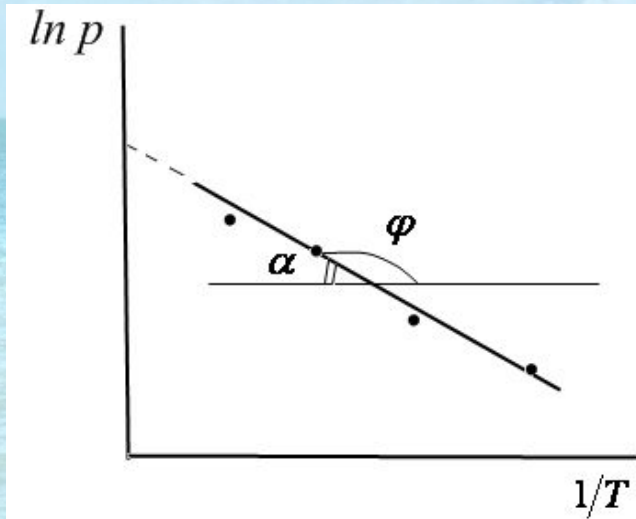
уравнению Клапейрона – Клаузиуса

Графический способ

После интегрирования уравнения в неопределенных пределах:

$$\ln p = \ln B - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T}$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования, R - универсальная газовая постоянная.



$$-\frac{\Delta H}{R} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha$$

$$\Delta H = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

Рис. - Линейная зависимость $\ln p$ от обратной температуры

Пример: Определите давление, при котором вода закипит при 98°C.

Решение:

Кипение воды представляет собой фазовый переход:

жидкость → газ.

Из справочных данных известно, что при 100°C давление насыщенного водяного пара равно 760 мм рт.ст, а удельная теплота испарения составляет 40644 Дж/г.

$$\ln p_1 = \ln p_2 - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \ln 760 - \frac{40644(373 - 371)}{8,314 \cdot 373 \cdot 371} = 6,562$$

$$p_1 = \exp 6,562 = 707,7 \text{ мм рт.ст.}$$

При 98 °С вода закипит при давлении, равном 707,7 мм рт.ст.

Давление пара бензола при 20°C и 30°C соответственно равно $100 \cdot 10^2$ Па и $157 \cdot 10^2$ Па. Рассчитайте молярную теплоту испарения.

Решение:

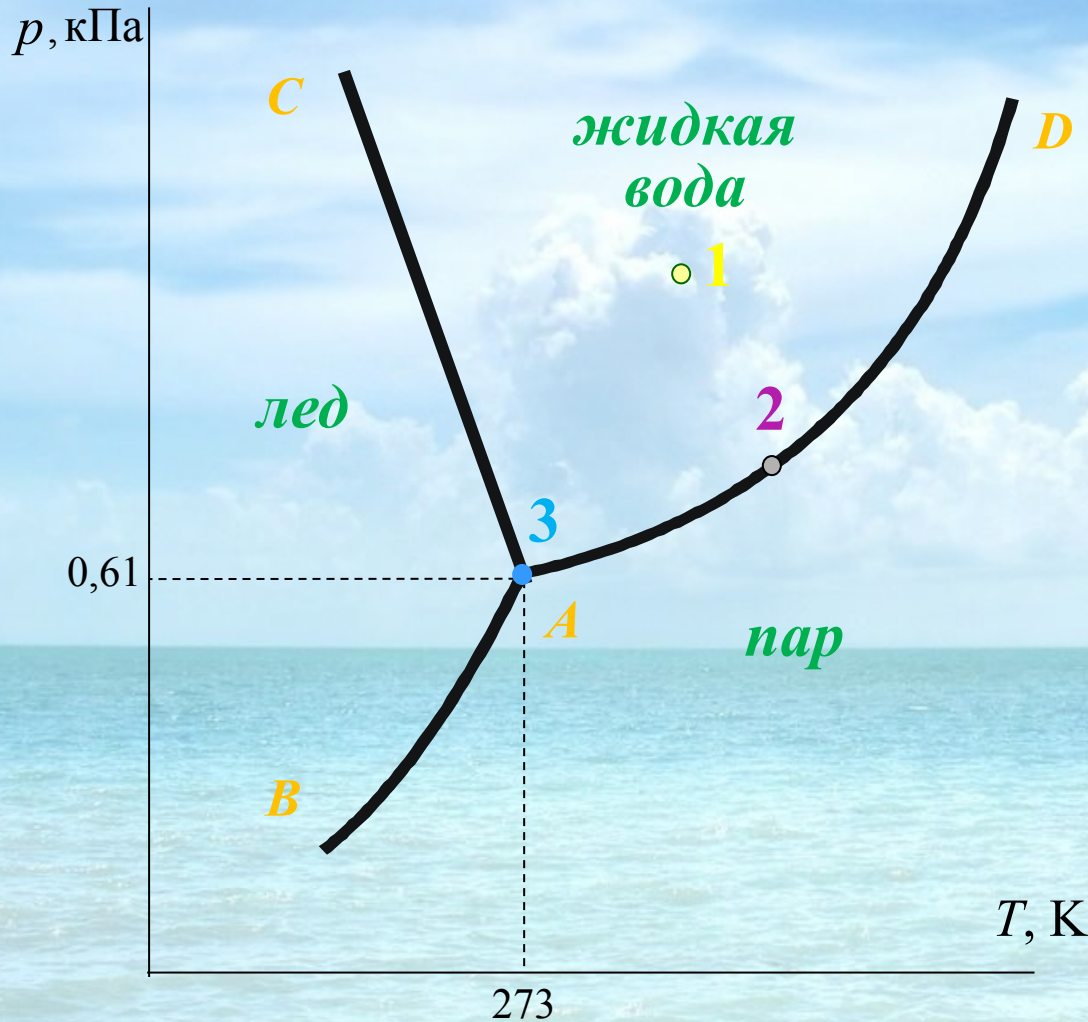
$$\Delta H_{исп} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 303 \ln \frac{157 \cdot 10^2}{100 \cdot 10^2}}{303 - 293} =$$
$$= 33294 \text{ Дж / моль} = 33,3 \text{ кДж / моль}$$

Молярная теплота испарения бензола равна 33,3 кДж/моль

Диаграмма состояния воды при небольших давлениях



Диаграмма состояния воды ($k=1$)



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

$$K = 1$$

$$n = 2$$

$$\Phi_1 = 1, \Phi_2 = 2, \Phi_3 = 3$$

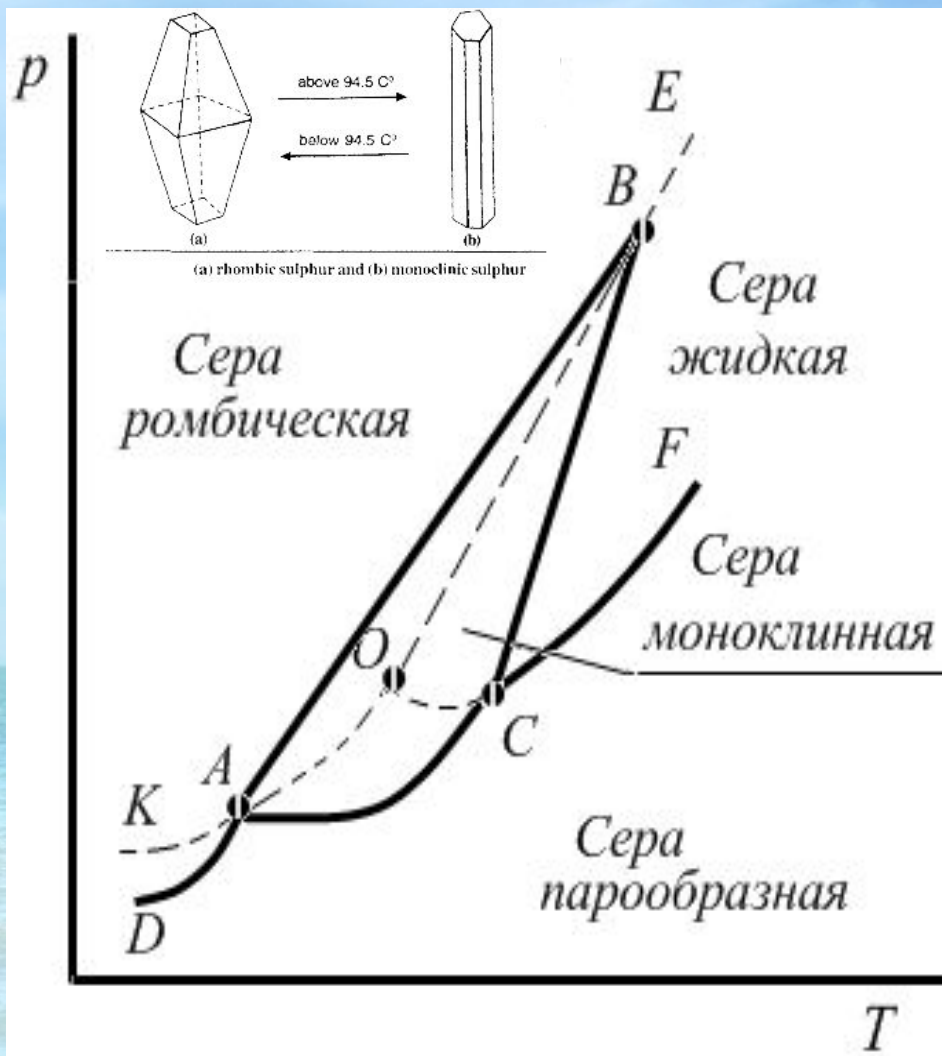
$$C_1 = 1 - 1 + 2 = 2$$

$$C_2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

$$C_3 = 1 - 3 + 2 = 0$$

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

Диаграмма состояния серы



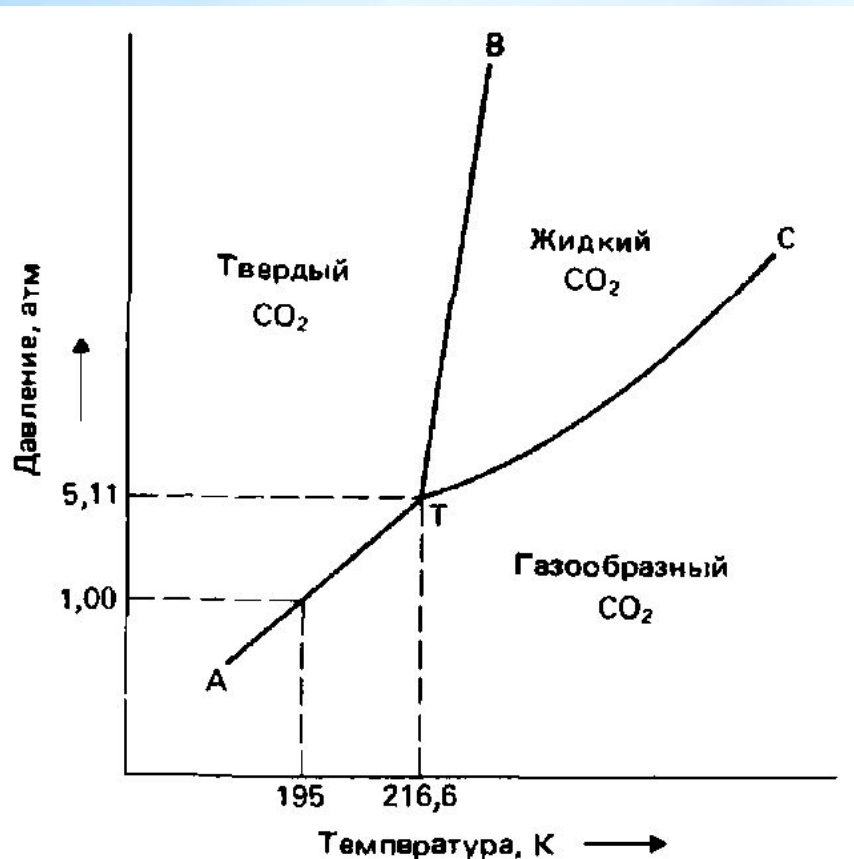
Кривая **AB** показывает, как изменяется температура превращения ромбической серы в моноклинную с изменением давления.

Кривая **CB** характеризует изменение температуры плавления моноклинной серы с изменением давления

Кривые **AD** , **AC** и **CE** характеризуют равновесия: переход ромбической серы в парообразную, моноклинной серы в парообразную и жидкой серы в парообразную.

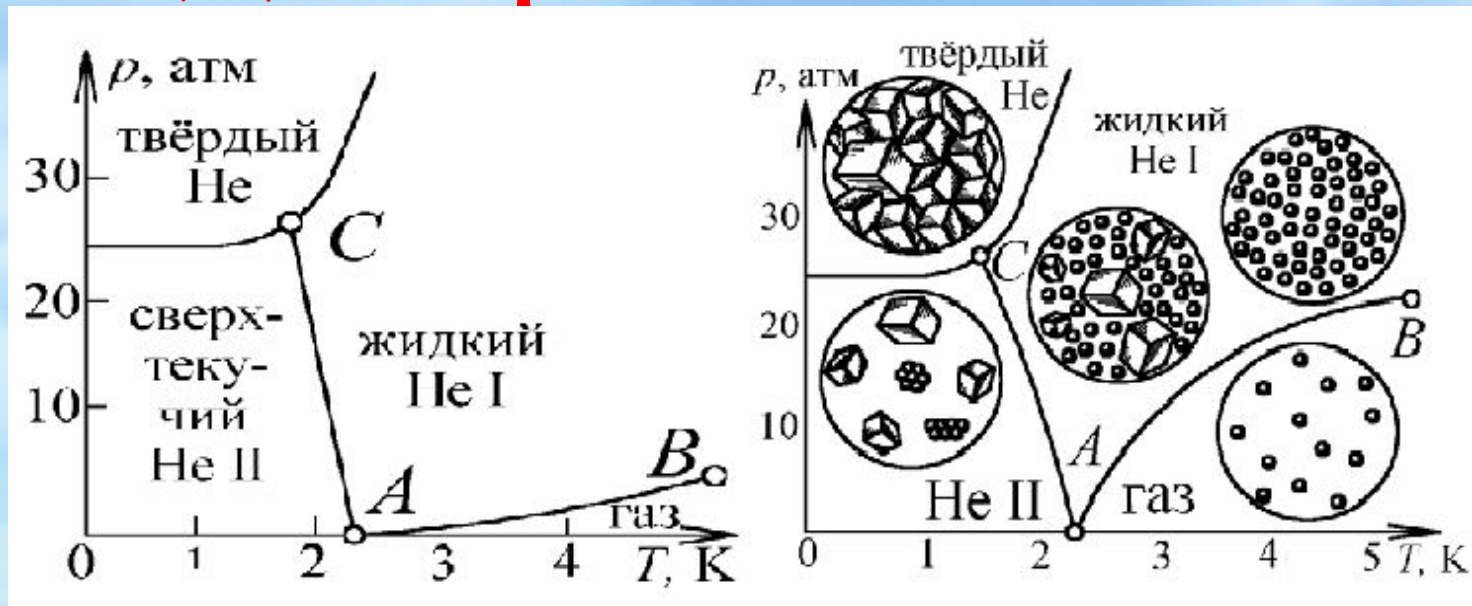
ABC - устойчивая область серы.

Диаграмма диоксида углерода



- CO₂ в жидком состоянии может быть получен только при высоких давлениях.
- При атмосферном давлении твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.
- Этот процесс протекает достаточно медленно, что позволяет использовать двуокись углерода в качестве хладагента (сухого льда)

Диаграмма гелия



- При температуре ниже $T = 2,172\text{K}$ жидкий гелий испытывает фазовый переход, переходя из «нормального» состояния (гелий-I) в новое состояние гелия-II
- Гелий-II обладает сверхтекучестью (т.е. способностью течь вообще без трения)

Н.С.Курнаков и физ.-хим. анализ

Бертоллиды

Физико-химический анализ



Клод Луи Бертолле
(1748 - 1822)



Николай Семенович Курнаков
(1860-1941)

Дальтонида



Жозеф-Луи Пруст
(1754 - 1826)



Джон Дальтон
(1766-1844)

Закон кратных соотношений.

непрерывный состав

смеси, а не индивиды

Закон постоянства состава: состав не зависит от способа получения

1801 - 1808 г.г.

Направление химических реакций определяется массой, свойствами реагентов и условиями реакции. Состав продуктов должен изменяться непрерывно, т. е. быть переменным.

Понятие о физико-химическом анализе. Термический анализ

Учение о зависимости свойств многокомпонентных систем (давление пара, температура плавления, структура, твердость, электрическая проводимость и др.) от состава получило название физико-химического анализа. Начало и основное развитие это учение получило в работах **Курнакова и его школы**, хотя отдельные случаи применения физических методов для определения природы веществ известны давно. Так сам Курнаков приводил пример применения такого метода исследования за 240 лет до нашей эры. Царь Гиерон поручил Архимеду определить из чистого ли золота сделана царская корона. Для решения этой задачи Архимед применил определение удельного веса по вытеснению объема воды он измерил удельный вес золота и материала, из которого сделана корона и установил, что она сделана не из чистого золота, из сплава.

Физико-химический метод анализа основан на построении диаграмм «состав-свойство». Курнаковым сформулированы принципы построения таких диаграмм: **принцип соответствия и принцип непрерывности.**

Принцип соответствия Согласно принципу соответствия, на диаграмме состояния системы каждой фазе соответствует часть плоскости – поле фазы. Линии пересечения плоскостей отвечают равновесию между двумя фазами. Всякая точка на диаграмме состояния (т. н. фигуративная точка) отвечает некоторому состоянию системы с определенными значениями параметров состояния.

Принцип непрерывности. Согласно этому принципу при непрерывном изменении параметров свойства отдельных фаз изменяются непрерывно. Так, например, при изменении концентрации раствора непрерывно изменяется температура кристаллизации.

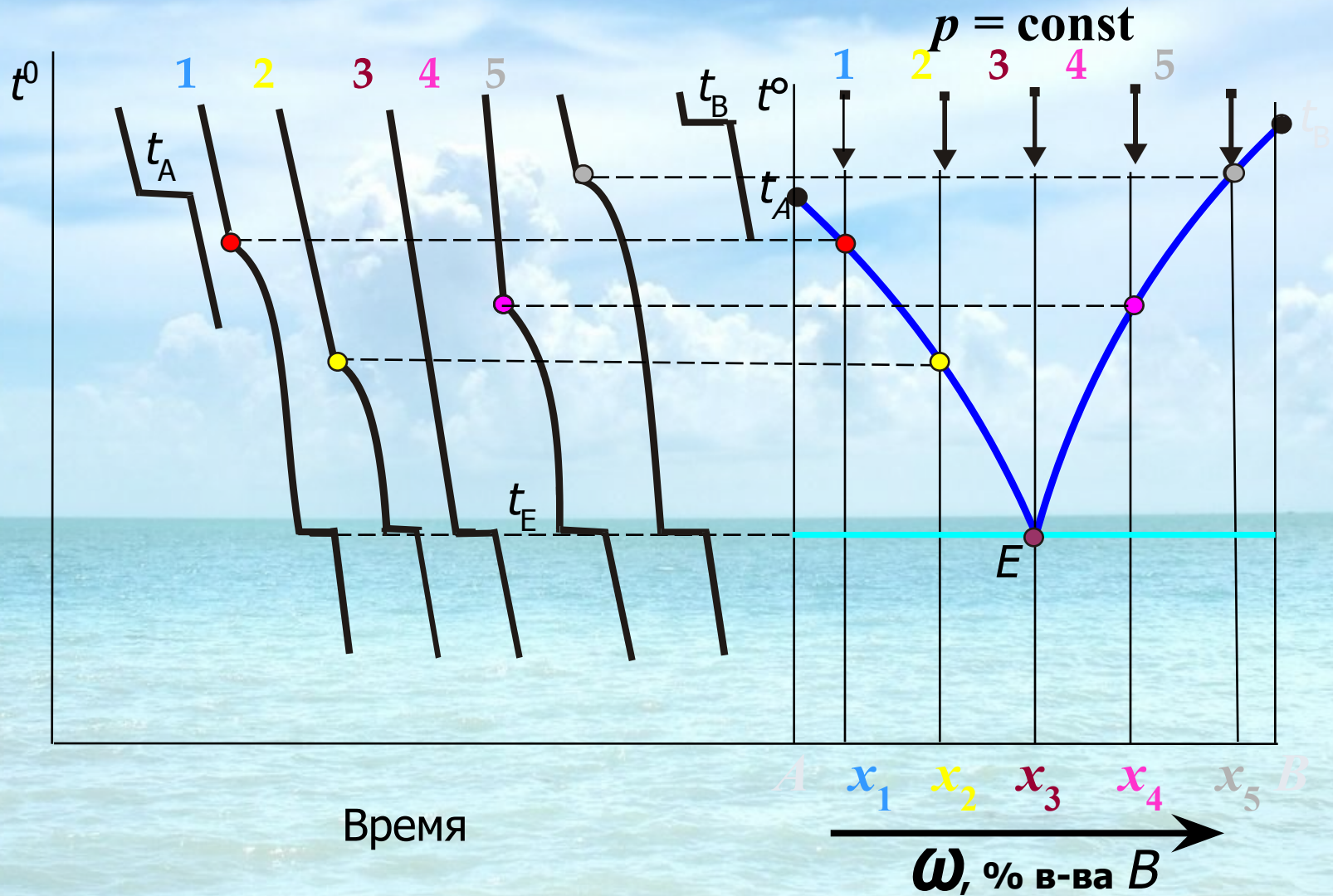
Важнейшим методом физико-химического анализа является термический метод. Существует две разновидности термического анализа:

Визуальный метод и метод построение кривых время-температура.

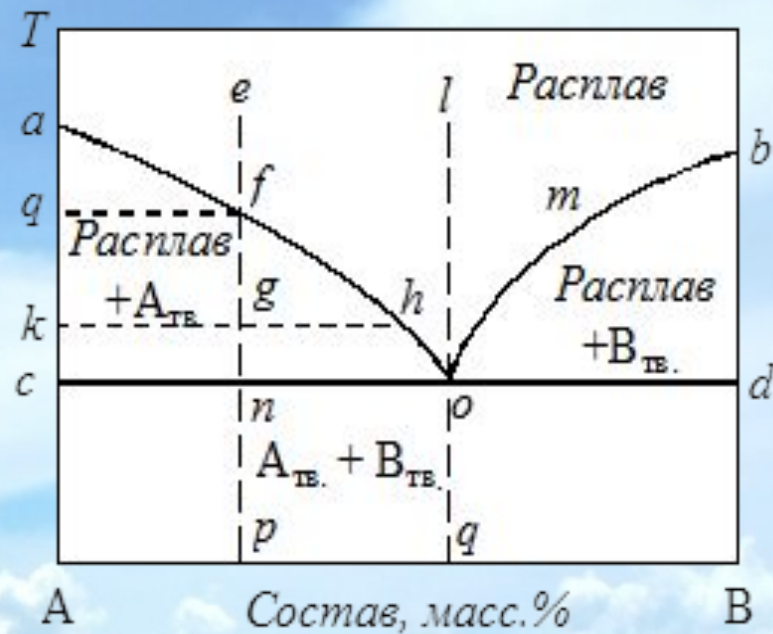
Визуальный метод применяю если система состоит из прозрачных компонентов и температура не слишком низкая и не слишком высокая. Сущность состоит в том, что производится медленное охлаждение раствора известной концентрации и отмечается температура при которой выпадают первые кристаллы.

Метод кривых, заключается в определении температур фазовых переходов на основании построения кривых нагревания или охлаждения веществ. Т.е. построение зависимостей температура-время. Если в исследуемой системе при непрерывном нагревании или охлаждении **не происходит фазовых превращений**, сопровождающихся поглощением или выделением тепла, то **температура** изменяется **непрерывно**. Если же в системе при достижении определенной температуры **происходит фазовый переход**, то на кривой температура-время появляются **излом или горизонтальный участок по положению**, которого можно установить температуру фазового перехода.

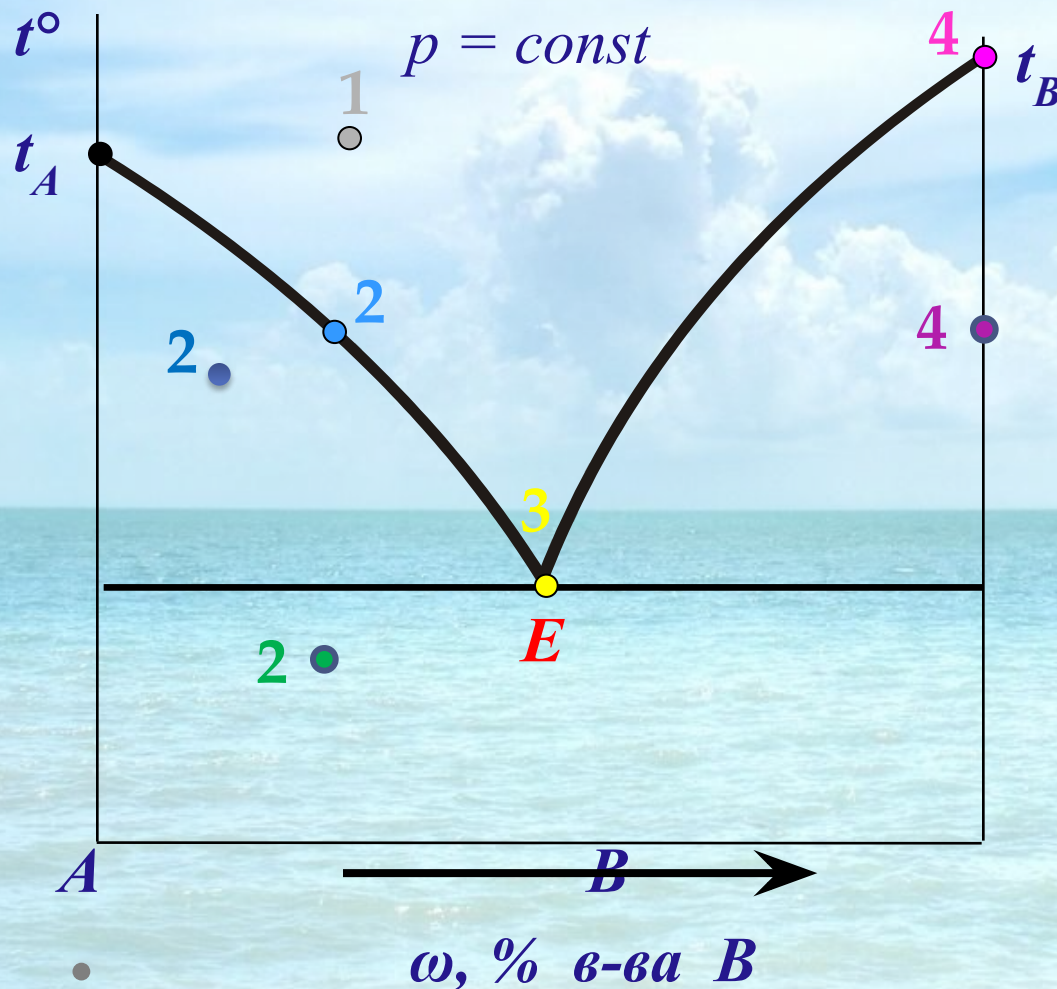
Построение диаграммы плавкости с простой эвтектикой по кривым охлаждения



Рассмотрим общий вид диаграммы двухкомпонентной системы. Линии *АО* и *ВО* называется линиями *ликвидуса*. *Выше* этих линий смесь находится в *жидком* состоянии, *ниже* этих линий начинается *выпадение кристаллов* вещества *ниже* линии *АО* выпадают *кристаллы вещества А*, *ниже* линии *ОВ* – *кристаллы вещества – В*. Выпадающие кристаллы продолжают находится в контакте с жидкой фазой состава (*А* и *В*), т.е. в плоскостях *АОС* и *ВОД* находятся две фазы: *твёрдая и жидкая*. Линия *СД*, называется линией *солидуса*. *Ниже* этой линии смесь находится только в *твёрдом состоянии* в виде кристаллов *А* и *В* (две фазы). Характерной точкой графика является *точка О – точка эвтектики*. В этой точке соприкасаются три фазы: две твёрдые *А* и *В* и одна жидкая (*А+В*). В точках *А* и *В* диаграммы происходит плавления чистых компонентов *А* и *В*.



Анализ диаграммы плавкости с простой эвтектикой



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

$$n = 1$$

$$\Phi_1 = 1, \Phi_2 = 2,$$

$$\Phi_3 = 3, \Phi_4 = 2$$

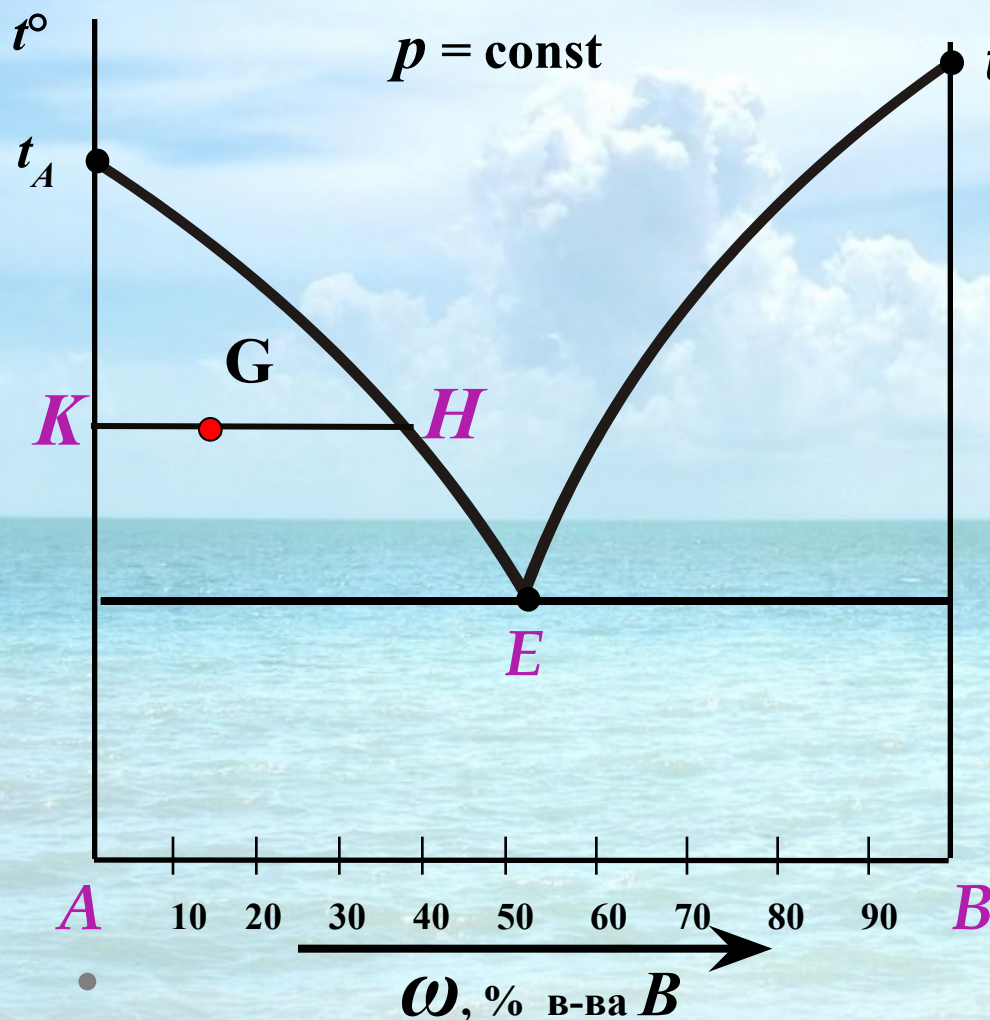
$$C_1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

$$C_2 = 2 - 2 + 1 = 1$$

$$C_3 = 2 - 3 + 1 = 0$$

$$C_4 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Правило рычага



$$|GK| \cdot m_p = |GH| \cdot m_{\text{кр}}$$

$$m_p = m_{\text{см}} - m_{\text{кр}}$$

$$m_{\text{см}} = 1 \text{ кг}$$

$$m_p = 1 - m_{\text{кр}}$$

$$|GK| \cdot (1 - m_{\text{кр}}) = |GH| \cdot m_{\text{кр}}$$

Вернемся к точке *g*. Согласно правилу рычага, фигуративная точка системы, например, точка *g*, делит проходящую через нее ноду (*kh*) на два отрезка, длины которых обратно пропорциональны массам фаз, из которых состоит равновесная система:

$$\frac{\text{масса кристаллов}}{\text{масса расплава}} = \frac{gh}{kh}$$

Рассмотренная диаграмм является простейшим случаем возможных диаграмм встречающихся на практике, в том числе и фармацевтической.

Химические соединения

Твердое химическое соединение постоянного состава – однофазная система, имеющая одну кристаллическую решетку, в которой частицы компонентов правильно чередуются и соотношение между компонентами в кристаллической решетке одно и то же.

Химические соединения



Устойчивые
(конгруэнтно плавящиеся)

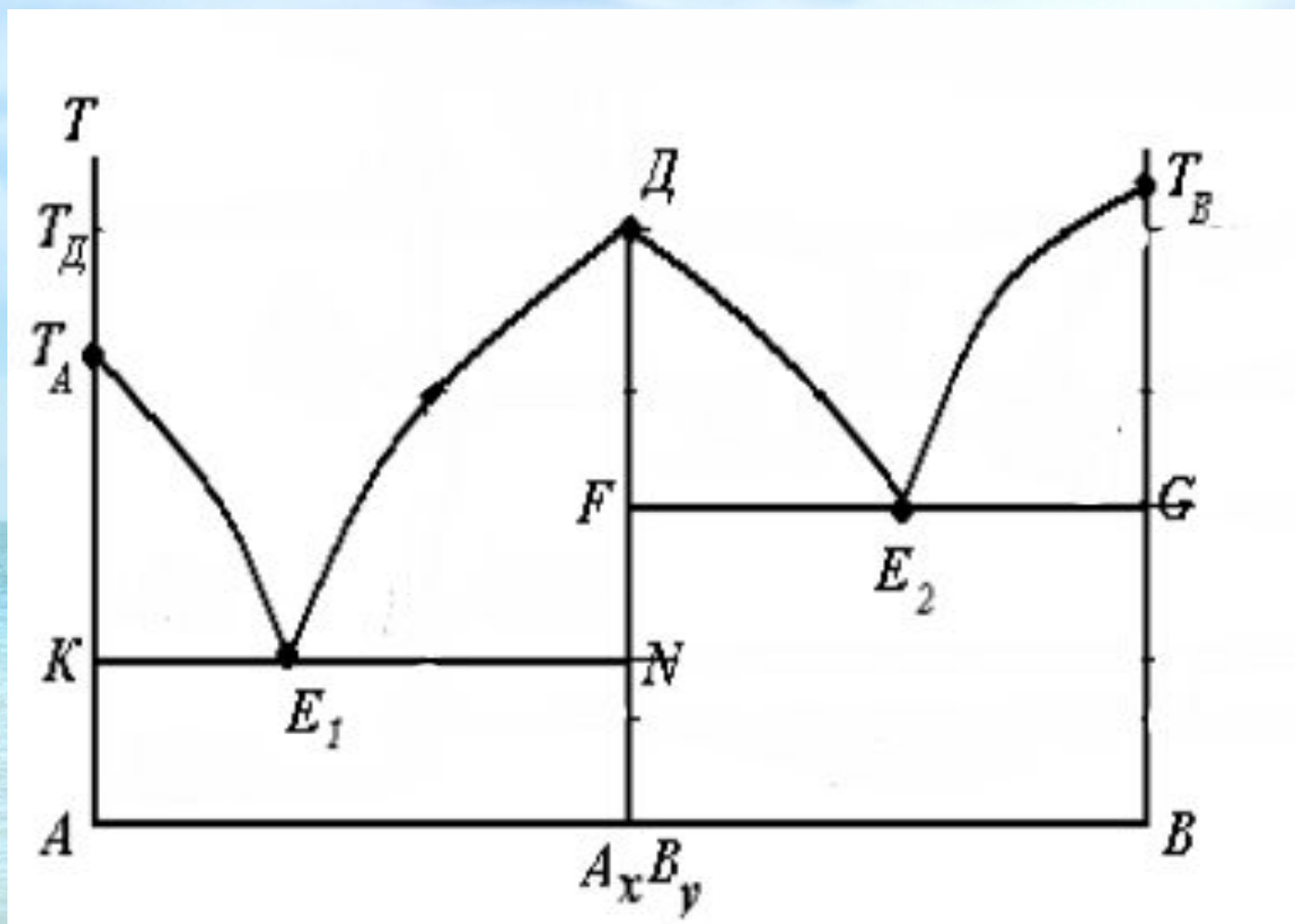
его можно нагреть без
разложения до плавления –



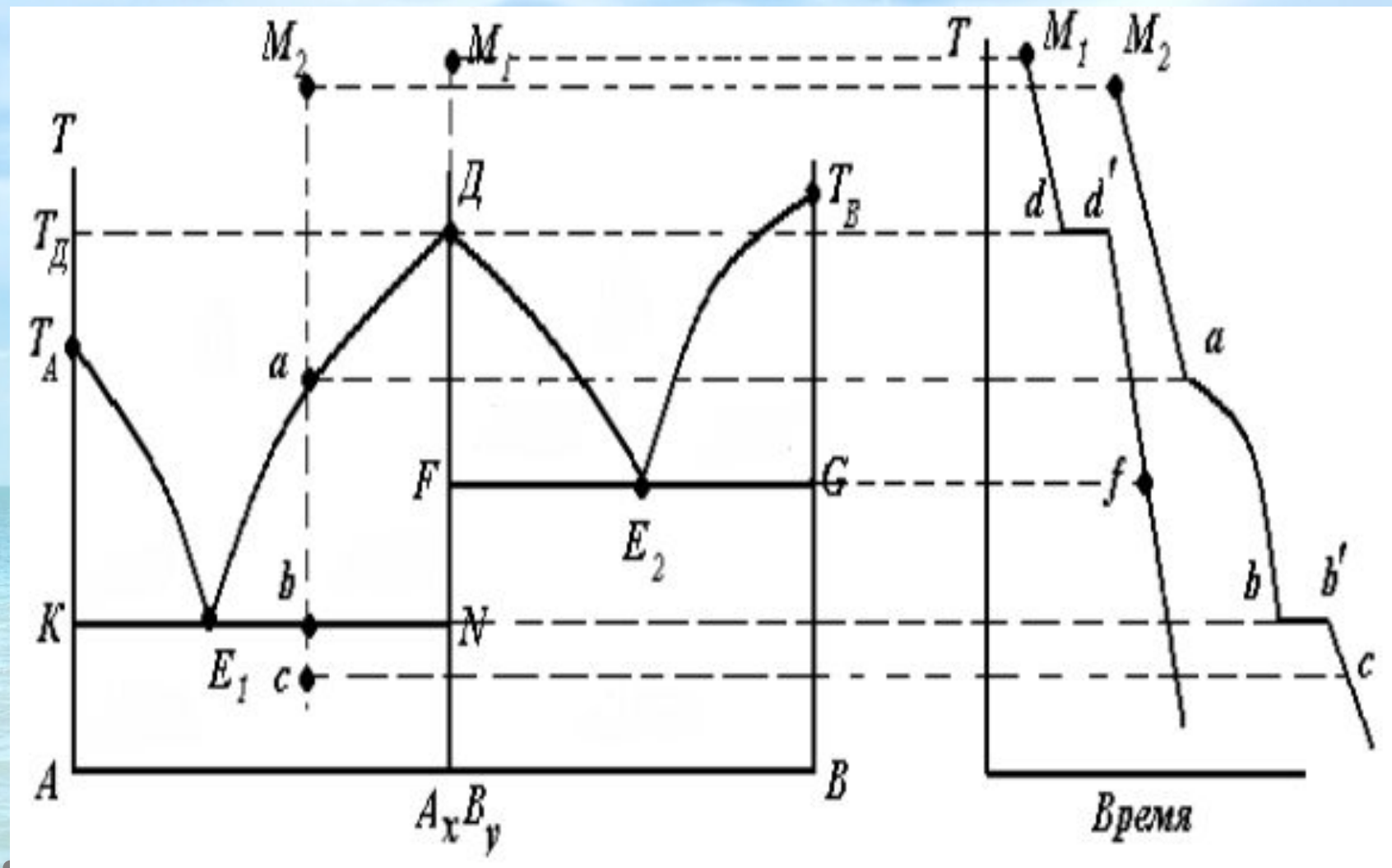
Неустойчивые
(инконгруэнтно плавящиеся)

если при нагревании оно
разлагается

*Фазовая диаграмма с устойчивым
(конгруэнтно плавящимся) химическим соединением*

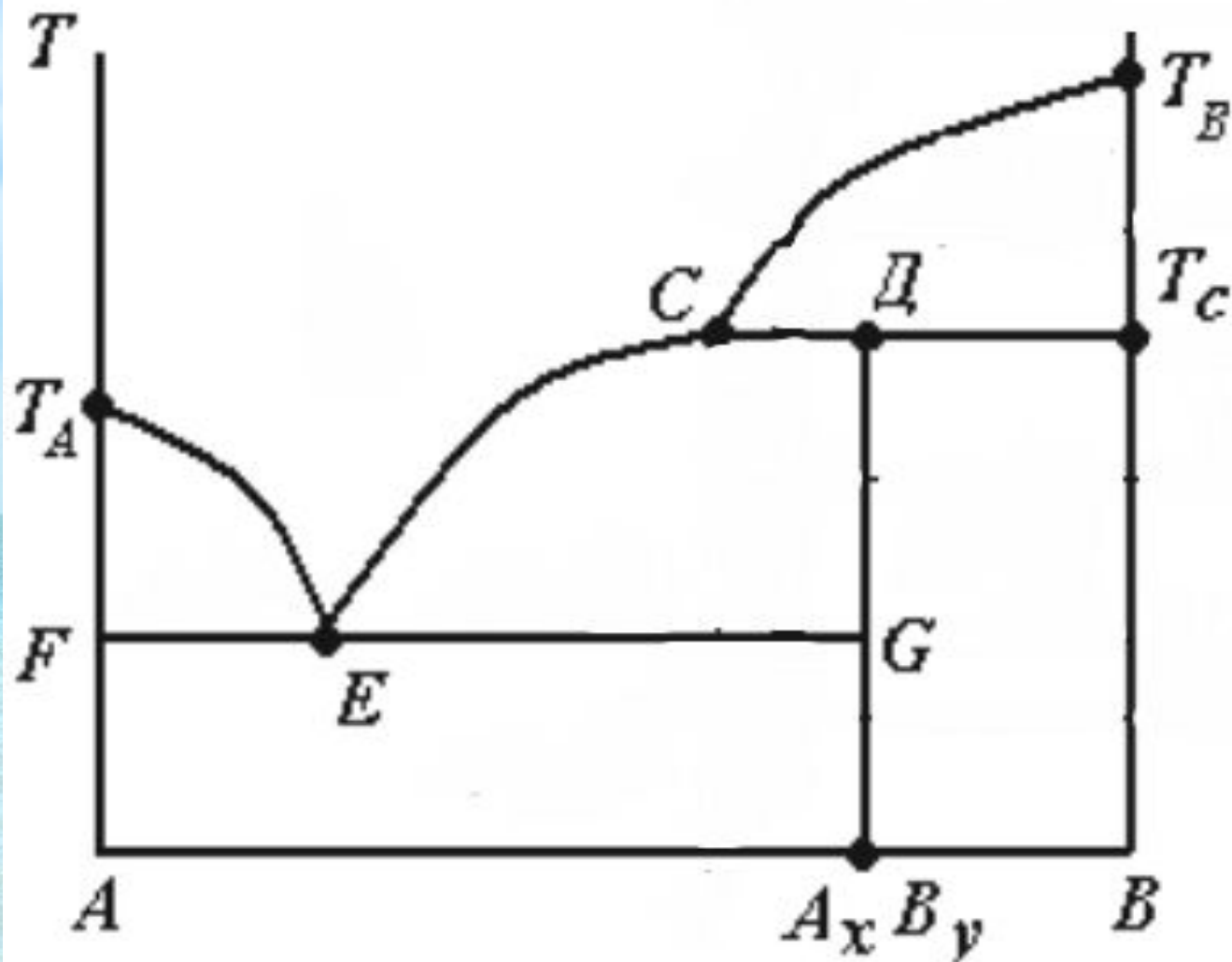


Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2

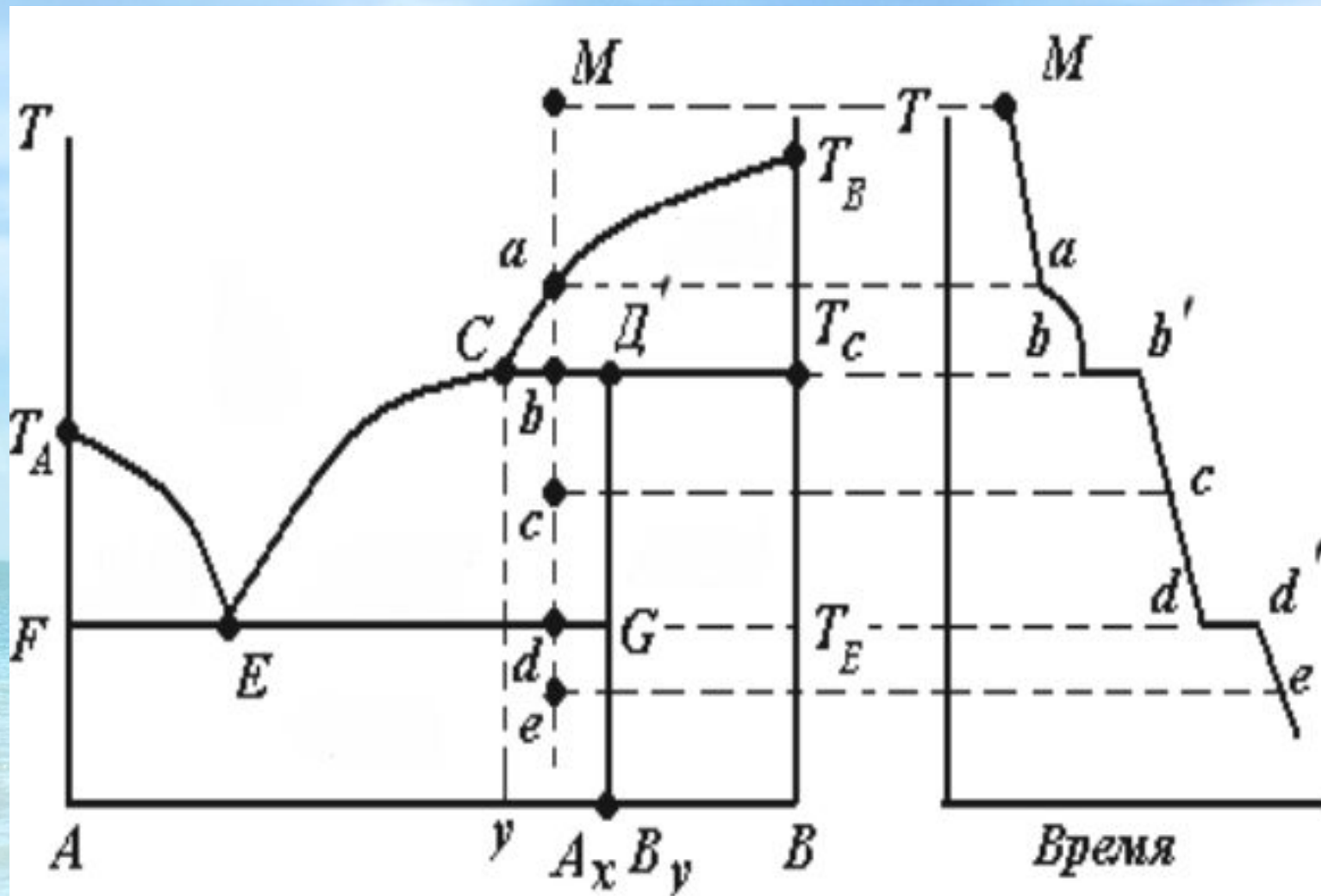


Фазовая диаграмма с (неустойчивым) инконгруэнтно

плавящимся химическим соединением



Процесс охлаждения расплава из точки M



Твердые растворы

Твердые растворы — гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.



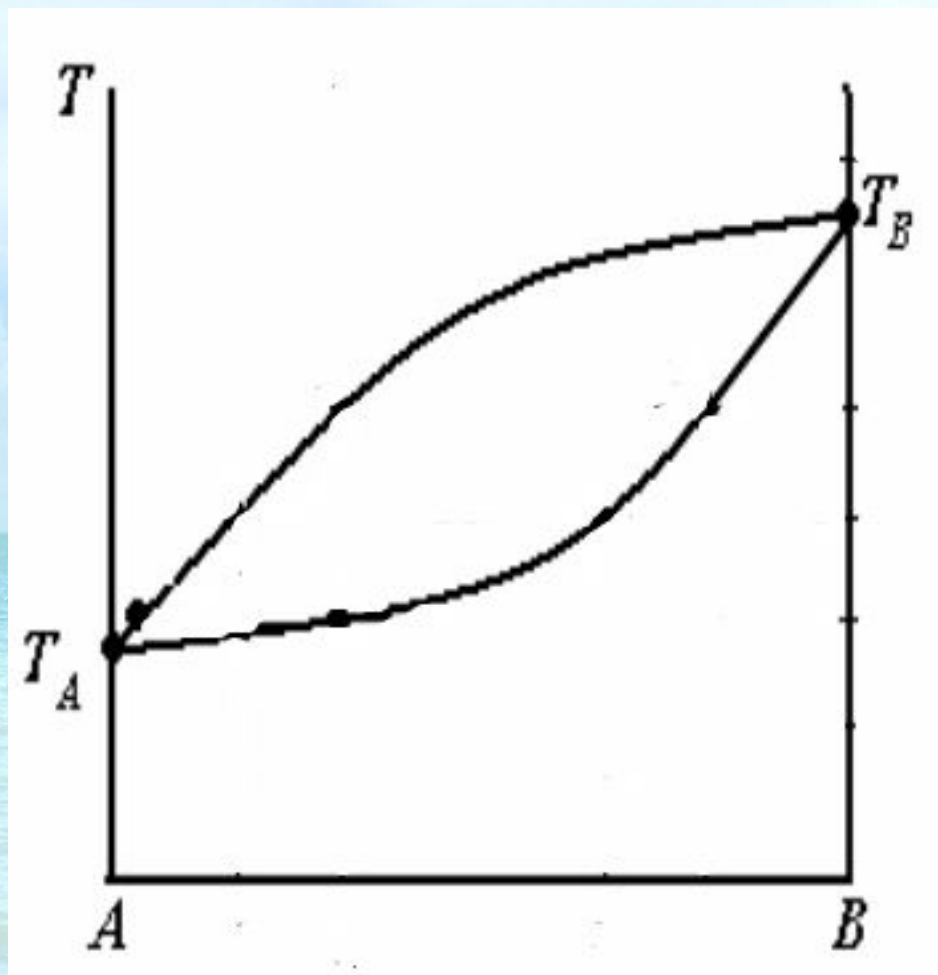
Типы твердых растворов

Твердые растворы внедрения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента.

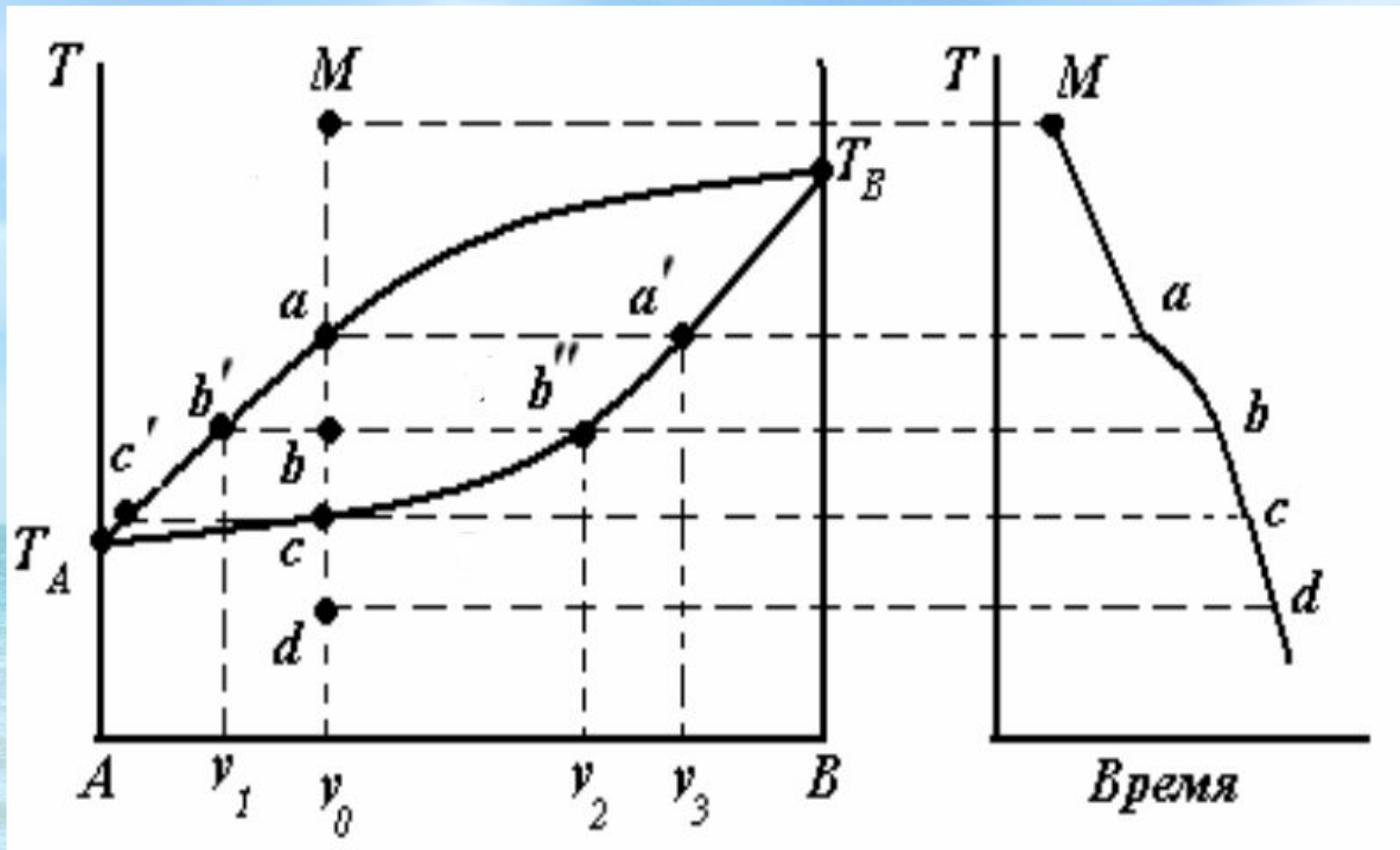
Твердые растворы замещения – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы или ионы) растворяемого вещества замещают в узлах кристаллической решетки частицы растворителя.

Твердые растворы вычитания – растворы, образование которых связано с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (не занятые) места.

*Фазовая диаграмма с неограниченной
растворимостью компонентов в твердом состоянии*



Процесс охлаждения расплава из точки M



Фазовые диаграммы с ограниченной растворимостью

компонентов в твердом состоянии

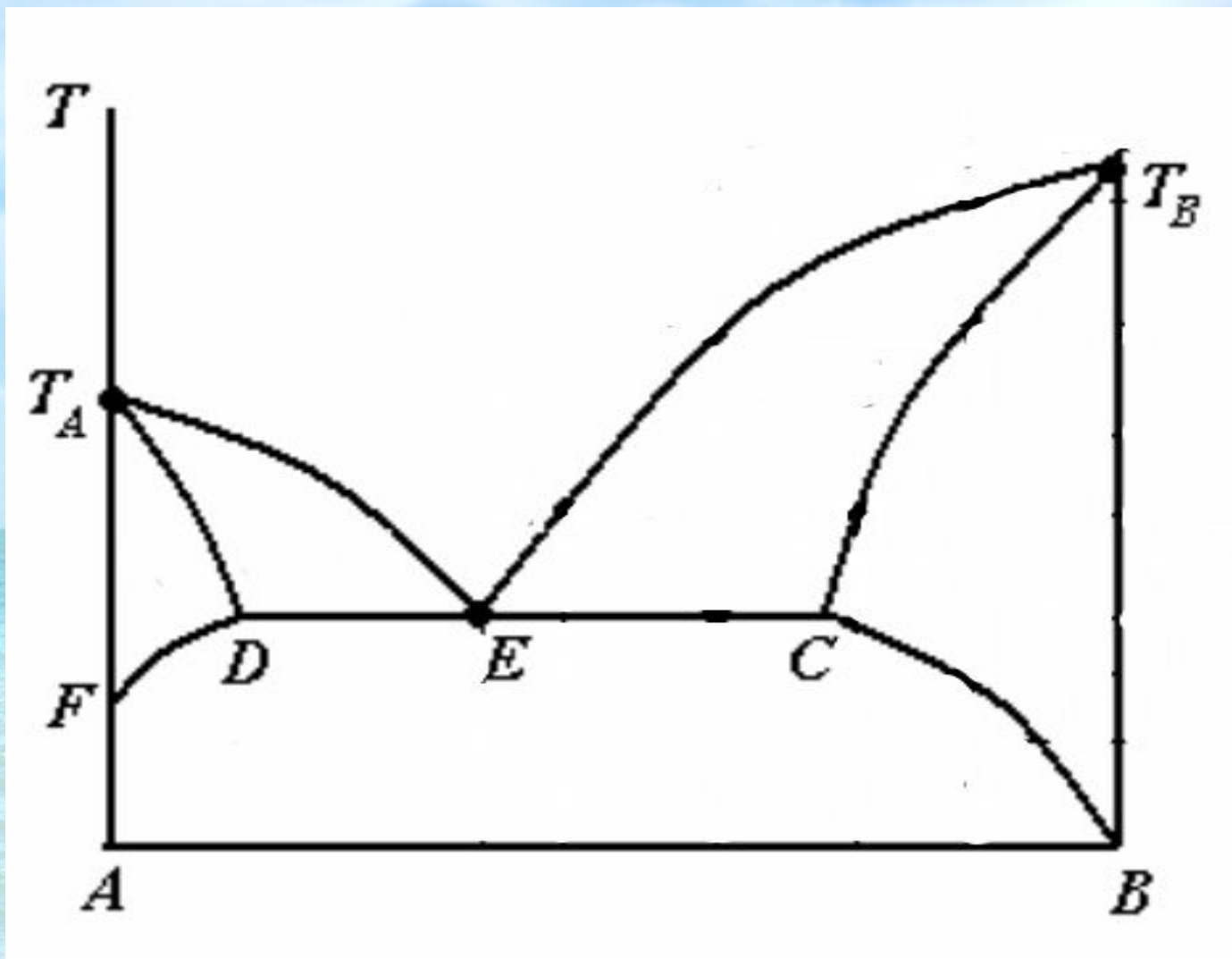
типы диаграмм:



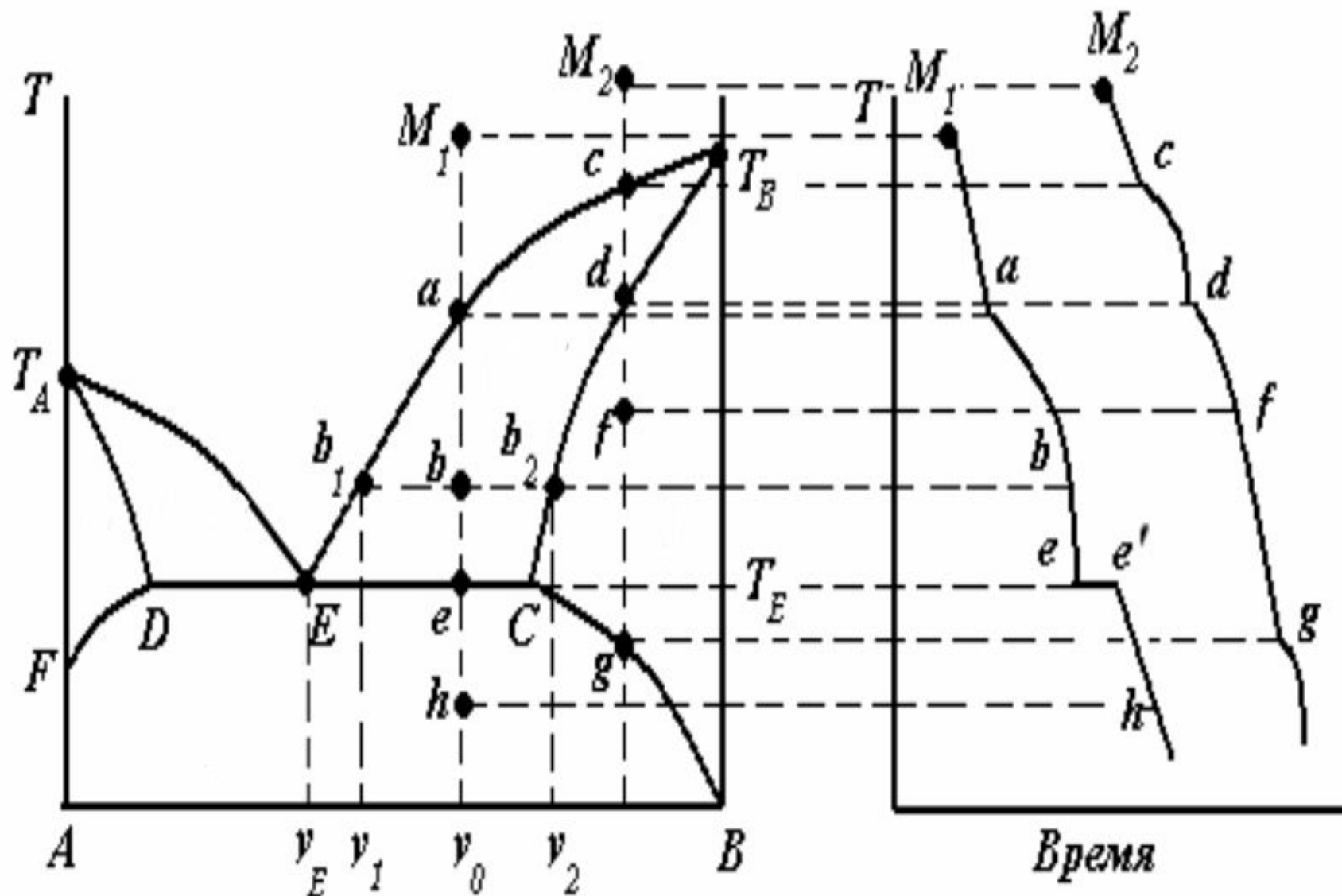
Диаграмма с
эвтектикой (I типа) –
твердые растворы
образуют
эвтектическую смесь.

Диаграмма с
перитектикой (II типа) –
твердые растворы
образуют
перитектическую смесь
(один из твердых
растворов устойчив
только до определенной
температуры).

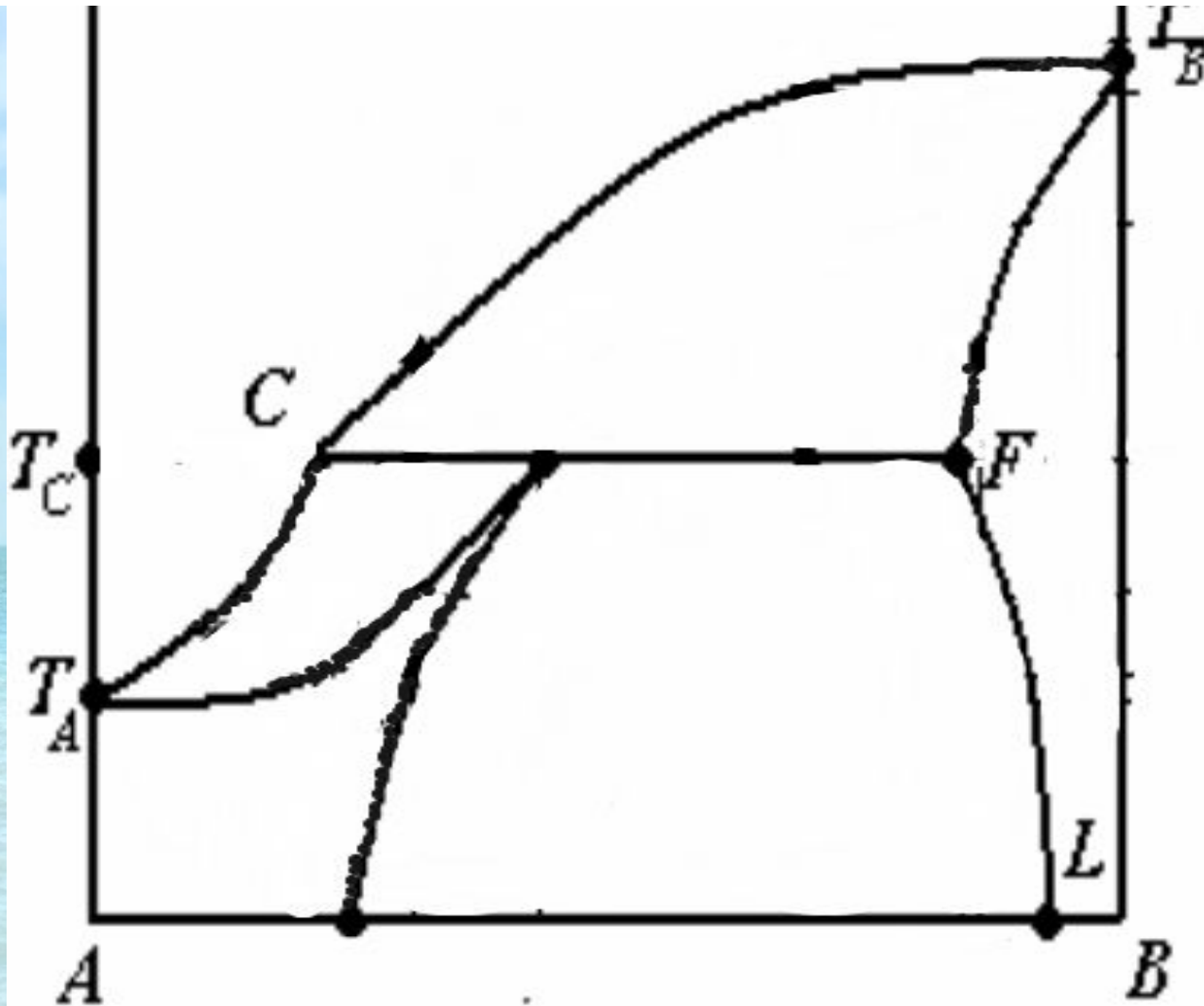
*Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью
компонентов с эвтектикой (I типа)*



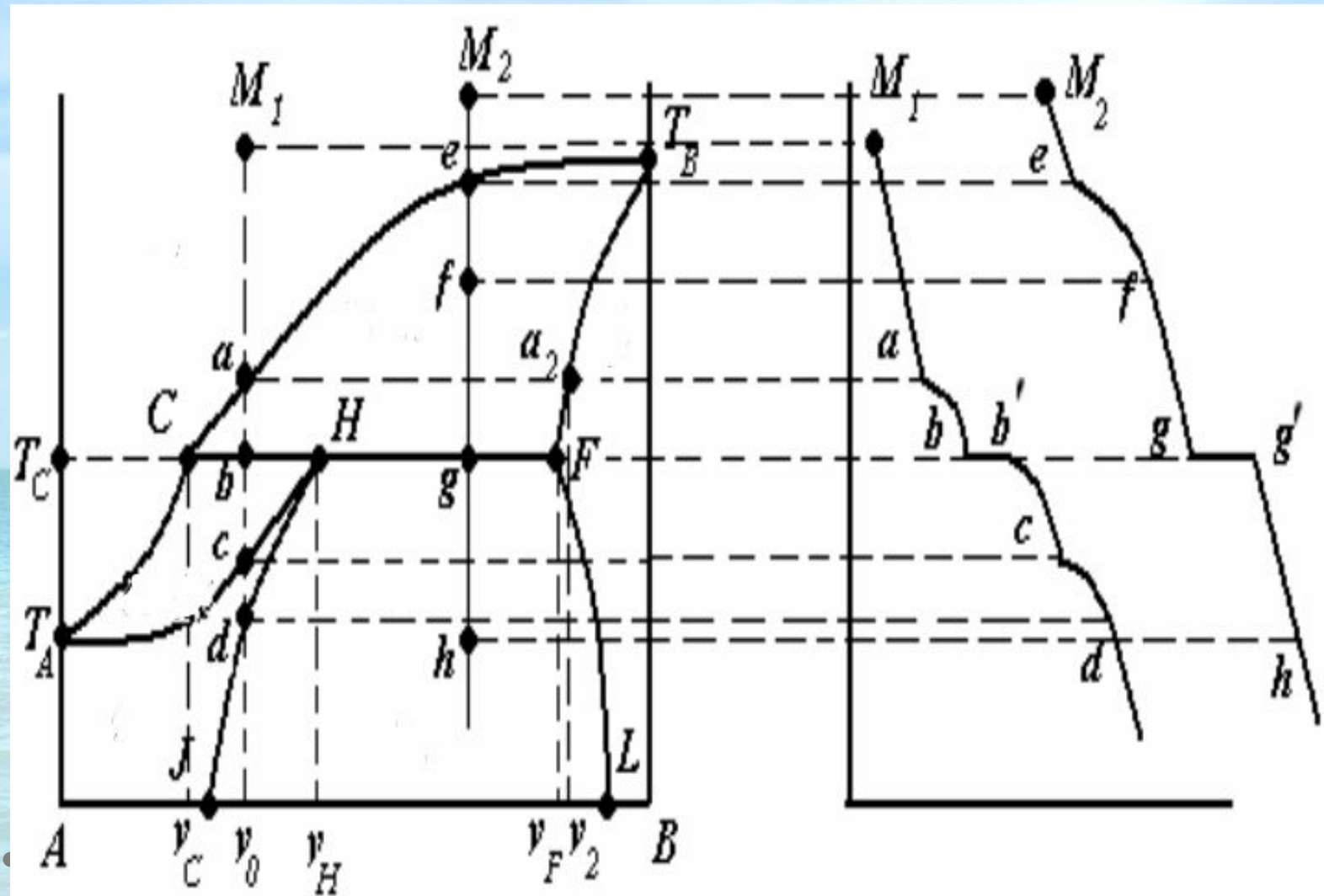
Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2



*Диаграммы состояния с ограниченной
растворимостью компонентов с перитектикой
(II типа)*

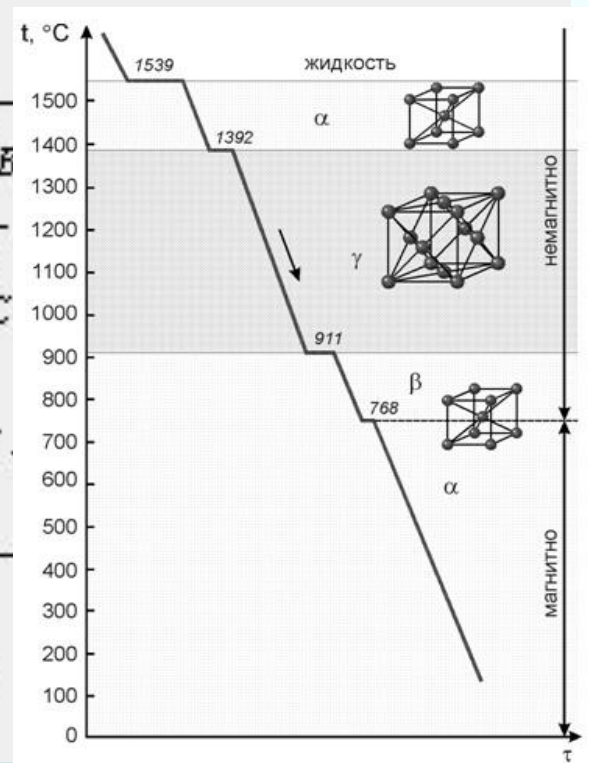
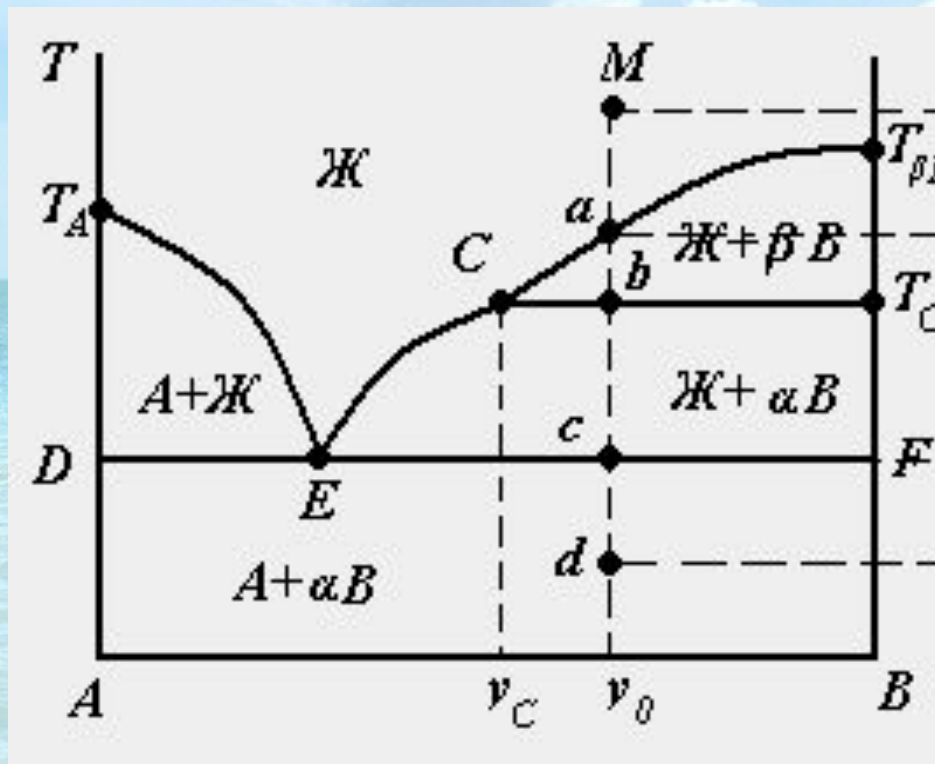


Процесс охлаждения расплава из точки M_1 и M_2



Диаграммы состояния эвтектического типа с полиморфизмом компонентов

Полиморфизм – явление образования чистым веществом нескольких кристаллических фаз, имеющих одинаковый кристаллический состав, но различающихся по физическим свойствам.



Практическое применение диаграмм плавкости

Определение состава бинарных смесей твердых лекарственных веществ

Диаграмму плавкости, построенную одним из методов, использую для определения состава контрольной смеси.

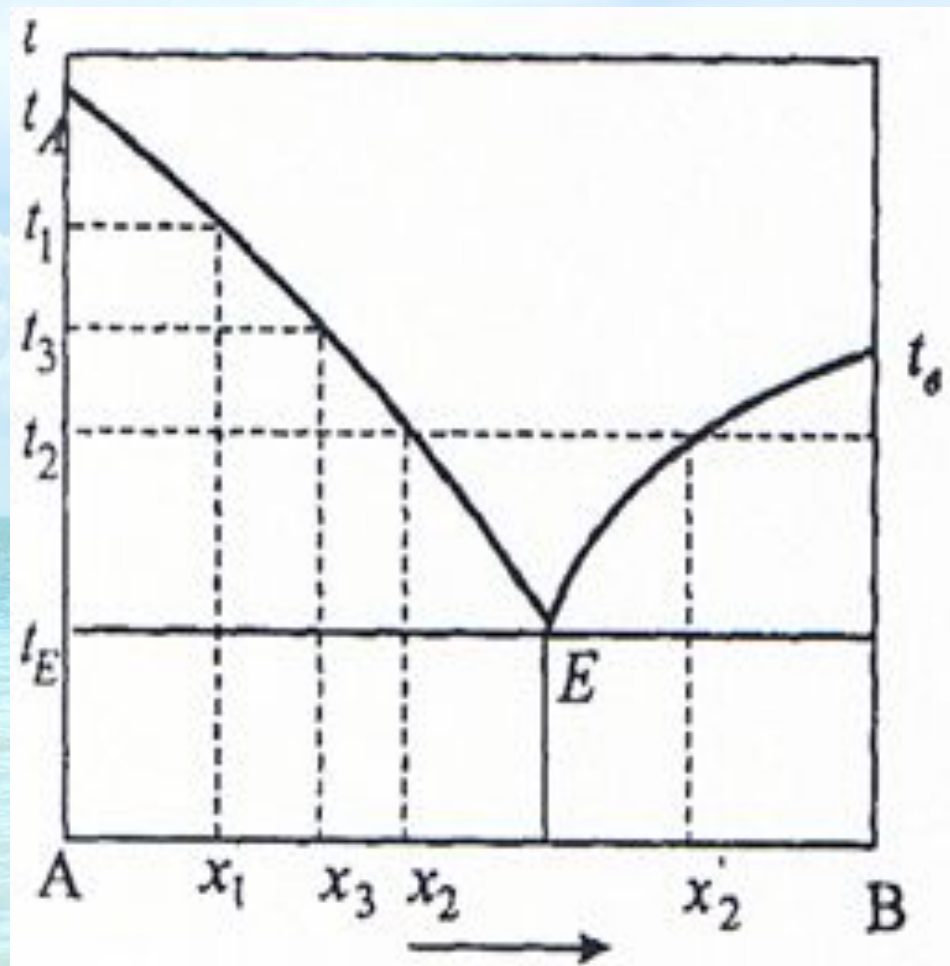
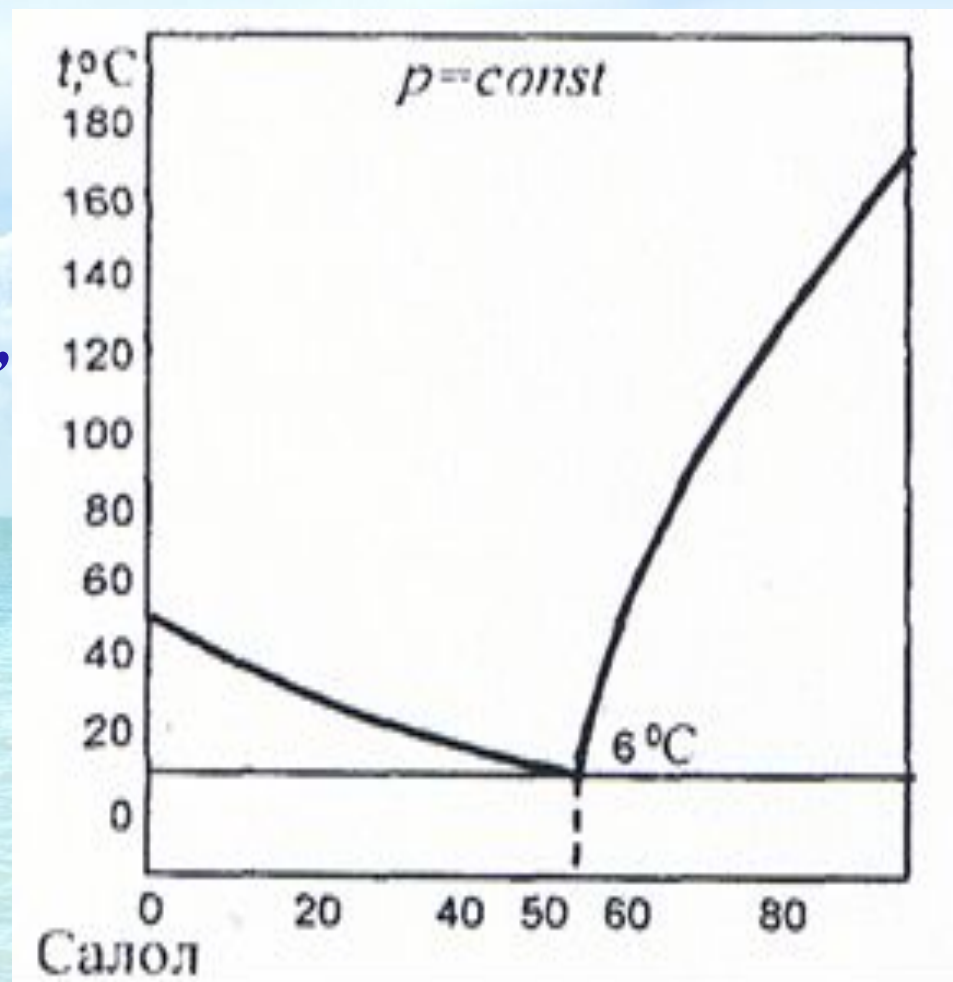


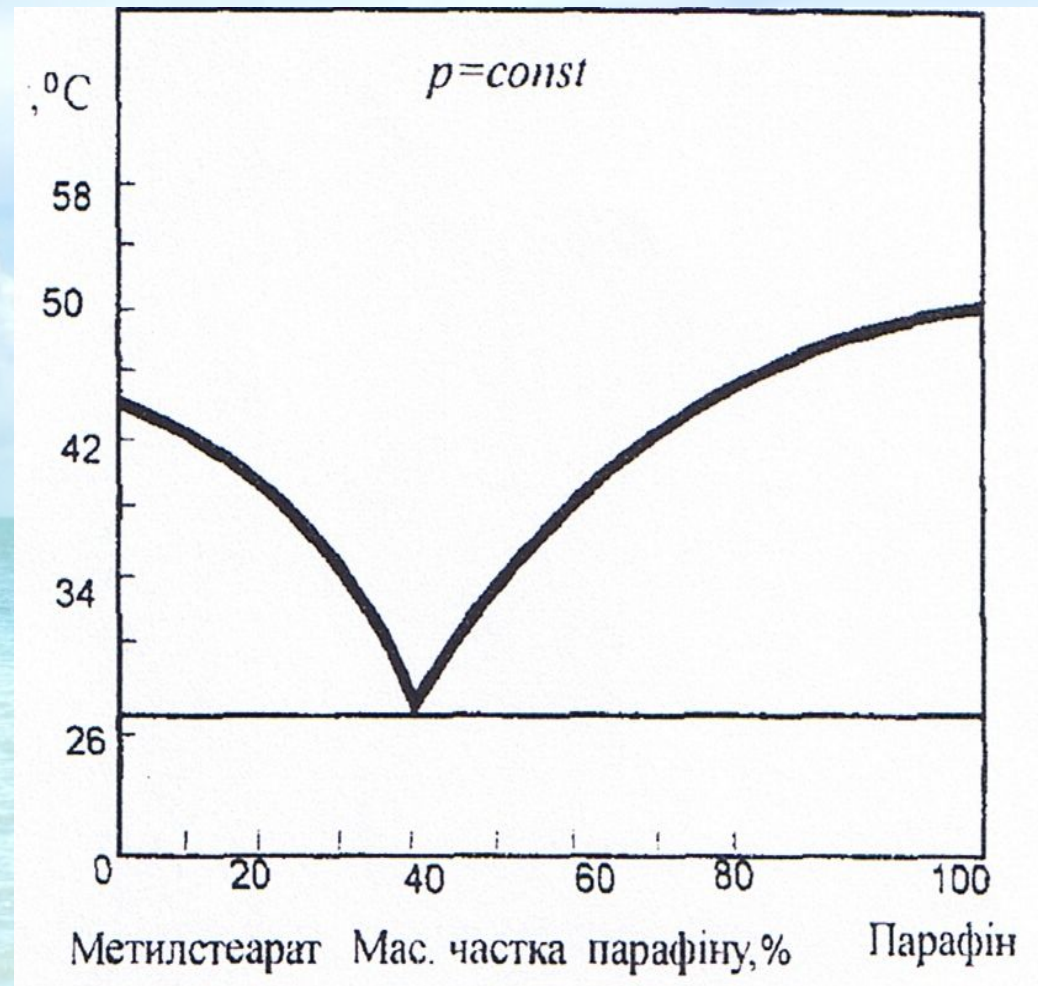
ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ САЛОЛ-КАМФОРА.

Состав которой отвечает
эвтектической точке
(47 % салола, 53 % камфоры),
имеет самую низкую
температуру плавления
6 °С.



Рациональный метод подбора состава суппозиториев

Для приготовления свечей пригодна, например, смесь, состоящая из 60% парафина и 40% метилстеарата.



Повышение биодоступности твердых лекарственных форм.

Сехигуки и Оби (1961) был предложен способ повышения степени дисперсности ряда лекарственных веществ (сульфаниламидов, барбитуратов и др.) основанный на получении эвтектических смесей указанных веществ с физиологически инертным легкорастворимым носителем, например, тиазола с мочевиной. Этот метод позволяет создать твердую лекарственную форму, обладающую высокой степенью дисперсности и потому большой удельной поверхностью, благодаря чему увеличивается скорость растворения и адсорбции действующих веществ при приеме внутрь.

Применение фазовых диаграмм водно-солевых систем

Водные растворы многих солей при затвердевании образуют эвтектические смеси. Рассмотрим, для примера, фазовую диаграмму для системы $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Раствор с массовой долей AgNO_3 , равной 47,1% (эвтектика), имеет самую низкую температуру кристаллизации ($-7,3^\circ\text{C}$). Затвердевшие эвтектические смеси воды и соли называются криогидратами. Соли с достаточно низкими криогидратными точками используются в технологии для изготовления хладагентов – жидкостей с большой теплоемкостью и низкой температурой замерзания. Так, водный раствор с массовой долей NaCl , равной 22,4% замерзает при $-21,2^\circ\text{C}$ и широко применяется как охлаждающая смесь.

Если взять две несмешивающиеся жидкости и добавить третий компонент, то он будет растворяться в разной степени в том и другом растворителе.

Закон распределения третьего вещества между двумя несмешивающимися растворителями лежит в основе процесса **ЭКСТРАКЦИИ**.

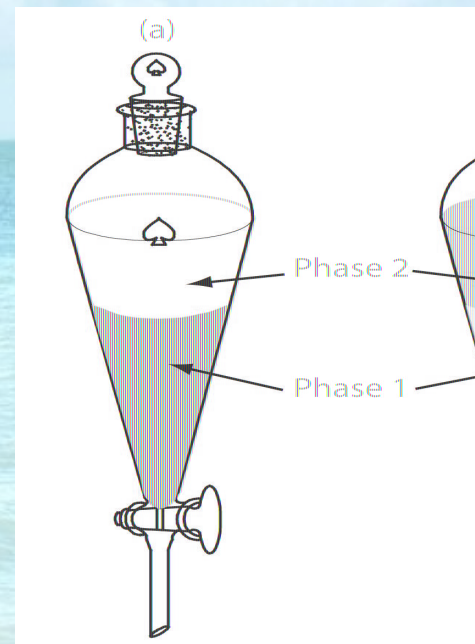
Закон распределения Нернста

$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

- *Отношение равновесных концентраций вещества в органическом растворителе и в воде есть величина постоянная при данной температуре.*
- *При встряхивании вещества с двумя несмешивающимися растворителями, в которых оно растворимо, происходит распределение этого вещества между обоими слоями в определённом соотношении, зависящем от температуры. Согласно закону распределения Нернста отношение концентраций C_1 и C_2 третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является постоянной величиной при данной температуре и называется коэффициентом распределения.*

Экстракция — это процесс извлечения одного или нескольких веществ из сложных систем (жидких или твердых) селективным растворителем (экстрагентом).

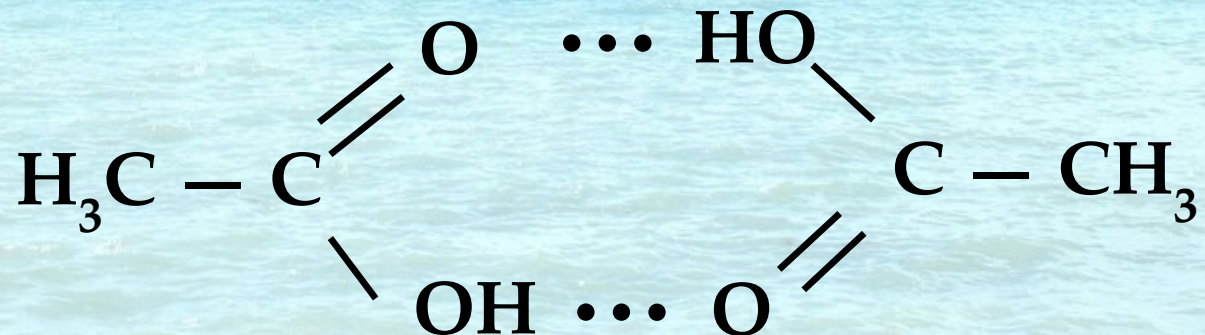
Экстракция представляет собой извлечение из раствора одного или нескольких растворённых веществ при помощи другого растворителя, не смешивающегося с первым.



хорошо оправдывается если:

- ✓ добавление вещества к системе не вызывает изменения взаимной растворимости жидких фаз;
- ✓ растворенное вещество в каждой из фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии.

Например, для уксусной кислоты в неполярной органической фазе характерно образование димеров. В воде уксусная кислота незначительно диссоциирует. Предполагая полную димеризацию молекул кислоты, и пренебрегая её диссоциацией в воде.



При распределении уксусной или бензойной кислоты между водой и бензолом в бензоле образуются двойные молекулы (ассоциация), а в воде кислота слабо диссоциирована. Если принять, что ассоциация в бензоле полная, а диссоциация в воде равна нулю, т.е. что в бензоле существуют только двойные молекулы, а в воде только одинарные, то формула

$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

примет вид:

$$K = \frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$$

$$K = \frac{c_1^2}{c_2}$$

Зная коэффициент распределения K , можно рассчитать количество вещества, оставшееся в растворе после однократного или многократного извлечения растворителем заданного объема.

Согласно закону распределения:

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V}$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V}$$

После n экстракций в первом растворе остается m_n вещества:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot V} \right)^n$$

m_n — масса вещества, оставшегося в растворе после n экстракций;

V — объем экстрагента;

V_0 — объем исходного раствора, содержащего

m_0 — g извлекаемого вещества.

После добавления первой порции экстрагента V в исходном растворе останется m_1 г, экстрагируется $(m_0 - m_1)$ г вещества.

Равновесные концентрации вещества в системе :

в рафинате — $c_1 = \frac{m_1}{V_0}$, в экстракте — $c_2 = \frac{m_0 - m_1}{V}$

Для интенсификации процесса экстракции в условиях химического и фармацевтического производств широко применяют аппараты — экстракторы, действие которых основано на принципах противотока и перемешивания жидкостей.

При промышленном разделении процесс проводят или в каскаде аппаратов типа смеситель — отстойник или в противоточных экстракционных колоннах