

PHYSICAL PHARMACY

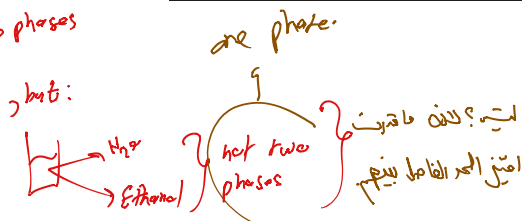
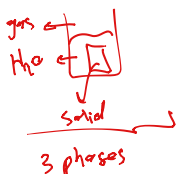
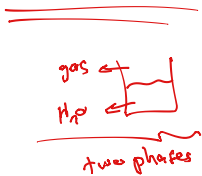
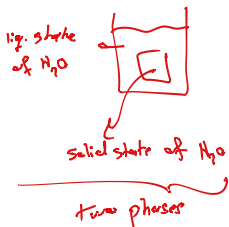
MORPHINE ACADEMY

MORPHINE
ACADEMY

Phase equilibria and the phase rule

The Phase

- A phase is a homogenous physically-distinct portion of a system that is separated from other parts of the system by boundary surfaces.
- A system containing water and its vapor is a two-phase system. An equilibrium mixture of ice, liquid water, and water vapor is a three phase system.
- A phase may be gas, liquid or solid.



حدوث الغازات ٢ miscible مع جص -

- هذا في دواء بفسا المركب الكيميائي لك
المسكنات مريحة بعناية مختلفة :

$$A \rightarrow \square, B \rightarrow \square, C \rightarrow \square$$

1. Chemie
 2. Physik
 3. Biologie
 4. Geographie
 5. Mathematik
 6. Englisch
 7. Arbeitswissenschaft
 8. Wirtschaftsinformatik
 9. Wirtschaftsrecht
 10. Wirtschaftsprüfung
 11. Wirtschaftsprüfung
 12. Wirtschaftsprüfung
 13. Wirtschaftsprüfung
 14. Wirtschaftsprüfung
 15. Wirtschaftsprüfung
 16. Wirtschaftsprüfung
 17. Wirtschaftsprüfung
 18. Wirtschaftsprüfung
 19. Wirtschaftsprüfung
 20. Wirtschaftsprüfung
 21. Wirtschaftsprüfung
 22. Wirtschaftsprüfung
 23. Wirtschaftsprüfung
 24. Wirtschaftsprüfung
 25. Wirtschaftsprüfung
 26. Wirtschaftsprüfung
 27. Wirtschaftsprüfung
 28. Wirtschaftsprüfung
 29. Wirtschaftsprüfung
 30. Wirtschaftsprüfung
 31. Wirtschaftsprüfung
 32. Wirtschaftsprüfung
 33. Wirtschaftsprüfung
 34. Wirtschaftsprüfung
 35. Wirtschaftsprüfung
 36. Wirtschaftsprüfung
 37. Wirtschaftsprüfung
 38. Wirtschaftsprüfung
 39. Wirtschaftsprüfung
 40. Wirtschaftsprüfung
 41. Wirtschaftsprüfung
 42. Wirtschaftsprüfung
 43. Wirtschaftsprüfung
 44. Wirtschaftsprüfung
 45. Wirtschaftsprüfung
 46. Wirtschaftsprüfung
 47. Wirtschaftsprüfung
 48. Wirtschaftsprüfung
 49. Wirtschaftsprüfung
 50. Wirtschaftsprüfung
 51. Wirtschaftsprüfung
 52. Wirtschaftsprüfung
 53. Wirtschaftsprüfung
 54. Wirtschaftsprüfung
 55. Wirtschaftsprüfung
 56. Wirtschaftsprüfung
 57. Wirtschaftsprüfung
 58. Wirtschaftsprüfung
 59. Wirtschaftsprüfung
 60. Wirtschaftsprüfung
 61. Wirtschaftsprüfung
 62. Wirtschaftsprüfung
 63. Wirtschaftsprüfung
 64. Wirtschaftsprüfung
 65. Wirtschaftsprüfung
 66. Wirtschaftsprüfung
 67. Wirtschaftsprüfung
 68. Wirtschaftsprüfung
 69. Wirtschaftsprüfung
 70. Wirtschaftsprüfung
 71. Wirtschaftsprüfung
 72. Wirtschaftsprüfung
 73. Wirtschaftsprüfung
 74. Wirtschaftsprüfung
 75. Wirtschaftsprüfung
 76. Wirtschaftsprüfung
 77. Wirtschaftsprüfung
 78. Wirtschaftsprüfung
 79. Wirtschaftsprüfung
 80. Wirtschaftsprüfung
 81. Wirtschaftsprüfung
 82. Wirtschaftsprüfung
 83. Wirtschaftsprüfung
 84. Wirtschaftsprüfung
 85. Wirtschaftsprüfung
 86. Wirtschaftsprüfung
 87. Wirtschaftsprüfung
 88. Wirtschaftsprüfung
 89. Wirtschaftsprüfung
 90. Wirtschaftsprüfung
 91. Wirtschaftsprüfung
 92. Wirtschaftsprüfung
 93. Wirtschaftsprüfung
 94. Wirtschaftsprüfung
 95. Wirtschaftsprüfung
 96. Wirtschaftsprüfung
 97. Wirtschaftsprüfung
 98. Wirtschaftsprüfung
 99. Wirtschaftsprüfung
 100. Wirtschaftsprüfung

Amorphous state

crystalline state

2021

→ phase. → phase

The Phase diagram

- intensive $\leftarrow$

$\chi(T)$
↳ intensive

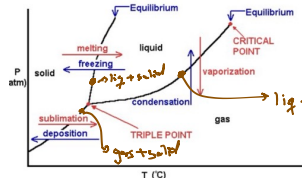
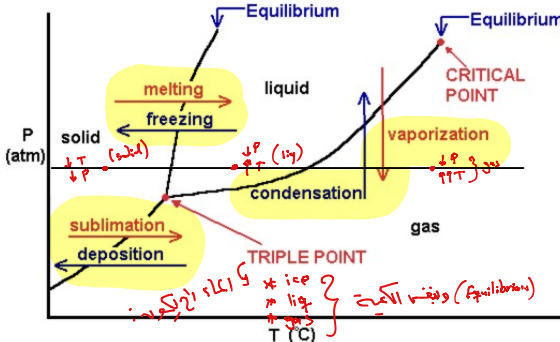
خاصية إجمالها دخل بالمادة أو بجية -
لمادة.

nonintensive properties ~~type~~ size & volume

The Phase diagram: One component system

- The simplest phase diagrams are pressure-temperature diagrams of a single simple substance.
- The axes correspond to the pressure and temperature.
- The lines in the phase diagram represent two phase systems, while the spaces between the lines represent one phase systems.

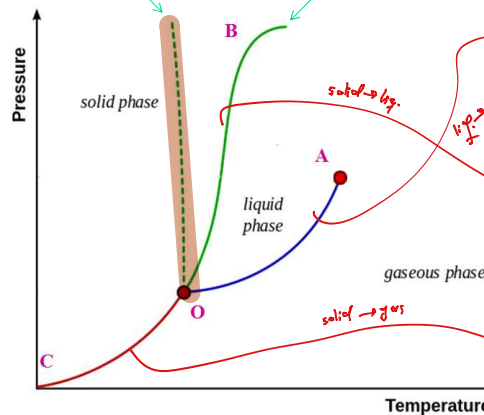
The triple point represents the temperature and pressure where all three physical states are in equilibrium (for water 0.01°C and 0.00603659 atm).



The Phase diagram: One component system

The frozen state of water (ice) is actually less dense than the liquid state. Therefore; increasing pressure (which favors compactness of the molecules) will favor the liquid state.

For most substances the solid is denser than the liquid. Therefore; an increase in pressure usually favors the more dense solid phase.



Curve OA:
vapor pressure curve

Curve OB:
Melting point curve

Curve OC:
Sublimation curve

هالوكين بى دى curve melting point

الضغط بفضل الاشياء التي كثافتها اعلى (يعني حجمه اصغر) ليش؟ لانه يقرب الجزيئات من بعض، يعني لو كان سائل وزدت الضغط عليه بصير صلب، ولو كان غاز وضغطته بزيادة بصير سائل

هاد بالوضع الطبيعي بس بحالة المي، كلما زدت الضغط عليه بميل انه يفضل سائل، لانه الحالة السائلة للماء اكثف من حالة الثلج، لانه الثلج حجمه اكبر من حجم الماء، فكلما زاد الحجم قلت الكثافة، فكثافة الماء السائل اعلى من كثافة الثلج

إذا كان عندك ثلج عند صفر سيلسيوس، وزدنا الضغط بس (بدون تغيير درجة الحرارة) شو بصير؟ يتحول إلى ماء سائل، ليش؟ لانه درجة الحرارة ثابتة واللي تغير هو بس الضغط، وبما انه الماء السائل اكثف من الثلج، فالضغط بفضل الحالة اللي حجمها أصغر واللي هي الماء

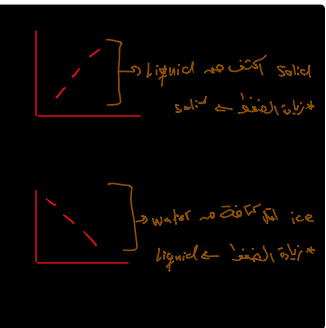
اي نقطة تقابل اننا نقدر بنكون في phase واحد
واحدنا موجود في حالة Equim.

اي نقطة داخل المنطقة (مستوع) يكون one phase

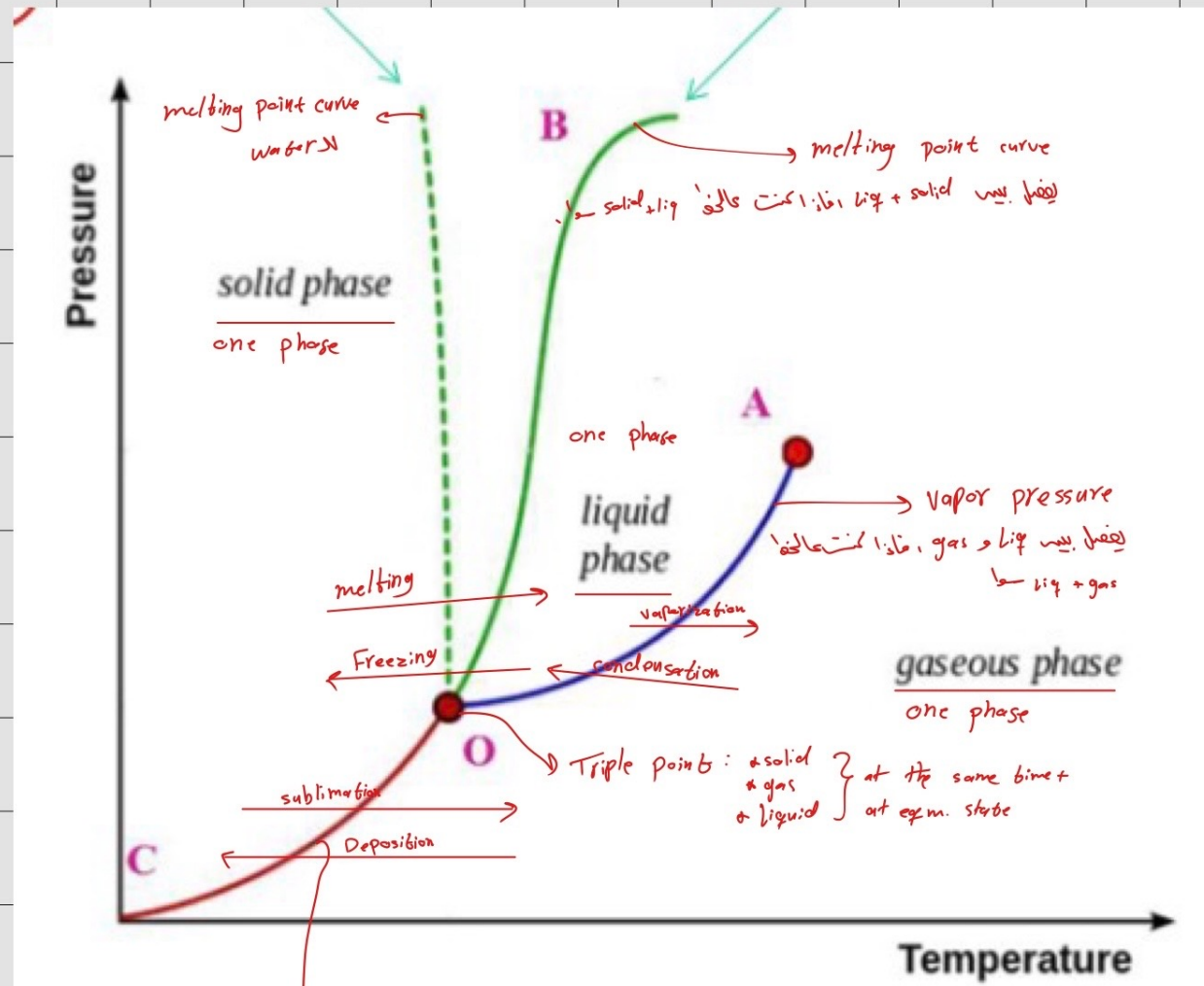
ليست بتكون هوب T و P ؟ ليش ما امكن
 T معاملها زي ارتفاعه؟ لانه اللي بآتي بحاجة
المادة من T و P سواء، فبما بتزيد اقل
عن T بتزيد الماء او عن P بتزيد
الماء، لانه عن 0.01°C انزاعه ازا P كانه
موتنح كيمي مفهوماً من ان يكون متجدة.

ان هذا ميلك انك عن T اللي بتزيد
 T و P و T لستو الحاجة، بس اني من المنطقة
على ضا، curve فنتج، فبقولنا الحاجة ان يكون موجبة
في phase system (2) Equilibrium with 1 phase

الخاصية الاستثنائية
التي حكي عنها استثنائي للماء
مماثلة لخاصية الماء
التي هي



the simplest phase diagram: pressure-temperature diagrams $\Rightarrow$ single phase.



أرجوكم بب تخلصوا استاذين

$$F = 1 - 3 + 2 = 0 \quad \left. \vphantom{F = 1 - 3 + 2 = 0} \right\} \text{ triple point}$$

3 phases
gas, liq, solid

$$F = 1 - 2 + 2 = 1 \quad \left. \vphantom{F = 1 - 2 + 2 = 1} \right\} \text{ one phase}$$

two phases

$$F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 1 + 2 = 2 \quad \left. \vphantom{F = 1 - 1 + 2 = 2} \right\} \text{ solid / liquid / gas}$$

one phase

sublimation curve

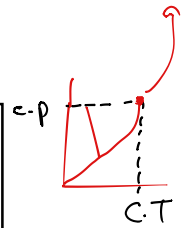
solid + gas $\Rightarrow$ 'one phase' $\Rightarrow$ solid + gas

Deposition = solid + gas $\Rightarrow$ 'one phase' $\Rightarrow$ solid + gas

sublimation = solid + gas $\Rightarrow$ 'one phase' $\Rightarrow$ solid + gas

مادة عند ما حضاها حرارة، انصابت + الانحلال
↓
diffusion

حرارة عالية وضغط كبير، المائش الاكبر الى كبره على الماء؟ تبخر ولا؟ لا صلب ولا سائل، المادة عند ما الى النقطة مرفوعة يتكونه supercritical fluid



The Phase diagram: One component system

- The **critical point** is the point on a phase diagram that indicates the **critical temperature** and **pressure**.
- The **critical temperature** of a substance is the temperature above which that substance can no longer exist as a liquid, no matter how much the pressure is increased.
- In the same way, the **critical pressure** is the pressure above which the substance can no longer exist as a gas, no matter how high the temperature is.
- Supercritical fluid** is any substance at a temperature and pressure above its **critical point**, where distinct liquid and gas phases do not exist.

الملي درجة حرارة يمكن ان يوجد عندها سائل

الاعلى من T_c = سائل لا يوجد

من عند نفس النقطة

اذا كان الضغط اعلى من P_c لا يتواجد الحالة انه كانه غاز عادي

تصبح الى سائل بجلاء supercritical fluid

$$\begin{cases} T > T_c \\ P > P_c \end{cases}$$

supercritical fluid، انا ان

$$\begin{cases} T = T_c \\ P = P_c \end{cases}$$

في critical points، يعني

في liquid ولا gas ولا

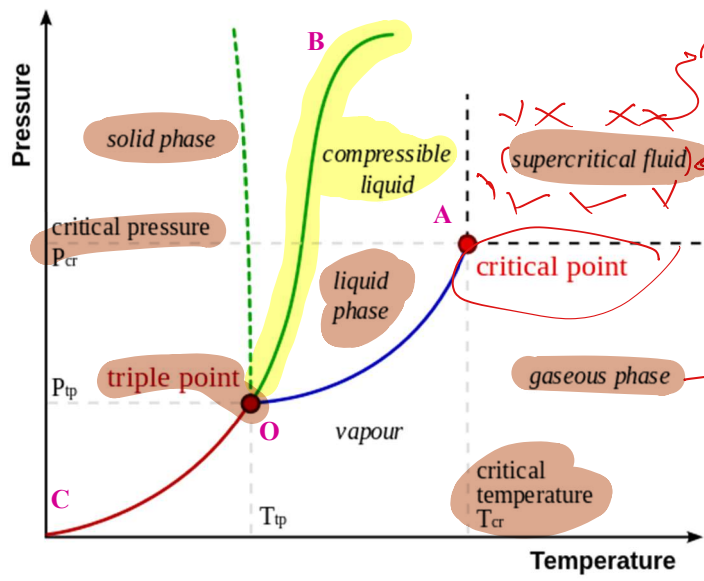
supercritical fluid

The Phase diagram: One component system

Curve OA:
vapor pressure curve

Curve OB:
Melting point curve

Curve OC:
Sublimation curve



في نقطة موجودة فوق

مفصل

اصفء مكانهم

The supercritical fluids

- In general terms, supercritical fluids have properties between those of a gas and a liquid.
- Supercritical fluids are suitable as a substitute for organic solvents in a range of industrial and laboratory processes.
- Supercritical fluids have the viscosity of a gas, but the densities and solvent power of a liquid, making SC fluids ideal for extraction.

معتاد الحرف للكتابة بأي حالة موجودة
بما تخرج الحرف من الـ T والـ P

} ككتبتنا مفصلاً ما نكتبه على الآلة
} كما يكتبونها ابناً

قانونه بنویسید. علامه نصب در intensive properties است.
مثلاً: جرم، انحراف، حجم، فشار، نقطه ذوب، system معین در موجود برای حالت.

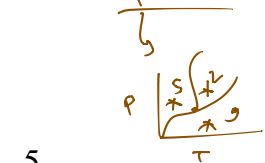
The Gibbs phase rule

- To understand and define the state of a phase, knowledge of several independent variables is required.
- Independent variables (also called intensive variables) are the variables that do not depend on the volume or size of the phase, e.g. temperature, pressure, density, boiling point and concentration.
- The Gibbs phase rule is expressed as follows:

$$F = C - P + 2$$

- **F**: is the number of degrees of freedom of the system which is the least number of intensive variables required to define the system completely (vary independently).
- **C**: number of components, **P**: number of phases present

وإذا كنت تحتاج (intrusive) properbites
مع الحذف وإنما بينهم:



Temp.

P

Temp.

Composition.

تركيب

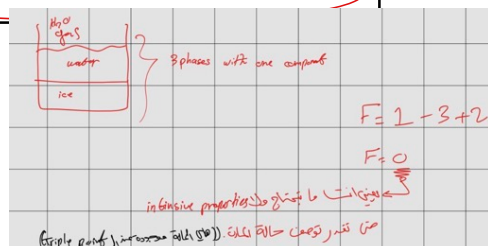
↓

1: composition 1, 2: composition 2

Two components - 2Ks

3958mm

أحيانا ما يتواجد T و P عنده انحراف حالة المادة
ايضا؟ وفي تلك الحالة المادة؟ عند T triple point، انحراف حالة المادة.



Application of phase rule to one component system

one-component system	$\left\{ \begin{array}{l} P=1 \rightarrow F=2 \\ P=2 \rightarrow F=1 \\ P=3 \rightarrow F=0 \end{array} \right\} \quad C=1$
----------------------	---

TABLE 2-7
APPLICATION OF THE PHASE RULE TO SINGLE-COMPONENT SYSTEMS*

System	Number of Phases	Degrees of Freedom	Comments
Gas, liquid, or solid	1	$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$	System is <i>bivariant</i> ($F = 2$) and lies anywhere within the area marked vapor, liquid, or solid in Figure 2-22. We must fix two variables, e.g., P_2 and t_2 , to define system D.
Gas-liquid, liquid-solid, or gas-solid	2	$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$	System is <i>univariant</i> ($F = 1$) and lies anywhere along a <i>line</i> between two-phase regions, i.e., AO, BO, or CO in Figure 2-22. We must fix one variable, e.g., either P_1 or t_2 , to define system E.
Gas-liquid-solid	3	$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$	System is <i>invariant</i> ($F = 0$) and can lie only at the <i>point</i> of intersection of the lines bounding the three-phase regions, i.e., point O in Figure 2-22.

*Key: C = number of components; P = number of phases.

$C=2$	$P=2$	$F=2-1+2=3$	Ethanol + Water
$F=3$ Compositions Pressure Temperature			

P and T $\rightarrow$ اختيار المتغيرات
 P or T $\rightarrow$ اختيار واحد من المتغيرات
 T $\rightarrow$ اختيار واحد من المتغيرات

Condensed system ((نظام يتجاهل فيه البخار))

$$F = C - P + 1$$

Two component system containing liquid phases

- Systems in which the vapor phase is ignored and only solid and liquid phases are considered are termed condensed systems.
- Systems containing liquids might be:
 - Completely immiscible (such as mercury and water)
 - Completely miscible in all proportions (e.g. ethanol and water)
 - Partially miscible (e.g. phenol and water)

سائلين مع بعضهما البعض (ما يذوب بعضهما البعض)
 فكل واحد اذا تم ضغطه لدرجة حرارة معينة
 ذرات درجة الحرارة التي يتحولون فيها لبعضها البعض
 فكل واحد يذوب في الآخر من درجة الحرارة التي يتحولون فيها لبعضها البعض
 one phase one درجة واحدة
 two phases two درجات

one component:
 $F = C - P + 2$
 condensed system:
 $F = C - P + 1$

في هذه الحالة ال phase vapor يتم تجاهلها في النظام فيصبح ثابت والمتغير الى باقى هذا temperature.

in this manner, we reduce the F by one + phase rule reduces to the following equation:

$$F = C - P + 1$$

one component system $\rightarrow F = C - P + 2$
 Two component system $\rightarrow F = C - P + 2$
 Condensed system $\rightarrow F = C - P + 1$

العدد الذي يبقى القالب C ،
 يعني متبداً لأن عدد one component
 والباقي المتبداً متبداً فلا ثابت ؟

Two component system containing liquid phases

For two component systems:

C=2 **F = C - P + 2 $\Rightarrow$ F = 4 - P**

$$\mathbf{P} \geq 1 \Rightarrow \mathbf{F} \leq 3$$

Three variables are required: temperature, pressure, and composition.

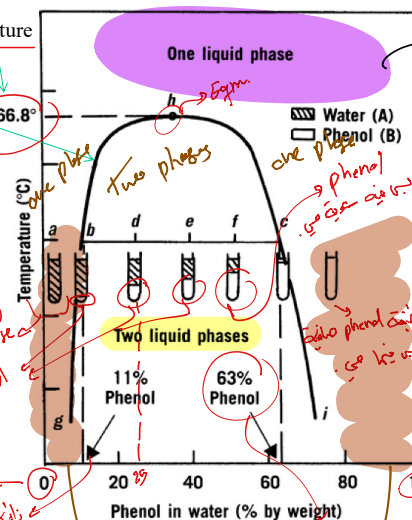
If the pressure is fixed, only temperature and composition are required.

$$F = C - p + 1$$

Two component system containing liquid phases

Upper consolute temperature = critical solution temperature

Phase diagrams for two component systems are commonly constructed with temperature and composition as the coordinates.



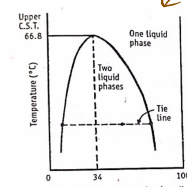
انا هرد one photo على الياق
 → من انه نبتهم مقاربة على لفة
 هيا البقة لافا درجة الحرارة كم بكم
 بكم هيا هيا منى لو كانت اسب
 مقاربة من بعضا دجت مفت دجة
 السلة بلكا كس

كلما ارتفع درجة
المسافة بين المدن البيئية

900% phenol
5% water

[illegible]

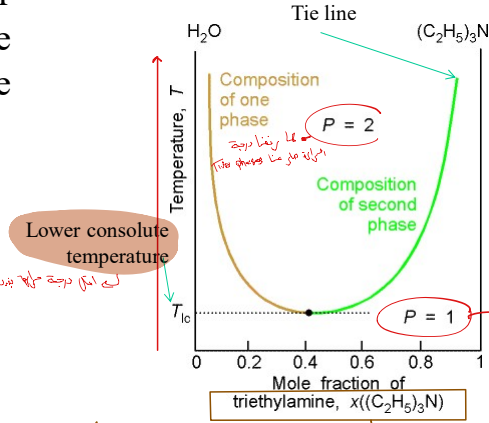
one phase $\rightarrow$ $\frac{1}{2}$ inch



لاحظ: هذه زيادة الحرارة = تقلل الذائبية
 هذا نظام water و Triethylamine في water و phenol
 هذه التغير هو الذي يميز الذاتية و one phase و التغير هو الذي يميزهم
 يفصلوا و two phase (لا تفرج التغير بتلك الروابط الجزيئية التي بين الماء و triethylamine)

Two component system containing liquid phases

Other liquid mixtures show no upper consolute temperature but lower consolute temperature.



كلما زادت الحرارة = قلت الذاتية = صار المنحنى اوسع = يميل
 المنحنى الى ان يكون one phase.

فتعال curve بي
 مقولب علانه درجة الحرارة.

لأنه كلما قلت درجة الحرارة تنجح الذاتية
 (تلك التي في water)

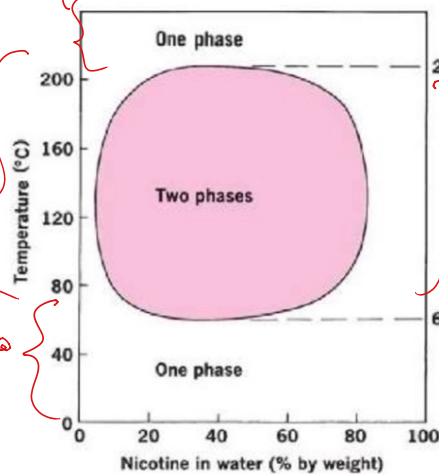
Triethylamine ذائب تمامًا
 one phase = درجة الحرارة منخفضة

[في نظام Lower CST]

رفع الحرارة —————> تقل الذاتية —————> يتسع المنحنى —————> يميل إلى (Two Phases)
 تقليل الحرارة —————> تزيد الذاتية —————> يضيق المنحنى —————> يميل إلى (One Phase)

Two component system containing liquid phases

Other liquid mixtures show both upper and lower consolute temperatures.



هذه زيادة الحرارة تزيد الذاتية، نتيجة انقارم ان يصبح one phase.

لأنه كلما قلت درجة الحرارة تنجح الذاتية

الحرارة، دخولها في Range او بل ان
 Range تمامًا كدنا ذائب بعض.

هذه زيادة الحرارة تزيد من انقارم انقارم
 two phases.

هذه زيادة الحرارة تقلل الذاتية، نتيجة انقارم ان
 two phases.

خلال (208 - 60.8) Range
 ما يكون ذائب الماء في two phases.

← 60.8 - 208 →
 one phase

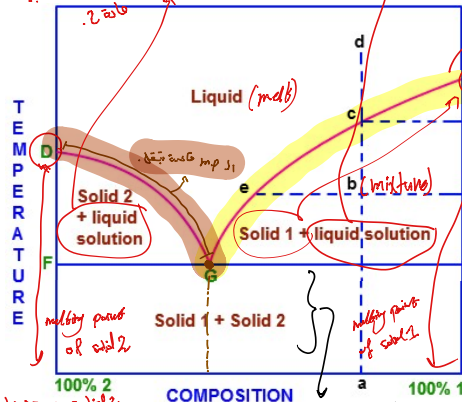
التسخين في الحرارة المنخفضة: يقلل الذاتية —————> يوصلنا لـ Two phases.
 التسخين العالي جداً (فوق 208) يرفع الذاتية —————> يرجعنا لـ One phase.

and liquid phases

and 1.

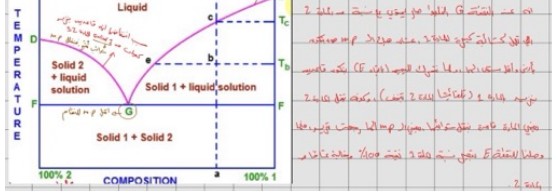
solution of **2** and **1**.

1 and 2.



Combining points

→ 100% solid 1
0% solid 2

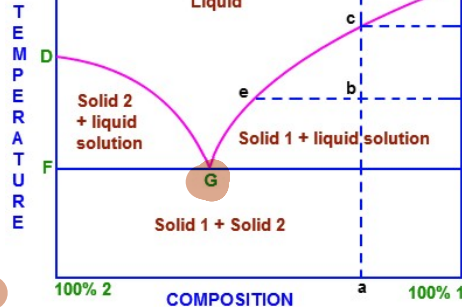


نفس ما كود المانة لا الهة نية (علمي) ار صم تبعها الى كود خالصة انا لا متخذ هما ماسة الهة نية، هادي الحلة الى كود الـ P.M الهم جدا ناية

and liquid phases

- together).

- melts at a lower temperature than either of its pure components.



Phase equilibria in three-component systems

For three component systems:

$$C = 3 \quad F = C - P + 2 \Rightarrow F = 5 - P$$

$$P \geq 1 \Rightarrow F \leq 4$$

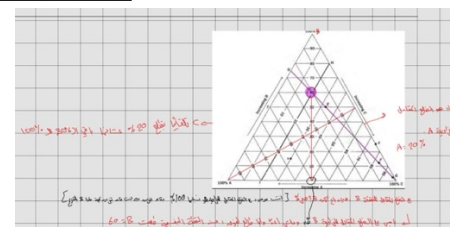
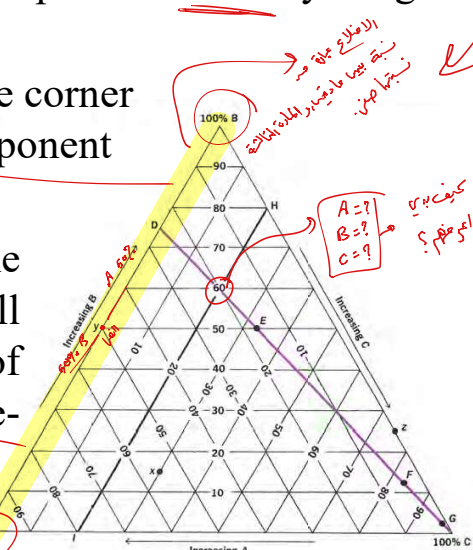
Four variables are required: temperature, pressure, and two compositions.

If the temperature and pressure are both fixed then, only two compositions are required

➤ Because we are dealing with a three-component system, it is more convenient to use triangular coordinate graphs

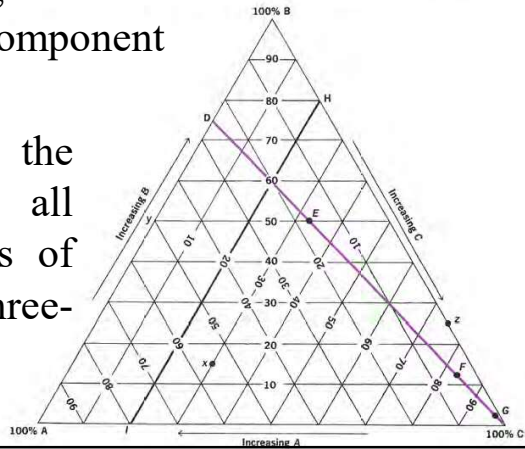
Rules relating to triangular diagram

- Each of the three corners represent 100% by weight of one component.
- The three lines joining the corner points represent two component mixture.
- The area within the triangle represent all possible combinations of A, B, and C to give three-component system



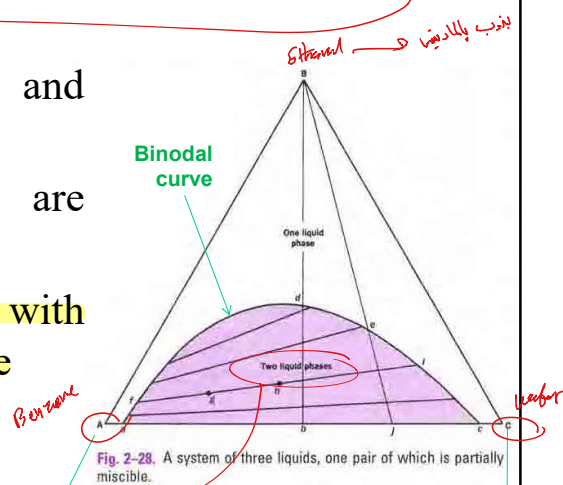
Rules relating to triangular diagram

- Each of the three corners represent 100% by weight of one component.
- The three lines joining the corner points represent two component mixture.
- The area within the triangle represent all possible combinations of A, B, and C to give three-component system



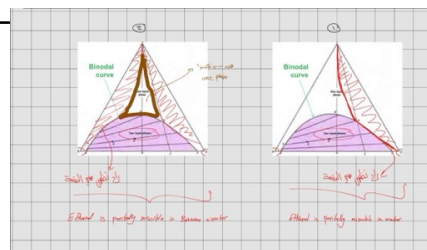
Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

- E.g. Water, benzene and ethanol mixture
- Water and benzene are **partially miscible**
- Ethanol** is miscible with **both water and benzene**



اين المادتين التي هي متساوية ذائبية؟
Benzene + water
Two phases

one phase miscible: Ethanol + water
one phase miscible: Ethanol + Benzene



Ternary systems with one pair of partially miscible liquids

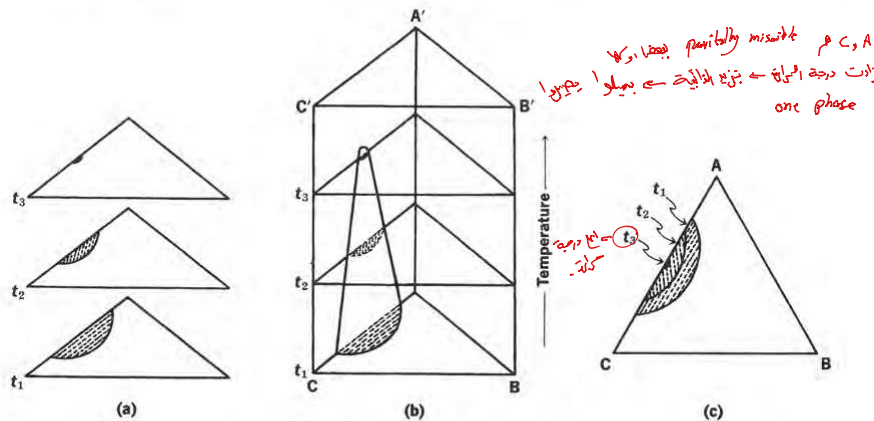


Fig. 2-29. Alterations of the binodal curves with changes in temperature. (a) Curves on the triangular diagrams at temperatures t_1 , t_2 , and t_3 . (b) The three-dimensional arrangement of the diagrams in the order of increasing temperature. (c) The view one would obtain by looking down from the top of (b).

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids

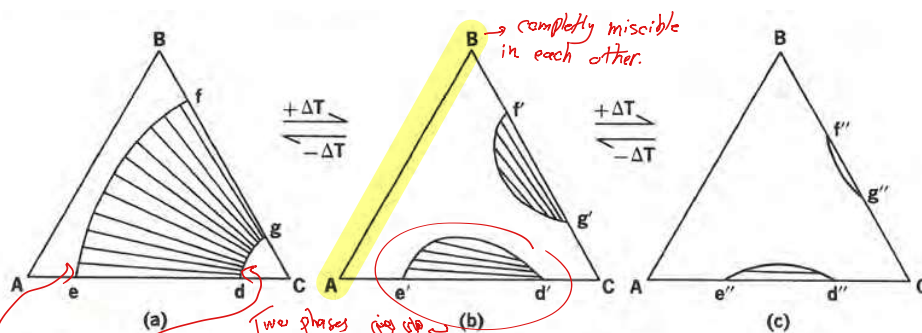


Fig. 2-30. Effect of temperature changes on the binodal curves representing a system of two pairs of partially miscible liquids.

Handwritten: $+ \Delta T$ ← تنزج المائجة ← بغيرها
 $- \Delta T$ ← بغير المائجة ← بغيرها

Ternary systems with two or three pairs of partially miscible liquids

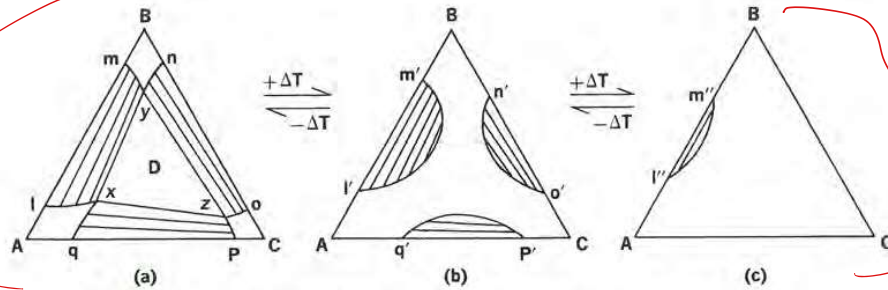


Fig. 2-31. Temperature effects on a system of three pairs of partially miscible liquids.

المواد
partially miscible
in each other

A, C
A, B
B, C

وتنقسم إلى
نقطة أو نقطتين
في كل الأنظمة

مع زيادة الحرارة
انضمت البقع
لأنها البقع التي
في A, B, C هي
ذاتية؟

لأنها ذاتية ما بين A و B ذاتية بين
هم في partially miscible ولكن ذاتية
أعلى من ذاتية A و C و B .

#

وجه المقارنة	One-Component System (نظام المكون الواحد)	Two-Component System (نظام المكونين)	Three-Component System (نظام المكونات الثلاثة)
أمثلة شهيرة	الماء (H_2O)	Phenol + Water, Menthol + Camphor	Water + Benzene + Ethanol
قانون الأطوار ($F = C - P + 2$)	$F = 1 - P + 2 = 3 -$	$F = 2 - P + 2 = 4 -$ (أو $F = 3 - P$ عند تثبيت الضغط)	$F = 3 - P + 2 = 5 -$ (أو $F = 4 - P$ عند تثبيت T, P)
أقصى درجات حرية (F_{max})	$F = 2$ (حرارة وضغط T, P)	$F = 3$ (T, P وتركيز مادة واحدة)	$F = 4$ (T, P وتركيز مادتين)
شكل الرسم البياني	رسم ثنائي الأبعاد عادي (محور F ضد محور T)	رسم ثنائي الأبعاد (محور T ضد التركيز $Composition$) عند ضغط ثابت	مثلث متساوي الأضلاع (Triangular Graph) عند ثبات T, P
النقاط/المناطق المميزة	• Triple Point: تعايش 3 أطوار ($F = 0$) • Critical Point: بعد الحرارة والضغط الحرجين	• Eutectic Point: أقل درجة انصهار لخليط صلب • Upper/Lower • Consolute Temp للامتزاج الجزئي	• Binodal Curve (القبة): تفصل بين طور سائل واحد وطورين • Tie-lines: لربط التراكيز الممتزجة
تأثير تغيير الحرارة	يغير حالة المادة من صلب إلى سائل إلى غاز	يغير الامتزاجية أو حالة الانصهار للخليط	كلما زادت الحرارة: تزداد الذائبة وتتقلص قبة ال- <i>Two - phase</i>