

Předmluva k 1. vydání

(tištěná verze, VŠCHT, Praha 1992, ISBN 80-7080-167-0)

Skripta *Termodynamika materiálů* vznikla na základě přednášek stejnojmenného předmětu, který je v této podobě od r.1991 přednášen na Fakultě chemické technologie VŠCHT v Praze a je zařazen v učebních plánech studijních oborů *Materiálové inženýrství* a *Chemická technologie kovových a speciálních anorganických materiálů*. Jedná se o kurz pokročilý (navazuje na partie z chemické termodynamiky přednášené v rámci základního kurzu fyzikální chemie) a specializovaný (zaměřený na aplikace chemické termodynamiky v oblasti anorganických materiálů). Aplikovaná chemická termodynamika, zejména termodynamika pevné fáze, má v materiálově zaměřených oborech pevné místo a vedle přenosových jevů a kinetiky heterogenních procesů tak představuje jeden ze základních pilířů materiálového inženýrství.

Obsahově jsou skripta zaměřena zejména na termodynamické vlastnosti pevných látek a tuhých roztoků a fázové a chemické rovnováhy v heterogenních systémech. V konkrétních případech jsou zpracovány vybrané systémy kovových prvků, oxidů i polovodičových sloučenin. Tato problematika, v tomto pojetí a v tomto rozsahu, nebyla dosud v českém ani slovenském jazyce zpracována. Při tvorbě textu jsme vycházeli zejména ze zahraničních monografií, které jsou v řadě případů deklarovány jako vysokoškolské učebnice. Jedná se především o knihy D. R. Gaskell: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Y. K. Rao: *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes* a C. H. P. Lupis: *Chemical Thermodynamics of Materials*. Pro zájemce o hlubší poznání této problematiky je v závěru skript zařazen seznam další literatury, kde jsou vedle knižních publikací uvedeny vybrané vysokoškolské učební texty z různých VŠ v Československu, ve kterých jsou některé partie z této problematiky zpracovány.

Věříme, že tato skripta, budou pro studenty užitečnou učební pomůckou. Nechtěli bychom však, aby se při studiu termodynamiky materiálů stala jediným zdrojem informací, neboť student pak ztrácí schopnost čerpat při studiu daného problému z více různých pramenů, což je ve vědecké a výzkumné práci naprosto běžná a nezbytná praxe.

Praha 1992
Autoři

Předmluva k 2. vydání (elektronická verze, Praha 2007)

Elektronická verze skript *Termodynamika materiálů* vznikla jako součást integrovaného systému *Termodynamika materiálů na webu* (<http://www.vscht.cz/ip1/termodyn/uvod.htm>), který slouží jako elektronická učební pomůcka k přednáškám a cvičením z předmětů *Aplikovaná chemická termodynamika* (N126018), který je zařazen v bakalářském studijním programu Aplikovaná chemie a materiály, studijní obor Chemie a technologie materiálů a *Termodynamika materiálů* (N126004) v magisterském studijním programu Chemie materiálů a materiálové inženýrství. Systém je postupně vytvářen a po dokončení se bude skládat z těchto základních součástí:

- Skripta *Termodynamika materiálů* (formát pdf ke stažení)
- Skripta *Termodynamika materiálů* (interaktivní html formát)
- Powerpointové prezentace přednášek
- Interaktivní modul pro výpočetní cvičení
- Tabulky termodynamických dat nezbytných pro řešení příkladů
- Další literatura týkající se této problematiky (včetně tištěných zdrojů termodynamických dat)
- Internetové odkazy

Ve skriptech byly opraveny věcné i formální chyby z prvního vydání a provedeny drobné úpravy a doplnění textu včetně řady podrobněji vysvětlujících poznámek a odkazů na původní literaturu. Jelikož existují samostatná skripta pro cvičení (Leitner J., Voňka P.: *Termodynamika materiálů - příklady*, VŠCHT, Praha 1997, ISBN 80-7080-283-9), byly vynechány některé početní příklady. V řadě případů byly pozměněny symboly tak, aby odpovídaly současnému doporučení IUPAC (*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd Ed., Blackwell Science, Oxford 1993) a korespondovaly se symboly užívanými ve skriptech z Fyzikální chemie (Novák J. a kol.: *Fyzikální chemie - bakalářský kurz*, skripta VŠCHT, Praha 2005). Pro snazší orientaci byl v úvodu zařazen seznam obrázků a tabulek. Další změnou je přechod ke standardnímu tlaku $p^0 = 100 \text{ kPa}$, který je v současné době již výhradně používán.

Vzhledem k omezenému rozsahu předmětu *Termodynamika materiálů* i tohoto textu, nebyly některé partie chemické termodynamiky významné v oblasti materiálů zahrnuty. Jedná se zejména o termodynamický popis fázových rozhraní (povrchové a mezifázové napětí, vliv velikosti makroskopických částic na rovnováhy v heterogenních systémech - zvýšení tenze par, snížení teploty tání aj., Gibbsova adsorpční izoterma) a termodynamický popis krystalických látek na mikroskopické úrovni (odchylky od stechiometrie, příměsi v krystalech, rovnovážná koncentrace bodových poruch atd.). Tato problematika je na různé úrovni zpracována v řadě učebnic a monografií, z nichž některé jsou uvedeny v přehledu doporučené literatury zařazeném v závěru skript.

Praha 2006
Autoři

Obsah

Předmluva k 1. vydání	 1
Předmluva k 2. vydání	 2
Obsah	 3
Seznam symbolů a zkratk	 5
Seznam obrázků	 9
Seznam tabulek	 12
 Úvod	 13
 1. Základní pojmy a principy	 15
1.1 Základní principy klasické termodynamiky	 16
1.2 Základní termodynamické funkce a jejich závislost na stavových proměnných p , V a T	 17
1.3 Otevřený systém, parciální molární veličiny	 20
1.4 Chemický potenciál, aktivita	 24
1.5 Podmínky termodynamické rovnováhy	 25
1.6 Gibbsovo fázové pravidlo	 31
 2. Stavové chování a termodynamické vlastnosti čistých látek	 35
2.1 Stavové chování čistých látek	 35
2.1.1 Stavové chování plyných látek	 37
2.1.2 Stavové chování kapalných látek	 39
2.1.3 Stavové chování pevných látek	 40
2.2 Termodynamické vlastnosti čistých látek	 41
2.2.1 Tepelné kapacity	 42
2.2.2 Entalpie	 49
2.2.3 Entropie	 55
2.2.4 Gibbsova energie	 59
2.2.5 Příklady	 64
 3. Fázové rovnováhy v jednosložkových systémech	 69
3.1 Fázové diagramy jednosložkových systémů	 69
3.2 Kvantitativní popis fázových rovnováh v jednosložkových systémech	 76
 4. Termodynamické vlastnosti vícesložkových fází	 83
4.1 Složení vícesložkových fází	 84
4.2 Směšovací veličiny	 84
4.3 Model ideálního roztoku	 89
4.4 Dodatkové veličiny	 97
4.5 Model regulárního roztoku	 104
4.5.1 Empirická formulace	 105
4.5.2 Podmínky termodynamické stability regulárních roztoků	 111
4.5.3 Odvození modelu regulárního roztoku na základě mřížkové teorie	 117
4.6 Další vztahy pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie na složení binárních roztoků	 122

4.7. Termodynamické vlastnosti ternárních a vícesložkových roztoků odhadované z binárních příspěvků	126
4.8. Model asociujícího roztoku	131
4.9. Podmřížkový model pevných roztoků a tavenin	137
4.10. Velmi zředěné roztoky	144
4.10.1. Henryho zákon	144
4.10.2. Alternativní volba standardních stavů	147
4.10.3. Vyjádření závislosti aktivitních koeficientů na složení zředěných roztoků pomocí Wágnerovských interakčních koeficientů	152
4.10.4. Vodné roztoky elektrolytů	159
5. Fázové a chemické rovnováhy ve vícesložkových systémech	165
5.1. Homogenní plynné systémy	165
5.2. Heterogenní systémy - jednosložkové kondenzované fáze	172
5.2.1. Reakce bez účasti plynné fáze	172
5.2.2. Rozkladné reakce pevných látek	178
5.2.3. Oxidace kovů - Ellinghamovy diagramy	182
5.2.4. Stabilita pevných látek v plynných atmosférách – Kelloggovy diagramy	191
5.2.5. Transportní reakce	198
5.3. Heterogenní systémy - vícesložkové kondenzované fáze	201
5.3.1. Rovnováhy v binárních kondenzovaných systémech	201
5.3.1.1. T - x diagramy binárních kondenzovaných systémů	201
5.3.1.2. G - x diagramy binárních kondenzovaných systémů	219
5.3.1.3. Výpočet rovnovážného složení binárních kondenzovaných systémů	223
5.3.1.4. Rovnovážné distribuční koeficienty	229
5.3.2. Rovnováhy v ternárních kondenzovaných systémech	232
5.3.2.1. Grafické vyjadřování složení v ternárních systémech	232
5.3.2.2. Fázové diagramy ternárních kondenzovaných systémů	233
5.3.2.3. Výpočet rovnovážného složení ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémů	239
5.3.3. Rozpuštěnost plynů ve vodných roztocích a taveninách	239
5.4. Výpočet rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech	244
6. Termodynamická data anorganických látek	251
6.1. Tabulární sbírky dat	253
6.2. Počítačové databáze	256
7. Doporučená literatura	257
8. Dodatek	259
8.1. Základní matematický aparát	259
8.2. Příklady použití Gibbsovy-Duhemovy rovnice	271
8.3. Přepočtení vztahy mezi standardními chemickými potenciály, aktivitami a aktivitními koeficienty pro různé standardní stavy	276

Seznam symbolů a zkratek

V následujícím seznamu jsou uvedeny hlavní symboly užívané v těchto skriptech spolu se základními jednotkami v soustavě SI (v řadě případů jsou v textu užívány rovněž jednotky odvozené, např. kJ, MPa aj.). Na závěr je přehledně shrnuto označování termodynamických veličin příslušejících jednotlivým látkám a různým chemickým a fyzikálním procesům.

Pokládáme za velmi důležité upozornit čtenáře a uživatele tohoto textu, že přes zřejmé snahy komise IUPAC pro veličiny, jednotky a symboly ve fyzikální chemii (viz I. Mills et al.: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, 1993 [ISBN 0632035838]) o sjednocení termodynamické symboliky lze v různých knihách i odborných časopisech nalézt různé symboly pro tytéž veličiny. Jako příklad zde uvádíme různé symboly užívané pro molární dodatkovou Gibbsovu energii:

G^E , ${}^E G_m$, ΔG^E , G^{XS} , ΔG_{mix}^{XS} , $\Delta_{mix}^{exc} G_m$ aj.

a	konstanta Redlichovy-Kwongovy rovnice ($\text{m}^3 \text{Pa K}^{1/2} \text{mol}^{-2}$)
a_i	aktivita i -té složky
a_{ij}	konstituční koeficient
(aq)	zředěný vodný roztok
A	povrch (m^2)
A_{NL}	Nernstova-Lindemanova konstanta (mol J^{-1})
b	konstanta Redlichovy-Kwongovy rovnice ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
B	druhý viriální koeficient ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
B	objemový modul pružnosti (Pa), $B = 1/\beta$
B_j	látkové množství j -tého chemického prvku
c_p	specifická tepelná kapacita za stálého tlaku ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
c_V	specifická tepelná kapacita za stálého objemu ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
C_{pm}	tepelná kapacita za stálého tlaku ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
C_{Vm}	tepelná kapacita za stálého objemu ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
C	počet nezávislých složek v systému
e	interakční parametr prvního řádu (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
E	napětí (V)
F	Faradayova konstanta ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)
F	počet fází systému
F	Helmholtzova energie (J)
(g)	plynný stav
G	Gibbsova energie (J)
H	hodnota matice konstitučních koeficientů
H	Henryho konstanta (Pa)
H	entalpie (J)
(ig)	ideální plyn
k	Boltzmanova konstanta ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
k_0	rovnovážný distribuční koeficient
K	rovnovážná konstanta
(l)	kapalný stav
L	konstanta Redlichovy-Kisterovy rovnice (J mol^{-1})
m	hmotnost (kg)
m_i	molalita i -té složky (mol kg^{-1})
M	počet chemických prvků, které tvoří látku systému
n	látkové množství (mol)

N	počet složek (chemických látek) systému
N	počet částic
N_A	Avogadrova konstanta ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	tlak (Pa)
p^0	tenze nasycených par (Pa)
P	počet parametrů Margulesovy rovnice (4.6-5) resp. Redlichovy-Kisterovy rovnice (4.6-6)
P_{ij}	počet párů i - j
q	teplo (J)
q	elektrický náboj (C)
r	interakční parametr druhého řádu (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
R	univerzální plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R	počet nezávislých chemických reakcí
(s)	pevný stav
S	entropie (J K^{-1})
t	teplota ($^{\circ}\text{C}$)
T	teplota (K)
T_C	Curieova teplota (K)
T_N	Néelova teplota (K)
U	vnitřní energie (J)
ν	počet stupňů volnosti
V	objem (m^3)
w_i	hmotnostní procento i -té složky
w	práce (J)
W	počet rozlišitelných uspořádání systému
x_i	molární zlomek i -té složky
z	koordinační číslo
z	náboj iontu
Z	obecné označení termodynamické veličiny
α	počet dodatečných vazných podmínek
α	koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti (K^{-1})
β	koeficient izotermní objemové stlačitelnosti (Pa^{-1})
γ_i, γ_i^R	aktivitní koeficient i -té složky (Raoultův standardní stav)
γ_i^∞	limitní aktivitní koeficient i -té složky (Raoultův standardní stav)
$\gamma_i^{H(x)}$	aktivitní koeficient i -té složky (Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
$\gamma_i^{H(w)}$	aktivitní koeficient i -té složky (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
$\gamma_i^{H(m)}$	aktivitní koeficient i -té složky (Henryho standardní stav a složení v molalitách)
γ_{el}	koeficient teplotní závislosti C_{el} ($\text{J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$)
ε	interakční parametr prvního řádu (Raoultův nebo Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
ε_{ij}	vazebná energie páru atomů i - j (J)
θ_D	Debeyova teplota (K)
λ_j	Lagrangeův multiplikátor j -tého prvku
μ_i	chemický potenciál i -té složky (J mol^{-1})
ζ	rozsah chemické reakce (mol)
ρ	hustota (kg m^{-3})

ρ	interakční parametr druhého řádu (Raoultův nebo Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
σ	povrchové napětí (J m^{-2})
τ	proměnná definovaná vztahem $\tau = T/T_C$
ν_i	stechiometrický koeficient i -té složky
Ω_{i-j}	interakční parametr (J mol^{-1})

Horní indexy

eq	rovnovážný
ext	vnější
E	dodatkový nebo eutektický nebo eutektoidní
F	tání
H(x)	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v molárních zlomcích)
H(w)	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v hmotnostních procentech)
H(m)	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v molalitách)
M	směšovací
M _{id}	směšovací ideální
P	peritektický nebo peritektoidní
ref	referenční
R	Raoultův standardní stav
o	obecný standardní stav nebo počáteční stav

Dolní indexy

ad	adiabatický
dil	dilatační
el	elektronický
eq	rovnovážný
f	slučovací
fus	tání
id	ideální
konf	konfigurační
c	vztahující se ke kritickému bodu
m	molární
mag	magnetický
poč	počáteční
r	reakční
ref	referenční
st	stechiometrická tavenina
sub	sublimace
tr	transformace v pevném stavu
vap	výparný
vib	vibrační

Označování termodynamických veličin ($Z = V, C_V, C_p, U, H, S, F, G$)

Z	termodynamická veličina
Z_m	molární veličina (integrální)
$Z_m(i)$	molární veličina i -té látky
$\bar{Z}_i$ nebo $\bar{Z}(i)$	parciální molární veličina i -té látky
$\Delta_{tr}Z_m(i)$	změna molární veličiny při transformaci i -té látky v pevném stavu
$\Delta_{fus}Z_m(i)$	změna molární veličiny při tání i -té látky

$\Delta_{\text{vap}}Z_{\text{m}}(i)$	změna molární veličiny při vypařování i -té látky
$\Delta_{\text{sub}}Z_{\text{m}}(i)$	změna molární veličiny při sublimaci i -té látky
$\Delta_{\text{r}}Z$	změna veličiny při chemické reakci
$\Delta_{\text{f}}Z(i)$	slučovací veličina i -té látky
ΔZ^{M}	směšovací veličina
$\Delta Z_{\text{m}}^{\text{M}}$	molární směšovací veličina (integrální)
$\Delta \bar{Z}_i^{\text{M}}$ nebo $\Delta \bar{Z}^{\text{M}}(i)$	parciální molární směšovací veličina
ΔZ^{E}	dodatková veličina
$\Delta Z_{\text{m}}^{\text{E}}$	molární dodatková veličina (integrální)
$\Delta \bar{Z}_i^{\text{E}}$ nebo $\Delta \bar{Z}^{\text{E}}(i)$	parciální molární dodatková veličina

Poznámky:

1. Obecné označení standardního stavu (horní index $^{\circ}$) budeme užívat v případech, kdy není nezbytně nutné standardní stav přesně specifikovat nebo tam, kde jsou standardní stavy uvažovaných látek voleny odlišně, např. $\Delta_{\text{r}}G^{\circ}$ pro reakci $\text{Ni(l)} + [\text{O}]_{\text{Ni}} = \text{NiO(s)}$.
2. Aby nemohlo dojít k nedorozumění, jsou v některých případech k výše uvedeným symbolům připojeny další údaje, např. $Z_{\text{m}}(i, \alpha, T, p)$ – molární veličina i -té látky ve fázi α při teplotě T a tlaku p nebo $\Delta_{\text{tr}}Z^{\circ}(i, \alpha \rightarrow \beta, T)$ – změna standardní veličiny při fázové přeměně i -té látky z fáze α na fázi β při teplotě T a standardním tlaku p° .

Seznam obrázků

- 1-1 Integrální a parciální molární veličiny v binárním systému (str. 23)
- 2-1 Tlaková závislost relativní změny molárního objemu vypočtená pro tři různé hodnoty koeficientu β podle rovnic (2.1-17) a (2.1-20) pro hodnotu $n = 3$ (str. 41)
- 2-2 Teplotní závislost C_{pm} vybraných prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 – 300 K (str. 43)
- 2-3 Závislost C_{pm}/T vs. T^2 pro Fe v oblasti nízkých teplot a určení hodnot γ_{el} a θ_D (str. 45)
- 2-4 Teplotní závislost C_{pm} feromagnetických prvků Co, Fe a Ni (str. 46)
- 2-5 Teplotní závislost C_{pm} a C_{Vm} Al (str. 47)
- 2-6 Teplotní závislost molární entalpie čisté látky v okolí teploty fázové přeměny I. řádu (str. 53)
- 2-7 Teplotní závislost standardní molární a standardní slučovací entalpie sloučeniny A_xB_y (str. 56)
- 2-8 Závislost standardní molární entalpie H°_m , součinu teploty a standardní molární entropie $T S^\circ_m$ a molární Gibbsovy energie G°_m čistého hliníku na teplotě při tlaku $p^\circ = 100$ kPa (str. 62)
- 3-1 Závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku $p/p^\circ = 1$ (a), 10^{-2} (b), 10^{-4} (c) a 10^{-6} (d) (str. 70)
- 3-2 Schématický p - T diagram zinku (str. 72)
- 3-3 Závislost termodynamických funkcí zinku v dvoufázovém systému (l)-(g) na podílu látkového množství Zn v plynné fázi při teplotě 1180 K (str. 73)
- 3-4 Schématický p - T diagram vody (str. 74)
- 3-5 Schématický p - T diagram SiO_2 v oblasti nízkých (a) a velmi vysokých (b) tlaků (str. 76)
- 3-6 Závislost tenze nasycených par UF_6 na teplotě (a) a schématický p - T diagram (b) (str. 80)
- 4-1 Aktivita niku v binárních systémech kovových prvků v kapalném stavu při teplotě 1873 K (str. 90)
- 4-2 Schéma termodynamického cyklu pro odvození vztahu (4.3-6) (str. 91)
- 4-3 Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad ideálním roztokem Ni-Co na jeho složení při teplotě 1873 K (str. 92)
- 4-4 Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací entropie ideálního binárního roztoku (str. 93)
- 4-5 Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací Gibbsova energie ideálního binárního roztoku (str. 93)
- 4-6 Integrální molární termodynamické funkce ideálního binárního roztoku (str. 94)
- 4-7 Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad dvousložkovým reálným roztokem na jeho složení při pevné teplotě (str. 98)
- 4-8 Určení aktivity grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice (str. 101)
- 4-9 Určení aktivitního koeficientu grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice (str. 102)
- 4-10 Aktivity složek pevného roztoku $NiAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ při teplotě 1000 °C (str. 103)
- 4-11 Dodatková (směšovací) entalpie ΔH^E_m a dodatková Gibbsova energie ΔG^E_m binární taveniny Zn-Cd při teplotě 800 K (str. 105)
- 4-12 Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí ΔH^M_m , ΔS^M_m a ΔG^M_m binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru Ω při teplotě 1000 K (str. 108)
- 4-13 Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí ΔH^M_m , ΔS^M_m a ΔG^M_m binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty teploty (K) pro hodnotu interakčního parametru $\Omega = 10$ kJ mol⁻¹ (str. 108)
- 4-14 Závislost aktivitního koeficientu (a) a aktivity (b) složky binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru Ω při teplotě 1000 K (str. 109)
- 4-15 Závislost molární směšovací Gibbsovy energie (a) a molární Gibbsovy energie (b) dvousložkového roztoku na jeho složení - schéma rozpadu na dvě fáze (str. 112)
- 4-16 Závislost G_m , druhé derivace G_m podle složení a aktivity složky binárního regulárního roztoku na jeho složení při nadkritické a podkritické teplotě (str. 115)
- 4-17 Teplotní závislost nestabilní (I), metastabilní (II) a stabilní (III) oblasti existence dvousložkového roztoku A-B (str. 116)
- 4-18 Lokální fluktuace ve složení binárního roztoku A-B a jejich vliv na rozpad roztoku na dvě fáze v nestabilní (a) a metastabilní (b) oblasti existence roztoku (str. 117)

- 4-19 Různá uspořádání atomů A a B: zcela pravidelné uspořádání (a), nahodilé uspořádání (b) a úplné odmišení (c) (str. 121)
- 4-20 Schématická závislost směšovacích veličin binárního substitučního roztoku A-B na uspořádání atomů A a B v mřížce pro $w > 0$ a $w < 0$ (str. 121)
- 4-21 Integrální molární směšovací termodynamické funkce $T \cdot \Delta S_m^E$ a ΔG_m^E pro systém Pb-Sb v kapalném stavu při teplotě 900 K (str. 123)
- 4-22 Závislost ΔG_m^E na složení binárního roztoku A-B podle Redlichovy-Kisterovy rovnice pro různé hodnoty parametru L^1 při konstantní hodnotě $L^0 = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ (str. 125)
- 4-23 Některé možnosti volby binárních bodů (x_i^*, x_j^*) v ternárním systému 1-2-3 Muggianu (a), Kohler (b), Colinet (c) (str. 128)
- 4-24 Složení ternární taveniny A_1-B_1-AB pro zvolené hodnoty x_B splňující bilančními vztahy (4.8-4) a (4.8-5) (str. 132)
- 4-25 Složení ternární taveniny A_1-B_1-AB pro zvolené hodnoty x_B splňující bilančními vztahy (4.8-4) a (4.8-5) a rovnovážnou podmínku (4.8-15) pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} (str. 134)
- 4-26 Závislost aktivitního koeficientu makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} (str. 135)
- 4-27 Závislost aktivity makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} (str. 136)
- 4-28 Struktura pevného roztoku $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O}$ (str. 137)
- 4-29 Závislosti aktivity složky $A_a C_c$ na složení pevného roztoku $(A, B)_a C_c$ pro různé hodnoty konstitučního koeficientu a vypočtené na základě podmřížkového modelu podle rovnice (4.9-10) (str. 140)
- 4-30 Závislost Raoultovy aktivity niklu a železa v kapalně slitině Ni-Fe na složení při teplotě 1873 K (str. 145)
- 4-31 Závislost aktivity niklu a manganu v kapalných slitinách Fe-Ni a Fe-Mn na složení těchto slitin při teplotě 1873 K (str. 147)
- 4-32 Závislost aktivitního koeficientu γ_2 na složení binárního systému 1-2 v oblasti nízkých koncentrací složky 2 (schématicky) (str. 153)
- 4-33 Vliv třetího prvku X na hodnotu aktivitního koeficientu dusíku v kapalném roztoku Fe-N-X při teplotě 1873 K (str. 156)
- 4-34 Závislost středního aktivitního koeficientu $\gamma_{\pm}$ uni-uni valentního elektrolytu na iontové síle roztoku (str. 163)
- 5-1 Závislost Gibbsovy energie G^* systému tvořeného $\text{P}_2(\text{g})$ a $\text{P}_4(\text{g})$ na rozsahu reakce $\text{P}_4(\text{g}) = 2\text{P}_2(\text{g})$ při relativním tlaku $p_{\text{rel}} = 1$ (a) a $p_{\text{rel}} = 0,5$ a 2 (b) (str. 167)
- 5-2 Závislost Gibbsovy energie G^* systému tvořeného pevnými oxidy Al_2O_3 , CuO a CuAl_2O_4 na rozsahu reakce $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) = \text{CuAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ (str. 173)
- 5-3 Grafický postup určení termodynamicky stabilních fází v binárním systému A-B (str. 174)
- 5-4 Izotermní diagram stability fází v systému $\text{MgO}(\text{M})-\text{SiO}_2(\text{S})-\text{ZrO}_2(\text{Z})$ při teplotě 298 K (a) a postup jeho konstrukce (b) (str. 175)
- 5-5 Izotermní diagram stability fází v systému $\text{BaO}(\text{B})-\text{SiO}_2(\text{S})-\text{ZrO}_2(\text{Z})$ při teplotě 1300 K (str. 178)
- 5-6 Závislost Gibbsovy energie G^* systému tvořeného pevnými látkami CaCO_3 a CaO a plynným CO_2 na rozsahu reakce $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (str. 179)
- 5-7 Závislost rovnovážného tlaku CO_2 v systému $\text{CaCO}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2$ na teplotě (str. 181)
- 5-8 Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ vzniku pevného MgO (a) a FeO (b) (str. 183)
- 5-9 Ellinghamův diagram pro vybrané oxidy doplněný Richardsonovými nomografickými stupnicemi (str. 185)
- 5-10 Ellinghamův diagram – stupnice O_2 ; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 187)
- 5-11 Ellinghamův diagram – stupnice CO/CO_2 ; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 189)
- 5-12 Ellinghamův diagram – stupnice $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 190)
- 5-13 Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Zn-O-S při teplotě 1000 K (a) a postup jeho konstrukce (b) (str. 192)
- 5-14 Diagram stability fází systému Zn-O-S při relativním parciálním tlaku $p(\text{SO}_2) = 10^{-22}$ (str. 195)
- 5-15 Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Cu-O-S při teplotě 1000 K

- (str. 196)
- 5-16 Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému U-Cl-O při teplotě 1000 K zkonstruovaný pomocí programu *Predom-Web*; (a) vstupní menu pro zadání systému a parametrů výpočtu, (b) výsledný diagram (str. 197)
- 5-17 Izobarický fázový diagram systému Ge-Si (str. 203)
- 5-18 Izobarický fázový diagram systému Cs-Rb (str. 204)
- 5-19 Izobarický fázový diagram systému Bi-Sb (str. 205)
- 5-20 Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu (str. 206)
- 5-21 Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chladnutí taveniny daného složení (str. 207)
- 5-22 Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt (str. 208)
- 5-23 Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení (str. 209)
- 5-24 Izobarický fázový diagram systému Al-In (str. 211)
- 5-25 Izobarický fázový diagram systému V-Zr (str. 213)
- 5-26 Izobarický fázový diagram systému Pb-Zr (str. 213)
- 5-27 Izobarický fázový diagram systému Nb-Zr (str. 214)
- 5-28 Izobarický fázový diagram systému B-Mo (str. 216)
- 5-29 Izobarický fázový diagram systému Ag-Mg (str. 217)
- 5-30 Izobarický fázový diagram systému Nb-Ni (str. 217)
- 5-31 G - x a T - x diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně i pevné fázi (str. 220)
- 5-32 Vliv hodnot interakčních parametrů v kapalně ($\Omega^{(l)}$) a pevné ($\Omega^{(s)}$) fázi na průběh křivek *likvidu* a *solidu* ve fázovém diagramu binárního systému A-B (str. 221)
- 5-33 G - x a T - x diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevné fázi (str. 222)
- 5-34 Fázový diagram systému LiCl-LiF (str. 225)
- 5-35 Řešení rovnovážné podmínky (I) pro různé hodnoty Ω/RT (str. 227)
- 5-36 Fázový diagram systému Mg-Si (str. 228)
- 5-37 Křivky *likvidu* a *solidu* v binárním systému A-B pro $k_{eq,B} > 1$ (a) a $k_{eq,B} < 1$ (a) (str. 229)
- 5-38 Grafické vyjádření složení tříložkového systému pomocí rovnostranného trojúhelníka (str. 232)
- 5-39 Izotermní řezy fázového diagramu jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 235)
- 5-40 Polytermální diagram jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 236)
- 5-41 Izotermní řezy fázového diagramu ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 237)
- 5-42 Polytermální diagram ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (křivky *solidu* jsou čárkované, křivky *likvidu* plné) (str. 238)
- 5-43 Izotermní řezy ternárních fázových diagramů rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky (S_1 a S_2) (str. 239)
- 5-44 Rozpustnost H_2 , O_2 a N_2 ve vodě při teplotě 298 K v závislosti na tlaku (čárkované přímky představují závislost splňující Henryho zákon) (str. 240)
- 5-45 Rozpustnost dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K (str. 241)
- 5-46 Vypočtené závislosti zbytkové koncentrace kyslíku na obsahu hliníku v ternární tavenině Fe-O-Al při teplotě 1873 K za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny (str. 243)

Seznam tabulek

- 1-I Spojené formulace I. a II. věty termodynamické a Maxwellovy relace pro základní termodynamické funkce U , H , F a G (str. 18)
- 1-II Důležité parciální derivace termodynamických funkcí podle stavových proměnných V , p a T (str. 19)
- 2-I Hustota ρ , molární objem V_m , koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti α a izotermní stačitelnosti β pro vybrané látky v plynném, kapalném a pevném stavu při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa (str. 36)
- 2-II Kritická teplota T_c , kritický tlak p_c , druhý viriální koeficient B při teplotě 300 K a konstanty a a b Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice pro vybrané látky (str. 38)
- 2-III Debyeova teplota θ_D , konstanta γ_{el} elektronového příspěvku tepelné kapacity a příspěvky tepelné kapacity C_{vib} a C_{el} při teplotě 10 K pro vybrané prvky (str. 44)
- 2-IV Curieova teplota T_C resp. Néelova teplota T_N vybraných feromagnetických resp. antiferomagnetických pevných látek (str. 45)
- 2-V Hodnoty Nernstovy-Lindemannovy konstanty A_{NL} a rozdíl $C_{pm} - C_{Vm}$ při teplotě 300 K pro vybrané prvky (str. 48)
- 2-VI Změny molární tepelné kapacity za stálého tlaku a molárního objemu doprovázející některé fázové přeměny I. řádu při atmosférickém tlaku (str. 54)
- 4-I Některé způsoby vyjadřování složení vícesložkových fází (str. 84)
- 4-II Parciální molární termodynamické veličiny složek vícesložkových fází (str. 104)
- 4-III Vztahy pro směšovací entalpii a dodatkovou entropii binárního roztoku A-B pro model jednoduchého roztoku a jeho limitní případy (str. 123)
- 4-IV Vztahy pro výpočet binárních bodů (x_i^*, x_j^*) z ternárních molárních zlomků (x_i, x_j) a pro výpočet příspěvku k dodatkové Gibbsově energii ternáru i - j - k na základě dvoukonstantové Redlichovy-Kisterovy rovnice (4.7-6) (str. 129)
- 4-V Hodnoty interakčního parametru Ω a kritické teploty pro vybrané pseudobinární pevné roztoky (str. 138)
- 4-VI Pevný roztok $(A_{1-y}B_y)(C_{1-z}D_z)$ – základní bilanční vztahy (str. 141)
- 4-VII Limitní aktivitní koeficienty vybraných prvků v binárních taveninách Fe- i (l) při teplotě 1873 K a změny standardní Gibbsovy energie příslušející přechodům mezi různými standardními stavy pro rozpuštěné prvky (str. 151)
- 4-VIII Hodnoty interakčních koeficientů 1. řádu ve vybraných binárních systémech Fe- i při teplotě 1873 K (str. 158)
- 4-IX Střední aktivitní koeficienty vybraných elektrolytů (str. 162)
- 5-I Vliv reakčních podmínek na hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému (standardní stav čistá plynná látka při teplotě T a tlaku $p^\circ = 100$ kPa) (str. 171)
- 5-II Postup výpočtu fázového diagramu ternárního systému MgO(M)-SiO₂(S)-ZrO₂(Z) nestechiometrickým postupem (str. 177)
- 5-III Rozkladné teploty vybraných anorganických sloučenin (str. 181)
- 5-IV Výsledky termodynamického rozboru Van Arkelova procesu rafinace titanu (str. 200)
- 5-V Invariantní rovnováhy v binárních systémech (str. 215)
- 5-VI Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů ve vybraných binárních systémech (str. 231)
- 5-VII Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č. 1 (str. 248)
- 5-VIII Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č. 2 (str. 248)
- 5-IX Výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N při teplotě 1048 K a atmosférickém tlaku - uvažované látky, počáteční a rovnovážné složení (str. 249)
- 5-X Postupné aproximace fázového složení při jednotlivých kolech výpočtu rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N (str. 250)

Úvod

Základy termodynamiky jako samostatné vědní disciplíny byly položeny v první polovině minulého století. Při jejich konstituování však byly v řadě případů zohledněny experimentální výsledky i teoretické úvahy badatelů z dob dřívějších (R. Boyle, B. Thompson aj.). V r.1847 završil H. Helmholtz teoretické úvahy J.R. Mayera a experimentální výsledky J.P. Joulea (na jejichž základě stanovil Joule tzv. mechanický ekvivalent tepla) a formuloval a matematicky vyjádřil zákon zachování energie jako jeden ze základních zákonů, který lze aplikovat na všechny přírodní jevy. Pojem vnitřní energie zavedl a stavový charakter této veličiny vysvětlil o 4 roky později R. Clausius. Konečná formulace I. věty termodynamické jako základního axiomu termodynamiky je připisována W. Thomsonovi (1851).

II. věta termodynamická předcházela z hlediska historického vývoje větě I. Již v r.1824 formuloval S. Carnot na základě ideálního termodynamického cyklu teorém o účinnosti tepelného stroje. Ten později zobecnil Clausius a pokládal jej za druhý hlavní princip termodynamiky. Na základě tohoto principu Clausius rovněž zavedl novou termodynamickou stavovou veličinu a nezval jí entropie. Carnotův cyklus se později stal východiskem pro Nernstovy úvahy o nedosažitelnosti absolutní nuly zformulované jako Nernstův tepelný teorém (1906), který byl později nazván III.věta termodynamická.

Na počátku 18. století byl hlavním cílem termodynamiky popis vzájemné přeměny tepla a práce. Teprve později se objevily snahy využít termodynamického aparátu pro popis chemicky reagujících systémů. Tak se začala konstituovat chemická termodynamika, s jejímž vznikem jsou spojena jména M.C. Guldberga, P. Waaga, J.H. van't Hoffa (Nobelova cena za řešení problému chemické rovnováhy termodynamickou cestou v r.1901), H.L. Le Chateliera, K.F. Brauna, F.M. Raoult a zejména pak J.W. Gibbs a G.N. Lewis. Byly formulovány obecné podmínky termodynamické rovnováhy (Gibbs; 1875-1876), zavedeny parciální molární veličiny, chemický potenciál, fugacita a fugacitní koeficient (Lewis; 1901), aktivita a aktivitní koeficient (Lewis; 1907). V této prakticky nezměněné podobě se formální aparát klasické chemické termodynamiky zachoval až do současnosti.

Počátky rozvoje chemické termodynamiky v oblasti materiálů, zejména v metalurgii, spadají do čtyřicátých let tohoto století a velkého rozmachu doznávají především po II. světové válce. Z řady významných vědců, kteří se na řešení této problematiky podíleli jmenujme alespoň J. Chipmana, C. Wagnera, J.F. Elliota, G.K. Sigwortha, L.S. Darkena, R. Gurryho, H.J. Ellinghama, F.D. Richardsona, J.H.E. Jeffese, H.H. Kelloga, K.K. Kelleyho, C.B. Alcocka, C.H.P. Lupise a O. Kubaschewského. Rozvoj termodynamiky materiálů byl a je spojen zejména s rozvojem instrumentální techniky (experimentální stanovení stavového chování a termodynamických vlastností čistých látek i roztoků) a s rozvojem výpočetních metod a výpočetní techniky (kompilace a kritické hodnocení termodynamických dat, modelování termodynamických vlastností roztoků, optimalizace termodynamických dat a fázových diagramů, výpočty rovnovážného složení heterogenních systémů). Současné aplikace chemické termodynamiky v oblasti materiálů představují široké spektrum problémů spojených s přípravou a vlastnostmi kovových i nekovových materiálů pro nejrůznější použití (běžné konstrukční materiály, jaderná energetika, letectví a kosmický program, elektronika a optoelektronika, nové zdroje energie, lékařství aj.). Základům chemické termodynamiky a jejím aplikacím v oblasti materiálů jsou věnovány následující kapitoly těchto skript.

1. Základní pojmy a principy

Některé pojmy, které budeme v následujícím textu hojně užívat, jsou často chápány spíše intuitivně, v některých knihách nejsou jednoznačně definovány a pokud ano, pak se jejich významový obsah liší. Protože chceme předejít možným nedorozuměním vyplývajícím z této mnohotvárnosti, uvedeme dále jejich přesné vymezení, kterého se zde budeme striktně držet. Pro snazší orientaci je rovněž uveden anglický ekvivalent (ne doslovný překlad)¹.

Látka je chemické individuum (prvek nebo sloučeninu) lišící se od ostatních látek sumárním nebo strukturním vzorcem. Příkladem dvou různých látek může být pentan a 2-methylbutan, zatímco rutil a anatas jsou dvě různé polymorfní formy (strukturní modifikace) téže látky – oxidu titaničitého TiO_2 . Této definici odpovídá anglický termín *substance*.²

Složka je látka v určitém skupenství či strukturní modifikaci. Pevný, kapalný a plynný křemík jsou tři různé složky, ale stále stejná látka. Termín látka je tak obecnější než termín složka, avšak v případě homogenních systémů jsou termíny látka a složka rovnocenné. Anglickým ekvivalentem jsou termíny *species* nebo *chemical species*.

Nezávislá složka je termín užívaný ve spojení s Gibbovým fázovým pravidlem. Jelikož při použití tohoto pravidla je důležitý počet nezávislých složek a ne jejich přesná identita, není slovní definice termínu nezávislá složka nezbytná. Je ale možné striktně stanovit základní vlastnosti, které množina „libovolně vybraných“ nezávislých složek musí splňovat (podrobněji viz část 1.6.). Anglickým ekvivalentem jsou termíny *constituent* nebo *independent component* nebo pouze *component*. V případě označení jednosložkový systém, dvousložkový systém atd. jsou implicitně uvažovány nezávislé složky, které daný systém tvoří.

Fáze je část systému, ve které jsou jeho vlastnosti konstantní nebo se mění spojitě. Od jiných fází je oddělena fázovým rozhraním, na kterém se vlastnosti systému mění skokem. Fáze může být jednosložková, pokud je tvořena jednou látkou (např. pevný Al_2O_3), či vícesložková, pokud je tvořena homogenní směsí (roztokem) alespoň dvou různých látek (např. tavenina Si-Ge).

Fázová přeměna je děj, jehož se účastní jedna nebo více látek, které přecházejí z jednoho skupenství či strukturní modifikace do jiného. Z hlediska Ehrenfestovy klasifikace (viz část 2.2.2.) se jedná o fázovou přeměnu I. řádu, kterou je např. vypařování, tání nebo fázová transformace v pevném stavu.

Chemická reakce je děj, jehož se účastní více látek, u kterých dochází k zániku původních a vytváření nových chemických vazeb. Ačkoliv fázové přeměny a chemické reakce jsou odlišně vymezeny (liší se počtem zúčastněných látek), z hlediska termodynamického popisu jejich průběhu není třeba tento rozdíl uvažovat.

¹ Vysvětlení další pojmů viz Malíjevský A. a kol.: Breviář z fyzikální chemie, Skripta VŠCHT, Praha 2000 nebo <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/brevuvod.html>

² Někdy bývá pojem látka chápán obecněji a látky se pak dělí na čisté (chemická individua) a směsné (heterogenní a homogenní směsi).

1.1. Základní principy klasické termodynamiky

Klasická termodynamika se zabývá rovnovážnými soustavami, přičemž jejich stav popisuje v termínech makroskopických, měřitelných veličin - teplota T , tlak p , objem V , látkové množství n aj. Jejím základem jsou čtyři axiomaticky formulované postuláty zvané termodynamické věty, z nichž jsou matematickou cestou odvozeny všechny další vztahy.

Nultá věta termodynamická zavádí teplotu jako intenzivní stavovou proměnnou, která má ve všech systémech s tepelně vodivými stěnami, jež jsou spolu v rovnováze, stejnou hodnotu.

První věta termodynamická je speciální formulací obecného zákona zachování energie v uzavřeném systému (tj. systému, který nevyměňuje hmotu se svým okolím), který může konat a přijímat práci a se svým okolím vyměňovat teplo. Tato věta definuje stavovou funkci zvanou vnitřní energie U , která je vlastností daného stavu systému a spojuje ji s veličinami práce w a teplo q , které představují dva z možných způsobů, jak vnitřní energii systému změnit. V diferenciální formě lze první větu termodynamickou zapsat ve tvaru

$$dU = \delta q + \delta w \quad (1.1-1)$$

Z integrace rovnice (1.1-1) pro změnu vnitřní energie při přechodu systému z počátečního stavu (1) do konečného stavu (2) plyne

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w \quad (1.1-2)$$

Ve výše uvedených vztazích je užito běžné znaménkové konvence: teplo do systému dodané či práce systémem přijatá mají kladné znaménko a naopak teplo systémem vydané a práce systémem vykonaná mají záporné znaménko.

Práce, kterou systém může konat nebo naopak od okolí přijímat může být různé povahy. Jedná-li se o práci objemovou, při které dochází ke změně objemu systému, platí vztah

$$\delta w = -p^{\text{ext}} dV \quad (1.1-3)$$

kde p^{ext} je vnější tlak. Pouze pro vratný děj lze ztotožnit tento vnější tlak s tlakem systému p . V případě práce povrchové, při které dochází ke změně velikosti povrchu systému A , platí vztah

$$\delta w = \sigma dA \quad (1.1-4)$$

kde σ je povrchové napětí. Pro práci elektrickou, při které dochází k přenosu náboje Q potenciálovým rozdílem E platí vztah

$$\delta w = EdQ \quad (1.1-5)$$

Druhou větou termodynamickou je axiomaticky zavedena stavová funkce zvaná entropie S , pro jejíž diferenciál platí

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.1-6)$$

Ve vztahu (1.1-6) platí rovnost pro vratné děje, nerovnost pro děje nevratné (samovolné). Pro změnu entropie doprovázející izotermní vratný děj získáme integrací rovnice (1.1-6) vztah

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \quad [T, \text{ vratný děj}] \quad (1.1-7)$$

Stejně jako vnitřní energie, tak i entropie charakterizuje určitý stav systému. Vnitřní energie představuje potenciální energii souboru částic, které daný systém tvoří a dále energii kinetickou související s pohybem těchto částic. V rámci klasické termodynamiky neumíme absolutní hodnotu vnitřní energie určit. Entropie je mírou neuspořádanosti stavu systému; čím je systém uspořádanější, tím je jeho entropie nižší. Podle třetí věty termodynamické je entropie každé ideálně krystalické a dokonale čisté látky rovna nule při teplotě 0 K.

1.2. Základní termodynamické funkce a jejich závislost na stavových proměnných p , V a T

První a druhou větou termodynamickou jsou definovány dvě základní termodynamické funkce - vnitřní energie a entropie. Je-li uzavřený systém schopný konat pouze objemovou práci, pak teplo vyměněné s okolím při izochorickém ději je rovno změně vnitřní energie systému a platí

$$\Delta U = q \quad [V] \quad (1.2-1)$$

Z praktického hlediska je vhodné zavést další termodynamickou funkci - entalpii H definovanou vztahem

$$H = U + pV \quad (1.2-2)$$

jejíž význam je analogický. Je-li uzavřený systém schopen konat pouze objemovou práci, pak teplo vyměněné s okolím při izobarickém ději ($p^{\text{ext}} = p = \text{konst.}$) je rovno změně entalpie systému a platí

$$\Delta H = q \quad [p] \quad (1.2-3)$$

Tepelné kapacity za konstantního objemu C_V a konstantního tlaku C_p jsou definovány jako parciální derivace vnitřní energie a entalpie podle teploty

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.2-4)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.2-5)$$

Pro vyjádření podmínek termodynamické rovnováhy jsou vhodné další dvě termodynamické funkce, a to Helmholtzova energie F a Gibbsova energie G definované vztahy

$$F = U - TS \quad (1.2-6)$$

$$G = H - TS \quad (1.2-7)$$

Změna Helmholtzovy energie představuje maximální užitečnou práci (práci jinou než objemovou), kterou může uzavřený systém vykonat při vratném izotermním a izochorickém ději. Změna Gibbsovy energie představuje maximální užitečnou práci, kterou může uzavřený systém vykonat při vratném izotermním a izobarickém ději.

Na základě první a druhé věty termodynamické (1.1-1) a (1.1-6) a definičních vztahů pro termodynamické funkce H (1.2-2), F (1.2-6) a G (1.2-7) lze pro uzavřený systém, který koná pouze vratnou objemovou práci odvodit tzv. spojené formulace I. a II. věty termodynamické. Tyto užitečné diferenciální vztahy spolu s odvozenými Maxwellovými relacemi jsou pro termodynamické funkce U , H , F a G shrnuty v tab. 1-I.

Výše definované termodynamické funkce U , H , S , F a G jsou funkcemi stavovými a každému stavu systému lze jednoznačně přisoudit určitou hodnotu každé z uvedených funkcí. Stav jednosložkového homogenního uzavřeného systému budeme popisovat pomocí celkového látkového množství, které systém obsahuje, objemu, tlaku a teploty systému.

Tabulka 1-I

Spojené formulace I. a II. věty termodynamické a Maxwellovy relace pro základní termodynamické funkce U , H , F a G

Funkce	Spojené formulace	Maxwellovy relace
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
F	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
G	$dG = -SdT + Vdp$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Mezi uvedenými veličinami existuje vazná podmínka, kterou pro případ uzavřeného systému lze zapsat ve tvaru

$$f(n, T, V, p) = 0 \quad [n] \quad (1.2-8)$$

S ohledem na tuto podmínku, lze každou z výše uvedených termodynamických funkcí obecně označenou Z vyjádřit jako funkci libovolné trojice proměnných z proměnných n , V , p a T , např.

$$Z = Z(n, T, V) \quad (1.2-9a)$$

$$Z = Z(n, T, p) \quad (1.2-9b)$$

Jelikož se jedná o uzavřený systém kde n je konstantní, a tedy $dn = 0$, platí pro úplný diferenciál funkce Z definované vztahy (1.2-9)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T dV \quad [n] \quad (1.2-10a)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T dp \quad [n] \quad (1.2-10b)$$

Vztahy pro parciální derivace jednotlivých termodynamických funkcí uzavřeného systému podle stavových proměnných p , V a T jsou uvedeny v tab. 1-II

Tabulka 1-II

Důležité parciální derivace termodynamických funkcí podle stavových proměnných V , p a T

$Z(x,y)$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$ nebo $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T$
$U(T,V)$	C_V	$-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$	
$C_V(T,V)$		$T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$	
$H(T,p)$	C_p		$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$C_p(T,p)$			$-T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$
$S(T,V)$	$\frac{C_V}{T}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$	
$S(T,p)$	$\frac{C_p}{T}$		$-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$F(T,V)$	$-S$	$-p$	
$G(T,p)$	$-S$		V

Na závěr této kapitoly si odvodíme ještě dva důležité vztahy, a to derivace podílu G/T podle T a $1/T$ při stálém tlaku. Platí

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} \quad (1.2-11)$$

Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.2-12)$$

můžeme rovnici (1.2-11) s přihlédnutím k definičnímu vztahu pro Gibbsovu energii (1.2-7) upravit

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (1.2-13)$$

Z této rovnice můžeme dále odvodit vztah

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial(1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p (-T^2) = H \quad (1.2-14)$$

Vztahy (1.2-13) a (1.2-14) se nazývají Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice.

1.3. Otevřený systém, parciální molární veličiny

Všechny dosud uvedené vztahy platí pro systémy uzavřené při jejich stálém složení. Nyní se budeme zabývat systémy, kde může docházet ke změnám látkových množství jednotlivých složek, které studovaný systém tvoří např. výměnou hmoty s okolím (otevřené systémy) nebo probíhající chemickou přeměnou systému. Uvažujme nejprve otevřený dvousložkový systém při stálé teplotě a tlaku. Platí-li pro některou vlastnost tohoto systému obecně označenou Z , že k násobná změna látkových množství obou složek za stálé teploty a tlaku způsobí k -násobnou změnu sledované vlastnosti Z , pak tuto vlastnost nazýváme extenzivní. Uvedenou skutečnost lze matematicky formulovat vztahem

$$Z(T, p, kn_1, kn_2) = k \cdot Z(T, p, n_1, n_2) \quad (1.3-1)$$

Ze zkušenosti víme, že extenzivní veličinou je např. objem systému a také všechny dříve uvedené termodynamické funkce. Funkce, pro které platí vztah (1.3-1) se nazývají homogenní funkce 1.řádu a platí pro ně Eulerův vztah ve tvaru

$$Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} n_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} n_2 \quad (1.3-2)$$

Parciální derivace vystupující v rovnici (1.3-2) se nazývají parciální molární veličiny první a druhé složky a značí se $\bar{Z}_1$ a $\bar{Z}_2$. Vydělíme-li rovnici (1.3-2) celkovým látkovým množstvím $n = n_1 + n_2$ získáme vztah

$$Z_m = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2 \quad (1.3-3)$$

kde Z_m , $Z_m = Z/n$, je molární funkce a x_1 a x_2 jsou molární zlomky složek 1 a 2 definované vztahy

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{a} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1.3-4)$$

Zatímco funkce Z je extenzivní veličinou závislou na velikosti systému a jeho složení, jsou molární funkce Z_m a parciální molární veličiny $\bar{Z}_1$ a $\bar{Z}_2$ veličinami intenzivními a nezávisí na velikosti systému, ale pouze na jeho složení. Protože vznikly jako podíl dvou extenzivních veličin, bývají někdy označovány jako sekundární intenzivní veličiny, čímž je odlišujeme od primárních intenzivních veličin, kterou je např. teplota. Funkce Z i molární funkce Z_m vyjadřují bez ohledu na velikost systému jeho vlastnosti jako celku a označujeme je proto jako veličiny integrální. Parciální molární veličiny $\bar{Z}_1$ a $\bar{Z}_2$ vyjadřují vlastnosti jednotlivých složek systému a při známém složení systému lze z nich snadno pomocí vztahů (1.3-2) a (1.3-3) integrální veličiny vypočítat.

Parciální molární veličiny jednotlivých složek nejsou vzájemně nezávislé. Vaznou podmínku představuje Gibbsova-Duhemova rovnice, jejíž odvození je dále naznačeno. Jelikož Z je stavovou funkcí, platí pro diferenciál funkce $Z = Z(T, p, n_1, n_2)$ v námi studovaném dvousložkovém systému při stále teplotě a tlaku vztah

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 \quad [T, p] \quad (1.3-5)$$

Z rovnice (1.3-2) pro dZ naopak získáme

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + n_1 d\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + n_2 d\bar{Z}_2 \quad [T, p] \quad (1.3-6)$$

Porovnáním pravých stran uvedených vztahů získáme jeden z možných tvarů Gibbsovy-Duhemovy rovnice

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-7)$$

a vydělením celkovým látkovým množstvím obou komponent ($n_1 + n_2$) analogický vztah

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-8)$$

Diferenciální formu (1.3-8) lze též vyjádřit v ekvivalentním tvaru

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_1} \right) = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-9)$$

kde parciální derivace podle složení jsou provedeny při stálé teplotě a tlaku. Vztahy (1.3-8) a (1.3-9) umožňují určit závislost jedné parciální molární veličiny na složení systému, známe-li závislost na složení u druhé parciální molární veličiny. Podle vztahu (1.3-8) zřejmě platí

$$d\bar{Z}_2 = -\frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-10)$$

Odtud integrací levé strany v mezích od $x_2 = 1$ do požadovaného složení x_2 a pravé strany v mezích od $x_1 = 0$ do požadovaného složení x_1 získáme vztah

$$\bar{Z}_2(x_2) = \bar{Z}_2(x_2 = 1) - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-11)$$

V tomto případě pro $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) platí podle vztahu (1.3-3), že parciální molární veličina druhé složky je přímo rovna integrální molární veličině, a tak vztah (1.3-11) lze dále upravit

$$\bar{Z}_2(x_2) = Z_m(x_2 = 1) - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-12)$$

Integrál na pravé straně uvedené rovnice vyhodnocujeme obvykle graficky. Praktické použití této rovnice při výpočtu aktivity a aktivitního koeficientu si ukážeme v části 4.4.

V binárním systému platí vztah (1.3-3). Protože součet molárních zlomků je roven jedné, lze integrální funkci Z_m i parciální molární veličiny $\bar{Z}_1$ a $\bar{Z}_2$ vyjádřit jako funkce jediné nezávisle proměnné např. x_1

$$Z_m(x_1) = x_1 \bar{Z}_1(x_1) + (1-x_1) \bar{Z}_2(x_1) \quad (1.3-13)$$

Parciální molární veličinu $\bar{Z}_1$ nyní vyjádříme z definice (viz rovnice (1.3-2)), přičemž v derivaci dle n_1 dosadíme za extenzivní funkci Z součin nZ_m

$$\bar{Z}_1 = \left(\frac{\partial(nZ_m)}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = Z_m + n \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = Z_m + n \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad (1.3-14)$$

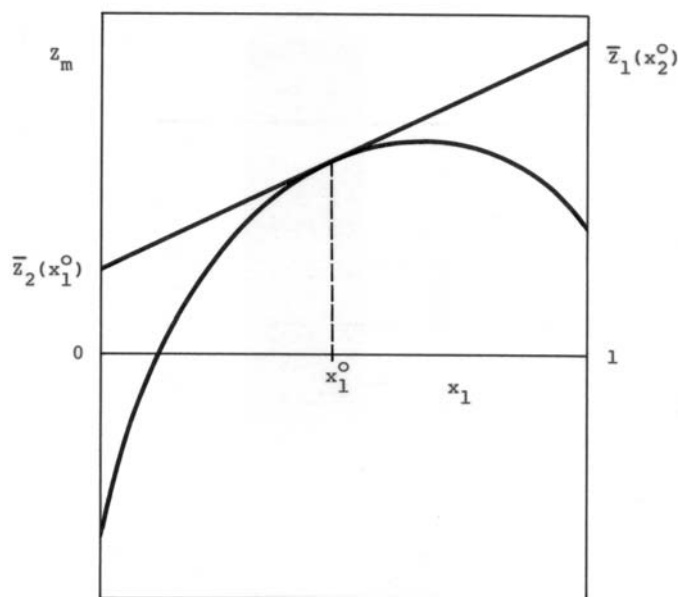
Derivace x_1 podle n_1 je rovna podílu $(1-x_1)/n$ a po dosazení do rovnice (1.3-14) obdržíme výsledný vztah pro $\bar{Z}_1$ ve tvaru

$$\bar{Z}_1 = Z_m + (1-x_1) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \quad (1.3-15)$$

který nám umožňuje vypočítat pro různá složení systému hodnoty parciální molární veličiny $\bar{Z}_1$ ze známé závislosti integrální molární veličiny Z_m na složení systému. Analogickým postupem lze odvodit vztah pro parciální molární veličinu druhé složky ve tvaru

$$\bar{Z}_2 = Z_m - x_1 \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \quad (1.3-16)$$

Vztahy mezi integrální veličinou Z_m a parciálními molárními veličinami $\bar{Z}_1$ a $\bar{Z}_2$ vyjádřené rovnicemi (1.3-15) a (1.3-16) jsou znázorněny na obr. 1-1. Z uvedených rovnic je zřejmé, že tečna funkce Z_m v bodě x_1^0 vytíná na vertikálních osách úseky odpovídající hodnotám parciálních molárních veličin v bodě x_1^0 .

**Obrázek 1-1**

Integrální a parciální molární veličiny v binárním systému

Všechny výše uvedené vztahy lze rozšířit i na vícesložkové systémy. Pro N -složkový systém platí

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.3-17)$$

$$Z = \sum_{i=1}^N n_i \bar{Z}_i \quad (1.3-18)$$

$$Z_m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{Z}_i \quad (1.3-19)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i d\bar{Z}_i = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-20)$$

$$\bar{Z}_i = Z_m + \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} - \sum_{j=1}^{N-1} x_j \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (1.3-21)$$

$$\bar{Z}_N = Z_m - \sum_{j=1}^{N-1} x_j \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad (1.3-22)$$

Rovnice (1.3-21) platí pro prvních $N-1$ složek, pro N -tou složku platí rovnice (1.3-22). Při

odvození těchto vztahů byla integrální molární veličina Z_m pokládána za funkci $N-1$ nezávislých proměnných molárních zlomků $x_1, \dots, x_{N-1}$ a molární zlomek N -té složky byl vyjádřen vztahem

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (1.3-23)$$

Při odvození vztahů pro parciální molární veličiny však můžeme integrální molární veličinu Z_m formálně pokládat za funkci N nezávisle proměnných molárních zlomků $x_1, \dots, x_N$ bez ohledu na vaznou podmínku (1.3-23). Pro parciální molární veličinu každé z N složek pak získáme vztah

$$\bar{Z}_i = Z_m(x_1, \dots, x_N) + \left(\frac{\partial Z_m(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial Z_m(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.3-24)$$

Príslušné derivace (někdy nazývané též Redlichovy podle autora, jenž tento postup odvození parciálních molárních veličin navrhl), které jsou provedeny za konstantní hodnoty všech molárních zlomků vyjma toho, podle kterého derivujeme, tak nemají žádný fyzikální význam.

1.4. Chemický potenciál, aktivita

Mezi parciálními molárními veličinami má významné postavení parciální molární Gibbsova energie $\bar{G}_i$ označovaná jako izotermní izobarický chemický potenciál μ_i

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.4-1)$$

Chemický potenciál dané látky v určitém stavu (čistá látka nebo komponenta vícesložkové fáze v určitém skupenství a v případě pevných látek strukturní modifikaci při teplotě T a tlaku p) vyjadřujeme vždy relativně vztažený k hodnotě chemického potenciálu této látky v nějakém vhodně zvoleném stavu standardním. Rozdílem mezi chemickým potenciálem ve studovaném reálném stavu a stavu standardním je definována aktivita látky a_i (vzhledem k danému standardnímu stavu)

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (1.4-2)$$

Standardní stavy lze v principu volit zcela libovolně, avšak z praktických důvodů se časem ustálily některé konvence. Nejčastěji užívaným je tzv. Raoultův standardní stav, kdy za standardní stav volíme stav čisté látky při teplotě systému T a zvoleném tlaku. Pro plynné látky předpokládáme ideální chování (platí pro ně stavová rovnice ideálního plynu (2.1-10)) a volíme

pevnou hodnotu standardního tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ³. Pro látky kapalné a pevné volíme danou látku ve specifikovaném skupenství či strukturní modifikaci při standardním tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ nebo tlaku systému p . S dalšími možnostmi volby standardních stavů vhodných především pro popis velmi zředěných roztoků se seznámíme v kapitole 4.10.

Na závěr této části si uveďme dva často užívané výrazy pro Gibbsovu energii a její diferenciál, které získáme z obecných platných vztahů (1.3-18) a (1.3-20). V N -složkovém systému platí

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1.4-3)$$

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.4-4)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (1.4-5)$$

1.5. Podmínky termodynamické rovnováhy

Pro uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou plyne ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické vztah

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad (1.5-1)$$

Odtud lze s přihlédnutím k definičním vztahům termodynamických funkcí F (1.2-6) a G (1.2-7) odvodit následující obecné podmínky termodynamické rovnováhy

$$dS = 0; \quad S \rightarrow \max \quad [U, V] \quad \text{nebo} \quad [H, p] \quad (1.5-2)$$

$$dF = 0; \quad F \rightarrow \min \quad [T, V] \quad (1.5-3)$$

$$dG = 0; \quad G \rightarrow \min \quad [T, p] \quad (1.5-4)$$

Uvažujme nyní uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou, tvořený N látkami v F fázích (každá fáze obsahuje všech N látek), přičemž tyto látky spolu chemicky nereagují. Gibbsovu energii tohoto systému vyjádříme jako součet Gibbsových energií jednotlivých jeho fází

³ Hodnota $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ je volena podle doporučení IUPAC z roku 1982. Dříve byl za standardní tlak volen tlak $p^\circ = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$. Tato změna hodnoty standardního tlaku nemá žádný vliv na standardní termodynamické funkce látek v pevném a kapalném stavu. Přepočtení vztahy mezi termodynamickými funkcemi plyných látek pro standardní tlaky 100 kPa a $101,325 \text{ kPa}$ uvádí např. Freeman R.D.: *Conversion of standard thermodynamic data to the new standard-state pressure*, J. Chem. Education 62, 681-686 (1985).

$$G = \sum_{j=1}^F G_j \quad (1.5-5)$$

a Gibbsovu energii každé fáze pomocí chemických potenciálů jednotlivých látek v této fázi obsažených, tj. složek této fáze (viz rovnice (1.4-3)).

$$G_j = \sum_{i=1}^N n_i^j \mu_i^j \quad j = 1, \dots, F \quad (1.5-6)$$

Spojením uvedených vztahů obdržíme

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_i^j \mu_i^j \quad (1.5-7)$$

Při stálé teplotě a tlaku platí pro diferenciál Gibbsovy energie dG vztah (viz rovnice (1.4-4))

$$dG = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_i^j dn_i^j \quad [T, p] \quad (1.5-8)$$

který dále upravíme

$$dG = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{F-1} \mu_i^j dn_i^j + \mu_i^F dn_i^F \right) \quad [T, p] \quad (1.5-9)$$

Protože systém je uzavřený a uvnitř žádné fáze nedochází k chemické přeměně, může být i -tá látka obsažena v různém množství v jednotlivých fázích, ale její celkové množství v systému musí být stále konstantní. Platí tedy

$$\sum_{j=1}^F n_i^j = \text{konst} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-10)$$

a tedy i

$$\sum_{j=1}^F dn_i^j = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-11)$$

Vztah (1.5-11) dále upravíme

$$\sum_{j=1}^{F-1} dn_i^j = -dn_i^F \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-12)$$

Uvedené vztahy jsou matematickým vyjádřením vzájemné závislosti hodnot n_i pro každou složku i . Po dosazení do rovnice (1.5-9) a další jednoduché matematické úpravě obdržíme vztah

$$dG = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{F-1} (\mu_i^j - \mu_i^F) dn_i^j \quad [T, p] \quad (1.5-13)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak podle (1.5-4) nabývá Gibbsova energie systému $G(n_1, \dots, n_N)$ minimální hodnoty, a tak každá parciální derivace G podle proměnných $n_1, \dots, n_N$ musí být rovna nule. Ze vztahu (1.5-13) tak plyne sada rovnovážných podmínek ve tvaru

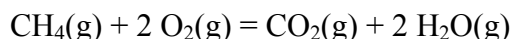
$$\mu_i^j = \mu_i^F \quad i = 1, \dots, N, \quad j = 1, \dots, F-1 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-14)$$

které označujeme jako intenzivní kritérium fázové rovnováhy. Slovně lze toto kritérium formulovat následovně: je-li uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou při stále teplotě a tlaku v rovnováze, pak chemický potenciál každé látky je stejný ve všech fázích tento systém tvořících. Rovnovážné podmínky (1.5-14) nejsou zřejmě nezávislé. Rovnají-li se totiž chemické potenciály dané látky v 1. a 2. fázi a také v 1. a 3. fázi, pak se musí rovnat chemické potenciály této látky i ve 2. a 3. fázi. Celkový počet rovnovážných podmínek typu (1.5-14) je tedy $N(F-1)$.

Uvažujme opět uzavřený systém při stálé teplotě a tlaku, který nemůže konat jinou práci než objemovou. Nechť nyní tento systém je tvořen N látkami, mezi kterými může probíhat právě jedna chemická reakce. Tuto reakci lze formálně zapsat rovnicí

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (1.5-15)$$

kde A_i je symbol pro i -tou látku a ν_i je stechiometrický koeficient i -té látky, který udává kolik molů dané látky se účastní uvažované reakce a je kladný pro produkty a záporný pro výchozí látky. Bude-li např. v systému tvořeném plynnými látkami CH_4 , CO_2 , H_2O a O_2 probíhat reakce



jsou stechiometrické koeficienty rovny $\nu(\text{CH}_4) = -1$, $\nu(\text{O}_2) = -2$, $\nu(\text{CO}_2) = 1$ a $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2$. Pro kvantitativní vyjádření rozsahu chemické reakce zavedeme novou proměnnou ξ implicitně definovanou rovnicemi látkové bilance

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-16)$$

kde n_i je látkové množství libovolné látky příslušející určitému rozsahu reakce ξ a n_i^0 je počáteční látkové množství této látky. Pomocí vztahu (1.5-16) můžeme nyní převést funkci N proměnných $G = f(n_1, n_2, \dots, n_N)$ na funkci jedné proměnné $G = f(\xi)$. Diferenciál Gibbsovy energie homogenního N -složkového systému při stálé teplotě a tlaku vyjádříme jako (viz rovnice (1.4-4))

$$dG(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad [T, p] \quad (1.5-17)$$

Z rovnice (1.5-16) plyne

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.5-18)$$

a spojením obou vztahů obdržíme rovnici

$$dG(\xi) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi \quad [T, p] \quad (1.5-19)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak podle (1.5-4) nabývá Gibbsova energie systému G minimální hodnoty a derivace G podle ξ je rovna nule. Ze vztahu (1.5-19) tak plyne rovnovážná podmínka ve tvaru

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-20)$$

Symbolem $\Delta_r G$ značíme novou termodynamickou veličinu – reakční Gibbsovu energii⁴, která v případě samovolně probíhajících chemických reakcí (nerovnovážný stav) nabývá záporných hodnot. Vyjádříme-li chemické potenciály všech látek pomocí rovnice (1.4-2), získáme vztah

$$\sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = 0 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-21)$$

Jeho úpravou obdržíme

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-22)$$

kde suma na levé straně rovnice představuje změnu standardní Gibbsovy energie doprovázející reakci (1.5-15) a nazývá se standardní reakční Gibbsova energie ($\Delta_r G^0$). Součinem aktivit umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty na pravé straně rovnice je definována rovnovážná konstanta reakce (1.5-15) K . Obvykle se rovnovážná podmínka (1.5-22) uvádí ve tvaru

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-23)$$

Není-li systém v rovnováze, pak z podmínky (1.5-20) plyne vztah

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad [\text{obecně}] \quad (1.5-24)$$

který popisuje závislost reakční Gibbsovy energie na složení systému.

Výše uvedený postup odvození podmínky chemické rovnováhy lze rozšířit i na systémy, ve kterých může probíhat několik chemických reakcí současně. Probíhá-li ve studovaném systému

⁴ Jelikož rozsah reakce ξ má jednotku (mol) a stechiometrické koeficienty ν_i jsou naopak bezrozměrné je podle rovnice (1.5-20) jednotka reakční Gibbsovy energie (J mol^{-1}). Hodnoty $\Delta_r G$ jsou vždy vztaheny k určité sadě stechiometrických koeficientů $\{\nu_i\}$ a vynásobíme-li všechny stechiometrické koeficienty n -krát, zvětší se n -krát, i hodnota $\Delta_r G$. Totéž platí i pro standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G^0$ a další „reakční“ termodynamické funkce a jejich jednotky: $\Delta_r H$ (J mol^{-1}), $\Delta_r S$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) aj. Protože symbol mol není v případě obecné chemické reakce vztahen k jedné konkrétní látce, bývá někdy v jednotkách „reakčních“ termodynamických funkcí vynechán. Tato častá praxe je zvolena i v tomto textu.

R nezávislých chemických reakcí, pak analogicky ke vztahu (1.5-16) definujeme R proměnných $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ rovnicemi látkové bilance

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \nu_i^j \xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-25)$$

ν_i^j nyní představuje stechiometrický koeficient i -té látky v j -té reakci. Neúčastní-li se některá látka určité reakce, pak formálně $\nu_i^j = 0$. Pro diferenciál látkového množství i -té látky nyní platí

$$dn_i = \sum_{j=1}^R \nu_i^j d\xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-26)$$

a spojením se vztahem (1.5-17) obdržíme

$$dG(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R) = \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i d\xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-27)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak analogicky ke vztahu (1.5-20) lze odvodit sadu rovnovážných podmínek ve tvaru

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T, p, \xi_{k \neq j}} = \Delta_{vj} G = \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i = 0 \quad j = 1, \dots, R \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-28)$$

Pro každou chemickou reakci tak platí

$$\Delta_{vj} G^0 = -RT \ln K_j \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-29)$$

kde standardní reakční Gibbsovy energie a rovnovážná konstanta j -té reakce jsou definovány vztahy

$$\Delta_{vj} G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i^0 \quad j = 1, \dots, R \quad (1.5-23)$$

$$K_j = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i^j} \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-31)$$

Ze vztahu (1.5-23) lze snadno odvodit teplotní závislost rovnovážné konstanty. Protože platí

$$R \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{T} \quad (1.5-32)$$

můžeme s přihlédnutím k Gibbsovým-Helmholtzovým rovnicím (1.2-13) a (1.2-14) psát

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1.5-33)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial (\Delta_r G^\circ / T)}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (1.5-34)$$

$\Delta_r H^\circ$ je změna standardní entalpie doprovázející uvažovanou chemickou reakci a nazývá se standardní reakční entalpie. Vztahy (1.5-33) a (1.5-34) se nazývají van't Hoffovy rovnice.

V obecném případě může být určitým problémem stanovení maximálního počtu nezávislých chemických reakcí, které v daném systému mohou probíhat. Tuto úlohu lze řešit postupy lineární algebry, které aplikujeme na popis stechiometrie chemicky reagujícího systému⁵. Definujme si nyní tzv. konstituční koeficient a_{ij} , který udává kolik atomů j -tého druhu obsahuje jedna molekula resp. vzorcová jednotka i -té látky. Jako příklad uvažujme homogenní plynný systém tvořený látkami $\text{CH}_4(1)$, $\text{CO}_2(2)$, $\text{CO}(3)$, $\text{H}_2\text{O}(4)$, $\text{H}_2(5)$ a $\text{O}_2(6)$. Molekuly těchto látek jsou tvořeny třemi prvky, a to C(1), H(2) a O(3). Každé látce (sloučenině nebo prvku) přísluší tedy trojice konstitučních koeficientů, které udávají kolik atomů uhlíku, vodíku a kyslíku jedna molekula dané látky obsahuje. Např. pro CH_4 nabývají konstituční koeficienty těchto hodnot:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 1 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ obsahuje 1 atom C)} \\ a_{12} &= 4 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ obsahuje 4 atomy H)} \\ a_{13} &= 0 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ neobsahuje žádný atom O)} \end{aligned}$$

Tyto konstituční koeficienty lze uspořádat do matice konstitučních koeficientů, ve které řádky odpovídají jednotlivým látkám a sloupce jednotlivým prvkům tyto látky tvořícím. Matice má tedy rozměr počet látek (N) x počet prvků (M). Pro náš výše uvedený případ obsahuje matice konstitučních koeficientů následující prvky (první sloupec přísluší C, druhý H a třetí O):

$$\begin{array}{ccc} 1 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{array}$$

Pro určení maximálního počtu nezávislých chemických reakcí je důležitá hodnota této matice H , která je v tomto případě rovna třem, tedy počtu prvků, které tvoří látky v uvažovaném systému. Tato shoda není náhodná a pro většinu chemicky reagujících systémů platí $H = M$.

Existují samozřejmě i odlišné případy. Typickým jsou systémy tvořené látkami se stejným sumárním vzorcem (např. izomery), kde $H = 1$, nebo systémy, kde $M = N$ a všechny látky spolu reagují v jedné chemické reakci, pak $H = M - 1$. Lze dokázat, že maximální počet nezávislých chemických reakcí R , které mohou probíhat v N -složkovém systému tvořeném M chemickými prvky je dán vztahem

$$R = N - H \geq N - M \quad (1.5-35)$$

který se nazývá Gibbsovo stechiometrické pravidlo.

Jelikož v matici konstitučních koeficientů jsou zahrnuty všechny složky v systému přítomné, musí být v případě heterogenních systémů explicitně uvažovány i látky v různých skupenstvích např. CaO(s) a CaO(l) nebo Si(l) a Si(g) . V tomto případě jsou v počtu

⁵ Tato problematika je podrobně popsána např. v monografii Holub R., Vořka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*. Academia, Praha 1984.

nezávislých chemických reakcí R zahrnutý i příslušné fázové přeměny $\text{CaO(s)} = \text{CaO(l)}$ resp. $\text{Si(l)} = \text{Si(g)}$.

1.6. Gibbsovo fázové pravidlo

Při popisu fázových a chemických rovnovah často řešíme problém, kolik intenzivních proměnných je třeba specifikovat, aby systém, který se nachází v rovnovážném stavu, byl bez ohledu na jeho velikost zcela jednoznačně popsán resp. kolik intenzivních proměnných lze v určitém intervalu měnit, aniž by došlo ke změně fázového složení systému (tj. nezanikly některé z dosud přítomných a nevznikly některé z dosud nepřítomných fází). Počet těchto volně volitelných intenzivních proměnných je nazýván počet stupňů volnosti ν a lze jej podle Gibbsova fázového pravidla určit jako rozdíl mezi počtem všech intenzivních proměnných potřebných k jednoznačnému popisu daného systému a počtem vazných podmínek, které musí být splněny, je-li uvažovaný systém v rovnováze⁶. Význam počtu stupňů volnosti lze dobře pochopit z analogie v matematice. Mějme dvě nezávislé lineární rovnice pro tři neznámé. Abychom získali hodnoty proměnných, které tuto soustavu rovnic splňují, musíme nejprve hodnotu jedné z proměnných zvolit a pak hodnoty druhých dvou řešením soustavy dopočítat. K dispozici tak máme právě jeden stupeň volnosti

Pro určení počtu stupňů volnosti ν lze odvodit obecný vztah, tzv. Gibbsovo fázové pravidlo, ve tvaru

$$\nu = C - F + 2 - \alpha \quad (1.6-1)$$

kde C je počet tzv. nezávislých složek systému⁷, F je počet koexistujících fází v rovnováze a α je počet dodatečných vazných podmínek, které intenzivní proměnné charakterizující rovnovážný stav daného systému musí splňovat. Pojem nezávislá složka si nyní vysvětlíme. Uvažujme systém tvořený celkem N složkami - látkami v pevném, kapalném či pevném stavu. Vyberme z nich nyní skupinu (podmnožinu) C složek, které nazveme nezávislými složkami, přičemž tato skupina C složek splňuje následující dvě podmínky:

1. Nelze napsat žádnou chemickou reakci nebo fázovou přeměnu obsahující pouze nezávislé složky. Matematicky řečeno: sumární vzorec nezávislé složky nelze vyjádřit jako lineární kombinaci sumárních vzorců ostatních nezávislých složek.

2. Pro každou ze zbývajících $N - C$ složek lze zapsat chemickou reakci nebo fázovou přeměnu, ve které kromě této složky vystupují pouze nezávislé složky. Matematicky řečeno: sumární vzorec každé ze zbývajících $N - C$ složek lze vyjádřit jako lineární kombinaci sumárních vzorců nezávislých složek.

Lze dokázat, že pro daný systém je počet nezávislých složek určen jednoznačně. Volba konkrétních C nezávislých složek obecně jednoznačná není. Dále si uvedme několik příkladů jak počet nezávislých složek určit:

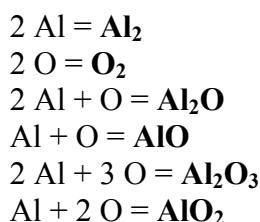
Uvažujme nejprve homogenní systém – taveninu tvořenou atomy Si a Ge. Obě složky taveniny jsou zřejmě nezávislé, protože jedna se v druhou nemůže přeměnit, a tedy $C = 2$. Pokud bude tavenina Si-Ge koexistovat v rovnováze s pevným roztokem tvořeným stejnými

⁶ Počet stupňů volnosti je někdy nazýván též variace (z anglického termínu variance).

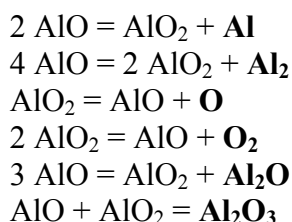
⁷ Pojem *nezávislá složka* není triviální a určení jejich počtu může být v případě složitých systémů obtížné. Podrobněji se čtenář může seznámit s touto problematikou např. v práci Alper J.S.: *The Gibbs phase rule revisited: Interrelationships between components and phases*, J. Chem. Education 76, 1567-1569 (1999) nebo Jensen W.B.: *Generalizing the phase rule*, J. Chem. Education 78, 1369-1370 (2001).

látkami, tedy prvky Si a Ge, pak např. složky pevného roztoku Si(s) a Ge(s) již nezávislé nejsou, neboť je lze získat ztuhnutím (tedy fázovou přeměnou) složek taveniny Si(l) a Ge(l). Proto i v tomto případě je $C = 2$. Obecně platí, že v případě systémů bez chemické přeměny (kde neprobíhají žádné chemické reakce) je počet nezávislých složek roven počtu látek, které daný systém tvoří.

Dále uvažujme homogenní plynný systém tvořený celkem osmi složkami Al, Al₂, O, O₂, Al₂O, AlO, Al₂O₃ a AlO₂. Intuitivně resp. na základě stechiometrického rozboru tohoto systému lze nyní určit hodnotu $C = 2$, neboť dalších 5 složek (závislých) lze vytvořit jako produkty chemických reakcí těchto dvou nezávislých složek. Pokud jako nezávislé složky vybereme Al a O, pak tyto reakce můžeme zapsat ve tvaru (odvozené složky jsou označeny tučně)



Jako nezávislé složky lze vybrat i jinou dvojici, která splňuje výše uvedené podmínky, např. AlO a AlO₂. Závislé složky můžeme nyní odvodit na základě těchto chemických reakcí (odvozené složky jsou označeny tučně)



Obecně platí, že v případě systémů s chemickou přeměnou (kde probíhají chemické reakce) je počet nezávislých složek roven hodnotě matice konstitučních koeficientů všech složek v systému přítomných.

Pro odvození vztahu (1.6-1) nejprve uvažujme uzavřený systém, který může konat pouze objemovou práci a mohou v něm probíhat pouze fázové přeměny (neprobíhají žádné chemické reakce). V systému nechť v rovnováze koexistuje F fází, každá tvořená N stejnými látkami. Všechny části systému (fáze) nechť jsou v dokonalé tepelné i mechanické rovnováze (teplota a tlak jsou ve všech fázích stejné). Bez ohledu na velikost systému je třeba pro jeho jednoznačný popis celkem $F(N - 1)$ údajů vyjadřujících složení všech fází (např. molárních zlomků) a dále údaje o teplotě a tlaku systému. Vazné podmínky představují podmínky fázové rovnováhy typu (1.5-14), kterých je celkem $N(F - 1)$. Počet stupňů volnosti je dán rozdílem počtu proměnných a počtu podmínek a není-li systém omezen žádnými dodatečnými (tj. jinými než rovnovážnými) podmínkami ($\alpha = 0$) platí

$$v = F(N - 1) + 2 - N(F - 1) = N - F + 2 \quad (1.6-2)$$

a tedy $C = N$. Při odvození vztahu (1.6-2) jsme předpokládali, že každá z přítomných fází je N -složková (je v ní obsaženo všech N látek). V mnoha případech toto neplatí, přesto vztah (1.6-2) vede ke správnému počtu stupňů volnosti, neboť nerelevantní podmínky fázové rovnováhy jsou kompenzovány snížením počtu údajů o složení fází nutných pro jednoznačný

popis systému.

Uvažujme nyní homogenní plynný systém tvořený N složkami (látkami), které mezi sebou mohou reagovat. Pro jednoznačný popis tohoto systému jsou nezbytné hodnoty teploty, tlaku a $N - 1$ údajů (molárních zlomků) o složení plynné fáze. Počet nezávislých chemických reakcí R , které mohou v tomto systému probíhat je podle Gibbsova stechiometrického pravidla (1.5-35) roven rozdílu $N - H$. Počet stupňů volnosti je opět dán rozdílem počtu proměnných a počtu podmínek a v případě $\alpha = 0$ tedy platí

$$\nu = N - 1 + 2 - (N - H) = H - 1 + 2 = H + 1 \quad (1.6-3)$$

Jednička v druhé části rovnosti (1.6-3) odpovídá počtu přítomných fází (plynná fáze), dvojka proměnným T a p a zřejmě platí $C = H$.

Jako poslední případ uvažujme obecný heterogenní systém, ve kterém mohou probíhat fázové přeměny i chemické reakce. Počet koexistujících fází v rovnováze, které označíme $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, nechť je F , a tyto fáze nechť obsahují $N_{\text{tot}} = N_{\alpha} + N_{\beta} + N_{\gamma} + \dots$ složek. Některé ze složek mohou být přítomny jen v jedné fázi, jiné naopak ve všech. Počet intenzivních proměnných nyní nezbytný k jednoznačnému popisu systému je 2 (teplota a tlak) + $(N_{\alpha} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi α) + $(N_{\beta} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi β) + $(N_{\gamma} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi γ) + $\dots = 2 + N_{\text{tot}} - F$. Počet všech rovnovážných podmínek, které musí být v tomto systému splněny je roven $N_{\text{tot}} - H$ a pro počet stupňů volnosti platí ($\alpha = 0$)

$$\nu = N_{\text{tot}} - F + 2 - (N_{\text{tot}} - H) = H - F + 2 \quad (1.6-4)$$

Počet nezávislých složek je tak opět roven hodnotě matice konstitučních koeficientů

Při aplikaci Gibbsova fázového pravidla činí nejvíce potíží správně stanovit počet dodatečných vazných podmínek a případně je specifikovat. Tento postup si dále přiblížíme na jednoduchém příkladu. Uvažujme homogenní plynný systém tvořený složkami (látkami) N_2 , H_2 a NH_3 . Předpokládejme, že v prvním případě vznikla tato plynná směs smíšením neznámého množství dusíku a vodíku v libovolném poměru a následnou reakcí za vzniku amoniaku



Počet stupňů volnosti určíme dosazením do rovnice (1.6-3): $\nu = 2 + 1 = 3$. V tomto případě tedy platí, že ze čtyř nezávislých intenzivních proměnných, tj. T , p a např. x_{N_2} a x_{H_2} , musíme tři pevně zvolit, abychom čtvrtou mohli z rovnovážné podmínky reakce (R1) dopočítat. Pokud by byl počáteční poměr N_2/H_2 zadán nebo plynná směs N_2 , H_2 a NH_3 vznikla rozkladem amoniaku, počet stupňů volnosti se sníží o jedničku. Ukažme to na příkladu rozkladu čistého amoniaku, kdy molární zlomky dusíku a vodíku splňují podmínku $x_{\text{N}_2}/x_{\text{H}_2} = 1/3$ a počet stupňů volnosti je dle vztahu (1.6-1) roven $\nu = 2 - 1 + 2 - 1 = 2$.

Vedle omezení plynoucích ze stechiometrie reagujícího systému se v případě iontových rovnováh může uplatnit i podmínka elektroneutality.

2. Stavové chování a termodynamické vlastnosti čistých látek

2.1. Stavové chování čistých látek

Ze zkušenosti víme, že z proměnných p , V a T charakterizujících stav uzavřeného jednosložkového a jednofázového systému obsahujícího určité konstantní látkové množství n nějaké čisté látky lze libovolně měnit hodnoty pouze dvou proměnných - hodnota třetí z nich je volbou vybrané dvojice již pevně určena. Tuto skutečnost lze matematicky vyjádřit vztahem (1.2-8), který lze zapsat v ekvivalentní formě

$$f(V_m, p, T) = 0 \quad (2.1-1)$$

kde molární objem $V_m = V/n$, který označujeme jako stavová rovnice. Uvažujme nyní molární objem V_m dané čisté látky jako funkci teploty a tlaku systému. Pro úplný diferenciál molárního objemu V_m platí vztah

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.1-2)$$

Definujme si nyní koeficient izobarické objemové roztažnosti α a koeficient izotermní stlačitelnosti β

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.1-3)$$

$$\beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \quad (2.1-4)$$

Po dosazení těchto vztahů do rovnice (2.1-2) obdržíme

$$dV_m = \alpha V_m dT - \beta V_m dp \quad (2.1-5)$$

který dále upravíme

$$d \ln V_m = \alpha dT - \beta dp \quad (2.1-6)$$

Za předpokladu, že pro danou čistou látku známe předpis pro závislost koeficientů α a β na teplotě a tlaku systému, lze integrací rovnice (2.1-6) získat vztah pro výpočet objemu tohoto systému (molárního objemu dané čisté látky) pro libovolné hodnoty T_2 a p_2 , známe-li molární objem $V_m(T_1, p_1)$ alespoň pro jednu dvojici hodnot T_1 a p_1

$$\ln \frac{V_m(T_2, p_2)}{V_m(T_1, p_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T)_{p_1} dT - \int_{p_1}^{p_2} \beta(p)_{T_2} dp \quad (2.1-7)$$

V rovnici (2.1-7) odpovídá první integrál změně teploty systému ($T_1 \rightarrow T_2$) při stálém tlaku p_1 a druhý integrál změně tlaku systému ($p_1 \rightarrow p_2$) při stálé teplotě T_2 . Jelikož objem je stavovou funkcí a nezáleží tedy na cestě, po které se změna systému z výchozího stavu (T_1, p_1) do konečného stavu (T_2, p_2) uskuteční, lze příslušné změny objemu dosáhnout i opačným postupem: změnou tlaku systému ($p_1 \rightarrow p_2$) při počáteční teplotě T_1 a následnou změnou teploty systému ($T_1 \rightarrow T_2$) při konečném tlaku p_2 .

V tab. 2-I jsou pro několik látek v plynném, kapalném a pevném stavu uvedeny hodnoty hustoty, molárního objemu, koeficientu α (viz poznámka⁸) a koeficientu β při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa. Konkrétním řešením rovnic (2.1-7) a stavovým chováním čistých látek v plynném, kapalném a pevném stavu se budeme podrobněji zabývat dále.

Tabulka 2-I

Hustota ρ , molární objem V_m , koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti α a izotermní stlačitelnosti β pro vybrané látky v plynném, kapalném a pevném stavu při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa

Látka	$10^3 \rho$ (kg m ⁻³)	$10^6 V_m$ (m ³ mol ⁻¹)	$10^5 \alpha$ (K ⁻¹)	$10^{12} \beta$ (Pa ⁻¹)
Ideální plyn		24464	335,4	$9,87 \cdot 10^6$
H ₂ O(l)	0,997	18,08	25,2	454,5
K(bcc)	0,86	45,47	24,9	310,0
Be(hcp)	1,82	4,95	3,6	10,0
Al(fcc)	2,70	9,99	7,5	13,9
C(dia)	3,52	3,42	0,54	1,7
C(grafit)	2,27	5,30	2,5	30,0
Ti(hcp)	4,51	10,62	2,6	9,5
Se(hex)	4,81	16,42	11,1	110,0
Fe(bcc)	7,87	7,10	3,2	6,0
Pb(fcc)	11,34	18,27	8,7	23,3
W(bcc)	19,25	9,55	1,4	3,1
Pt(fcc)	21,47	9,09	2,7	3,6
MgO(s)	3,58	11,27	2,95	5,9
Al ₂ O ₃ (s)	3,99	25,55	0,8	3,9
BaZrO ₃ (s)			2,06	7,86
SrTiO ₃ (s)			3,42	5,72
SrZrO ₃ (s)			2,98	2,96
GaAs(s)	5,32	27,21	2,06	13,4
InP(s)	4,81	30,31	1,43	13,8
AlN(s)	3,26	12,59	1,47	

Poznámka: označení krystalové struktury: bcc - kubická prostorově centrovaná, fcc - kubická plošně centrovaná, dia - diamantová, hex - hexagonální, hcp - nejtěsnější hexagonální

⁸ Hodnoty koeficientu objemové roztažnosti α jsou pro většinu pevných látek kladné. Existují však výjimky, např. některé oxidy (Ag₂O, HfV₂O₇, ZrW₂O₈, Ga₂Mo₃O₁₂ aj.), které v určitém oboru teplot vykazují naopak objemovou kontrakci. Podrobný popis tohoto netypického chování pevných látek a řadu dalších příkladů lze nalézt např. v práci Evans J.S.O.: *Negative thermal expansion materials*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 3317-3326 (1999), Barrera G.D. et al.: *Negative thermal expansion*, J. Phys., Condensed Matter 17, R217-R252 (2005) nebo Sleight A.W.: *Negative thermal expansion*, Thermal Conductivity 2006, 131-139 (2006).

2.1.1. Stavové chování plynných látek

V oboru nízkých tlaků vyplývají z Gay-Lussacových a Boyleových experimentů pro plynné látky následující vztahy pro koeficienty α a β

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad (2.1-8)$$

$$\beta = -\frac{1}{p} \quad (2.1-9)$$

Dosazením do rovnice (2.1-6) získáme vztah

$$d \ln V_m = d \ln T - d \ln p \quad (2.1-10)$$

a odtud po integraci a jednoduché matematické úpravě vztah

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (2.1-11)$$

známý jako stavová rovnice ideálního plynu (integrační konstanta R je tzv. univerzální plynová konstanta, která má v soustavě jednotek SI hodnotu $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Vztah (2.1-11) lze rovněž odvodit z kinetické teorie ideálního plynu za předpokladu, že molekuly plynu považujeme za hmotné body bez vlastního objemu, které na sebe vzájemně nepůsobí. Je zřejmé, že uvedený předpoklad je splněn při dostatečně nízké hustotě plynu. Jelikož hustota plynů klesá s rostoucí teplotou při stálém tlaku nebo s klesajícím tlakem při stálé teplotě, bude se reálný plyn chovat ideálně v oblasti „vysokých“ teplot nebo „nízkých“ tlaků (přesně řečeno při vysokých hodnotách redukované teploty T/T_c a nízkých hodnotách redukovaného tlaku p/p_c). Nepřesnost stavové rovnice ideálního plynu pro popis plynů reálných tedy závisí na povaze plynu, teplotě a zejména tlaku systému. Při tlaku atmosférickém a nižším lze tuto rovnici považovat za poměrně dobrou aproximaci. V okolí tzv. Boyleovy teploty, která je přibližně 2,5 násobkem kritické teploty dané látky lze stavovou rovnici ideálního plynu užít i v oblasti vyšších tlaků.

Je-li tlak systému vyšší než atmosférický, začínají se molekuly plynu vzájemně ovlivňovat a pro popis stavového chování je třeba užít jiných vztahů, které molekulární interakce předpokládají. Z velkého počtu různých rovnic pro popis stavového chování reálných plynů, které podrobně diskutují např. Novák a spol.⁹, si zde uvedeme pouze dvě. Viriální stavová rovnice, omezíme-li se pouze na druhý viriální koeficient, se obvykle uvádí ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) \quad (2.1-12)$$

kde B představuje tzv. druhý viriální koeficient, který je pro čistou látku funkcí pouze teploty. Druhý viriální koeficient je možné určit na základě statisticko-termodynamických výpočtů a nebo jej lze odhadnout na základě kritické teploty, kritického tlaku a popř. dalších parametrů.

⁹ Novák J.P., Matouš J., Šobr J.: *Chemická termodynamika I. Stavové chování a termodynamické vlastnosti reálných tekutin*. Skripta VŠCHT, Praha 1991.

Hodnoty druhého viriálního koeficientu pro několik plynů látek jsou uvedeny v tab. 2-II. Další poměrně často užívanou stavovou rovnicí je Redlichova-Kwongova rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)} \quad (2.1-13)$$

Hodnoty konstant a a b se určují na základě kritické teploty T_c a kritického tlaku p_c ze vztahů

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c} \quad (2.1-14)$$

$$b = 0,0876 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.1-15)$$

Hodnoty konstant a a b pro několik plynů látek jsou uvedeny v tab. 2-II. Použití jednotlivých stavových rovnic si nyní ukážeme na příkladu výpočtu molárního objemu plynného oxidu uhličitého při různých tlacích.

Tabulka 2-II

Kritická teplota T_c , kritický tlak p_c , druhý viriální koeficient B při teplotě 300 K a konstanty a a b Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice pro vybrané plynné látky

Látka	T_c (K)	p_c (MPa)	$10^6 B$ (m ³ .mol ⁻¹)	a (m ⁶ .Pa.K ^{1/2} .mol ⁻²)	$10^6 b$ (m ³ .mol ⁻¹)
CH ₄	190,6	4,60	-41,7	3,221	29,84
CO	132,9	3,50	-8,1	1,721	27,38
CO ₂	304,2	7,39	-125,3	6,471	29,73
Cl ₂	417,0	7,99	-290,0	13,136	37,61
HCl	324,7	8,31	-142,3	6,760	28,15
H ₂	33,2	1,30	14,6	0,145	18,45
H ₂ O	647,1	22,06	-780,2	14,290	21,15
H ₂ S	373,2	8,94	-370,6	8,903	30,10
N ₂	126,2	3,39	-4,5	1,559	26,80
NH ₃	405,6	11,35	-258,6	8,686	25,92
O ₂	154,6	5,04	-16,0	1,742	22,10
SO ₂	430,8	7,88	-407,9	14,450	39,39

Příklad 2-1:

Vypočítejte molární objem plynného CO₂ při teplotách 300, 500 a 1000 K a tlaku 0,1, 0,6, 1,5, 3,0 a 6,0 MPa při použití stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11), viriální stavové rovnice (2.1-12) a Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.1-13).

Řešení:

Výpočet objemu z viriální rovnice byl převeden na řešení kvadratické rovnice, která v oblasti vyšších tlaků nemusí mít reálné řešení. K řešení Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice (dále jen RK rovnice) byla použita Newtonova metoda s počáteční aproximací ideálního plynu. Při výpočtu je nutné si uvědomit, že pro podkritickou teplotu je horní hranice tlakového rozsahu dána hodnotou tenze nasycených par CO₂ při uvažované teplotě (při vyšším tlaku je CO₂ již kapalný); $T_{c,CO_2} = 304,17$ K, $p_{CO_2}(300\text{ K}) = 6,712$ MPa. Pro výpočet byly použity hodnoty konstant a a b RK rovnice uvedené v tab. 2-II a hodnoty druhého viriálního koeficientu CO₂ pro teploty 300 K, 500 K a 1000 K převzaté z literatury (Angus S. et al.: *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide*).

Pergamon Press, Oxford 1976). Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce, pomlčkou jsou vyznačeny podmínky, při kterých viriální rovnice neposkytuje reálné řešení.

Lze očekávat, a výsledné hodnoty to potvrzují, že pro teploty blízké T_c bude nejlepší shody dosaženo při užití RK rovnice, neboť konstanty a a b této rovnice jsou určeny z kritického bodu. Pro teploty výrazně vyšší než T_c nejlepší výsledky poskytuje naopak viriální rovnice, protože teplotní závislost druhého viriálního koeficientu je určena ze stavového chování. Při všech teplotách rostou odchylky vypočtených a experimentálních hodnot s rostoucím tlakem. Z vypočtených hodnot dále vyplývá, že pro popis stavového chování oxidu uhličitého lze s poměrně dobrou přesností užít stavové rovnice ideálního plynu v oblasti teplot cca 500 K a výše a tlaků do cca 0,6 MPa.

Teplota (K)	Tlak (MPa)	$V_{m,id}$ (dm ³ mol ⁻¹)	$V_{m,vir}$ (dm ³ mol ⁻¹)	$V_{m,RK}$ (dm ³ mol ⁻¹)	$V_{m,exp}$ (dm ³ mol ⁻¹)
300	0,1	24,942	24,816	24,822	24,822
	0,6	4,157	4,028	4,035	4,033
	1,5	1,663	1,526	1,537	1,542
	3,0	0,831	0,678	0,697	0,694
	6,0	0,416	-	0,248	0,241
500	0,1	41,570	41,540	41,530	41,542
	0,6	6,928	6,898	6,889	6,901
	1,5	2,771	2,741	2,732	2,754
	3,0	1,386	1,355	1,350	1,357
	6,0	0,693	0,662	0,655	0,665
1000	0,1	83,140	83,155	83,145	83,181
	0,6	13,857	13,872	13,862	13,872
	1,5	5,543	5,558	5,548	5,581
	3,0	2,771	2,787	2,777	2,788
	6,0	1,386	1,401	1,392	1,403

$V_{m,id}$... vypočteno ze stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11), $V_{m,vir}$... vypočteno z viriální stavové rovnice (2.1-12), $V_{m,RK}$... vypočteno z Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.1-13), $V_{m,exp}$... experimentální hodnoty (Vargaftik N.B.: *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*. J.Wiley, New York 1975)

2.1.2. Stavové chování kapalných látek

S ohledem na spojitý přechod mezi stavem plynným a kapalným lze předpokládat, že pro popis stavového chování kapalných látek lze užít stavových rovnic navržených pro látky plynné. Pro dosažení přijatelné přesnosti jsou však aplikovatelné pouze některé vícekonstantové vztahy; výše uvedená dvoukonstantová Redlichova-Kwongova rovnice poskytuje nepřesné údaje o molárním objemu kapalin. V kritickém bodě, kde jsou chyby nejvýznamnější, předpovídá molární objem větší o 20 - 50%. Pro odhad molárního objemu nasycené kapaliny (kapaliny, která je v rovnováze se svojí párou) zejména organických látek byla proto navržena řada speciálních stavových rovnic, které jsou podrobně diskutovány ve výše zmíněné práci Nováka a kol.

Při teplotách pod teplotou normálního bodu varu jsou molární objemy řady kapalných látek dostupné z experimentálně zjištěných hodnot hustoty. Při změnách teploty, resp. tlaku lze určit změny molárního objemu z rovnic (2.1-7). Odtud při integraci za předpokladu, že koeficient roztažnosti α nezávisí na teplotě resp. koeficient stlačitelnosti β nezávisí na tlaku získáme vztahy

$$V_m(T_2) = V_m(T_1) \exp[\alpha(T_2 - T_1)] \quad [p] \quad (2.1-16)$$

$$V_m(p_2) = V_m(p_1) \exp[-\beta(p_2 - p_1)] \quad [T] \quad (2.1-17)$$

kterých lze užít i v případě látek pevných.

2.1.3. Stavové chování pevných látek

Molární objemy pevných látek jsou dostupné z experimentálně zjištěných hodnot hustoty. Změny molárního objemu při změně teploty resp. tlaku lze určit na základě vztahů (2.1-16) a (2.1-17). S ohledem na hodnoty koeficientů α a β pevných látek uvedených v tab. 2-I lze očekávat, že molární objem pevných látek se s teplotou a zejména s tlakem významně nemění.

Pro výpočet molárního objemu v oblasti velmi vysokých tlaků ($\beta p_2 \geq 0,1$) nelze rovnici (2.1-17) užít, neboť exponenciála strmě klesá k nule. Při integraci rovnice (2.1-7) je pak třeba předpokládat tlakovou závislost koeficientu β . Postup navržený Murnaghanem vychází z lineární tlakové závislosti objemového modulu pružnosti $B = 1/\beta$ ve tvaru

$$B(p) = B_0 + np \quad (2.1-18)$$

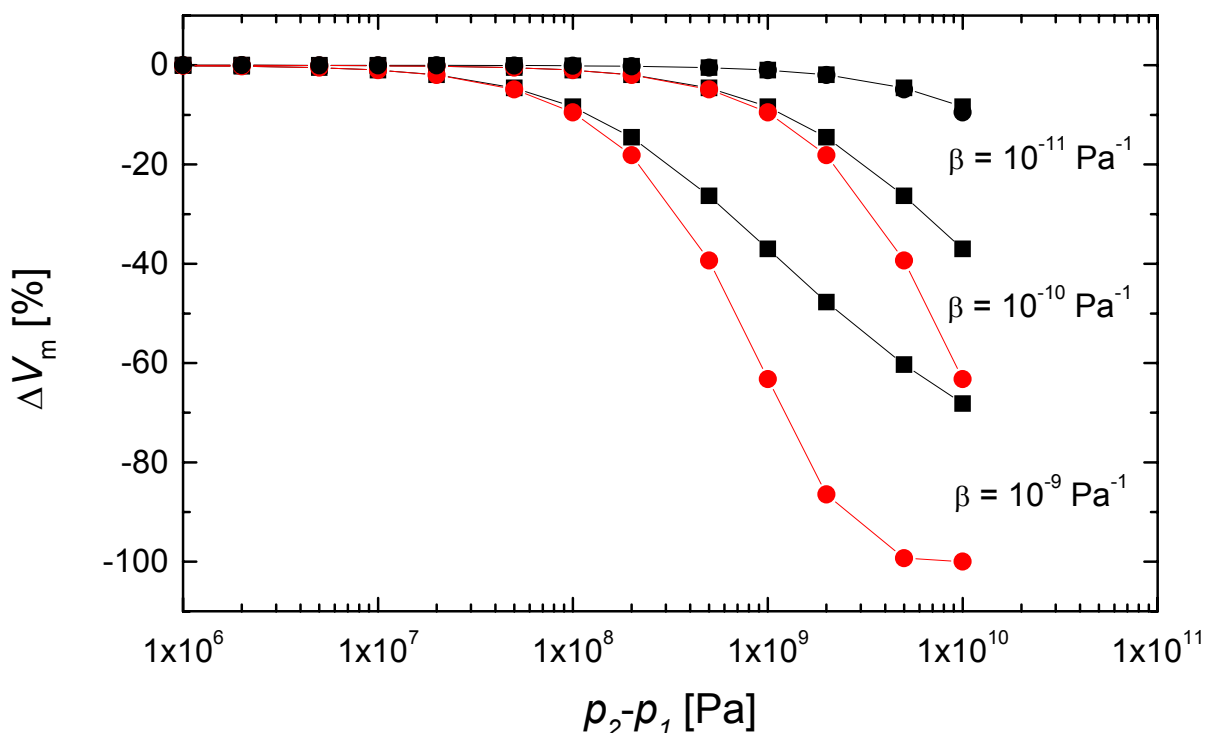
kde $B_0 = 1/\beta_0$ představuje objemový modul pružnosti při nulovém tlaku a n je empirický parametr, jehož hodnota pro většinu pevných látek leží v rozmezí 1-10. Pro koeficient stlačitelnosti tak plyne vztah

$$\beta(p) = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 np} \quad (2.1-19)$$

Dosazením rovnice (2.1-19) za β do vztahu (2.1-7) a integrací při stálé teplotě v mezích od $p_1 = 0$ do $p_2 = p$ získáme tlakovou závislost molárního objemu ve tvaru

$$V_m(p) = V_{m0} [1 + \beta_0 np]^{-1/n} \quad [T] \quad (2.1-20)$$

Jelikož v oboru tlaků 0 – 0,1 MPa se molární objemy pevných látek prakticky nemění, lze do rovnice (2.1-20) za molární objem při nulovém tlaku V_{m0} dosazovat hodnoty při tlaku atmosférickém. Na obr. 2-1 je znázorněna tlaková závislost relativní změny molárního objemu vypočtená pro tři různé hodnoty koeficientu β podle rovnic (2.1-17) a (2.1-20) pro hodnotu parametru $n = 3$.



Obrázek 2-1

Tlaková závislost relativní změny molárního objemu vypočtená pro tři různé hodnoty koeficientu β podle rovnic (2.1-17) (●—●) a (2.1-20) (■—■) pro hodnotu $n = 3$

Tlak, který způsobí stejné zmenšení molárního objemu Fe(bcc) jako ochlazení z teploty 398 K o 100 K vypočteme z rovnice (2.1-17) po její jednoduché úpravě:

$$p = p_1 - \frac{\ln \frac{V_m(298K)}{V_m(398K)}}{\beta} = 0,1 \cdot 10^6 - \frac{\ln \frac{7,10 \cdot 10^{-6}}{7,10 \cdot 10^{-6} + 2,3 \cdot 10^{-8}}}{6,0 \cdot 10^{-12}} = 539,1 \text{ MPa}$$

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že tlakovou závislost molárního objemu pevných látek lze při praktických výpočtech v řadě případů zanedbat. Při přesnějších výpočtech teplotní změny molárního objemu zejména v širokém oboru teplot musíme uvažovat teplotní závislost koeficientu roztažnosti.

2.2. Termodynamické vlastnosti čistých látek

V následujících kapitolách se budeme zabývat termodynamickými vlastnostmi čistých látek. Stejně jako v případě objemu i zde se budeme věnovat molárním veličinám a budeme je označovat $C_{pm}(i)$, $H_m(i)$, $S_m(i)$, $G_m(i)$ a pod. Vedle molárních veličin vztažených na látkové

množství 1 mol, se v praxi užívají i další intenzivní veličiny, kde termodynamické vlastnosti jsou vztaženy na jiná množství látky, např. na 1 gram nebo 1 gram-atom. Veličiny vztažené na jednotku hmotnosti se nazývají specifické a obvykle se označují $c_p(i)$, $h(i)$, $s(i)$, $g(i)$ a pod. Jeden gram-atom (značka g-atom) je látkové množství obsahující právě $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ atomů, tedy 1 mol atomů. Z této definice plyne vztah mezi látkovým množstvím 1 mol a 1 g-atom. V případě monoatomárních molekul prvků je 1 mol shodný s 1 g-atomem. V případě víceatomových molekul (vzorcových jednotek) je 1 mol tolik g-atomů, kolik obsahuje jedna molekula (vzorcová jednotka) dané látky atomů všech prvků, které jí tvoří. Např. 1 mol Al_2O_3 je 5 g-atomů Al_2O_3 , neboť jedna molekula (vzorcová jednotka) Al_2O_3 obsahuje celkem 5 atomů. Tohoto vyjádření se užívá zejména při popisu termodynamických vlastností slitin kovových prvků a intermetalických fází. Vztahy mezi uvedenými intenzivními veličinami si ozřejmíme na následujícím příkladě.

Příklad 2-3:

Experimentálně zjištěná hodnota tepelné kapacity vzorku intermetalické sloučeniny $NiTi_2$ o hmotnosti 6,83 g je $C_p = 3,315 \text{ J K}^{-1}$. Vypočtete hodnoty tepelné kapacity vztažené na 1g, 1 mol a 1 g-atom $NiTi_2$ ($M(NiTi_2) = 154,51 \text{ g mol}^{-1}$).

Řešení:

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{3,315}{6,83} = 0,485 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \frac{C_p M}{m} = M \cdot c_p = 0,485 \cdot 154,51 = 74,937 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

V případě sloučeniny $NiTi_2$ připadají na jednu vzorcovou jednotku 3 atomy prvků. 1 mol $NiTi_2$ odpovídá tedy 3 g-atomů a platí

$$C_{pg\text{-atom}} = \frac{C_{pm}}{n_{\text{atomů}}} = \frac{74,937}{3} = 24,979 \text{ JK}^{-1} \text{ g-atom}^{-1}$$

V dalších kapitolách budeme výhradně užívat veličiny molární. Příklad 2-3 byl uveden pro usnadnění přepočtu termodynamických funkcí z různých monografií a tabelárních sbírek, kde se tato různá vyjádření užívají.

Při popisu jednotlivých termodynamických funkcí se budeme zabývat zejména pevnými látkami. Vztahy pro termodynamické vlastnosti plynných látek budou odvozeny pouze pro případ ideálního plynu; termodynamické vlastnosti reálných plynů jsou podrobně diskutovány ve výše zmíněné práci Nováka a spol.

2.2.1. Tepelné kapacity

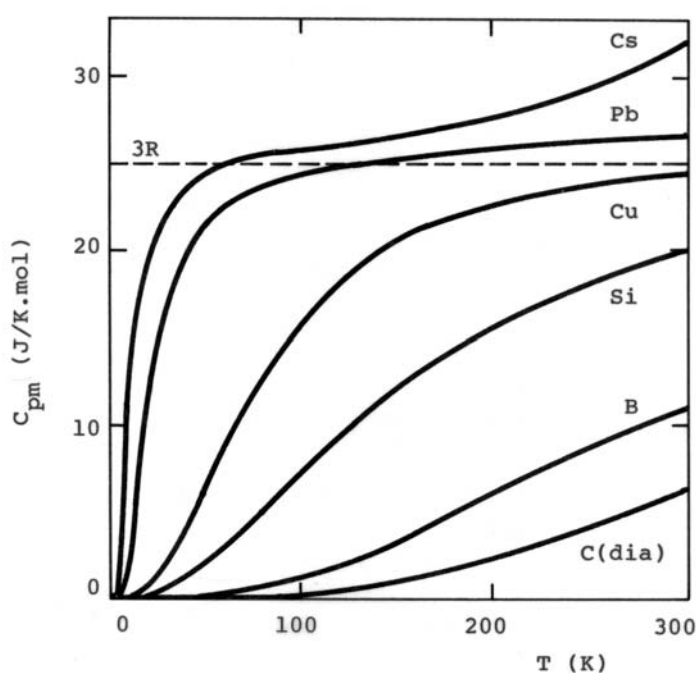
Tepelné kapacity za stálého objemu C_V a za stálého tlaku C_p jsou definovány vztahy (1.2-4) a (1.2-5). Experimentálně jsou obvykle dostupné tepelné kapacity za stálého tlaku; na obr. 2-2 jsou uvedeny teplotní závislosti C_{pm} některých prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 - 300 K. Experimentálně zjištěná hodnota C_p (resp. C_{pm}) pevné látky se skládá z několika příspěvků - vibračního C_{vib} , elektronového C_{el} , magnetického C_{mag} a dilatačního C_{dil}

$$C_{pm} = C_{vib} + C_{el} + C_{mag} + C_{dil} \quad (2.2-1)$$

Vibrační příspěvek představuje příspěvek tepelných kmitů krystalové mřížky při jejím konstantním objemu (je důsledkem tepelně-vibračního pohybu atomů kolem rovnovážných mřížkových poloh). Pro nízké teploty plyne pro C_{vib} z Debyeovy teorie limitní vztah

$$C_{vib} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 1943,7 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.2-2)$$

kde θ_D je tzv. Debyeova teplota. Hodnoty θ_D spolu s hodnotami C_{vib} při teplotě 10 K jsou pro vybrané prvky uvedeny v tab. 2-III.



Obrázek 2-2

Teplotní závislost C_{pm} vybraných prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 – 300 K

Elektronový příspěvek představuje příspěvek volných elektronů a je významný u kovových prvků zejména při nízkých teplotách. Při určitém zjednodušení lze C_{el} pokládat za lineární funkci teploty a platí

$$C_{el} = \gamma_{el} T \quad (2.2-3)$$

Hodnoty konstant γ_{el} spolu s hodnotami C_{el} při teplotě 10 K jsou pro několik prvků uvedeny v tab. 2-III. Z uvedených hodnot vyplývá, že u kovových prvků roste při nízké teplotě význam příspěvku C_{el} oproti příspěvku C_{vib} s rostoucí hodnotou Debyeovy teploty θ_D .

Tabulka 2-III

Debyeova teplota θ_D , konstanta γ_{el} elektronového příspěvku tepelné kapacity a příspěvky tepelné kapacity C_{vib} a C_{el} při teplotě 10 K pro vybrané prvky

Látka	θ_D (K)	γ_{el} (mJ K ⁻² mol ⁻¹)	C_{vib} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_{el} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_{el} (% z $C_{vib} + C_{el}$)
K	91	2,14	2,579	0,021	0,8
Pb	105	3,14	1,679	0,031	1,8
Na	158	1,38	0,493	0,014	2,8
Ag	225	0,63	0,171	0,006	3,4
Zn	327	0,66	0,056	0,007	11,1
Cu	343	0,69	0,048	0,007	12,7
Al	428	1,35	0,025	0,014	35,9
Cr	630	1,59	0,008	0,016	66,7
Be	1440	0,17	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,002	75,5
C(dia)	2230	0	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0	0

Hodnoty θ_D a γ_{el} se určují obvykle z experimentálně získané teplotní závislosti molární tepelné kapacity v oblasti nízkých teplot. Zde se prakticky neuplatní příspěvek C_{dil} a nedochází-li v tomto oboru teplot ke změně magnetického uspořádání ($C_{mag} = 0$), platí

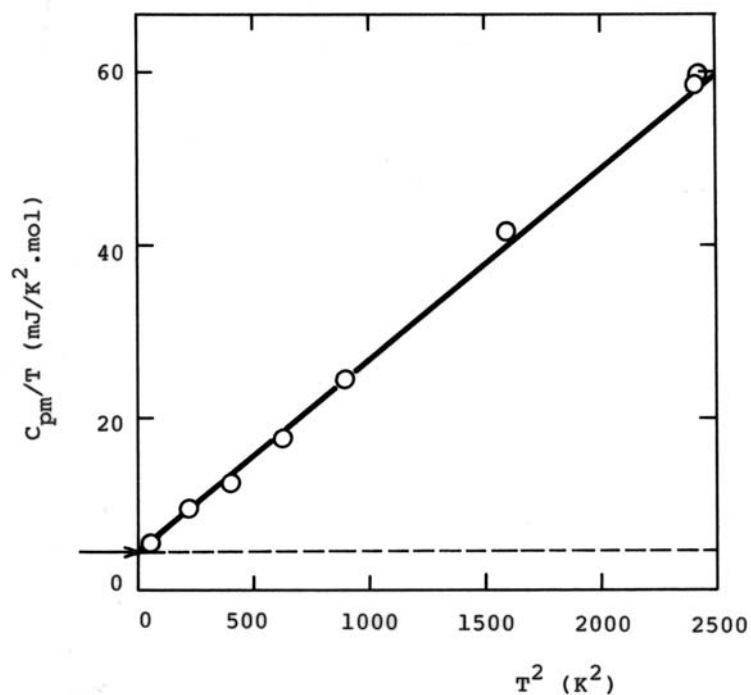
$$C_{pm} = C_{vib} + C_{el} = 1943,7 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \gamma_{el} T \quad (2.2-4)$$

Vydělením obou stran této rovnice teplotou získáme vztah

$$\frac{C_{pm}}{T} = \frac{1943,7}{\theta_D^3} T^2 + \gamma_{el} \quad (2.2-5)$$

který znázorníme graficky v souřadnicích C_{pm}/T vs. T^2 (viz obr. 2-3). Získáme tak přímku, z jejíž směrnice určíme hodnotu θ_D a z úseku na svislé ose pro extrapolovanou hodnotu $T = 0$ K hodnotu γ_{el} .

Magnetický příspěvek C_{mag} se uplatňuje u látek, u kterých dochází ke změně magnetického uspořádání: ze stavu feromagnetického na stav paramagnetický v okolí tzv. Curieovy teploty T_C nebo ze stavu antiiferomagnetického na stav paramagnetický v okolí tzv. Néelovy teploty T_N . Hodnoty Curieovy resp. Néelovy teploty pro několik pevných látek jsou uvedeny v tab. 2-IV. Experimentálně zjištěná teplotní závislost molární tepelné kapacity má v okolí Curieovy teploty charakteristický průběh ve tvaru písmene lambda; pro ilustraci je na obr. 2-4 znázorněna teplotní závislost C_{pm} feromagnetických prvků Co, Fe a Ni v okolí T_C .

**Obrázek 2-3**

Závislost C_{pm}/T vs. T^2 pro Fe v oblasti nízkých teplot a určení hodnot γ_{el} a θ_D

Tabulka 2-IV

Curieova teplota T_C resp. Néelova teplota T_N vybraných feromagnetických resp. antiferomagnetických pevných látek

Látka	T_C (K)	Látka	T_N (K)
Fe(bcc)	1042	MnO	116
Co	1388	MnS	160
Ni	627	MnTe	307
Gd	292	FeCl ₂	24
CrO ₂	386	CoCl ₂	25
Fe ₃ O ₄	858	NiCl ₂	50
MnFe ₂ O ₄	573	NiO	525
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	560	Cr(bcc)	308

Pro kvantitativní vyjádření C_{mag} se užívají různé empirické vztahy, např.

$$C_{mag} = k_f \tau \exp[-4(1-\tau)] \quad \tau < 1 \quad (2.2-6a)$$

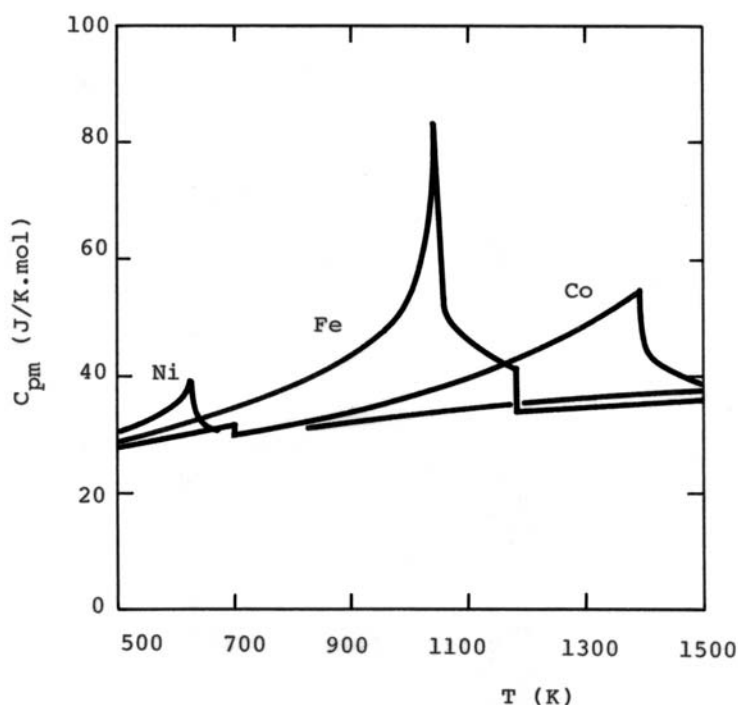
$$C_{mag} = k_p \tau \exp[8q(1-\tau)] \quad \tau > 1 \quad (2.2-6b)$$

navržené Changem a spol. (1985) nebo

$$C_{\text{mag}} = k'_f \left(\tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right) \quad \tau < 1 \quad (2.2-7a)$$

$$C_{\text{mag}} = k'_p \left(\tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right) \quad \tau > 1 \quad (2.2-7b)$$

navržené Hillertem a Jarlem (1978). V těchto rovnicích je $\tau = T/T_C$ pro feromagnetické látky a $\tau = T/T_N$ pro látky antiiferomagnetické. Konstanty k_f resp k'_f charakterizují magneticky uspořádaný (feromagnetický resp. antiiferomagnetický) stav a konstanty k_p resp k'_p paramagnetický stav dané látky. Parametr q v rovnici (2.2-6b) závisí na struktuře látky: pro kubickou prostorově centrovanou strukturu (bcc) je roven jedné a pro kubickou plošně centrovanou strukturu (fcc) dvěma.



Obrázek 2-4

Teplotní závislost C_{pm} feromagnetických prvků Co, Fe a Ni

Dilatační příspěvek C_{dil} je důsledkem dilatace krystalové mřížky pevné látky při jejím zahřívání. Lze jej vyjádřit jako rozdíl molárních tepelných kapacit za stálého tlaku a stálého objemu. Pro tento rozdíl lze odvodit ze základních termodynamických relací vztah

$$C_{dil} = C_{pm} - C_{vm} = \frac{TV_m \alpha^2}{\beta} \quad (2.2-8)$$

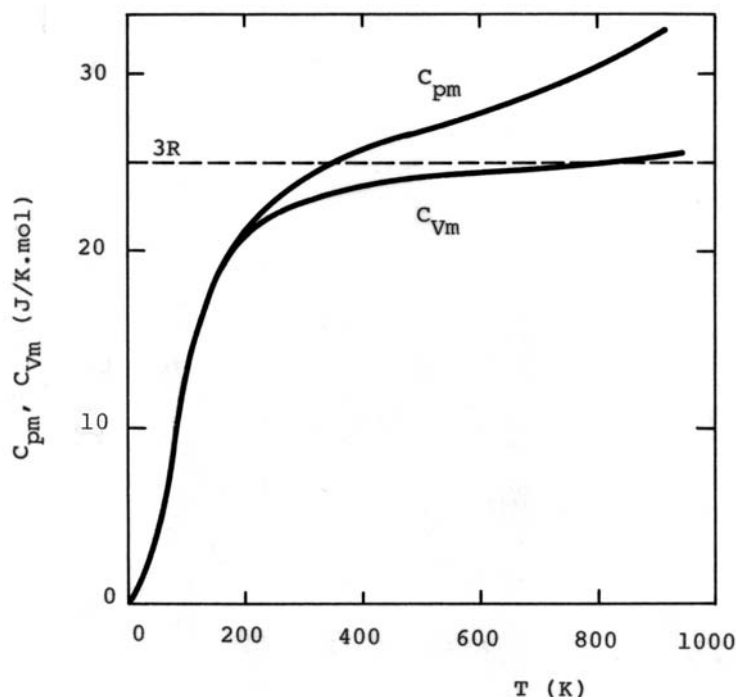
Jelikož pravá strana rovnice (2.2-8) je vždy kladná (výjimkou je voda, pro kterou je v oboru teplot 0 až 4 °C koeficient α záporný), je C_{pm} vždy větší než C_{vm} . Pro stejné zvýšení teploty

určité látky za stálého tlaku je potřeba dodat více tepla než při jejím ohřevu za stálého objemu, neboť při stálém tlaku se část tepla přemění na objemovou práci, kterou systém vykoná při dilataci mřížky. Ze vztahu (2.2-8) dále vyplývá, že pro $T \rightarrow 0$ jsou hodnoty tepelných kapacit za stálého tlaku a stálého objemu stejné. S rostoucí teplotou rozdíl $C_{pm} - C_{Vm}$ roste, a protože V_m , α i β jen slabě závisí na teplotě je tento rozdíl prakticky lineární funkcí teploty. Pro ilustraci je na obr. 2-5 uvedena teplotní závislost C_{pm} a C_{Vm} hliníku v oboru teplot 0 – 900 K. Rozdíl tepelných kapacit nabývá významných hodnot až při teplotách nad 200 K. Zatímco C_{pm} s rostoucí teplotou významně roste, C_{Vm} se při vyšších teplotách příliš neliší od hodnoty $3R = 24,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, která vyplývá jako limitní hodnota pro $T \rightarrow \infty$ z Debyeovy i Einsteinovy teorie ideálního krystalu. To, že hodnoty C_{Vm} odvozené z experimentálně získaných hodnot C_{pm} pro teploty nad cca 800 K jsou větší než teoretická limitní hodnota $3R$, je způsobeno především přítomností bodových poruch (vakancí) v reálném krystalu a dále anharmonicitou mřížkových vibrací, které teoretický model ideálního krystalu neuvažuje.

Pro vyjádření dilatačního členu se v literatuře užívá též empirické Nernstovy-Lindemannovy rovnice

$$C_{\text{dil}} = C_{pm} - C_{Vm} = A_{\text{NL}} T C_{pm}^2 \quad (2.2-9)$$

kde A_{NL} je konstanta, jejíž hodnota prakticky nezávisí na teplotě. V tab. 2-V jsou pro několik prvků uvedeny hodnoty konstanty A_{NL} a rozdíl $C_{pm} - C_{Vm}$ vypočtený podle vztahu (2.2-9) pro teplotu 300 K.



Obrázek 2-5
Teplotní závislost C_{pm} a C_{Vm} Al

Tabulka 2-V

Hodnoty Nernstovy-Lindemannovy konstanty A_{NL} a rozdíl $C_{pm} - C_{vm}$ při teplotě 300 K pro vybrané prvky

Látka	$10^6 A_{NL}$ (mol J ⁻¹)	C_{pm} (300 K) (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$C_{pm} - C_{vm}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$C_{pm} - C_{vm}$ (% z C_{pm})
Co	2,34	25,18	0,44	1,8
Cu	3,83	24,83	0,71	2,9
Fe	2,35	25,38	0,45	1,8
Ga	3,70	26,62	0,79	3,0
Ni	2,62	26,28	0,54	2,1

Molární tepelné kapacity látek v ideálním plynném stavu získáváme obvykle výpočtem na základě postupů statistické termodynamiky. Pro monoatomární ideální plyn získáme hodnoty

$$C_{vm} = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{pm} = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Tyto hodnoty lze v dobrém přiblížení užít i pro molární tepelné kapacity všech kovových prvků v plynném stavu.

Experimentálně získané hodnoty C_{pm} v závislosti na teplotě se koreluji různými empirickými vztahy. Obvykle užívaný je vztah ve tvaru

$$C_{pm} = A + B \cdot T + \frac{C}{T^2} + D \cdot T^2 \quad (2.2-10)$$

který lze velmi snadno integrovat při výpočtech entalpie a entropie. Hodnoty konstant A , B , C a D platí pouze v intervalu teplot, ve kterém byla korelace provedena. Extrapolace značně přesahující krajní body teplotního intervalu může v některých případech vést ke zcela špatným hodnotám C_{pm} . To platí zejména pro extrapolaci k vyšším teplotám při záporné hodnotě konstanty D . Hodnoty konstant teplotních závislostí standardních molárních tepelných kapacit bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Molární tepelné kapacity při stálém tlaku obecně závisí na tlaku. Ze vztahů uvedených v první kapitole lze odvodit výraz

$$\left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.2-11)$$

jehož úpravou s přihlédnutím k definici koeficientu izobarické objemové teplotní roztažnosti α (2.1-3) získáme vztah

$$\left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = -TV_m \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2.2-12)$$

Integrací rovnice (2.2-12) při stálé teplotě za předpokladu, že ani V_m ani α nezávisí na tlaku obdržíme vztah

$$C_{pm}(p_2) = C_{pm}(p_1) - TV_m \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] (p_2 - p_1) \quad (2.2-13)$$

S ohledem na malé hodnoty V_m , α i $(\partial \alpha / \partial T)$ pro látky pevné a kapalné lze v oboru nízkých a středních tlaků (do cca 10 MPa) tlakovou závislost C_{pm} zanedbat. V případě ideálního plynu po dosazení $\alpha = 1/T$ obdržíme

$$\left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2.2-14)$$

2.2.2. Entalpie

Uvažujme uzavřený systém obsahující právě 1 mol čisté látky a molární entalpii tohoto systému jako funkci teploty a tlaku. Pro úplný diferenciál funkce H_m platí vztah

$$dH_m = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.2-15)$$

jehož integrací získáme předpis pro výpočet molární entalpie při libovolné teplotě T_2 a tlaku p_2 , známe-li hodnotu molární entalpie alespoň pro jednu dvojici hodnot T_1 a p_1

$$H_m(T_2, p_2) = H_m(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_{p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T_2} dp \quad (2.2-16)$$

V praxi obvykle volíme teplotu $T_1 = 298,15$ K (hovoříme o referenční teplotě; **pro zkrácení zápisu užíváme v dalším textu hodnotu 298 K**) a tlak $p_1 = p^\circ = 100$ kPa (standardní tlak při Raoultově volbě standardního stavu pro plynné látky - viz str. 25).

Absolutní hodnoty entalpie stejně jako vnitřní energie neumíme v rámci klasické termodynamiky určit. Jelikož však při všech termodynamických výpočtech nás zajímají především změny termodynamických veličin, které studovaný proces doprovázejí (např. změna teploty a tlaku systému, fázová přeměna, chemická reakce aj.), můžeme v rovnici (2.2-16) hodnotu $H_m(T_1, p_1)$ určitým způsobem zvolit a entalpie $H_m(T_2, p_2)$ je pak vyjádřena relativně vzhledem k této volbě. V nejjednodušším případě položíme entalpie prvků v nejstabilnějším stavu (skupenství popř. strukturní modifikaci) při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa rovny nule. Touto volbou jsou pak jednoznačně určeny i standardní molární entalpie při teplotě 298 K všech sloučenin. Vzniká-li např. oxid nikelnatý při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa z prvků Ni a O reakcí



přičemž oba prvky i oxid jsou ve svých standardních stavech, pak změnou entalpie, která tuto reakci doprovází je definována standardní molární slučovací entalpie oxidu nikelnatého

$\Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K})$ a platí

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{R1}, 298 \text{ K}) &\equiv \Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) = \\ &= H_m^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) - H_m^\circ(\text{Ni}, \text{s}, 298 \text{ K}) - \frac{1}{2} H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2.2-17)$$

Připomínáme, že horním indexem $^\circ$ je vyznačeno, že hodnota entalpie přísluší zvolenému standardnímu tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ a tuto entalpii označujeme jako standardní. S ohledem na výše uvedenou volbu ($H_m^\circ(\text{Ni}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 0$ a $H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 0$) ze vztahu (2.2-17) vyplývá, že standardní molární entalpie NiO při teplotě 298 K se přímo rovná experimentálně dostupné standardní molární slučovací entalpii NiO.

$$H_m^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) \quad (2.2-18)$$

Uvedený vztah platí zcela obecně pro všechny sloučeniny. Hodnoty standardních molárních entalpií (standardních slučovacích entalpií) při teplotě 298 K bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Závislost molární entalpie čisté látky na teplotě při stálém tlaku představuje první integrál na pravé straně rovnice (2.2-16). Na základě definičního vztahu tepelné kapacity za stálého tlaku (1.2-5) lze tento integrál upravit a za stálého tlaku (např. $p^\circ = 100 \text{ kPa}$) platí

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T C_{pm}^\circ dT \quad (2.2-19)$$

Je-li teplotní závislost C_{pm}° vyjádřena vztahem (2.2-10), vede integrace rovnice (2.2-19) ke vztahu

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + A(T - 298) + \frac{1}{2} B(T^2 - 298^2) - C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{1}{3} D(T^3 - 298^3) \quad (2.2-20)$$

Budeme-li řešit integrál v rovnici (2.2-19) jako neurčitý, obdržíme při integraci ekvivalentní vyjádření ve tvaru

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + AT + \frac{B}{2} T^2 - \frac{C}{T} + \frac{D}{3} T^3 + I_H \quad (2.2-21)$$

Jelikož molární tepelné kapacity mohou nabývat pouze kladných hodnot, vyplývá ze vztahu (2.2-19), že molární entalpie čistých látek je rostoucí funkcí teploty.

Pro vyhodnocení tlakové závislosti entalpie čistých látek při stálé teplotě nejprve upravíme druhý integrál na pravé straně rovnice (2.2-16). Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.2-22)$$

můžeme s ohledem na definici koeficientu izobarické teplotní objemové roztažnosti α (2.1-3) zapsat rovnici (2.2-16) při stálé teplotě ve tvaru

$$H_m(p) = H_m^o(p^o) + \int_{p^o}^p V_m (1 - \alpha T) dp \quad (2.2-23)$$

V případě ideálního plynu je $\alpha = 1/T$ a integrand v rovnici (2.2-23) je roven nule. Entalpie plynné látky ve stavu ideálního plynu je tedy na tlaku nezávislá. V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaku do 10 MPa V_m a α na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-23) tak získáme vztah

$$H_m(p) = H_m^o(p^o) + V_m (1 - \alpha T)(p - p^o) \quad (2.2-24)$$

S ohledem na hodnotu koeficientu α (10^{-4} až 10^{-5} K^{-1}) je molární entalpie čistých pevných látek rostoucí funkcí tlaku.

Příklad 2-4:

Vypočtete změnu entalpie 1 molu Fe(bcc) při zvýšení tlaku z 0,1 MPa na 10 MPa při teplotě 298 K. Dále vypočtete změnu teploty, která při tlaku 0,1 MPa způsobí stejnou změnu entalpie.

Řešení:

Změnu molární entalpie Fe(bcc) způsobenou změnou tlaku z 0,1 MPa na 10 MPa při teplotě 298 K vypočteme podle vztahu (2.2-24)

$$\Delta H_m = H_m(10 \text{ MPa}) - H_m^o(0,1 \text{ MPa}) = V_m (1 - \alpha \cdot 298)(10 - 0,1) \cdot 10^{-6}$$

Hodnoty $V_m(\text{Fe(bcc)}, 298 \text{ K})$ a α dosadíme z tab. 2-1

$$\Delta H_m = 7,10 \cdot 10^{-6} (1 - 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 298)(10 - 0,1) \cdot 10^{-6} = 69,62 \text{ J mol}^{-1}$$

Při výpočtu změny teploty, která způsobí stejnou změnu molární entalpie čistého Fe(bcc) budeme předpokládat, že v rámci teplotního intervalu, který příslušná změna představuje lze považovat molární tepelnou kapacitu Fe(bcc) za konstantní a integrací rovnice (2.2-19) získáme vztah

$$\Delta H_m = H_m^o(T) - H_m^o(298 \text{ K}) = C_{pm}^o (T - 298)$$

Molární tepelná kapacita Fe(bcc) pro teplotu 298 K je $C_{pm}^o(\text{Fe(bcc)}, 298 \text{ K}) = 28,72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a tedy

$$T = \frac{\Delta H_m}{C_{pm}^o} + 298 = 300,57 \text{ K} \quad \Delta T = 2,42 \text{ K}$$

Z uvedeného příkladu vyplývá, že 100 násobná změna tlaku způsobí stejnou změnu molární entalpie čistého železa jako změna teploty o cca 2,4 K. Obdobné relace platí i pro ostatní pevné a kapalně látky, a tak v oboru tlaků do 10 MPa můžeme tlakovou závislost molární entalpie čistých pevných a kapalných látek zanedbat. Vliv tlaku je však nutné uvažovat např. u geochemických aplikací, kde se hodnoty tlaku mohou pohybovat v řádech 10 - 100 GPa.

Rovnice (2.2-15) a vztahy z ní odvozené platí pouze za předpokladu, že v uvažovaném oboru teplot a tlaků nedochází ve studované látce k žádným přeměnám doprovázeným tepelnými efekty (např. změny skupenství nebo strukturní modifikace). Tepelné efekty těchto

přeměn, označovaných jako fázové přeměny I. řádu¹⁰, je třeba při výpočtech molární entalpie čistých látek zahrnout. Uvažujme nyní ohřev látky A při stálém tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ z teploty $T_1 = 298 \text{ K}$ na teplotu T_2 . V oboru teplot 298 až $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ je stabilní formou látky A fáze α (např. pevná látka s fcc strukturou) a v oboru teplot $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ až T_2 je stabilní formou látky A fáze β (např. kapalná fáze). Při teplotě $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ dochází k fázové přeměně I. řádu (v tomto případě tání), která je doprovázena určitým tepelným efektem $\Delta H_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$. Molární entalpii látky A při teplotě T_2 a tlaku p° budeme nyní počítat dle vztahu

$$H_m^\circ(A, \beta, T_2) = H_m^\circ(A, \alpha, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_{pm}^\circ(A, \alpha) dT + \Delta H_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_2} C_{pm}^\circ(A, \beta) dT \quad (2.2-25)$$

Význam jednotlivých členů v rovnici (2.2-25) je vysvětlen na obr. 2-6. Ze vztahu (2.2-25) i obr. 2-6 je zřejmé, že při teplotě fázové přeměny I. řádu $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ se entalpie čisté látky mění skokem. Při této teplotě je všechno teplo vyměněné mezi systémem a jeho okolím spotřebováno na příslušnou fázovou přeměnu a nikoliv na změnu teploty dané čisté látky, a tedy při této teplotě není tepelná kapacita definována. Hodnoty C_{pm} jsou různé pro T blízké se $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ zleva a zprava.

Tepelný efekt doprovázející fázovou přeměnu látky A z fáze α na fázi β je roven rozdílu entalpií v obou fázích a platí

$$\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta) = H_m(A, \beta) - H_m(A, \alpha) \quad (2.2-26)$$

Probíhá-li fázová přeměna rovnovážně (viz kapitola 3), pak je při pevně zvoleném tlaku teplota $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ jednoznačně určena. V případě nerovnovážných fázových přeměn resp. při popisu vícesložkových systémů je někdy nezbytné entalpii fázové přeměny vyjádřit jako funkci dvou nezávislých proměnných T a p . Pro tyto závislosti platí zcela analogické vztahy ke vztahům (2.2-19) a (2.2-23) s tím, že molární tepelnou kapacitu za stálého tlaku nyní nahradíme rozdílem C_{pm} v jednotlivých fázích a molární objem nahradíme rozdílem V_m v jednotlivých fázích. Rozdíly $\Delta C_{pm}(A, \alpha \rightarrow \beta)$ a $\Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$ jsou definovány vztahy

$$\Delta C_{pm}(A, \alpha \rightarrow \beta) = C_{pm}(A, \beta) - C_{pm}(A, \alpha) \quad (2.2-27)$$

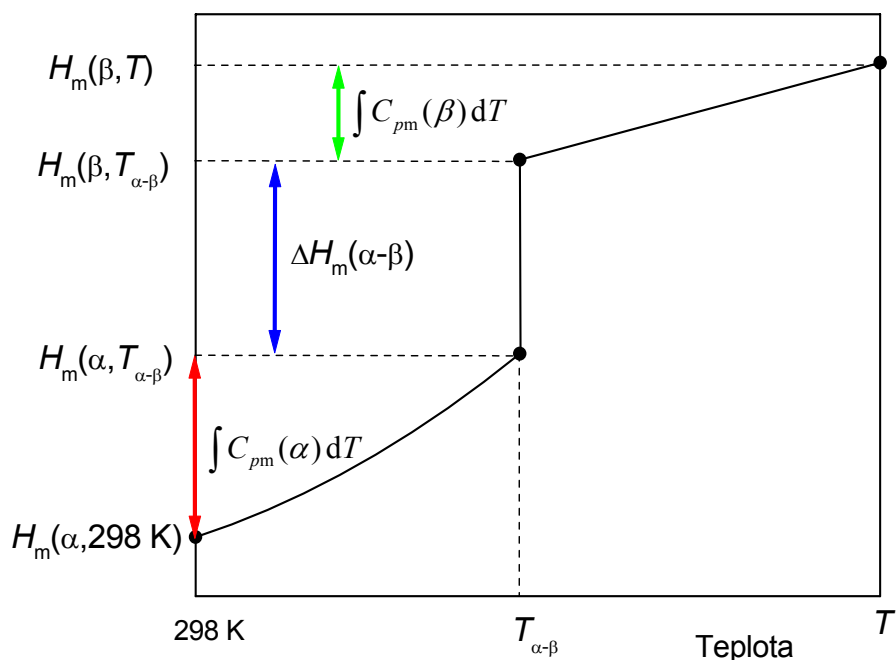
$$\Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta) = V_m(A, \beta) - V_m(A, \alpha) \quad (2.2-28)$$

¹⁰ Podle Ehrenfestovy klasifikace existuje při fázových přeměnách I. řádu (např. tání) nespojitost již prvních derivací Gibbsovy energie podle proměnných T a p , tedy funkce

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

jsou nespojité. Při přeměnách II. řádu (např. přeměna feromagnetického stavu na stav paramagnetický) jsou tyto první derivace spojitě a nespojitost vykazují až druhé a vyšší derivace Gibbsovy energie, tedy

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\beta V$$

**Obrázek 2-6**

Teplotní závislost molární entalpie čisté látky v okolí teploty fázové přeměny I. řádu $T_{\alpha \rightarrow \beta}$

Pro závislost $\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$ na teplotě při stálém tlaku p platí vztah

$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{pm} dT \quad (2.2-29)$$

a pro závislost $\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$ na tlaku při stálé teplotě T vztah

$$\Delta H_m(p_2) = \Delta H_m(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[\Delta V_m - T \left(\frac{\partial \Delta V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2.2-30)$$

kde pro zkrácení zápisu bylo u veličin ΔH_m , ΔC_{pm} a ΔV_m vynecháno označení $(A, \alpha \rightarrow \beta)$.

Entalpie fázových přechodů I. řádu může být rostoucí i klesající funkcí teploty i tlaku v závislosti na konkrétních hodnotách integrálů v rovnicích (2.2-29) a (2.2-30). Pro ilustraci jsou v tab. 2-VI uvedeny hodnoty ΔC_{pm} a ΔV_m pro několik fázových přechodů I. řádu.

Z hodnot uvedených v tab. 2-VI vyplývá, že závislost entalpie fázových přeměn I. řádu na teplotě, zejména mezi kondenzovanými fázemi, je méně významná než teplotní závislost entalpie čistých látek. Tlaková závislost entalpie fázových přechodů I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v pevném či kapalném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze

Tabulka 2-VI

Změny molární tepelné kapacity za stálého tlaku a molárního objemu doprovázející některé fázové přeměny I. řádu při atmosférickém tlaku

Fázová přeměna	T (K)	ΔC_{pm} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$10^6 \Delta V_m$ (m ³ mol ⁻¹)
Co(hcp→fcc)	695	-0,49	0,02
Al(fcc→l)	913	-1,99	1,06
Si(dia→l)	1685	-2,00	-1,98
GaAs(s→l)	1511	4,64	-2,81
Zn(l→g)	1180	-10,6	96822

$$\Delta V_m(s, l \rightarrow g) = V_m(g) - V_m(s, l) \approx V_m(g) \quad (2.2-31)$$

Za předpokladu ideálního chování plynné fáze je integrand v rovnici (2.2-30) přibližně roven nule (viz text za rovnicí (2.2-23)) a příslušná změna entalpie na tlaku nezávisí. To platí i pro proces opačný, tj. pro kondenzaci par a plynů.

Jak již bylo dříve zmíněno, lze tepelný efekt doprovázející fázovou přeměnu látky A z fáze α na fázi β vypočítat jako rozdíl entalpií v obou fázích. Analogickým postupem lze počítat i entalpie doprovázející chemické reakce (nazývané reakční entalpie nebo reakční teplo), tedy jako rozdíl entalpie produktů a entalpie výchozích látek. Uvažujme nyní obecnou chemickou reakci, při které se jak výchozí látky, tak produkty nacházejí ve svých standardních stavech. Pro zápis této reakce použijeme obecnou formuli (1.5-15)

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (1.5-15)$$

Změna entalpie, která tuto reakci doprovází (standardní reakční entalpie, standardní reakční teplo) je pak dána vztahem

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_m^\circ(i, T) \quad (2.2-32)$$

Závislost standardní reakční entalpie (při stálém tlaku $p^\circ = 100$ kPa) na teplotě je dána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-29)

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT \quad (2.2-33)$$

který bývá v literatuře označován jako Kirchhoffův zákon. $\Delta_r C_p^\circ$ představuje rozdíl standardních izobarických tepelných kapacit produktů a reaktantů a pro reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) jej určíme ze vztahu

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{pm}^\circ(i, T) \quad (2.2-34)$$

Závislost reakční entalpie na tlaku při stálé teplotě T je popsána vztahem analogickým ke

vztahu (2.2-30)

$$\Delta_r H(p_2) = \Delta_r H(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[\Delta_r V - T \left(\frac{\partial \Delta_r V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2.2-35)$$

kde $\Delta_r V$ představuje rozdíl molárních objemů produktů a reaktantů a pro reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) jej určíme ze vztahu

$$\Delta_r V(T, p) = \sum_{i=1}^N \nu_i V_m(i, T, p) \quad (2.2-36)$$

Účastní-li se dané reakce pouze kondenzované látky, je integrál na pravé straně v rovnici (2.2-35) zanedbatelný a reakční entalpie tak na tlaku prakticky nezávisí. Účastní-li se reakce i látky plynné, nabývá $\Delta_r V$ významné hodnoty v případě, že při reakci dochází ke změně počtu molů plyných látek. Označme $\Delta_r n_g$ rozdíl počtu molů plyných produktů a plyných výchozích látek účastnících se dané reakce a předpokládejme ideální chování plyné fáze. Pro $\Delta_r V$ pak platí

$$\Delta_r V(T, p) = V_m(\text{ig}, T, p) \Delta_r n_g \quad (2.2-37)$$

kde $V_m(\text{ig}, T, p)$ je molární objem ideálního plynu při teplotě T a tlaku p . V tomto případě je integrand v rovnici (2.2-35) roven nule a reakční entalpie na tlaku nezávisí.

Na závěr této kapitoly ještě jedna důležitá poznámka. Jako molární entalpie čisté látky bývá někdy označována přímo slučovací entalpie. To platí však pouze pro teplotu 298 K, při které je podle výše uvedené konvence entalpie prvku ve standardním stavu nulová (viz úvaha za vztahem (2.2-16)). Mezi standardní molární a standardní slučovací entalpií i -té sloučeniny platí vztah

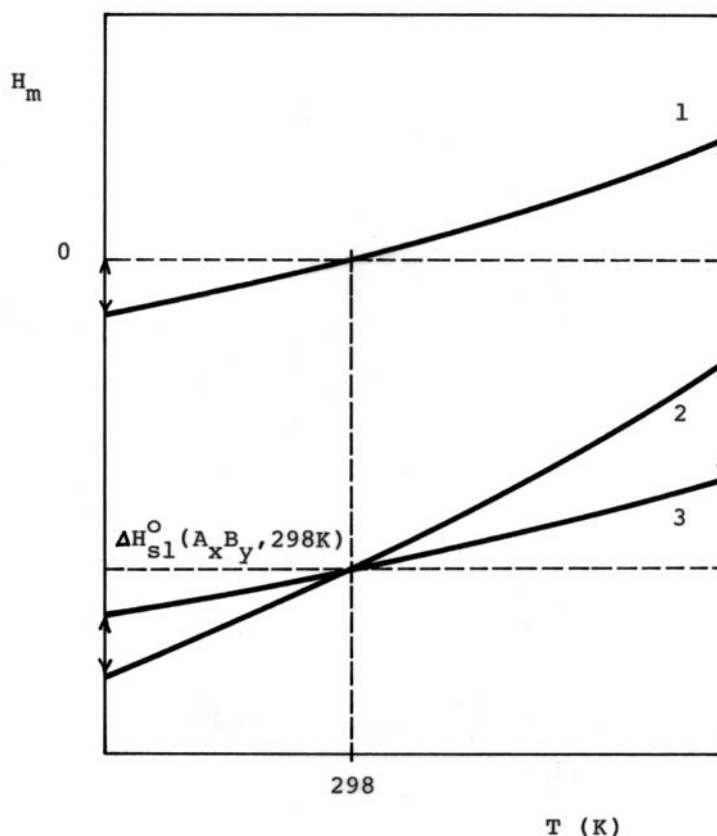
$$H_m^\circ(i, T) = \Delta_r H^\circ(i, T) + \sum_{j=1}^M \nu_j H_m^\circ(j, T) \quad (2.2-38)$$

kde ν_j jsou stechiometrické koeficienty levé strany slučovací reakce a suma na pravé straně výše uvedeného vztahu představuje entalpii prvků, ze kterých i -tá sloučenina vzniká (viz obr. 2-7). Pro výpočty entalpií fázových přeměn i reakčních entalpií lze užít jak hodnoty molárních entalpií, tak hodnoty slučovacích entalpií - vždy však pro všechny látky veličiny jednoho typu. Zcela analogicky toto platí i pro ostatní termodynamické funkce, konkrétně pro entropii a Gibbsovu energii a nebudeme se k tomu dále vracet.

2.2.3. Entropie

Uvažujme uzavřený systém obsahující právě 1 mol čisté látky a molární entropii tohoto systému jako funkci teploty a tlaku. Pro úplný diferenciál funkce S_m platí vztah

$$dS_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.2-39)$$

**Obrázek 2-7**

Teplotní závislost standardní molární a standardní slučovací entalpie sloučeniny A_xB_y (schématicky);
 1 - $x H_m^{\circ}(A) + y H_m^{\circ}(B)$, 2 - $H_m^{\circ}(A_xB_y)$, 3 - $\Delta_f H^{\circ}(A_xB_y)$

jehož integrací, stejně jako v případě entalpie v kapitole 2.2.2., získáme předpis pro výpočet molární entropie při libovolné teplotě T_2 a tlaku p_2 , známe-li hodnotu molární entropie alespoň pro jednu dvojici hodnot T_1 a p_1

$$S_m(T_2, p_2) = S_m(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_{T_2} dp \quad (2.2-40)$$

V případě entropie je výhodné rovnici (2.2-39) integrovat od počáteční teploty $T_1 = 0$ K, neboť hodnotu $S_m(0$ K) lze za předpokladu, že daná látka je při teplotě 0 K ideálně krystalická a dokonale čistá položit, ve shodě s III. větou termodynamickou, rovnu nule a hodnota molární entropie při teplotě T a tlaku p je pak určena zbylými dvěma integrály na pravé straně rovnice (2.2-40). V praxi se však častěji užívá jako referenční teplota 298 K. Hodnoty standardních molárních entropií při teplotě 298 K bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Závislost molární entropie čisté látky na teplotě při stálém tlaku např. $p^{\circ} = 100$ kPa představuje první integrál na pravé straně rovnic (2.2-40). Vyjádříme-li parciální derivaci entropie podle teploty pomocí tepelné kapacity (viz tab. 1-II), obdržíme vztah

$$S_m^o(T) = S_m^o(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{C_{pm}^o}{T} dT \quad (2.2-41)$$

Je-li teplotní závislost C_{pm}^o vyjádřena vztahem (2.2-10), vede integrace rovnice (2.2-41) ke vztahu

$$S_m^o(T) = S_m^o(298 \text{ K}) + A \ln \frac{T}{298} + B(T - 298) - \frac{1}{2} C \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) + \frac{1}{2} D (T^2 - 298^2) \quad (2.2-42)$$

Budeme-li řešit integrál v rovnici (2.2-41) jako neurčitý, obdržíme při integraci ekvivalentní vyjádření ve tvaru

$$S_m^o(T) = S_m^o(298 \text{ K}) + A \ln T + B T - \frac{C}{2T^2} + \frac{D}{2} T^2 + I_s \quad (2.2-43)$$

Jelikož podíl C_{pm}/T nabývá pouze kladných hodnot, vyplývá ze vztahu (2.2-41), že entropie čistých látek je rostoucí funkcí teploty.

Pro vyhodnocení tlakové závislosti entropie při konstantní teplotě nejprve upravíme druhý integrál na pravé straně rovnic (2.2-40). Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.2-44)$$

můžeme s ohledem na definici koeficientu izobarické teplotní objemové roztažnosti (2.1-3) psát

$$S_m(p) = S_m^o(p^o) - \int_{p^o}^p \alpha V_m dp \quad (2.2-45)$$

Jelikož koeficient α i V_m nabývají kladných hodnot (výjimkou je voda, pro kterou je v oboru teplot 0 až 4 °C koeficient α záporný), vyplývá z uvedeného vztahu, že entropie čistých látek je klesající funkcí tlaku. V případě ideálního plynu dosadíme za $\alpha = 1/T$ a $V_m = RT/p$ (viz stavová rovnice ideálního plynu (2.1-11)). Integrace rovnice (2.2-45) pak vede ke vztahu

$$S_m(p) = S_m^o(p^o) - R \ln \frac{p}{p^o} \quad (2.2-46)$$

V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaků do cca 10 MPa V_m a α na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-45) obdržíme vztah

$$S_m(p) = S_m^o(p^o) - \alpha V_m (p - p^o) \quad (2.2-47)$$

S ohledem na absolutní hodnoty koeficientu α a molárního objemu V_m lze v oboru nízkých a středních tlaků tlakovou závislost entropie čistých pevných a kapalných látek prakticky zanedbat.

V případě, kdy v uvažovaném intervalu teplot a tlaků dochází u dané látky k nějaké fázové

přeměně I. řádu, která je doprovázena skokovou změnou entropie, je nutné, stejně jako v případě entalpie, tento příspěvek při výpočtu molární entropie čisté látky zahrnout. Budeme-li uvažovat případ popsáný v textu nad rovnicí (2.2-25), pak pro molární entropii látky A při teplotě T_2 a tlaku p° platí

$$S_m^\circ(A, \beta, T_2) = S_m^\circ(A, \alpha, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{C_{pm}^\circ(A, \alpha)}{T} dT + \Delta S_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_2} \frac{C_{pm}^\circ(A, \beta)}{T} dT \quad (2.2-48)$$

Význam jednotlivých členů v rovnici (2.2-48) je zcela analogický jako význam entalpických příspěvků v rovnici (2.2-25) (viz obr. 2-6).

Změnu entropie při nerovnovážném průběhu fázových přeměn lze, stejně jako změnu entalpie, vyjádřit v závislosti na teplotě a tlaku pomocí vztahů

$$\Delta S_m(T_2) = \Delta S_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{pm}}{T} dT \quad (2.2-49)$$

$$\Delta S_m(p_2) = \Delta S_m(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \Delta V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.2-50)$$

přičemž rozdíly ΔC_{pm} a ΔV_m jsou definovány vztahy (2.2-27) a (2.2-28). Entropie fázových přeměn I. řádu může být rostoucí i klesající funkcí teploty a tlaku v závislosti na znaménku hodnot ΔC_{pm} a ΔV_m . S ohledem na absolutní hodnoty ΔC_{pm} (viz tab. 2-IV) je teplotní závislost entropie fázových přeměn I. řádu, zejména mezi kondenzovanými fázemi, méně významná než teplotní závislost entropie čistých látek. Tlaková závislost entropie fázových přeměn I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v kondenzovaném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze (viz rovnici (2.2-30)). Potom lze za předpokladu ideálního chování plynné fáze integrovat rovnici (2.2-50) a obdržíme vztah

$$\Delta S_m(p_2) = \Delta S_m(p_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-51)$$

V případě kondenzace plynných látek za vzniku kapalně nebo pevné fáze je tlaková závislost entropie tento proces doprovázející vyjádřena zcela analogickým vztahem s tím, že na pravé straně rovnice (2.2-50) nyní bude znaménko plus.

Tak jako při výpočtu reakčních tepel z molárních entalpií čistých látek, lze postupovat při výpočtu reakčních entropií (změn entropie doprovázejících uvažovanou chemickou reakci) z molárních entropií čistých látek. Standardní reakční entropii $\Delta_r S(T)$ doprovázející obecnou chemickou reakci (1.5-15) vypočteme ze vztahu

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i S_m^\circ(i, T) \quad (2.2-52)$$

Závislost standardní reakční entropie (při stálém tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$) na teplotě je dána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-48)

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT \quad (2.2-53)$$

kde veličina $\Delta_r C_p^\circ$ je definována rovnicí (2.2-34). Závislost reakční entropie na tlaku při stálé teplotě je popsána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-50)

$$\Delta_r S_m(p_2) = \Delta_r S_m(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \Delta_r V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.2-54)$$

kde veličina $\Delta_r V$ je definována rovnicí (2.2-36). Stejně jako v případě reakční entalpie je u reakcí mezi kondenzovanými látkami vliv tlaku na reakční entropii zanedbatelný. Účastní-li se dané reakce i látky plynné a dochází-li při reakci ke změně počtu molů plyných látek, pak pro vyjádření $\Delta_r V$ uijeme rovnici (2.2-37). Ve spojení se vztahem (2.2-54) získáme po malé matematické úpravě vztah

$$\Delta_r S(p_2) = \Delta_r S(p_1) - \Delta_r n_g R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-55)$$

2.2.4. Gibbsova energie

Molární Gibbsovu energii čisté látky při určité teplotě a tlaku můžeme vypočítat z hodnot molární entalpie a molární entropie této látky podle obecného definičního vztahu (1.2-7)

$$G_m(T, p) = H_m(T, p) - TS_m(T, p) \quad (2.2-56)$$

Závislost Gibbsovy energie na teplotě a tlaku lze odvodit ze vztahu (2.2-56), tj. z teplotní a tlakové závislosti entalpie a entropie nebo přímo ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické (viz tab. 1-I). V případě teplotní závislosti je praktičtější využít definiční vztah (2.2-56). Dosazením za molární entalpii a molární entropii z rovnic (2.2-19) a (2.2-41) obdržíme vztah pro teplotní závislost molární Gibbsovy energie při stálém tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ve tvaru

$$G_m^\circ(T) = G_m^\circ(298 \text{ K}) - S_m^\circ(298 \text{ K})(T - 298) + \int_{298}^T C_{pm}^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{C_{pm}^\circ}{T} dT \quad (2.2-57)$$

kde

$$G_m^\circ(298 \text{ K}) = H_m^\circ(298 \text{ K}) - 298 S_m^\circ(298 \text{ K}) \quad (2.2-58)$$

Předpokládáme-li teplotní závislost C_{pm}° podle rovnice (2.2-10), vede integrace v rovnici (2.2-57) k teplotní závislosti G_m° v obecném tvaru

$$G_m^\circ(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} \quad (2.2-59)$$

kde $a, \dots, f$ jsou konstanty, jejichž hodnoty jsou dány hodnotami $H_m^\circ(298 \text{ K})$, $S_m^\circ(298 \text{ K})$ a konstantami A, B, C a D rovnice (2.2-10).

Závislost molární Gibbsovy energie na tlaku při stálé teplotě získáme nejvýhodněji ze spojených formulací ve tvaru

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m dp \quad (2.2-60)$$

V případě ideálního plynu dosadíme ze stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11) $V_m = RT/p$ a integrace vztahu (2.2-60) vede k výrazu

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (2.2-61)$$

V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaků do 10 cca MPa V_m na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-60) obdržíme vztah

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + V_m(p - p^\circ) \quad (2.2-62)$$

Ze základních termodynamických relací uvedených v kapitole 1. vyplývají pro první a druhé derivace molární Gibbsovy energie podle teploty a tlaku následující vztahy:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (2.2-63)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{C_{pm}}{T} \quad (2.2-64)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (2.2-65)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial p^2} \right)_p = -\beta V_m \quad (2.2-66)$$

První i druhá derivace G_m podle teploty mohou nabývat pouze záporných hodnot, proto je při stálém tlaku molární Gibbsova energie klesající a konkávní funkcí teploty. První derivace G_m podle tlaku může nabývat pouze kladných hodnot a druhá derivace pouze záporných hodnot, proto při stálé teplotě je molární Gibbsova energie rostoucí a konkávní funkcí tlaku.

Zabývejme se nyní změnou Gibbsovy energie doprovázející fázové přeměny I. řádu. Na obrázku 2-8 je znázorněna teplotní závislost molární entalpie, součinu teploty a molární entropie a molární Gibbsovy energie čistého hliníku v oboru teplot 700 až 1300 K při tlaku 100 kPa. Při teplotě tání hliníku (933 K) se molární entalpie a entropie hliníku mění skokem (jedná se o rovnovážnou fázovou přeměnu I. řádu), avšak závislost molární Gibbsovy energie hliníku při této teplotě žádnou skokovou změnu nevykazuje - mění se pouze její strmost, tj. hodnota derivace G_m podle teploty. Při teplotě tání hliníku platí

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}(\text{Al}, T_{\text{fus}}) = T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ}(\text{Al}, T_{\text{fus}}) \quad (2.2-67)$$

a

$$\Delta_{\text{fus}} G_m^{\circ}(\text{Al}, T_{\text{fus}}) = G_m^{\circ}(\text{Al}, l, T_{\text{fus}}) - G_m^{\circ}(\text{Al}, s, T_{\text{fus}}) = 0 \quad (2.2-68)$$

Tedy platí

$$G_m^{\circ}(\text{Al}, s, T_{\text{fus}}) = G_m^{\circ}(\text{Al}, l, T_{\text{fus}}) \quad (2.2-69)$$

což je speciální případ podmínky fázové rovnováhy podle obecného vztahu (1.5-14). Vztahy (2.2-67) až (2.2-69) platí pouze při teplotě rovnovážného tání čistého hliníku (tj. teplota 933 K při tlaku 100 kPa), kdy tuhá a kapalná fáze jsou z termodynamického hlediska stejně stabilní, mohou spolu v rovnováze koexistovat a příslušná fázová přeměna probíhá vratně. Při jiné teplotě než rovnovážné (uvažujeme však stále stejný tlak) nabývá změna Gibbsovy energie doprovázející příslušnou fázovou přeměnu nenulové hodnoty a vztah pro teplotní závislost $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ obecné fázové přeměny I. řádu látky A z fáze α na fázi β při stálém tlaku si nyní odvodíme.

Podle obecného vztahu (1.2-7) platí

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = \Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) - T \Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) \quad (2.2-70)$$

Při teplotě $T = T_{\alpha \rightarrow \beta}$ je $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) = 0$, a tedy platí

$$\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) = \frac{\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (2.2-71)$$

Předpokládejme nyní, že $\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ definované rovnicí (2.2-27) je zanedbatelně malé, a tedy $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ ani $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ nezávisí na teplotě. Spojením rovnic (2.2-70) a (2.2-71) tak získáme často užívaný jednoduchý výraz

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = \Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) \left(1 - \frac{T}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \right) \quad (2.2-72)$$

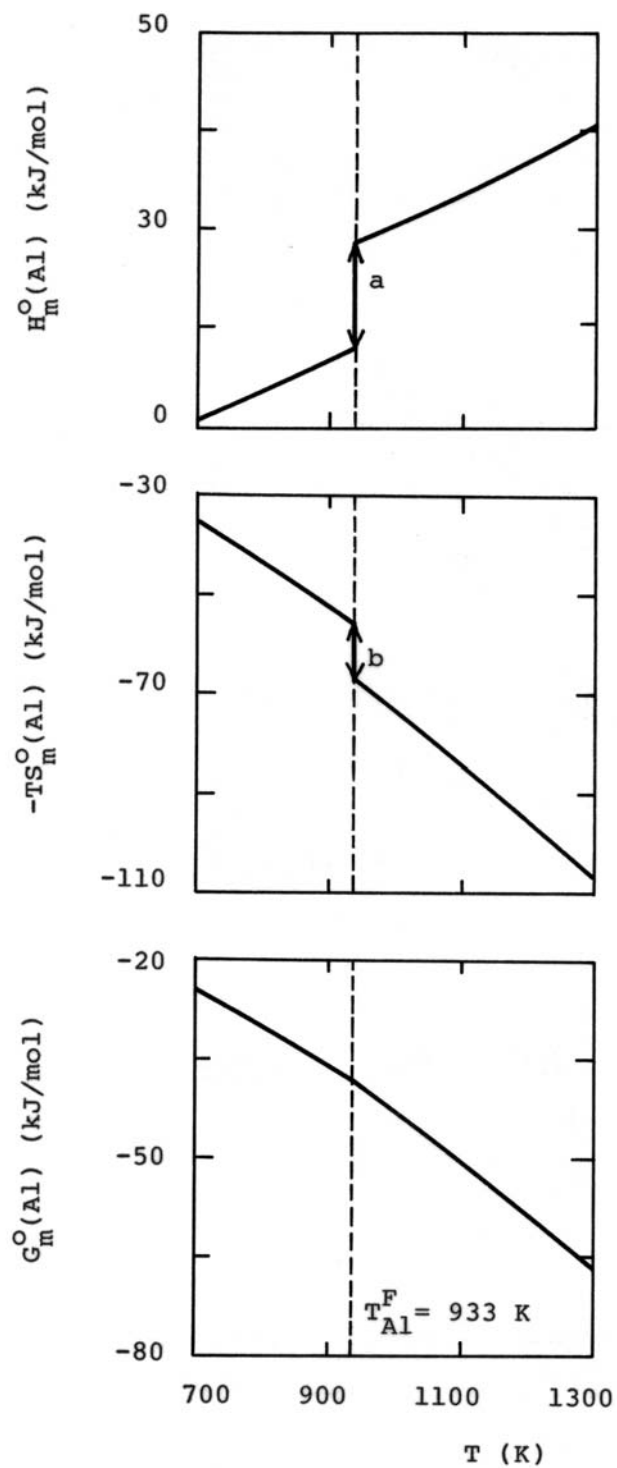
pro teplotní závislost ΔG_m při tání/tuhnutí a transformacích v pevném stavu.

Pro přesnější výpočty je někdy třeba uvažovat rozdílné hodnoty tepelných kapacit ve fázích α a β ($\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) \neq 0$). V rovnici (2.2-70) pak musíme vyjádřit teplotní závislost $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ pomocí vztahu (2.2-29) a $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ vztahu (2.2-49). Je-li $\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ na teplotě nezávislé, získáme po dosazení teplotní závislosti $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ v obecném tvaru

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = a + bT + cT \ln T \quad (2.2-73)$$

ve kterém konstanta $c = -\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$ a konstanty a a b jsou určeny hodnotami $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$ a $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$.

Vraťme se nyní ještě jednou k otázce, proč se při teplotě rovnovážné fázové přeměny mění strmost teplotní závislosti molární Gibbsovy energie. Podle vztahu (2.2-63) je směrnice tečny


Obrázek 2-8

Závislost standardní molární entalpie H_m^O , součinu teploty a standardní molární entropie $T S_m^O$ a molární Gibbsovy energie G_m^O čistého hliníku na teplotě při tlaku $p^\circ = 100$ kPa
 $a = \Delta_{fus}H_m^O(Al) = 10,795$ kJ/mol, $b = -933 \Delta_{fus}S_m^O(Al) = 10,795$ kJ/mol

k závislosti $G_m = f(T)$ dána zápornou hodnotou molární entropie. Molární entropie se při fázové přeměně I. řádu mění skokem, a proto se mění skokem i směrnice příslušné tečny. Je-li $S_m(\beta) > S_m(\alpha)$ (např. při tání nebo varu), je teplotní závislost molární Gibbsovy energie nad teplotou fázové přeměny $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ strmější. Výraznější zlomy na závislosti $G_m = f(T)$ jsou charakteristické pro fázové přeměny doprovázené velkou změnou entropie (var, sublimace a přeměny opačné).

Závislost $\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$ na tlaku odvodíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické

$$\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta, p_2) = \Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta) dp \quad (2.2-74)$$

V případě fázových přeměn I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je tlaková závislost $\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$ prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v kondenzovaném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze (viz rovnici (2.2-30)). Potom lze za předpokladu ideálního chování plynné fáze integrovat rovnici (2.2-74) a obdržíme vztah

$$\Delta G_m(A, l \rightarrow g, p_2) = \Delta G_m(A, l \rightarrow g, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-75a)$$

$$\Delta G_m(A, s \rightarrow g, p_2) = \Delta G_m(A, s \rightarrow g, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-75b)$$

V případě kondenzace plynné látky za vzniku kapalně nebo pevné fáze je tlaková závislost změny molární Gibbsovy energie tento proces doprovázející vyjádřena zcela analogickým vztahem s tím, že na pravé straně rovnice (2.2-75) nyní bude znaménko mínus.

Z hodnot standardních molárních Gibbsových energií čistých látek lze počítat hodnoty standardních reakčních Gibbsových energií. Pro obecnou chemickou reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) vypočteme $\Delta_r G^\circ$ podle vztahu

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i G_m^\circ(i, T) \quad (2.2-76)$$

Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ odvodíme z definičního vztahu (1.2-7). Budeme-li v prvním přiblížení považovat hodnoty $\Delta_r H^\circ$ a $\Delta_r S^\circ$ za konstanty na teplotě nezávislé, pak je standardní reakční Gibbsova energie lineární funkcí teploty a platí

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (2.2-77)$$

Pro přesnější výpočty v širším teplotním intervalu je třeba uvažovat teplotní závislost $\Delta_r H^\circ$ a (rovnice (2.2-33)) a $\Delta_r S^\circ$ (rovnice (2.2-53)). Přitom obvykle pokládáme $\Delta_r C_p^\circ$ za konstantu a pro standardní reakční Gibbsovu energii tak získáme obecný vztah

$$\Delta_r G^\circ = a + bT + cT \ln T \quad (2.2-78)$$

Parametry dvoukonstantových rovnic (2.2-77) nebo tříkonstantových rovnic (2.2-78) pro teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie pro řadu reakcí jsou tabelovány v různých sbírkách dat a monografiích.

Závislost reakční Gibbsovy energie na tlaku při stálé teplotě odvodíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické. Platí

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp \quad (2.2-79)$$

Stejně jako v případě reakční entalpie a reakční entropie je u reakcí mezi kondenzovanými látkami vliv tlaku na reakční Gibbsovu energii zanedbatelný. Účastní-li se dané reakce i látky plynné a dochází-li při reakci ke změně počtu molů plyných látek, pak pro vyjádření $\Delta_r V$ použijeme rovnici (2.2-37). Ve spojení se vztahem (2.2-79) po malé matematické úpravě získáme vztah

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \Delta_r n_g RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-80)$$

Použití některých odvozených vztahů pro výpočet termodynamických vlastností čistých látek a pro výpočet změn termodynamických funkcí doprovázejících fázové přeměny a chemické reakce si ukážeme na následujících příkladech.

2.2.5. Příklady

Příklad 2-5

Vypočítejte standardní molární a standardní molární slučovací entalpii, entropii a Gibbsovu energii oxidu boritého v kapalném stavu při teplotě 1000 K

Pro výpočet použijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]¹¹:

$$\Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) = -1271,898 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) = 53,948 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{fus}} (\text{B}_2\text{O}_3) = 723 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, 723 \text{ K}) = 24,070 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}) = 57,028 + 73,011 \cdot 10^{-3} T - 1,406 \cdot 10^6 / T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}) = 129,704 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{B}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 0$$

$$S_m^\circ (\text{B}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 5,825 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ (\text{B}, \text{s}) = 18,874 + 8,167 \cdot 10^{-3} T - 0,929 \cdot 10^6 / T^2 - 1,356 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 0$$

$$S_m^\circ (\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 205,146 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 29,154 + 6,477 \cdot 10^{-3} T - 0,184 \cdot 10^6 / T^2 - 1,017 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Řešení:

Nejprve vypočteme standardní molární termodynamické funkce oxidu boritého. Standardní molární

¹¹ Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2. vydání, Springer, Berlin 1991.

entalpii budeme počítat dle vztahu (2.2-25). Po dosazení získáme

$$H_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = -1271898 + 57,028(723 - 298) + \frac{73,011 \cdot 10^{-3}}{2}(723^2 - 298^2) + \\ + 1,406 \cdot 10^6 \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right) + 24070 + 129,704(1000 - 723) = -1174605 \text{ J mol}^{-1}$$

Výsledek platí, pokud za teplotu 298 K dosazujeme přesnou hodnotu 298,15 K (viz poznámka za rovnicí (2.2-16) na str. 46). Když bychom dosadili přibližnou hodnotu teploty 298 K, získáme hodnotu -1174596 J mol⁻¹.

Standardní molární entropii budeme počítat dle vztahu (2.2-48), ve kterém za entropii tání B₂O₃ dosadíme podíl $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, 723 \text{ K})/723$. Po dosazení získáme

$$S_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = 53,948 + 57,028 \ln \frac{723}{298} + 73,011 \cdot 10^{-3}(723 - 298) + \\ + \frac{1,406 \cdot 10^6}{2} \left(\frac{1}{723^2} - \frac{1}{298^2} \right) + \frac{24070}{723} + 129,704 \ln \frac{1000}{723} = 204,282 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Standardní molární Gibbsovu energii budeme počítat dle vztahu (2.2-56). Po dosazení získáme

$$G_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = -1174605 - 1000 \cdot 204,282 = -1378887 \text{ J mol}^{-1}$$

Nyní vypočteme standardní molární slučovací termodynamické funkce oxidu boritého. Jedná se o změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovázejí slučovací reakci



Při výpočtu máme dvě možnosti. V prvním případě si z uvedených teplotních závislostí molárních tepelných kapacit čistých látek nejprve odvodíme teplotní závislost pro $\Delta_f C_{pm}^\circ = C_{pm}^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) - 2 C_{pm}^\circ(\text{B}) - 3/2 C_{pm}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$. Tyto závislosti budou dvě - jedna v teplotním intervalu 298 - 723 K, kde je B₂O₃ v pevném stavu a druhá v teplotním intervalu 723 - 1000 K, kde je B₂O₃ roztavený. Standardní molární slučovací entalpii B₂O₃ při teplotě 1000 K pak budeme počítat podle vztahu (2.2-25) s tím, že místo teplotní závislosti $C_{pm}^\circ(\text{B}_2\text{O}_3)$ čistého oxidu boritého budeme nyní integrovat teplotní závislost změny $\Delta_f C_{pm}^\circ$, která doprovází výše uvedenou slučovací reakci. Analogicky můžeme podle vztahu (2.2-48) vypočítat hodnotu $\Delta_f S^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K})$. Místo molární entropie čistého B₂O₃ užijeme hodnotu standardní slučovací entropie $\Delta_f S^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) = S_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) - 2 S_m^\circ(\text{B}, \text{s}, 298 \text{ K}) - 3/2 S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 53,948 - 2 \cdot 5,825 - 1,5 \cdot 205,146 = -265,421 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Standardní slučovací Gibbsovu energii $\Delta_f G^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K})$ vypočteme podle vztahu (2.2-56) z příslušných hodnot $\Delta_f H^\circ$ a $\Delta_f S^\circ$.

V druhém případě si nejprve z výše uvedených dat pro prvky B(s) a O₂(g) vypočteme z rovnice (2.2-19) jejich molární entalpie a z rovnice (2.2-41) molární entropie při teplotě 1000 K. Standardní slučovací entalpii a standardní slučovací entropii B₂O₃ pak budeme počítat jako reakční entalpii (dle vztahu (2.2-32)) a reakční entropii (dle vztahu (2.2-52)) příslušející výše uvedené slučovací reakci. Výsledky získané podle druhého postupu jsou shrnuty v následující tabulce

Látka	H (kJ mol ⁻¹)	S (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	G (kJ mol ⁻¹)
B ₂ O ₃ (l)	-1174,605	204,282	-1378,887
B(s)	14,340	29,023	-14,682
O ₂ (g)	22,649	243,566	-220,916
$\Delta_f \text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$	-1237,259	-219,113	-1018,149

Příklad 2-6

Vypočtete změny standardní molární entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovází nerovnovážné tání Al při teplotách 800 K a 1000 K při tlaku $p^\circ = 100$ kPa.

Pro výpočet použijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

$$\begin{aligned} T_{\text{fus}}(\text{Al}) &= 933 \text{ K} \\ \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) &= 10,11 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{s}, 933 \text{ K}) &= 33,736 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{l}, 933 \text{ K}) &= 31,748 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Řešení:

Entalpii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle rovnice (2.2-28). Za $\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ$ dosadíme rozdíl $C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{l}, 933 \text{ K}) - C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{s}, 933 \text{ K}) = 31,748 - 33,736 = -1,988 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{800} \Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ dT = \\ &= 10,11 - 1,988(800 - 933)10^{-3} = 10,975 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{1000} \Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ dT = \\ &= 10,11 - 1,988(1000 - 933)10^{-3} = 10,578 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle vztahu (2.2-48). Za entropii tání při teplotě 933 K dosadíme podíl $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) / T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 10711/933 = 11,480 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{800} \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ}{T} dT = \\ &= 11,480 - 1,988 \ln \frac{800}{933} = 11,786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{1000} \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ}{T} dT = \\ &= 11,480 - 1,988 \ln \frac{1000}{933} = 11,342 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Gibbsovu energii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle vztahu (2.2-70).

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} G_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) - 800 \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) = \\ &= 10,975 - 800 \cdot 11,786 \cdot 10^{-3} = 1,546 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} G_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) - 1000 \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) = \\ &= 10,578 - 1000 \cdot 11,342 \cdot 10^{-3} = -0,764 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vypočtené výsledky sestavíme do tabulky:

T (K)	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ(\text{Al})$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})/T$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
800	10,975	11,786	1,546	13,719
933	10,711	11,480	0	11,480
1000	10,578	11,342	-0,764	10,578

Z uvedených výsledků je zřejmé:

1. Jelikož je $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ < 0$, je entalpie i entropie tání klesající funkcí teploty.
2. Pro $T < 933$ K je $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) > 0$; Gibbsova energie hliníku v pevném stavu je menší než ve stavu kapalném a pevný hliník je termodynamicky stabilní fází. Pro $T > 933$ K je $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) < 0$; Gibbsova energie hliníku v kapalném stavu je menší než ve stavu pevném a kapalný hliník je termodynamicky stabilní fází.
3. Pouze pro teplotu 933 K platí $\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ(\text{Al}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})/T$ a $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) = 0$.

Zanedbáme-li při výpočtech změnu tepelné kapacity doprovázející tání hliníku ($\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ = 0$), pak entalpie a entropie tání Al nezávisí na teplotě a příslušné hodnoty $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$ vypočteme podle rovnice (2.2-72)

$$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}(\text{Al})} \right) = 10,711 \left(1 - \frac{800}{933} \right) = 1,527 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}(\text{Al})} \right) = 10,711 \left(1 - \frac{1000}{933} \right) = -0,769 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rozdíl ve vypočtených hodnotách $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$ způsobený zanedbáním $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ$ představuje 1,2 % při teplotě 800 K a 0,7 % při teplotě 1000 K. Tento rozdíl se bude zvětšovat s rostoucím rozdílem mezi požadovanou teplotou a rovnovážnou teplotou tání hliníku.

Příklad 2-7

Vypočtete změny standardní entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovází chemickou reakci



Při teplotě 1000 K a tlaku 100 Pa, 100 kPa 100 MPa. Předpokládejte ideální chování plynných látek.

Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

Látka	$H_m^\circ(1000 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)	$S_m^\circ(1000 \text{ K})$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$G_m^\circ(1000 \text{ K})$ (kJ mol ⁻¹)
TiCl ₄ (g)	-690,209	479,428	-1169,637
CH ₄ (g)	-36,639	247,613	-284,252
TiC(s)	-151,457	78,651	-230,108
HCl(g)	-71,341	222,677	-294,018

Řešení:

Standardní reakční entalpii, entropii a Gibbsovu energii při teplotě 1000 K a tlaku $p^\circ = 100$ kPa vypočteme dle vztahů (2.2-32), (2.2-52) a (2.2-76)

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot (-71,341) + (-151,457) - (-690,209) - (-36,639) = 290,027 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^\circ = 4.222,677 + 78,651 - 479,428 - 247,613 = 242,318 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 4.(-294,018) + (-230,108) - (-1169,637) - (-284,252) = 47,709 \text{ kJ}$$

Jak bylo uvedeno v části 2.2, hodnota reakční entalpie na tlaku prakticky nezávisí. Pro výpočet reakční entropie a reakční Gibbsovy energie pro výše uvedenou reakci při tlacích 100 Pa a 100 MPa užijeme rovnice (2.2-55) a (2.2-80). Změna počtu molů plynných látek v průběhu dané reakce $\Delta_r n_g = 2$. Po dosazení získáme

$$\Delta_r S(100 \text{ Pa}) = \Delta_r S^\circ(100 \text{ kPa}) - 2R \ln \frac{100 \cdot 10^{-3}}{100} = 357,180 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_r S(100 \text{ MPa}) = \Delta_r S^\circ(100 \text{ kPa}) - 2R \ln \frac{100 \cdot 10^3}{100} = 127,456 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_r G(100 \text{ Pa}) = \Delta_r G^\circ(100 \text{ kPa}) + 2.1000 R \ln \frac{100 \cdot 10^{-3}}{100} = -67,153 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G(100 \text{ MPa}) = \Delta_r G^\circ(100 \text{ kPa}) + 2.1000 R \ln \frac{100 \cdot 10^3}{100} = 162,571 \text{ kJ}$$

3. Fázové rovnováhy v jednosložkových systémech

3.1. Fázové diagramy jednosložkových systémů

V kapitole 2.2.4. byla odvozena závislost molární Gibbsovy energie čistých látek na teplotě a tlaku. Při stálém tlaku je G_m klesající funkcí teploty, přičemž směrnice tečny této závislosti je dána záporně vzatou hodnotou molární entropie dané látky. Na obr. 3-1a je znázorněna závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku $p_{rel} = 1$ ($p_{rel} = p(\text{kPa})/100$). Jelikož při každé teplotě je $S_m^\circ(\text{Zn},s) < S_m^\circ(\text{Zn},l) < S_m^\circ(\text{Zn},g)$, je závislost $G_m^\circ(\text{Zn},s)$ vs. T nejméně strmá a závislost $G_m^\circ(\text{Zn},g)$ vs. T nejvíce strmá. Křivky pro (s) a (l) fázi se protínají v bodě A_1 ($T = 693 \text{ K}$), který označujeme jako bod tání Zn (vzhledem k tomu, že tlak je roven tlaku standardnímu, nazýváme tento bod *standardním bodem tání*¹²). V tomto bodě ($T = 693 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$) platí

$$G_m^\circ(\text{Zn},s) = G_m^\circ(\text{Zn},l) \quad (3.1-1)$$

Jak již bylo uvedeno dříve, mohou ze těchto podmínek spolu existovat pevná a kapalná fáze Zn, přičemž jejich vzájemné přeměny (tání a tuhnutí) probíhají rovnovážně. Za této teploty rovněž platí

$$\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) = G_m^\circ(\text{Zn},l) - G_m^\circ(\text{Zn},s) = 0 \quad (3.1-2)$$

Při teplotách nižších než 693 K je molární Gibbsova energie Zn v pevném stavu nižší než ve stavu kapalném a $\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) > 0$. Jelikož termodynamicky stabilní stav systému při stálé teplotě a tlaku je spojen s minimem Gibbsovy energie (viz (1.5-4)), je pod teplotou 693 K čistý kapalný zinek termodynamicky nestabilní fází. Při teplotách vyšších než 693 K je molární Gibbsova energie Zn v kapalném stavu nižší než ve stavu pevném a $\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) < 0$. Nad touto teplotou je tedy termodynamicky nestabilní fází čistý zinek v pevném stavu.

Křivky pro (l) a (g) fázi se protínají v bodě B_1 ($T = 1180 \text{ K}$), který označujeme jako bod varu Zn (vzhledem k tomu, že tlak je roven tlaku standardnímu, nazýváme tento bod *standardním bodem varu*). V tomto bodě ($T = 1180 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$) platí

$$G_m^\circ(\text{Zn},l) = G_m^\circ(\text{Zn},g) \quad (3.1-3)$$

Za uvedených podmínek mohou spolu existovat kapalná i plynná fáze Zn, přičemž jejich vzájemné přeměny (var a kondenzace) probíhají rovnovážně. Za této teploty rovněž platí

$$\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) = G_m^\circ(\text{Zn},g) - G_m^\circ(\text{Zn},l) = 0 \quad (3.1-4)$$

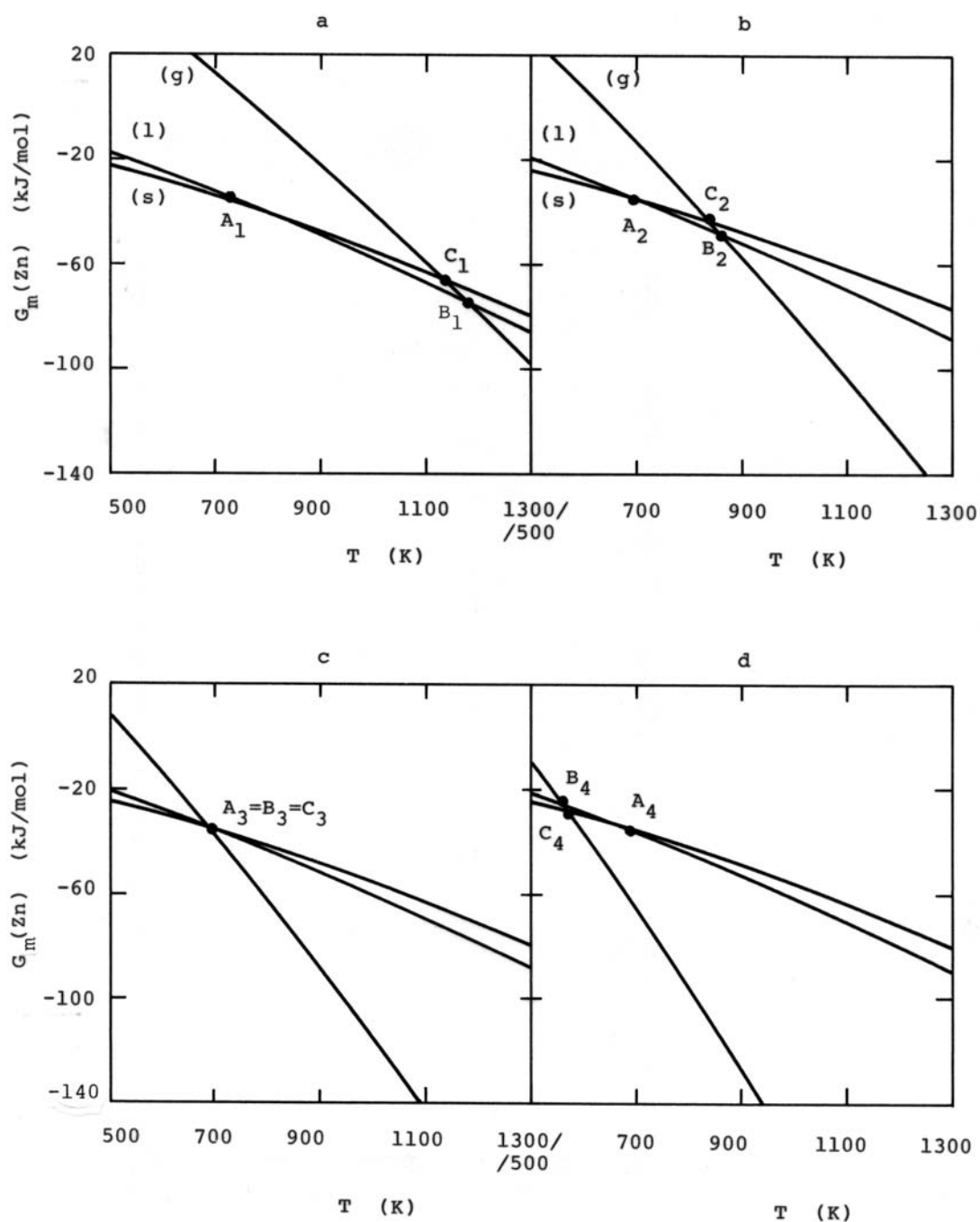
Při teplotách nižších než 1180 K je molární Gibbsova energie Zn v kapalném stavu nižší než v plynné fázi a $\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) > 0$. Pod touto teplotou je čistý Zn v plynné fázi termodynamicky nestabilní. Při teplotách vyšších než 1180 K je molární Gibbsova energie Zn v plynné fázi nižší než v kapalném stavu a $\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) < 0$. Nad touto teplotou je termodynamicky nestabilní fází čistý zinek v kapalném stavu.

¹² Jde o analogické označení jako *normální bod tání* a *normální bod varu*, které odpovídají příslušné fázové přeměně při atmosférickém tlaku $p = 101,325 \text{ kPa}$. Jelikož se jedná pouze o malou změnu v hodnotě tlaku, příslušné teploty *standardních* a *normálních* bodů se prakticky neliší.

Bodem C_1 ($T = 1140$ K) je označen průsečík křivek pro (s) a (g) fázi. Jelikož při této teplotě platí

$$G_m^\circ(\text{Zn}, l) < G_m^\circ(\text{Zn}, s) = G_m^\circ(\text{Zn}, g) \quad (3.1-5)$$

jsou pevná i plynná fáze Zn termodynamicky méně stabilní než fáze kapalná, a proto i rovnováha mezi (s) a (g) fází čistého zinku je při atmosférickém tlaku termodynamicky nestabilní.



Obrázek 3-1

Závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku $p_{\text{rel}} = 1$ (a), 10^{-2} (b), $2 \cdot 10^{-4}$ (c) a 10^{-6} (d)

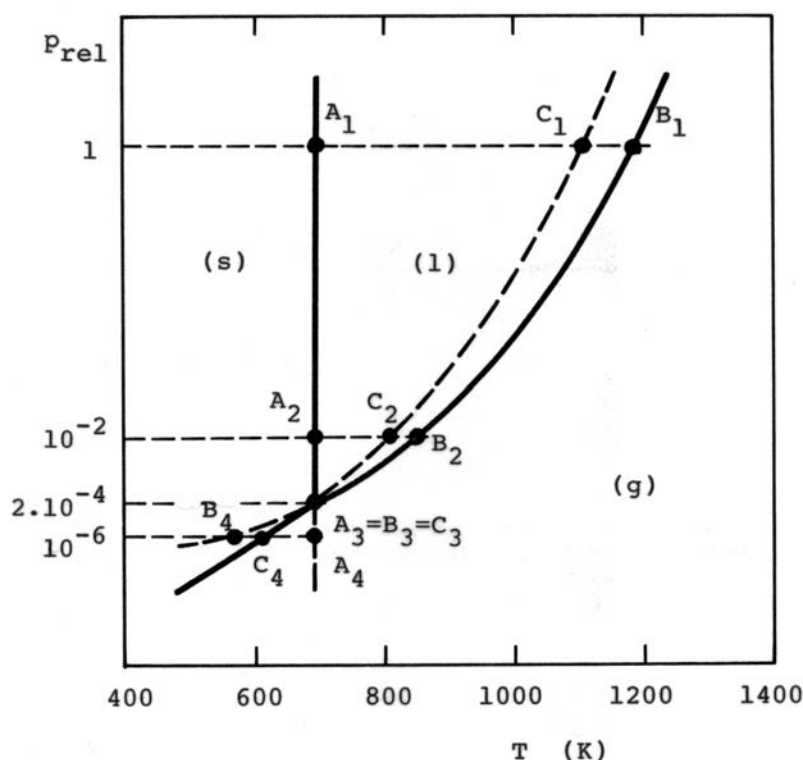
Z výše uvedeného je zřejmé, že při tlaku 100 kPa je při teplotách nižších než 693 K termodynamicky stabilní fázi Zn v pevném stavu, v oboru teplot 693 - 1180 K kapalný Zn (tavenina) a při teplotách nad 1180 K zinek v plynné fázi. Podívejme se nyní, jak se oblasti stability jednotlivých fází změní, změní-li se celkový tlak systému. Na obr. 3-1b až 3-1d jsou uvedeny závislosti molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku $p_{\text{rel}} = 10^{-2}$ (b), $2 \cdot 10^{-4}$ (c) a 10^{-6} (d). Na první pohled je patrné, že průběh křivek pro (s) i (l) fázi a jejich průsečík nejsou změnou tlaku prakticky ovlivněny. Podstatně se však mění průběh teplotní závislosti G_m pro plynnou fázi. Kvantitativně tyto změny popíšeme v následující kapitole a zde se nyní omezíme pouze na kvalitativní závěry. Snížení tlaku vede ke zúžení oboru teplot, ve kterém je stabilní kapalná fáze a směrem k nižším teplotám se rozšiřuje oblast stability fáze plynné. Při relativním tlaku $2 \cdot 10^{-4}$ již oblast stability kapalné fáze zcela vymizela a průsečíky křivek (s) a (l) - bod A_3 , (l) a (g) - bod B_3 i (s) a (g) - bod C_3 splynuly do bodu jediného. V tomto bodě ($T = 689,5$ K, $p = 0,02$ kPa), který označujeme jako trojný bod, platí

$$G_m(\text{Zn},s) = G_m(\text{Zn},l) = G_m(\text{Zn},g) \quad (3.1-6)$$

Všechny tři fáze jsou z termodynamického hlediska stejně stabilní a mohou tak v rovnováze koexistovat. Při relativním tlaku 10^{-6} představuje jedinou termodynamicky stabilní rovnováhu průsečík křivek pro (s) a (g) fázi C_4 ($T = 640$ K). Při teplotách pod 640 K je molární Gibbsova energie Zn v pevném stavu nižší než v plynné fázi, a proto je termodynamicky stabilní fázi pevný zinek. Při teplotách nad 649 K je molární Gibbsova energie Zn v plynné fázi nižší než v pevném stavu a plynná fáze je tedy termodynamicky stabilnější. Při tomto tlaku je kapalný Zn termodynamicky nestabilní při všech teplotách a pevný Zn při zahřívání netaje, ale sublimuje.

Jednotlivé izobarické G - T diagramy můžeme nyní spojit a vytvořit p - T diagram. Postupujeme přitom tak, že v souřadnicích p vs. T vyneseme body průsečíků termodynamicky stabilních rovnovah mezi jednotlivými fázemi a tyto body spojíme. Vzniklý diagram je uveden na obr. 3-2. Plné čáry vyznačují hranice stability jednotlivých fází Zn. Na těchto hranicích mohou koexistovat obě přiléhající fáze a v průsečíku hranic (trojný bod) mohou existovat všechny tři fáze Zn současně. Křivka určená body A_1 - A_3 tak představuje podmínky (dvojice hodnot T a p), při kterých mohou koexistovat pevná a kapalná fáze Zn (body tání resp. tuhnutí), křivka určená body B_1 - B_3 podmínky, při kterých mohou koexistovat kapalná a plynná fáze Zn (body varu resp. kondenzace) a konečně křivka určená body C_3 - C_4 podmínky, při kterých mohou koexistovat pevná a plynná fáze Zn (body sublimace resp. kondenzace). Pro názornost jsou zde čárkovaně uvedeny též závislosti pro nestabilní rovnováhu (s)-(g) (křivka určená body C_1 - C_3) nad teplotou trojného bodu a (l)-(g) (křivka určená body B_3 - B_4) pod teplotou trojného bodu.

Proveďme nyní rozbor systému o jedné složce z hlediska Gibbsova fázového pravidla. Počet stupňů volnosti tohoto systému je dán počtem koexistujících fází, které daný systém tvoří. V případě, kdy je systém tvořen pouze jednou fází, vyplývá z obecného vztahu (1.6-2) počtu stupňů volnosti $v = 1 - 1 + 2 = 2$. Znamená to tedy, že v určitém rozmezí lze zcela nezávisle měnit dvě intenzivní proměnné, např. teplotu a tlak systému aniž by se změnil počet přítomných fází a naopak při popisu systému musíme zadat hodnoty dvou intenzivních proměnných, např. teploty a tlaku, aby byl jeho stav jednoznačně určen. V případě, že systém je tvořen jedinou fází, volbou hodnot teploty a tlaku jsou také jednoznačně určeny další intenzivní vlastnosti systému, např. molární Gibbsova energie, molární objem a molární entropie. Při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je $G_m^\circ(\text{Zn},s) = -12,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $V_m^\circ(\text{Zn},s) = 9,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $S_m^\circ(\text{Zn},s) = 41,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



Obrázek 3-2

Schématický p - T diagram zinku (osa tlaku není v měřítku)

V případě, kdy systém tvoří dvě koexistující fáze je počet stupňů volnosti $\nu = 1 - 2 + 2 = 1$. V tomto případě lze volně měnit pouze jednu z proměnných T a p aniž by se stav systému změnil; druhá z nich je volbou první jednoznačně určena. Např. pro rovnováhu mezi (l) a (g) fázemi Zn zvolíme hodnotu $T = 1180$ K. K této teplotě existuje právě jedna hodnota rovnovážného tlaku, při které mohou kapalná a plynná fáze koexistovat, a to $p = 100$ kPa. Při tlaku nižším bude v systému přítomna pouze plynná fáze, která je termodynamicky stabilnější než fáze kapalná a při tlaku vyšším bude přítomna naopak pouze kapalná fáze, která je nyní stabilnější než fáze plynná. Vztah mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným tlakem při fázových přeměnách popisuje Clapeyronova rovnice, která bude v další kapitole podrobněji probírána.

V případě dvoufázového systému je specifikací jedné z proměnných T a p (např. pro rovnováhu mezi (l) a (g) fázemi Zn $T = 1180$ K) rovněž jednoznačně určena hodnota molární Gibbsovy energie systému ($G_m^\circ(\text{Zn}, l) = G_m^\circ(\text{Zn}, g) = -74,82 \text{ kJ mol}^{-1}$). Hodnoty molárního objemu, molární entropie a molární entalpie, které se při této fázové přeměně mění skokem, však určit nelze. Tuto situaci pro rovnováhu mezi (l) a (g) fázemi Zn znázorňuje obr. 3-3. Odtud je zřejmé, že pro určení např. molární entalpie dvoufázového systému musíme znát podíl látkových množství jednotlivých fází a naopak z hodnoty molární entalpie (nebo molárního objemu resp. hustoty) lze podíl látkových množství obou fází určit. Mějme n molů Zn rozdělených mezi kapalnou a plynnou fázi ($n = n(l) + n(g)$). Molární entalpii tohoto systému vyjádříme vztahem

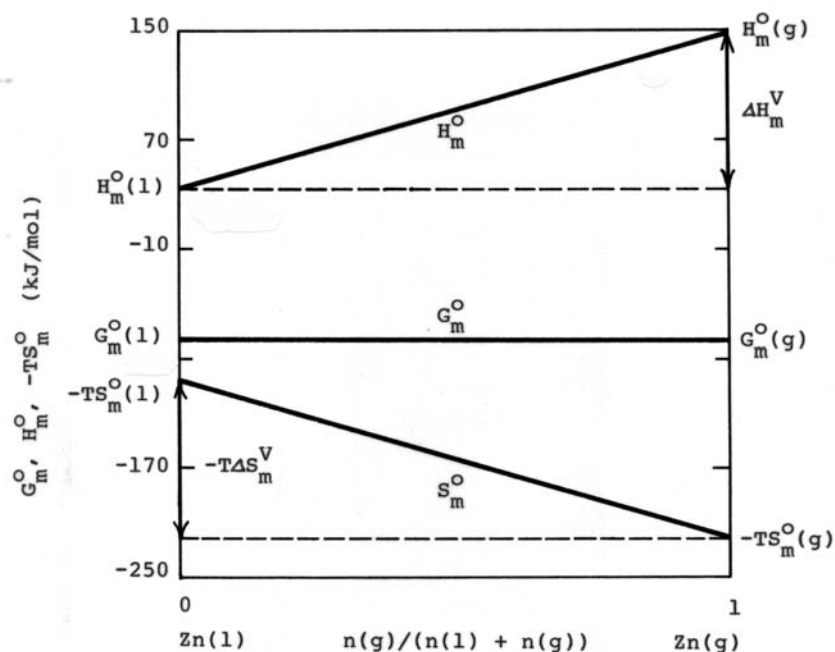
$$H_m^\circ(l+g) = \frac{n(l)}{n(l) + n(g)} H_m^\circ(l) + \frac{n(g)}{n(l) + n(g)} H_m^\circ(g) \quad (3.1-7)$$

S ohledem na obecnou definici entalpie fázové přeměny (2.2-31) můžeme pro výparné teplo psát

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^{\circ} = H_m^{\circ}(\text{g}) - H_m^{\circ}(\text{l}) \quad (3.1-8)$$

Nyní dosadíme do rovnice (3.1-7) za molární entalpii Zn v plynné fázi z rovnice (3.1-8) a po malé matematické úpravě získáme vztah pro podíl Zn v plynné fázi

$$\frac{n(\text{g})}{n(\text{l}) + n(\text{g})} = \frac{H_m^{\circ}(\text{l}+\text{g}) - H_m^{\circ}(\text{l})}{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\circ}} \quad (3.1-9)$$



Obrázek 3-3

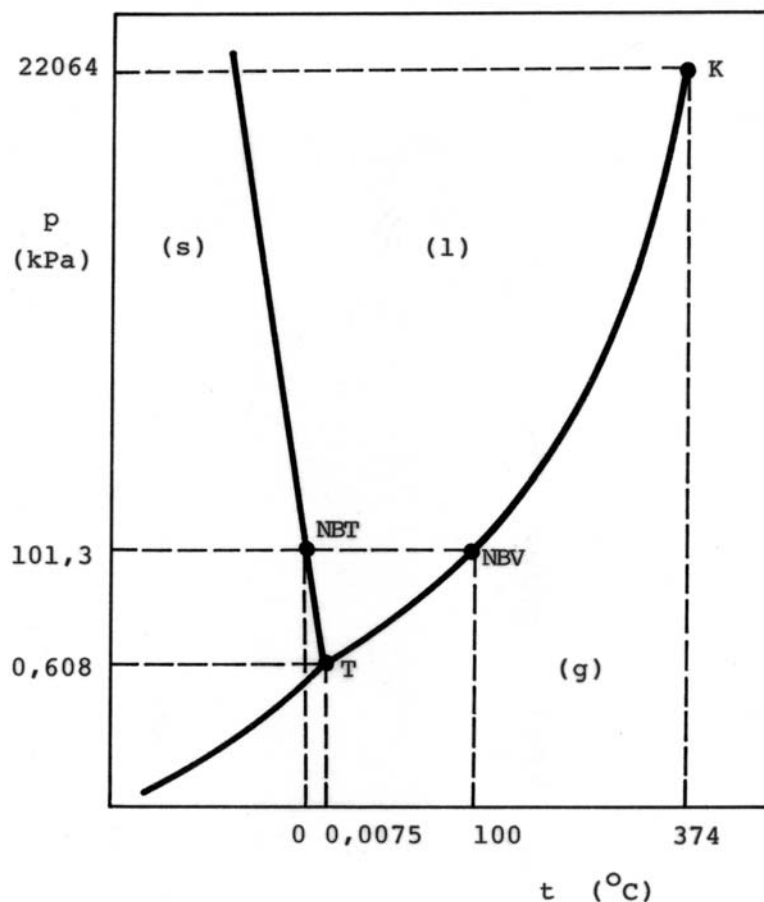
Závislost termodynamických funkcí zinku v dvoufázovém systému (l)-(g) na podílu látkového množství Zn v plynné fázi při teplotě 1180K

Zcela analogicky můžeme odvodit vztah pro podíl Zn v kapalně fázi

$$\frac{n(\text{l})}{n(\text{l}) + n(\text{g})} = \frac{H_m^{\circ}(\text{g}) - H_m^{\circ}(\text{l}+\text{g})}{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\circ}} \quad (3.1-10)$$

V trojném bodě koexistují všechny tři fáze - pevný, kapalný i plynný Zn a počet stupňů volnosti je $\nu = 1 - 3 + 2 = 0$. To odpovídá skutečnosti, že všechny tři fáze mohou koexistovat pouze při jediné hodnotě teploty a tlaku a jakákoliv změna teploty či tlaku způsobí vymizení alespoň jedné z nich. Rovnováhu, při které je počet stupňů volnosti roven nule nazýváme invariantní rovnováhou a trojný bod je jedním z invariantních bodů v p - T diagramu jednosložkového systému.

Na obr. 3-4 je uveden p - T diagram vody. Křivka koexistence kapalně a plynné fáze je



Obrázek 3-4

Schématický p - T diagram vody (osy nejsou v měřítku)

NBT ... normální bod tání, NBV ... normální bod varu

ukončena bodem C, který označujeme jako kritický bod. V tomto bodě jsou vlastnosti kapalně fáze (molární objem, molární entropie, molární entalpie) shodné s vlastnostmi nasycené páry a obě tyto fáze jsou tak nerozlišitelné. S ohledem na platnost podmínek

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.1-11)$$

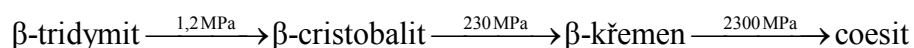
splněných v kritickém bodě, které ve smyslu Gibbsova fázového pravidla představují dodatečné vazné podmínky, je v tomto bodě počet stupňů volnosti $\nu = 1 - 1 + 2 - 2 = 0$. Kritický bod je tak dalším invariantním bodem v p - T diagramu jednosložkového systému.

V případě, kdy určitá látka může v pevném stavu vytvářet několik strukturních modifikací (alotropie prvků či polymorfie sloučenin), je příslušný p - T diagram komplikovanější. Na obr. 3-5a je uveden p - T diagram oxidu křemičitého v oblasti nízkých tlaků. Při zahřívání za atmosférického tlaku dochází k těmto přeměnám SiO_2 :



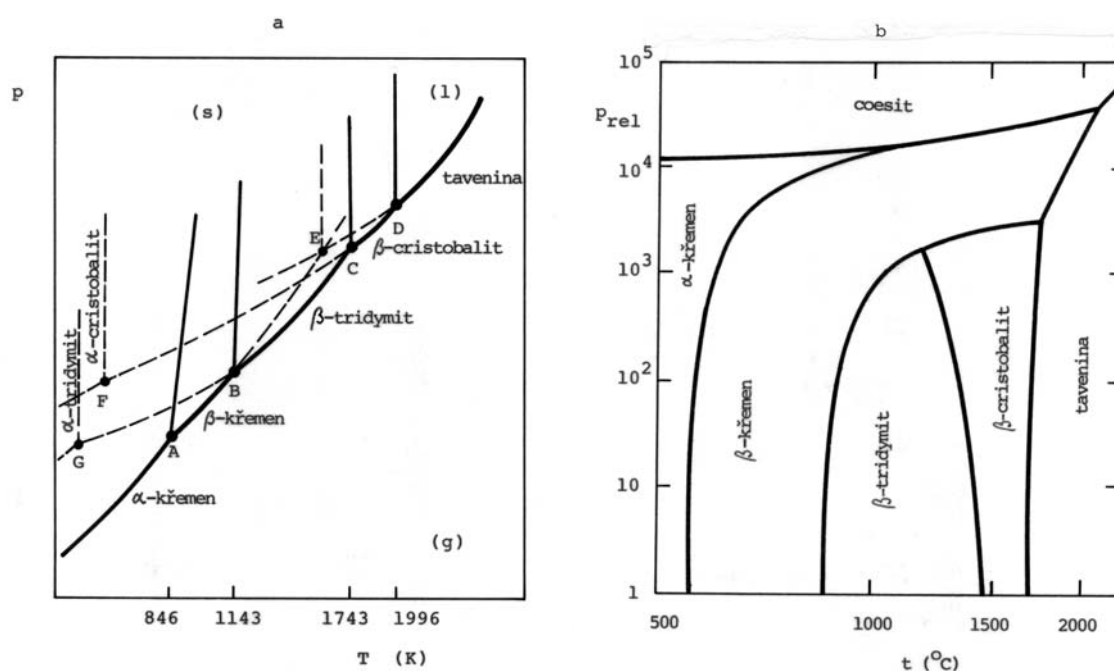
Všechny tyto fáze SiO_2 jsou v daném oboru teplot termodynamicky stabilní (přísluší jim nejnižší hodnota molární Gibbsovy energie) a body A, B, C a D představují trojné body, kdy v rovnováze koexistují dvě stabilní kondenzované fáze a plynný SiO_2 . V diagramu jsou dále čárkovaně vyznačeny některé nestabilní rovnováhy. Bod E představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistuje β -křemen, tavenina a plynný SiO_2 . Teplota tání β -křemene je cca 1700 K a je zřejmé, že rovnováha mezi taveninou a β -křemenem je možná jen v případě, že při jeho zahřívání nedojde k postupným přeměnám na termodynamicky stabilnější modifikace β -tridymit a β -cristobalit. Přestože se z hlediska termodynamického jedná o nestabilní rovnováhu (Gibbsova energie tohoto systému není minimální), je možné tohoto stavu v praxi dosáhnout. Průběh fázových přeměn mezi pevnými fázemi je ovlivněn řadou faktorů, např. přítomností poruch krystalové mřížky a chemických nečistot, rychlostí přenosu tepla a rychlostí difuze nebo dodáním jisté aktivační energie. V řadě případů tak může být tento proces velmi pomalý a v některých případech je dosažení termodynamicky stabilního stavu nemožné. Ve skutečnosti tak mohou existovat velmi „stálé“ fáze, které jsou z hlediska termodynamického nestabilní¹³. Pro vysvětlení tohoto zdánlivého paradoxu je třeba rozlišovat exaktně definovaný termodynamicky stabilní stav spojený s minimální hodnotou Gibbsovy energie a intuitivně chápaný stabilní stav jako stav, kdy se vlastnosti dané fáze s časem prakticky nemění. Jako příklad uveďme uhlík. Při teplotě 298 K a atmosférickém tlaku je standardní molární Gibbsova energie grafitu $-1711,3 \text{ J mol}^{-1}$ a diamantu $1188,3 \text{ J mol}^{-1}$, tedy grafit je termodynamicky stabilnější modifikací než diamant. Přesto se v přírodě uhlík vyskytuje jak ve formě grafitu, tak i ve formě diamantu. Bod F představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistují α -cristobalit, β -cristobalit a plynný SiO_2 . Přeměna cristobalitu z modifikace α na β probíhá při teplotě cca 540 K. Při nižších teplotách je α modifikace cristobalitu termodynamicky stabilnější než modifikace β , avšak méně stabilní než α -křemen. Z tohoto důvodu označujeme α -cristobalit za metastabilní modifikaci SiO_2 . Obdobně bod G představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistují α -tridymit, β -tridymit a plynný SiO_2 . Přeměna tridymitu z modifikace α na β probíhá při teplotě cca 440 K. Při nižších teplotách je α -tridymit stabilnější než β -tridymit, avšak je méně stabilní než α -křemen. Proto je α -tridymit další metastabilní modifikací SiO_2 .

Na obr. 3-5b je uveden p - T diagram oxidu křemičitého v oblasti velmi vysokých tlaků. Při zvyšování tlaku při teplotě 1673 K dochází k těmto přeměnám SiO_2 :



Uvedené modifikační přeměny SiO_2 jsou v souladu s obecným principem, že za vyšších teplot jsou termodynamicky stabilnější modifikace s vyšší molární entropií a za vyšších tlaků modifikace s nižším molárním objemem (vyšší hustotou).

¹³ Fáze resp. stavy, které neodpovídají minimální hodnotě Gibbsovy energie, ale jsou pouze lokálně stabilní nebo v čase stále se označují jako „metastabilní“.



Obrázek 3-5

Schématický p - T diagram oxidu křemičitého v oblasti nízkých (a) a velmi vysokých (b) tlaků

3.2. Kvantitativní popis fázových rovnovah v jednosložkových systémech

V předchozí části byl kvalitativně popsán p - T diagram jednosložkového systému a byly ukázány souvislosti mezi termodynamickými vlastnostmi (molární Gibbsovou energií) jednotlivých fází a tímto fázovým diagramem. Dále byl jednosložkový systém diskutován z hlediska Gibbsova fázového pravidla a ukázali jsme, že v případě rovnováhy dvou fází má daný systém jeden stupeň volnosti a tedy existuje vazná podmínka mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným tlakem. Graficky jsou tyto závislosti zobrazeny v p - T diagramu jako hranice oddělující oblasti stability příslušných fází. Nyní si odvodíme matematický vztah popisující průběh těchto křivek. Z obecné podmínky fázové rovnováhy (1.5-14) vyplývá, že v jednosložkovém systému mohou v rovnováze koexistovat dvě fáze α a β , rovnají-li se jejich molární Gibbsovy energie, tedy

$$G_m^\alpha = G_m^\beta \quad (3.2-1)$$

Molární Gibbsova energie je funkcí teploty a tlaku systému a jejich infinitesimální změna o dT a dp způsobí změnu G_m v obou fázích o dG_m , přičemž, má-li být zachována rovnovážná podmínka koexistence fází α a β , musí platit

$$dG_m^\alpha = dG_m^\beta \quad (3.2-2)$$

Za diferenciál dG nyní dosadíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické (viz tab. 1-II) a získáme vztah

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad (3.2-3)$$

jehož úpravou obdržíme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (3.2-4)$$

S ohledem na vztah (2.2-71) můžeme tuto rovnici dále upravit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta)}{T_{\alpha \rightarrow \beta} \Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (3.2-5)$$

Vztah (3.2-5) je obvyklým vyjádřením Clapeyronovy rovnice platné pro jakoukoliv fázovou přeměnu v jednosložkovém systému.

V dalším textu se budeme zabývat nejprve fázovými přeměnami mezi kondenzovanými fázemi, tj. změnami strukturních modifikací pevných látek (transformacemi v pevném stavu) a táním pevných látek resp. tuhnutím kapalin (tavenin). Jak již bylo ukázáno v kapitole 2, ani molární entalpie, ani molární objem pevných a kapalných látek v oboru nízkých a středních tlaků na tlaku prakticky nezávisí. Lze tedy v tomto tlakovém rozmezí do rovnice (3.2-5) přímo dosazovat rozdíly standardních molárních entalpií $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ a rozdíly standardních molárních objemů $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ dané látky ve fázích α a β při standardním tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$.

Znaménko směrnice dp/dT tečny k rovnovážné křivce je dáno znaménkem veličin $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ a $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$. Při tání i změně strukturní modifikace z nízkoteplotní na vysokoteplotní formu je $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) > 0$. Příslušná změna objemu však může nabývat kladných i záporných hodnot (viz tab. 2-VI), přičemž obvyklá je kladná hodnota. Je-li $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) > 0$, je i $dp/dT > 0$ a rovnovážná teplota fázové přeměny s rostoucím tlakem roste (např. tání Zn, obr. 3-2). Je-li $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) < 0$, je i $dp/dT < 0$ a rovnovážná teplota fázové přeměny s rostoucím tlakem klesá (např. tání H_2O , obr. 3-4). Entalpie fázových přeměn mezi pevnými látkami nabývají obvykle hodnot řádově $10^2 - 10^3 \text{ J g-atom}^{-1}$, entalpie tání hodnot řádově $10^3 - 10^4 \text{ J g-atom}^{-1}$. Změny molárních objemů, které tyto fázové přeměny doprovázejí představují obvykle řádově $10^{-7} - 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ g-atom}^{-1}$. Z těchto údajů vyplývá, že závislost rovnovážného tlaku na rovnovážné teplotě je pro fázové přeměny mezi kondenzovanými fázemi velmi strmá a v oboru nízkých a středních tlaků je tato závislost prakticky lineární. Tuto skutečnost dokumentuje následující příklad.

Příklad 3-1

Vypočtete, jak se změní teplota tání Zn a teplota modifikační přeměny $\text{Fe}(\text{bcc}) \rightarrow \text{Fe}(\text{fcc})$, změní-li se tlak z 0,1 MPa na 10 MPa.

Řešení:

Úpravou Clapeyronovy rovnice (3.2-5) získáme vztah

$$d \ln T = \frac{\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)} dp$$

jehož integrací za předpokladu, že v příslušném oboru teplot a tlaků jsou $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ a $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ na teplotě a tlaku nezávislé získáme vztah

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V_m^o(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta H_m^o(\alpha \rightarrow \beta)} (p_2 - p_1)$$

Teplota tání Zn při tlaku 0,1 MPa je $T_1 = 693$ K, rozdíl molárních objemů Zn v kapalně a pevné fázi vypočtený z rozdílu hustot je při této teplotě $\Delta_{\text{fus}} V_m^o(\text{Zn}) = 3,46 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ a entalpie tání Zn při teplotě 693 K je $\Delta_{\text{fus}} H_m^o(\text{Zn}) = 7322 \text{ J mol}^{-1}$. Po dosazení těchto hodnot do výše uvedené rovnice obdržíme

$$\ln \frac{T_2}{693} = \frac{3,46 \cdot 10^{-7}}{7322} (10 - 0,1) \cdot 10^6$$

a odtud $T_2 = 693,32$ K a $\Delta T = 0,32$ K. Prakticky shodný výsledek získáme zjednodušeným postupem. Z Clapeyronovy rovnice přímo vypočteme hodnotu směrnice dT/dp pro teplotu tání zinku

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{fus}}(\text{Zn}) \Delta_{\text{fus}} V_m^o(\text{Zn})}{\Delta_{\text{fus}} H_m^o(\text{Zn})} = \frac{693 \cdot 3,46 \cdot 10^{-7}}{7322} = 3,775 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

a odtud $\Delta T = (dT/dp) \cdot \Delta p = 3,775 \cdot 10^{-8} \cdot (10 - 0,1) \cdot 10^6 = 0,32$ K.

Teplota modifikační přeměny Fe(bcc) $\rightarrow$ Fe(fcc) při tlaku 0,1 MPa je $T_1 = 1184$ K, rozdíl molárních objemů železa v fcc a bcc fázi vypočtený z rozdílu hustot při této teplotě je $\Delta_{\text{tr}} V_m^o(\text{Fe, bcc} \rightarrow \text{fcc}) = -6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ a entalpie modifikační přeměny je $\Delta_{\text{tr}} H_m^o(\text{Fe, bcc} \rightarrow \text{fcc}) = 900 \text{ J mol}^{-1}$. Po dosazení těchto hodnot do výše uvedené rovnice získáme

$$\ln \frac{T_2}{1184} = \frac{-6,0 \cdot 10^{-8}}{900} (10 - 0,1) \cdot 10^6$$

a odtud $T_2 = 1183,22$ K a $\Delta T = -0,78$ K. Zjednodušeným postupem získáme

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{tr}}(\text{Fe}) \Delta_{\text{tr}} V_m^o(\text{Fe})}{\Delta_{\text{tr}} H_m^o(\text{Fe})} = \frac{1184 \cdot (-6,0 \cdot 10^{-8})}{900} = -7,893 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

a odtud $\Delta T = (dT/dp) \cdot \Delta p = -7,893 \cdot 10^{-8} \cdot (10 - 0,1) \cdot 10^6 = -0,78$ K.

V případě varu a sublimace (popř. kondenzace), kdy jednou z rovnovážných fází je fáze plynná, lze rovnici (3.2-5) dále upravit. Jelikož molární objem v plynné fázi je o několik řádů větší než molární objem fází kondenzovaných (s výjimkou okolí kritického bodu), lze, jak bylo uvedeno již dříve (viz kapitolu 2.2.2.), nahradit rozdíl molárních objemů v plynné a kondenzované fázi přímo molárním objemem v plynné fázi

$$\Delta V_m(s, l \rightarrow g) = V_m(g) - V_m(s, l) \approx V_m(g) \quad (2.2-30)$$

Za předpokladu ideálního chování můžeme molární objem v plynné fázi vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu (2.2-11) a po dosazení do Clapeyronovy rovnice získáme vztah

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m(s, l \rightarrow g)}{RT^2} \quad (3.2-6)$$

označovaný jako Clausiova-Clapeyronova rovnice. Jelikož molární entalpie látek v ideálním

plynném stavu na tlaku nezávisí a tlakovou závislost molární entalpie látek v kondenzovaných fázích lze v oboru nízkých a středních tlaků zanedbat, lze v tomto oboru tlaků do rovnice (3.2-6) přímo dosazovat standardní molární výparné resp. sublimační teplo $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ resp. $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ při standardním tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$. Výparná a sublimační tepla nabývají vždy kladných hodnot, a tak v případě varu a sublimace je rovnovážná teplota vždy rostoucí funkcí rovnovážného tlaku. Tvar této závislosti získáme integrací rovnice (3.2-6). V nejjednodušším případě můžeme předpokládat, že v úzkém oboru teplot je $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ resp. $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ konstantní (tj. $\Delta C_{pm}^\circ(s, l \rightarrow g) = 0$) a platí

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m^\circ(s, l \rightarrow g)}{RT} + C \quad (3.2-7)$$

Pro přesnější výpočty v širším oboru teplot obvykle předpokládáme lineární teplotní závislost $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ resp. $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ (tj. $\Delta C_{pm}^\circ(s, l \rightarrow g) = \text{konstanta}$) a integrace rovnice (3.2-6) vede ke vztahu

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m^\circ(s, l \rightarrow g)}{RT} + \frac{\Delta C_{pm}^\circ(s, l \rightarrow g)}{R} \ln T + C' \quad (3.2-8)$$

Zabývejme se nyní podrobněji vztahem (3.2-7). Jako příklad uvažujme hexafluorid uranu. Pro teplotní závislost tenze nasycených par nad pevným a kapalným UF_6 platí vztahy

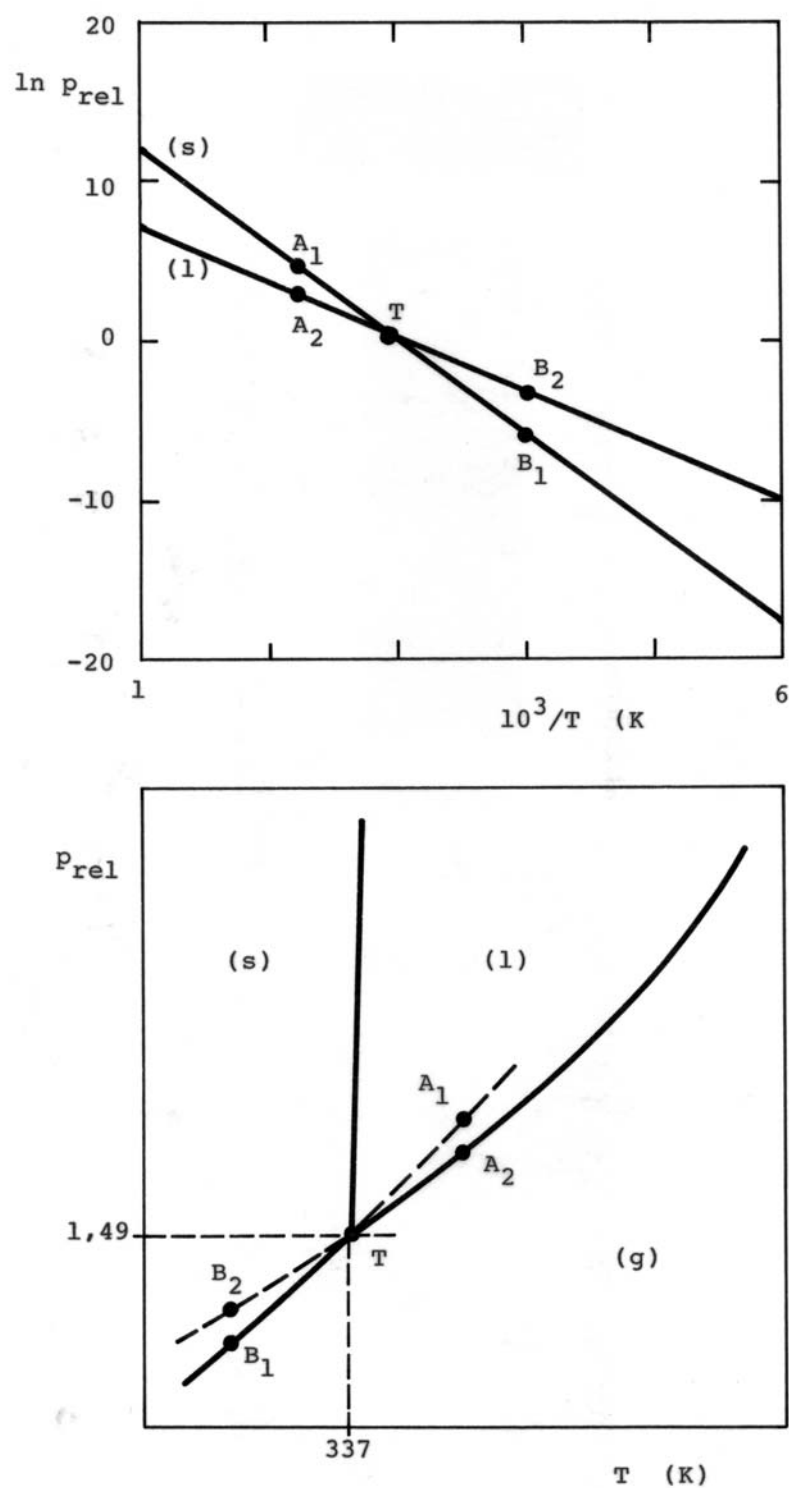
$$\ln p_{\text{rel}}(\text{UF}_6, s) = 17,888 - \frac{5894,5}{T}$$

$$\ln p_{\text{rel}}(\text{UF}_6, l) = 10,730 - \frac{3480,5}{T}$$

Tyto závislosti jsou v souřadnicích $\ln p_{\text{rel}}$ vs. $1/T$ vyneseny na obr. 3-6a. Příslušný p - T fázový diagram je schématicky znázorněn na obr. 3-6b. V uvedeném případě je logaritmus tenze nasycených par lineární funkcí převrácené hodnoty absolutní teploty. Směrnice těchto přímk jsou dány hodnotami $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(\text{UF}_6)/R$ resp. $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(\text{UF}_6)/R$ a jelikož výparné i sublimační teplo nabývají kladných hodnot jsou tyto závislosti klesající. Protože sublimační teplo je vždy větší než teplo výparné (o hodnotu tepla tání), je závislost tenze nasycených par nad pevným UF_6 strmější než nad UF_6 kapalným. Průsečík obou přímk, trojný bod T, odpovídá teplotě, při které je tenze nasycených par nad kapalnou i pevnou fází stejná. Při teplotách vyšších než je teplota trojného bodu (body A_1 a A_2) je $p(l) < p(s)$, při teplotách nižších (body B_1 a B_2) je naopak $p(l) > p(s)$. Z p - T diagramu vyplývá, že při teplotách vyšších než je teplota trojného bodu je v rovnováze s plynnou fází fáze kapalná, při teplotách nižších fáze pevná. Lze tedy konstatovat, že termodynamicky je stabilnější ta kondenzovaná fáze, nad kterou je tenze nasycených par nižší.

Uvažujme nyní uzavřený systém, kde při určité teplotě a tlaku je v rovnováze kapalná a plynná fáze. Celkový tlak tohoto systému je dán rovnovážnou tenzí nasycených par dané látky nad kapalinou $p(l)$. V rovnováze musí být splněna podmínka

$$G_m(l, p(l)) = G_m(g, p(l)) \quad (3.2-9)$$

**Obrázek 3-6**

Závislost tenze nasycených par UF_6 na teplotě (a) a schématický p-T diagram (b);
trojný bod T ($T = 337$ K, $p_{\text{rel}} = 1,49$)

Při obvyklé volbě standardního stavu pro plynnou a kapalnou fázi (viz kapitola 1.4.) a při zanedbání tlakové závislosti molární Gibbsovy energie kapalně fáze platí

$$G_m(l, p(l)) = G_m^o(l) \quad (3.2-10)$$

$$G_m(g, p(l)) = G_m^o(g) + RT \ln \frac{p(l)}{p^o} \quad (3.2-11)$$

Spojením rovnic (3.2-9) až (3.2-11) získáme vztah

$$G_m^o(g) = G_m^o(l) - RT \ln \frac{p(l)}{p^o} \quad (3.2-12)$$

který nám umožňuje vypočítat molární Gibbsovu energii dané čisté látky v ideálním plynném stavu, známe-li molární Gibbsovu energii této látky v kapalném stavu a tenzi nasycených par nad kapalinou a naopak. Zcela analogický vztah lze odvodit z rovnovážné podmínky pro rovnováhu mezi pevnou a plynnou fází

$$G_m^o(g) = G_m^o(s) - RT \ln \frac{p(s)}{p^o} \quad (3.2-13)$$

který nám umožňuje vypočítat molární Gibbsovu energii dané čisté látky v ideálním plynném stavu, známe-li molární Gibbsovu energii této látky v pevném stavu a tenzi nasycených par nad pevnou látkou a naopak. Z rovnic (3.2-12) a (3.2-13) lze dále odvodit vztahy

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^o = -RT \ln \frac{p(l)}{p^o} \quad (3.2-14)$$

$$\Delta_{\text{sub}} G_m^o = -RT \ln \frac{p(s)}{p^o} \quad (3.2-15)$$

které jsou zcela ekvivalentní obecnému vyjádření tlakové závislosti ΔG fázových přeměn. podle vztahu (2.2-75).

4. Termodynamické vlastnosti vícesložkových fází

V druhé a třetí kapitole jsme se věnovali termodynamickým vlastnostem individuálních látek a rovnováhám v jednosložkových systémech. V praxi se však daleko častěji setkáváme se systémy, které obsahují více složek, např. plynné směsi, taveniny a slitiny kovů, směsi oxidů v kapalném stavu (struska) nebo pevném stavu (keramické materiály a skla), dotované polovodiče aj. Vlastnosti jednotlivých složek vícesložkových fází se mohou významně lišit od vlastností čistých látek. Chemický potenciál a aktivitu složek roztoku, a tedy i jejich potenciální reaktivitu, ovlivňuje nejvýznamněji složení daného roztoku, a proto se v této kapitole budeme věnovat zejména závislostem termodynamických vlastností roztoků na jejich složení.

V rámci termodynamického popisu roztoků je třeba přijmout určité předpoklady o jejich stavbě (struktuře) a povaze sil, kterými na sebe působí jednotlivé složky roztoku. Z hlediska struktury, která je významná zejména u pevných roztoků, je nejjednodušším typem roztoku tzv. substituční roztok. V tomto případě předpokládáme, že v reálné či hypotetické mřížce mohou všechny složky roztoku obsazovat ekvivalentní pozice. Příkladem mohou být pevné roztoky izostrukturních prvků (Si-Ge, Ti-Zr, Ag-Au apod.). Intersticiální pevné roztoky a pevné roztoky stechiometrických sloučenin lze popsat na základě tzv. podmřížkového modelu (viz část 4.9.), který předpokládá, že krystalovou mřížku takového roztoku lze formálně rozdělit na dvě či více podmřížek, které jsou obsazovány různými složkami roztoku. Tak např. krystalovou mřížku intersticiálního pevného roztoku Ti-C lze rozdělit na podmřížku plně obsazenou atomy Ti a intersticiální podmřížku, jejíž polohy jsou obsazeny atomy C resp. zůstávají neobsazeny (představují vakance). Sloučeniny GaAs a InP krystalizují ve sfaleritové struktuře (kubický ZnS). V pevném roztoku GaAs-InP může docházet k substituci jednak mezi atomy Ga a In, které ve sfaleritové struktuře obsazují polohy jedné podmřížky, jednak mezi atomy As a P, které se nacházejí v polohách podmřížky druhé. V obou uvedených případech lze jednotlivé podmřížky termodynamicky popsat jako substituční roztok atomů, které je obsazují (v případě intersticiálních roztoků jsou vakance formálně pokládány za složku na intersticiální podmřížce).

V případě tavenin je důležitá představa jak o jejich uspořádání, tak o povaze sil, kterými na sebe působí jednotlivé složky taveniny. Jedná-li se o atomární resp. molekulární taveniny a jsou-li to síly převážně fyzikální povahy, je taveninu možné popsat jako prostý substituční roztok jejích složek. Tento model je běžně užíván pro popis tavenin prvků s podobnými chemickými vlastnostmi (Fe-Ni, Ag-Au, Si-Ge aj.). Převažují-li však interakce chemické, je třeba zvolit jiný přístup a taveninu popsat třeba na základě modelu asociujícího roztoku (viz část 4.8.). Ten předpokládá, že chemickými reakcemi složek taveniny (označovaných jako makrosložky nebo nominální složky) vznikají v tavenině molekulární útvary - asociáty o různé stechiometrii (označované jako mikrosložky). Roztok na úrovni mikrosložek je pak popsán jako substituční roztok. Tento model byl užit např. pro popis binárních tavenin kovových prvků Mg-Sn, Mg-Pb, Mg-Bi, Al-Sb, Ga-Sb a In-Sb, tavenin kov-nekov Cu-O, Fe-O, Ni-O, Zn-S, Zn-Se, Zn-Te, byl rozšířen i pro popis ternárních systémů, např. Bi-Ga-P, Cd-Hg-Te, Pb-Sn-Te a je často užíván i pro popis komplexních oxidických tavenin. Jedná-li o taveniny iontové povahy, jako např. NaCl-KCl, LiF-LiCl aj., jejichž složkami jsou jednotlivé ionty (Na^+ , Cl^- atd., mezi kterými působí silné elektrostatické síly, vytváří se v tavenině pravidelné uspořádání, obdobné krystalové mřížce pevných látek. Proto jsou tyto taveniny často popisovány na základě výše uvedeného podmřížkového modelu.

V následujícím textu jsou postupně termodynamicky popsány jednotlivé typy roztoků. Jelikož je model substitučního roztoku užíván nejčastěji a objeví se i v rámci dalších strukturních či chemických modelů roztoku, je mu věnována největší pozornost. Pokud v dalším textu není uvedeno jinak, je označením roztok vždy myšlen roztok substituční.

4.1. Složení vícesložkových fází

Termodynamické vlastnosti vícesložkových fází vyjadřujeme obvykle pomocí integrálních veličin charakterizujících daný systém jako celek nebo pomocí parciálních molárních veličin charakterizujících jednotlivé složky, které daný systém tvoří. Integrální i parciální molární veličiny jsou závislé na teplotě, tlaku a složení systému (viz část 1.3.). Složení systému můžeme vyjadřovat různými způsoby. Některé z nich obvykle užívané v termodynamice jsou uvedeny v tab. 4-I.

Tabulka 4-I
Některé způsoby vyjádření složení vícesložkových fází

Veličina (rozměr)	Symbol	Definice
Molární zlomek (-)	x_i	$\frac{n_i}{n}$
Molární procento (%)	mol. %	$100 \frac{n_i}{n}$
Hmotnostní zlomek (-)	w_i	$\frac{m_i}{m}$
Hmotnostní procento (%)	hm. %	$100 \frac{m_i}{m}$
Molarita (mol dm ⁻³)	c_i	$\frac{n_i}{V}$
Molalita (mol kg ⁻¹)	m_i	$\frac{n_i}{m_{\text{rozp}}}$
Parciální tlak (Pa)	p_i	$\frac{n_i}{n} p$

Poznámka: n_i je látkové množství i -té složky ve směsi, n je celkové látkové množství směsi, m_i je hmotnost i -té složky ve směsi, m je celková hmotnost směsi, m_{rozp} je hmotnost rozpouštědla v kilogramech, V je celkový objem směsi v dm³ a p je celkový tlak plyné směsi v Pa; molární koncentrace a parciální tlak nejsou v uzavřeném systému konstantní veličiny, nýbrž jsou funkcí stavových proměnných T , p a V .

4.2. Směšovací veličiny

Uvažujme proces, při kterém při dané teplotě T a tlaku p smísíme n_A molů látky A a n_B molů látky B za vzniku homogenní fáze (roztoku) A-B. Čisté látky A a B nechť se při uvažované teplotě T a tlaku p nacházejí ve stejném stavu α (skupenství popř. strukturní modifikaci) jako jejich roztok A-B. Výše uvedený proces zapíšeme rovnicí

$$n_A A(\alpha, T, p) + n_B B(\alpha, T, p) = [n_A A + n_B B](\alpha, T, p) \quad (4.2-1)$$

Pro změnu Gibbsovy energie, která proces smíšení doprovází (označujeme ji jako směšovací

Gibbsovu energii ΔG^M) platí, jako pro každou stavovou funkci, vztah

$$\Delta G^M = G(\text{konečný stav}) - G(\text{počáteční stav}) \quad (4.2-2)$$

Podle obecného vztahu (1.4-3) vyjádříme Gibbsovu energii v konečném stavu, tj. ve stavu po smíšení jako

$$G(\text{konečný stav}) = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (4.2-3)$$

kde chemický potenciál $\mu(A)$ a $\mu(B)$ vyjádříme pomocí vztahu (1.4-2). Jako standardní stav zvolme stav čisté látky při teplotě a tlaku systému ve stejném stavu (skupenství popř. strukturní modifikaci) v jakém se nachází jejich roztok (viz část 1.4.)¹⁴

$$G(\text{konečný stav}) = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln a_B) \quad (4.2-4)$$

Na počátku tvořily systém dvě oddělené čisté látky A a B ve stavu uvedeném výše jako stav standardní, a tedy Gibbsovu energii systému před smíšením vyjádříme jako

$$G(\text{počáteční stav}) = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ \quad (4.2-5)$$

Dosazením do rovnice (4.2-2) tak získáme vztah

$$\Delta G^M = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B \quad (4.2-6)$$

kterým je vyjádřena směšovací Gibbsova energie roztoku pomocí aktivit jeho složek vzhledem k Raoultovu standardnímu stavu.

Číselné hodnoty aktivit závisí na tom, vzhledem k jakému standardnímu stavu jsou aktivity vyjádřeny. Ukažme si nyní, jak se změní hodnoty aktivit látky při přechodu od jednoho standardního stavu k druhému. Hodnoty příslušející dvěma různým standardním stavům označme horními indexy I a II. Zřejmě platí

$$\mu_i = \mu_i^I + RT \ln a_i^I = \mu_i^{II} + RT \ln a_i^{II} \quad (4.2-7)$$

Odtud úpravou získáme obecný vztah

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \exp \left[\frac{\mu_i^{II} - \mu_i^I}{RT} \right] \quad (4.2-8)$$

který nyní použijeme pro přepočtení hodnot aktivity v případech, kdy je při teplotě T a tlaku p stabilní jiná forma čisté látky než je skupenství popř. strukturní modifikace roztoku, ve kterém je daná látka obsažena. Jako příklad uvažujme dvousložkový systém Si-Ge při teplotě 1400 K a tlaku 100 kPa, kde jsou v rovnováze pevný a kapalný roztok (tavenina) křemíku a

¹⁴ Při Raoultově standardním stavu „čistá látka“ je standardní chemický potenciál složky roztoku (obecně definovaný jako parciální molární Gibbsova energie) roven standardní molární Gibbsově energii příslušné čisté látky při dané teplotě a tlaku. V případě kapalných a pevných látek, jejichž Gibbsova energie v oboru nízkých a středních tlaků na tlaku prakticky nezávisí, lze při výpočtech uvažovat hodnoty standardní molární Gibbsovy energie při tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$.

germania. Teplota normálního bodu tání čistého Si je 1685 K a čistého Ge je 1210 K, a tedy při teplotě 1400 K jsou termodynamicky stabilní čisté látky Si(s) a Ge(l). Vyjádříme-li chemický potenciál Si v tavenině vzhledem k termodynamicky stabilní formě čistého křemíku, pak jako standardní stav uvažujeme čistý Si v pevném stavu a platí

$$\mu_{\text{Si(l)}} = \mu_{\text{Si(s)}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Si(l)}}^{(s)} \quad (4.2-9)$$

Horním indexem ^(s) u symbolu aktivity Si je vyznačeno, že tato hodnota přísluší standardnímu stavu čistý pevný Si při T a p systému. Pokud vyjádříme chemický potenciál Si v tavenině vzhledem ke stejnému skupenství čistého křemíku (což je obvyklá volba), pak platí

$$\mu_{\text{Si(l)}} = \mu_{\text{Si(l)}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Si(l)}}^{(l)} \quad (4.2-10)$$

Horní index ^(l) u symbolu aktivity Si tentokrát značí, že tato hodnota přísluší standardnímu stavu čistý Si v kapalném stavu při T a p systému. Pro vzájemný přepočtení obou hodnot aktivity Si v tavenině užitíme vztah (4.2-8), podle kterého platí

$$a_{\text{Si(l)}}^{(s)} = a_{\text{Si(l)}}^{(l)} \exp \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{Si})}{RT} \right] \quad (4.2-11)$$

Z uvedeného příkladů je zřejmé, že údaje o aktivitách složek vícesložkových fází je vždy nutné doplnit informací o zvoleném standardním stavu. Pokud není dále uvedeno jinak, budeme při popisu kapalných a pevných roztoků uvažovat jako standardní stav čistou látku ve stejném skupenství či strukturní modifikaci jako roztok, kde je tato látka obsažena. Je zřejmé, že pro aktivitu vzhledem k takto vymezenému standardnímu stavu platí $a_i \rightarrow 1$ když $x_i \rightarrow 1$.

Vraťme se nyní k rovnici (2.4-6), kterou je definována směšovací Gibbsova energie dvousložkového roztoku A-B jako extenzivní veličina. Vydělíme-li tuto rovnici celkovým látkovým množstvím roztoku ($n_A + n_B$), získáme vztah pro molární směšovací Gibbsovu energii, která je veličinou intenzivní

$$\Delta G_{\text{m}}^{\text{M}} = x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B \quad (4.2-12)$$

Vztahy pro parciální molární směšovací Gibbsovy energie jednotlivých složek dvousložkového roztoku A-B získáme z rovnice (4.2-6) podle obecné definice parciálních molárních veličin (1.3-17)

$$\Delta \bar{G}^{\text{M}}(\text{A}) = \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{M}}}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} = RT \ln a_A \quad (4.2-13a)$$

$$\Delta \bar{G}^{\text{M}}(\text{B}) = \left(\frac{\partial \Delta G^{\text{M}}}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = RT \ln a_B \quad (4.2-13b)$$

V N -složkovém roztoku platí

$$\Delta \bar{G}^M(i) = \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = RT \ln a_i \quad (4.2-14)$$

$$\Delta G_m^M = \sum_{i=1}^N x_i \Delta \bar{G}^M(i) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln a_i \quad (4.2-15)$$

Analogicky jako parciální molární a integrální molární směšovací Gibbsova energie jsou definovány další směšovací funkce - objem, entropie a entalpie. Pro N -složkový systém platí

$$\Delta \bar{S}^M(i) = \bar{S}(i) - S_m^o(i) \quad (4.2-16)$$

$$\Delta S_m^M = \sum_{i=1}^N x_i \Delta \bar{S}^M(i) \quad (4.2-17)$$

$$\Delta \bar{H}^M(i) = \bar{H}(i) - H_m^o(i) \quad (4.2-18)$$

$$\Delta H_m^M = \sum_{i=1}^N x_i \Delta \bar{H}^M(i) \quad (4.2-19)$$

$$\Delta \bar{V}^M(i) = \bar{V}(i) - V_m^o(i) \quad (4.2-20)$$

$$\Delta V_m^M = \sum_{i=1}^N x_i \Delta \bar{V}^M(i) \quad (4.2-21)$$

S ohledem na obecně platné vztahy mezi Gibbsovou energií a entropií, entalpií a objemem, lze parciální molární entropii, entalpii a objem složky v roztoku daného složení vyjádřit pomocí aktivity této složky

$$\Delta \bar{S}^M(i) = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M(i)}{\partial T} \right)_{p,x} = -R \ln a_i - RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.2-22)$$

$$\Delta \bar{H}^M(i) = \Delta \bar{G}^M(i) + T \Delta \bar{S}^M(i) = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.2-23)$$

$$\Delta \bar{V}^M(i) = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M(i)}{\partial p} \right)_{T,x} = RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4.2-24)$$

kde dolním indexem x značíme, že derivujeme při pevném složení. Aktivita složky v roztoku závisí na teplotě, tlaku a složení tohoto roztoku. Závislost aktivity na teplotě při stálém tlaku a složení roztoku získáme integrací vztahu (4.2-23). K tomu je nutné znát teplotní závislost parciální molární směšovací entalpie i -té složky. V úzkém teplotním intervalu lze předpokládat, že $\Delta \bar{H}^M(i)$ na teplotě nezávisí a integrace rovnice (4.2-23) vede ke vztahu

$$\ln \frac{a_i(T_2)}{a_i(T_1)} = \frac{\Delta \bar{H}^M(i)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.2-25)$$

Závislost aktivity na tlaku při stálé teplotě a složení roztoku získáme integrací vztahu (4.2-24). K tomu je nutné znát tlakovou závislost parciálního molárního směšovacího objemu i -té složky. V oboru nízkých a středních tlaků lze předpokládat, že $\Delta \bar{V}^M(i)$ na tlaku nezávisí a integrace rovnice (4.2-24) vede ke vztahu

$$\ln \frac{a_i(p_2)}{a_i(p_1)} = \frac{\Delta \bar{V}^M(i)}{RT} (p_2 - p_1) \quad (4.2-26)$$

Závislost aktivity na složení roztoku nevyplývá z žádných dříve uvedených vztahů. Tuto závislost lze získat buď z experimentálních údajů nebo jí lze odvodit na základě různých modelových představ o chování daného roztoku. Obecně však všechny vztahy, které vyjadřují závislost aktivity jednotlivých složek na složení daného roztoku musí splňovat Gibbsovu-Duhemovu rovnici. V dvousložkovém roztoku A-B za stálé teploty a tlaku tak musí být splněna podmínka (viz rovnice (1.3-8))

$$x_A d \ln a_A + x_B d \ln a_B = 0 \quad [T, p] \quad (4.2-27)$$

a také její ekvivalentní tvar (viz rovnice (1.3-9))

$$x_A \frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial \ln a_B}{\partial x_A} = 0 \quad [T, p] \quad (4.2-28)$$

ve kterém při derivování podle x_A dosadíme $x_B = 1 - x_A$. V N -složkovém systému pak musí platit

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln a_i = 0 \quad [T, p] \quad (4.2-29)$$

a také $N-1$ ekvivalentních podmínek

$$\sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad [T, p] \quad (4.2-30)$$

kde při derivování podle x_j uvažujeme vaznou podmínku $x_N = 1 - \sum x_i$ ($i = 1, 2, \dots, N-1$). Vztahu (4.2-30) lze užít, jak bylo uvedeno v kapitole 1.3., pro výpočet aktivity jedné složky roztoku, známe-li závislost aktivity druhé složky na složení roztoku. Tento postup bude ilustrován na konkrétním příkladě v části 4.4.

Na závěr této kapitoly si uvedeme ještě vztahy pro parciální molární termodynamické veličiny jednotlivých komponent vícesložkových fází (roztoků):

$$\mu_i \equiv \bar{G}(i) = G_m^o(i) + \Delta \bar{G}^M(i) = G_m^o(i) + RT \ln a_i \quad (4.2-31)$$

$$\bar{S}(i) = S_m^o(i) + \Delta \bar{S}^M(i) = S_m^o(i) - R \ln a_i - RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.2-32)$$

$$\bar{H}(i) = H_m^o(i) + \Delta \bar{H}^M(i) = H_m^o(i) - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.2-33)$$

$$\bar{V}(i) = V_m^o(i) + \Delta \bar{V}^M(i) = V_m^o(i) + RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4.2-34)$$

Příslušné integrální molární veličiny v N -složkovém systému vypočteme podle vztahu ($Z = G, S, H$ nebo V)

$$Z_m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{Z}(i) \quad (4.2-35)$$

4.3. Model ideálního roztoku

Roztok budeme nazývat ideální ve smyslu Raoultova zákona (dále pouze ideální), pokud aktivity jeho složek jsou přímo rovny molárním zlomkům v celém oboru koncentrací

$$a_i = x_i \quad x_i \in \langle 0, 1 \rangle \quad (4.3-1)$$

Na obr. 4-1 je uvedena závislost aktivity niklu na složení v různých binárních systémech kovových prvků. Z obrázku je zřejmé, že výše uvedenou podmínku ideality splňuje pouze systém Ni-Co, v ostatních případech se aktivita Ni více či méně liší od molárního zlomku x_{Ni} a tyto systémy vykazují odchylky od Raoultova zákona. Všimněme si, že pro $x_{Ni} \rightarrow 1$, se i ostatní závislosti a_{Ni} vs. x_{Ni} přiklání k Raoultově přímce. To znamená, že v neideálním roztoku se chování rozpouštědla blíží ideálnímu chování (splňuje Raoultův zákon), blíží-li se jeho molární zlomek jedné: $a_i = x_i$ když $x_i \rightarrow 1$.

Pomocí Gibbsovy-Duhemovy rovnice lze snadno ukázat, že chová-li se jedna složka roztoku ideálně (ve smyslu Raoultova zákona), pak i všechny ostatní složky se chovají ideálně. V dvousložkovém roztoku A-B, kde složka A se chová ideálně ($a_A = x_A$) platí podle rovnice (4.2-27)

$$x_A d \ln x_A + x_B d \ln a_B = 0 \quad (4.3-2)$$

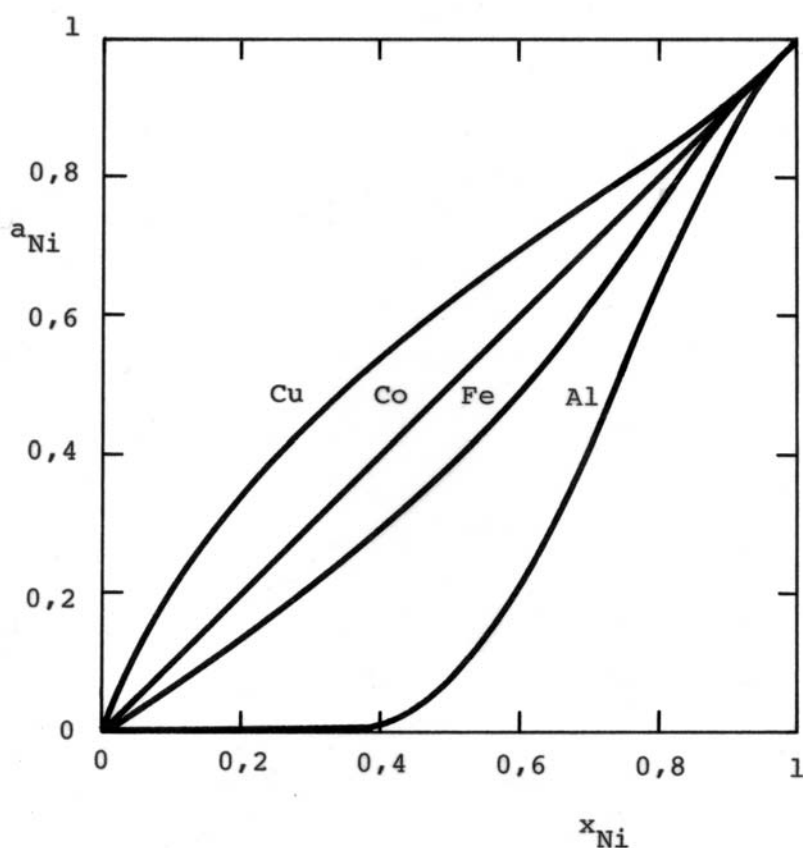
Protože $d \ln x_A = dx_A/x_A$ a $dx_A = -dx_B$ ($x_A + x_B = 1$), můžeme tento vztah dále upravit

$$x_B d \ln a_B = -dx_A = dx_B \quad (4.3-3)$$

$$d \ln a_B = d \ln x_B \quad (4.3-4)$$

$$a_B = k x_B \quad (4.3-5)$$

S ohledem na Raoultovu volbu standardního stavu musí platit $a_B = x_B$ pro $x_B = 1$ a konstanta k v rovnici (4.3-5) tak musí být rovna jedné.



Obrázek 4-1

Aktivita niklu v binárních systémech kovových prvků v kapalném stavu při teplotě 1873 K

Nyní si ukážeme, že podmínka ideálního chování roztoku zapsaná vztahem (4.3-1) je za předpokladů ideálního chování plynné fáze a nezávislosti aktivity v kondenzovaném stavu na tlaku ekvivalentní formou obvyklého vyjádření Raoultova zákona ve tvaru

$$p_i = x_i p_i^{\circ} \quad (4.3-6)$$

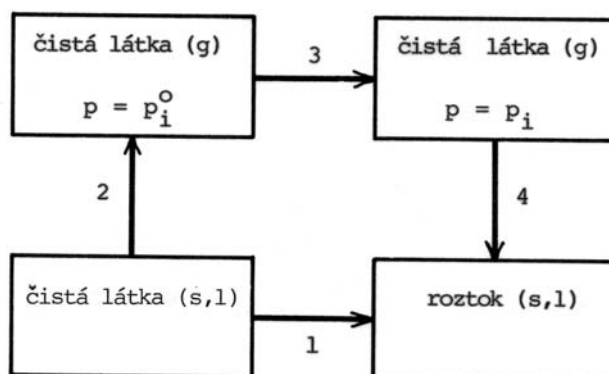
kde p_i je rovnovážný parciální tlak i -té složky při teplotě T nad roztokem, ve kterém je koncentrace této složky x_i a p_i° je tenze nasycených par této látky při téže teplotě T . Uvažujme izotermní proces schématicky znázorněný na obr. 4-2. Jednotlivé dílčí děje označené číslicemi 1 až 4 představují:

1. Smíšení 1 molu i -té látky s tak velkým množstvím roztoku, že složení roztoku se prakticky nezmění. Změna Gibbsovy energie 1 molu i -té látky doprovázející tento krok je rovna parciální molární směšovací Gibbsově energii a platí

$$\Delta G_1 = \Delta \bar{G}^M(i) = RT \ln a_i \quad (4.3-7)$$

2. Vypaření resp. sublimace 1 molu i -té látky při tlaku p_i° (tenze nasycených par čisté látky i

při teplotě T). Jelikož se jedná o rovnovážný proces, není doprovázen změnou Gibbsovy energie.



Obrázek 4-2

Schéma termodynamického cyklu pro odvození vztahu (4.3-6)

3. Změna tlaku 1 molu i -té plynné látky z počátečního tlaku p_i^o na konečný tlak p_i (rovnovážný parciální tlak i -té látky při teplotě T nad roztokem o koncentraci x_i). Za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí pro změnu Gibbsovy energie doprovázející tento krok vztah

$$\Delta G_3 = RT \ln \frac{p_i}{p_i^o} \quad (4.3-8)$$

4. Kondenzace 1 molu i -té látky při tlaku p_i . Jelikož se jedná o rovnovážný proces, není doprovázen změnou Gibbsovy energie.

Dílčí krok 1 má stejný výchozí i konečný stav jako série dílčích kroků 2-3-4. Jelikož Gibbsova energie je stavovou veličinou, musí platit

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 \quad (4.3-9)$$

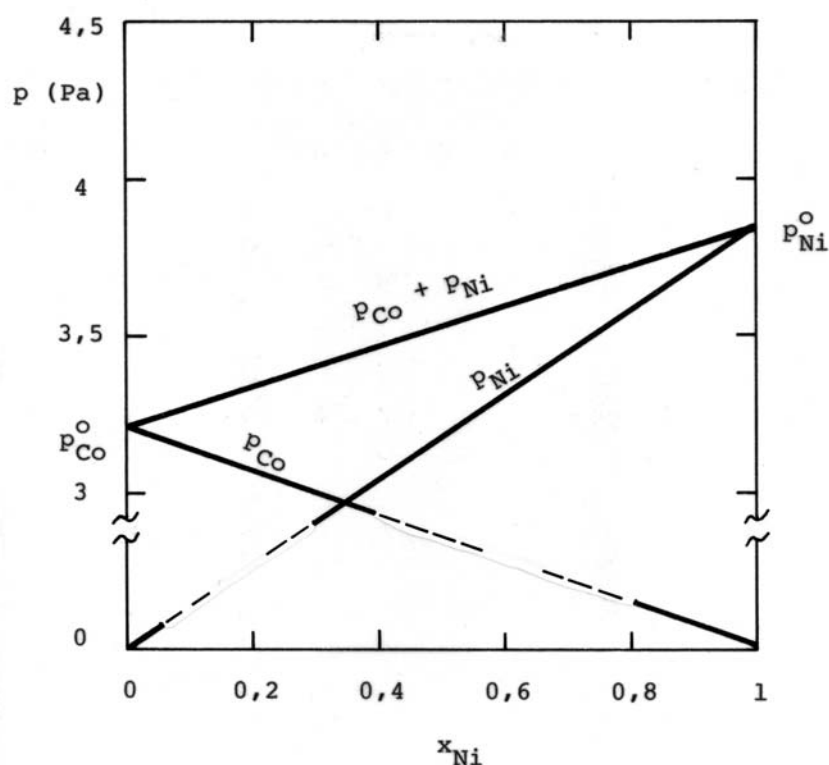
a po dosazení

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^o} \quad (4.3-10)$$

Úpravou získáme vztah

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o} \quad (4.3-11)$$

který říká: platí-li Raoultův zákon ($p_i = x_i p_i^o$), pak aktivita složky roztoku je přímo rovna jejímu molárnímu zlomku ($a_i = x_i$). Závislost tenze par komponent dvousložkového ideálního roztoku (systém Ni-Co) na složení roztoku je znázorněna na obr. 4-3.



Obrázek 4-3

Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad ideálním roztokem Ni-Co na jeho složení při teplotě 1873 K

V předchozí kapitole byly uvedeny obecné vztahy pro parciální molární a integrální molární směšovací termodynamické funkce - Gibbsovu energii, entropii, entalpii a objem. Spojením uvedených rovnic s podmínkou ideálního chování roztoku (4.3-1) získáme pro parciální molární směšovací veličiny ideálního roztoku vztahy

$$\Delta \bar{G}^{M,id}(i) = RT \ln x_i \quad (4.3-12)$$

$$\Delta \bar{S}^{M,id}(i) = -R \ln x_i - RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{p,x} = -R \ln x_i \quad (4.3-13)$$

$$\Delta \bar{H}^{M,id}(i) = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{p,x} = 0 \quad (4.3-14)$$

$$\Delta \bar{V}^{M,id}(i) = RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p} \right)_{T,x} = 0 \quad (4.3-15)$$

Pro integrální molární směšovací veličiny ideálního roztoku pak platí

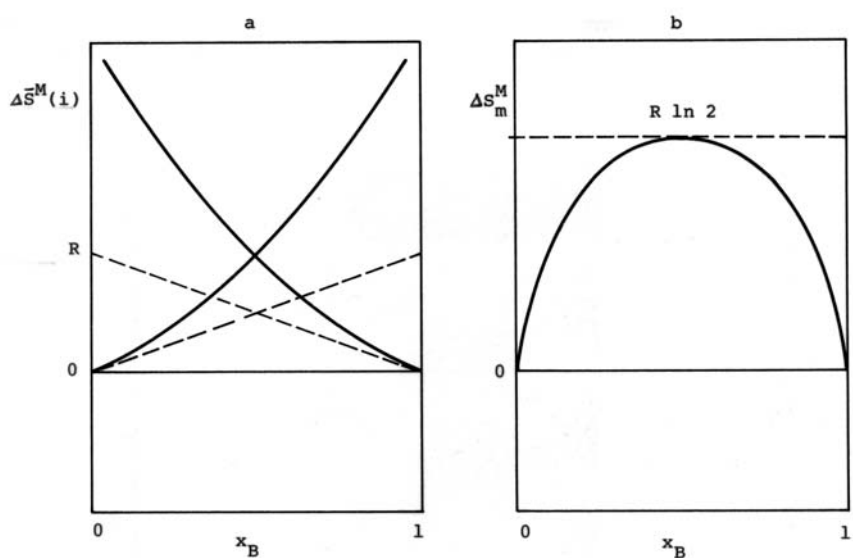
$$\Delta G_m^{M,id} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (4.3-16)$$

$$\Delta S_m^{M, id} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (4.3-17)$$

$$\Delta H_m^{M, id} = 0 \quad (4.3-18)$$

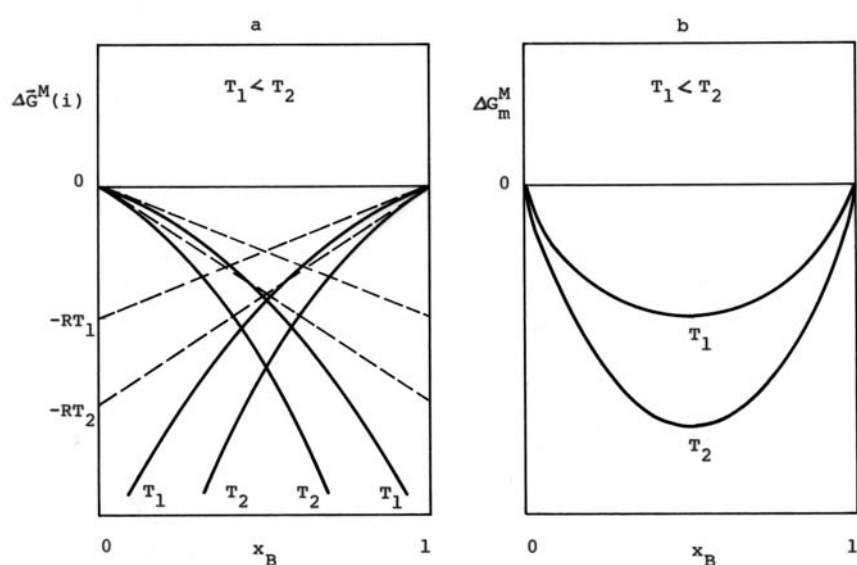
$$\Delta V_m^{M, id} = 0 \quad (4.3-19)$$

Na obr. 4-4 a 4-5 jsou pro případ dvousložkového ideálního roztoku A-B schématicky znázorněny závislosti molární a parciální molární směšovací entropie a Gibbsovy energie na složení roztoku. Parciální molární směšovací entropie a Gibbsova energie jsou logaritmickou



Obrázek 4-4

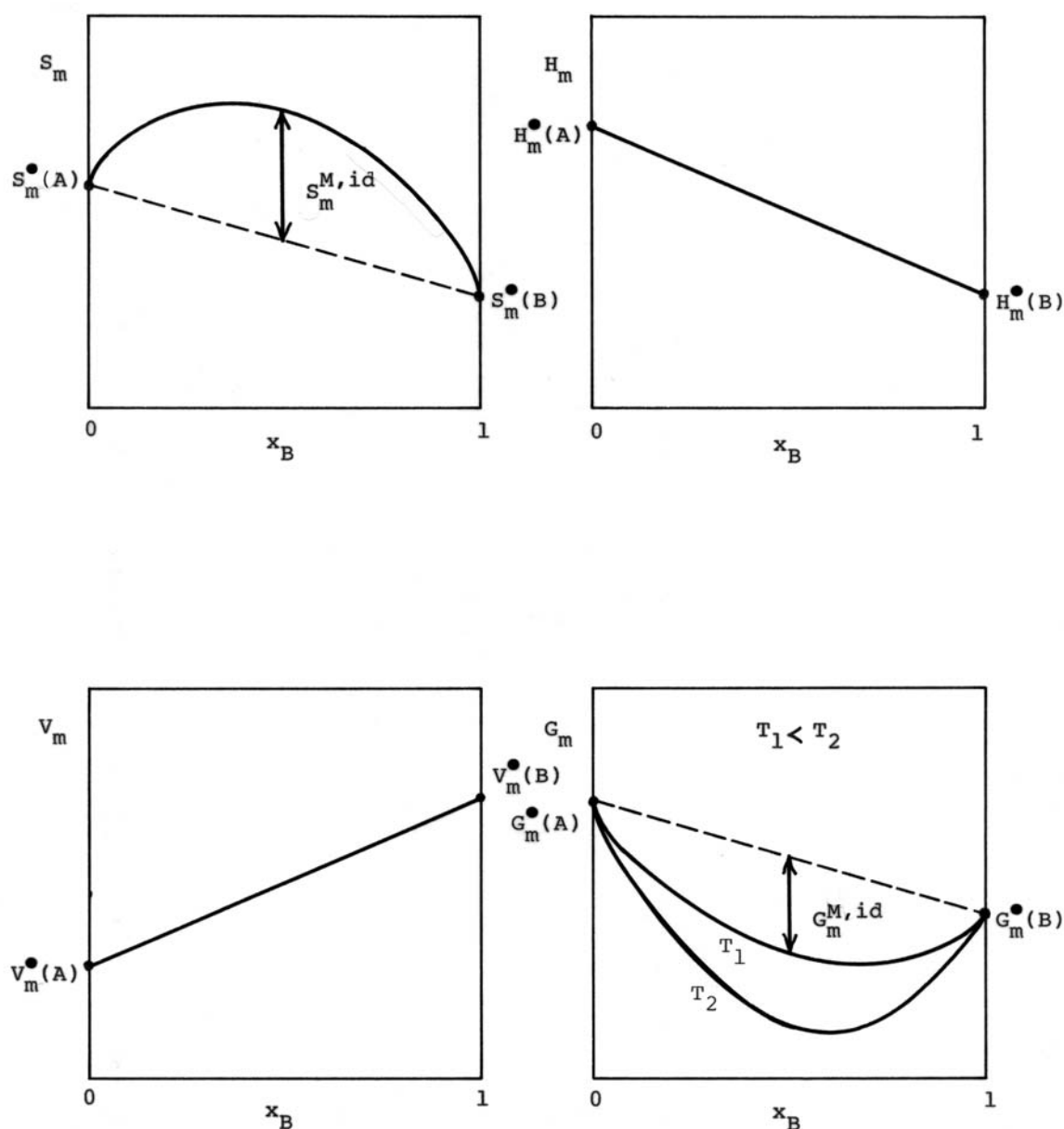
Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací entropie ideálního binárního roztoku



Obrázek 4-5

Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací Gibbsova energie ideálního binárního roztoku

funkcí molárního zlomku, přičemž směrnice závislosti $\Delta \bar{S}^M(B)$ vs. x_B v bodě $x_B \rightarrow 1$ je rovna $-R$ a závislosti $\Delta \bar{G}^M(B)$ vs. x_B v bodě $x_B \rightarrow 1$ je rovna RT . V binárním systému A-B se závislosti parciální molární entropie i Gibbsovy energie složek A a B na složení roztoku protínají v bodě $x_A = x_B = 0,5$. Závislosti integrálních veličin ΔS_m^M a ΔG_m^M jsou v tomto případě symetrické podle osy procházející bodem $x_A = x_B = 0,5$. Na obr. 4-6 jsou pro stejný případ znázorněny závislosti integrálních funkcí - molární entropie, entalpie, objemu a Gibbsovy energie roztoku vypočtené ze vztahů (4.2-29) až (4.2-33) s přihlédnutím k podmínce ideality roztoku (4.3-1).



Obrázek 4-6

Integrální molární termodynamické funkce ideálního binárního roztoku

Čárkované úsečky v grafech pro integrální molární entropii a Gibbsovu energii představují závislost těchto funkcí pro tzv. mechanickou směs komponent A a B, tj. hypotetického systému, ve kterém látky A a B nevytvářejí roztok.

Z uvedených vztahů i z průběhu závislostí na obr. 4-4 až 4-6 je zřejmé, že vznik ideálního roztoku není doprovázen žádným tepelným efektem ani objemovou změnou. Pokles Gibbsovy energie při vzniku ideálního roztoku je způsoben vzrůstem entropie systému po smíšení původně oddělených individuálních látek. Tento vzrůst entropie lze vysvětlit na základě statistické termodynamiky. Podle Boltzmanova vztahu

$$S = k \ln W_{\text{konf}} \quad (4.3-20)$$

je entropie úměrná přirozenému logaritmu počtu rozlišitelných uspořádání částic tvořících určitý systém (mikrostavů) W_{konf} , jimiž lze realizovat daný makrostav tohoto systému. Uvažujme nyní pevný substituční roztok tvořený N_A atomy látky A a N_B atomy látky B, které obsazují jednotlivé mřížkové polohy. Jelikož v případě ideálního roztoku není žádné uspořádání atomů z hlediska energetického preferováno ($\Delta H^M = 0$), jsou atomy v mřížce rozmístěny zcela nahodile. Ze statistiky vyplývá pro počet všech možných konfigurací systému obsahujícího dva rozlišitelné typy částic A a B vztah

$$W_{\text{konf}}(A-B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (4.3-21)$$

Spojením rovnic (4.3-20) a (4.3-21) získáme pro konfigurační příspěvek entropie vztah

$$S_{\text{konf}}(A-B) = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (4.3-22)$$

který s použitím Stirlingovy aproximace $\ln N! \approx N \ln N - N$ dále upravíme

$$S_{\text{konf}}(A-B) = -k \left(N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \quad (4.3-23)$$

Jelikož platí

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A \quad (4.3-24a)$$

$$\frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B \quad (4.3-24b)$$

a dále N_A atomů látky A představuje N_A/N_A molů látky A, N_B atomů látky B představuje N_B/N_A molů látky B (N_A je Avogadrova konstanta) a součin Boltzmanovy konstanty k a Avogadrovy konstanty N_A je roven univerzální plynové konstantě R , lze vztah (4.3-23) dále upravit

$$S_{\text{konf}}(A-B) = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (4.3-25)$$

Po vydělení celkovým látkovým množstvím roztoku ($n_A + n_B$) získáme vztah

$$S_{\text{konf}}(\text{A-B}) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.3-26)$$

Předpokládejme nyní, že změna entropie, která doprovází vznik ideálního dvousložkového roztoku A-B z původně čistých látek A a B je dána změnou konfigurační entropie systému, tedy

$$\Delta S_m^{\text{M,id}} = S_{\text{konf}}(\text{A-B}) - S_{\text{konf}}(\text{A}) - S_{\text{konf}}(\text{B}) \quad (4.3-27)$$

Jelikož atomy čisté látky A jsou vzájemně nerozlišitelné (totéž platí pro čistou látku B), existuje vždy jen jedno uspořádání daného souboru atomů, tedy $W_{\text{konf}}(\text{A})=1$ a $W_{\text{konf}}(\text{B})=1$, a platí

$$S_{\text{konf}}(\text{A}) = S_{\text{konf}}(\text{B}) = 0 \quad (4.3-28)$$

Spojením vztahů (4.3-26) až (4.3-28) získáme pro směšovací entropii ideálního roztoku vztah

$$\Delta S_m^{\text{M,id}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.3-29)$$

kteřý byl již dříve odvozen na základě principů klasické termodynamiky.

Jak již bylo uvedeno, při vzniku ideálního roztoku nedochází k žádným tepelným efektům. To může být splněno v případě, kdy síly působící mezi jednotlivými částicemi v roztoku jsou zcela uniformní a v binárním systému A-B platí, že interakce typu A-A, B-B a A-B jsou všechny stejně silné (přesněji bude tento problém formulován v části 4.5.3.). Kapalných a pevných roztoků, které by splňovaly výše uvedené omezení, je velmi málo a pro popis těchto roztoků je, až na výjimky, model ideálního roztoku dosti hrubou aproximací. Tento model lze však úspěšně použít pro vyjádření termodynamických vlastností směsí ideálních plynů; z definice totiž vyplývá, že částice ideálního plynu na sebe vzájemně nepůsobí žádnými silami, a tak směs ideálních plynů zcela vyhovuje výše uvedenému omezení.

Odvoďme si nyní vztahy pro chemický potenciál (parciální molární Gibbsovu energii) složky ideální směsi ideálních plynů. Podle vztahu (4.2-31) při teplotě T a tlaku p° platí

$$\bar{G}(i, T, p^\circ) = G_m^\circ(i, T, p^\circ) + RT \ln x_i \quad (4.3-30)$$

Při jiném tlaku $p \neq p^\circ$ musíme nejprve molární Gibbsovu energii čisté plynné látky přepočítat dle vztahu (2.2-61) a platí

$$\bar{G}(i, T, p) = G_m^\circ(i, T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i \quad (4.3-31)$$

Podle Daltonova zákona platí pro parciální tlak i -té složky ideální směsi ideálních plynů vztah $p_i = x_i p$, resp. $p_{i,\text{rel}} = x_i p_{\text{rel}}$. Dosazením do rovnice (4.3-31) získáme

$$\bar{G}(i, T, p) = G_m^\circ(i, T, p^\circ) + RT \ln p_{i,\text{rel}} \quad (4.3-32)$$

Z porovnání vztahů (4.2-31) a (4.3-32) vyplývá, že aktivita složky ideální směsi ideálních

plynů vyjádřená vzhledem k Raoultovu standardnímu stavu je rovna relativnímu parciálnímu tlaku této složky v uvažované směsi.

Vztahy pro ostatní parciální molární a integrální termodynamické funkce ideální směsi ideálních plynů lze snadno odvodit z rovnic (4.2-32) až (4.2-35). Vztah pro integrální molární objem ve tvaru

$$V_m = \sum_{i=1}^N x_i V_m^o(i) \quad (4.3-33)$$

je případem obecnějšího Amagatova zákona.

4.4. Dodatkové veličiny

Vraťme se nyní k obr. 4-1. Řekli jsme si, že pouze systém Ni-Co se chová ideálně ve smyslu Raoultova zákona ($a_{Ni} = x_{Ni}$ pro $x_{Ni} \in <0,1>$ a ostatní systémy vykazují určité odchylky od ideálního chování. Abychom mohli tyto odchylky nějakým způsobem popsat a kvantifikovat, zavádíme tzv. dodatkové termodynamické funkce definované obecným vztahem ($Z = G, S, H, V, \dots$)

$$\Delta Z^E = \Delta Z^M - \Delta Z^{M,id} = Z_m - Z_m^{id} \quad (4.4-1)$$

a aktivitní koeficienty jednotlivých složek roztoku γ_i definované vztahem

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.4-2)$$

Pro parciální molární veličiny tak získáme vztahy

$$\Delta \bar{G}^E(i) = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (4.4-3)$$

$$\Delta \bar{S}^E(i) = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.4-4)$$

$$\Delta \bar{H}^E(i) = \Delta \bar{H}^M(i) = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.4-5)$$

$$\Delta \bar{V}^E(i) = \Delta \bar{V}^M(i) = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4.4-6)$$

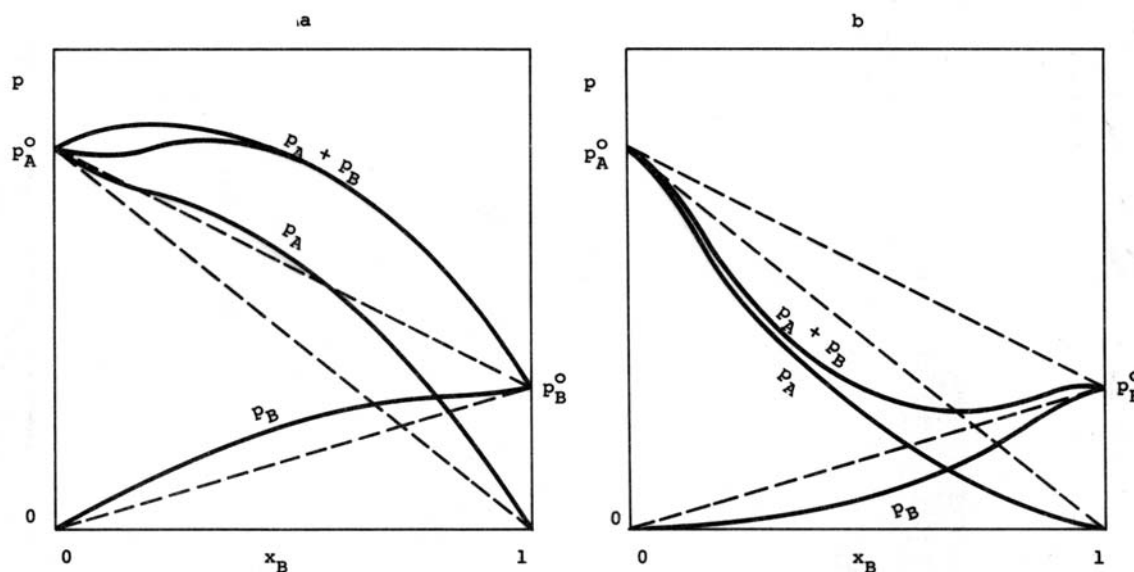
Jelikož ideální směšovací entalpie a ideální směšovací objem jsou nulové, jsou dodatková entalpie a dodatkový objem totožné s příslušnými směšovacími veličinami reálného (neideálního) roztoku.

Z rovnic (4.4-3) až (4.4-6) je patrné, že odchylky od ideálního chování lze vyjádřit pomocí aktivitních koeficientů. Řekneme, že i -tá složka roztoku vykazuje kladné odchylky od

ideality (tj. od Raoultova zákona), je-li $\gamma_i > 1$ a záporné odchylky, je-li $\gamma_i < 1$. V případě reálných roztoků aktivita složky není přímo rovna jejímu molárnímu zlomku v celém oboru koncentrací. Dosadíme-li nyní za aktivitu ze vztahu (4.4-2) do rovnice (4.3-11), získáme vztah

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (4.4-7)$$

Je-li $\gamma_i > 1$, je parciální tlak i -té složky nad reálným roztokem vyšší než parciální tlak nad hypotetickým ideálním roztokem stejného složení. Opačná závislost platí pro $\gamma_i < 1$. Tato situace je pro případ dvousložkového roztoku A-B schématicky znázorněna na obr. 4-7.



Obrázek 4-7

Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad dvousložkovým reálným roztokem na jeho složení při pevné teplotě;
roztok vykazuje kladné odchylky od Raoultova zákona (a)
roztok vykazuje záporné odchylky od Raoultova zákona (b)

Aktivitní koeficient závisí na teplotě, tlaku a složení roztoku. Jelikož molární zlomek není funkcí ani teploty, ani tlaku systému, vyplývají z rovnice (4.4-2) následující relace

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.4-8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4.4-9)$$

Dříve uvedený vztah (4.2-25) tak současně vyjadřuje teplotní závislost aktivity i aktivitního koeficientu a za předpokladu, že $\Delta \bar{H}^E(i) = \Delta \bar{H}^M(i)$, není funkcí teploty, platí

$$\ln \frac{\gamma_i(T_2)}{\gamma_i(T_1)} = \frac{\Delta \bar{H}^M(i)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.4-10)$$

Stejně tak dříve uvedený vztah (4.2-26) současně vyjadřuje tlakovou závislost aktivity i aktivitního koeficientu a za předpokladu, že $\Delta \bar{V}^E(i) = \Delta \bar{V}^M(i)$, není funkcí tlaku, platí

$$\ln \frac{\gamma_i(p_2)}{\gamma_i(p_1)} = \frac{\Delta \bar{V}^M(i)}{RT} (p_2 - p_1) \quad (4.4-11)$$

Stejně jako v případě aktivity, ani závislost aktivitního koeficientu na složení roztoku nevyplývá z žádných dříve uvedených vztahů. Studium těchto závislostí pro nejrůznější typy vícesložkových fází (substituční a intersticiální pevné roztoky, iontové taveniny, vodné roztoky elektrolytů aj.), a to buď na základě experimentálních výsledků nebo na základě různých teoretických modelů, je středem pozornosti termodynamiky roztoků.

Uvažujme dvousložkový roztok A-B a zabývejme se nejprve otázkou, jakých hodnot mohou nabývat aktivitní koeficienty γ_A a γ_B v limitních případech $x_A \rightarrow 1$ a $x_A \rightarrow 0$. S ohledem na Raoultovu volbu standardního stavu a definici aktivitního koeficientu (4.4-2) musí platit

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{a_A}{x_A} = \lim_{x_A \rightarrow 1} \gamma_A = 1 \quad (4.4-12)$$

Tento vztah, který zcela analogicky platí i pro druhou složku, lze slovně formulovat tak, že v neideálním roztoku se chování složky blíží ideálnímu chování, blíží-li se její molární zlomek jedné. Tato skutečnost byla již dříve konstatována na základě obr. 4-1. V limitě pro $x_A \rightarrow 0$ nabývá aktivitní koeficient látky A, ve shodě s Henryho zákonem (viz část 4.8.1.), konečné konstantní hodnoty různé od nuly, kterou označujeme jako limitní aktivitní koeficient (γ_A^∞) dané látky v daném rozpouštědle. V N -složkovém roztoku závisí hodnota limitního aktivitního koeficientu na koncentraci ostatních látek.

Vztahy, které popisují závislost aktivitních koeficientů na složení roztoku musí vyhovovat Gibbsově-Duhemově rovnici a za stálé teploty a tlaku tak musí platit (analogicky se vztahy (4.2-27) a (4.2-28))

$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad [T, p] \quad (4.4-13)$$

a také ekvivalentní tvar

$$x_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x_A} = 0 \quad [T, p] \quad (4.4-14)$$

Uvedené vztahy lze rozšířit na N -složkový roztok, kde platí

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.4-15)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.4-16)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad [T, p] \quad (4.4-17)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N-1 \quad [T, p] \quad (4.4-18)$$

Vztah (4.4-13) lze užít, jak bylo uvedeno v kapitole 1.3., pro výpočet aktivitního koeficientu jedné složky roztoku, známe-li závislost aktivitního koeficientu druhé složky na složení roztoku. Tento postup si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.

Příklad 4-1:

Na základě měření EMN galvanického článku byly v pevném roztoku $\text{NiAl}_2\text{O}_4(1)\text{-MgAl}_2\text{O}_4(2)$ zjištěny při teplotě 1000 °C následující hodnoty aktivity NiAl_2O_4 (Jacob K.T., Alcock C.B.: J. Solid State Chem. 20, 79-88 (1977))

$x(\text{NiAl}_2\text{O}_4)$	$a(\text{NiAl}_2\text{O}_4)$
0,10	0,04
0,25	0,15
0,40	0,30
0,50	0,41
0,65	0,60
0,75	0,71

Pomocí Gibbsovy-Duhemovy rovnice určete hodnotu aktivity druhé složky MgAl_2O_4 pro složení roztoku $x(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = x_2 = 0,40$.

Řešení:

Pro aktivity složek v binárním systému při stálé teplotě a tlaku musí být splněna Gibbsova-Duhemova rovnice (4.2-27)

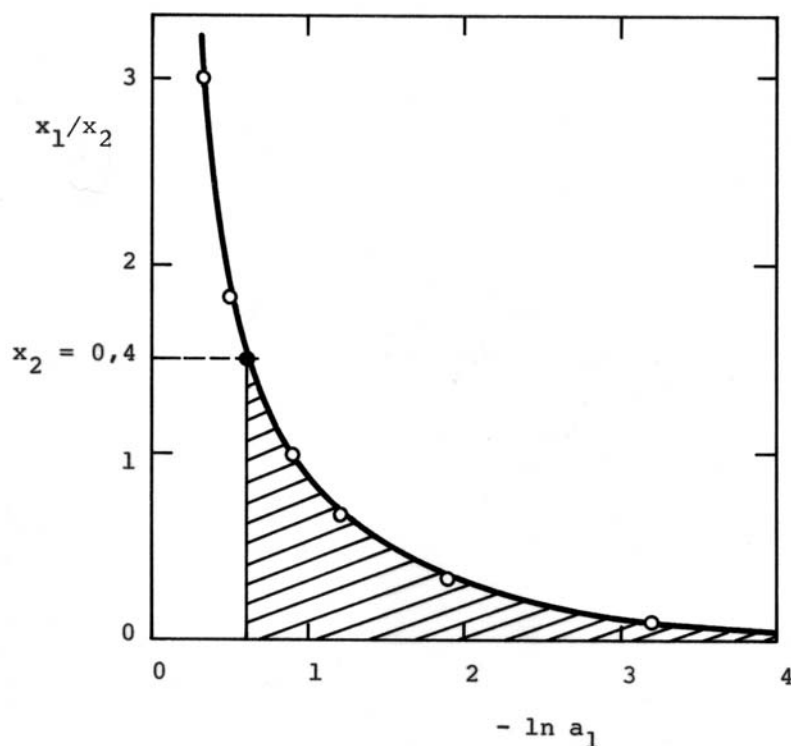
$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad [T, p]$$

jejíž úpravou získáme vztah (viz rovnice (1.3-12))

$$\int_{a_2(x_2=1)}^{a_2(x_2=0,4)} d \ln a_2 = \ln a_2(x_2 = 0,4) = - \int_{x_1=0}^{x_1=0,6} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln a_1$$

Integrál na pravé straně této rovnice vyhodnotíme graficky. Tento postup je znázorněn na obr. 4-8; hodnoty pro jeho konstrukci jsou uvedeny v následující tabulce. V grafu je vynesena závislost x_1/x_2 vs. $-\ln a_1$ a hodnota výše uvedeného integrálu odpovídá vyšrafované ploše. Hodnota příslušného integrálu je $-1,31$ a tedy aktivita MgAl_2O_4 pro dané složení roztoku $x_2 = 0,4$ je $a_2 = 0,27$. Vyhodnocení tohoto integrálu je zatíženo určitou chybou, neboť pro $x_1 \rightarrow 0$ je $a_1 \rightarrow 0$ a $-\ln a_1 \rightarrow \infty$.

x_1	x_1/x_2	$-\ln a_1$	$-\ln \gamma_1$
0,10	0,11	3,22	0,92
0,25	0,33	1,90	0,51
0,40	0,67	1,20	0,29
0,50	1,00	0,89	0,20
0,65	1,86	0,51	0,08
0,75	3,00	0,34	0,05



Obrázek 4-8

Určení aktivity grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice

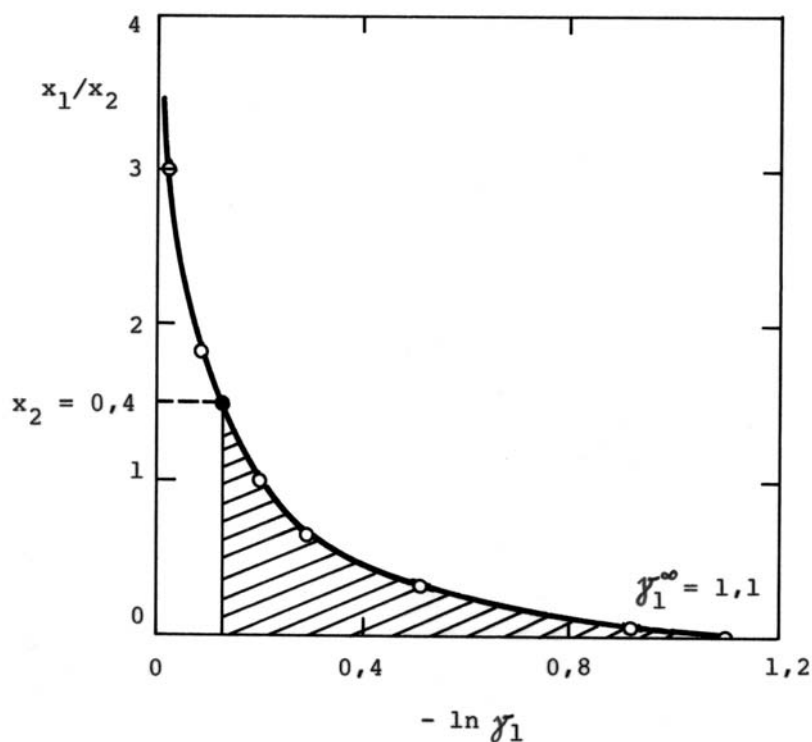
Proto se obvykle postupuje tak, že z experimentálně získaných hodnot aktivity vypočteme nejprve příslušné aktivitní koeficienty a Gibbsovu-Duhemovu rovnici užijeme pro výpočet aktivitního koeficientu druhé složky. Limita pro $x_1 \rightarrow 0$ je nyní konečná a platí $-\ln \gamma_1 \rightarrow -\ln \gamma_1^\infty$. Gibbsova-Duhemova rovnice má nyní tvar (viz rovnice (4.4-13))

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

který upravíme

$$\int_{\gamma_2(x_2=1)}^{\gamma_2(x_2=0,4)} d \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2(x_2 = 0,4) = - \int_{x_1=0}^{x_1=0,6} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1$$

Grafické vyhodnocení integrálu na pravé straně této rovnice je znázorněno na obr. 4-9; hodnoty pro jeho konstrukci jsou shrnuty ve výše uvedené tabulce. V grafu je vynesena závislost x_1/x_2 vs. $-\ln \gamma_1$ a hodnota výše uvedeného integrálu odpovídá vyšrafované ploše. Hodnota příslušného integrálu je $-0,35$ a odtud $\gamma_2 = 0,70$. Aktivita MgAl_2O_4 pro dané složení roztoku $x_2 = 0,4$ je $a_2 = 0,28$.

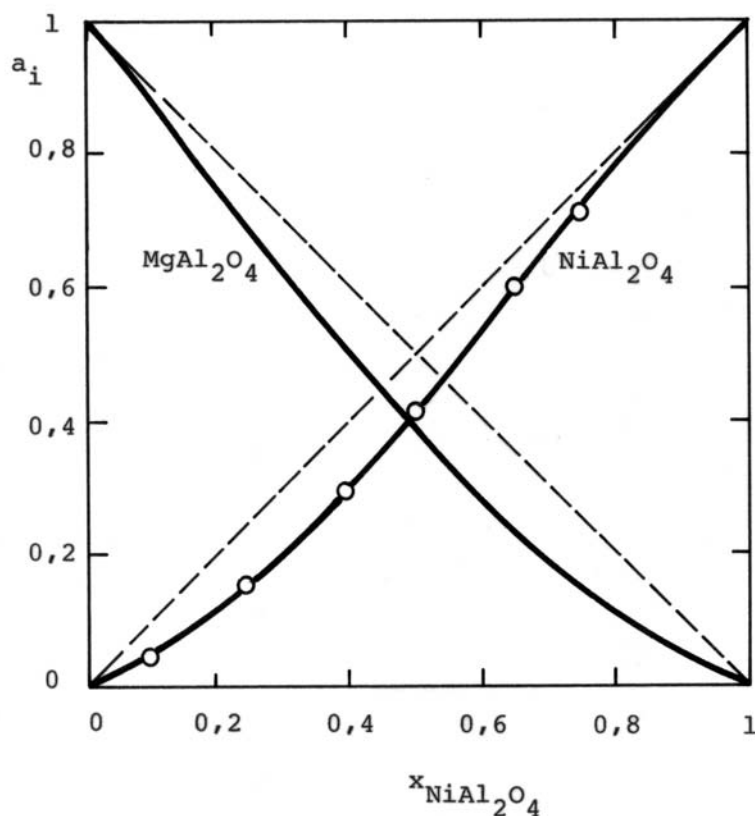


Obrázek 4-9

Určení aktivního koeficientu grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice

Tímto postupem je možné určit hodnoty aktivity MgAl_2O_4 pro řadu složení roztoku a zkonstruovat graf závislosti a_2 vs. x_2 . Tato závislost je spolu s experimentálními údaji o aktivitě NiAl_2O_4 uvedena na obr. 4-10.

Pokud chceme vypočítat aktivitu při velmi nízké koncentraci druhé složky, jsou oba uvedené postupy zatíženy určitou chybou. Pro $x_2 \rightarrow 0$ limituje $x_1/x_2 \rightarrow \infty$ a závislosti x_1/x_2 vs. $-\ln a_1$ a x_1/x_2 vs. $-\ln \gamma_1$ jsou asymptotické, což znesnadňuje přesné grafické vyhodnocení příslušných integrálů. Proto se při přesném vyhodnocení experimentálních dat pomocí Gibbsovy-Duhemovy rovnice užívají některé další postupy, z nichž poměrně častý je postup navržený Darkenem a Gurrym využívající tzv. α -funkci. Tento postup zde však již nebudeme uvádět a čtenář jej může najít např. v monografiích Gaskell a Raa uvedených v seznamu doporučené literatury. Výhodou grafické integrace je, že pro určení hodnoty γ_2 nevyžaduje analytický tvar pro závislost $\gamma_1 = f(x)$.



Obrázek 4-10

Aktivity složek pevného roztoku $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ při teplotě 1000 °C (○ - experimentální body)

Experimentálně získané hodnoty aktivitních koeficientů v závislosti na složení roztoku lze korelovat různými vztahy, přičemž, jak bylo uvedeno již dříve, tyto vztahy musí splňovat Gibbsovu-Duhemovu rovnici. Proto při získávání vztahů pro závislosti aktivitních koeficientů na složení roztoku je výhodnější vycházet ze závislosti integrální dodatkové Gibbsovy energie (ΔG_m^E) na složení roztoku a podle rovnic (1.3-15) a (1.3-16) pak odvodit vztahy pro závislost aktivitních koeficientů jednotlivých složek na složení roztoku. Jelikož pro odvození obecných rovnic (1.3-15) a (1.3-16) byla Gibbsova-Duhemova rovnice užita, vyhovují všechny takto získané vztahy této rovnici již automaticky. Pro aktivitní koeficienty složek dvousložkového roztoku A-B tak platí

$$RT \ln \gamma_A = \Delta \bar{G}^E(A) = \Delta G_m^E + (1 - x_A) \frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_A} \quad (4.4-19)$$

$$RT \ln \gamma_B = \Delta \bar{G}^E(B) = \Delta G_m^E - x_A \frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_A} \quad (4.4-20)$$

V dalších kapitolách si některé modely neideálních roztoků a příslušné závislosti $\Delta G_m^E = f(x)$ probereme podrobněji. Na závěr této části jsou v tab. 4-II shrnuty vztahy pro parciální molární termodynamické veličiny komponent vícesložkových fází.

Tabulka 4-II

Parciální molární termodynamické veličiny komponent vícesložkových fází

Funkce	Čistá látka	Směšovací ideální	Dodatková
$\bar{G}_i$	$G_m^o(i)$	$+RT \ln x_i$	$+RT \ln \gamma_i$
$\bar{S}_i$	$S_m^o(i)$	$-R \ln x_i$	$-R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$
$\bar{H}_i$	$H_m^o(i)$		$-RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$
$\bar{V}_i$	$V_m^o(i)$		$+RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x}$

4.5. Model regulárního roztoku

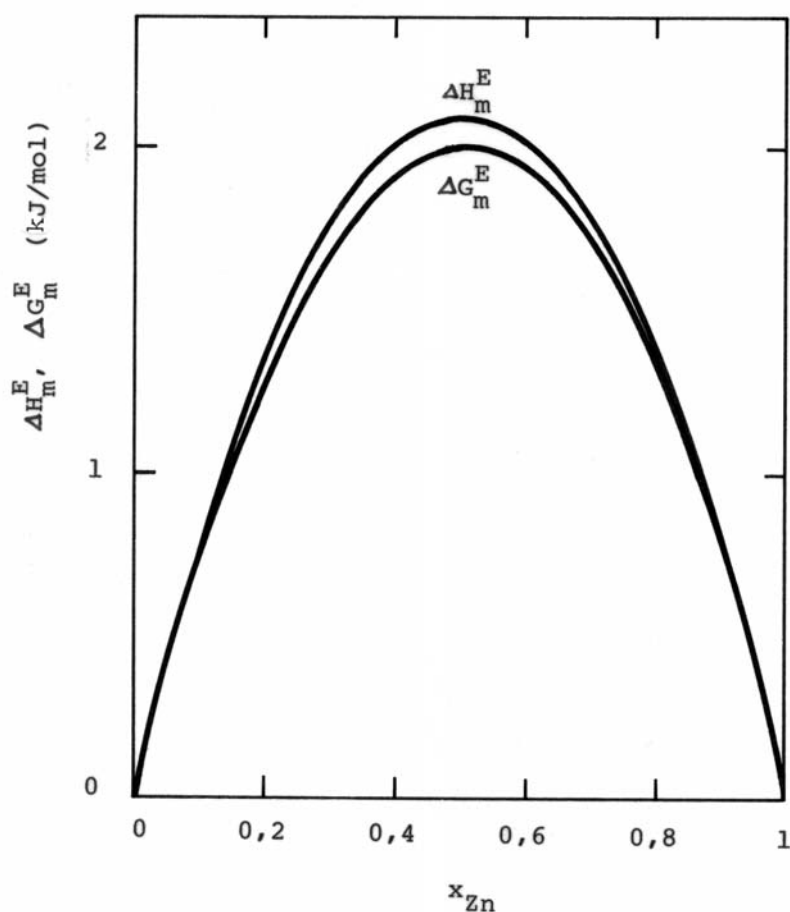
Termín regulární roztok byl poprvé užít Hildebrandem při popisu rozpustnosti pevných látek v nepolárních organických rozpouštědlech. Regulární roztok Hildebrand definoval jako takový roztok, jehož směšovací entropie je stejná jako v případě roztoku ideálního, ale směšovací entalpie nabývá nenulové hodnoty. Pro vyjádření aktivitních koeficientů složek binárního regulárního roztoku užil Hildebrand jednoduchých vztahů

$$RT \ln \gamma_A = \Omega_{A-B} x_B^2 \quad (4.5-1)$$

$$RT \ln \gamma_B = \Omega_{A-B} x_A^2 \quad (4.5-2)$$

kde Ω_{A-B} je empirická konstanta (v dalším textu označovaná jako interakční parametr), která nezávisí ani na teplotě, ani na složení roztoku. Model regulárního roztoku je nejjednodušším modelem pro popis termodynamických vlastností neideálních roztoků. Tento model byl testován na řadě reálných binárních systémů v kapalném i pevném stavu a ukázalo se, že poskytuje uspokojivé výsledky pouze v případech, kdy složky roztoku se příliš neliší v rozměrech základních částic, neexistují mezi nimi silné chemické interakce a neprojevuje se tendence k uspořádání. Příkladem systémů, které splňují tyto požadavky mohou být některé binární systémy podobných kovových prvků v kapalném stavu. Na obr. 4-11 jsou uvedeny integrální molární dodatkové termodynamické funkce ΔH_m^E a ΔG_m^E pro systém Zn-Cd v kapalném stavu při teplotě 800 K. Z jejich průběhu je zřejmé, že tento systém téměř splňuje Hildebrandovo kritérium regularity (uvedené funkce jsou symetrickou funkcí složení roztoku (viz dále) a platí $\Delta H_m^E \div \Delta G_m^E$, a tedy $\Delta S_m^E \rightarrow 0$). Přes určitá výše uvedená omezení je užití modelu regulárního roztoku, zejména při popisu pevných roztoků, poměrně časté, avšak v řadě případů je třeba tento model považovat pouze za hrubou aproximaci, která daný systém popisuje lépe než model roztoku ideálního.

V dalších částech je model regulárního roztoku popsán podrobněji. Odvození základních vztahů je omezeno na dvousložkový systém. Rozšíření pro vícesložkové systémy je naznačeno v kapitole 4.7.

**Obrázek 4-11**

Dodatková (směšovací) entalpie ΔH_m^E a dodatková Gibbsova energie ΔG_m^E taveniny Zn-Cd při teplotě 800 K

4.5.1. Empirická formulace

Pro integrální molární dodatkovou Gibbsovu energii binárního regulárního roztoku složek A a B platí vztah

$$\Delta G_m^E = \Omega_{A-B} x_A x_B \quad (4.5-3)$$

kde interakční parametr Ω_{A-B} nezávisí ani na teplotě, ani na tlaku, ani na složení tohoto roztoku¹⁵ (v dalším textu budeme dolní indexy u symbolu Ω užívat pouze tam, kde je to kvůli jednoznačnosti zápisu nutné). Toto vyjádření je ekvivalentní rovnicím (4.5-1) a (4.5-2) pro aktivitní koeficienty složek roztoku. Z rovnice (4.5-3) lze odvodit vztahy pro ostatní integrální molární dodatkové veličiny

¹⁵ Tento model bývá někdy podle Guggenheimovy terminologie označován jako „*striktně regulární*“.

$$\Delta S_m^E = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial T} \right)_{p,x} = 0 \quad (4.5-4)$$

$$\Delta H_m^E = \Delta G_m^E + T \Delta S_m^E = \Omega_{A-B} x_A x_B \quad (4.5-5)$$

$$\Delta V_m^E = \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial p} \right)_{T,x} = 0 \quad (4.5-6)$$

Z posledně uvedeného vztahu je zřejmé, že při vzniku takto definovaného regulárního roztoku, stejně jako v případě roztoku ideálního, nedochází k žádným objemovým změnám. Integrální molární směšovací Gibbsovu energii regulárního roztoku (stejně jako i ostatní směšovací veličiny) vypočteme jako součet příspěvku pro ideální směšování a dodatkového příspěvku

$$\Delta G_m^M = \Delta G_m^{M,id} + \Delta G_m^E = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega_{A-B} x_A x_B \quad (4.5-7)$$

Integrální molární Gibbsovu energii regulárního roztoku (analogicky i ostatní veličiny) vypočteme jako součet příspěvku obou složek ve standardním stavu (čisté látky) a směšovacího příspěvku

$$G_m = G_m^{\text{ref}} + \Delta G_m^M = x_A G_m^o(A) + x_B G_m^o(B) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega_{A-B} x_A x_B \quad (4.5-8)$$

G_m^{ref} zde představuje obvyklou referenční hladinu Gibbsovy energie, kterou je Gibbsova energie tzv. mechanické směsi složek roztoku (čistých látek) před vlastním smíšením. Podle obecných vztahů (4.4-19) a (4.4-20) nyní odvodíme vztahy pro aktivitní koeficienty obou složek roztoku. S ohledem na vaznou podmínku $x_A + x_B = 1$, vyjádříme nejprve ΔG_m^E jako funkci jedné proměnné, a to např. x_A

$$\Delta G_m^E = \Omega_{A-B} x_A (1 - x_A) = \Omega_{A-B} x_A - \Omega_{A-B} x_A^2 \quad (4.5-9)$$

Derivací ΔG_m^E podle x_A získáme

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_A} \right) = \Omega_{A-B} (1 - 2x_A) = \Omega_{A-B} (x_B - x_A) \quad (4.5-10)$$

a po dosazení do rovnice (4.4-19)

$$RT \ln \gamma_A = \Omega_{A-B} x_A x_B + x_B \Omega_{A-B} (x_B - x_A) = \Omega_{A-B} x_B^2 \quad (4.5-11)$$

Zcela analogicky odvodíme pomocí rovnice (4.4-20) pro aktivitní koeficient druhé složky roztoku (složky B) vztah

$$RT \ln \gamma_B = \Omega_{A-B} x_A x_B - x_A \Omega_{A-B} (x_B - x_A) = \Omega_{A-B} x_A^2 \quad (4.5-12)$$

Limitní aktivitní koeficienty nabývají v případě regulárního roztoku pro obě složky stejné

hodnoty a platí

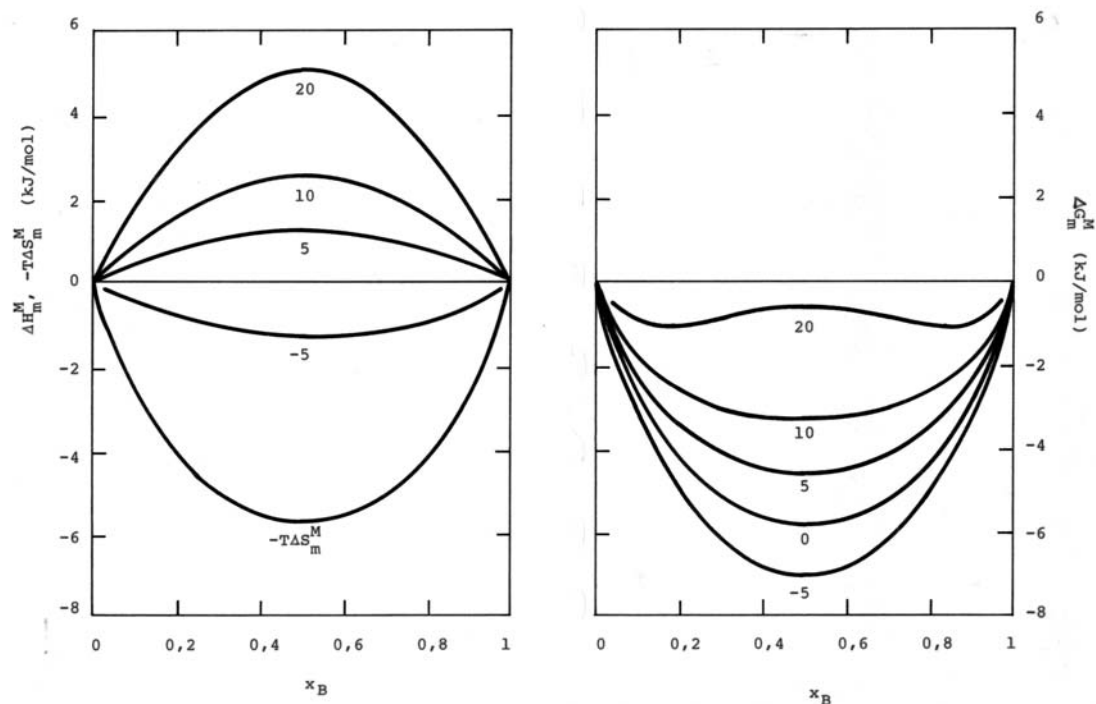
$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \gamma_A = \gamma_A^\infty = \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = \gamma_B^\infty = \exp\left(\frac{\Omega_{A-B}}{RT}\right) \quad (4.5-13)$$

Pro aktivity složek regulárního roztoku platí tyto vztahy

$$a_A = x_A \gamma_A = x_A \exp\left[\frac{\Omega_{A-B}}{RT} x_B^2\right] \quad (4.5-14)$$

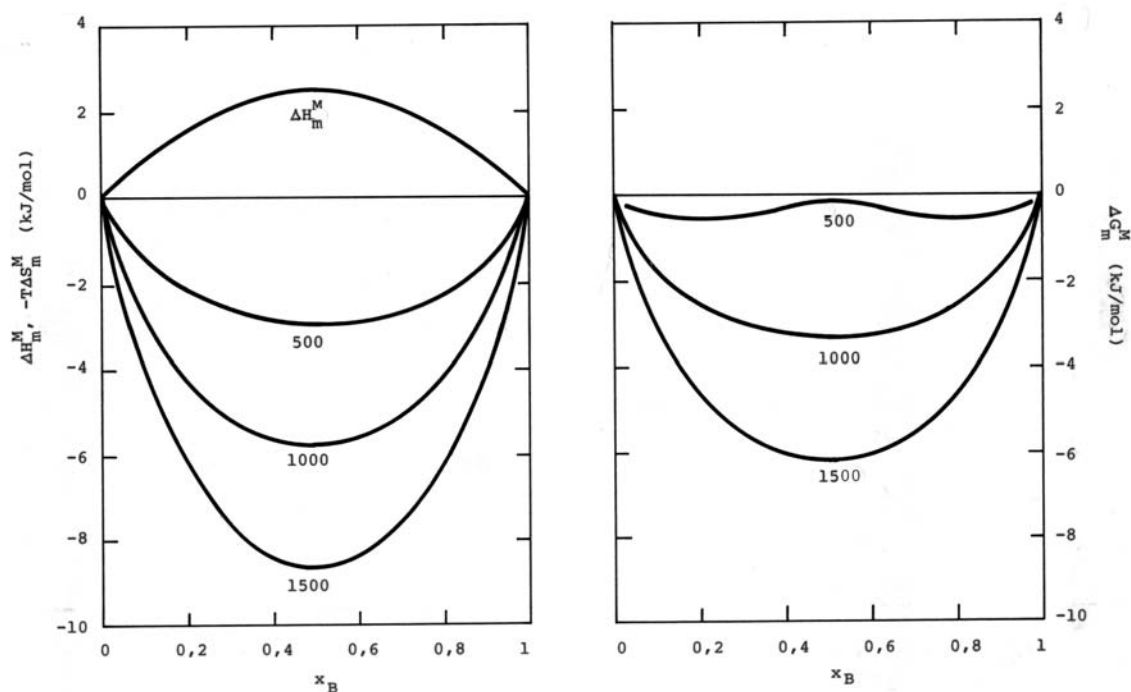
$$a_B = x_B \gamma_B = x_B \exp\left[\frac{\Omega_{A-B}}{RT} x_A^2\right] \quad (4.5-15)$$

Závislosti některých termodynamických funkcí binárního regulárního roztoku pro různé hodnoty interakčního parametru Ω jsou uvedeny na obr. 4-12 až 4-14. S ohledem na vztahy (4.3-17), (4.5-3) a (4.5-5) jsou závislosti všech integrálních směšovací veličin symetrické podle osy v bodě $x_A = x_B = 0,5$. Znaménko směšovací entalpie závisí na znaménku interakčního parametru Ω . Je-li $\Omega < 0$, je rovněž $\Delta H_m^M < 0$ (při vzniku roztoku se teplo uvolňuje - exotermní děj) a směšovací Gibbsova energie tohoto roztoku je menší než $\Delta G_m^{M,id}$ roztoku ideálního. Naopak, je-li $\Omega > 0$, je i $\Delta H_m^M > 0$ (při vzniku roztoku se teplo pohlcuje - endotermní děj) a směšovací Gibbsova energie tohoto roztoku je větší než $\Delta G_m^{M,id}$ roztoku ideálního. Pro záporné a nepříliš vysoké kladné hodnoty interakčního parametru je závislost ΔG_m^M vs. x_A v celém oboru koncentrací konvexní, přičemž s rostoucí hodnotou Ω jsou tyto křivky plošší (minimum v bodě $x_A = x_B = 0,5$ je méně hluboké). Pro velké kladné hodnoty interakčního parametru (viz obr. 4-12b; křivka pro hodnotu $\Omega = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) závislost ΔG_m^M vs. x_A již není v celém oboru koncentrací konvexní. Později si ukážeme, jak takovýto průběh závislosti směšovací Gibbsovy energie na složení roztoku souvisí s termodynamickou stabilitou příslušného roztoku. Z obr. 4-13 je patrné, že s rostoucí teplotou se na výsledné hodnotě směšovací Gibbsovy energie významněji podílí entropický příspěvek odpovídající ideálnímu míšení. Při vyšších teplotách jsou tedy odchylky regulárního roztoku od ideálního chování méně významné, než při teplotách nižších.



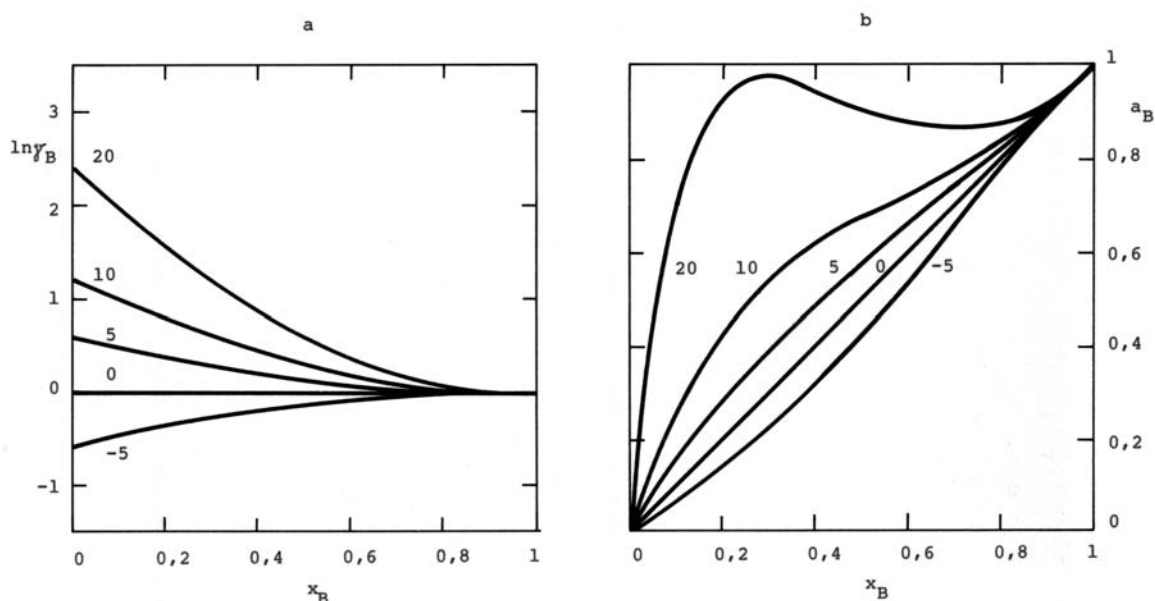
Obrázek 4-12

Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí ΔH_m^M , ΔS_m^M a ΔG_m^M binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru Ω (kJ mol^{-1}) při teplotě 1000 K



Obrázek 4-13

Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí ΔH_m^M , ΔS_m^M a ΔG_m^M binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty teploty (K) pro hodnotu interakčního parametru $\Omega = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

**Obrázek 4-14**

Závislost aktivitního koeficientu (a) a aktivity (b) složky binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru Ω (kJ mol⁻¹) při teplotě 1000 K

S ohledem na vztahy (4.5-11) a (4.5-12) je zřejmé, že pro hodnoty $\Omega < 0$ je γ_A i $\gamma_B < 1$ a roztok tak vykazuje záporné odchylky od Raoultova zákona. Pro hodnoty $\Omega > 0$ je γ_A i $\gamma_B > 1$ a roztok vykazuje kladné odchylky od Raoultova zákona. Pro záporné a nepříliš vysoké kladné hodnoty interakčního parametru je závislost a_A vs. x_A v celém oboru koncentrací monotónně rostoucí. Pro velké kladné hodnoty interakčního parametru (viz obr. 4-14b; křivka pro hodnotu $\Omega = 20$ kJ mol⁻¹) se v závislosti aktivity složky na jejím molárním zlomku objevují extrémy. Později si ukážeme, jak takovýto průběh závislosti a_A vs. x_A souvisí s termodynamickou stabilitou příslušného roztoku.

Hodnoty interakčního parametru Ω se získávají obvykle korelací experimentálních dat. Pro různá složení roztoku jsou experimentálně dostupné buď hodnoty integrálních směšovacích entalpií (kalorimetrická měření), nebo hodnoty aktivit jednotlivých složek roztoku (měření rovnovážných parciálních tlaků, měření EMN galvanických článků aj.). Interakční parametr pak určíme obvykle metodou nejmenších čtverců buď z rovnice (4.5-5) nebo (4.5-14). Tento postup si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.

Příklad 4-2:

Na základě kalorimetrických měření byly v tavenině Zn-Cd zjištěny při teplotě 723 K následující hodnoty integrální směšovací entalpie (Kleppa O.J.: Acta Met. 6, 225-233 (1958))

$x(\text{Zn})$	ΔH_m^M (J mol ⁻¹)
0,060	793
0,090	714
0,153	1126
0,214	1458
0,372	1985
0,609	2030
0,763	1585
0,860	1060
0,866	1039
0,929	592
0,952	423

Za předpokladu, že systém Zn-Cd lze popsat modelem regulárního roztoku, určete metodou nejmenších čtverců hodnotu interakčního parametru Ω a dále pro složení $x_{\text{Zn}} = 0,1, \dots, 0,9$ (po 0,1) vypočítejte hodnoty integrální dodatkové Gibbsovy energie, parciální molární dodatkové Gibbsovy energie, aktivitních koeficientů a limitních aktivitních koeficientů obou složek roztoku.

Řešení:

Při užití metody nejmenších čtverců určíme hodnotu interakčního parametru Ω tak, abychom dosáhli minimálního součtu druhých mocnin odchylek experimentálních hodnot ΔH_{exp}^M a hodnot směšovacích entalpií vypočtených pomocí korelačního vztahu, tj. rovnice (4.5-5) (viz Dodatek D1). Tzv. kritériální funkce bude mít v tomto případě tvar

$$F(\Omega) = \sum_{i=1}^N \left[\Delta H_{\text{exp},i}^M - \Omega x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i} \right]^2$$

kde N je počet experimentálních bodů a $\Delta H_{\text{exp},i}^M$ je experimentálně zjištěná hodnota integrální molární směšovací entalpie při složení roztoku $x_{\text{Zn},i}$. V minimu této funkce musí platit

$$\frac{\partial F(\Omega)}{\partial \Omega} = -2 \sum_{i=1}^N \left[\Delta H_{\text{exp},i}^M - \Omega x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i} \right] x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i} = 0$$

Úpravou získáme pro interakční parametr Ω vztah

$$\Omega = \frac{\sum_{i=1}^N x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i} \Delta H_{\text{exp},i}^M}{\sum_{i=1}^N (x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i})^2}$$

a po dosazení za příslušné sumy $\Omega = 2018,3/0,233 = 8662,2 \text{ J mol}^{-1}$. Tuto hodnotu nyní použijeme k výpočtu dalších termodynamických funkcí podle vztahů (4.5-3), (4.5-11) a (4.5-12). Vypočtené hodnoty jsou sestaveny v následující tabulce.

$x(\text{Zn})$	ΔG_m^E (J mol ⁻¹)	$\Delta \bar{G}^E(\text{Zn}) = RT \ln \gamma_{\text{Zn}}$ (J mol ⁻¹)	$\Delta \bar{G}^E(\text{Cd}) = RT \ln \gamma_{\text{Cd}}$ (J mol ⁻¹)	γ_{Zn}	γ_{Cd}
0,0	0	8669	0	4,23	1,00
0,1	780	7016	87	3,21	1,01
0,2	1386	5544	346	2,51	1,06
0,3	1819	4244	780	2,03	1,14
0,4	2079	3118	1386	1,68	1,26
0,5	2166	2166	2166	1,43	1,43
0,6	2079	1386	3118	1,26	1,68
0,7	1819	780	4244	1,14	2,03
0,8	1386	346	5544	1,06	2,51
0,9	780	87	7016	1,01	3,21
1,0	0	0	8669	1,00	4,23

Hodnoty limitních aktivitních koeficientů vypočteme podle vztahu (4.5-13) jsou $\gamma_{\text{Zn}}^\infty = \gamma_{\text{Cd}}^\infty = 4,23$.

4.5.2. Podmínky termodynamické stability regulárních roztoků

Uvažujme binární regulární roztok A-B při stálé teplotě a tlaku, jehož směšovací Gibbsova energie a molární Gibbsova energie v závislosti na složení roztoku jsou schématicky znázorněny na obr. 4-15. Gibbsova energie 1 molu tohoto roztoku o složení x'_A je $G_m(x'_A)$. Uvažujme, že se původně homogenní roztok nyní rozpadne na dvě fáze α a β . Tyto fáze jsou spolu v termodynamické rovnováze, a tak podle obecně formulované rovnovážné podmínky (1.5-14) musí platit

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad (4.5-16a)$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (4.5-16b)$$

Chemický potenciál složky v roztoku závisí na jeho složení. Složení fází α a β , při kterém jsou splněny výše uvedené podmínky rovnosti chemických potenciálů (parciálních molárních Gibbsových energií) odpovídá bodům dotyku A a D společné tečny k závislosti G_m vs. x_A (srovnej obr. 1-1). Nyní zapíšeme podmínku látkové bilance pro složku A ve tvaru

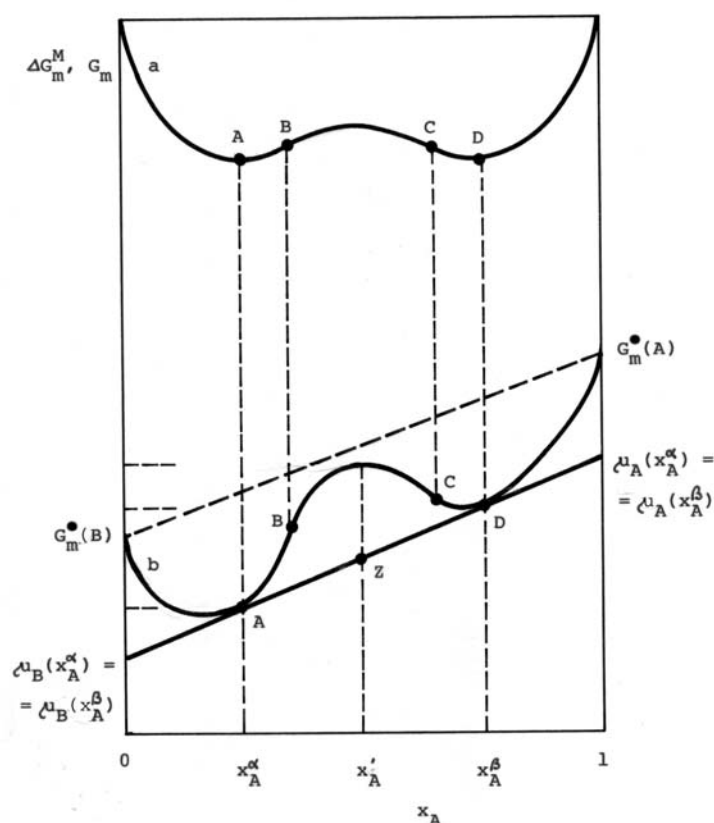
$$n_A = x'_A n_A = x_A^\alpha n^\alpha + x_A^\beta n^\beta \quad (4.5-17)$$

kde n resp. n^α resp. n^β je celkové látkové množství resp. látkové množství fáze α resp. fáze β . Jelikož $n = n^\alpha + n^\beta = 1$, můžeme rovnici (4.5-17) upravit a pro látková množství jednotlivých fází tak získáme vztahy

$$n^\alpha = \frac{x_A^\beta - x'_A}{x_A^\beta - x_A^\alpha} \quad n^\beta = \frac{x'_A - x_A^\alpha}{x_A^\beta - x_A^\alpha} \quad (4.5-18)$$

Celkovou Gibbsovu energii dvoufázového systému získáme jako součet Gibbsových energií jednotlivých fází

$$G_m = n^\alpha G_m(x_A^\alpha) + n^\beta G_m(x_A^\beta) \quad (4.5-19)$$



Obrázek 4-15

Závislost molární směšovací Gibbsovy energie (a) a molární Gibbsovy energie (b) dvousložkového roztoku na jeho složení - schéma rozpadu na dvě fáze

Tuto rovnici po dosazení za n^a a n^b dále upravíme a získáme vztah

$$G_m = G_m(x_A^a) + \frac{G_m(x_A^b) - G_m(x_A^a)}{x_A^b - x_A^a} (x_A' - x_A^a) \quad (4.5-20)$$

Hodnota Gibbsovy energie heterogenního systému určená podle rovnice (4.5-20) je vyznačena na obr. 4-15 bodem Z. Je zřejmé, že tato hodnota je nižší, než Gibbsova energie původního homogenního roztoku o složení x_A' . Ten je tedy za těchto podmínek (teplota, tlak, složení) termodynamicky nestabilní a jeho rozpad na dvě fáze o složení x_A^a a x_A^b bude probíhat samovolně, neboť je doprovázen poklesem Gibbsovy energie.

Na základě této úvahy můžeme nyní zformulovat obecné kritérium termodynamické stability dvousložkového roztoku. Aby byl roztok stabilní v celém oboru koncentrací a nemohl se rozpadnout na dvě fáze jiného složení, musí být závislost G_m vs. x_A v celém oboru koncentrací konvexní. Tato podmínka bude splněna, jestliže druhá derivace G_m podle x_A bude v celém oboru koncentrací nezáporná. V opačném případě vždy existuje alespoň jedna dvojice bodů mající společnou tečnu, přičemž tato dvojice bodů představuje složení koexistujících fází.

Jak bylo uvedeno již dříve, je molární Gibbsova energie binárního roztoku součtem příspěvků obou složek ve standardním stavu a příspěvku směšovacího, tedy

$$G_m = x_A G_m^o(A) + x_B G_m^o(B) + \Delta G_m^M \quad (4.5-21)$$

Pro derivace G_m podle složení (všechny dále uvedené derivace se vždy rozumí při stálé teplotě a tlaku) tak plynou vztahy

$$\frac{\partial(G_m / RT)}{\partial x_A} = \frac{G_m^o(A)}{RT} - \frac{G_m^o(B)}{RT} + \frac{\partial(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A} \quad (4.5-22)$$

$$\frac{\partial^2(G_m / RT)}{\partial x_A^2} = \frac{\partial^2(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A^2} \quad (4.5-23)$$

S ohledem na vztah (4.5-23), bývá kritérium termodynamické stability obvykle uváděno ve tvaru

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A^2} \geq 0 \quad (4.5-24)$$

V případě regulárního roztoku, jehož integrální molární směšovací Gibbsova energie je vyjádřena rovnicí (4.5-7), získáme pro derivace podílu $\Delta G_m^M / RT$ podle x_A následující vztahy

$$\frac{\partial(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A} = \ln x_A - \ln(1 - x_A) + \frac{\Omega}{RT}(1 - 2x_A) \quad (4.5-25)$$

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A^2} = \frac{1}{x_A} + \frac{1}{1 - x_A} - \frac{2\Omega}{RT} \quad (4.5-26)$$

Dosazením poslední rovnice do vztahu (4.5-24) a jednoduchou matematickou úpravou získáme podmínku termodynamické stability binárního regulárního roztoku ve tvaru

$$\frac{2\Omega}{RT} \leq \frac{1}{x_A(1 - x_A)} \quad (4.5-27)$$

Je-li tato podmínka splněna pro každou hodnotu x_A , je daný roztok stabilní v celém oboru složení ($x_A = 0 - 1$). Není-li splněna, složky A a B vykazují pouze omezenou mísitelnost a homogenní roztok je stabilní pouze v určitém omezeném koncentračním rozmezí přiléhajícím k čistým složkám A a B. Chceme-li určit maximální hodnotu výrazu $2\Omega/RT$, která vyhovuje výše uvedené nerovnici pro jakoukoliv hodnotu x_A , $x_A \in (0,1)$, nahradíme funkci na pravé straně nerovnice funkční hodnotou v jejím minimu. Funkce $1/x_A(1 - x_A)$ nabývá minimální hodnoty 4 pro $x_A = 0,5$. Po dosazení do vztahu (4.5-28) získáme limitní podmínku termodynamické stability binárního regulárního roztoku ve tvaru

$$\frac{\Omega}{RT} \leq 2 \quad (4.5-28)$$

Z uvedeného vztahu vyplývá, že stabilita regulárního roztoku je ovlivněna hodnotou interakčního parametru Ω a teplotou. Je-li $\Omega \leq 0$ (případ $\Omega = 0$ odpovídá ideálnímu roztoku),

je podmínka stability splněna při všech teplotách. Je-li Ω malé kladné číslo, je roztok termodynamicky stabilní v poměrně širokém oboru teplot, avšak nabývá-li Ω vysoké kladné hodnoty, je roztok stabilní pouze při vysokých teplotách a při jeho ochlazení, probíhá-li rovnovážně, pak dochází k rozpadu na dvě fáze různého složení. Teplotu, při které platí $\Omega/RT = 2$ označujeme jako kritickou teplotu (nesouvisí s kritickou teplotou čistých látek). Nad kritickou teplotou je roztok termodynamicky stabilní, pod touto teplotou se roztok rozpadá neboť stabilnější je dvoufázový systém. Závislosti molární Gibbsovy energie roztoku a druhé derivace směšovací Gibbsovy energie podle x_A na složení roztoku pro dvě různé hodnoty teploty nad a pod kritickou teplotou jsou uvedeny na obr. 4-16. Při kritické teplotě splynou body A, B, C a D na závislosti G_m vs. x_A a dále body B a C na závislosti druhé derivace ΔG_m^M podle x_A vs. x_A , přičemž druhá derivace ΔG_m^M podle x_A nabývá nulové hodnoty v jediném bodě ($B \equiv C$) pro $x_A = 0,5$ (platí pro případ regulárního roztoku).

Kritérium termodynamické stability lze vyjádřit i v ekvivalentní podobě. Podle obecného vztahu pro parciální molární veličiny v binárním systému (1.3-16) platí

$$\ln a_A = \frac{\bar{G}^M(A)}{RT} = \frac{\Delta G_m^M}{RT} + (1-x_A) \frac{\partial(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A} \quad (4.5-29)$$

a tak můžeme derivaci $\ln(a_A)$ podle x_A vyjádřit jako

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} = (1-x_A) \frac{\partial^2(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A^2} \quad (4.5-30)$$

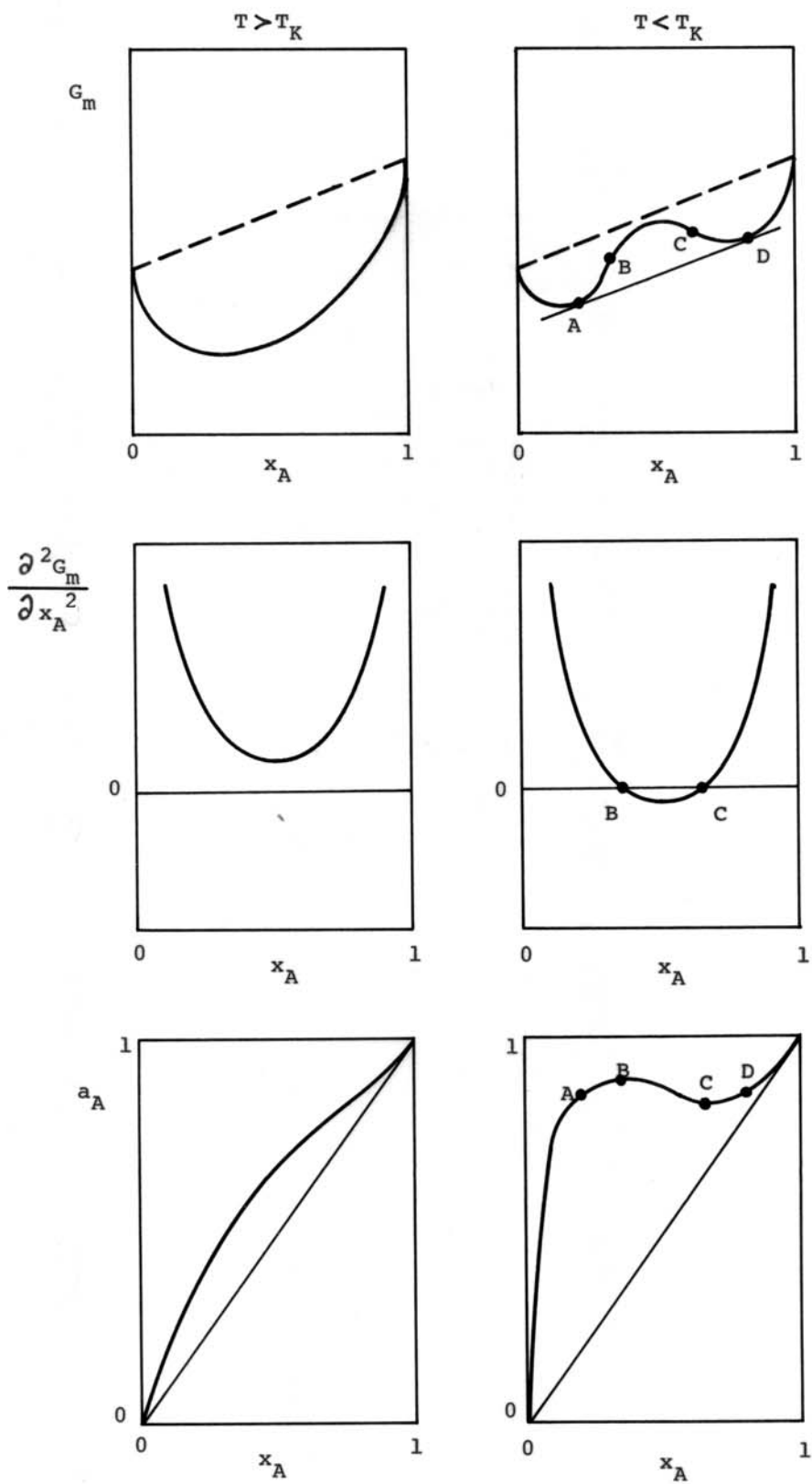
Dosazením výše uvedeného vztahu do nerovnice (4.5-24) získáme podmínku termodynamické stability dvousložkového roztoku ve tvaru

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} \geq 0 \quad x_A \in (0,1) \quad (4.5-31)$$

kteřá říká, že v homogenním roztoku musí být logaritmus aktivity, a tedy i aktivita sama, rostoucí funkcí příslušného molárního zlomku, přičemž v kritickém bodě (při kritické teplotě) derivace $\ln(a_A)$ podle x_A nabývá nulové hodnoty. Závislost $\ln(a_A)$ vs. x_A pro dvě různé hodnoty teploty nad a pod kritickou teplotou je rovněž uvedena na obr. 4-16. Při kritické teplotě body A, B, C a D na této závislosti, stejně jako v případě závislosti G_m vs. x_A , splynou.

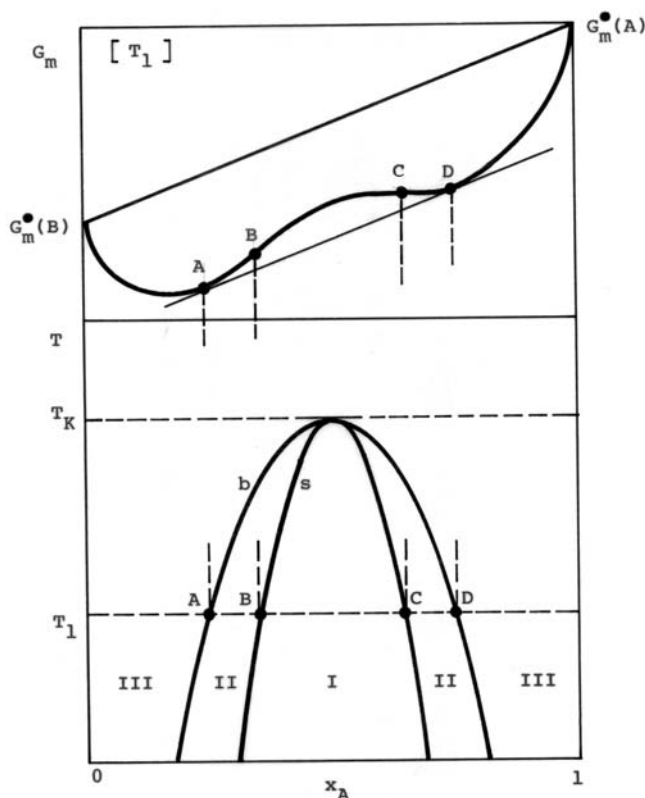
Vraťme se nyní ještě jednou ke vztahu (4.5-27). Platí-li v tomto vztahu rovnost, pak při dané hodnotě interakčního parametru Ω představuje tento vztah vaznou podmínku mezi teplotou a složením roztoku, při kterých může dojít k jeho rozpadu na dvě fáze různého složení. Tato závislost je schématicky naznačena na obr. 4-17. Příslušná křivka, jejíž body splňují podmínku $\partial^2 \Delta G_m^M / \partial x_A^2 = 0$, se nazývá spinodála a je označena písmenem s. Spinodála ohraničuje nestabilní oblast (též označovaná jako labilní oblast) existence roztoku A-B (na obr. 4-17 označená I) a spadá-li jeho globální složení do této oblasti dochází k tzv. spinodálnímu rozpadu roztoku. Druhá zde uvedená křivka označená písmenem b se nazývá binodála. Její body splňují rovnovážnou podmínku (4.5-16) a určují tak rovnovážné složení koexistujících fází při dané teplotě. V případě regulárního roztoku, kdy závislost směšovací Gibbsovy energie na složení roztoku je symetrická, splňují body binodální křivky rovněž podmínku $\partial \Delta G_m^M / \partial x_A = 0$. Oblast mezi spinodálou a binodálou je metastabilní oblastí

existence roztoku A-B (na obr. 4-17 označená II). Spadá-li globální složení roztoku do této oblasti



Obrázek 4-16

Závislost G_m , druhé derivace G_m podle složení a aktivity složky binárního regulárního roztoku na jeho složení při nadkritické a podkritické teplotě



Obrázek 4-17

Teplotní závislost nestabilní (I), metastabilní (II) a stabilní (III) oblasti existence dvousložkového roztoku A-B

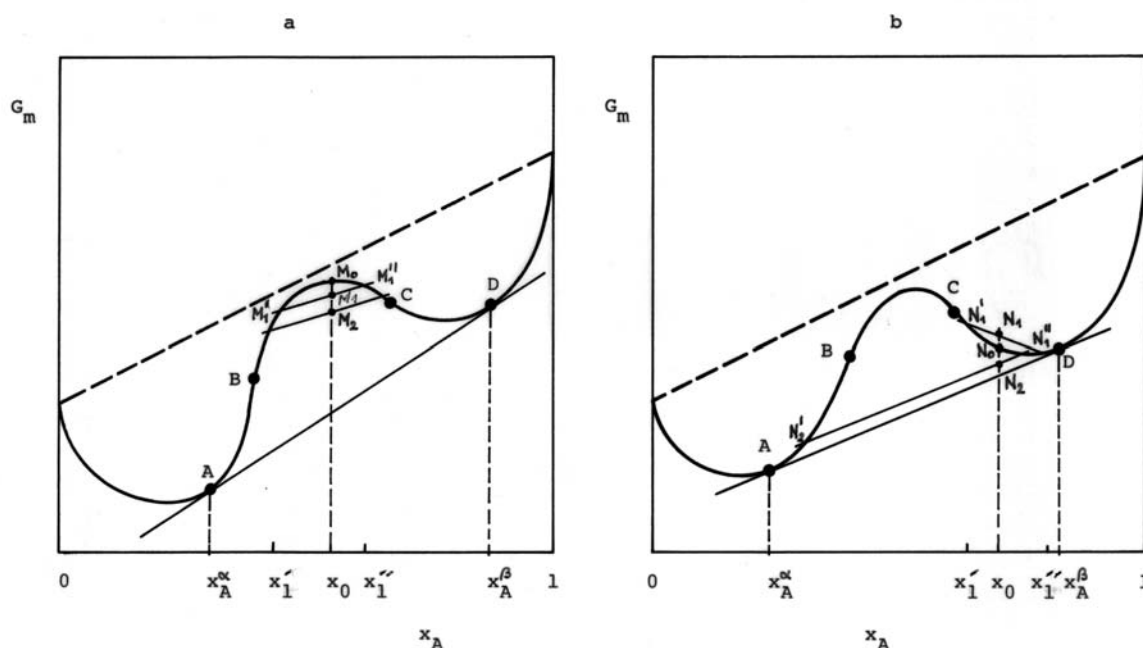
dochází rovněž k jeho rozpadu, avšak mechanismus tohoto rozpadu se liší od rozpadu spinodálního. Důvodem je odlišné chování roztoku při lokálních fluktuacích jeho složení.

Uvažujme původně homogenní binární roztok A-B, ve kterém koncentrace složky A, $x_A = x_0$, spadá do nestabilní oblasti I, kde je závislost G_m vs. x_A konkávní (viz obr. 4-18a).

Molární Gibbsova energie roztoku tohoto složení odpovídá bodu M_0 . V důsledku tepelného pohybu částic obou složek nyní dojde k tomu, že v určité mikrooblasti poklesne koncentrace složky A na hodnotu $x_1' < x_0$ a v jejím nejbližším okolí naopak vzroste na hodnotu $x_1'' > x_0$. Molární Gibbsova energie oblasti ochuzené na složku A odpovídá bodu M_1' , oblasti obohacené bodu M_1'' . Celková molární Gibbsova energie ochuzené oblasti a jejího okolí nyní odpovídá bodu M_1 a je tedy nižší než původní hodnota daná bodem M_0 . Vznik těchto drobných fluktuací a jejich další šíření, kdy se zvyšuje rozdíl ve složení ochuzených a obohacených oblastí, je spojen s poklesem molární Gibbsovy energie systému a tento proces tedy bude probíhat samovolně až systém dosáhne rovnovážného stavu. V rovnovážném stavu bude složení ochuzených a obohacených oblastí odpovídat složení fází α a β , které mohou za daných podmínek koexistovat (viz obr. 4-15).

V oblasti II, kde je závislost G_m vs. x_A konvexní je situace zcela odlišná (viz obr. 4-18b). Uvažujme opět fluktuaci ve složení roztoku kolem výchozí hodnoty x_0 , kdy koncentrace složky A v ochuzené oblasti na tuto složku je $x_1' < x_0$ a v oblasti obohacené je $x_1'' > x_0$. Molární Gibbsova energie oblasti ochuzené na složku A odpovídá bodu N_1' , oblasti obohacené bodu N_1'' . Celková molární Gibbsova energie ochuzené oblasti a jejího okolí nyní odpovídá bodu N_1 a je tedy vyšší než původní hodnota daná bodem N_0 . Tyto drobné

fluktuace jsou spojeny se zvýšením Gibbsovy energie systému a jejich samovolný průběh je tedy vyloučen. Rozpad roztoku na dvě fáze různého složení může tedy začít až v okamžiku, kdy fluktuace ve složení dosáhnou poměrně vysokých hodnot, např. $x_2' - x_2''$ (viz obr. 4-18b).



Obrázek 4-18

Lokální fluktuace ve složení binárního roztoku A-B a jejich vliv na rozpad roztoku na dvě fáze v nestabilní (a) a metastabilní (b) oblasti existence roztoku

4.5.3. Odvození modelu regulárního roztoku na základě mřížkové teorie

V kapitole 5.4.1. byl model regulárního roztoku zaveden zcela empiricky a vztahy pro dodatkové termodynamické funkce byly zvoleny tak, aby odpovídaly experimentálně získaným závislostem na složení roztoku. Vztah (4.5-3), stejně jako všechny ostatní empirické vztahy pro závislost $\Delta G_m^E = f(x)$, lze chápat jako matematickou korelační rovnici, která nemá žádný fyzikální základ. V rámci čistě empirických modelů nelze vysvětlit různé chování podobných systémů (např. proč je směšovací teplo taveniny Cu-Ag kladné a taveniny Cu-Au záporné), ani odhadovat chování neznámých systémů ze známého chování systémů podobných. Proto je v termodynamice roztoků věnována značná pozornost teoretickým modelům, jejichž fyzikální základ vychází ze struktury daného roztoku a povahy interakcí mezi základními částicemi (atomy, molekulami, ionty) jeho složek. Mezi tyto modely patří i tzv. mřížkový model navržený Guggenheimem¹⁶. Základní předpoklady tohoto modelu a odvození vztahů pro dodatkové veličiny binárního substitučního roztoku v rámci tzv. nulté aproximace jsou uvedeny dále.

Základní předpoklady pro popis pevného substitučního binárního roztoku A-B v rámci mřížkového modelu jsou:

¹⁶ Guggenheim E. A.: *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford 1952.

1. Částice jednotlivých složek roztoku jsou rozmístěny v uzlech pravidelné mřížky a v těchto polohách se mohou vzájemně nahrazovat. Všechny uzlové pozice jsou obsazeny.
2. Parametry mřížky (koordinační číslo z a střední vzdálenost mezi částicemi) se míšením nemění. Změny objemu způsobené změnou teploty i míšením jsou zanedbány ($\Delta V^M = 0$).
3. Vnitřní energii roztoku lze vyjádřit jako součet dvou nezávislých příspěvků: (a) potenciální energie systému tvořeného určitým souborem částic, které se nacházejí ve svých rovnovážných polohách (konfigurační energie) a (b) energie vibračního pohybu jednotlivých částic okolo rovnovážných poloh (vibrační energie). Míšením je ovlivněna pouze konfigurační energie, vibrační energie zůstává nezměněna.
4. Konfigurační energii lze vyjádřit jako sumu příspěvků jednotlivých párových interakcí ε_{ij} (vazebných energií) mezi nejbližšími sousedy v mřížce. Vazebné energie nezávisí ani na teplotě, ani na složení roztoku.

Uvažujme nyní N_A atomů látky A a N_B atomů látky B, přičemž $N_A + N_B = N$. Atomy jsou rozmístěny v uzlech mřížky s koordinačním číslem z . V tomto systému jsou možné tři kombinace sousedních atomů, kterým přísluší následující vazebné energie

Typ páru $i-j$	Počet párů P_{ij}	Vazebná energie ε_{ij}
A-A	P_{AA}	ε_{AA}
B-B	P_{BB}	ε_{BB}
A-B	P_{AB}	ε_{AB}

Konfigurační energii 1 molu roztoku vyjádříme jako sumu vazebných energií jednotlivých párů

$$E_{\text{konf}}(\text{A-B}) = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB} \quad (4.5-32)$$

Tuto rovnici dále upravíme na základě následující látkové bilance. Pro atomy látky A platí:

$$\begin{aligned} \{\text{počet atomů látky A } (N_A)\} \times \{\text{počet vazeb na jeden atom } (z)\} &= \\ &= \{\text{počet vazeb A-B } (P_{AB})\} + 2 \times \{\text{počet vazeb A-A } (P_{AA})\} \end{aligned}$$

Faktor 2 u počtu vazeb A-A vyplývá ze skutečnosti, že každá vazba A-A obsahuje 2 atomy látky A. Tedy

$$zN_A = P_{AB} + 2P_{AA} \quad (4.5-33)$$

Odtud úpravou získáme

$$P_{AA} = \frac{zN_A - P_{AB}}{2} \quad (4.5-34)$$

Zcela analogicky pro počet párů B-B získáme vztah

$$P_{BB} = \frac{zN_B - P_{AB}}{2} \quad (4.5-35)$$

Dosazením výše uvedených vztahů do rovnice (4.5-32) a jednoduchou matematickou úpravou získáme pro konfigurační energii 1 molu binárního roztoku A-B vztah

$$E_{\text{konf}}(\text{A-B}) = \frac{zN_A}{2} \varepsilon_{AA} + \frac{zN_B}{2} \varepsilon_{BB} + P_{AB} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (4.5-36)$$

Podle výše uvedeného předpokladu je míšením ovlivněna pouze konfigurační energie a vibrační energie zůstává nezměněna. Směšovací energii tak můžeme vyjádřit vztahem

$$\Delta E_m^M = E_{\text{konf}}(\text{A-B}) - E_{\text{konf}}(\text{A}) - E_{\text{konf}}(\text{B}) \quad (4.5-37)$$

Konfigurační energii N_A atomů látky A před smíšením vyjádříme pomocí vazebné energie ε_{AA}

$$E_{\text{konf}}(\text{A}) = P_{AA} \varepsilon_{AA} = \frac{zN_A}{2} \varepsilon_{AA} \quad (4.5-38)$$

kde počet párů A-A vyjádříme z rovnice (4.5-34) s tím, že $P_{AB} = 0$ (v systému nejsou žádné atomy látky B a neexistují zde tedy páry A-B). Zcela analogicky vyjádříme konfigurační energii N_B atomů látky B před smíšením

$$E_{\text{konf}}(\text{B}) = P_{BB} \varepsilon_{BB} = \frac{zN_B}{2} \varepsilon_{BB} \quad (4.5-39)$$

Dosazením těchto vztahů a rovnice (4.5-36) do rovnice (4.5-37) získáme pro směšovací energii vztah

$$\Delta E_m^M = P_{AB} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (4.5-40)$$

Jelikož podle předpokladu se objem při míšení nemění (je $\Delta V_m^M = 0$), platí $\Delta E_m^M = \Delta H_m^M$, a tedy

$$\Delta H_m^M = P_{AB} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (4.5-41)$$

Výraz v závorce v rovnici (4.5-41) je označován jako výměnná energie w a s ohledem na výše uvedené předpoklady nezávisí ani na teplotě, ani na složení roztoku. Hodnota $2w$ udává změnu energie spojenou s transformací jednoho páru A-A a jednoho páru B-B na dva páry A-B. Je-li $w = 0$ ($\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2$), je i $\Delta H_m^M = 0$ a roztok lze v rámci této teorie pokládat za ideální.

Ze vztahu (4.5-41) je zřejmé, že hodnota směšovacího tepla závisí na počtu párů A-B (počtu vazeb, které se vytvoří mezi nestejnými atomy A a B), který závisí na uspořádání částic v mřížce. V rámci tzv. nulté aproximace se předpokládá, že uspořádání částic je zcela nahodilé jako v případě ideálního roztoku. Počet párů A-B pak určíme následujícím

postupem:

$$\begin{aligned} & \{\text{počet párů A-B}\} = \\ & = \{\text{celkový počet párů}\} \times \{\text{pravděpodobnost, že daný pár je párem A-B}\} \end{aligned}$$

$$\{\text{celkový počet párů}\} = z N_A/2$$

$$\begin{aligned} & \{\text{pravděpodobnost, že daný pár je párem A-B}\} = \\ & = \{\text{pravděpodobnost, že zvolený uzlový bod je obsazen atomem A}\} \times \\ & \times \{\text{pravděpodobnost, že sousední uzlový bod je obsazen atomem B}\} + \\ & + \{\text{pravděpodobnost, že zvolený uzlový bod je obsazen atomem B}\} \times \\ & \times \{\text{pravděpodobnost, že sousední uzlový bod je obsazen atomem A}\} = \\ & = (N_A/N_A)(N_B/N_A) + (N_B/N_A)(N_A/N_A) = 2(N_A/N_A)(N_B/N_A) = 2x_Ax_B \end{aligned}$$

Počet párů AB je tedy dán vztahem

$$P_{AB} = zN_A x_A x_B \quad (4.5-42)$$

a po dosazení do rovnice (4.5-41) získáme pro směšovací teplo vztah

$$\Delta H_m^M = zN_A w x_A x_B = \Omega x_A x_B \quad (4.5-43)$$

Jelikož při odvození jsme předpokládali zcela nahodilé rozložení atomů v mřížce, platí pro směšovací entropii tohoto roztoku vztah

$$\Delta S_m^M = \Delta S_m^{M,id} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.5-44)$$

a pro dodatkovou Gibbsovu energii vztah

$$\Delta G_m^E = \Delta H_m^M = \Omega x_A x_B \quad (4.5-45)$$

Vztah (4.5-45) je shodný s rovnicí (4.5-3), ze které jsme vyšli při empirické formulaci modelu regulárního roztoku.

Odvození vztahů pro směšovací veličiny v rámci nulté aproximace není vnitřně konzistentní. Předpokládané zcela nahodilé uspořádání atomů v mřížce je totiž možné pouze v tom případě, že výměnná energie $w = 0$. V ostatních případech bude mít systém snahu buď vytvořit pravidelné uspořádání (je-li $w < 0$), nebo naopak dojde k odmišení složek A a B (je-li $w > 0$), což ovlivní výsledný počet párů A-B. Schématicky jsou různá uspořádání binárního roztoku A-B znázorněna na obr. 4-19. V případě zcela pravidelného uspořádání (a) je P_{AB} maximální, v případě úplného odmišení (c) je P_{AB} minimální.

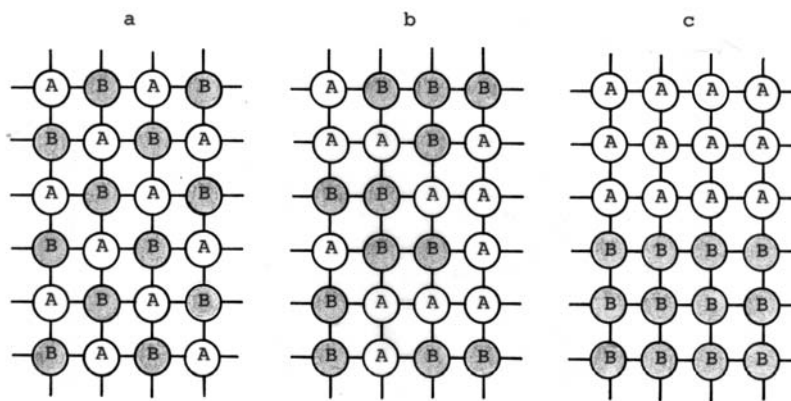
Rovnovážné uspořádání atomů A a B v mřížce je spojeno s minimální hodnotou Gibbsovy energie roztoku, které odpovídá také minimální hodnota ΔG_m^M . Směšovací Gibbsovu energii můžeme vyjádřit pomocí směšovací entalpie a entropie vztahem

$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M \quad (4.5-46)$$

ze kterého plyne: čím nižší je hodnota ΔH_m^M a čím vyšší je hodnota ΔS_m^M , tím nižší je hodnota ΔG_m^M . Směšovací entropie je maximální v případě zcela nahodilého uspořádání

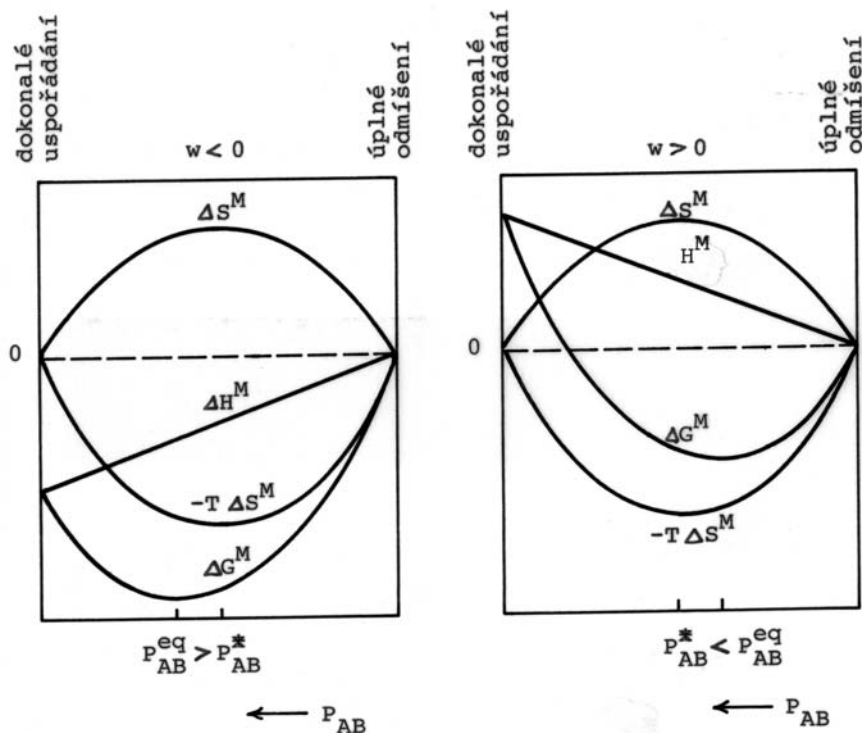
atomů, kterému odpovídá P_{AB}^* párů (vazeb) A-B. Ze vztahu (4.5-41) plyne, že pro $w > 0$, hodnota ΔH_m^M bude klesat s klesajícím počtem párů A-B a pro $w < 0$ bude hodnota ΔH_m^M klesat naopak s rostoucím počtem párů A-B. Tyto dva jevy evidentně působí proti sobě, a tak pro $w > 0$ bude rovnovážný počet párů A-B P_{AB}^{eq} nižší než P_{AB}^* , pro $w < 0$ naopak vyšší. Tuto situaci schématicky znázorňuje obr. 4-20. Jelikož s rostoucí teplotou se stává entropický příspěvek ke směšovací Gibbsově energii významnějším, bude se s rostoucí teplotou také blížit rovnovážný počet párů P_{AB}^{eq} hodnotě P_{AB}^* , kterou jsme při odvození vztahů pro směšovací veličiny předpokládali.

Tento nedostatek překonávají další aproximace zpracování mřížkového modelu, se kterými se čtenář může seznámit v již dříve zmíněné Guggenheimově monografii.



Obrázek 4-19

Různá uspořádání atomů A a B: zcela pravidelné uspořádání (a), nahodilé uspořádání (b) a úplné odmišení (c)



Obrázek 4-20

Schématická závislost směšovacích veličin binárního substitučního roztoku A-B na uspořádání atomů A a B v mřížce (počtu párů A-B) pro $w > 0$ a $w < 0$

4.6. Další vztahy pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie na složení binárních roztoků

Použití výše popsaného modelu regulárního roztoku obsahujícího pouze jeden parametr je limitované, neboť vztahy pro dodatkové a směšovací veličiny nejsou dostatečně flexibilní na to, aby byly schopny s uspokojivou přesností vystihnout experimentálně zjištěné průběhy těchto funkcí v závislosti na složení roztoku. Proto byla navržena řada více či méně komplikovaných vztahů pro vyjádření koncentrační a teplotní závislosti ΔG_m^E (popř. zvlášť vztahy pro směšovací teplo a zvlášť pro dodatkovou entropii), obsahujících více parametrů, jejichž hodnoty však lze spolehlivě určit pouze v případě, že máme k dispozici dostatečný počet přesných experimentálních údajů. Některé z těchto vztahů, které vznikly rozšířením modelu regulárního roztoku si nyní přiblížíme.

Nejjednodušší rozšíření modelu regulárního roztoku spočívá v předpokladu teplotní závislosti interakčního parametru Ω . Budeme-li předpokládat lineární teplotní závislost ve tvaru

$$\Omega = \Omega^H - T \Omega^S \quad (4.6-1)$$

pak ze vztahu pro dodatkovou Gibbsovu energii binárního roztoku A-B

$$\Delta G_m^E = (\Omega^H - T \Omega^S) x_A x_B \quad (4.6-2)$$

můžeme pro dodatkovou entropii a směšovací teplo odvodit následující vztahy

$$\Delta S_m^E = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial T} \right)_p = \Omega^S x_A x_B \quad (4.6-3)$$

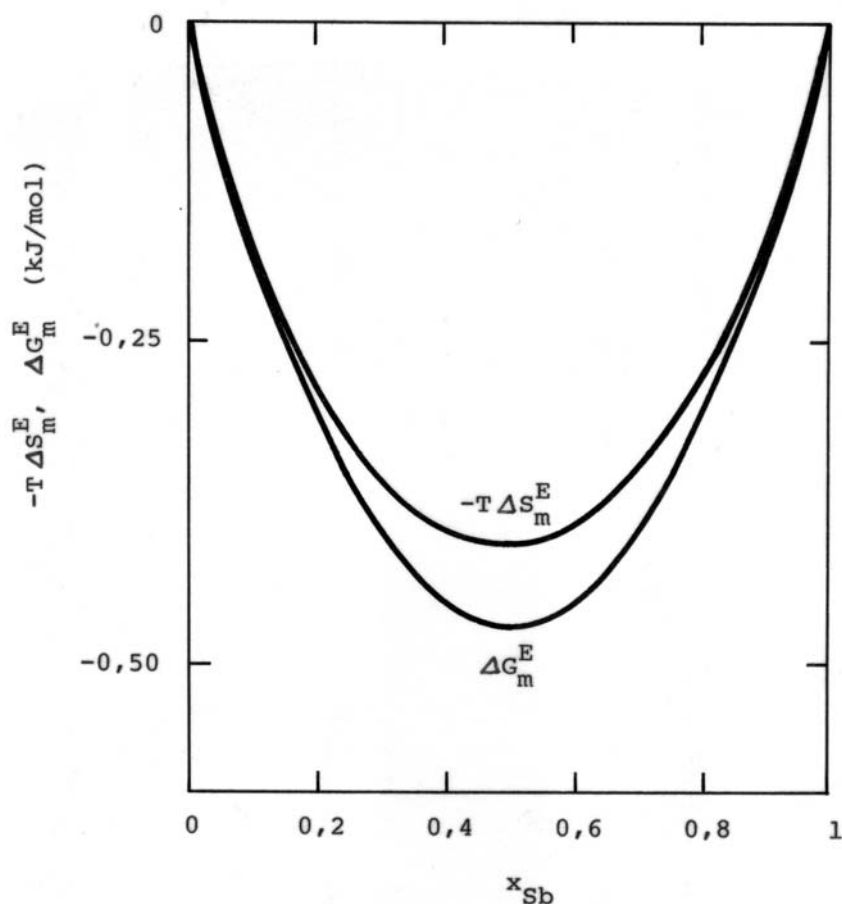
$$\Delta H_m^M = \Delta G_m^E + T \Delta S_m^E = \Omega^H x_A x_B \quad (4.6-4)$$

Tento model, který bývá označován jako model jednoduchého roztoku se od modelu regulárního roztoku liší tím, že uvažuje dodatkovou entropii, což vede k teplotní závislosti ΔG_m^E podle rovnice (4.6-2). Symetrický průběh dodatkových i směšovacích veličin však zůstává zachován. Model regulárního roztoku lze chápat jako limitní případ modelu jednoduchého roztoku kde $\Omega^S = 0$ a $\Omega^H \neq 0$. Druhým limitním případem je tzv. atermální roztok kde $\Omega^H = 0$ a $\Omega^S \neq 0$. Tento roztok tak vykazuje nulové směšovací teplo (jako roztok ideální), avšak nenulovou dodatkovou entropii. Tomuto modelu se svým chováním blíží např. systém Pb-Sb v kapalně fázi při teplotě 900 K (viz obr. 4-21). Vztahy pro směšovací teplo a dodatkovou entropii binárního roztoku A-B pro model jednoduchého roztoku a jeho limitní případy jsou shrnuty v tab. 4-III.

Tabulka 4-III

Vztahy pro směšovací teplo a dodatkovou entropii binárního roztoku A-B
pro model jednoduchého roztoku a jeho limitní případy

Model	ΔG_m^E	ΔH_m^M	ΔS_m^E
Jednoduchý roztok	$(\Omega^H - T \Omega^S) x_A x_B$	$\Omega^H x_A x_B$	$\Omega^S x_A x_B$
Regulární roztok	$\Omega^H x_A x_B$	$\Omega^H x_A x_B$	0
Atermální roztok	$-\Omega^S x_A x_B$	0	$\Omega^S x_A x_B$

**Obrázek 4-21**

Integrovaní molární směšovací termodynamické funkce $T \Delta S_m^E$ a ΔG_m^E
pro systém Pb-Sb v kapalném stavu při teplotě 900 K

Pro vyjádření závislosti ΔG_m^E se velmi často užívají různé mocninové řady, které lze formálně odvodit z modelu regulárního roztoku za předpokladu, že interakční parametr je funkcí složení roztoku. Nejstarší polynomicou závislostí tohoto typu je Margulesova rovnice, která má obecný tvar

$$\Delta G_m^E = x_A x_B \sum_{k=0}^P A^k x_B^k \quad (4.6-5)$$

kde konstanty A^k mohou být funkcí teploty. Jiným vztahem tohoto typu, a v současné době pro popis pevných substitučních roztoků i tavenin nejužívanější, je Redlichova-Kisterova rovnice, která má obecný tvar

$$\Delta G_m^E = x_A x_B \sum_{k=0}^P L^k (x_A - x_B)^k \quad (4.6-6)$$

kde konstanty L^k mohou být funkcí teploty. Lze ukázat, že oba tyto vztahy jsou zcela ekvivalentní v tom smyslu, že konstanty A^k a L^k lze mezi sebou jednoduše přepočítat. Budeme-li uvažovat pouze první dva členy obou polynomů, získáme vztahy

$$\Delta G_m^{E, MG} = x_A x_B [A^0 + A^1 x_B] \quad (4.6-7)$$

$$\Delta G_m^{E, RK} = x_A x_B [L^0 + L^1 (x_A - x_B)] \quad (4.6-8)$$

Pro přepočet konstant platí

$$A^0 = L^0 + L^1 \quad A^1 = -2L^1 \quad (4.6-9)$$

Zabývejme se nyní podrobněji vztahem (4.6-8). Budou-li parametry L^0 a L^1 nezávislé na teplotě, pak

$$\Delta S_m^E = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (4.6-10)$$

$$\Delta H_m^M = \Delta G_m^E + T \Delta S_m^E = x_A x_B [L^0 + L^1 (x_A - x_B)] \quad (4.6-11)$$

V tomto případě roztok vykazuje ideální směšovací entropii (jako roztok regulární), avšak směšovací teplo již není symetrickou funkcí složení. Průběhy závislosti $\Delta G_m^E = f(x)$ pro různé hodnoty parametru L^1 jsou uvedeny na obr. 4-22. Závislost pro hodnotu $L^1 = 0$ odpovídá modelu regulárního roztoku. Budeme-li předpokládat lineární teplotní závislost parametrů L^0 a L^1 ve tvaru

$$L^k = L^{k,H} - T L^{k,S} \quad (4.6-12)$$

bude ΔG_m^E funkcí teploty a pro dodatkovou entropii a směšovací teplo získáme vztahy

$$\Delta S_m^E = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial T} \right)_p = x_A x_B [L^{0,S} + L^{1,S} (x_A - x_B)] \quad (4.6-13)$$

$$H_m^M = G_m^E + T \Delta S_m^E = x_A x_B [L^{0,H} + L^{1,H} (x_A - x_B)] \quad (4.6-14)$$

Vztahy pro aktivitní koeficienty složek roztoku řídícího se rovnicí (4.6-8) odvodíme užitím obecných relací (4.4-19) a (4.4-20)

$$RT \ln \gamma_A = x_B^2 [L^0 + L^1 (4x_A - 1)] \quad (4.6-15a)$$

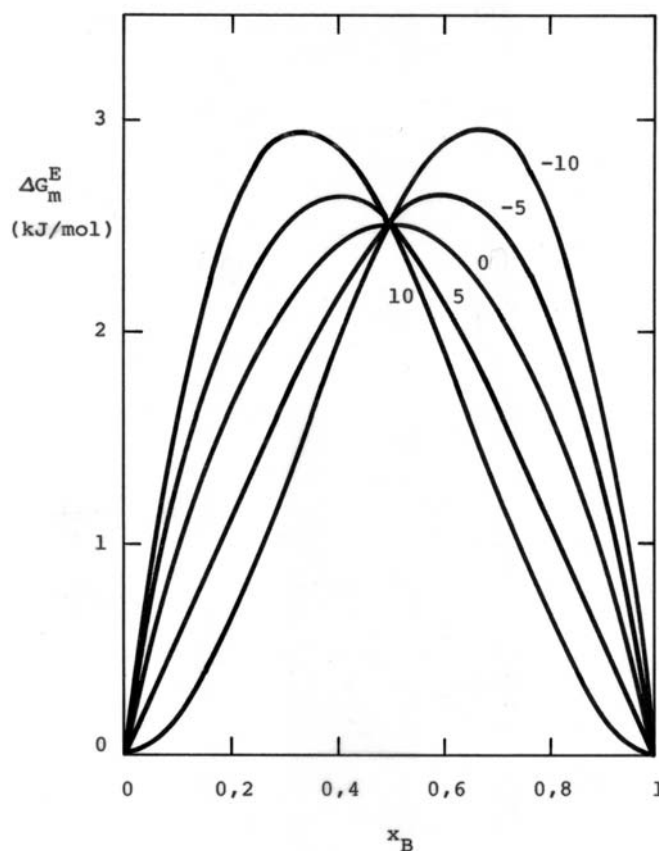
$$RT \ln \gamma_B = x_A^2 [L^0 + L^1 (1 - 4x_B)] \quad (4.6-15b)$$

Odtud vyplývají pro limitní aktivitní koeficienty vztahy

$$RT \ln \gamma_A^\infty = L^0 - L^1 \quad (4.6-16a)$$

$$RT \ln \gamma_B^\infty = L^0 + L^1 \quad (4.6-16b)$$

Na rozdíl od modelu regulárního roztoku, v případě Redlichovy-Kisterovy rovnice nabývají limitní aktivitní koeficienty jednotlivých složek různých hodnot.



Obrázek 4-22

Závislost ΔG_m^E na složení binárního roztoku A-B podle Redlichovy-Kisterovy rovnice pro různé hodnoty parametru L^1 (kJ mol^{-1}) při konstantní hodnotě $L^0 = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.7. Termodynamické vlastnosti ternárních a vícesložkových roztoků odhadované z binárních příspěvků

V případě N -složkových kapalných a pevných substitučních roztoků je pro vyjádření koncentrační závislosti dodatkové integrální molární veličiny Z^E definované vztahem (4.4-1) obvykle užívána metoda binárních příspěvků, která má obecný tvar

$$Z^E = \sum_{i=1, j=i+1}^{N-1} Z_{ij}^E(x_i, x_j) \quad (4.7-1)$$

Jednotlivé členy Z_{ij}^E představují příspěvky k dodatkové veličině Z^E od dvojic složek i - j a vyhodnocujeme je přímo pro molární zlomky x_i a x_j udávající obsah složek i a j v N -složkovém roztoku. Ze vztahu (4.7-1) je zřejmé, že takto formulovaná metoda binárních příspěvků splňuje požadované hraniční podmínky

$$\begin{aligned} Z^E &\rightarrow Z_{ij}^E & x_i + x_j &\rightarrow 1 \\ Z^E &\rightarrow 0 & x_i &\rightarrow 1 \end{aligned} \quad (4.7-2)$$

Při aplikaci metody binárních příspěvků dále požadujeme, aby jednotlivé binární systémy byly popsány způsobem, který zajišťuje nezávislost vypočtené hodnoty Z^E na zvoleném pořadí složek.

Uvažujme ternární systém i - j - k . Obecný vztah (4.7-1) zapíšeme ve tvaru

$$Z^E = Z_{ij}^E(x_i, x_j) + Z_{ik}^E(x_i, x_k) + Z_{jk}^E(x_j, x_k) \quad (4.7-3)$$

Jestliže pro popis každého z binárních systémů je užito modelu regulárního (popř. jednoduchého) roztoku, pak podle rovnice (4.7-3) pro dodatkovou Gibbsovu energii ternárního roztoku i - j - k platí vztah

$$\Delta G_{m,ijk}^E = \Delta G_{m,ij}^E(x_i, x_j) + \Delta G_{m,ik}^E(x_i, x_k) + \Delta G_{m,jk}^E(x_j, x_k) = \Omega_{ij}x_i x_j + \Omega_{ik}x_i x_k + \Omega_{jk}x_j x_k \quad (4.7-4)$$

kde Ω_{ij} , $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$ je koncentračně nezávislý interakční parametr binárního systému i - j a x_i , x_j a x_k jsou ternární molární zlomky (platí $x_i + x_j < 1$).

Užijeme-li k vyjádření $\Delta G_{m,ij}^E$ některý ze vztahů s koncentračně závislým interakčním parametrem, např. dvoukonstantovou Margulesovu rovnici (horní index MG)

$$\Delta G_{m,ij}^{E,MG} = x_i x_j [A_{ij}^0 + A_{ij}^1 x_i] \quad (4.7-5)$$

nebo dvoukonstantovou Redlichovu-Kisterovu rovnici (horní index RK)

$$\Delta G_{m,ij}^{E,RK} = x_i x_j [L_{ij}^0 + L_{ij}^1 (x_i - x_j)] \quad (4.7-6)$$

je situace poněkud komplikovanější. V předchozí části jsme si ukázali, že při popisu binárního systému i - j jsou obě tyto rovnice ekvivalentní a vzhledem k platnosti vztahu $x_i + x_j = 1$ platí (viz (4.6-9))

$$A_{ij}^0 = L_{ij}^0 + L_{ij}^1 \quad A_{ij}^1 = -2L_{ij}^1 \quad (4.7-7)$$

a tedy

$$\Delta G_{m,ij}^{E,MG}(x_i, x_j) = \Delta G_{m,ij}^{E,RK}(x_i, x_j) \quad \text{pro } x_i + x_j = 1 \quad (4.7-8)$$

Pro vícesložkový systém, kde podmínka $x_i + x_j = 1$ již není splněna, lze ze vztahů (4.7-5) až (4.7-7) snadno odvodit

$$\Delta G_{m,ij}^{E,MG}(x_i, x_j) = \Delta G_{m,ij}^{E,RK}(x_i, x_j) + x_i x_j (1 - x_i - x_j) L_{ij}^1 \quad \text{pro } x_i + x_j \neq 1 \quad (4.7-9)$$

Je zřejmé, že v případě splnění podmínky $x_i + x_j = 1$ přejde vztah (4.7-9) na vztah (4.7-8). Dosazením vztahu (4.7-9) do rovnice (4.7-3) lze pro ternární systém odvodit

$$\Delta G_{m,ijk}^{E,MG}(x_i, x_j, x_k) = \Delta G_{m,ijk}^{E,RK}(x_i, x_j, x_k) + x_i x_j x_k (L_{ij}^1 + L_{ik}^1 + L_{jk}^1) \quad \text{pro } x_i + x_j + x_k = 1 \quad (4.7-10)$$

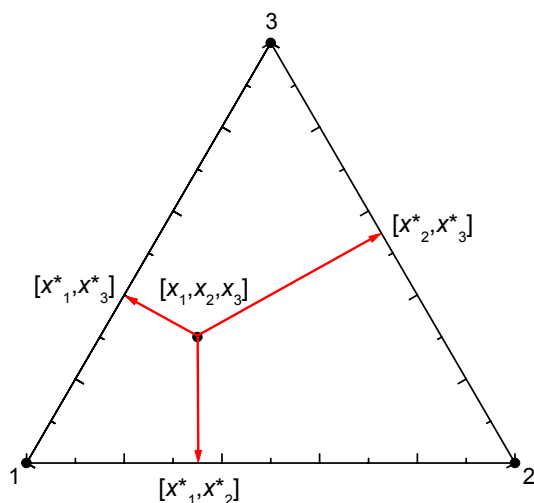
Rovnice (4.7-10) obsahuje paradoxní, i když z hlediska matematického snadno vysvětlitelný výsledek. Funkční předpisy $\Delta G^{E,MG}$ a $\Delta G^{E,RK}$ s přepočtenými konstantami podle rovnice (4.7-7) poskytují stejné hodnoty na hranicích ternární oblasti (tj. pro binární systémy), avšak různé hodnoty pro vnitřní body této oblasti. Příčinou je neplatnost vztahu $x_i + x_j = 1$ pro ternární a vícesložkové systémy. Abychom eliminovali uvedenou skutečnost, používáme vztah (4.7-1) v modifikované formě

$$Z^E = \sum_{\substack{i=1 \\ j=i+1}}^{N-1} \frac{x_i x_j}{x_i^* x_j^*} Z_{ij}^E(x_i^*, x_j^*) \quad (4.7-11)$$

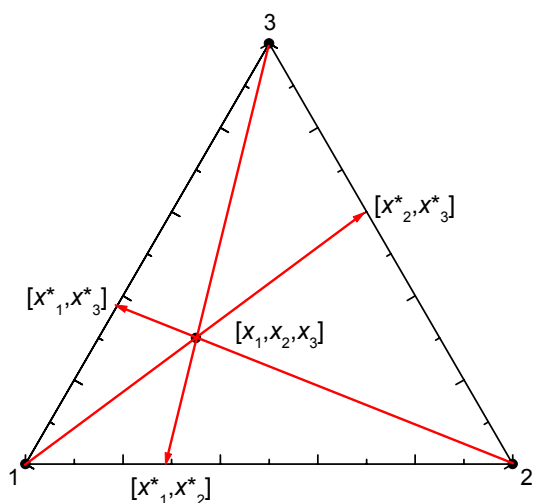
kde x_i a x_j jsou molární zlomky udávající aktuální složení N -složkového roztoku a x_i^* a x_j^* jsou vhodně vybrané molární zlomky udávající složení binárních podsystemů i - j ($x_i^* + x_j^* = 1$ pro libovolnou dvojici i - j), při kterých příspěvky Z_{ij}^E počítáme. Na rozdíl od původní metody (4.7-1), kdy binární příspěvky jsou počítány přímo pro požadované složení N -složkového systému a výslednou hodnotu získáme jako prostý součet, počítáme nyní binární příspěvky v binárních podsystemech o jiném složení (x_i^*, x_j^*) a v sumaci je pak násobíme váhou $x_i x_j / x_i^* x_j^*$. Tvar této váhy byl odvozena tak, aby v případě, že každý binární systém je regulární přešel vztah (4.7-11) na původní rovnici (4.7-1).

V literatuře byly popsány různé způsoby volby dvojic (x_i^*, x_j^*) (tzv. geometrické modely)¹⁷ Tyto modely jsou obecně rozděleny do dvou skupin – tzv. symetrické modely užívají pro všechny binární podsystemy stejný výběr binárních bodů, nesymetrické modely pak různé postupy kombinují. Na obr. 4-23. jsou uvedeny některé možnosti výběru binárních bodů pro ternární systém. V tabulce 4-IV jsou pro jednotlivé postupy uvedeny vztahy pro výpočet binárních bodů (x_i^*, x_j^*) z ternárních molárních zlomků (x_i, x_j) a pro výpočet příspěvku k dodatkové Gibbsově energii na základě dvoukonstantové Redlichovy-Kisterovy rovnice ve tvaru (4.7-6). Povšimněme si, že v případě Muggianovy metody (nazývané též *metoda nejkratší vzdálenosti*) platí $x_i^* - x_j^* = x_i - x_j$ a lze tedy ternární molární zlomky (obecně

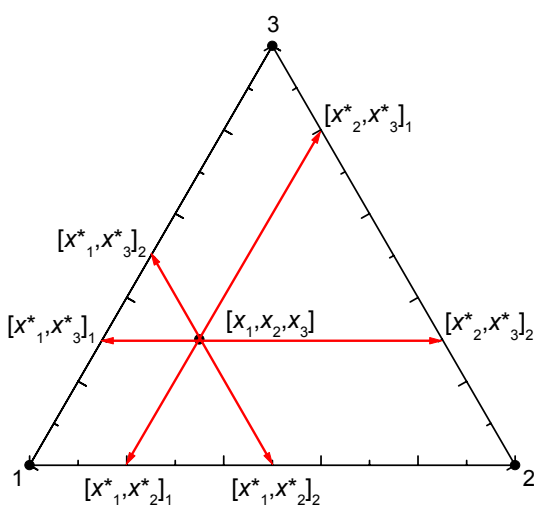
¹⁷ Viz např.: Chou K.-C., Chang Y.A.: *A study of ternary geometrical models*, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 93, 735-741 (1989).



a)



b)



c)

Obrázek 4-23

Některé možnosti volby binárních bodů (x_i^*, x_j^*) v ternárním systému 1-2-3
Muggianu (a), Kohler (b), Colinet (c)

molární zlomky v N -složkovém systému) přímo dosadit do vztahu (4.7-6). V případě postupu navrženého Colinetovou se volí dva binární body a hodnota příspěvku k dodatkové Gibbsově energii se počítá jako průměr hodnot v těchto bodech. Užijeme-li pro vyjádření binárních příspěvků k dodatkové Gibbsově energii dvoukonstantovou Redlichovu-Kisterovu rovnici, je tento příspěvek stejný jako v případě Muggianovy metody.

Tabulka 4-IV

Vztahy pro výpočet binárních bodů (x_i^*, x_j^*) z ternárních molárních zlomků (x_i, x_j) a pro výpočet příspěvku k dodatkové Gibbsově energii ternáru i - j - k na základě dvoukonstantové Redlichovy-Kisterovy rovnice (4.7-6)

Metoda	x_i^*, x_j^*	$\Delta G_{m,ij}^{E,RK}$
Muggianu	$x_i^* = \frac{1+x_i-x_j}{2}, \quad x_j^* = \frac{1+x_j-x_i}{2}$	$\Delta G_{m,ij}^{E,RK} = x_i x_j \left[L_{ij}^0 + L_{ij}^1 (x_i - x_j) \right]$
Kohler	$x_i^* = \frac{x_i}{x_i + x_j}, \quad x_j^* = \frac{x_j}{x_i + x_j}$	$\Delta G_{m,ij}^{E,RK} = x_i x_j \left[L_{ij}^0 + L_{ij}^1 \frac{x_i - x_j}{x_i + x_j} \right]$
Colinet	$x_{i1}^* = x_i, \quad x_{j1}^* = 1 - x_i$ $x_{i2}^* = 1 - x_j, \quad x_{j2}^* = x_j$	$\Delta G_{m,ij}^{E,RK} = x_i x_j \left[L_{ij}^0 + L_{ij}^1 (x_i - x_j) \right]$

Symetrickou volbu binárních bodů užíváme v případech systémů tvořených podobnými složkami (např. tavenina Cr-Fe-Ni nebo CaO-MgO-SrO). V případě systémů, jejichž složky se ve svých vlastnostech výrazně liší (např. tavenina Fe-Ni-S nebo CaO-MgO-SiO₂), lze pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie (i dalších termodynamických funkcí roztoku) užít nesymetrický předpis. Např. v ternárním systému A-B-C, kde C se liší od A a B lze pro binární podsystem A-B užít volbu Muggianu a pro podsystemy A-C a B-C volbu Kohler. V N -složkových roztocích však může být v některých případech problematické určit, které binární podsystemy mají být popsány odlišným způsobem.

Jsou-li k dispozici spolehlivé experimentální údaje o příslušném ternárním systému, je možné shodu s experimentálními výsledky vylepšit zahrnutím ternárního členu v rovnici (4.7-3) resp. (4.7-11)

$$Z^E = Z_{ij}^E(x_i, x_j) + Z_{ik}^E(x_i, x_k) + Z_{jk}^E(x_j, x_k) + C_{ijk} x_i x_j x_k \quad (4.7-12)$$

$$Z^E = \frac{x_i x_j}{x_i^* x_j^*} Z_{ij}^E(x_i^*, x_j^*) + \frac{x_i x_k}{x_i^* x_k^*} Z_{ik}^E(x_i^*, x_k^*) + \frac{x_j x_k}{x_j^* x_k^*} Z_{jk}^E(x_j^*, x_k^*) + C_{ijk} x_i x_j x_k \quad (4.7-13)$$

Parametr C_{ijk} je označován jako ternární interakční parametr a může obecně záviset na teplotě i na složení roztoku. Tvar ternárního členu může být různý, avšak musí být nulový (neuplatní se) při přechodu k jakémukoliv binárnímu podsystemu v rovnicích (4.7-12) resp. (4.7-13).

Rozšíření metody binárních příspěvků na vícesložkové systémy je formálně jednoduché. Pro vyjádření dodatkových vlastností se obvykle užívá Redlichova-Kisterova rovnice a Muggianuův postup volby binárních bodů.

Vedle metody binárních příspěvků lze pro vyjádření integrálních dodatkových veličin ve vícesložkových roztocích užít i další vztahy, odvozené z určitých modelových představ o

uspořádání roztoku a interakcích mezi jeho základními částicemi. Jako příklad můžeme uvést např. Wilsonovu rovnici pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie, která bývá často užívána při popisu neideálního chování roztoků neelektrolytů (organické kapaliny).

Vraťme se nyní k předpisu pro dodatkovou Gibbsovu energii ternárního regulárního roztoku (rovnice (4.7-4) a odvodíme vztahy pro aktivitní koeficienty složek roztoku. Při odvození vyjdeme z obecného vztahu mezi parciálními molárními a integrálními funkcemi (1.3-24), přičemž s výhodou zde využijeme tzv. Redlichův postup, kdy uvažujeme integrální funkci, molární dodatkovou Gibbsovu energii ΔG_m^E , v ternárním systému 1-2-3 jako funkci tří nezávislých proměnných x_1, x_2, x_3 . Podle (1.3-24) pro aktivitní koeficient γ_1 platí

$$RT \ln \gamma_1 = \Delta \bar{G}_1^E = \Delta G_m^E + \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_1} \right) - x_1 \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_1} \right) - x_2 \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_2} \right) - x_3 \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_3} \right) \quad (4.7-14)$$

Z rovnice (4.7-4) získáme derivace ΔG_m^E podle jednotlivých molárních zlomků ve tvaru

$$\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_1} = \Omega_{12}x_2 + \Omega_{13}x_3 \quad (4.7-15a)$$

$$\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_2} = \Omega_{12}x_1 + \Omega_{23}x_3 \quad (4.7-15b)$$

$$\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial x_3} = \Omega_{13}x_1 + \Omega_{23}x_2 \quad (4.7-15c)$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice (4.7-14) a další matematickou úpravou získáme předpis pro aktivitní koeficient γ_1 ve tvaru

$$RT \ln \gamma_1 = \Omega_{12}(1-x_1)x_2 + \Omega_{13}(1-x_1)x_3 - \Omega_{23}x_2x_3 \quad (4.7-16a)$$

Záměnou indexů 1-2-3 lze získat vztahy pro aktivitní koeficienty dalších složek ve tvaru

$$RT \ln \gamma_2 = \Omega_{12}x_1(1-x_2) - \Omega_{13}x_1x_3 + \Omega_{23}(1-x_2)x_3 \quad (4.7-16b)$$

$$RT \ln \gamma_3 = -\Omega_{12}x_1x_2 + \Omega_{13}x_1(1-x_3) + \Omega_{23}x_2(1-x_3) \quad (4.7-16c)$$

Z rovnic (4.7-16) odvodíme výrazy pro limitní aktivitní koeficienty složek roztoku ve tvaru

$$RT \ln \gamma_1^\infty = \Omega_{12}x_2 + \Omega_{13}x_3 - \Omega_{23}x_2x_3 \quad (4.7-17a)$$

$$RT \ln \gamma_2^\infty = \Omega_{12}x_1 - \Omega_{13}x_1x_3 + \Omega_{23}x_3 \quad (4.7-17b)$$

$$RT \ln \gamma_3^\infty = -\Omega_{12}x_1x_2 + \Omega_{13}x_1 + \Omega_{23}x_2 \quad (4.7-17c)$$

Ze vztahů (4.7-17) je zřejmé, že na rozdíl od binárních systému, závisí limitní aktivitní koeficienty složek ternárních a vícesložkových roztoků na jejich složení.

4.8. Model asociujícího roztoku

Chemická teorie roztoků navržená v roce 1908 F. Dolezalkem vychází z formálního předpokladu, že interakce mezi nominálními složkami roztoku, tj. složkami, ze kterých lze daný roztok připravit a jejichž termodynamické vlastnosti chceme vyjádřit (dále označované jako makrosložky), jsou převážně chemické podstaty a vedou ke tvorbě různých složitějších útvarů nazývaných molekuly, asociáty, komplexy nebo sloučeniny (dále označované jako mikrosložky). Poznamenejme, že koncept mikrosložek je hypotetický, tzn. že v rámci modelu předpokládané mikrosložky nemusí v tavenině skutečně existovat. Jako příklad uvažujme binární systém makrosložek A a B, mezi kterými může docházet k různým chemickým reakcím za vzniku reálných či hypotetických mikrosložek A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , AB , A_2B , AB_2 , aj.¹⁸ Tuto rovnovážnou směs mikrosložek pak chápeme jako “prostý” N -složkový substituční roztok, který lze popsat jako ideální nebo reálný. V případě neideálního chování lze pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie roztoku mikrosložek užít postupu popsaného v kapitole 4.7. I když přijmeme předpoklad ideálního chování směsi mikrosložek, může binární systém makrosložek A a B vykazovat značné odchylky od ideality. Typické jsou zejména velké záporné odchylky od ideálního chování ve smyslu Raoultova zákona ($\gamma_i \ll 1$) a podstatné (řádové) změny hodnot γ_i na velmi úzkém intervalu složení (viz obr. 4-26).

Matematické zpracování tohoto termodynamického modelu si dále ukážeme na velmi jednoduchém příkladu binárního roztoku makrosložek A a B, jejichž reakcí vzniká pouze jeden komplex o stechiometrii AB. Rovnovážnou směs mikrosložek A_1 , B_1 a AB budeme pokládat za ideální ternární substituční roztok ($\gamma_j = 1$). Roztok nechť vznikne smísením n_A molů makrosložky A a n_B molů makrosložky B, $n = n_A + n_B$. Složení tohoto roztoku vyjádříme molárními zlomky makrosložek $x_A = n_A/n$ a $x_B = n_B/n$. Složení taveniny na úrovni mikrosložek vyjádříme molárními zlomky $y_j = n_j/n'$, $n' = n_{A1} + n_{B1} + n_{AB}$. Uvědomme si, že zatímco makroskopické hodnoty n a x_i jsou experimentálně dostupné, tak u mikroskopických hodnot n' a y_j tomu tak není. Proto je musíme vyjádřit pomocí makroskopických hodnot. Pro složky A a B platí bilanční vztahy ve tvaru

$$n_A = n_{A_1} + n_{AB} \quad (4.8-1)$$

$$n_B = n_{B_1} + n_{AB} \quad (4.8-2)$$

Zřejmě platí

$$n = n_{A_1} + n_{B_1} + 2n_{AB} = n' + n_{AB} = (1 + y_{AB})n' \quad (4.8-3)$$

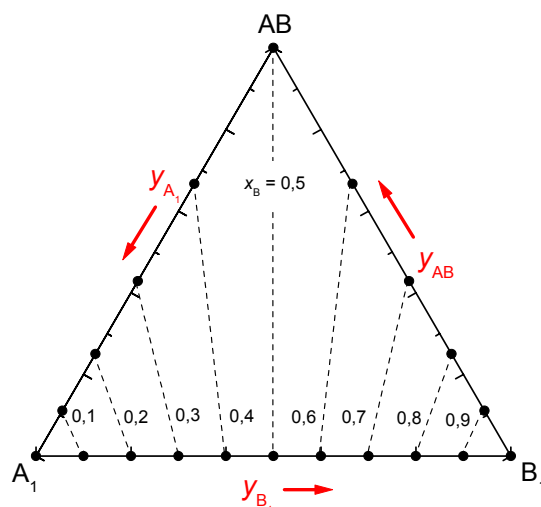
Molární zlomky mikrosložek y_{A1} a y_{B1} nyní můžeme vyjádřit pomocí molárních zlomků makrosložek x_A a x_B a molárního zlomku komplexu y_{AB}

$$y_{A_1} = \frac{n_{A1}}{n'} = \frac{n_A - n_{AB}}{n'} = x_A(1 + y_{AB}) - y_{AB} = x_A - x_B y_{AB} \quad (4.8-4)$$

$$y_{B_1} = \frac{n_{B1}}{n'} = \frac{n_B - n_{AB}}{n'} = x_B(1 + y_{AB}) - y_{AB} = x_B - x_A y_{AB} \quad (4.8-5)$$

¹⁸ Později bude ukázáno, že chemický potenciál i aktivita makrosložek A a B jsou rovny těmto veličinám pro mikrosložky A_1 a B_1 .

Pro zvolené složení roztoku (pevnou hodnotu x_B) lze nyní určit trojice hodnot y_{A_1} , y_{B_1} a y_{AB} , které splňují bilanční podmínky (4.8-4) a (4.8-5). Těchto trojic existuje nekonečně mnoho a jsou ve formě čárkovaných úseček vyznačeny na obr. 4-24.



Obrázek 4-24

Složení ternární taveniny A_1 - B_1 - AB pro zvolené hodnoty x_B splňující bilanční vztahy (4.8-4) a (4.8-5) - dané hodnotě x_B odpovídají body čárkovaných úseček

Celkovou Gibbsovu energii taveniny vyjádříme pomocí chemických potenciálů a látkových množství jejích složek, přičemž platí, že výsledná hodnota nezáleží na tom, zda budeme uvažovat makrosložky či mikrosložky

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_{A_1} \mu_{A_1} + n_{B_1} \mu_{B_1} + n_{AB} \mu_{AB} \quad (4.8-6)$$

Dosazením bilančních vztahů (4.8-1) a (4.8-2) a jednoduchou úpravou získáme rovnici

$$n_A (\mu_A - \mu_{A_1}) + n_B (\mu_B - \mu_{B_1}) = n_{AB} (\mu_{AB} - \mu_{A_1} - \mu_{B_1}) \quad (4.8-7)$$

člen v závorce na pravé straně rovnice (4.8-7) představuje reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G$ reakce tvorby komplexu AB , a protože je komplex AB s mikrosložkami A_1 a B_1 v termodynamické rovnováze, je $\Delta_r G = 0$. Z rovnice (4.8-7) tak plyne rovnost chemických potenciálů makrosložek A a B a mikrosložek A_1 a B_1

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad (4.8-8)$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \quad (4.8-9)$$

Jelikož je v obou případech (makro i mikrosložek) volen stejný standardní stav (čistá složka v kapalném stavu při dané teplotě a tlaku), rovnají se i standardní chemické potenciály a aktivity složek A a A_1 a B a B_1 , $a_A = a_{A_1}$ a $a_B = a_{B_1}$. Vyjádřením aktivit pomocí součinu molárního zlomku a aktivitního koeficientu tak můžeme získat vztahy pro aktivitní koeficienty makrosložek ve tvaru

$$\gamma_A = \gamma_{A_1} \frac{y_{A_1}}{x_A} = \gamma_{A_1} \left(1 - \frac{x_B}{x_A} y_{AB} \right) \quad (4.8-10)$$

$$\gamma_B = \gamma_{B_1} \frac{y_{B_1}}{x_B} = \gamma_{B_1} \left(1 - \frac{x_A}{x_B} y_{AB} \right) \quad (4.8-11)$$

Za výše uvedeného předpokladu ideálně asociujícího roztoku ($\gamma_{A_1} = 1$ a $\gamma_{B_1} = 1$) platí

$$\gamma_A = \frac{y_{A_1}}{x_A} = \left(1 - \frac{x_B}{x_A} y_{AB} \right) \quad (4.8-12)$$

$$\gamma_B = \frac{y_{B_1}}{x_B} = \left(1 - \frac{x_A}{x_B} y_{AB} \right) \quad (4.8-13)$$

Pro výpočet aktivitních koeficientů makrosložek tak stačí určit pouze molární zlomek komplexu AB. Povšimněme si, že čím je hodnota y_{AB} větší, tím jsou pro dané makroskopické složení roztoku aktivitní koeficienty γ_A a γ_B menší a roztok tak vykazuje větší negativní odchylky od ideálního chování ve smyslu Raoultova zákona.

Při výpočtu hodnoty y_{AB} vycházíme z rovnovážné podmínky pro reakci



kterou pro případ ideálního chování zapíšeme ve tvaru

$$K_{AB} = \frac{a_{AB}}{a_{A_1} a_{B_1}} = \frac{y_{AB}}{y_{A_1} y_{B_1}} \quad (4.8-15)$$

Dále provedeme tyto úpravy:

(1) Molární zlomky y_{A_1} a y_{B_1} vyjádříme pomocí vztahů (4.8-4) a (4.8-5)

$$K_{AB} = \frac{y_{AB}}{\left[x_A (1 + y_{AB}) - y_{AB} \right] \left[x_B (1 + y_{AB}) - y_{AB} \right]} \quad (4.8-16)$$

(2) Čitatele i jmenovatele vydělíme výrazem $(1 + y_{AB})^2$

$$K_{AB} = \frac{\frac{y_{AB}}{(1 + y_{AB})^2}}{\left[x_A - \frac{y_{AB}}{(1 + y_{AB})} \right] \left[x_B - \frac{y_{AB}}{(1 + y_{AB})} \right]} \quad (4.8-17)$$

(3) Výraz $y_{AB}/(1 + y_{AB})$ označíme jako novou proměnnou α , $\alpha \leq 0,5$. Pak s přihlédnutím k relaci $1/(1 + y_{AB}) = 1 - \alpha$, platí

$$K_{AB} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{(x_A - \alpha)(x_B - \alpha)} \quad (4.8-18)$$

(4) Úpravou získáme kvadratickou rovnici ve tvaru

$$\alpha^2 - \alpha + \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B = 0 \quad (4.8-19)$$

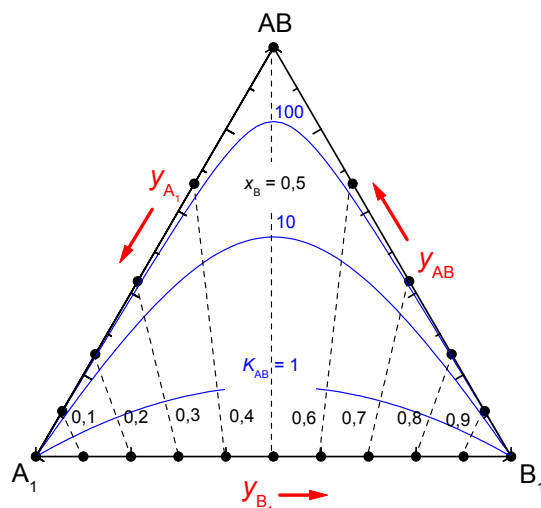
(5) Uvedená kvadratická rovnice má dva reálné kořeny z nichž pouze jeden splňuje bilanční podmínku $\alpha \leq 0,5$. Pro toto řešení platí

$$\alpha = 0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B} \quad (4.8-20)$$

(6) Zpětným dosazením získáme výraz pro molární zlomek mikrosložky AB, $y_{AB} = \alpha/(1 - \alpha)$

$$y_{AB} = \frac{0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}}{0,5 + \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}} \quad (4.8-21)$$

Na obr. 4-25 jsou vyznačena rovnovážná složení ternární taveniny A_1 - B_1 -AB pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} (1, 10 nebo 100). Body příslušných křivek odpovídají různým hodnotám molárního zlomku makrosložky B ($x_B \in \langle 0,1 \rangle$).



Obrázek 4-25

Složení ternární taveniny A_1 - B_1 -AB pro zvolené hodnoty x_B splňující bilanční vztahy (4.8-4) a (4.8-5) (čárkované úsečky) a rovnovážnou podmínku (4.8-15) pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} (křivky), průsečíky odpovídají rovnovážnému složení pro taveniny dané hodnoty K_{AB} a x_B

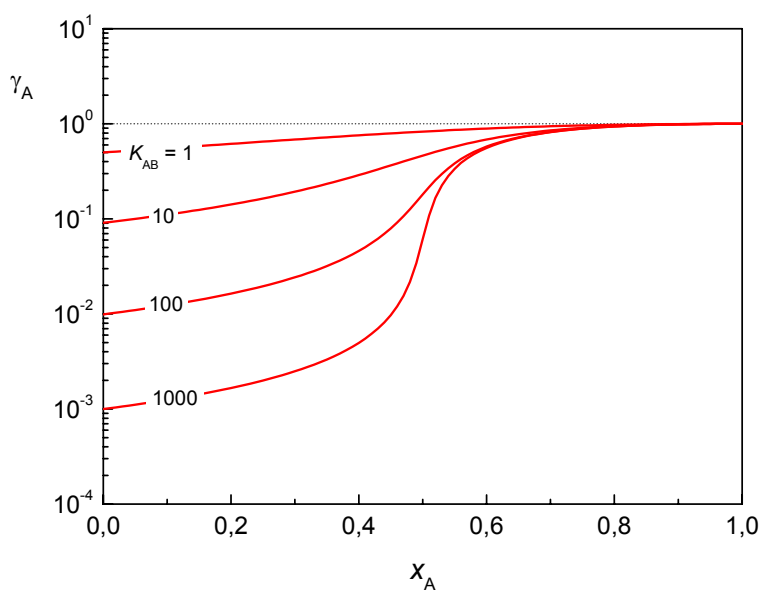
Rovnovážné složení konkrétní taveniny určíme jako průsečík rovnovážné křivky a čárkované úsečky představující podmínku látkové bilance pro danou hodnotu x_B . Tak např. pro $x_B = 0,5$ získáme hodnoty $y_{AB} = 0,17$ ($K_{AB} = 1$), $0,54$ ($K_{AB} = 10$), $0,82$ ($K_{AB} = 100$) a $0,94$ ($K_{AB} = 1000$). Molární zlomky mikrosložek A_1 a B_1 pak dopočteme pomocí vztahů (4.8-4) a (4.8-5).

Vztahy pro aktivitní koeficienty makrosložek A a B získáme spojením rovnic (4.8-12), (4.8-13) a (4.8-21)

$$\gamma_A = 1 - \frac{x_B}{x_A} \frac{0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}}{0,5 + \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}} \quad (4.8-22)$$

$$\gamma_B = 1 - \frac{x_A}{x_B} \frac{0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}}{0,5 + \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B}} \quad (4.8-23)$$

Závislost aktivitních koeficientů γ_A a γ_B na složení roztoku jsou znázorněny na obr. 4-26.



Obrázek 4-26

Závislost aktivitního koeficientu makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB}

Pro odvození výrazu pro limitní aktivitní koeficienty makrosložek γ_A^∞ a γ_B^∞ uijeme vztahy (4.8-12) a (4.8-13) a rovnovážnou podmínku (4.8-15) ($y_{AB} = K_{AB} y_{A1} y_{B1}$). V případě limitního aktivitního koeficientu složky A ($x_A \rightarrow 0$, $x_B \rightarrow 1$, $y_{B1} \rightarrow 1$) platí

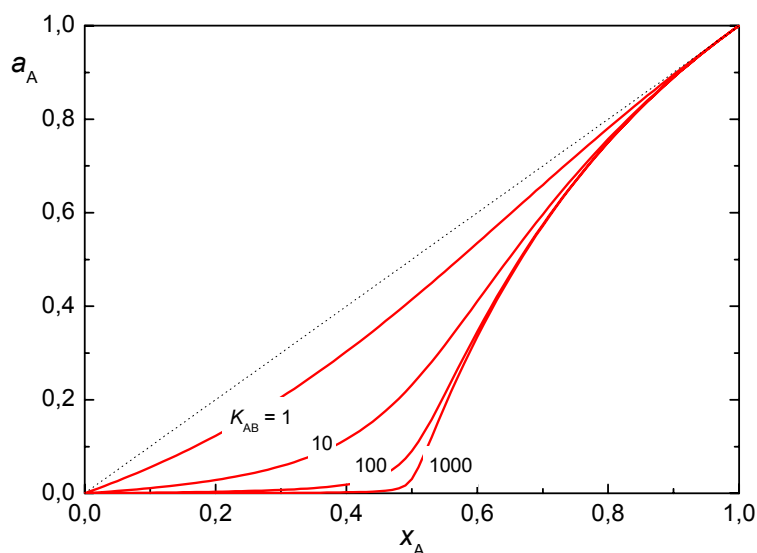
$$\gamma_A^\infty = \lim_{x_A \rightarrow 0} \left(\frac{y_{A_1}}{x_A} \right) = \left(1 - \frac{y_{AB}}{x_A} \right) = \left(1 - \frac{y_{A_1} K_{AB}}{x_A} \right) \quad (4.8-24)$$

a odtud jednoduchou úpravou

$$\gamma_A^\infty = \frac{1}{1 + K_{AB}} \quad (4.8-24)$$

Stejný výraz lze odvodit i pro limitní aktivitní koeficient makrosložky B. Lze odvodit, že v případě tvorby komplexu o stechiometrii A_mB_n ($m, n \neq 1$) jsou γ_A^∞ a γ_B^∞ rovny jedné.

Na obr. 4-27 jsou znázorněny závislosti aktivity makrosložky A na složení binárního roztoku A-B pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB} . Je zřejmé, že s rostoucí hodnotou K_{AB} roztok vykazuje vyšší záporné odchylky od ideálního chování ve smyslu Raoultova zákona.

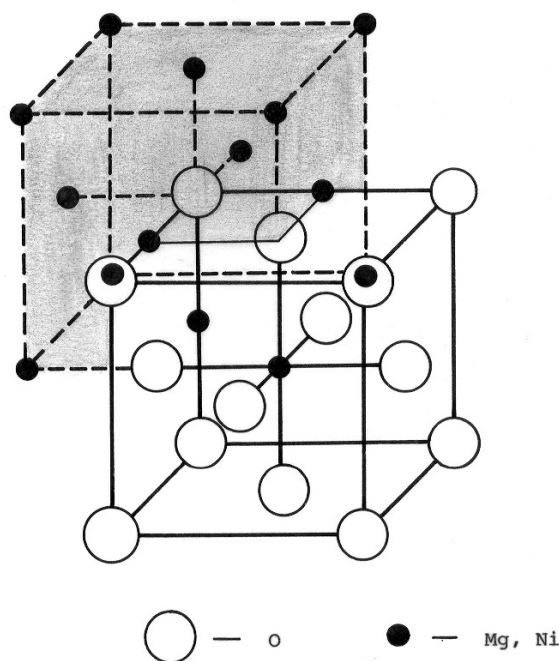


Obrázek 4-27

Závislost aktivity makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty K_{AB}

4.9. Podmřížkový model pevných roztoků a tavenin

Až dosud jsme se zabývali termodynamickým popisem substitučních roztoků, ve kterých se základní částice (atomy, ionty, molekuly) jednotlivých složek roztoku mohou vzájemně mísit bez jakýchkoliv omezení. V této části se budeme věnovat systémům poněkud komplikovanějším, jakými jsou např. směsné oxidy (NiO-MgO , $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$), směsné halogenidy (NaCl-NaBr , KI-NaI), pevné roztoky sloučenin typu $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaAs-InAs , GaAs-GaP), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ (HgTe-CdTe , ZnS-ZnSe) a mnoho dalších přírodních i syntetických materiálů. Při vzniku pevných roztoků tohoto typu může docházet k substituci pouze mezi částicemi, které obsazují v krystalové mřížce ekvivalentní polohy. Tak např. oxidy MgO a NiO jsou v pevném stavu při vyšších teplotách úplně mísitelné. Oba oxidy krystalují v halitové struktuře (NaCl), kde kovové prvky obsazují pozice kationtů Na^+ a kyslík pozice aniontů Cl^- . Mřížku NaCl si můžeme myšleně rozdělit na dvě vzájemně se prostupující kubické plošně centrované podmřížky, z nichž jedna je obsazena anionty O^{2-} a druhá vzájemně se zastupujícími kationty kovů Mg^{2+} a Ni^{2+} (viz obr. 4-28). Tuto "kovovou" podmřížku můžeme nyní chápat jako substituční roztok iontů Mg^{2+} a Ni^{2+} a jeho směšovací termodynamické funkce vyjádřit např. na základě modelu regulárního roztoku. Tento jednoduchý model bývá užíván pro popis pseudobinárních¹⁹ pevných roztoků tohoto typu velmi často, a i přesto, že obsahuje pouze jedinou nastavitelnou konstantu (interakční parametr Ω), poskytuje poměrně dobrou shodu vypočtených a experimentálně získaných výsledků. Hodnoty interakčních



Obrázek 4-28
Struktura pevného roztoku $(\text{Mg,Ni})\text{O}$

¹⁹ Označení „binární“ budeme v tomto textu užívat pro systémy, jejichž složkami jsou chemické prvky, „pseudobinární“ pro systémy, jejichž složkami jsou sloučeniny, přičemž počet chemických prvků, které daný systém tvoří je větší než dva.

parametrů Ω získané na základě analýzy fázových diagramů jsou pro vybrané pseudobinární pevné roztoky uvedeny v tab. 4-V. V této tabulce jsou rovněž uvedeny příslušné kritické teploty vypočtené ze vztahu (4.5-28). Připomeňme že v oblasti nad kritickou teplotou jsou složky roztoku mísitelné ve všech poměrech, pod kritickou teplotou je jejich vzájemná mísitelnost omezena. Je-li vypočtená kritická teplota podstatně nižší než teplota tání níže tající složky, vzniká při tuhnutí taveniny v celém oboru koncentrací homogenní pevný roztok, jehož složky jsou při teplotě tuhnutí taveniny neomezeně mísitelné. Je-li tato teplota podstatně vyšší než teplota tání níže tající složky, jsou tyto složky v pevném stavu při teplotě tuhnutí jen omezeně mísitelné a po ztuhnutí celého systému může docházet v určitém oboru koncentrací k rozpadu na dvě pevné fáze různého složení.

Tabulka 4-V

Hodnoty interakčního parametru Ω a kritické teploty pro vybrané pseudobinární pevné roztoky

Systém	Ω (J mol ⁻¹)	T_k (K)	Systém	Ω (J mol ⁻¹)	T_k (K)
LiCl-LiBr	5000	301	GaP-InP	14640	881
KCl-KBr	8000	481	GaAs-InAs	12550	755
CsBr-CsI	6500	391	GaSb-InSb	7900	475
KI-RbI	1700	102	GaAs-GaP	1670	101
CoO-FeO	3200	192	InAs-InP	1670	101
CoO-MgO	4800	289	PbSe-PbTe	6300	379
FeO-MnO	5200	313	PbTe-SnTe	800	48
MnO-NiO	12300	740	CdTe-HgTe	5900	355
CaO-MgO	60600	3644	HgSe-HgTe	2900	174
CaO-NiO	46100	2772	TaC-TiC	9800	589
CaO-SrO	23800	1431	TaC-WC	15900	956

Základní koncept podmřížkového modelu byl navržen již v r. 1930 Schottkym a Wagnerem a později rozpracován Hillertem a Staffanssonem (1970). V současné době je tento model označován jako *Compound Energy Model* (Hillert et al., 1986), přičemž název zdůrazňuje, že makroskopickými složkami roztoku jsou reálné či hypotetické sloučeniny, vytvořené kombinací atomů resp. iontů na jednotlivých podmřížkách. Dále si na několika jednoduchých příkladech ukážeme postup odvození předpisů pro celkovou Gibbsovu energii roztoku a chemické potenciály jednotlivých složek.

Jako první příklad uvažujme pevný roztok izostrukturálních sloučenin AC a BC (např. výše zmíněný systém MgO-NiO). Atomy (ionty) A a B obsazují ve struktuře ekvivalentní pozice a při vzniku roztoku se mohou vzájemně substituovat na jedné podmřížce. Druhá podmřížka je plně obsazena atomy (ionty) C. Tuto skutečnost zohledníme při zápisu stechiometrie vzniklého roztoku závorkami: (A,B)C resp. (A_{1-y}B_y)C. Roztok nechť vznikne smísením n_{AC} molů složky AC a n_{BC} molů složky BC, $n = n_{AC} + n_{BC}$. Složení roztoku vyjádříme molárními zlomky $x_{AC} = n_{AC}/n$ a $x_{BC} = n_{BC}/n$. Dále zavádíme tzv. podmřížkové molární zlomky vyjadřující podíly jednotlivých atomů (iontů) v rámci podmřížek, na kterých dochází k substituci. V tomto případě definujeme podmřížkové molární zlomky $y_A = n_A/n'$ a $y_B = n_B/n'$, $n' = n_A + n_B$. S ohledem na látkovou bilanci zřejmě platí: $n_A = n_{AC}$, $n_B = n_{BC}$, $n' = n$, $y_A = x_{AC}$ a $y_B = x_{BC}$.

Nyní vyjádříme Gibbsovu energii n molů roztoku (A,B)C. Ta se skládá ze tří příspěvků, které zapíšeme nejprve v obecném tvaru

$$G = G^{\text{ref}} + \Delta G^{\text{M,id}} + \Delta G^{\text{E}} \quad (4.9-1)$$

Příspěvek G^{ref} představuje Gibbsovu energii referenčního stavu, kterým je mechanická směs látek AC a BC ve standardním stavu čistá látka při teplotě a tlaku systému. Druhý a třetí příspěvek zohledňují míšení atomů (iontů) A a B na příslušné podmřížce – první z nich platí pro případ ideálního míšení (viz rovnice (4.3-16)), druhý pak vyjadřuje odchylky od ideálního chování a lze pro něj použít např. model regulárního roztoku (4.5-3). Po dosazení (pozor - jedná se o extenzivní veličiny) získáme vztah²⁰

$$G = n_{\text{AC}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{AC}) + n_{\text{BC}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{BC}) + n' RT [y_{\text{A}} \ln y_{\text{A}} + y_{\text{B}} \ln y_{\text{B}}] + n' \Omega_{\text{A-B}}^{\text{C}} y_{\text{A}} y_{\text{B}} \quad (4.9-2)$$

Předpis pro molární Gibbsovu energii roztoku získáme jako podíl G/n ($n = n'$). S ohledem na výše uvedené vztahy (rovnosti) mezi molárními zlomky složek x_{ij} a podmřížkovými molárními zlomky y_i lze výsledný vztah zapsat ve tvaru

$$G_{\text{m}} = x_{\text{AC}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{AC}) + x_{\text{BC}} G_{\text{m}}^{\circ}(\text{BC}) + RT [x_{\text{AC}} \ln x_{\text{AC}} + x_{\text{BC}} \ln x_{\text{BC}}] + \Omega_{\text{A-B}}^{\text{C}} x_{\text{AC}} x_{\text{BC}} \quad (4.9-3)$$

Vztah (4.9-3) je formálně totožný s rovnicí (4.5-8), která platí pro binární substituční roztok, přičemž slovem formálně zde chceme zdůraznit, že se ve skutečnosti nejedná o míšení a vzájemnou substituci jednotlivých molekul AC a BC. Vztah pro chemické potenciály složek AC a BC odvodíme standardním postupem na základě obecné definice parciálních molárních veličin (viz rovnice (1.3-2)) nebo pomocí vztahů (1.3-15) a (1.3-16). Platí

$$\mu_{\text{AC}} = G_{\text{m}}^{\circ}(\text{AC}) + RT \ln x_{\text{AC}} + \Omega_{\text{A-B}}^{\text{C}} (1 - x_{\text{AC}})^2 \quad (4.9-4)$$

$$\mu_{\text{BC}} = G_{\text{m}}^{\circ}(\text{BC}) + RT \ln x_{\text{BC}} + \Omega_{\text{A-B}}^{\text{C}} (1 - x_{\text{BC}})^2 \quad (4.9-5)$$

Poznamenejme, že tato formální shoda s termodynamickým popisem pro substituční roztok nastává pouze v případě, že k míšení dochází pouze na jedné podmřížce a celkové látkové množství atomů (iontů) na této podmřížce je rovno celkovému látkovému množství roztoku ($n' = n$).

Jako další příklad uvažujme pevný roztok izostrukturních sloučenin A_aC_c a B_aC_c (např. systémy $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ aj.). Stejně jako v předchozím případě atomy (ionty) A a B obsazují ve struktuře ekvivalentní pozice a při vzniku roztoku se mohou vzájemně substituovat na jedné podmřížce. Druhá podmřížka je plně obsazena atomy (ionty) C. Tuto skutečnost zohledníme při zápisu stechiometrie vzniklého roztoku závorkami: $(\text{A,B})_a\text{C}_c$ resp. $(\text{A}_{1-y}\text{B}_y)_a\text{C}_c$. Roztok nechť vznikne smísením n_{AC} molů složky A_aC_c a n_{BC} molů složky B_aC_c , $n = n_{\text{AC}} + n_{\text{BC}}$. Složení roztoku vyjádříme molárními zlomky $x_{\text{AC}} = n_{\text{AC}}/n$ a $x_{\text{BC}} = n_{\text{BC}}/n$. Dále definujme podmřížkové molární zlomky $y_{\text{A}} = n_{\text{A}}/n'$ a $y_{\text{B}} = n_{\text{B}}/n'$, $n' = n_{\text{A}} + n_{\text{B}}$. S ohledem na stechiometrii složek roztoku mají podmínky látkové bilance nyní tvar: $n_{\text{A}} = a n_{\text{AC}}$, $n_{\text{B}} = a n_{\text{BC}}$, $n' = a n$. Rovnost molárních zlomků složek a podmřížkových molárních zlomků však zůstává zachována: $y_{\text{A}} = x_{\text{AC}}$ a $y_{\text{B}} = x_{\text{BC}}$. Výše uvedeným postupem získáme nyní pro molární Gibbsovu energii roztoku (vztaženo na látkové množství $n = n_{\text{AC}} + n_{\text{BC}} = 1$ mol) vztah

²⁰ Indexy u symbolu interakčního parametru $\Omega_{\text{A-B}}^{\text{C}}$ vyznačují, že se jedná o interakce mezi atomy (ionty) A a B na jedné podmřížce, přičemž druhá podmřížka je obsazena atomy (ionty) C. Někdy se užívá ekvivalentního indexování $\Omega_{\text{AC-BC}}$.

$$G_m = x_{AC} G_m^o(A_a C_c) + x_{BC} G_m^o(B_a C_c) + a RT [x_{AC} \ln x_{AC} + x_{BC} \ln x_{BC}] + a \Omega_{A-B}^C x_{AC} x_{BC} \quad (4.9-6)$$

který se od rovnice (4.9-3) liší jen násobkem a u druhého a třetího členu na pravé straně. Pro chemické potenciály lze odvodit následující relace:

$$\mu_{A_a C_c} = G_m^o(A_a C_c) + a RT \ln x_{AC} + a \Omega_{A-B}^C (1 - x_{AC})^2 \quad (4.9-7)$$

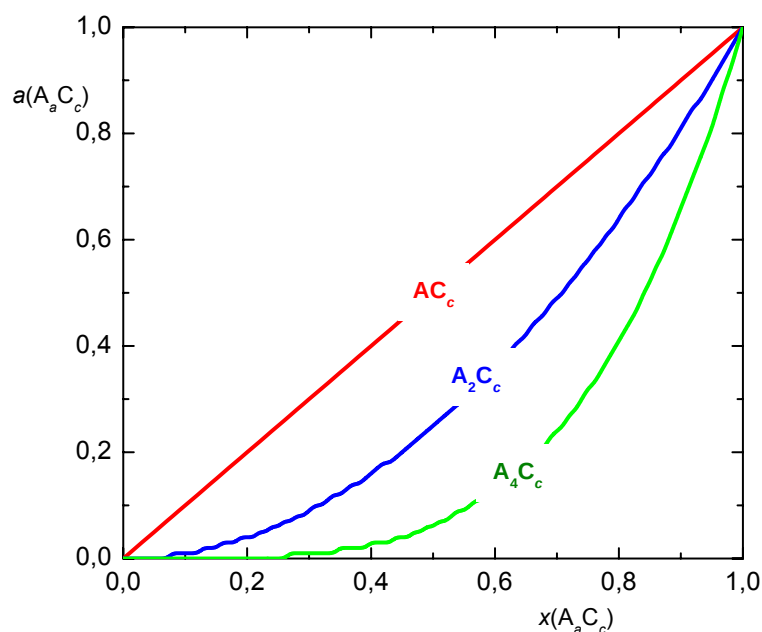
$$\mu_{B_a C_c} = G_m^o(B_a C_c) + a RT \ln x_{BC} + a \Omega_{A-B}^C (1 - x_{BC})^2 \quad (4.9-8)$$

které se rovněž liší jen o násobek a . Tento výsledek ukazuje, že v rámci podmřížkového modelu i v případě ideálního míšení na podmřížce obsazované atomy (ionty) A a B ($\Omega_{A-B}^C = 0$), roztok vykazuje záporné odchylky od ideálního chování, neboť pro aktivity složek roztoku a_{AC} a a_{BC} platí

$$a_{AC} = x_{AC}^a \quad (4.9-10)$$

$$a_{BC} = x_{BC}^a \quad (4.9-11)$$

Na obr. 4-29 jsou znázorněny závislosti aktivity složky $A_a C_c$ pro různé hodnoty konstitučního koeficientu a .



Obrázek 4-29

Závislosti aktivity složky $A_a C_c$ na složení pevného roztoku $(A,B)_a C_c$ pro různé hodnoty konstitučního koeficientu a vypočtené na základě podmřížkového modelu podle rovnice (4.9-10)

V případě, kdy dochází k míšení na více podmřížkách, je termodynamický popis vzniklého roztoku již značně komplikovaný. Jako příklad uvažujme pevný roztok izostrukturálních sloučenin AC, BC, AD a BD (tzv. reciproké systémy, např. LiF-LiCl-NaF-

NaCl nebo GaP-GaAs-InP-InAs). Atomy (ionty) A a B se mohou vzájemně substituovat na jedné podmřížce (podmřížka A-B), C a D na druhé (podmřížka C-D). Tuto skutečnost zohledníme při zápisu stechiometrie vzniklého roztoku závorkami: (A,B)(C,D) resp. (A_{1-y}B_y)(C_{1-z}D_z). Roztok nechť vznikne smísením n_{AC} molů složky AC, n_{BC} molů složky BC, n_{AD} molů složky AD a n_{BD} molů složky BD, $n = n_{AC} + n_{BC} + n_{AD} + n_{BD}$. Složení roztoku vyjádříme molárními zlomky $x_{AC} = n_{AC}/n$, $x_{BC} = n_{BC}/n$, $x_{AD} = n_{AD}/n$ a $x_{BD} = n_{BD}/n$. V tomto případě je třeba definovat dva podmřížkové molární zlomky y_i a z_j , které vyjadřující podíly jednotlivých atomů (iontů) v rámci jedné (A-B) a druhé (C-D) podmřížky: $y_A = n_A/n'$, $y_B = n_B/n'$, $n' = n_A + n_B$ a $z_C = n_C/n''$, $z_D = n_D/n''$, $n'' = n_C + n_D$. Tyto základní definiční vztahy spolu s bilančními rovnicemi pro jednotlivé prvky A, B, C a D jsou přehledně shrnuty v tab. 4-VI.

Tabulka 4-VI

Pevný roztok (A_{1-y}B_y)(C_{1-z}D_z) – základní bilanční vztahy

Složky	Látková množství (mol)	Molární zlomky (I)
Roztok		
AC	n_{AC}	$x_{AC} = n_{AC}/n$
BC	n_{BC}	$x_{BC} = n_{BC}/n$
AD	n_{AD}	$x_{AD} = n_{AD}/n$
BD	n_{BD}	$x_{BD} = n_{BD}/n$
celkem	$n = n_{AC} + n_{BC} + n_{AD} + n_{BD}$	1
Podmřížka A-B		
A	$n_A = n_{AC} + n_{AD}$	$y_A = n_A/n' = x_{AC} + x_{AD}$
B	$n_B = n_{BC} + n_{BD}$	$y_B = n_B/n' = x_{BC} + x_{BD}$
celkem	$n' = n_A + n_B = n$	1
Podmřížka C-D		
C	$n_C = n_{AC} + n_{BC}$	$z_C = n_C/n'' = x_{AC} + x_{BC}$
D	$n_D = n_{AD} + n_{BD}$	$z_D = n_D/n'' = x_{AD} + x_{BD}$
celkem	$n'' = n_C + n_D = n$	1

Jelikož v tomto případě relace mezi podmřížkovými molárními zlomky y_i a z_j a molárními zlomky složek x_{ij} nejsou jednoznačné (existuje nekonečně mnoho hodnot x_{ij} , které odpovídají stejným hodnotám y_i a z_j), zavádíme pro hodnoty x_{ij} vaznou podmínku ve tvaru $x_{AC}/x_{AD} = x_{BC}/x_{BD}$ (jinými slovy: pro dosažení požadovaných hodnot y_i a z_j nevolíme libovolnou možnou kombinaci látkových množství n_{ij} , ale takovou kombinaci, která splňuje uvedenou vaznou podmínku). S přihlédnutím k bilančním vztahům uvedeným v tab. 4-VI a této podmínce můžeme vyjádřit relace mezi x_{ij} , y_i a z_j ve tvaru

$$x_{AC} = y_A z_C, \quad x_{BC} = y_B z_C, \quad x_{AD} = y_A z_D, \quad x_{BD} = y_B z_D \quad (4.9-12)$$

Jednotlivé příspěvky k celkové (extenzivní) Gibbsově energii roztoku tak mají nyní tvar

$$G^{\text{ref}} = n_{AC} G_m^{\circ}(\text{AC}) + n_{BC} G_m^{\circ}(\text{BC}) + n_{AD} G_m^{\circ}(\text{AD}) + n_{BD} G_m^{\circ}(\text{BD}) \quad (4.9-13)$$

$$\Delta G^{\text{M,id}} = n' RT [y_A \ln y_A + y_B \ln y_B] + n'' RT [z_C \ln z_C + z_D \ln z_D] \quad (4.9-14)$$

$$\Delta G^E = n' \left[z_C \Omega_{A-B}^C y_A y_B + z_D \Omega_{A-B}^D y_A y_B \right] + n'' \left[y_A \Omega_{C-D}^A z_C z_D + y_B \Omega_{C-D}^B z_C z_D \right] \quad (4.9-15)$$

První člen na pravé straně rovnice pro $\Delta G^{M, id}$ představuje příspěvek ideálního míšení atomů (iontů) A a B na jedné podmřížce, druhý člen atomů (iontů) C a D na druhé podmřížce. Tyto příspěvky jsou nezávislé. V předpise pro dodatkovou Gibbsovu energii se objeví celkem čtyři členy. Experimentální výsledky ukazují, že vzájemné interakce atomů (iontů) na jedné podmřížce jsou ovlivněny vlastnostmi nejbližších sousedů z podmřížky druhé, tedy $\Omega_{A-B}^C \neq \Omega_{A-B}^D$ a $\Omega_{C-D}^A \neq \Omega_{C-D}^B$ (viz hodnoty Ω v tab. 4-V pro pseudobinární systémy (Ga,In)P, (Ga,In)As a (Ga,In)Sb).

Předpis pro molární Gibbsovu energii roztoku (vztaženo na látkové množství $n = \sum n_{ij} = 1$ mol) dále upravíme tak, aby obsahoval pouze podmřížkové molární zlomky y_i a z_j . Platí

$$\begin{aligned} G_m = & y_A z_C G_m^o(AC) + y_B z_C G_m^o(BC) + y_A z_D G_m^o(AD) + y_B z_D G_m^o(BD) + \\ & + RT [y_A \ln y_A + y_B \ln y_B] + RT [z_C \ln z_C + z_D \ln z_D] + \\ & + z_C \Omega_{A-B}^C y_A y_B + z_D \Omega_{A-B}^D y_A y_B + y_A \Omega_{C-D}^A z_C z_D + y_B \Omega_{C-D}^B z_C z_D \end{aligned} \quad (4.9-16)$$

Standardním postupem můžeme dále odvodit obecné vztahy pro chemické potenciály jednotlivých složek roztoku ve tvaru ($y = y_B$, $1 - y = y_A$, $z = z_D$ a $1 - z = z_C$)

$$\mu_{AC} = G_m - y \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) - z \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) \quad (4.9-17)$$

$$\mu_{BC} = G_m + (1 - y) \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) - z \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) = \mu_{AC} + \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) \quad (4.9-18)$$

$$\mu_{AD} = G_m - y \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) + (1 - z) \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) = \mu_{AC} + \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) \quad (4.9-19)$$

$$\mu_{BD} = G_m + (1 - y) \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) + (1 - z) \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) = \mu_{AC} + \left(\frac{\partial G_m}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial G_m}{\partial z} \right) \quad (4.9-20)$$

Provedením příslušných derivací a další úpravou získáme rovnice

$$\mu_{AC} = G_m^o(AC) - yz \Delta_r G^o + RT \ln(1 - y) + RT \ln(1 - z) + RT \ln \gamma_{AC} \quad (4.9-21)$$

$$\mu_{BC} = G_m^o(BC) + (1 - y) z \Delta_r G^o + RT \ln(1 - y) + RT \ln z + RT \ln \gamma_{BC} \quad (4.9-22)$$

$$\mu_{AD} = G_m^o(AD) + y(1 - z) \Delta_r G^o + RT \ln y + RT \ln(1 - z) + RT \ln \gamma_{AD} \quad (4.9-23)$$

$$\mu_{BD} = G_m^o(BD) - (1 - y)(1 - z) \Delta_r G^o + RT \ln y + RT \ln z + RT \ln \gamma_{BD} \quad (4.9-24)$$

Kvůli větší přehlednosti rovnic (4.9-21) – (4.9-24) zde nejsou vztahy pro aktivitní koeficienty

explicitně vyjádřeny. Čtenář je může najít např. v práci Hillerta a Staffanсона²¹. Symbolem $\Delta_r G^\circ$ je označena standardní reakční Gibbsova energie výměnné reakce



a platí

$$\Delta_r G^\circ = G_m^\circ(AC) + G_m^\circ(BD) - G_m^\circ(AD) - G_m^\circ(BC) \quad (4.9-26)$$

V rámci podmřížkového modelu je $\Delta_r G^\circ$ velmi důležitý parametr, neboť lze ukázat, že i v případě ideálního míšení na obou podmřížkách může být pro určitá složení roztok nestabilní a může docházet k jeho rozpadu na dvě fáze různého složení. Termodynamicky stabilní pro všechna složení je roztok pouze v případě, kdy platí

$$\left| \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right| \leq 4 \quad (4.9-26)$$

Roztok je tedy stabilní, pokud rovnovážná konstanta reakce (4.9-25) není ani příliš malá ani příliš velká, a tedy žádná z dvojic látek $AD + BC$ nebo $AC + BD$ není termodynamicky preferována.

Výše popsaný podmřížkový model lze užít i pro popis termodynamických vlastností intersticiálních pevných roztoků a iontových tavenin. Intersticiální roztok si můžeme představit jako soubor dvou vzájemně se prostupujících podmřížek, z nichž jedna je obsazena atomy základního prvku, popř. více vzájemně se zastupujících prvků a druhá je obsazena prvky intersticiálně rozpuštěnými, přičemž tato "intersticiální" podmřížka může obsahovat vakance. Ty pak formálně považujeme jako jednu ze složek substitučního roztoku na "intersticiální" podmřížce. Tímto způsobem byla popsána řada nestechiometrických karbidů a nitridů přechodových kovů, např. TiC_{1-x} , ZrC_{1-x} , HfC_{1-x} , $(Co,W)C_{1-x}$, $(Ni,Fe)C_{1-x}$, TiN_{1-x} , $(Ti,Mo)(C,N)_{1-x}$ aj.

V případě iontových tavenin mřížkový model předpokládá substituci pouze mezi ionty stejného typu (kationty resp. anionty) a zohledňuje velikost náboje jednotlivých iontů. Tímto způsobem byla popsána např. kapalná fáze v ternárních systémech Fe-Mn-S nebo Ca-Mg-O. Pokud složky vykazují různou tendenci k ionizaci, lze na některé z podmřížek uvažovat atomy nebo jiné elektroneutrální částice. Tento přístup je často vyžíván při popisu oxidických tavenin (strusek) tvořených kyselými i zásaditými oxidy. Tak např. pro komplexní oxidickou taveninu v systému Ca-Fe-Si-O byl užit podmřížkový model, v rámci kterého byla na jedné podmřížce předpokládáno míšení kationtů Ca^{2+} , Fe^{2+} a Si^{4+} a na druhé aniontů O^{2-} a SiO_4^{2-} a elektroneutrálních částic $FeO_{1,5}$ a SiO_2 . Pro dosažení elektroneutrarity byly na druhé podmřížce uvažovány též vakance formálně nesoucí záporný náboj²².

²¹ Hillert M., Staffansson L.-I.: *The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts*, Acta Chem. Scand. 24, 3618-3626 (1971).

²² Seleyby M.: *An assessment of the Ca-Fe-O-Si system*, Metall. Mater. Trans. B 28B, 577-596 (1997).

4.10. Velmi zředěné roztoky

Až dosud jsme se zabývali termodynamickým popisem koncentrovaných roztoků, tj. takových roztoků, kde koncentrace všech složek jsou srovnatelné. V praxi se však často setkáváme též s roztoky, kde koncentrace některých složek jsou podstatně nižší, než koncentrace složky dominantní. Jedná se např. o oceli s nízkým obsahem doprovodných prvků, polovodičové prvky a sloučeniny dotované elektricky aktivními příměsemi, plyny rozpouštěné v pevných látkách a taveninách nebo zředěné vodné roztoky elektrolytů. Při termodynamickém popisu těchto velmi zředěných roztoků je vhodné rozlišovat mezi rozpouštědlem (dominantní složkou roztoku) a rozpouštěnými látkami. Jako standardní stav pro rozpouštědlo obvykle volíme Raoultův standardní stav (horní index R). V případě velmi zředěného roztoku platí: $x_{\text{rozp}} \rightarrow 1$, $a_{\text{rozp}}^{\text{R}} = x_{\text{rozp}}$. Chemický potenciál rozpouštědla v roztoku je tak prakticky roven molární Gibbsově energii čistého rozpouštědla. Pro rozpouštěné látky, jejichž koncentrace jsou velmi nízké však není tato volba vhodná a v některých případech ani možná. Jedná se např. o plyny rozpouštěné v pevných látkách a taveninách nebo vodné roztoky anorganických solí, kde při dané teplotě rozpouštěná látka jako čistá nemůže existovat ve stejném skupenství jako příslušný roztok. Jako příklad uvažujme kyslík rozpouštěný při teplotě 1600 °C v roztaveném železe. Při volbě Raoultova standardního stavu bychom vyjadřovali vlastnosti rozpouštěného kyslíku (např. chemický potenciál) vzhledem k čistému kapalnému kyslíku při téže teplotě. Při atmosférickém tlaku vře kapalný O₂ při teplotě cca -183 °C a je zřejmé, že extrapolace vlastností z oblasti existence kapalného kyslíku na teplotu 1600 °C je problematická. Proto při popisu termodynamických vlastností rozpouštěných látek ve velmi zředěných roztocích nevolíme jako standardní stav čistou látku, ale nekonečně zředěný roztok této látky v daném rozpouštědle. Dříve než si budeme tento nový standardní stav exaktně definovat věnujme pozornost Henryho zákonu, který popisuje vlastnosti zředěných roztoků a ze kterého je tento standardní stav odvozen.

4.10.1. Henryho zákon

Podle zobecněného Henryho zákon²³ je ve velmi zředěném binárním roztoku složky B v rozpouštědle A Raoultova aktivita složky B lineární funkcí molárního zlomku x_B a platí

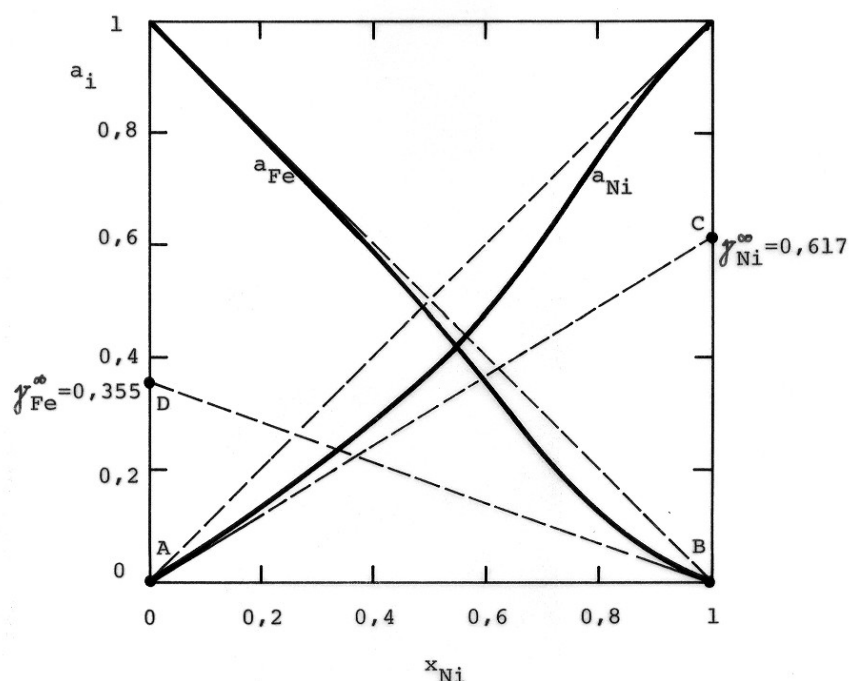
$$x_B \rightarrow 0: \quad a_B^{\text{R}} = \gamma_B^{\infty} x_B, \quad \gamma_B^{\infty} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{a_B^{\text{R}}}{x_B} \quad (4.10-1)$$

γ_B^{∞} je limitní aktivitní koeficient složky B v rozpouštědle A, který nezávisí na složení roztoku. Hodnoty limitních aktivitních koeficientů se pro různé systémy výrazně liší. Tak např. limitní aktivitní koeficient olova v tavenině Fe-Pb při teplotě 1873 K je 1400, zatímco limitní aktivitní koeficient křemíku v tavenině Fe-Si při téže teplotě je 0,0013. Na obr. 4-30 je znázorněna závislost Raoultovy aktivity niklu a železa v kapalně slitině Ni-Fe na složení této slitiny. Úsečka AC je tečnou ke křivce a_{Ni} vs. x_{Ni} v bodě $x_{\text{Ni}} \rightarrow 0$. Podle vztahu (4.10-1) je směrnice této tečny rovna hodnotě limitního aktivitního koeficientu Ni v mezně zředěném roztoku Ni-Fe a jelikož je délka úsečky AB rovna jedné, vytíná tato tečna na ose aktivit pro $x_{\text{Ni}} = 1$ úsek odpovídající hodnotě $\gamma_{\text{Ni}}^{\infty} = 0,617$. Zcela analogicky úsečka BD je tečnou ke

²³ Různé aspekty Henryho zákona jsou popsány v práci Rosenberg R.M., Peticolas W.L.: *Henry's law: A retrospective*, J. Chem. Education 81, 1647-1652 (2004).

křivce a_{Fe} vs. x_{Fe} v bodě $x_{\text{Fe}} \rightarrow 0$ a vytíná na ose aktivit pro $x_{\text{Fe}} = 1$ úsek odpovídající hodnotě $\gamma_{\text{Fe}}^{\infty} = 0,355$.

Vztah (4.10-1) je vztahem limitním a přesně platí pouze pro koncentraci rozpuštěné látky $x_{\text{B}} \rightarrow 0$. Při praktických výpočtech je však možné v rámci určité nepřesnosti aproximovat v oboru velmi nízkých koncentrací skutečný průběh závislosti a_{B} vs. x_{B} lineární závislostí $a_{\text{B}} = \gamma_{\text{B}}^{\infty} x_{\text{B}}$. Říkáme, že v tomto oboru koncentrací se daná složka roztoku chová ideálně ve smyslu Henryho zákona. Zatímco reálné roztoky se mohou chovat ideálně ve smyslu Raoultova zákona v celém oboru koncentrací (viz obr. 4-1, systém Ni-Co), ideální chování ve smyslu Henryho zákona je vždy omezeno pouze na oblast velmi zředěných roztoků. Dále si ukážeme, že v oboru koncentrací, ve kterém rozpuštěná látka splňuje Henryho zákon, musí se rozpouštědlo chovat podle Raoultova zákona.



Obrázek 4-30

Závislost Raoultovy aktivity niklu a železa v kapalné slitině Ni-Fe na složení při teplotě 1873 K

V dvousložkovém systému A-B při stálé teplotě a tlaku musí být splněna Gibbsova-Duhemova rovnice ve tvaru (srovnej vztah (4.3-2) a následující)

$$x_{\text{A}} d \ln a_{\text{A}} + x_{\text{B}} d \ln a_{\text{B}} = 0 \quad (4.10-2)$$

Splňuje-li rozpuštěná látka B v určitém oboru koncentrací Henryho zákon, platí pro její aktivitu

$$a_{\text{B}} = \gamma_{\text{B}}^{\infty} x_{\text{B}} \quad (4.10-3)$$

$$\ln a_{\text{B}} = \ln \gamma_{\text{B}}^{\infty} + \ln x_{\text{B}} \quad (4.10-4)$$

$$d \ln a_B = d \ln x_B \quad (4.10-5)$$

Dosazením posledního vztahu do rovnice (4.10-2) a jednoduchou matematickou úpravou ($d \ln x_B = dx_B/x_B$, $dx_B = -dx_A$) získáme vztah

$$d \ln a_A = d \ln x_A \quad (4.10-6)$$

$$a_A = k x_A \quad (4.10-7)$$

Vztah (4.10-7) platí v celém intervalu složení, kde se složka B chová ideálně ve smyslu Henryho zákona, tedy i pro $x_A \rightarrow 1$. S ohledem na Raoultovu volbu standardního stavu pro rozpouštědlo A ($a_A = x_A$ pro $x_A \rightarrow 1$) musí být konstanta k v rovnici (4.10-7) rovna jedné, a tedy

$$a_A = x_A \quad (4.10-8)$$

Henryho zákon byl formulován v r. 1806 W. Henrym na základě měření rozpustnosti plynů v kapalinách. Jeho empirická formulace odvozená z experimentálních výsledků je

$$p_i = H_i x_i \quad (4.10-9)$$

kde H_i je tzv. Henryho konstanta a p_i je parciální tlak plynné látky i nad roztokem, ve kterém je její koncentrace x_i . Dále si odvodíme relaci mezi Henryho konstantou z empirické formulace (4.10-9) a limitním aktivitním koeficientem z obecné formulace Henryho zákona (4.10-1).

Uvažujme rovnováhu mezi plynou fází, kde parciální tlak i -té látky je p_i , a velmi zředěným kapalným roztokem, ve kterém je koncentrace i -té látky x_i . Podle obecné podmínky fázové rovnováhy (1.5-14) se musí rovnat chemické potenciály látky i v obou fázích a zvolíme-li pro obě fáze Raoultův standardní stav platí

$$\mu_i^\circ(g) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} = \mu_i^\circ(l) + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln x_i \quad (4.10-10)$$

Tuto rovnici můžeme s ohledem na vztah (3.2-12) dále upravit

$$RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} = RT \ln \frac{p_i^\circ}{p^\circ} + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln x_i \quad (4.10-11)$$

a tedy

$$p_i = p_i^\circ \gamma_i^\infty x_i \quad (4.10-12)$$

Porovnáním tohoto vztahu a výše uvedeného empirického Henryho zákona (4.10-9) získáme relaci mezi Henryho konstantou a limitním aktivitním koeficientem ve tvaru

$$H_i = p_i^\circ \gamma_i^\infty \quad (4.10-13)$$

kde p_i° je tenze nasycených par látky i při dané teplotě.

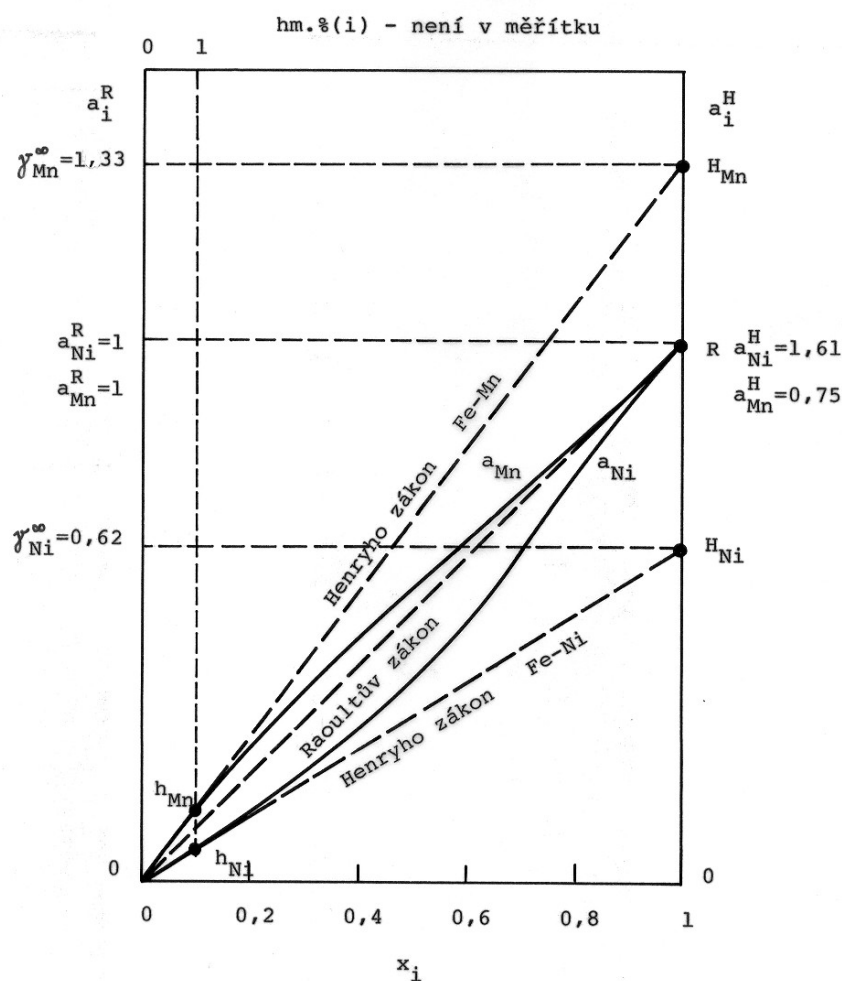
Obecnou formulaci Henryho zákona (4.10-1) užijeme dále k definování alternativního standardního stavu vhodného pro popis termodynamických vlastností zředěných roztoků.

4.10.2. Alternativní volba standardních stavů

Na obr. 4-31 je znázorněna závislost aktivity niklu a manganu v kapalných slitinách Fe-Ni a Fe-Mn na složení těchto slitin. Zvolíme-li pro nikl resp. mangan Raoultův standardní stav (na obr. 4-31 označený bodem R), platí

$$\lim_{x_{Ni} \rightarrow 1} \frac{a_{Ni}^R}{x_{Ni}} = 1 \quad (4.10-14a)$$

$$\lim_{x_{\text{Mn}} \rightarrow 1} \frac{a_{\text{Mn}}^{\text{R}}}{x_{\text{Mn}}} = 1 \quad (4.10-14\text{b})$$



Obrázek 4-31

Závislost aktivity niklu a manganu v kapalných slitinách Fe-Ni a Fe-Mn na složení těchto slitin při teplotě 1873 K

Jako Henryho standardní stav volíme hypotetický binární roztok dané látky v konkrétním rozpouštědle, ve kterém je koncentrace rozpuštěné látky jednotková a tento roztok se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona (4.10-1). Užijeme-li pro vyjádření složení roztoku molární zlomky, pak Henryho standardní stav získáme extrapolací přímky dané Henryho zákonem (platného pouze pro $x_i \rightarrow 0$) na koncentraci $x_i = 1$. Tento standardní stav budeme dále označovat symbolem $H(x)$. Na obr. 4-31 je Henryho standardní stav pro nikl ve slitině Fe-Ni označen bodem H_{Ni} a pro mangan ve slitině Fe-Mn bodem H_{Mn} . Je třeba zdůraznit, že při užití molárních zlomků pro vyjádření složení roztoku se jedná o fyzikálně nereálný stav na rozdíl od Raoultova standardního stavu, který v případě, že složky roztoku se jako čisté látky nacházejí při dané teplotě a tlaku ve stejném stavu (skupenství popř. strukturní modifikaci) jako jejich roztok představuje stav fyzikálně reálný. Zvolíme-li pro nikl resp. mangan výše definovaný Henryho standardní stav $H(x)$, pak s ohledem na to, že reálný roztok se chová ideálně ve smyslu Henryho zákon jen v oboru velmi nízkých koncentrací, platí

$$\lim_{x_{Ni} \rightarrow 0} \frac{a_{Ni}^{H(x)}}{x_{Ni}} = 1 \quad (4.10-15a)$$

$$\lim_{x_{Mn} \rightarrow 0} \frac{a_{Mn}^{H(x)}}{x_{Mn}} = 1 \quad (4.10-15b)$$

Odchyly reálného chování od Henryho zákona vyjadřuje Henryho aktivitní koeficient $\gamma_i^{H(x)}$, který je pro složku i definován vztahem

$$\gamma_i^{H(x)} = \frac{a_i^{H(x)}}{x_i}, \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{H(x)} = 1 \quad (4.10-16)$$

Mezi aktivitami, aktivitními koeficienty a standardními chemickými potenciály složky roztoku vyjádřenými na základě Raoultova (R) a Henryho ($H(x)$) standardního stavu existují jednoduché relace, které získáme z obecně platného vztahu (4.2-8)

$$\frac{a_i^R}{a_i^{H(x)}} = \exp \left[\frac{\mu_i^{H(x)} - \mu_i^R}{RT} \right] \quad (4.10-17)$$

Jelikož podle této rovnice nezávisí poměr aktivit vyjádřených vzhledem ke dvěma různým standardním stavům na složení roztoku, platí

$$\frac{a_i^R}{a_i^{H(x)}} = \frac{\gamma_i^R x_i}{\gamma_i^{H(x)} x_i} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^{H(x)}} = \left(\frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^{H(x)}} \right)_{x_i \rightarrow 0} = \gamma_i^\infty \quad (4.10-18)$$

Tedy

$$a_i^{H(x)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \quad (4.10-19)$$

$$\gamma_i^{H(x)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} \quad (4.10-20)$$

Spojením vztahů (4.10-17) a (4.10-18) získáme pro přepočet standardních chemických potenciálů vztah

$$\mu_i^{H(x)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty \quad (4.10-21)$$

Jelikož hodnota limitního aktivního koeficientu dané látky závisí na rozpouštědle, má i standardní chemický potenciál při Henryho volbě standardního stavu pro danou látku v různých rozpouštědlech různé hodnoty.

Ve spojení s Henryho standardním stavem se z praktických důvodů častěji než molární zlomky užívají pro vyjádření složení roztoku jiné proměnné - hmotnostní procenta při popisu kapalných a pevných slitin kovových prvků nebo molality při popisu zředěných roztoků elektrolytů²⁴. V případě užití hmotnostních procent Henryho standardní stav představuje binární roztok dané látky v konkrétním rozpouštědle, kde koncentrace rozpuštěné látky je $w_i = 1$ hm.% a tento roztok se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona (4.10-1). Tento standardní stav budeme dále označovat symbolem $H(w)$. Na obr. 4-31 je Henryho standardní stav $H(w)$ pro nikl ve slitině Fe-Ni označen bodem h_{Ni} a pro mangan ve slitině Fe-Mn bodem h_{Mn} . Stupnice vyjadřující složení slitin v hm.% však není v měřítku odpovídajícím stupnici molárních zlomků. Stav, který jsme takto zvolili jako standardní může být fyzikálně reálný, neboť v řadě případů při koncentraci 1 hm.% složky v reálném roztoku skutečně splňují Henryho zákon. Zvolíme-li pro nikl resp. mangan výše definovaný Henryho standardní stav $H(w)$, pak s ohledem na to, že Henryho zákon je splněn jen v oboru velmi nízkých koncentrací platí

$$\lim_{w_{Ni} \rightarrow 0} \frac{a_{Ni}^{H(w)}}{w_{Ni}} = 1 \quad (4.10-22a)$$

$$\lim_{w_{Mn} \rightarrow 0} \frac{a_{Mn}^{H(w)}}{w_{Mn}} = 1 \quad (4.10-22b)$$

Henryho aktivní koeficient $\gamma_i^{H(w)}$ (viz poznámka²⁵), který vyjadřuje odchylky reálného chování od ideálního chování ve smyslu Henryho zákona je nyní definován vztahem

$$\gamma_i^{H(w)} = \frac{a_i^{H(w)}}{w_i}, \quad \lim_{w_i \rightarrow 0} \gamma_i^{H(w)} = 1 \quad (4.10-23)$$

Vztah mezi aktivitami vyjádřenými vzhledem k Raoultovu (R) a Henryho ($H(w)$) standardnímu stavu odvodíme zcela analogicky jako v předcházejícím případě. V mezní zředěném roztoku ($x_{rozp} \rightarrow 1$) platí mezi molárním zlomkem rozpuštěné složky x_i a jejím obsahem vyjádřeným v hm.% w_i vztah

²⁴ Přepočtení vztahy mezi standardními chemickými potenciály, aktivitami a aktivními koeficienty pro různé standardní stavy jsou uvedeny v Dodatku 3.

²⁵ Henryho aktivní koeficient při použití hm.% pro vyjádření složení roztoku bývá v literatuře označován též symbolem f_i .

$$w_i = 100 \frac{m_i}{m_i + m_{\text{rozp}}} = 100 \frac{x_i M_i}{x_i M_i + x_{\text{rozp}} M_{\text{rozp}}} = \left(\frac{100 x_i M_i}{M_{\text{rozp}}} \right)_{w_i \rightarrow 0} \quad (4.10-24)$$

Poměr aktivit a_i^R a $a_i^{H(w)}$ je pak dán vztahem

$$\frac{a_i^R}{a_i^{H(w)}} = \frac{\gamma_i^R x_i}{\gamma_i^{H(w)} w_i} = \gamma_i^\infty \left(\frac{x_i}{w_i} \right)_{w_i \rightarrow 0} = \gamma_i^\infty \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-25)$$

Analogickým postupem získáme pro poměr aktivit $a_i^{H(x)}$ a $a_i^{H(w)}$ vztah

$$\frac{a_i^{H(x)}}{a_i^{H(w)}} = \frac{\gamma_i^{H(x)} x_i}{\gamma_i^{H(w)} w_i} = \left(\frac{x_i}{w_i} \right)_{w_i \rightarrow 0} = \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-26)$$

Platí

$$a_i^{H(w)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} = a_i^{H(x)} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \quad (4.10-27)$$

$$\gamma_i^{H(w)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{w_i}{x_i} = \gamma_i^{H(x)} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{w_i}{x_i} \quad (4.10-28)$$

Spojením vztahů (4.10-25), (4.10-26) a obecné relace (4.2-8) získáme pro přepočtení standardních chemických potenciálů vztah

$$\mu_i^{H(w)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} = \mu_i^{H(x)} + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-29)$$

Limitní aktivitní koeficienty vybraných prvků rozpuštěných v kapalném železe a změny standardní Gibbsovy energie při přechodech mezi různými standardními stavy pro rozpuštěné prvky jsou uvedeny v tab. 4-VII.

Až dosud jsme se v této části zabývali *binárními* systémy, ve kterých limitní aktivitní koeficienty nabývají při dané teplotě konstantních hodnot. Jak bylo ukázáno dříve (část 4.7., rovnice (4.7-17)), ve vícesložkových roztocích toto splněno není a limitní aktivitní koeficienty obecně závisí na složení roztoku. Při volbě Henryho standardního stavu je tak nezbytné specifikovat složení „zbytku roztoku“, který může být chápán jako vícesložkové rozpouštědlo pro uvažovanou složku. Situace se zjednoduší, pokud je v daném N -složkovém roztoku koncentrace jedné složky (bez újmy na obecnosti jí označme indexem 1) výrazně vyšší než koncentrace složek ostatních: platí $x_1 \rightarrow 1$, $x_{i \neq 1} \rightarrow 0$. Pro tyto složky (příměsi) pak volíme Henryho standardní stav stejným způsobem jako v binárním roztoku 1- i .

Tabulka 4-VII

Limitní aktivitní koeficienty vybraných prvků v binárních taveninách Fe-*i*(l) při teplotě 1873 K a změny standardní Gibbsovy energie příslušející přechodům mezi různými standardními stavy pro rozpuštěné prvky

(Lupis C.H.P.: *Chemical Thermodynamics of Materials*, str. 532-534, Elsevier, 1983.)

Rozpuštěný prvek <i>i</i> (φ)	$\gamma_{i(l)}^\infty$	$\Delta G^\circ(R \rightarrow H(x))^{1)}$ (J mol ⁻¹)	$\Delta G^\circ(R \rightarrow H(w))^{2)}$ (J mol ⁻¹)
Al(l)	0,029	-63178 + 4,31 <i>T</i>	-63178 - 27,91 <i>T</i>
B(s)		-65270 + 2,97 <i>T</i>	-65270 - 21,55 <i>T</i>
C(s)		22594 - 15,06 <i>T</i>	22594 - 40,58 <i>T</i>
Co(l)	1,07	1004	1004 - 38,74 <i>T</i>
Cr(l)	1,0	0	-37,70 <i>T</i>
Cu(l)	8,58	33472	33472 - 39,37 <i>T</i>
Mn(l)	1,3	4084	4084 - 38,16 <i>T</i>
½ N ₂ (g)			3598 + 23,89 <i>T</i>
Nb(l)	1,0	0	-42,68 <i>T</i>
½ O ₂ (g)			-117152 - 2,89 <i>T</i>
Pb(l)	1414	212547 - 53,17 <i>T</i>	212547 - 106,27 <i>T</i>
½ S ₂ (g)			-135059 + 23,43 <i>T</i>
Si(l)	0,0013	-131503 + 15,23 <i>T</i>	-131503 - 17,24 <i>T</i>
Ti(l)	0,037	-46442	-46442 - 37,03 <i>T</i>
V(l)	0,08	-46258 + 1,55 <i>T</i>	-46258 - 35,98 <i>T</i>
W(l)	1,0	0	-48,12 <i>T</i>
Zr(l)	0,037	-51044,8	-51044,8 - 42,38 <i>T</i>

Poznámky:

¹⁾ Je-li rozpuštěný prvek v kapalném stavu, platí: $\Delta G^\circ(R \rightarrow H(x)) = RT \ln \gamma_i^\infty$

v ostatních případech $\Delta G^\circ(R \rightarrow H(x)) = \Delta G^\circ(i, (\varphi) \rightarrow (l)) + RT \ln \gamma_i^\infty$

²⁾ Je-li rozpuštěný prvek v kapalném stavu, platí: $\Delta G^\circ(R \rightarrow H(w)) = RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln (M_{Fe}/100 M_i)$

v ostatních případech $\Delta G^\circ(R \rightarrow H(w)) = \Delta G^\circ(i, (\varphi) \rightarrow (l)) + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln (M_{Fe}/100 M_i)$

Užití uvedených vztahů pro přepočet aktivit vyjádřených vzhledem k různým standardním stavům a standardních chemických potenciálů pro různé standardní stavy si ukážeme na následujícím příkladě.

Příklad 4-3:

Vypočítejte hodnoty standardního chemického potenciálu křemíku v tavenině Fe-Si při teplotě 1873 K pro Henryho standardní stavy H(x) a H(w) a dále aktivitu a aktivitní koeficienty křemíku v této slitině při obsahu křemíku $x_{Si} = 0,1$.

$G_m^\circ(Si, l, 1873 K) = -85,61 \text{ kJ/mol}$, $a_{Si}^R = 4,34 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_{Si}^\infty = 0,0013$, $M_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$, $M_{Si} = 28,09 \text{ g/mol}$

Řešení:

Standardní chemický potenciál Si v tavenině Fe-Si při Raoultově volbě standardního stavu (R) je přímo roven standardní molární Gibbsově energii čistého Si(l). Pro výpočet standardního chemického potenciálu Si při volbě Henryho standardního stavu (H(x) a H(w)) použijeme výše uvedené vztahy (4.10-19c) a (4.10-25c).

$$\mu_{Si}^R = G_m^\circ(Si, l) = -85,61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{Si}^{H(x)} = \mu_{Si}^R + RT \ln \gamma_{Si}^\infty = -85,61 + 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 1873 \ln 0,0013 = -189,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{H(x)}} + RT \ln \frac{M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Si}}} = -189,09 + 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 1873 \ln \frac{55,85}{100 \cdot 22,09} = -250,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pro výpočet aktivit Si vzhledem k různým standardním stavům uijeme výše uvedených vztahů (4.10-19a) a (4.10-25a).

$$a_{\text{Si}}^{\text{R}} = 4,34 \cdot 10^{-4}$$

$$a_{\text{Si}}^{\text{H(x)}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{R}}}{\gamma_{\text{Si}}^{\infty}} = \frac{4,34 \cdot 10^{-4}}{0,0013} = 0,334$$

$$a_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = a_{\text{Si}}^{\text{H(x)}} \frac{100 M_{\text{Si}}}{M_{\text{Fe}}} = 0,334 \frac{100 \cdot 28,09}{55,85} = 16,80$$

Pro výpočet aktivního koeficientu Si vzhledem k Henryho standardnímu stavu H(w) musíme nejprve přepočítat složení taveniny na hmotnostní procenta. K tomu uijeme vztahu (4.10-22).

$$w_{\text{Si}} = 100 \frac{x_{\text{Si}} M_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}} M_{\text{Si}} + x_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} = 100 \frac{0,1 \cdot 28,09}{0,1 \cdot 28,09 + 0,9 \cdot 55,85} = 5,29 \text{ hm.}\%$$

Aktivní koeficienty Si nyní vypočteme podle vztahů (4.4-20), (4.10-16) a (4.10-21).

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{R}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{R}}}{x_{\text{Si}}} = \frac{4,34 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 4,34 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{H(x)}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{H(x)}}}{x_{\text{Si}}} = \frac{0,334}{0,1} = 3,34$$

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{H(w)}}}{w_{\text{Si}}} = \frac{16,80}{5,29} = 3,18$$

4.10.3. Vyjádření závislosti aktivních koeficientů na složení zředěných roztoků pomocí Wagnerovských interakčních koeficientů

Jak byl uvedeno v předchozí kapitole, je Henryho zákon zákonem limitním, který platí pouze pro koncentraci rozpuštěné látky $x_i \rightarrow 0$. Pouze v tomto případě je aktivní koeficient této látky nezávislý na složení roztoku ($\gamma_2^{\text{R}} = \gamma_2^{\infty}$ a $\gamma_2^{\text{H}} = 1$). Pro vyjádření závislosti aktivního koeficientu rozpuštěné složky 2 v binárním roztoku 1-2 (složka 1 je rozpouštědlo) v oblasti velmi nízkých, avšak konečných koncentrací složky 2 užil jako první C. Wagner rozvoje funkce $\ln \gamma_2 = f(x_2)$ v Taylorovu řadu v okolí bodu $x_2 = 0$

$$\ln \gamma_2(x_2) = \ln \gamma_2(x_2 = 0) + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} x_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} \right)_{x_2=0} x_2^2 + \dots \quad (4.10-30)$$

Parciální derivace $\ln \gamma_2$ podle x_2 v bodě $x_2 = 0$ se nazývají interakční koeficienty 1. a 2. řádu:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} = \varepsilon_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-31)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} \right)_{x_2=0} = \rho_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-32)$$

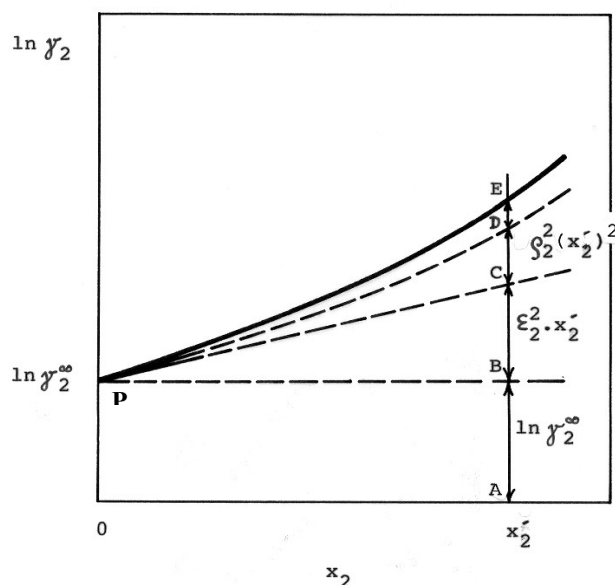
Zvolíme-li pro složku 2 Raoultův standardní stav (R), je pro $x_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2^R = \gamma_2^\infty$. Při zanedbání interakčních koeficientů vyšších řádů a s použitím výše zavedeného označení můžeme tak rovnici (4.10-30) přepsat do obvyklého tvaru

$$\ln \gamma_2^R(x_2) = \ln \gamma_2^\infty + \varepsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-33)$$

Význam jednotlivých členů na pravé straně rovnice (4.10-33) je vysvětlen na obr. 4-32. V binárním systému 1-2 představuje skutečný (tj. experimentálně změřený) průběh závislosti aktivitního koeficientu složky 2 na složení roztoku (v souřadnicích $\ln \gamma_2^R$ vs. x_2) křivka PE. Přímka PB představuje konstantní hodnotu $\ln \gamma_2^R = \ln \gamma_2^\infty$. Přímka PC představuje lineární závislost dle rovnice

$$\ln \gamma_2^R(x_2) = \ln \gamma_2^\infty + \varepsilon_2^2 x_2 \quad (4.10-34)$$

která je tečnou k reálné závislosti PE v bodě $x_2 = 0$. Křivka PD představuje kvadratickou závislost dle rovnice (4.10-33), která má v bodě $x_2 = 0$ společnou tečnu se skutečnou závislostí PE. První člen na pravé straně rovnice (4.10-33) odpovídá úsečce AB, druhý člen úsečce BC a třetí člen úsečce CD. Úsečka DE představuje odchylku skutečné hodnoty $\ln \gamma_2^R$ od hodnoty vypočtené podle vztahu (4.10-33).



Obrázek 4-32

Závislost aktivitního koeficientu γ_2 na složení binárního systému 1-2 v oblasti nízkých koncentrací složky 2 (schematicky)

Pro Henryho aktivitní koeficient $\gamma_2^{H(x)}$ získáme spojením rovnic (4.10-33) a (4.10-20) vztah

$$\ln \gamma_2^H(x_2) = \varepsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-35)$$

V části 4.10.1 bylo ukázáno, že v oblasti složení, kde složka 2 splňuje Henryho zákon ($\gamma_2^{H(x)} = 1$), chová se rozpouštědlo 1 ideálně ve smyslu Raoultova zákona ($\gamma_1^R = 1$). Odvodíme nyní předpis pro aktivitní koeficient rozpouštědla, platí-li pro aktivitní koeficient příměsi vztah (4.10-35). Pro aktivitní koeficienty složek binárního roztoku musí být splněna Gibbsova-Duhemova rovnice (4.4-14), kterou zapíšeme ve tvaru

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right) = 0 \quad (4.10-36)$$

Derivaci ($\partial \ln \gamma_2 / \partial x_2$) vyjádříme z rovnice (4.10-33) resp. (4.10-35) jako

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = \varepsilon_2^2 + 2\rho_2^2 x_2 \quad (4.10-37)$$

Spojením vztahů (4.10-36) a (4.10-37) získáme rovnici

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right) = -\varepsilon_2^2 x_2 - 2\rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-38)$$

kterou v limitě pro $x_2 \rightarrow 0$ dále upravíme

$$d(\ln \gamma_1) = (-\varepsilon_2^2 x_2 - 2\rho_2^2 x_2^2) dx_2 \quad (4.10-39)$$

Integrací rovnice (4.10-39) v mezích od $x_2 = 0$ do zvolené hodnoty x_2 získáme pro aktivitní koeficient rozpouštědla vztah

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{2} \varepsilon_2^2 x_2^2 - \frac{2}{3} \rho_2^2 x_2^3 \quad (4.10-40)$$

Poznamenejme, že zatímco aktivitní koeficient příměsi (složka 2) závisí podle vztahů (4.10-33) resp. (4.10-35) „již“ na první mocnině x_2 , aktivitní koeficient rozpouštědla (složka 1) je funkcí „až“ druhé mocniny x_2 , a tak pro velmi malé hodnoty x_2 jsou odchylky od ideálního chování u rozpouštědla méně významné než u příměsi.

Jelikož vztahy pro aktivitní koeficienty rozpouštědla (4.10-40) a příměsi (4.10-33) resp. (4.10-35) jsou termodynamicky konzistentní (tj. splňují Gibbsovu-Duhemovu rovnici (4.10-36)) pouze v limitě pro $x_2 \rightarrow 0$, byl původní Wagnerovský formalismus pro aktivitní koeficient příměsi později modifikován připočtením výrazu $\ln \gamma_1$ na pravou stranu v rovnicích (4.10-33) resp. (4.10-35), čímž je splnění Gibbsovy-Duhemovy rovnice zajištěno pro všechny hodnoty x_2 . Důkaz tohoto tvrzení je proveden např. v pracích uvedených poznámce²⁶.

²⁶ Pelton A.D., Bale C.W.: *A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions*, Metall. Trans. 17A, 1211-1215 (1986). Bale C.W., Pelton A.D.: *The unified interaction parameter formalism: thermodynamic consistency and applications*, Metall. Trans. 21A, 1997-2002 (1990).

Obdobným způsobem lze vyjádřit závislost aktivitního koeficientu rozpuštěné složky 2 v binárním roztoku 1-2 při volbě Henryho standardního stavu a užití hmotnostních procent pro vyjádření složení roztoku ($H(w)$). V tomto případě rozvádíme v Taylorovu řadu funkci $\log \gamma_2^{H(w)} = f(w_2)$ a platí

$$\log \gamma_2^{H(w)}(w_2) = \ln \gamma_2^{H(w)}(w_2 = 0) + \left(\frac{\partial \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2} \right)_{w_2=0} w_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2^2} \right)_{w_2=0} w_2^2 + \dots (4.10-41)$$

Parciální derivace $\log \gamma_2^{H(w)}$ podle w_2 v bodě $w_2 = 0$ se rovněž nazývají interakční koeficienty 1. a 2. řádu:

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2} \right)_{w_2=0} = e_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-42)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2^2} \right)_{w_2=0} = r_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-43)$$

S ohledem na volbu standardního tlaku je pro $w_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2^{H(w)} = 1$ ($\log \gamma_2^{H(w)} = 0$). Při zanedbání interakčních koeficientů vyšších řádů a s použitím výše zavedeného označení můžeme tak rovnici (4.10-41) přepsat do obvyklého tvaru

$$\log \gamma_2^{H(w)}(w_2) = e_2^2 w_2 + r_2^2 w_2^2 \quad (4.10-44)$$

Při studiu ternárních a vícesložkových systémů bylo prokázáno, že hodnota aktivitního koeficientu daného prvku je ovlivněna přítomností ostatních rozpuštěných prvků. Na obr. 4-33 jsou uvedeny závislosti aktivitního koeficientu dusíku v ternárních systémech Fe-N-X na koncentraci třetího prvku X. V binárním systému Fe-N se při nízkém obsahu dusík chová ideálně ve smyslu Henryho zákona ($\gamma_N^{H(w)} = 1$). Přídavek některých prvků však významně ovlivňuje hodnotu $\gamma_N^{H(w)}$ v ternárních systémech Fe-N-X a $\gamma_N^{H(w)} \neq 1$.

Formalismus užitý výše pro vyjádření závislosti aktivitního koeficientu příměsi v binárním systému na jeho složení lze snadno rozšířit na vícesložkové systémy. Při Raoultově volbě standardního stavu (R) pro rozpuštěné složky a při zanedbání interakčních koeficientů vyšších řádů platí (složka 1 je rozpouštědlo)

$$\ln \gamma_i^R(x_i) = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^N \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \rho_i^{j,k} x_j x_k \quad (4.10-45)$$

Interakční koeficienty jsou nyní definovány vztahy

$$\varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_1=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-46)$$

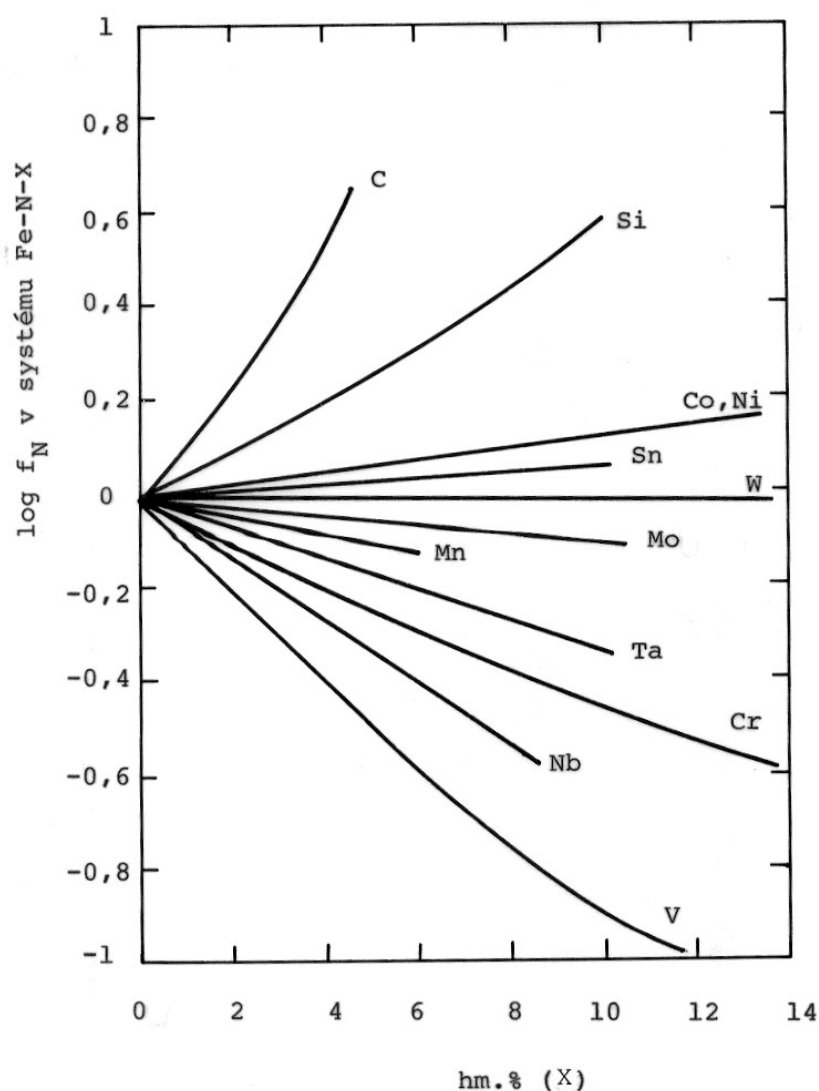
$$\rho_i^j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} \right)_{x_1=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-47)$$

$$\rho_i^{j,k} = \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{x_i=1} \dots \text{křížový interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-48)$$

Při volbě Henryho standardního stavu a užití molárních zlomků pro vyjádření složení roztoku (H(x)) odpadá v rovnici (4.10-45) první člen na pravé straně a platí

$$\ln \gamma_i^{H(x)}(x_i) = \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^N \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \rho_i^{j,k} x_j x_k \quad (4.10-49)$$

Koeficienty ε_i^j a ρ_i^j vyjadřují vliv látky j na chování látky i v ternárním systému rozpouštědlo- i - j . Tzv. křížové interakční koeficienty $\rho_i^{j,k}$ vyjadřují vliv látek j a k na látku i v kvaternárním systému rozpouštědlo- i - j - k . Křížové interakční koeficienty byly dosud vyhodnoceny s dostatečnou přesností pouze pro omezený počet systémů.



Obrázek 4-33

Vliv třetího prvku X na hodnotu aktivního koeficientu dusíku v kapalném roztoku Fe-N-X při teplotě 1873 K (aktivitní koeficient dusíku označen symbolem f_N)

Při Henryho volbě standardního stavu a užití hmotnostních procent pro vyjádření složení roztoku ($H(w)$) a při zanedbání interakčních koeficientů vyšších řádů platí (složka 1 je rozpouštědlo)

$$\log \gamma_i^{H(w)}(w_i) = \sum_{j=2}^N e_i^j w_j + \sum_{j=2}^N r_i^j w_j^2 + \sum_{j=2}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N r_i^{j,k} w_j w_k \quad (4.10-50)$$

Interakční koeficienty jsou nyní definovány vztahy

$$e_i^j = \left(\frac{\partial \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j} \right)_{w_1=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-51)$$

$$r_i^j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j^2} \right)_{w_1=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-52)$$

$$r_i^{j,k} = \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j \partial w_k} \right)_{w_1=1} \quad \dots \text{křížový interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-53)$$

a mají stejný význam jako v předchozím případě. Odpovídající si interakční koeficienty (ε - e) a (ρ - r), stejně jako reciproké koeficienty typu e_i^j - e_j^i lze vzájemně přepočítat²⁷. Pro prakticky významné ternární systémy základní kov-příměs-příměs, kde základním kovem jsou Fe, Ni, Co, Cu, Sn nebo Al byly doporučené hodnoty interakčních koeficientů 1. a 2. řádu získané z experimentálních údajů souhrnně publikovány (viz část 6.1.). Hodnoty interakčních koeficientů 1. řádu pro několik vybraných prvků rozpuštěných v kapalném železe jsou uvedeny v tab. 4-VIII. V následujícím příkladu si ukážeme použití interakčních koeficientů při výpočtu aktivitních koeficientů a aktivity prvků rozpuštěných v kapalném železe.

²⁷ Příslušné přepočtové vztahy jsou uvedeny např. v práci Lupis C.H.P., Elliott J.F.: *Generalized interaction coefficients*, Acta Metall. 14, 529-538 (1966) nebo Bůžek Z.: *Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou praxi*, Hutnické aktuality 20, 3-111 (1979). V druhé práci jsou pak uvedeny doporučené hodnoty interakčních koeficientů pro prvky rozpuštěné v kapalném Fe, Ni a Co.

Tabulka 4-VIII

Hodnoty interakčních koeficientů 1. řádu ve vybraných binárních systémech Fe-*i* při teplotě 1873 K (Lupis C.H.P.: *Chemical Thermodynamics of Materials*, str. 532-534, Elsevier, 1983, (normální typ), Bůžek Z.: *Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou praxi*, Hutnické aktuality 20, 3-111 (1979), (kurziva))

Rozpuštěný prvek <i>i</i>	ε_i^i	e_i^i
Al	5,6	0,045
B	2,5	0,038
C	6,9	0,124
Co	0,5	0,0022
Cr	0	-0,0003
Cu	6,0	0,023
Mn	0	0
N	0,8	0
Nb	-0,7	0
O	-12,5	-0,20
Pb	-14,47	-0,014
S	-3,3	-0,028
Si	12,6	0,11
Ti	2,7	0,013
V	3,1	0,015
W	-4,31	-0,0026
Zr	7,63	0,022

Příklad 4-4:

Vypočítejte aktivitní koeficient a aktivitu křemíku rozpuštěného v kapalném železe při teplotě 1873 K vzhledem k Henryho standardnímu stavu H(w). Obsah Si je $w_{\text{Si}} = 1$ hm.%. Výpočet opakujte pro případ, že v tavenině je přítomen rovněž Al v koncentraci $w_{\text{Al}} = 1$ hm.%. Při výpočtu uvažujte pouze interakční koeficienty 1. řádu ($e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0,11$, $e_{\text{Si}}^{\text{Al}} = 0,058$)

Řešení:

Pro výpočet aktivitního koeficientu Si pro dané složení taveniny použijeme vztah (4.10-33) s tím, že budeme uvažovat pouze interakční koeficienty 1. řádu. V binární slitině Fe-Si platí

$$\log \gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} w_{\text{Si}} = 0,11 \cdot 1 = 0,11$$

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = 1,288$$

$$a_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = \gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} w_{\text{Si}} = 1,288 \cdot 1 = 1,288$$

V ternárním systému Fe-Si-Al platí

$$\log \gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} w_{\text{Si}} + e_{\text{Si}}^{\text{Al}} w_{\text{Al}} = 0,11 \cdot 1 + 0,058 \cdot 1 = 0,168$$

$$\gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = 1,472$$

$$a_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} = \gamma_{\text{Si}}^{\text{H(w)}} w_{\text{Si}} = 1,472 \cdot 1 = 1,472$$

Ve studovaném systému tedy přidavek hliníku způsobí zvýšení aktivity křemíku o 14,3 % (počítáno z původní hodnoty aktivity křemíku v binárním systému Fe-Si). Vliv dalšího příměsového prvku (*i*) na hodnotu aktivitního koeficientu a aktivity křemíku v ternárním systému Fe-Si-*i* lze odhadnout ze znaménka a hodnoty příslušného interakčního koeficientu e_{Si}^i - zvýšení aktivity křemíku způsobí dále např. prvky B, C, Cu, Mn, N, P, S, Sn a V, naopak snížení např. prvky Ca, Cr, a O.

4.10.4. Vodné roztoky elektrolytů

Při rozpouštění velkého počtu pevných i kapalných látek ve vodě dochází k jejich částečné nebo úplné disociaci na ionty. Látky, které při rozpouštění zcela disociují se nazývají silné elektrolyty, jsou-li látky v roztoku pouze částečně disociovány, nazývají se slabými elektrolyty. Dále se budeme zabývat pouze roztoky *silných elektrolytů*, kterými jsou např. některé anorganické kyseliny, hydroxidy a soli anorganických kyselin.

Složení vodných roztoků elektrolytů vyjadřujeme obvykle pomocí molalit. Pro vyjádření koncentrace elektrolytu A_xB_y ve vodném roztoku můžeme užít buď molality rozpuštěného nedisociovaného elektrolytu A_xB_y (tzv. stechiometrické molality m_o) nebo molality jednotlivých iontů A^{z+} a B^{z-} vzniklých disociací elektrolytu při rozpouštění (m_+ a m_-) nebo střední iontové molality disociovaného elektrolytu ($m_{\pm}$). Dochází-li při rozpouštění pevné látky A_xB_y k její disociaci podle rovnice



kde z^+ resp. z^- je náboj kationtu resp. aniontu a symbolem (aq) je vyznačeno, že se jedná o ionty ve vodném roztoku, můžeme, s ohledem na stechiometrii této rovnice, molality jednotlivých iontů vyjádřit vztahy

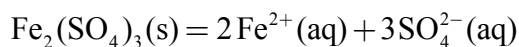
$$m_+ = x m_o \quad (4.10-54a)$$

$$m_- = y m_o \quad (4.10-54b)$$

Střední molalita iontů je definována vztahem

$$m_{\pm} = \left(m_+^x m_-^y \right)^{\frac{1}{x+y}} = m_o \left(x^x y^y \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (4.10-55)$$

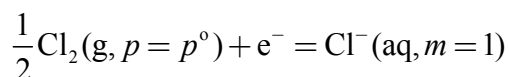
Jako příklad uvažujme rozpouštění 199,94 g síranu železitého v 1000 g vody. Molární hmotnost $Fe_2(SO_4)_3$ je 399,88 g/mol, a tak stechiometrická molalita $Fe_2(SO_4)_3$ ve vzniklém roztoku je $m_o = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Při rozpouštění síranu železitého dochází k jeho disociaci podle rovnice



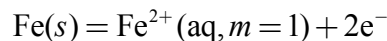
Molalita jednotlivých iontů tedy bude $m_+ = 2 m_o = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ a $m_- = 3 m_o = 1,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Střední molalita iontů Fe^{3+} a SO_4^{2-} bude podle vztahu (4.10-55) $m_{\pm} = 0,5 (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 1,275 \text{ mol kg}^{-1}$.

Při popisu termodynamických vlastností zředěných roztoků elektrolytů obvykle volíme jako standardní stav hypotetický roztok buď rozpuštěného nedisociovaného elektrolytu nebo individuálních iontů, které vzniknou disociací rozpouštěného elektrolytu, v příslušném rozpouštědle (vodě) o jednotkové molalitě, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona. Tento standardní stav budeme dále označovat symbolem $H(m)$.

Standardní chemické potenciály iontů v roztoku vyjádříme pomocí změny Gibbsovy energie, která doprovází jejich vznik ze stabilních elektroneutrálních látek. Tak např. standardní chemický potenciál iontu $Cl^-(aq)$ ve vodném roztoku položíme roven změně Gibbsovy energie, která doprovází reakci



Pro Fe^{2+} platí



Hodnoty standardních chemických potenciálů iontů v roztocích jsou vyjádřeny relativně na základě konvence, podle které je při všech teplotách $\mu^{\text{H}(m)}(\text{H}^+, \text{aq}, m = 1) = 0$. Tyto hodnoty jsou pro řadu jedno i víceatomových iontů tabelovány (viz část 6.1.). Experimentálně je lze určit na základě měření elektromotorických napětí galvanických článků.

Chemický potenciál iontu i v roztoku je dán vztahem

$$\mu(i, \text{aq}) = \mu^{\text{H}(m)}(i, \text{aq}) + RT \ln a_i^{\text{H}(m)} \quad (4.10-56)$$

kde $a_i^{\text{H}(m)}$ je aktivita i -tého iontu v roztoku pro výše uvedený Henryho standardní stav. S ohledem na to, že Henryho zákon je splněn pouze v oboru velmi nízkých koncentrací platí pro aktivity individuálních iontů vztahy

$$\lim_{m_+ \rightarrow 0} \frac{a_+^{\text{H}(m)}}{m_+} = 1 \quad (4.10-57a)$$

$$\lim_{m_- \rightarrow 0} \frac{a_-^{\text{H}(m)}}{m_-} = 1 \quad (4.10-57b)$$

Jsou-li vztahy (4.10-57a) a (4.10-57b) splněny i v oblasti konečných hodnot m_+ resp. m_- , roztok se chová ideálně podle Henryho zákona. Odchyłky od ideálního chování vyjadřují aktivitní koeficienty definované vztahy

$$\gamma_+^{\text{H}(m)} = \frac{a_+^{\text{H}(m)}}{m_+} \quad (4.10-58a)$$

$$\gamma_-^{\text{H}(m)} = \frac{a_-^{\text{H}(m)}}{m_-} \quad (4.10-58b)$$

Vedle aktivit a aktivitních koeficientů individuálních iontů definujeme (zcela analogicky jako střední molalitu) střední aktivitu $a_{\pm}$ a střední aktivitní koeficient $\gamma_{\pm}$ rozpuštěného elektrolytu. Pro silný elektrolyt A_xB_y platí

$$a_{\pm} = \left(a_+^x a_-^y \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (4.10-58)$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^x \gamma_-^y \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (4.10-59)$$

Aktivitní koeficienty charakterizující odchyłky reálného chování roztoku od Henryho

zákona lze získat buď experimentálně (střední aktivitní koeficienty) nebo je lze odhadnout na základě různých semiempirických vztahů. Pro oblast velmi zředěných roztoků navrhl Lewis jednoduchý empirický vztah

$$\log \gamma_i^m = -A z_i^2 \sqrt{I_m} \quad (4.10-60)$$

$$\log \gamma_{\pm}^m = -A |z_+ z_-| \sqrt{I_m} \quad (4.10-61)$$

kde I_m je iontová síla roztoku obecně (pro N -složkový roztok) definovaná vztahem

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 \quad (4.10-62)$$

Pro vodu jako rozpouštědlo a teplotu 25 °C plyne z Debyeovy-Hückelovy teorie pro konstantu A hodnota $0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. Vztahy (4.10-60) a (4.10-61) poskytují spolehlivé výsledky do hodnoty $I_m \approx 0,01$. Pro odhad aktivitních koeficientů v oblasti vyšších koncentrací je často užívána Daviesova rovnice ve tvaru

$$\log \gamma_i^m = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right) \quad (4.10-63)$$

$$\log \gamma_{\pm}^m = -0,509 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 I_m \right) \quad (4.10-64)$$

kteřá poskytuje spolehlivé výsledky až do hodnoty $I_m \approx 0,5$, přičemž chyba takto odhadnutých koeficientů pro shodně valentní elektrolyty nepřesahuje 10 %. Na rozdíl od vztahů (4.10-60) a (4.10-61) není závislost aktivitního koeficientu podle Daviesovy rovnice monotónně klesající, ale prochází minimem při hodnotě I_m cca 0,4. Výhodou výše uvedených vztahů je, že neobsahují žádné parametry pro jednotlivé ionty přítomné v roztoku, naopak nevýhodou je dosti omezený obor jejich platnosti. Pro oblast vyšších koncentrací byla navržena řada víceparametrových empirických vztahů, jejichž přehled lze nalézt v literatuře²⁸. V tab. 4-IX jsou pro ilustraci uvedeny experimentálně získané hodnoty středních aktivitních koeficientů vybraných uni-uni, uni-bi a bi-bi valentních elektrolytů. Tyto údaje jsou porovnány s hodnotami vypočtenými na základě rovnic (4.10-61) a (4.10-64). Na obr. 4-34 jsou znázorněny závislosti středního aktivitního koeficientu $\gamma_{\pm}$ uni-uni valentního elektrolytu na iontové síle roztoku vypočtené podle Lewisovy rovnice (4.10-61) a Daviesovy rovnice (4.10-64). V obrázku jsou uvedeny rovněž experimentální hodnoty pro vybrané elektrolyty. Z porovnání je zřejmé, že při vyšších hodnotách iontové síly roztoku vystihuje Daviesova rovnice (4.10-64) experimentální data výrazně lépe než Lewisova rovnice (4.10-61). Při hodnotách $I_m > 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ jsou patrné významné rozdíly v aktivitních koeficientech různých elektrolytů, a tak k přesnějšímu vystižení závislosti $\gamma_{\pm}$ na složení (iontové síle) roztoku je nezbytné užít jiných (složitějších) vztahů, obsahujících specifické parametry pro jednotlivé ionty v roztoku.

Voda jako rozpouštědlo se ve velmi zředěných roztocích chová ideálně podle Raoultova

²⁸ Viz např. Söhnel O.: *Metody výpočtu aktivitních a osmotických koeficientů v koncentrovaných vodných roztocích anorganických elektrolytů*, Chem. Listy 74, 225-246 (1980).

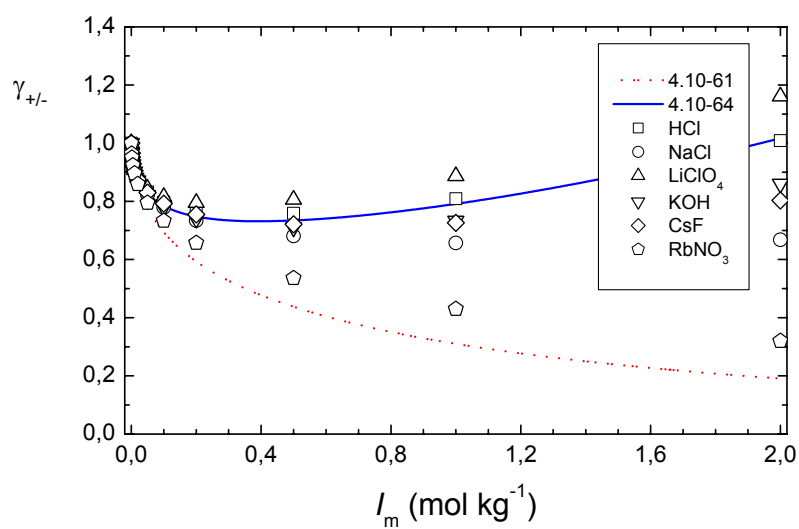
zákona. S ohledem na to, že hodnota $x(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1$ (v roztoku uni-univalentního elektrolytu o molalitě $m_o = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ je $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,982$), je při praktických výpočtech možné chemický potenciál vody v roztoku nahradit přímo hodnotou standardní molární Gibbsovy energie čisté vody.

Tabulka 4-IX

Střední aktivitní koeficienty vybraných elektrolytů

(Lide D.R., Ed.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition 2005-2006, str. 5-81 až 5-84, Taylor and Francis, Boca Raton 2005.)

Experimentální hodnoty							
Elektrolyt	$m_o \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$						
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
HCl	0,965	0,929	0,905	0,832	0,797	0,759	0,811
NaCl	0,965	0,928	0,903	0,822	0,779	0,681	0,657
LiClO ₄	0,966	0,931	0,908	0,843	0,815	0,806	0,887
CuBr ₂	0,889	0,791	0,735	0,594	0,541	0,503	0,591
H ₂ SO ₄	0,804	0,634	0,542	0,325	0,251	0,146	0,125
Pb(NO ₃) ₂	0,882	0,764	0,690	0,476	0,379	0,195	0,136
Na ₂ CO ₃	0,887	0,780	0,716	0,541	0,462	0,292	0,229
CuSO ₄	0,740	0,53	0,410	0,210	0,160	0,068	0,047
Vypočtené hodnoty							
uni-uni							
I_m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
(4.10-61)	0,964	0,920	0,889	0,769	0,690	0,437	0,310
(4.10-64)	0,965	0,927	0,902	0,822	0,782	0,734	0,791
uni-bi							
I_m	0,003	0,015	0,03	0,15	0,3	1,5	3
(4.10-61)	0,880	0,750	0,666	0,403	0,277	0,057	0,017
(4.10-64)	0,887	0,783	0,723	0,578	0,539	0,790	1,866
bi-bi							
I_m	0,004	0,02	0,04	0,2	0,4	2	4
(4.10-61)	0,743	0,515	0,392	0,123	0,052	0,001	$9 \cdot 10^{-5}$
(4.10-64)	0,761	0,575	0,484	0,311	0,285	1,069	12,19

**Obrázek 4-34**

Závislost středního aktivního koeficientu $\gamma_{\pm}$ uni-uni valentního elektrolytu na iontové síle roztoku (Experimentální hodnoty převzaty z Lide D.R., Ed.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition 2005-2006, str. 5-81 až 5-84, Taylor and Francis, Boca Raton 2005.)

5. Fázové a chemické rovnováhy ve vícesložkových systémech

Při analýze rovnovážného stavu systému, ve kterém mohou probíhat fázové či chemické přeměny musíme v obecném případě pro dané počáteční podmínky (obvykle teplota, tlak a počáteční složení systému) určit:

1. které fáze systém v rovnováze tvoří (fázové složení systému),
2. látková množství koexistujících fází a
3. rovnovážné složení vícesložkových fází.

V některých konkrétních případech je řešení prvního nebo druhého úkolu dáno *a priori*. Např. při reakcích v homogenních systémech určujeme pouze rovnovážné složení dané fáze, při reakcích mezi jednosložkovými pevnými fázemi určujeme naopak pouze ty fáze, které budou v rovnováze přítomny.

Postupy užívané pro výpočet rovnovážného složení lze rozdělit na tzv. stechiometrické a tzv. nestechiometrické. Stechiometrické postupy vyžívají při výpočtu rovnovážné podmínky ve tvaru (1.5-14) či (1.5-28) a v případě chemicky reagujících systémů podmínky látkové bilance v tzv. stechiometrickém vyjádření (1.5-16) resp. (1.5-25), ve kterých vystupuje reakční rozsah ζ jednotlivých chemických reakcí popisujících chemickou přeměnu studovaného systému. Naproti tomu obecnější nestechiometrické postupy vycházejí při výpočtu rovnovážného složení z kriteria termodynamické rovnováhy ve tvaru (1.5-4) a spočívají v hledání minima celkové Gibbsovy energie systému na množině bodů splňujících podmínky látkové bilance. Ta je zde vyjádřena obecněji jako bilance (zákon zachování) jednotlivých chemických prvků, které daný systém tvoří.

V principu je výpočet rovnovážného složení poměrně jednoduchý. Matematické zpracování však může být značně komplikované, a to zejména v případech vícesložkových neideálních systémů. Proto jsou v dalších částech obecné postupy aplikovány na poměrně „jednoduché“ systémy, kde jsou pro výpočet rovnovážného složení obvykle užívány postupy stechiometrické. Pro lepší pochopení obou výše zmíněných přístupů je na některých místech výklad doplněn i o postup nestechiometrický. Úvod do problematiky výpočtů chemických rovnováh v mnohasložkových a vícefázových systémech nalezne čtenář v kapitole 5.4 a podrobněji se s touto problematikou může seznámit např. v monografii Holuba a Voňky²⁹.

5.1. Homogenní plynné systémy

V této části se budeme zabývat problematikou výpočtu rovnovážného složení homogenních plynných systémů, kde počet složek je omezen tak, že jejich chemickou přeměnu lze popsat jedinou chemickou reakcí. Při výpočtech budeme vždy předpokládat ideální chování plynné fáze. Věnujme se nejprve velmi jednoduchému systému a ukažme si, které vlivy a jak působí na polohu chemické rovnováhy v tomto systému. Jako příklad uvažujme rovnováhu mezi dvou a čtyřatomovými molekulami fosforu při stálé teplotě T a tlaku p



Celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného n_4 moly $\text{P}_4(\text{g})$ a n_2 moly $\text{P}_2(\text{g})$ vyjádříme

²⁹ Holub R. Voňka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, Academia, Praha 1984.

vztahem

$$G = n_4 \mu(P_4, T, p) + n_2 \mu(P_2, T, p) \quad (5.1-1)$$

Pro chemické potenciály $P_4(g)$ a $P_2(g)$ platí za předpokladu ideálního chování plynné fáze vztah (4.3-31). Po dosazení do rovnice (5.1-1) získáme vztah

$$G = n_4 [G_m^\circ(P_4, T) + RT \ln p_{\text{rel}} + RT \ln x_4] + n_2 [G_m^\circ(P_2, T) + RT \ln p_{\text{rel}} + RT \ln x_2] \quad (5.1-2)$$

Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval 1 mol $P_4(g)$; $P_2(g)$ vznikl jeho disociací podle výše uvedené rovnice (R1). V průběhu reakce se látková množství $P_4(g)$ a $P_2(g)$ mění a jejich závislost na rozsahu reakce ξ udávají podmínky látkové bilance (1.5-16) ve tvaru

$$n_4 = n_4^\circ + \nu_4 \xi = 1 - \xi \quad (5.1-3a)$$

$$n_2 = n_2^\circ + \nu_2 \xi = 2\xi \quad (5.1-3b)$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice (5.1-2) a přeskupením jednotlivých členů získáme vztah

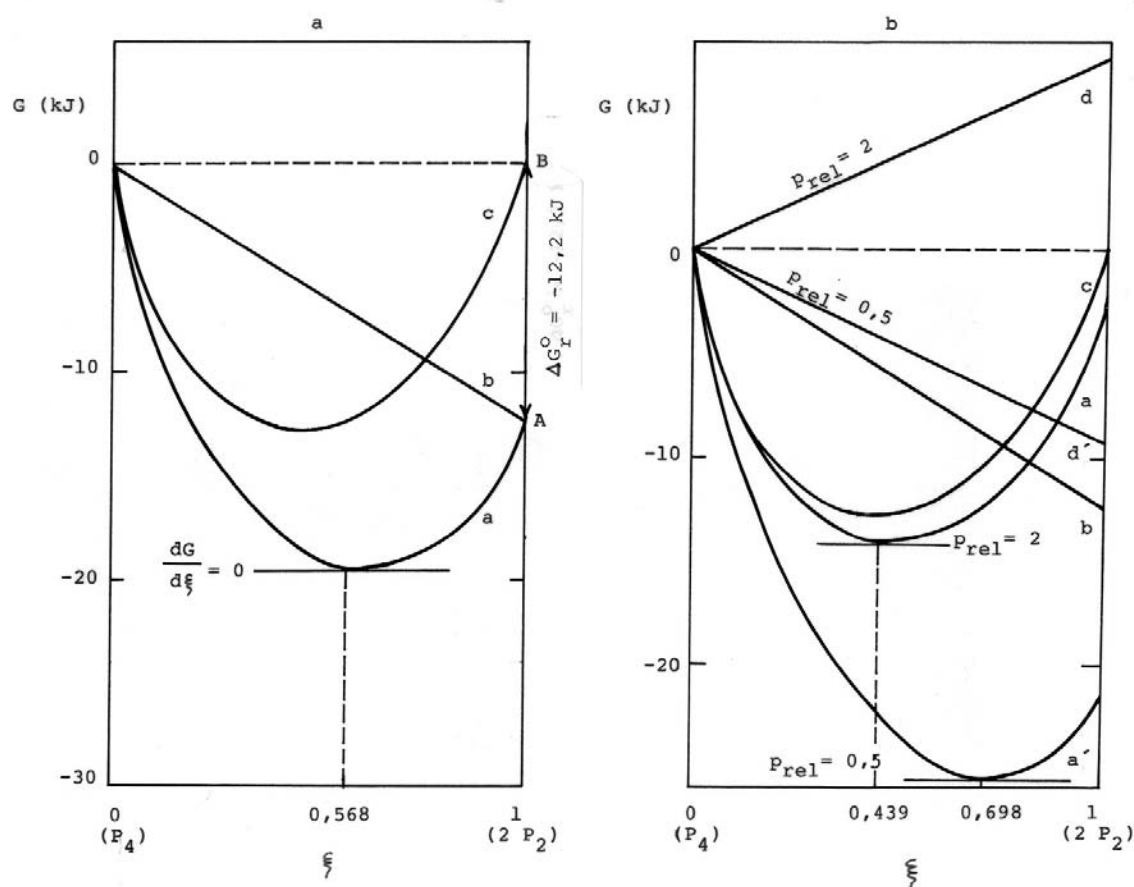
$$\begin{aligned} G^* &= G - G_m^\circ(P_4) - RT \ln p_{\text{rel}} = \\ &= \xi [2G_m^\circ(P_2) - G_m^\circ(P_4)] + \xi RT \ln p_{\text{rel}} + (1 - \xi) RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} + 2\xi RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi} = \\ &= \xi \Delta_r G^\circ + \xi RT \ln p_{\text{rel}} + (1 - \xi) RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} + 2\xi RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi} \end{aligned} \quad (5.1-4)$$

Levá strana této rovnice (G^*) představuje celkovou Gibbsovu energii systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie 1 molu čistého $P_4(g)$ při tlaku systému p . Její závislost na rozsahu reakce (R1) je pro teplotu 1600 K a tlak 100 kPa ($p_{\text{rel}} = 1$) uvedena na obr. 5-1a (křivka a). První člen na pravé straně rovnice (5.1-4) (v hranatých závorkách) představuje změnu Gibbsovy energie systému způsobenou průběhem reakce (R1) při standardním tlaku $p^\circ = 100$ kPa (obr. 5-1a, přímka b). Tato přímka vytíná pro hodnotu $\xi = 1$ na ose G úsek AB, který odpovídá hodnotě standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\circ$ reakce (R1), tj. -12,2 kJ. Druhý člen vyjadřuje vliv tlaku na hodnotu reakční Gibbsovy energie, který je popsán vztahem (2.2-80). V případě, že reakce probíhá při tlaku 100 kPa ($p_{\text{rel}} = 1$) je tento příspěvek nulový. Konečně třetí a čtvrtý člen představují ideální směšovací Gibbsovu energii směsi $(1 - \xi)$ molu $P_4(g)$ a 2ξ molu $P_2(g)$ (obr. 5-1a, křivka c).

Rovnovážný stav tohoto systému při stálé teplotě a tlaku odpovídá takové hodnotě ξ , pro kterou nabývá celková Gibbsova energie systému G , a tedy i levá strana rovnice (5.1-4), minimální hodnoty. Pro $T = 1600$ K a $p = 100$ kPa můžeme z grafu určit rovnovážnou hodnotu reakčního rozsahu cca 0,57 (přesná hodnota $\xi = 0,568$ byla vypočtena numericky), které odpovídá rovnovážné složení systému vypočtené z rovnic (5.1-3) $n_4 = 0,432$ mol a $n_2 = 1,136$ mol. Na obr. 5-1b je uvedena závislost G^* vs. ξ pro hodnoty tlaku $p_{\text{rel}} = 0,5$ a 2. Příspěvek členu $\xi RT \ln p_{\text{rel}}$ představují přímky d, d'. Z obrázku je zřejmé, že zvýšení tlaku vede v tomto případě ke snížení rovnovážného reakčního rozsahu reakce (R1), snížení tlaku naopak ke zvýšení rovnovážné hodnoty ξ .

Při praktických výpočtech rovnovážného složení homogenního plynného systému obvykle vycházíme přímo z rovnovážných podmínek (1.5-22) resp. (1.5-23). Ty byly v části 1.5. obecně odvozeny postupem, který byl pro konkrétní případ reakce (R1) podrobně uveden výše.

Výpočet rovnovážného složení si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.



Obrázek 5-1

Závislost Gibbsovy energie G^* (viz rovnice (5.1-4)) systému tvořeného $P_2(g)$ a $P_4(g)$ na rozsahu reakce $P_4(g) = 2P_2(g)$ při relativním tlaku $p_{rel} = 1$ (a) a $p_{rel} = 0,5$ a 2 (b)

Příklad 5-1:

Vypočtete rovnovážné složení systému tvořeného plynnými látkami SO_2 , SO_3 a O_2 při teplotě 1000 K a tlaku 100 kPa a 1000 kPa ($p_{rel} = 1$ a 10). Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

Řešení:

Mezi uvedenými třemi látkami probíhá právě jedna chemická reakce, kterou můžeme zapsat např. ve tvaru



Z termodynamických dat pro reagující látky lze odvodit vztah pro teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\circ(R2)$ ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(R2) = -189200 + 178,74T \quad (J)$$

Dosazením pro teplotu 1000 K získáme hodnotu $\Delta_r G^\circ(R2, 1000 K) = -10,46$ kJ a podle vztahu (1.5-23) hodnotu rovnovážné konstanty $K = 3,519$. Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rovnovážnými aktivitami reagujících látek je dán rovnicí (1.5-22). Za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí $a_i = p_{i,rel}$, a tak pro rovnovážnou konstantu reakce (R2) získáme vztah

$$K_{R2} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

Ve výše uvedené rovnovážné podmínce byly pro zpřehlednění zápisu vynechány u parciálních tlaků dolní indexy „rel“. Opět však připomínáme, že parciální tlaky vystupující v rovnovážných podmínkách jsou vždy relativní, vztažené k hodnotě standardního tlaku p° (obvykle 100 kPa), a tedy hodnoty těchto tlaků jsou bezrozměrné. Pro složku ideální směsi ideálních plynů platí

$$p_{i,\text{rel}} = x_i p_{\text{rel}} = \frac{n_i}{n} p_{\text{rel}}$$

kde n je celkové látkové množství plynné fáze a p_{rel} je relativní celkový tlak systému. Dosazením za parciální tlaky jednotlivých složek v rovnovážné podmínce získáme pro rovnovážnou konstantu reakce (R2) vztah

$$K_{R2} = \frac{n}{p_{\text{rel}}} \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}}$$

Nyní vyjádříme látková množství jednotlivých látek pomocí reakčního rozsahu ξ . Předpokládejme, že na počátku byl systém tvořen dvěma moly SO_2 a jedním molem O_2 . Podle (1.5-16) platí

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2}^0 - 2\xi = 2 - 2\xi$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 - \xi = 1 - \xi$$

$$n_{\text{SO}_3} = n_{\text{SO}_3}^0 + 2\xi = 2\xi$$

$$n = n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3} = 3 - \xi$$

Dosazením podmínek látkové bilance do rovnovážné podmínky získáme vztah

$$p_{\text{rel}} K_{R2} = \frac{(3-\xi)(2\xi)^2}{(2-2\xi)^2(1-\xi)} = \frac{(3-\xi)(\xi)^2}{(1-\xi)^3}$$

jehož úpravou získáme kubickou rovnici v proměnné ξ ve tvaru

$$p_{\text{rel}} K_{R2} (1-\xi)^3 + \xi^3 - 3\xi^2 = 0$$

kteřou můžeme řešit numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek) nebo analyticky (pomocí Cardanových vztahů). Z podmínek látkové bilance vyplývá, že fyzikálně reálné řešení této rovnice spadá do intervalu (0,1). Pro teplotu 1600 K a relativní tlak $p_{\text{rel}} = 1$ tak získáme hodnotu $\xi = 0,463$. Zpětným dosazením do rovnic látkové bilance vypočteme rovnovážné složení studovaného systému:

	n_i (mol)	x_i	$p_{i,\text{rel}}$
SO_2	1,074	0,423	0,423
O_2	0,538	0,212	0,212
SO_3	0,926	0,365	0,365
Σ	2,538	1,0	1,0

Bude-li relativní celkový tlak systému $p_{\text{rel}} = 10$, výpočtem získáme hodnotu $\xi = 0,686$ a následující rovnovážné složení systému

	n_i (mol)	x_i	$p_{i,rel}$
SO ₂	0,628	0,271	2,71
O ₂	0,314	0,136	1,36
SO ₃	1,372	0,593	5,93
Σ	2,314	1,0	10,0

Zvýšení tlaku významně posune rovnováhu ve prospěch produktu, což je očekávatelné s ohledem na stechiometrii reakce (R2). Ačkoliv jsou nyní parciální tlaky jednotlivých složek plynné fáze jiné než při relativním tlaku 1, poměr parciálních tlaků umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty daný rovnovážnou podmínkou zůstává zachován

$$K_{R2} = \frac{0,365^2}{0,423^2 \cdot 0,212} = \frac{5,93^2}{2,71^2 \cdot 1,36} = 3,52$$

Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rovnovážným látkovým množstvím reagujících látek použitý v příkladu 5-1 lze zobecnit. Pro rovnovážnou konstantu reakce, která probíhá mezi N -složkami ideální plynné fáze a je doprovázena změnou počtu molů reagujících látek Δn_g , $\Delta n_g = \Sigma \nu_i$, platí

$$K = \prod_{i=1}^N p_{i,rel}^{\nu_i} = p_{rel}^{\Delta n_g} \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} = \left(\frac{p_{rel}}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n_g} \prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \quad (5.1-5)$$

Zabývejme se nyní závislostí rovnovážné konstanty a rovnovážného složení na teplotě. Podle vztahu (1.5-33) platí

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (5.1-6)$$

Rovnovážná konstanta je rostoucí funkcí teploty, je-li příslušná reakce endotermní ($\Delta_r H^\circ > 0$) a naopak klesající funkcí teploty, jedná-li se o reakci exotermní ($\Delta_r H^\circ < 0$). Znamená to tedy, že zvýšením teploty se u endotermních reakcí posune rovnovážné složení ve prospěch produktů, u exotermních reakcí naopak ve prospěch výchozích látek. Tato skutečnost se může významně projevat u reakcí, které neprobíhají izotermně a doprovodný tepelný efekt tak ochlazuje (endotermní reakce) nebo naopak ohřívá (exotermní reakce) reagující směs. Limitním případem je dokonale tepelně izolovaný (adiabatický) systém, který v průběhu chemické reakce s okolím nevyměňuje teplo. Výpočet rovnovážného složení za adiabatických podmínek si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.

Příklad 5-2:

Vypočítejte rovnovážné složení a adiabatickou teplotu systému z předchozího příkladu 5-1. Předpokládejte počáteční teplotu výchozích látek 1000 K, celkový tlak 100 kPa ($p_{\text{rel}} = 1$) a ideální chování plynné fáze.

Pro výpočet užijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

Látka	$\Delta_{\text{sl}}H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K})$ (kJ mol ⁻¹)	$C_{\text{pm}}(T)$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
SO ₂ (g)	-296,833	$49,936 + 4,766 \times 10^{-3}T - 1,046 \times 10^6/T^2$
O ₂ (g)	0	$29,154 + 6,477 \times 10^{-3}T - 0,184 \times 10^6/T^2 - 1,017 \times 10^{-6}T^2$
SO ₃ (g)	-395,722	$69,998 + 6,611 \times 10^{-3}T - 1,937 \times 10^6/T^2$

Řešení:

Probíhá-li exotermní chemická reakce za adiabatických podmínek, je veškeré teplo uvolněné při reakci spotřebováno na ohřátí reagujícího systému na tzv. adiabatickou teplotu. Jedná-li se o děj izobarický, je uvolněné teplo rovno změně entalpie a platí

$$q = \Delta H = H(T_{\text{ad}}, n_{\text{ad}}) - H(T_{\text{poč}}, n_{\text{poč}})$$

kde symbolem T_{ad} resp. n_{ad} značíme adiabatickou teplotu resp. rovnovážné látkové množství jednotlivých složek při adiabatické teplotě a indexem „poč“ je značen počáteční stav. Kromě entalpické bilance musí být při adiabatické teplotě splněna i rovnovážná podmínka (viz příklad 5-1), která má tvar

$$K_{\text{R2}}(T_{\text{ad}}) = \frac{(3-\xi)\xi^2}{(1-\xi)^3}$$

a která obsahuje dvě neznámé T_{ad} a ξ . Druhou rovnici pro uvedené neznámé obdržíme úpravou výše uvedené entalpické bilance. Pro počáteční složení systému $n^{\circ}(\text{SO}_2) = 2 \text{ mol}$ a $n^{\circ}(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$ zřejmě platí

$$\Delta H = (2-2\xi)H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_2, T_{\text{ad}}) + (1-\xi)H_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}_2, T_{\text{ad}}) + 2\xi H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_3, T_{\text{ad}}) - 2H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_2, T_{\text{ad}}) - H_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}_2, T_{\text{ad}}) = 0$$

V uvedené rovnici jsou rovnovážná látková množství SO₂, O₂ a SO₃ vyjádřena pomocí rovnic látkové bilance uvedených v předchozím příkladě 5-1. Závislost standardní molární entalpie čistých látek na teplotě vyjádříme ve tvaru

$$H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{ad}}) = \Delta_{\text{sl}}H(298,15\text{K}) + \int_{298,15}^{T_{\text{ad}}} C_{\text{pm}} dT$$

Pro simultánní řešení rovnovážné podmínky a entalpické bilance užijeme iteračního postupu, který lze snadno rozšířit i na případ, kdy v systému probíhá více chemických reakcí. Při výpočtu postupujeme tak, že pro zvolenou hodnotu teploty T_{ad} (první aproximaci) vypočteme řešením rovnovážné podmínky reakční rozsah ξ . Tuto hodnotu nyní dosadíme do entalpické bilance a vypočteme příslušnou hodnotu ΔH . Bude-li $\Delta H < 0$ ($H_{\text{ad}} < H_{\text{poč}}$), je zvolená adiabatická teplota příliš nízká (reakčním teplem se systém ohřeje z počáteční teploty 1000 K na teplotu T_{ad} a ještě část tepla přejde do okolí, a proto musíme v dalším kroku adiabatickou teplotu zvýšit. Bude-li naopak $\Delta H > 0$ ($H_{\text{ad}} > H_{\text{poč}}$), je zvolená adiabatická teplota příliš vysoká (reakční teplo nestačí na ohřátí systému z počáteční teploty 1000 K na teplotu T_{ad} a je třeba část tepla do systému dodat), a tak musíme v dalším kroku adiabatickou teplotu snížit. Při výpočtu na počítači lze postup naprogramovat tak, že jako první aproximaci adiabatické teploty zvolíme teplotu počáteční a v každém dalším kole zvyšujeme hodnotu T_{ad} o pevný přírůstek ΔT (např. 100 K) dokud je $\Delta H < 0$. Jestliže ΔH změní znaménko, přírůstek ΔT podělíme dvěma a odečteme jej. V každém dalším kroku, ať již přírůstek přičítáme ($\Delta H < 0$) nebo odečítáme ($\Delta H > 0$), vždy dělíme přírůstek dvěma. Výpočet ukončíme, až se hodnoty T_{ad} vypočtené ve dvou po sobě následujících

krocích v rámci požadované přesnosti neliší. Výsledky výpočtu pro náš příklad jsou shrnuty v dále uvedených tabulkách. Hodnoty rovnovážné konstanty jsou počítány z teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ(R2)$ uvedené v předchozím příkladě 5-1.

$T(K)$	K	ξ	$\Delta H (J)$
1000,0	3,519	0,4630	-90400
1100,0	0,445	0,2581	-35300
1200,0	0,079	0,1333	3340
1150,0	0,181	0,1858	-15100
1175,0	0,119	0,1573	-4940
1187,5	0,097	0,1448	-700
1193,75	0,088	0,1389	1340
1190,63	0,092	0,1418	328
1189,56	0,094	0,1428	-21

Rovnovážné složení systému nyní vypočteme z hodnoty rovnovážného reakčního rozsahu $\xi = 0,1428$ pomocí rovnic látkové bilance uvedených tamtéž.

	$n_i \text{ (mol)}$	x_i	$p_{i,rel}$
SO ₂	1,716	0,601	0,601
O ₂	0,858	0,300	0,300
SO ₃	0,284	0,099	0,099
Σ	2,858	1,0	1,0

Na závěr této části jsou v tab. 5-I shrnuty faktory, které ovlivňují hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému.

Tabulka 5-I

Vliv reakčních podmínek na hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému (standardní stav čistá plynná látka při teplotě T a tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$)

	Teplota	Tlak	Počáteční složení	Přítomnost inertu
$K = \prod p_{i,rel}^{\nu_i}$	ano	ne	ne	ne
$K \left(\frac{1}{p_{rel}} \right)^{\Delta n_g} \prod x_i^{\nu_i}$	ano	ano	ne	ne
$K \left(\frac{\sum n_i}{p_{rel}} \right)^{\Delta n_g} \prod n_i^{\nu_i}$	ano	ano	ano	ano
p_i, x_i, n_i	ano	ano	ano	ano

5.2. Heterogenní systémy - jednosložkové kondenzované fáze

5.2.1. Reakce bez účasti plynné fáze

Popis systému tvořeného jednosložkovými kondenzovanými fázemi je poměrně jednoduchý, neboť při Raoultově volbě standardního stavu se jednotlivé látky při dané teplotě a tlaku nacházejí ve svých standardních stavech, a tak jejich aktivity jsou jednotkové a jejich chemické potenciály se přímo rovnají standardním molárním Gibbsovým energiím $\mu_i = G_m^\circ(i)$ (viz část 1.4). Jako příklad reakce mezi jednosložkovými kondenzovanými látkami si nyní uvedeme reakci oxidu hlinitého (A) a oxidu měďnatého (C) za vzniku podvojného (směšného) oxidu CuAl_2O_4 (CA) při stálé teplotě T



Celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného n_A moly Al_2O_3 , n_C moly CuO a n_{CA} moly CuAl_2O_4 můžeme vyjádřit vztahem

$$\begin{aligned} G &= n_A \mu(\text{Al}_2\text{O}_3, T) + n_C \mu(\text{CuO}, T) + n_{CA} \mu(\text{CuAl}_2\text{O}_4, T) = \\ &= n_A G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T) + n_C G_m^\circ(\text{CuO}, T) + n_{CA} G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4, T) \end{aligned} \quad (5.2-1)$$

Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval n_A° molu Al_2O_3 , n_C° molu CuO a n_{CA}° molu CuAl_2O_4 . Zavedením rozsahu reakce ξ získáme podmínky látkové bilance ve tvaru

$$n_A = n_A^\circ + \nu_A \xi = n_A^\circ - \xi \quad (5.2-2a)$$

$$n_C = n_C^\circ + \nu_C \xi = n_C^\circ - \xi \quad (5.2-2b)$$

$$n_{CA} = n_{CA}^\circ + \nu_{CA} \xi = n_{CA}^\circ + \xi \quad (5.2-2c)$$

Bude-li reakce (R1) probíhat v přímém směru (tvorba CuAl_2O_4), bude $\xi > 0$, bude-li probíhat v opačném směru (rozklad CuAl_2O_4), bude $\xi < 0$. Maximální a minimální hodnota ξ je dána počátečním látkovým množstvím jednotlivých látek a stechiometrií reakce (R1). Platí

$$\xi_{\max} = \min(n_A^\circ, n_C^\circ), \quad \xi_{\min} = -n_{CA}^\circ$$

Reakční produkty (v našem případě CA) nejsou obvykle na počátku reakce přítomny, a tak $\xi_{\min}$ je obvykle rovno nule. Dosazením vztahů (5.2-2) do rovnice (5.2-1) a po přeskupení jednotlivých členů získáme vztah

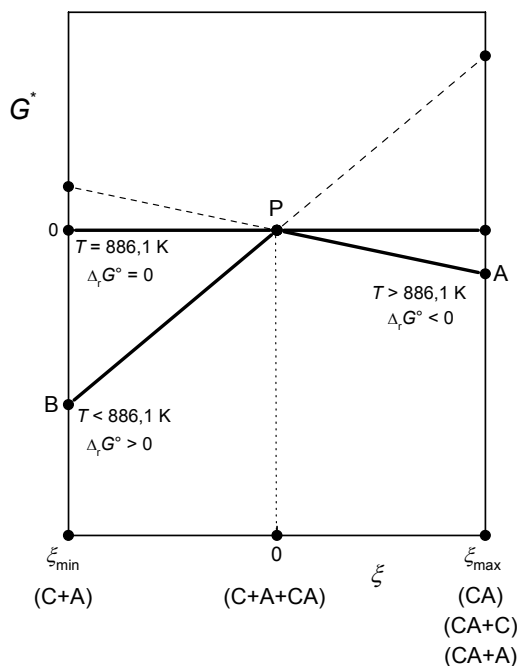
$$\begin{aligned} G^* &= G - n_A^\circ G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - n_C^\circ G_m^\circ(\text{CuO}) - n_{CA}^\circ G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4) = \\ &= \xi [G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4) - G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - G_m^\circ(\text{CuO})] = \xi \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \end{aligned} \quad (5.2-3)$$

Levá strana této rovnice (G^*) představuje celkovou Gibbsovu energii daného systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie směsi n_A° molu Al_2O_3 , n_C° molu CuO a n_{CA}° molu CuAl_2O_4 . Ze vztahu (5.2-3) plyne, že celková Gibbsova energie tohoto systému je lineární funkcí reakčního rozsahu ξ , přičemž konstanta úměrnosti, standardní reakční Gibbsova energie reakce (R1) $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$, je funkcí pouze teploty.

Experimentálně byla zjištěna teplotní závislost $\Delta_r G^\circ(R1)$ ve tvaru³⁰

$$\Delta_r G^\circ(R1) = 18422 - 20,79T \quad (\text{J}) \quad (5.2-4)$$

Závislost G^* vs. ξ pro tři různé hodnoty teploty je uvedena na obr. 5-2. Při teplotě 886,1 K je, $\Delta_r G^\circ(R1) = 0$. Při této teplotě ani vznik, ani rozklad podvojného oxidu nevede ke změně



Obrázek 5-2

Závislost Gibbsovy energie G^* (viz rovnice (5.2-3)) systému tvořeného pevnými oxidy Al_2O_3 , CuO a CuAl_2O_4 na rozsahu reakce $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) = \text{CuAl}_2\text{O}_4(\text{s})$

Gibbsovy energie systému, a tak počáteční stav systému je současně stavem rovnovážným (obr. 5-2, bod P). Pouze při této teplotě mohou v rovnováze koexistovat všechny tři fáze - Al_2O_3 , CuO a CuAl_2O_4 . Při teplotě $T_A > 886,1 \text{ K}$ je $\Delta_r G^\circ(R1) < 0$. G^* je klesající funkcí ξ a rovnovážný stav systému, ve kterém celková Gibbsova energie systému nabývá minimální hodnoty, odpovídá maximální možné hodnotě ξ (obr. 5-2, bod A). To znamená, že v systému bude probíhat reakce (R1) v přímém směru tak dlouho, dokud se reakcí nevyčerpá některý z výchozích oxidů Al_2O_3 nebo CuO . V rovnováze pak systém bude obsahovat podvojný oxid CuAl_2O_4 a dále ten z oxidů, který byl na počátku ve stechiometrickém nadbytku vzhledem k reakci (R1). Při teplotě $T_B < 886,1 \text{ K}$ je $\Delta_r G^\circ(R1) > 0$. G^* je rostoucí funkcí ξ a rovnovážný stav systému odpovídá minimální možné hodnotě ξ (obr. 5-2, bod B). Jak bylo uvedeno výše, záporné hodnoty ξ přísluší průběhu reakce (R1) ve zpětném směru, a tak při této teplotě bude docházet k rozkladu přítomného podvojného oxidu. V rovnováze pak systém bude obsahovat směs oxidů Al_2O_3 a CuO .

Z výše uvedeného je zřejmé, že relativní termodynamickou stabilitu jednosložkových kondenzovaných fází je možné určit ze znaménka změny standardní Gibbsovy energie doprovázející reakce mezi těmito fázemi. Rovnovážné fázové složení systému je pak dáno

³⁰ Jacob K.T., Alcock C.B.: J. Am. Ceram. Soc. 58, 192-195 (1975).

termodynamickou stabilitou jednotlivých fází a počátečním složením systému.

Může-li v binárním resp. pseudobinárním systému A-B vznikat více pevných sloučenin obecné stechiometrie A_xB_y (např. systém BaO-SiO₂, viz obr. 5-5), pak lze výše uvedený výsledek zobecnit: v rovnováze koexistuje buď termodynamicky stabilní fáze, jejíž stechiometrie odpovídá počátečnímu složení systému, nebo dvojice termodynamicky stabilních fází zleva a zprava přilehlých k počátečnímu složení systému, jejichž rovnovážná látková množství určíme z rovnic látkové bilance. Pro určení termodynamicky stabilních fází musíme vypočítat hodnoty (resp. určit znaménko) $\Delta_r G^\circ$ pro každou „slučovací“ reakci typu

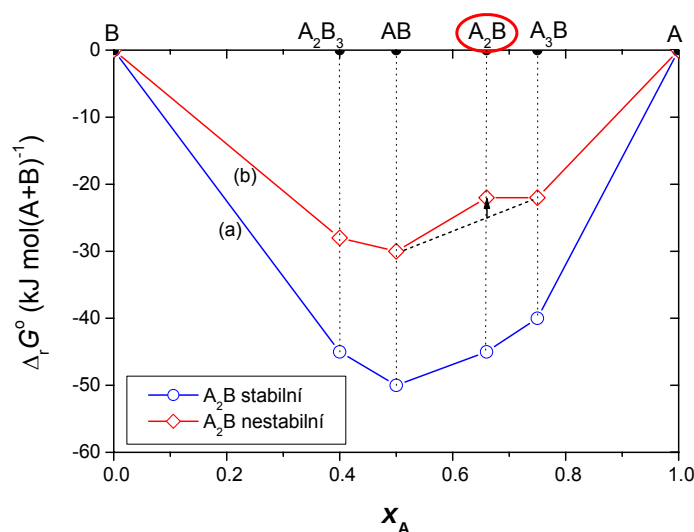


i pro „disproporcionační“ reakce typu



které lze získat jako lineární kombinace reakcí „slučovacích“. To může být v některých případech komplikované, a proto je dále ukázán grafický postup řešení této úlohy.

Uvažujme binární systém A-B, ve kterém mohou vznikat pevné sloučeniny o stechiometrii A_2B_3 ($x_A = 0,40$), AB ($x_A = 0,50$), A_2B ($x_A = 0,67$) a A_3B ($x_A = 0,75$). Abychom při zvolené teplotě určili rovnovážné složení systému tvořeného 6 moly složky A a 4 moly složky B ($x_A = 0,6$), musíme nejprve určit dvojici koexistujících fází, přičemž možných variant je celkem devět. K řešení je třeba vypočítat hodnoty $\Delta_r G^\circ$ minimálně pro dvě „slučovací“ reakce (vznik „stechiometricky nejbližších“ fází AB a A_2B) a deset „disproporcionačních“ reakcí (rozklad AB a A_2B na fáze s vyšším a nižším x_A). Alternativní (grafický) postup spočívá ve výpočtu hodnot $\Delta_r G^\circ$ pro všechny čtyři „slučovací“ reakce a vynesení těchto hodnot do grafu (viz obr. 5-3). Pro korektní porovnání je třeba všechny vypočtené hodnoty $\Delta_r G^\circ$ vztáhnout na stejné látkové množství (1 mol) složek A a B. Vynesené hodnoty nyní spojíme lomenou čarou. Pokud je tato lomená čára „konvexní“ v celém intervalu složení $x_A = 0-1$ (obr. 5-3, varianta (a)), jsou při dané teplotě všechny čtyři sloučeniny termodynamicky stabilní, v rovnováze koexistuje dvojice „stechiometricky nejbližších“ fází k počátečnímu složení systému (v tomto případě AB a A_2B)

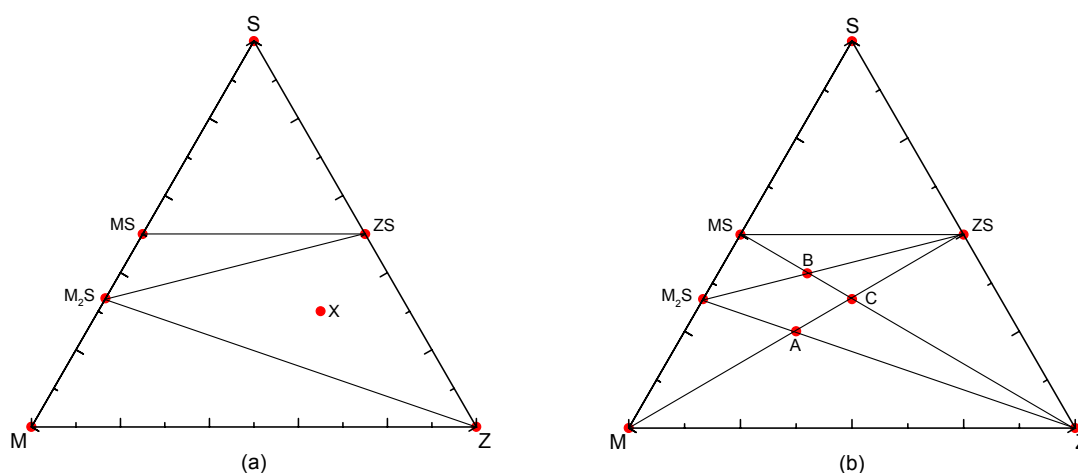


Obrázek 5-3

Grafický postup určení termodynamicky stabilních fází v binárním systému A-B
(šipka ukazuje, oč je vyšší hodnota Gibbsovy energie fáze A_2B oproti směsi fází AB - A_3B)

a látkové množství koexistujících fází určíme z látkové bilance ($n(\text{AB}) = 2$ mol a $n(\text{A}_2\text{B}) = 2$ mol). Pokud není lomená čára „konvexní“ v celém intervalu složení $x_A = 0-1$ (obr. 5-3, varianta (b)), nejsou při dané teplotě stabilní ty fáze, kde je „konvexita“ porušena (v tomto případě A_2B). V rovnováze pak koexistuje dvojice termodynamicky stabilních fází „stechiometricky nejbližších“ (v tomto případě AB a A_3B) a látkové množství koexistujících fází opět určíme z látkové bilance ($n(\text{AB}) = 3$ mol a $n(\text{A}_3\text{B}) = 1$ mol).

Výpočet rovnovážného fázového složení vícesložkových systémů, ve kterém může existovat řada jednosložkových fází je poněkud komplikovanější. Jeho postup si nyní ukážeme na systému $\text{MgO}(\text{M})\text{-SiO}_2(\text{S})\text{-ZrO}_2(\text{Z})$, kde vedle těchto jednoduchých oxidů mohou existovat směsné oxidy $\text{MgSiO}_3(\text{MS})$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{M}_2\text{S})$ a $\text{ZrSiO}_4(\text{ZS})$. Výsledky rovnovážných výpočtů zobrazíme graficky ve formě rovnostranného trojúhelníku, jehož vrcholy odpovídají základním oxidům M, S a Z, strany binárním systémům M-S, M-Z a S-Z a vnitřní plocha ternárnímu systému M-S-Z (viz obr. 5-4a).



Obrázek 5-4

Izotermní diagram stability fází v systému $\text{MgO}(\text{M})\text{-SiO}_2(\text{S})\text{-ZrO}_2(\text{Z})$ při teplotě 298 K (a) a postup jeho konstrukce (b)

V tomto izotermním diagramu jsou jednotlivé fáze vyznačeny body M, S, Z, MS, M_2S a ZS. Ty fáze, které mohou v rovnováze koexistovat jsou spojeny úsečkami rozdělujícími plochu základního trojúhelníka na několik menších trojúhelníků. Vnitřní plochy těchto trojúhelníků představují oblasti stability, kde v rovnováze koexistují všechny tři fáze odpovídající vrcholům příslušných trojúhelníků (podle Gibbsova fázového pravidla je v tomto případě maximální počet koexistujících fází roven třem – viz část 1.6). Tak např. systém, jehož globální složení odpovídá bodu X(20%-M, 50%-Z, 30%-S) bude tvořen fázemi Z, ZS a M_2S . Poměr látkových množství jednotlivých fází lze snadno odvodit z látkové bilance mezi základními oxidy M, S a Z a rovnovážnými fázemi.

Při stochiometrickém postupu konstrukce diagramu na obr. 5-4a musíme určit dvojice fází, které mohou v rovnováze koexistovat. Tento postup je naznačen na obr. 5-4b. V diagramu na obr. 5-4b jsou spojeny všechny body odpovídající jednosložkovým fázím, přičemž ne všechny spojené fáze mohou v rovnováze koexistovat. Tyto spojnice se protínají v bodech označených A, B a C. Pro každý z těchto průsečíků můžeme zapsat chemickou reakci mezi dvojicemi fází spojených úsečkami:



Nyní pro tyto reakce vypočteme hodnoty $\Delta_r G^\circ$, přičemž nejprve uvažujeme reakce dvojic fází, jejichž spojnice má pouze jeden průsečík s jinou spojnici (fáze M_2S -Z, bod A a fáze M_2S -ZS, bod B). Bude-li pro danou reakci $\Delta_r G^\circ > 0$, pak tato reakce nebude probíhat a dvojice fází zapsaná na levé straně rovnice je termodynamicky stabilnější než dvojice na pravé straně rovnice. V digramu bude tedy nakreslena spojnice fází zapsaných na levé straně rovnice. Bude-li pro danou reakci $\Delta_r G^\circ < 0$, pak tato reakce bude samovolně probíhat a dvojice fází zapsaná na levé straně rovnice je naopak méně stabilní než dvojice na pravé straně. V diagramu bude tedy zakreslena spojnice fází na pravé straně rovnice. Pro teplotu 298 K jsou $\Delta_r G^\circ(R4) = 40,67 \text{ kJ}$ a $\Delta_r G^\circ(R5) = 13,03 \text{ kJ}$. Dvojice koexistujících fází jsou tedy Z- M_2S a ZS- M_2S a dále dvojice ZS-MS, jelikož spojnici těchto fází žádná jiná spojnice neprotíná. Tyto spojnice jsou zakresleny v diagramu na obr. 5-4a. Hodnota $\Delta_r G^\circ(R6)$ je rovněž kladná (13,82 kJ), avšak rovnováhu reakce (R6) již nemá smysl vyšetřovat, neboť ani fáze M a ZS, ani Z a MS nemohou podle výše uvedeného koexistovat.

Použijeme-li pro konstrukci diagramu na obr. 5-4a postup nestechiometrický, procházíme plochou trojúhelníku MZS a hledáme takové trojice fází, které vedou v daném bodě (pro dané globální složení) k minimální hodnotě Gibbsovy energie. Výpočet probíhá v následujících krocích:

1. Z uvažované množiny látek $\{M, Z, S, M_2S, MS, ZS\}$ vytvoříme „matematické“ trojice $\{A_1, A_2, A_3\}$, $A_i = M, Z, S, M_2S, MS, ZS$, jejichž počet je dán kombinatorickým číslem ${}^N C_3 = N(N-1)(N-2)/6$. V našem případě je $N = 6$ a počet těchto trojic je 20.

2. Nyní vyloučíme ty trojice, které odporují Gibbsovu fázovému pravidlu, tj. hodnota matice konstitučních koeficientů této trojice látek je $H < 3$. To může nastat, když látky jsou tvořeny pouze dvěma prvky – strany trojúhelníku, např. $\{Z, S, ZS\}$ nebo látky jsou „závislé“ (lze mezi nimi zapsat chemickou reakci).

3. Dále zvolíme bod v ploše trojúhelníku MZS, např. bod X(20%-M, 50%-Z, 30%-S) a vyloučíme takové trojice, které pro toto složení nesplňují podmínky látkové bilance. Tyto trojice odpovídají trojúhelníkům, v jejichž ploše zvolený bod X neleží.

4. Z podmínek látkové bilance nyní vypočteme pro každou zbylou trojici fází jejich látková množství n_i . Rovnice látkové bilance použijeme ve tvaru

$$\sum_{i=1}^3 a_{ij} n_i = b_j \quad j = M, Z, S \quad (5.2-5)$$

kde b_j představuje celková látková množství jednotlivých složek systému M, Z a S, která jsou dána složením zvoleného bodu diagramu (např. bod X). Jelikož je zadáno celkové složení systému a pro výpočet jsou třeba látková množství koexistujících fází, zvolíme libovolnou hodnotu celkového látkového množství n , např. $n = 10 \text{ mol}$. Tomu odpovídají hodnoty b_j příslušející složení bodu X $b_M = 2 \text{ mol}$, $b_Z = 5 \text{ mol}$ a $b_S = 3 \text{ mol}$.

5. Z termodynamických dat pro uvažované látky nyní vypočteme hodnoty Gibbsovy energie jednotlivých fázových uskupení. Trojice fází, které odpovídá nejnižší hodnota Gibbsovy energie představuje rovnovážný stav.

6. Zvolíme další bod v trojúhelníku MZS a postup dle bodů 3-5 opakujeme. Výpočet ukončíme v okamžiku, kdy máme celý trojúhelník MZS vyplněn menšími trojúhelníky, které odpovídají termodynamicky stabilním uskupením koexistujících fází.

Výpočet fázového diagramu podle výše popsaného postupu je shrnut v tab. 5-II. Z údajů v tab. 5-II vyplývá, že do 4. kroku zbývá pouze šest trojic z celkového počtu dvacet a výpočet tak není časově příliš náročný. Výsledek - termodynamicky stabilní fázové uskupení Z- M_2S -ZS je v tabulce vyznačeno tučně. Povšimněme si, že rozdíly v Gibbsově energii mezi termodynamicky stabilní trojicí fází a ostatními variantami nejsou příliš veliké.

Tabulka 5-II

Postup výpočtu fázové diagramu ternárního systému MgO(M)-SiO₂(S)-ZrO₂(Z) (obr. 5-4a)
nestechiometrickým postupem

(Data pro výpočet [91KNA/KUB]: $T = 298,15 \text{ K}$, $G_m^\circ(\text{M}) = -609,733 \text{ kJ mol}^{-1}$, $G_m^\circ(\text{Z}) = -1115,578 \text{ kJ mol}^{-1}$, $G_m^\circ(\text{S}) = -923,218 \text{ kJ mol}^{-1}$, $G_m^\circ(\text{M}_2\text{S}) = -2205,315 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $G_m^\circ(\text{MS}) = -1568,732 \text{ kJ mol}^{-1}$, $G_m^\circ(\text{ZS}) = -2060,753 \text{ kJ mol}^{-1}$)

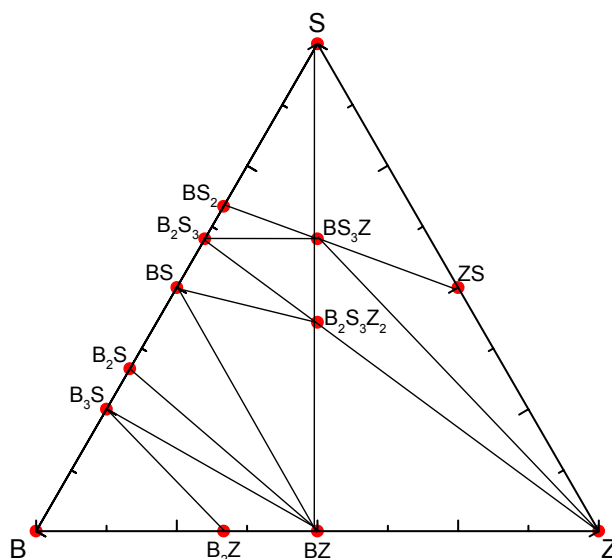
Krok 1	Krok 2	Krok 3	Krok 4	Krok 5
$\{A_1, A_2, A_3\}$	V rozporu s Gibbsovo fázovým pravidlem	V rozporu s látkovou bilancí pro bod $X^\#$	Látková množství koexistujících fází (mol)	Gibbsova energie fázového uskupení (kJ)
M-Z-S			$n_M = 2, n_Z = 5, n_S = 3$	-9567,01
M-Z-M ₂ S		⊗	⊗	⊗
M-Z-MS		⊗	⊗	⊗
M-Z-ZS			$n_M = 2, n_Z = 2, n_{ZS} = 3$	-9632,88
M-S-M ₂ S	⊗	⊗	⊗	⊗
M-S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
M-S-ZS		⊗	⊗	⊗
M-M ₂ S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
M-M ₂ S-ZS		⊗	⊗	⊗
M-MS-ZS		⊗	⊗	⊗
Z-S-M ₂ S			$n_Z = 5, n_S = 2, n_{M_2S} = 1$	-9629,64
Z-S-MS			$n_Z = 5, n_S = 1, n_{MS} = 2$	-9638,57
Z-S-ZS	⊗	⊗	⊗	⊗
Z-M ₂ S-MS		⊗	⊗	⊗
Z-M₂S-ZS			$n_Z = 3, n_{M_2S} = 1, n_{ZS} = 2$	-9673,56
Z-MS-ZS			$n_Z = 4, n_{MS} = 2, n_{ZS} = 1$	9660,53
S-M ₂ S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
S-M ₂ S-ZS		⊗	⊗	⊗
S-MS-ZS		⊗	⊗	⊗
M ₂ S-MS-ZS		⊗	⊗	⊗

[#] X(20%-M, 50%-Z, 30%-S)

⊗ - Tato kombinace není z uvedeného důvodu v dalším řešení uvažována

Oba popsané algoritmy lze snadno zobecnit a výpočet převést na počítač³¹. Takto je pak možné vypočítat a zkonstruovat rovnovážné fázové diagramy i velmi složitých systémů, obsahujících i několik desítek jednosložkových fází včetně fází tvořených všemi třemi základními oxidy. Jako příklad je na obr. 5-5 uveden diagram systému BaO-SiO₂-ZrO₂.

³¹ Postup výpočtu pomocí nestechiometrického algoritmu a příslušný počítačový program je popsán např. v práci Voňka P., Leitner J.: *TERDIA: Computer program for calculation of ternary phase diagrams for systems of stoichiometric phases using "non stoichiometric" method*, J. Phase Equilib. 20, 399-403 (1999).

**Obrázek 5-5**

Izotermní diagram stability fází v systému BaO(B)-SiO₂(S)-ZrO₂(Z) při teplotě 1300 K (Levin E.M., McMurdie H.F., Reser M.K.: *Phase Diagrams for Ceramists, Vol.III, 1975, Fig. No. 04546*)

5.2.2. Rozkladné reakce pevných látek

Při zahřívání řady anorganických látek dochází k jejich rozkladu za vzniku plynných produktů. Jedná se např. o rozklad některých solí kyslíkatých kyselin (uhličitánů, siřičitanů a síranů), hydroxidů, karbonylů kovů nebo uvolňování krystalově vázané vody. Jako příklad uvažujme tepelný rozklad vápence, který probíhá podle rovnice



Při Raoultově volbě standardního stavu „čistá látka“ a za předpokladu ideálního chování plynné fáze vyjádříme celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného n_1 moly CaCO₃, n_2 moly CaO a n_3 moly CO₂ vztahem

$$\begin{aligned} G &= n_1 \mu(\text{CaCO}_3, T) + n_2 \mu(\text{CaO}, T) + n_3 \mu(\text{CO}_2, T) = \\ &= n_1 G_m^\circ(\text{CaCO}_3, T) + n_2 G_m^\circ(\text{CaO}, T) + n_3 \left[G_m^\circ(\text{CO}_2, T) + RT \ln p_{\text{CO}_2} \right] \end{aligned} \quad (5.2-6)$$

kde $p(\text{CO}_2)$ je relativní parciální tlak oxidu uhličitého, který je současně relativním celkovým tlakem systému, jelikož plynnou fází tvoří pouze CO₂(g)³². Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval n_1° molu CaCO₃, n_2° molu CaO a n_3° molu CO₂. Podmínky látkové bilance tak budou mít tvar

³² Následující analýza je provedena za předpokladu, že $p = p(\text{CO}_2)$ je konstantní a platí $n_3^\circ > n_2^\circ$. Jelikož se v průběhu reakce (R1) mění látkové množství CO₂, musí se měnit i objem systému V a platí: $\Delta V = \Delta n(\text{CO}_2)RT/p$.

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = n_1^0 - \xi \quad (5.2-7a)$$

$$n_2 = n_2^0 + \nu_2 \xi = n_2^0 + \xi \quad (5.2-7b)$$

$$n_3 = n_3^0 + \nu_3 \xi = n_3^0 + \xi \quad (5.2-7c)$$

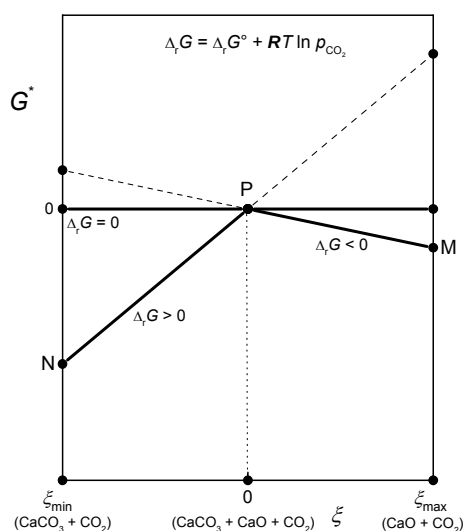
Bude-li reakce (R1) probíhat v přímém směru (rozklad CaCO_3), bude $\xi > 0$, bude-li probíhat v opačném směru (vznik CaCO_3), bude $\xi < 0$. Maximální a minimální hodnota ξ je dána počátečním látkovým množstvím jednotlivých fází a stechiometrií reakce (R1). Platí

$$\xi_{\max} = n_1^0, \quad \xi_{\min} = -n_2^0$$

Spojením vztahů (5.2-6) a (5.2-7) a po přeskupení jednotlivých členů získáme vztah

$$\begin{aligned} G^* &= G - n_1^0 G_m^0(\text{CaCO}_3) - n_2^0 G_m^0(\text{CaO}) - n_3^0 [G_m^0(\text{CO}_2) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \\ &= \xi [G_m^0(\text{CaO}) + G_m^0(\text{CO}_2) - G_m^0(\text{CaCO}_3) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \\ &= \xi [\Delta_r G^0(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \xi \Delta_r G(\text{R1}) \end{aligned} \quad (5.2-8)$$

Levá strana této rovnice (G^*) představuje celkovou Gibbsovu energii daného systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie systému tvořeného n_1^0 molu CaCO_3 , n_2^0 molu CaO a n_3^0 molu CO_2 při tlaku $p(\text{CO}_2)$. Celková Gibbsova energie tohoto systému je lineární funkcí rozsahu reakce ξ , avšak, na rozdíl od reakcí mezi jednosložkovými kondenzovanými fázemi (viz vztah (5.2-3)), je v tomto případě konstanta úměrnosti, reakční Gibbsova energie reakce (R1) $\Delta_r G(\text{R1})$, funkcí nejen teploty, ale i tlaku plynného produktu. Závislost G^* vs ξ je pro tři různé hodnoty $\Delta_r G(\text{R1})$ uvedena na obr. 5-6. Zabývejme se nyní podrobněji případem, kdy $\Delta_r G(\text{R1}) = 0$.



Obrázek 5-6

Závislost Gibbsovy energie G^* (viz rovnice (5.2-8)) systému tvořeného pevnými látkami CaCO_3 a CaO a plynným CO_2 na rozsahu reakce $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Podle Gibbsova fázového pravidla má systém tvořený dvěma jednosložkovými kondenzovanými fázemi (CaCO_3 a CaO) a jednosložkovou fází plynnou (CO_2), ve kterém může probíhat jedna chemická reakce (reakce (R1)) pouze jeden stupeň volnosti. To znamená, že teplotu a tlak systému, ve kterém jsou v rovnováze všechny tři výše uvedené látky nelze libovolně měnit. Vaznou podmínku mezi rovnovážnou teplotou systému a rovnovážným tlakem CO_2 představuje vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0 \quad (5.2-9)$$

Jestliže bude soustava $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$, ve které může probíhat reakce (R1) mimo rovnováhu, pak podle (1.5-24) platí

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}} \neq 0 \quad (5.2-10)$$

Pro teplotní závislost $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$ platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = 168400 - 143,93T \quad (\text{J}) \quad (5.2-11)$$

Spojením vztahů (5.2-9) a (5.2-10) získáme pro teplotní závislost tlaku CO_2 vztah

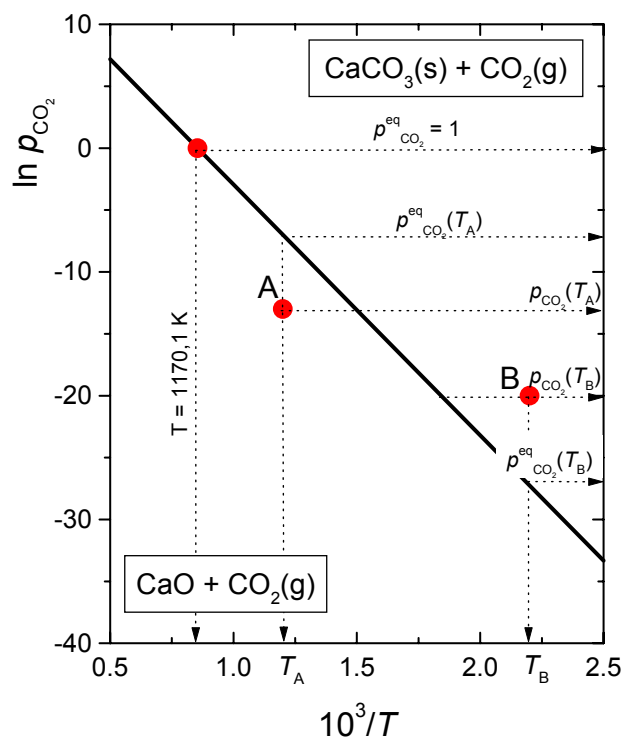
$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{20255}{T} + 17,31 \quad (5.2-12)$$

který představuje lineární závislost³³ v souřadnicích $\ln p(\text{CO}_2)$ vs. $1/T$. Tato závislost je uvedena na obr. 5-7. Bod R odpovídá teplotě, při které je relativní rovnovážný tlak $p(\text{CO}_2) = 1$. Tato teplota se označuje jako rozkladná teplota dané látky³⁴.

Bude-li při určité teplotě T_A skutečný tlak CO_2 nižší než příslušný tlak rovnovážný (viz obr. 5-7, bod A), bude $\Delta_r G(\text{R1}) < 0$ a reakce (R1) bude v uzavřeném systému při stálém objemu probíhat tak dlouho, dokud tlak plynného CO_2 vzniklého rozkladem vápence nedosáhne rovnovážné hodnoty $p^{\text{eq}}(\text{CO}_2, T_A)$ pokud se dříve veškerý původně přítomný vápenec nerozloží. V tomto druhém případě dosáhne reakční rozsah ξ reakce (R1) své maximální hodnoty. Bude-li naopak při určité teplotě T_B skutečný tlak CO_2 vyšší než příslušný tlak rovnovážný (viz obr. 5-7, bod B), bude $\Delta_r G(\text{R1}) > 0$ a v systému bude probíhat reakce opačná, a to tak dlouho, dokud tlak plynného CO_2 nedosáhne rovnovážné hodnoty $p^{\text{eq}}(\text{CO}_2, T_B)$ pokud se dříve touto reakcí veškerý původně přítomný CaO nespoteřebuje. V tomto druhém případě dosáhne reakční rozsah ξ reakce (R1) své minimální hodnoty. Přímka uvedená na obr. 5-7 tak odděluje oblast stability CaCO_3 (nad přímkou) od oblasti stability CaO (pod přímkou).

³³ Tato rovnice je formálně shodná s rovnicí (3.2-7) vyjadřující teplotní závislost rovnovážné tenze par nad kapalinami resp. pevnými látkami, je-li výparné resp. sublimační teplo nezávislé na teplotě. Termodynamický popis rovnováhy chemických reakcí typu (R1) je totiž formálně shodný s popisem fázových rovnováh mezi plynnou fází a fázemi kondenzovanými v jednosložkových systémech.

³⁴ Obecně je rozkladná teplota dané látky definována jako teplota, při které je součet relativních parciálních tlaků všech plynných složek, vzniklých rozkladem této látky roven 1. Např. při rozkladu ZnTe(s) , kdy vzniká Zn(g) a $\text{Te}_2(\text{g})$, je při rozkladné teplotě $p(\text{Zn}) + p(\text{Te}_2) = 1$.

**Obrázek 5-7**

Závislost rovnovážného tlaku CO_2 v systému $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$ na teplotě

Z výše uvedeného je zřejmé, že termodynamická stabilita dané látky vůči tepelnému rozkladu je určena teplotou systému a parciálním tlakem plynného produktu, přičemž podmínky, za kterých k rozkladu látky bude či nebude docházet lze určit ze znaménka změny Gibbsovy energie doprovázející příslušnou rozkladnou reakci. Termodynamickou stabilitu látek, které se při zahřívání rozkládají za vzniku plynného produktu lze charakterizovat rozkladnou teplotou nebo parciálním tlakem vzniklého plynného produktu při určité teplotě. Čím je rozkladná teplota vyšší a parciální tlak plynného produktu nižší, tím je daná látka stabilnější. Jelikož tepelné rozklady pevných látek jsou ději endotermními ($\Delta_r H > 0$), bude se s rostoucí teplotou zvyšovat rovnovážný parciální tlak plynného produktu. Pro ilustraci jsou v tab. 5-III uvedeny rozkladné teploty některých anorganických sloučenin.

Tabulka 5-III

Rozkladné teploty vybraných anorganických sloučenin

Látka	Plynný produkt	Rozkladná teplota (K)	Látka	Plynný produkt	Rozkladná teplota (K)
Ag_2CO_3	CO_2	493	CuSO_3	SO_2	461
MgCO_3	CO_2	729	MnSO_3	SO_2	712
SrCO_3	CO_2	1445	CaSO_3	SO_2	1195
$\text{Be}(\text{OH})_2$	H_2O	417	FeSO_4	SO_3	944
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	H_2O	541	CuSO_4	SO_3	1078
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_2O	823	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	CO	424

5.2.3. Oxidace kovů - Ellinghamovy diagramy

Oxidy představují z praktického hlediska významnou skupinu látek. Setkáváme se s nimi při výrobě kovů redukcí oxidických rud, představují základní suroviny pro výrobu keramických materiálů a skel, v oxidačních atmosférách vznikají jako tenké povrchové vrstvy na kovových podkladech, které tak chrání před další korozi. Proto se v další části budeme podrobněji zabývat termodynamickým rozbořem systémů prvek - oxid, zejména možnostmi vzniku oxidů a jejich termodynamickou stabilitou. Uvedený postup lze zobecnit a použít pro popis i dalších analogických systémů, např. prvek - sulfid, prvek - halogenid aj.

Vznik obecného oxidu MeO reakcí dvojmocného kovového prvku Me v pevném či kapalném stavu a plynného kyslíku můžeme zapsat rovnicí



Změna Gibbsovy energie, která reakci (R1) doprovází, je dána vztahem (viz (1.5-24))

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 a_{\text{O}_2}} \quad (5.2-13)$$

který, za předpokladu, že kov i oxid se reakce (R1) účastní jako čisté látky (jednosložkové fáze) a plynná fáze se chová ideálně lze upravit a získáme vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5.2-14)$$

kde $p(\text{O}_2)$ je relativní parciální tlak kyslíku, který je současně roven relativnímu celkovému tlaku systému, tvoří-li plynnou fázi pouze $\text{O}_2(\text{g})$. Standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$ je funkcí teploty a budeme-li předpokládat, že $\Delta_r H^\circ(\text{R1})$ a $\Delta_r S^\circ(\text{R1})$ nezávisí na teplotě, získáme pro $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$ lineární teplotní závislost ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}, T) = \Delta_r H^\circ(\text{R1}) - T \Delta_r S^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-15)$$

Na obr. 5-8a je uvedena teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ vzniku pevného MgO reakcí hořčíku s plynným O_2 . V oboru teplot 273 - 922 K je Mg v pevném stavu a MgO(s) vzniká reakcí

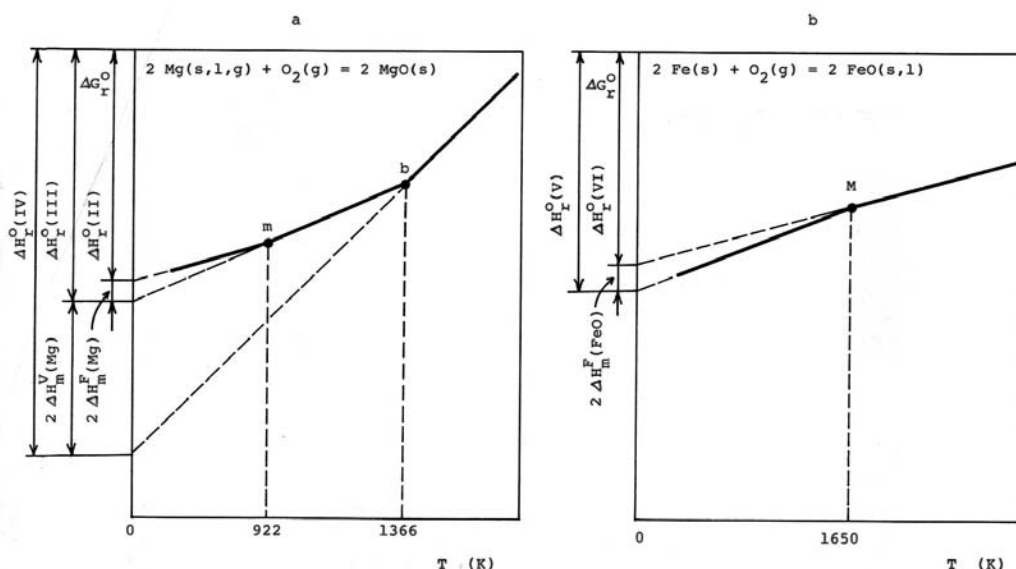


Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ(\text{R2})$ udává rovnice

$$\Delta_r G^\circ(\text{R2}) = -1202500 + 216,5 T \quad (\text{J}) \quad (5.2-16)$$

která je rovnicí přímky, jež vytíná na ose $\Delta_r G^\circ$ pro $T = 0 \text{ K}$ hodnotu $\Delta_r H^\circ(\text{R2}) = -1202,5 \text{ kJ}$. Směrnice této přímky se rovná záporně vzaté hodnotě $\Delta_r S^\circ(\text{R2}) = -216,5 \text{ J K}^{-1}$. Standardní reakční entropii můžeme vypočítat z hodnot standardních molárních entropií čistých látek podle vztahu (2.2-52) a platí

$$\Delta_r S^\circ(\text{R2}) = 2S_m^\circ(\text{MgO,s}) - 2S_m^\circ(\text{Mg,s}) - S_m^\circ(\text{O}_2,\text{g}) \quad (5.2-17)$$



Obrázek 5-8

Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ vzniku pevného MgO (a) a FeO (b);
m - bod tání Mg(s), b - bod varu Mg(l), M – bod tání FeO(s)

Jelikož standardní molární entropie plynného O_2 je výrazně vyšší než entropie pevného MgO, je $\Delta_r S^\circ(\text{R2}) < 0$ a $\Delta_r G^\circ(\text{R2})$ je rostoucí funkcí teploty. Při teplotě 922 K čistý Mg taje a při 1363 K za atmosférického tlaku čistý Mg vře. V oboru teplot 922 - 1363 K popisuje vznik $\text{MgO}(s)$ rovnice



a příslušnou teplotní závislost $\Delta_r G^\circ(\text{R3})$ udává vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R3}) = -1220400 + 235,9T \quad (\text{J}) \quad (5.2-18)$$

Při teplotě 922 K se mění směrnice teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$, neboť se mění hodnota $\Delta_r S^\circ$. Ta je nyní dána vztahem

$$\Delta_r S^\circ(\text{R3}) = 2S_m^\circ(\text{MgO}, s) - 2S_m^\circ(\text{Mg}, l) - S_m^\circ(\text{O}_2, g) \quad (5.2-19)$$

a jelikož je standardní molární entropie Mg v kapalném stavu větší než $S_m^\circ(\text{Mg}, s)$, je $|\Delta_r S^\circ(\text{R3})| > |\Delta_r S^\circ(\text{R2})|$ a teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ je strmější. Zcela analogicky se mění směrnice teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ při teplotě 1363 K. Nad touto teplotou je Mg v plynném stavu a vznik $\text{MgO}(s)$ popisuje rovnice



a příslušnou teplotní závislost $\Delta_r G^\circ(\text{R4})$ udává vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R4}) = -1475200 + 422,8T \quad (\text{J}) \quad (5.2-20)$$

Standardní reakční entropie je nyní dána rovnicí

$$\Delta_r S^\circ(\text{R4}) = 2S_m^\circ(\text{MgO}, \text{s}) - 2S_m^\circ(\text{Mg}, \text{g}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (5.2-21)$$

Jelikož je standardní molární entropie Mg v plynném stavu výrazně větší než $S_m^\circ(\text{Mg}, \text{l})$, je $|\Delta_r S^\circ(\text{R4})| \gg |\Delta_r S^\circ(\text{R3})|$ a teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ je nad teplotou 1363 K výrazně strmější.

Zlomy na teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ se objevují rovněž při změnách skupenství příslušného oxidu. Tak např. oxid železnatý FeO(s) taje při teplotě cca 1650 K. Pod touto teplotou popisuje vznik FeO z pevného železa a plynného kyslíku rovnice



nad touto teplotou rovnice



Jelikož $S_m^\circ(\text{FeO}, \text{l}) > S_m^\circ(\text{FeO}, \text{s})$, je $|\Delta_r S^\circ(\text{R6})| < |\Delta_r S^\circ(\text{R5})|$ a teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ je nad teplotou tání FeO méně strmá. Tato situace je znázorněna na obr.5-8b.

Teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ vzniku řady oxidů a sulfidů kovových prvků byly poprvé souhrnně graficky zpracovány v r.1944 Ellinghamem³⁵ a podle něj jsou nyní tyto diagramy označovány jako Ellinghamovy diagramy. Později byly zkonstruovány analogické diagramy i pro další binární sloučeniny - hydridy, halogenidy, selenidy, teluridy, nitridy a karbidy. Ellinghamovy diagramy byly následně Richardsonem³⁶ doplněny nomografickými stupnicemi, které usnadňují jejich použití při řešení řady praktických úloh z oblasti metalurgie a materiálového inženýrství. Jako příklad je dále na obr. 5-9 uveden a popsán Ellinghamův diagram pro oxidy a jsou ukázány některé možnosti jeho použití.

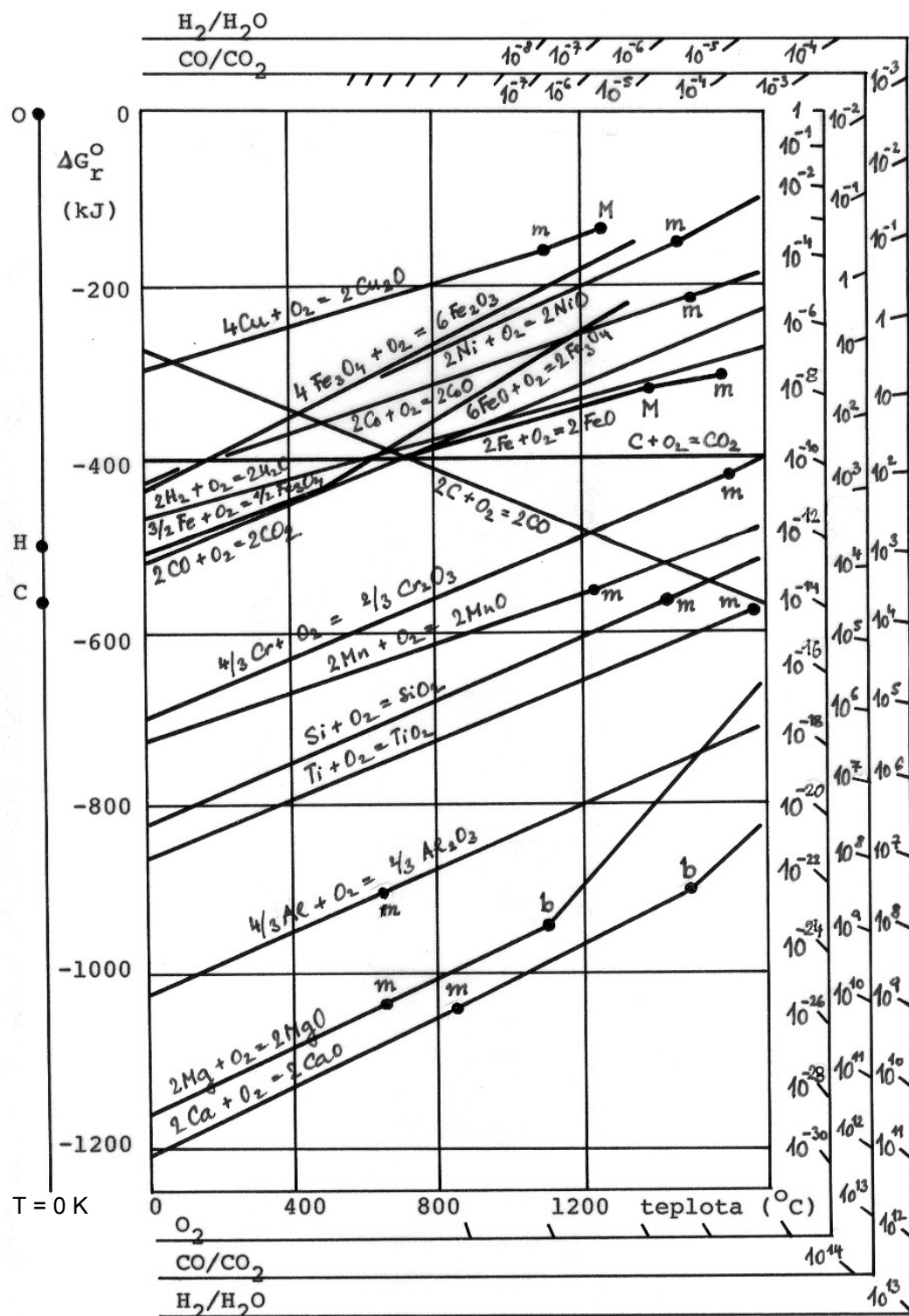
V Ellinghamově diagramu na obr. 5-9 jsou uvedeny lineární teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ vzniku řady oxidů především kovových prvků z příslušného prvku a plynného kyslíku. V některých případech jsou v diagramu uváděny i teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ pro vznik vyšších oxidů z oxidů nižších (např. $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ nebo $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$). Hodnoty $\Delta_r G^\circ$ jsou vztaženy vždy na 1 mol O_2 , tj. na 2 moly oxidů Me_2O a MeO , na 2/3 molu oxidů M_2O_3 na 1 mol oxidů MeO_2 atd. Zlomy na uvedených závislostech odpovídají fázovým přeměnám výchozích prvků nebo oxidů při dané teplotě a jsou označovány následovně

Fázová přeměna	Prvek	Oxid
Tání	m	M
Var	b	B
Sublimace	s	S
Transformace v pevném stavu	t	T

³⁵ Ellingham H. J. T.: *Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes*, J. Soc. Chem. Ind. (London) 63, 125-133 (1944).

S konstrukcí a použitím Ellinghamových diagramů je možné se seznámit na interaktivních webových stránkách University of Cambridge (http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php) v rámci projektu „Teaching and Learning Packages“ nebo San Jose State University (<http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/tutorial.html>)

³⁶ Richardson F.D., Jeffes J.H.E.: *The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0°C to 2400°C: I-Oxides*, J. Iron and Steel Inst. 160, 261-270 (1948).



Obrázek 5-9

Ellinghamův diagram pro vybrané oxidy doplněný Richardsonovými nomografickými stupnicemi

Směrnice jednotlivých přímek jsou v oboru nízkých teplot přibližně stejné, neboť standardní reakční entropie, jejichž hodnoty směrnice určují, jsou pro všechny systémy kov-oxid přibližně stejné a platí

$$\Delta_r S^\circ = \frac{2}{y} S_m^\circ(\text{Me}_x\text{O}_y, \text{s,l}) - \frac{2x}{y} S_m^\circ(\text{Me}, \text{s,l}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \doteq S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (5.2-22)$$

Hodnota $\Delta_r G^\circ$ je mírou afinity daného prvku ke kyslíku a vyjadřuje stabilitu příslušného oxidu. Čím je $\Delta_r G^\circ$ nižší, tím je oxid stabilnější. V horní části Ellinghamova diagramu se nacházejí málo stabilní oxidy Ag_2O , Cu_2O , PbO aj., které se dají snadno redukovat a již při nízké teplotě se rozkládají a uvolňují kyslík. Termodynamicky značně stabilní oxidy SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 aj. se nacházejí naopak ve spodní části diagramu. V diagramu jsou dále uvedeny závislosti $\Delta_r G^\circ$ vs. T pro tyto reakce



Směrnice teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ reakce (R7) je záporná, neboť při této reakci se zvyšuje látkové množství plynných látek, a tedy $\Delta_r S^\circ > 0$. Směrnice teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ reakce (R8) je prakticky rovna nule, neboť při této reakci se látkové množství plynných látek nemění, a tak $\Delta_r S^\circ \approx 0$. Dále si ukážeme některé z možných způsobů použití Ellinghamova diagramu pro oxidy.

a) Relativní stabilita různých oxidů - metalotermická redukce

Uvažujme reakci mezi oxidem křemičitým a titanem za vzniku oxidu titaničitého a křemíku



Při teplotách do 1685 K (teplota tání Si) jsou všechny zúčastněné látky v pevném stavu a budeme-li předpokládat, že se vzájemně nemísí, pak reakce (R11) bude samovolně probíhat v naznačeném směru, bude-li $\Delta_r G^\circ(\text{R11}) < 0$. V tomto případě je Ti schopen vyredukovat z SiO_2 křemík a oxid titaničitý tak bude stabilnější než oxid křemičitý. Reakci (R11) si můžeme rozepsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí



Reakci (R11) lze vyjádřit jako kombinaci reakcí (R12) a (R13): $(\text{R11}) = (\text{R12}) - (\text{R13})$ a tedy platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R11}) = \Delta_r G^\circ(\text{R12}) - \Delta_r G^\circ(\text{R13}) \quad (5.2-23)$$

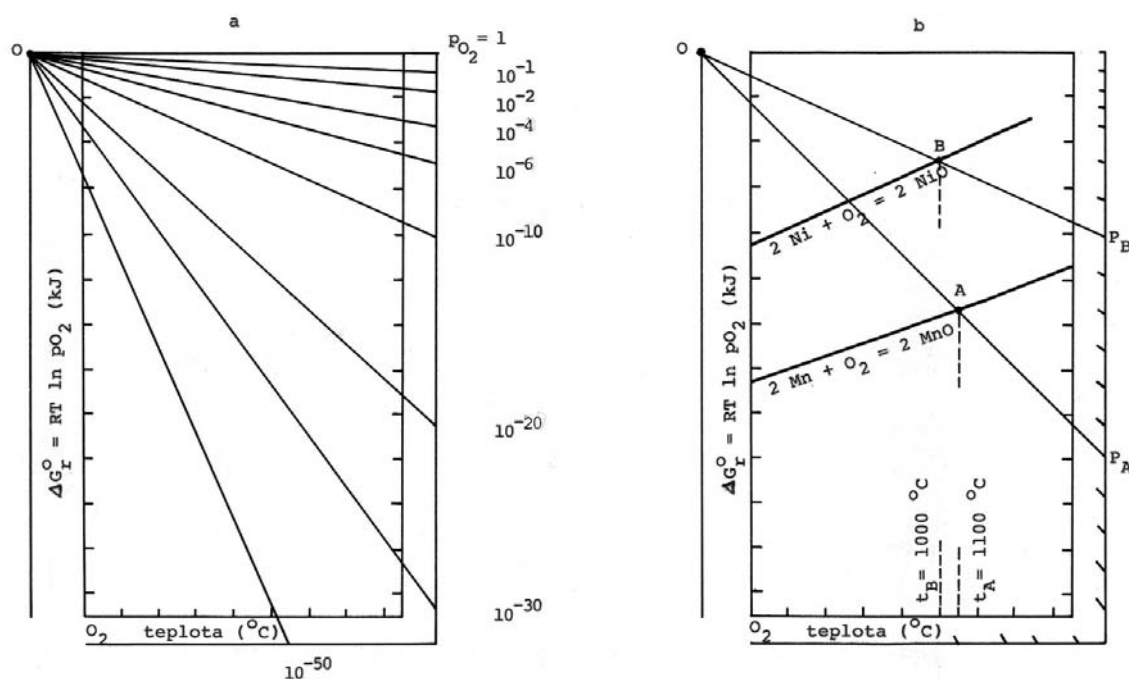
$\Delta_r G^\circ(\text{R11})$ bude záporné, jestliže bude $\Delta_r G^\circ(\text{R12}) < \Delta_r G^\circ(\text{R13})$. Z Ellinghamova diagramu zjistíme, že tato podmínka je v celém oboru teplot splněna. Obecně platí, že daný prvek je schopný redukovat všechny oxidy, které jsou v Ellinghamově diagramu výše než oxid příslušného prvku. Proces redukce oxidů kovovými prvky se nazývá metalotermická redukce. V praxi se pro tento účel užívají především hliník, vápník a hořčík.

b) Rovnováha kov-kyslík-oxid

Třífázový systém kov-kyslík-oxid má podle Gibbsova fázového pravidla jeden stupeň volnosti, a tak, zcela analogicky jako v případě systému $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$ (viz vztah (5.2-9) a následující), existuje vazná podmínka mezi rovnovážnou teplotou systému a parciálním tlakem kyslíku. Touto vaznou podmínkou je rovnovážná podmínka, kterou pro případ obecné reakce (R1) můžeme, za předpokladu ideálního chování plynné fáze a vzájemné nemísitelnosti prvku a oxidu zapsat ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = -RT \ln K_{\text{R1}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5.2-24)$$

Nepotřebujeme-li znát přesnou hodnotu, můžeme pro daný systém rovnovážný parciální tlak kyslíku odhadnout z Ellinghamova diagramu pomocí nomografické stupnice označené O_2 . Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídající teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-24), $RT \ln p(\text{O}_2)$, při pevné hodnotě $p(\text{O}_2)$ (viz obr. 5-10a).



Obrázek 5-10

Ellinghamův diagram – stupnice O_2 ; její konstrukce (a) a použití (b)

Všechny tyto přímky, jejichž směrnice je $R \ln p(\text{O}_2)$ vycházejí z bodu v diagramu označeném O a koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice O_2 . Při určení rovnovážného parciálního tlaku kyslíku postupujeme tak (viz obr. 5-10b), že bodem A na závislosti $\Delta_r G^\circ$ vs. T pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty t_A vedeme polopřímku vycházející z bodu O, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí O_2 odpovídá

hledané hodnotě $p(\text{O}_2)$. Pro systém Mn-O₂-MnO uvedený na obr. 5-10b a teplotu $t = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ je rovnovážný parciální tlak kyslíku cca 10^{-22} . Obdobným postupem můžeme k dané hodnotě $p(\text{O}_2)$ určit hodnotu rovnovážné teploty. Pro systém Ni-O₂-NiO rovněž uvedený na obr. 5-10b a parciální tlak kyslíku $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$ je rovnovážná teplota cca $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Jak bylo uvedeno již dříve, při dané teplotě mohou v rovnováze koexistovat všechny tři fáze (prvek a oxid v pevném nebo kapalném skupenství jako jednosložkové fáze a plynný kyslík) pouze při jediné hodnotě parciálního tlaku O₂. Pro soustavu mimo rovnováhu, ve které může probíhat reakce (R1) získáme spojením rovnic (5.2-14) a (5.2-24) vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) - RT \ln p_{\text{O}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{p_{\text{O}_2}} \quad (5.2-25)$$

kde $p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$ je rovnovážný parciální tlak kyslíku a $p(\text{O}_2)$ je skutečný tlak kyslíku v systému. Bude-li $p(\text{O}_2) > p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$, bude $\Delta_r G^\circ(\text{R1}) < 0$ a v systému bude samovolně probíhat oxidace prvku za vzniku oxidu, bude-li naopak $p(\text{O}_2) < p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$, bude $\Delta_r G^\circ(\text{R1}) > 0$ a v systému bude samovolně probíhat rozklad oxidu. Pro rozsah, v jakém může reakce (R1) v přímém i opačném směru probíhat platí zcela analogické závěry jako pro případ rozkladu vápence a situaci lze graficky znázornit analogickým obrázkem jako je obr. 5-7.

c) Redukce oxidů oxidem uhelnatým

Uvažujme redukci obecného oxidu dvojmocného prvku MeO plynným oxidem uhelnatým podle rovnice



Tuto rovnici můžeme zapsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí



a platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R14}) = \Delta_r G^\circ(\text{R9}) - \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-26)$$

Rovnovážnou podmínku pro reakci (R14) můžeme za předpokladu ideálního chování plynné fáze zapsat ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R14}) = -RT \ln K_{\text{R14}} = 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.2-27)$$

Spojením vztahů (5.2-26) a (5.2-27) získáme rovnici

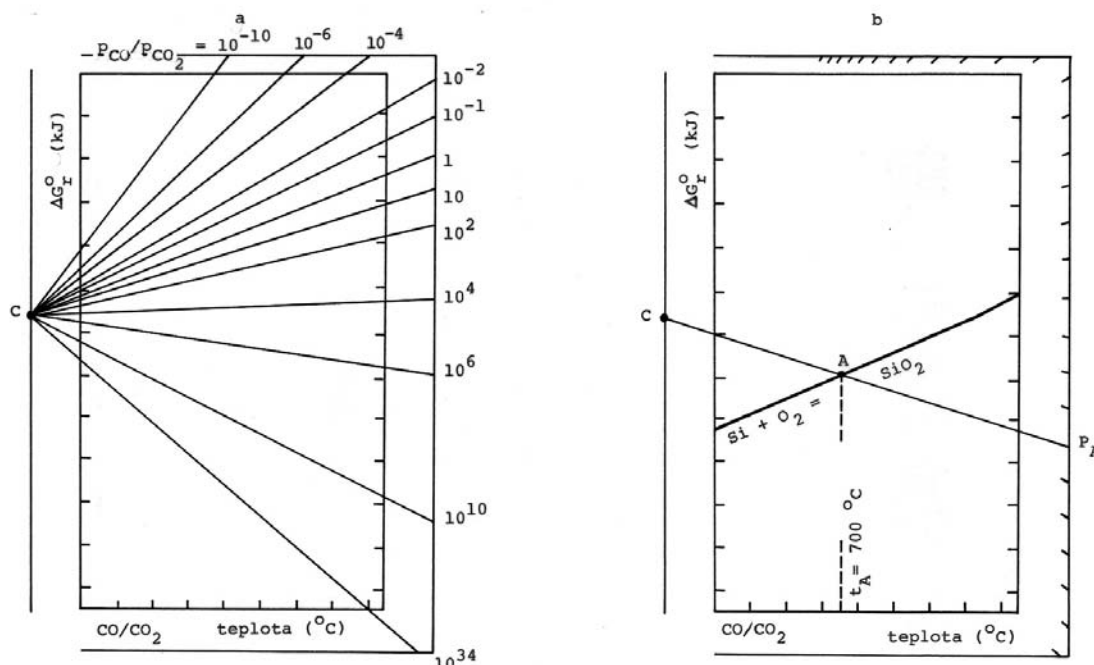
$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R9}) - 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.2-28)$$

Pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ v systému Me-MeO-CO-

CO₂, který splňuje rovnici (5.2-28) nyní užijeme nomografickou stupnici označenou CO/CO₂. Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídajících teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-28) při pevné hodnotě poměru $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ (viz obr. 5-11a). Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ reakce (R9) je dána vztahem

$$\Delta_r G^\circ(\text{R9}) = -564800 + 173,62 T \quad (\text{J}) \quad (5.2-29)$$

a tak všechny tyto přímky, jejichž směrnice je $173,62 - 2R \ln p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ vycházejí z bodu C v diagramu označeném C ($\Delta_r G^\circ(\text{R9}) = -564,8 \text{ kJ}$ pro $T = 0 \text{ K}$). Koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice CO/CO₂. Při určení rovnovážného poměru parciálních tlaků $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ postupujeme tak (viz obr. 5-11b), že bodem A na závislosti $\Delta_r G^\circ$ vs. T pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty t_A vedeme polopřímku vycházející z bodu C, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí CO/CO₂ odpovídá hledané hodnotě poměru $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$. Pro systém Si-SiO₂-CO-CO₂ uvedený na obr. 5-11b a teplotu $t = 700^\circ\text{C}$ je rovnovážný poměr parciálních tlaků $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2) = 10^8$.



Obrázek 5-11

Ellinghamův diagram – stupnice CO/CO₂; její konstrukce (a) a použití (b)

d) Redukce oxidů vodíkem

Zcela analogické je použití stupnice H₂/H₂O pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ při redukci oxidů vodíkem. Uvažujme redukci obecného oxidu MeO plynným vodíkem podle rovnice



Tuto rovnici můžeme zapsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí





a platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R15}) = \Delta_r G^\circ(\text{R10}) - \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-30)$$

Rovnovážnou podmínku pro reakci (R15) můžeme za předpokladu ideálního chování plynné fáze zapsat ve tvaru

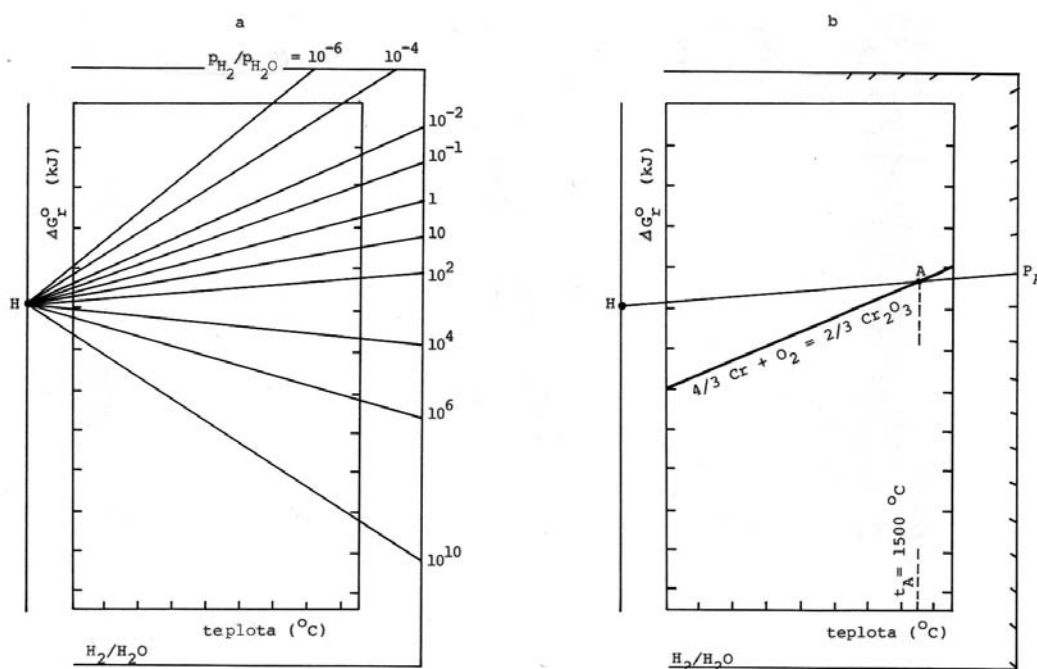
$$\Delta_r G^\circ(\text{R15}) = -RT \ln K_{\text{R15}} = 2RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.2-31)$$

Spojením vztahů (5.2-30) a (5.2-31) získáme vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R10}) - 2RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.2-32)$$

Pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ v systému Me-MeO- H_2 - H_2O , který splňuje rovnici (5.2-32) nyní užijeme nomografickou stupnici označenou $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídajících teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-32) při pevné hodnotě poměru $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ (viz obr. 5-12a). Teplotní závislost $\Delta_r G^\circ$ reakce (R10) je dána vztahem

$$\Delta_r G^\circ(\text{R10}) = -492000 + 109,60T \quad (\text{J}) \quad (5.2-33)$$



Obrázek 5-12

Ellinghamův diagram – stupnice $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; její konstrukce (a) a použití (b)

a tak všechny tyto přímky, jejichž směrnice je $109,6 - 2R \ln p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ vycházejí z bodu v diagramu označeném H ($\Delta_r G^\circ(\text{R10}) = -492,0 \text{ kJ}$ pro $T = 0 \text{ K}$). Koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Při určení rovnovážného poměru parciálních tlaků $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ postupujeme tak (viz obr. 5-12b), že bodem A na závislosti $\Delta_r G^\circ$ vs. T pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty t_A vedeme polopřímku vycházející z bodu H, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ odpovídá hledané hodnotě poměru $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$. Pro systém $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ uvedený na obr. 5-12b a teplotu $t = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ je rovnovážný poměr parciálních tlaků $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 10^2$.

5.2.4. Stabilita pevných látek v plynných atmosférách - Kelloggovy diagramy

Jak jsme si ukázali v předchozích částech, v metalurgii a materiálovém inženýrství řešíme často otázky spojené se stabilitou pevných látek v plynných atmosférách určitého složení. Rozklad uhličitánů a oxidace kovů za vzniku oxidů byly nejjednoduššími případy, kdy jsme v plynné fázi uvažovali pouze jednu chemicky reagující látku. V praxi se však častěji setkáváme s případy, kdy plynná fáze obsahuje více složek. Jedná se např. o již výše uvedenou redukci oxidů vodíkem či oxidem uhelnatým, tepelný rozklad síranů a siřičitanů, redukci halogenidů vodíkem a mnoho dalších reakcí uplatňujících se při výrobě a rafinaci kovů, depozici tenkých vrstev pevných látek z plynné fáze nebo vysokoteplotní korozi kovových i nekovových materiálů.

Uvažujme systém tvořený N látkami složených z M prvků, které jsou obsaženy v plynné fázi a v $(F - 1)$ jednosložkových kondenzovaných fázích. Za předpokladu, že v tomto systému probíhá právě $R = N - M$ nezávislých chemických reakcí (viz Gibbsovo stechiometrické pravidlo, kapitola 1.5) a neexistují zde žádné dodatečné vazné podmínky, je počet stupňů volnosti tohoto systému roven (viz vztah (1.6-4))

$$\nu = M - F + 2 \quad (5.2-34)$$

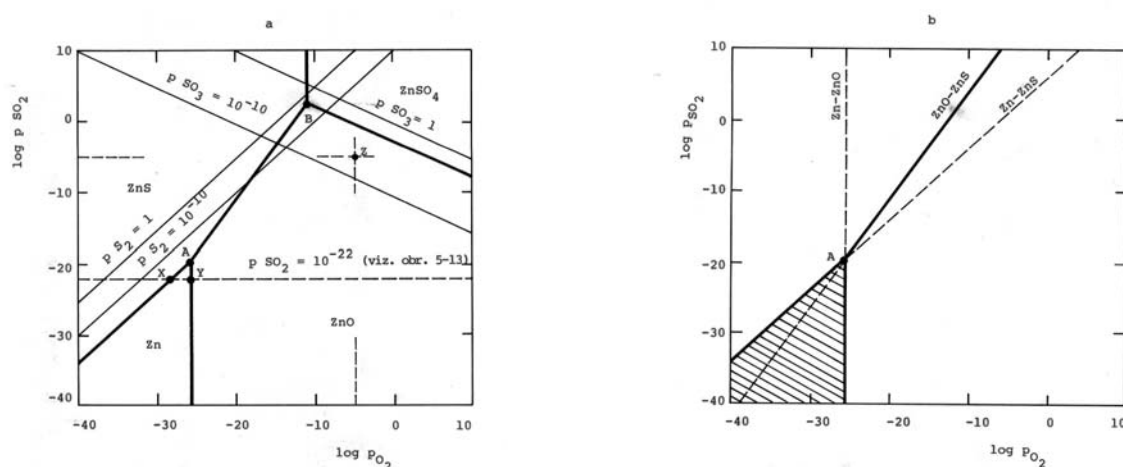
Omezíme-li se na podmínky, kdy v rovnováze s plynnou fází existuje alespoň jedna kondenzovaná fáze ($F_{\min} = 2$), je maximální počet stupňů volnosti roven počtu prvků M . Chceme-li rovnovážné poměry takového systému zobrazit graficky v dvourozměrném diagramu ($\nu = 2$), je třeba pevně zadat hodnoty $(M - 2)$ intenzivních proměnných, které stav systému určují. Jako příklad si dále uvedeme systém $\text{Zn}-\text{S}-\text{O}$, kde $M = 3$. Zvolíme-li stálou hodnotu teploty, můžeme rovnovážné poměry tohoto systému zobrazit v diagramu např. o souřadnicích $\log p(\text{SO}_2)$ vs. $\log p(\text{O}_2)$. Tento typ diagramů, kde jsou pro dané rovnovážné složení plynné fáze znázorněny oblasti stability jednotlivých kondenzovaných fází byl navržen v r. 1960 Kelloggem³⁷ a podle něj jsou tyto diagramy nyní označovány jako Kelloggovy diagramy³⁸.

Kelloggův diagram pro systém $\text{Zn}-\text{S}-\text{O}$ při teplotě 1000 K je uveden na obr. 5-13a. Při jeho konstrukci byly uvažovány čtyři jednosložkové kondenzované fáze - $\text{Zn}(\text{l})$, $\text{ZnO}(\text{s})$, $\text{ZnS}(\text{s})$ a $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ a fáze plynná, jejíž složení bylo vyjádřeno parciálními tlaky O_2 a SO_2 . Jednotlivá pole diagramu odpovídají oblastem stability vyznačených kondenzovaných fází. Je-li

³⁷ Kellogg, H. H., Basu, S. K.: *Thermodynamic properties of the system lead-sulfur-oxygen to 1100 K*, *Trans. Metal. Soc. A.I.M.E.*, 218, 70-81 (1960).

³⁸ Vedle označení „Kellogg's diagrams“ se pro tento typ diagramů užívají v anglicky psané literatuře názvy „predominance area diagrams“ nebo „phase stability diagrams“.

v rovnováze s plynnou fází pouze jedna kondenzovaná fáze, má tento systém při konstantní teplotě dva stupně volnosti a lze tedy v určitém rozmezí parciální tlaky O_2 a SO_2 libovolně měnit, aniž by se změnilo fázové složení systému. Hranice mezi oblastmi stability jednotlivých kondenzovaných fází představují podmínky, za kterých v rovnováze s plynnou fází existují obě kondenzované fáze přiléhající k příslušné hranici. V tomto případě je počet stupňů volnosti roven jedné (univariantní rovnováha) a mezi hodnotami $p(O_2)$ a $p(SO_2)$ existuje vazná podmínka, jejímž grafickým vyjádřením je příslušná hranice. Mění-li se ve třífázovém systému parciální tlak O_2 , může parciální tlak SO_2 nabývat pouze hodnot podél příslušné hranice, jinak dojde ke změně fázového složení systému. Invariantní body A a B odpovídají takovým podmínkám, kdy v rovnováze s plynnou fází existují tři kondenzované fáze (bod A: Zn, ZnO a ZnS, bod B: ZnO, ZnS a $ZnSO_4$). Počet stupňů volnosti je roven nule a jednotlivé invariantní body odpovídají při dané teplotě jediné dvojici hodnot $p(O_2)$ a $p(SO_2)$.



Obrázek 5-13

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Zn-O-S při teplotě 1000 K (a) a postup jeho konstrukce (b)

Přímky označené SO_3 a S_2 odpovídají izobarám těchto látek v plynné fázi, které mohou být při konstrukci diagramu rovněž uvažovány. Výpočet a konstrukci popsaného diagramu si nyní podrobně probereme.

Existuje několik různých postupů pro výpočet a konstrukci izotermních diagramů stability fází. Při „ručním“ výpočtu obvykle volíme stechiometrický postup, při kterém určujeme univariantní hranice oblastí stability jednotlivých fází. Jak bylo uvedeno výše, jsou tyto hranice grafickým vyjádřením vazných podmínek mezi hodnotami $p(O_2)$ a $p(SO_2)$, přičemž tyto podmínky představují rovnovážné podmínky chemických reakcí mezi příslušnými dvojicemi kondenzovaných fází.

Rovnováhu mezi kapalným Zn a pevným ZnO popisuje rovnice



Za předpokladu, že Zn(l) i ZnO(s) se reakce účastní jako čisté látky a plynná fáze se chová ideálně, platí pro standardní reakční Gibbsovu energii této reakce vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R16}) = -RT \ln K_{\text{R16}} = RT \ln p_{O_2} \quad (5.2-35)$$

Pro teplotu 1000 K je $\Delta_r G^\circ(\text{R16})/RT = -59,2$, a tak v diagramu o souřadnicích $\log p(\text{SO}_2)$ vs. $\log p(\text{O}_2)$ představuje hranici oblastí stability Zn(l) a ZnO(s) přímka kolmá na osu $\log p(\text{O}_2)$ o souřadnici $\log p(\text{O}_2) = -25,7$ (viz obr. 5-13b, přímka Zn/ZnO). Je zřejmé, že - uvažujeme-li pouze kondenzované látky Zn(l) a ZnO(s) - je v polorovině napravo od této přímky ($p(\text{O}_2) > p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$) stabilní ZnO(s) a naopak nalevo od této přímky ($p(\text{O}_2) < p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$) je stabilní Zn(l) .

Rovnováhu mezi kapalným Zn a pevným ZnS popisuje rovnice



Za výše uvedených předpokladů platí pro $\Delta_r G^\circ(\text{R17})$ vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R17}) = -RT \ln K_{\text{R17}} = RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} \quad (5.2-36)$$

Pro teplotu 1000 K je $\Delta_r G^\circ(\text{R17})/RT = 14,2$, a tak v diagramu představuje hranici oblastí stability Zn(l) a ZnS(s) přímka určená rovnicí

$$\log p_{\text{SO}_2} = \log p_{\text{O}_2} + 6,2 \quad (5.2-37)$$

(viz obr. 5-13b, přímka Zn/ZnS). Analogicky jako v předchozím případě, tj. uvažujeme-li pouze kondenzované látky Zn(l) a ZnS(s) , je Zn(l) stabilní v dolní polorovině a ZnS(s) v horní polorovině vytvořené přímkou (5.2-37).

Rovnováhu mezi pevným ZnS a pevným ZnO popisuje rovnice



Za výše uvedených předpokladů platí pro $\Delta_r G^\circ(\text{R18})$ vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R18}) = -RT \ln K_{\text{R18}} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{SO}_2}} \quad (5.2-38)$$

Pro teplotu 1000 K je $\Delta_r G^\circ(\text{R18})/RT = -43,8$, a tak v diagramu představuje hranici oblastí stability ZnO(s) a ZnS(s) přímka určená rovnicí

$$\log p_{\text{SO}_2} = \frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} + 19,0 \quad (5.2-39)$$

(viz obr. 5-13b, přímka ZnO/ZnS). Opět analogicky jako v předchozích případech můžeme zjistit, že ZnS(s) je stabilní v horní polorovině a ZnO(s) v dolní polorovině vytvořené přímkou (5.2-39).

Všechny tři uvedené přímky se protínají v invariantním bodě A. Oblasti stability jednotlivých kondenzovaných fází (např. Zn(l)) ve čtyřfázovém systému Zn-ZnO-ZnS-(g) nyní určíme jako průnik dvou polorovin, které představují oblast stability příslušné fáze (Zn(l)) ve dvou třífázových podsystemech (Zn-ZnO-(g) a Zn-ZnS-(g)); oblast stability Zn(l) je na obr. 5-13b vyšrafována. Oblasti stability ZnS(s) resp. ZnO(s) budou dále omezeny hranicemi ZnS-ZnSO_4 resp. ZnO-ZnSO_4 , které zcela analogickým postupem odvodíme z rovnovážných

podmínek reakcí



Izobary $[p(\text{SO}_3)]$ a $[p(\text{S}_2)]$ zkonstruujeme na základě rovnovážných podmínek reakcí



pro které platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R21}) = -RT \ln K_{\text{R21}} = RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{SO}_3}}, \quad \frac{\Delta_r G^\circ(\text{R21}, 1000 \text{ K})}{RT} = -0,6 \quad (5.2-40)$$

$$\log p_{\text{SO}_2} = -\frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} + \log p_{\text{SO}_3} - 0,26 \quad (5.2-41)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R22}) = -RT \ln K_{\text{R22}} = RT \ln \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}}, \quad \frac{\Delta_r G^\circ(\text{R22}, 1000 \text{ K})}{RT} = -34,9 \quad (5.2-42)$$

$$\log p_{\text{SO}_2} = \log p_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \log p_{\text{S}_2} + 15,1 \quad (5.2-43)$$

Rovnice (5.2-41) a (5.2-43) jsou pro pevné hodnoty $p(\text{SO}_3)$ resp. $p(\text{S}_2)$ v souřadnicích $\log p(\text{SO}_2)$ vs. $\log p(\text{O}_2)$ rovnicemi přímek a jejich sít' bývá v Kelloggových diagramech rovněž znázorněna pro usnadnění přechodu mezi různými způsoby vyjádření složení plynné fáze (souřadnice O_2 - SO_2 nebo O_2 - SO_3 nebo O_2 - S_2).

Ve složitějších případech, kdy v daném systému může existovat značný počet jednosložkových kondenzovaných fází je „ruční“ postup výpočtu velmi pracný a nepřehledný. To souvisí i se skutečností, že obvykle předem nevíme, které z kondenzovaných fází mohou při dané teplotě spolu koexistovat, a tak při výpočtu musíme uvažovat všechny možné kombinace a následně testovat, které z nich představují termodynamicky stabilní rovnováhu. Výpočet a konstrukce diagramů stability fází lze však snadno převést na počítač³⁹. Algoritmy pro výpočet na počítači bývají odlišné. Lze postupovat např. tak, že nejprve určíme souřadnice všech kombinatoricky možných invariantních bodů, dále vybereme ty z nich, které jsou termodynamicky stabilní a následně zobrazíme hranice oblastí stability jednotlivých fází jako spojnice dvojic stabilních invariantních bodů resp. invariantního bodu a hraničního bodu

³⁹ Viz např. práce Leitner J., Voňka P., Glaser V.: *Program for the calculation and construction of isothermal phase stability diagrams*, Comput. Chem. 17, 277-281 (1993).

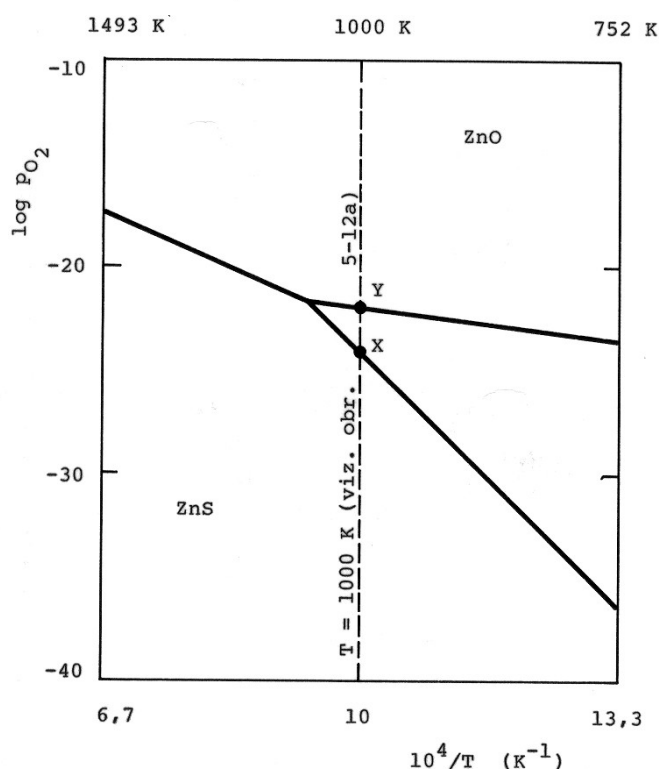
diagramu. Při jiném postupu (nestechiometrickém) testujeme v různých bodech diagramu určených souřadnicemi $\log p(\text{O}_2)$ - $\log p(\text{SO}_2)$, která z fází je pro příslušné hodnoty $p(\text{O}_2)$ a $p(\text{SO}_2)$ při dané teplotě termodynamicky nejstabilnější a metodou půlení intervalu určíme hranice oblastí stability. Počítačové algoritmy lze snadno zobecnit a konstruovat diagramy stability fází pro nejrůznější systémy, např. Me-Se-O, Me-C-O, Me-Cl-H, Me-Cl-O aj. i pro systémy tvořené více než třemi prvky. V tomto případě však, chceme-li výsledek znázornit ve dvourozměrném diagramu, je třeba pevně zvolit další intenzivní proměnnou, např. parciální tlak některé nezávislé složky plynné fáze.

Vedle izotermních diagramů stability fází je možné konstruovat i diagramy neizotermní, kde teplota je jednou z proměnných veličin. Na obr. 5-14 je znázorněna část takového diagramu v souřadnicích $\log p(\text{O}_2)$ vs. $1/T$ pro systém Zn-S-O při parciálním tlaku $p(\text{SO}_2) = 10^{-22}$. Při konstrukci tohoto diagramu vycházíme ze stejných rovnovážných podmínek jako ve výše popsaném případě. Pro určení hranic oblastí stability však musíme znát teplotní závislosti $\Delta_r G^\circ$ příslušných reakcí. V případě reakcí (R16) až (R18) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R16}) = -705134 + 213,00T \quad (\text{J}) \quad (5.2-44)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R17}) = 88316 + 29,77T \quad (\text{J}) \quad (5.2-45)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R18}) = -440883 + 76,73T \quad (\text{J}) \quad (5.2-46)$$



Obrázek 5-14

Diagram stability fází systému Zn-O-S při relativním parciálním tlaku $p(\text{SO}_2) = 10^{-22}$
(body X a Y odpovídají takto označeným bodům na obr. 5-13a)

Rovnice přímek odvozené z rovnovážných podmínek (5.2-35), (5.2-36) a (5.2-38) představující jednotlivé hranice mají tvar

Zn-ZnO:

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{36833,8}{T} + 11,1 \quad (5.2-47)$$

Zn-ZnS:

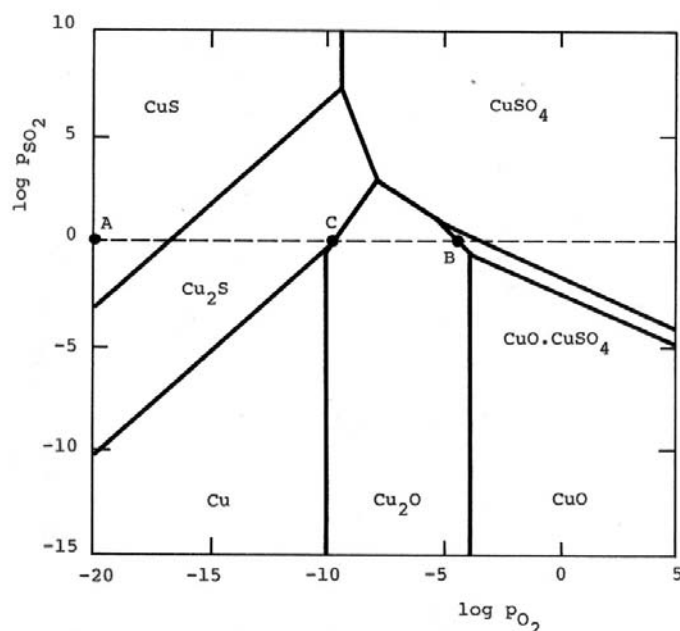
$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{4603,8}{T} - 23,5 \quad (5.2-48)$$

ZnO-ZnS: .

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{15353,5}{T} - 12,0 \quad (5.2-49)$$

Postup určení oblastí stability jednotlivých kondenzovaných fází je zcela analogický jako v případě, kdy nezávisle proměnnými byly parciální tlaky O_2 a SO_2 .

Kelloggovy diagramy znázorňují rovnovážné poměry v daném systému a lze z nich určit, je-li daná jednosložková kondenzovaná fáze při dané teplotě, tlaku a složení plyné fáze stabilní či ne. Bude-li se např. oxid měďnatý nacházet při teplotě 1000 K a tlaku 100 kPa v plyné atmosféře, kde $x(\text{O}_2) = 10^{-20}$ a $x(\text{SO}_2) = 1$ (viz obr. 5-15, bod A) jedná se o nerovnovážný stav (CuO není za těchto podmínek termodynamicky stabilní) a bude tedy docházet k samovolné chemické přeměně za vzniku dalších pevných látek. Jestliže bude složení plyné fáze konstantní (reakce probíhá v otevřeném systému, kterým proudí plyná fáze daného složení), bude reakce probíhat tak dlouho, dokud veškerý oxid nezreaguje za vzniku CuS. V uzavřeném systému, kde v důsledku reakce dochází ke změně ve složení plyné

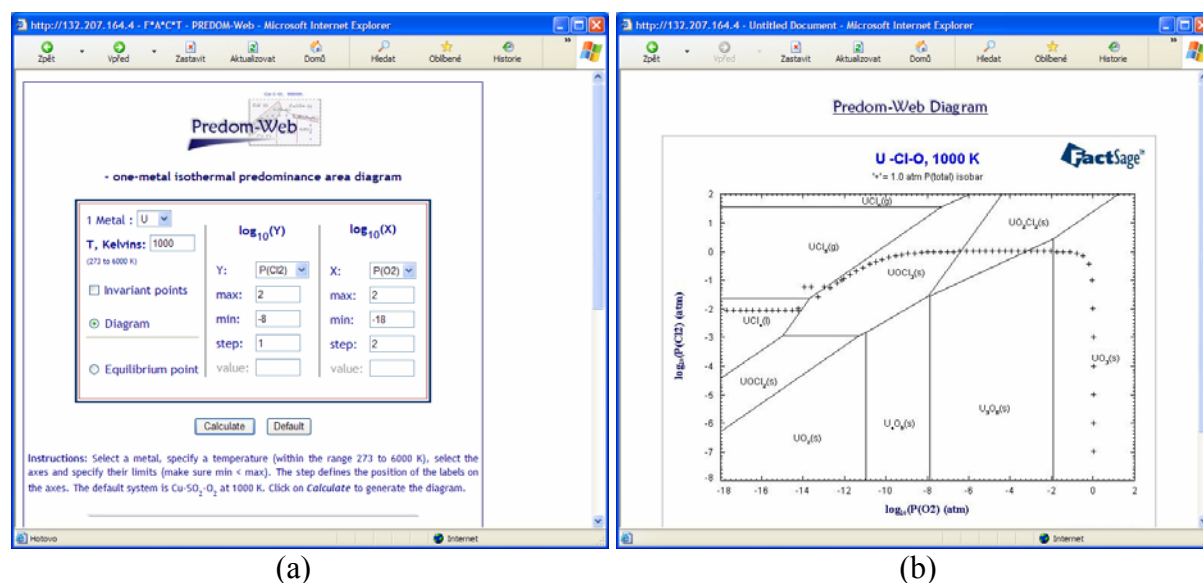


Obrázek 5-15

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Cu-O-S při teplotě 1000 K

fáze je třeba rovnovážné složení systému vypočítat. Výpočet rovnovážného složení takového systému je poměrně komplikovaný a jeho postup je na jiném příkladě uveden v kapitole 5.4. Zde si pro ilustraci uvedeme pouze některé výsledky. Při reakci 1 molu plynné fáze výše uvedeného složení s 1 molem CuO(s) vznikne 0,25 molu $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ a 0,25 molu $\text{CuO.CuSO}_4\text{(s)}$, přičemž složení plynné fáze je dáno bodem B. Budeme-li místo oxidu uvažovat elementární měď, pak reakcí za stejných podmínek vznikne 0,33 molu Cu_2O a 0,67 molu Cu_2S , přičemž složení plynné fáze odpovídá bodu C.

V současné době je možné pro konstrukci Kelloggových diagramů využít počítačové programy volně dostupné na internetu. Tak např. producent software *FactSage*, určeného pro různé termodynamické výpočty v oblasti metalurgie a materiálového inženýrství nabízí na svých webových stránkách (<http://www.factsage.com>) v položce *Fact-Web* přístup k programu *Predom-Web*, který po zadání potřebných vstupních údajů příslušný diagram zkonstruuje. Na obr. 5-16a je vzhled úvodní stránky se zadávanými údaji, na obr. 5-16b je pak vypočtený Kelloggův diagram pro systém U-Cl-O při teplotě 1000 K.



(a)

(b)

Obrázek 5-16

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému U-Cl-O při teplotě 1000 K zkonstruovaný pomocí programu *Predom-Web*;

(a) vstupní menu pro zadání systému a parametrů výpočtu, (b) výsledný diagram

Příklad 5-3:

Určete, která z pevných látek ZnS , ZnO a ZnSO_4 je v plynné atmosféře stálého složení obsahující kyslík a oxid siřičitý v poměru 1:1 při teplotě 1000 K a relativním tlaku $2 \cdot 10^{-5}$ termodynamicky stabilní.

Řešení:

Rozklad ZnSO_4 za vzniku sulfidu zinečnatého probíhá podle rovnice



Závislost příslušné reakční Gibbsovy energie na složení soustavy vyjádříme na základě pomoci vztahu (1.5-24) a platí

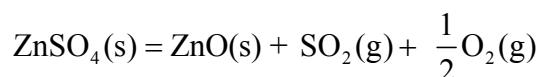
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Z termodynamických dat reagujících látek vypočteme hodnotu $\Delta_r G^\circ(1000\text{ K}) = 419,98\text{ kJ}$. Relativní parciální tlak kyslíku je $p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$. Po dosazení do výše uvedeného vztahu získáme hodnotu

$$\Delta_r G = 419980 + 2 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} = 228543\text{ J}$$

Jelikož je hodnota $\Delta_r G > 0$, nebude tato reakce za daných podmínek samovolně probíhat a termodynamicky stabilnější je tedy výchozí látka ZnSO_4 než produkty reakce ZnS .

Rozklad ZnSO_4 za vzniku oxidu zinečnatého probíhá podle rovnice



Pro závislost reakční Gibbsovy energie této reakce na složení soustavy platí

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln p_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Z termodynamických dat reagujících látek vypočteme hodnotu $\Delta_r G^\circ(1000\text{ K}) = 55,82\text{ kJ}$. Relativní parciální tlak oxidu siřičitého je $p(\text{SO}_2) = x(\text{SO}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$, a kyslíku $p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$. Po dosazení do výše uvedeného vztahu vypočteme hodnotu

$$\Delta_r G = 55820 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} + 0,5 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} = -87758\text{ J}$$

Jelikož je hodnota $\Delta_r G < 0$, bude tato reakce za daných podmínek probíhat samovolně a termodynamicky stabilnější je tedy produkt reakce ZnO než výchozí látka ZnSO_4 .

Z uvedených výsledků vyplývá, že za daných podmínek je termodynamicky stabilní fází oxid zinečnatý. Výsledek výpočtu můžeme ověřit v Kelloggově diagramu na obr. 5-13a, kde uvažované složení plyné fáze odpovídá bodu Z a spadá tedy do oblasti stability pevného ZnO .

5.2.5. Transportní reakce

Řada pevných látek vzniká jako produkt chemických reakcí výchozích látek plyných. Těchto reakcí se v praxi využívá např. při rafinaci některých kovů (Ti, Zr, Ni aj.), při přípravě tenkých povrchových vrstev monokrystalického, polykrystalického či amorfního charakteru (Al, W, Si, GaAs, InP, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, ZnSe, CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiC, TiN, $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ aj.), při přípravě monokrystalů některých sloučenin (VO_2 , Fe_2O_3 , Cu_2O , GeFe_2O_4 , PbMo_6S_8 , TeVO_4 , Fe_2TiO_5 aj.) a uplatňují se rovněž např. v žárovkách, jejichž baňky jsou plněny halogeny. Tyto reakce je možné provádět v otevřených (průtočných) nebo uzavřených systémech. V otevřených systémech se obvykle připravují vrstvy různého složení metodami CVD (zkratka z anglického názvu „*Chemical Vapour Deposition*“ - chemická depozice z plyné fáze) nebo VPE (zkratka z anglického názvu „*Vapour Phase Epitaxy*“ - epitaxe z plyné fáze). Rafinace kovů a příprava speciálních monokrystalů se provádí obvykle v uzavřených systémech metodou CTR (zkratka z anglického názvu „*Chemical Transport Reactions*“ - chemické transportní reakce). Termodynamickou analýzou chemických transportních reakcí se budeme nyní zabývat podrobněji.

Jako příklad transportní reakce si uvedeme Van Arkelův proces rafinace titanu. Při tomto procesu se zahřívá směs surového titanu (titanové houby) a jodu obvykle na teplotu cca 800 K v uzavřené evakuované nádobě (tlak cca 10 Pa). Při počátečním poměru Ti:I = 1:2 je

dominantní složkou plynné fáze TiI_2 , který vzniká reakcí⁴⁰



Vzniklý plynný jodid se následně rozkládá na wolframovém drátě umístěném ve středu nádoby a odporově vyhříváném na teplotu cca 1700 K za vzniku kovového titanu a plynného jodu (reakce (R23) probíhá v opačném směru). Plynný jod je transportován (difúzí a volnou konvekcí) zpět do zdrojové části, kde opět reaguje s Ti podle rovnice (R23). Při uvedeném procesu tak dochází k transportu Ti ze zdrojové části (dna nádoby) a jeho depozici na ohříváném vlákně. Při teplotě 800 K, na kterou je vyhřívána zdrojová zóna, jsou plynné jodidy většiny doprovodných prvků (Fe, Si, Al) méně stabilní než TiI_2 a nepřecházejí do plynné fáze, a tak během tohoto procesu dochází k významné rafinaci titanu.

Ve zdrojové zóně probíhá reakce (R23), pro kterou platí rovnovážná podmínka ve tvaru

$$K_{\text{R23}} = \frac{p_{\text{TiI}_2}}{p_1^2} = \frac{n_{\text{TiI}_2} + n_1}{p} \frac{n_{\text{TiI}_2}}{n_1^2} \quad (5.2-50)$$

Předpokládejme, že na počátku reakce systém obsahoval 1 mol Ti(s) a 2 moly I(g) . Příslušné rovnice látkové bilance tak mají tvar

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = 2 - 2\xi \quad (5.2-51a)$$

$$n_{\text{TiI}_2} = n_{\text{TiI}_2}^0 + \nu_{\text{TiI}_2} \xi = \xi \quad (5.2-51b)$$

a po dosazení do rovnice (5.2-50) získáme vztah

$$K' = p K_{\text{R23}} = \frac{(2 - \xi)\xi}{(2 - 2\xi)^2} \quad (5.2-52)$$

jehož úpravou získáme kvadratickou rovnici proměnné ξ ve tvaru

$$(1 + 4K')\xi^2 + 2(1 + 4K')\xi - 4K' = 0 \quad (5.2-53)$$

přičemž fyzikálně reálné řešení spadá do intervalu (0,1). Pro teplotu 800 K vypočteme z termodynamických dat reagujících látek hodnotu $K_{\text{R23}} = 2,06 \cdot 10^{14}$, a tedy $K' = 2,06 \cdot 10^{10}$. Řešením rovnice (5.2-53) získáme hodnotu $\xi \approx 1$, což znamená, že veškerý původně přítomný Ti přešel ve zdrojové zóně do plynné fáze ve formě $\text{TiI}_2(\text{g})$.

V depoziční zóně dochází k rozkladu plynného TiI_2 podle rovnice (zpětná reakce k rovnici (R23))



Pro rovnovážnou podmínku této reakce platí

⁴⁰ Za sníženého tlaku 10 Pa je jod v plynné fázi dominantně přítomen ve formě atomární I(g) .

$$K_{R24} = \frac{1}{K_{R23}} = \frac{p_1^2}{p_{\text{TiI}_2}} = \frac{p}{n_{\text{TiI}_2} + n_1} \frac{n_1^2}{n_{\text{TiI}_2}} \quad (5.2-54)$$

Na počátku reakce nyní uvažujeme 1 mol plynného TiI_2 , vzniklý z 1 molu titanu a 2 molů jodu ve zdrojové zóně. Podmínky látkové bilance mají nyní tvar

$$n_{\text{TiI}_2} = n_{\text{TiI}_2}^0 + \nu_{\text{TiI}_2} \xi = 1 - \xi \quad (5.2-55a)$$

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = 2\xi \quad (5.2-55b)$$

a po dosazení do rovnice (5.2-54) získáme vztah

$$K'' = \frac{K_{R24}}{p} = \frac{(2\xi)^2}{(1+\xi)(1-\xi)} \quad (5.2-56)$$

jehož úpravou získáme pro rozsah reakce vztah

$$\xi = \left(\frac{K''}{K'' + 4} \right)^{1/2} \quad (5.2-57)$$

Pro teplotu vlákna 1700 K je $K_{R24} = 7,12 \cdot 10^{-4}$, a tedy $K'' = 7,12$. Řešením rovnice (5.2-57) získáme hodnotu $\xi = 0,80$, což znamená, že rozkladem 1 molu TiI_2 v depoziční zóně vznikne 0,8 molu titanu ($n_{\text{Ti}} = \xi$).

Při popisu transportu titanu v systému Ti-I jsme uvažovali v plynné fázi pouze dvě látky - TiI_2 a I a mezi pevným titanem a plynnou fází pouze jednu chemickou reakci (R23) resp. (R24). V závislosti na počátečních podmínkách však mohou být v plynné fázi obsaženy i další látky, zejména TiI_4 , který je při nižších teplotách a vyšším obsahu jodu dominantní titan obsahující složkou plynné fáze. V obecném případě musíme tedy do výpočtu zahrnout všechny termodynamicky stabilní sloučeniny tvořené uvažovanými prvky. Rovnovážné složení takového mnohosložkového systému pak obvykle počítáme postupem uvedeným v části 5.4.

Jak bylo uvedeno již dříve, dochází při transportu Ti k jeho rafinaci, což dokumentují výsledky uvedené v tab. 5-IV. Tyto výsledky byly získány na základě výpočtu rovnovážného

Tabulka 5-IV

Výsledky termodynamického rozboru Van Arkelova procesu rafinace titanu

Prvek	Podíl převedený do plynné fáze (%)
Mg	100
Ti	91
Al	39
Si	≈0
Fe	≈0

složení systému tvořeného šesti prvky - Ti, Fe, Mg, Al, Si a I. Pro výpočet byl užít nestechiometrický algoritmus (viz část 55.) a bylo při něm uvažováno 15 plynných látek (I , I_2 , TiI , TiI_2 , TiI_3 , TiI_4 , FeI_2 , Fe_2I_4 , Mg , MgI , MgI_2 , AlI_3 , Al_2I_6 , SiI_2 a SiI_4) a 9 jednosložkových pevných fází (Ti , TiI_2 , TiI_3 , Fe , FeI_2 , Mg , MgI_2 , Al a Si). Výpočet byl proveden pro teplotu 800 K, relativní tlak 10^{-4} pro počáteční složení systému $n^\circ(I) = 5$ mol, $n^\circ(Ti) = 1$ mol, $n^\circ(Fe) = 1$ mol, $n^\circ(Mg) = 1$ mol, $n^\circ(Al) = 1$ mol a $n^\circ(Si) = 1$ mol. V tab. 5-IV jsou uvedeny podíly jednotlivých prvků převedené do plynné fáze ve formě jodidů. Z těchto výsledků je zřejmé, že při daných podmínkách do plynné fáze přejdou zejména Mg a Ti, méně pak Al a Si a Fe nejsou v plynné fázi prakticky obsaženy. Přítomnost MgI_2 v plynné fázi nevadí, neboť při teplotě depozice Ti (≈ 1700 K) je hořík vzniklý jeho rozkladem v plynném stavu a deponovaný titan tak prakticky nekontaminuje. Stejně účinný je tento postup pro odstranění Fe a Si (do plynné fáze nepřecházejí, zůstávají ve výchozí surovině). Obsah Al lze za daných podmínek snížit na méně než polovinu původní koncentrace.

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že v uzavřeném systému lze pro chemický transport užít pouze takové reakce, jejichž rozsah se v reálně dosažitelném oboru teplot významně změní (změna ζ z hodnoty 10^{-6} na hodnotu 10^{-2} není z praktického hlediska významná). Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě (1.5-33) plyne, že v případě, kdy pevná látka vzniká endotermní reakcí, bude k transportu docházet ve směru rostoucí teploty, u exotermní reakce naopak ve směru klesající teploty.

Na základě úplného termodynamického rozboru systému, ve kterém probíhají transportní reakce nebo dochází k chemickému vylučování z plynné fáze lze tedy určit (a) teplotní gradient, ve kterém bude k transportu pevných látek docházet, (b) složení vznikající pevné fáze v závislosti na teplotě, tlaku a počátečním složení systému a (c) složení plynné fáze, která je v rovnováze s fází pevnou ve zdrojové a depoziční zóně. Tyto výsledky lze užít pro stanovení vhodných podmínek pro depozici pevné fáze požadovaného složení v uzavřených i otevřených systémech⁴¹.

5.3. Heterogenní systémy - vícesložkové kondenzované fáze

5.3.1. Rovnováhy v binárních kondenzovaných systémech

5.3.1.1. T - x fázové diagramy binárních kondenzovaných systémů

Rovnovážné poměry v binárních a pseudobinárních systémech znázorňujeme obvykle graficky ve formě rovnovážných fázových diagramů. Tvoří-li systém dvě složky, které spolu chemicky nereagují, pak podle Gibbsova fázového pravidla (1.6-1) je počet stupňů volnosti v roven

$$\begin{aligned} v &= 3 & \text{pro } F &= 1 \\ v &= 2 & \text{pro } F &= 2 \\ v &= 1 & \text{pro } F &= 3 \end{aligned} \tag{5.3-1}$$

Ve vztazích (5.3-1) je F počet fází, které koexistují v rovnováze. Jelikož v systému je přítomna vždy alespoň jedna fáze ($v \leq 3$), musíme jednu z proměnných T , p a x , které stav systému

⁴¹ Problematice termodynamického rozboru procesu CVD je věnována starší přehledná práce Leitner J., Voňka P., Černý Č.: *Termodynamický rozbor procesu CVD*, Chem. Listy 78, 1233 - 1253 (1984).

jednoznačně určují pevně zvolit, abychom mohli pro zobrazení užít dvourozměrný diagram. Jelikož termodynamické vlastnosti, a tedy i rovnovážné poměry kondenzovaných soustav v oboru nízkých a středních tlaků ovlivňuje změna tlaku jen málo, volíme při konstrukci diagramů obvykle konstantní hodnotu tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$. Pro izobarické podmínky pak platí

$$\begin{aligned} \nu &= 2 & \text{pro } F &= 1 & \text{a } [p] \\ \nu &= 1 & \text{pro } F &= 2 & \text{a } [p] \\ \nu &= 0 & \text{pro } F &= 3 & \text{a } [p] \end{aligned} \quad (5.3-2)$$

Ke stejným relacím dospějeme i v případě, že složky spolu mohou reagovat za vzniku různých sloučenin. S každou touto sloučeninou je spojena i jedna další rovnovážná podmínka (pro reakci, kterou příslušná sloučenina ze základních složek nebo jiných sloučenin vzniká), a tak podle vztahu (1.6-1) zůstává počet stupňů volnosti nezměněn.

Fázové diagramy dvousložkových kondenzovaných soustav jsou velice rozmanité a jejich odlišnost je dána:

- existencí různých strukturních modifikací pevných látek a jejich roztoků,
- různou mísitelností složek v kapalném i pevném stavu,
- možností tvorby stechiometrických i nestechiometrických sloučenin, které mohou být stabilní v různě širokém oboru teplot a složení.

Některé základní typy jednoduchých binárních fázových diagramů jsou dále podrobněji popsány. Pro popis jsou vybrány konkrétní binární fázové diagramy prvků⁴²; zobecnění, či interpretace rovnovážných fázových poměrů ve složitějších (pseudobinárních) systémech, kde složkami jsou sloučeniny, by nemělo být problematické. Pozornost je zaměřena především na oblast vyšších teplot, která je pro přípravu a zpracování anorganických materiálů nejvýznamnější.

a) Úplná mísitelnost složek v koexistujících fázích

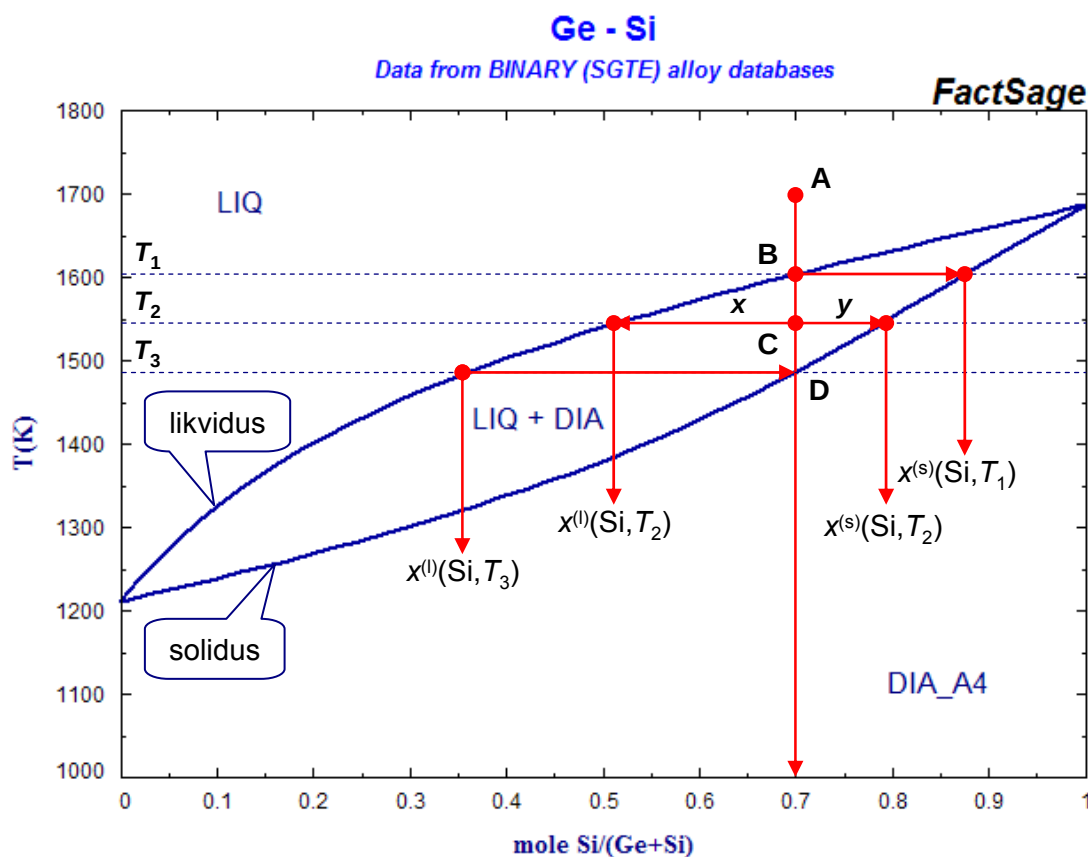
Příkladem systému, jehož složky vykazují neomezenou mísitelnost v koexistujících fázích je systém Ge-Si (obr. 5-16). Oba prvky krystalují při atmosférickém tlaku ve struktuře diamantu (strukturní typ A4) a vzhledem k blízkým mřížkovým parametrům ($a_{\text{Si}} = 0,543 \text{ nm}$, $a_{\text{Ge}} = 0,566 \text{ nm}$) se v pevném stavu mísí neomezeně. Jelikož se jedná o chemicky podobné prvky bez významných chemických interakcí, mísí se neomezeně i v kapalně fázi (tavenině) a v obou fázích vykazují jen velmi malé kladné odchylky od ideálního chování ve smyslu Raoultova zákona.

Plocha fázového diagramu (obr. 5-16) je rozdělena křivkami *likvidu* a *solidu* na tři oblasti. Oblast označená LIQ nad křivkou *likvidu* odpovídá podmínkám, kdy je termodynamicky stabilní tavenina. Oblast označená DIA_A4 pod křivkou *solidu* odpovídá podmínkám, kdy je stabilní pevný roztok (se strukturou diamantu). Oblast mezi křivkami *likvidu* a *solidu* je heterogenní oblastí kdy v rovnováze koexistují pevný roztok s taveninou. V této dvoufázové oblasti je počet stupňů volnosti $\nu = 1$, a tak pro zvolenou hodnotu teploty je složení koexistujících fází jednoznačně určeno.

Popišme nyní chladnutí taveniny o složení $x^{(l)}(\text{Si}) = 0,7$, jejíž počáteční teplota odpovídá bodu A na obr. 5-16. Při dosažení teploty T_1 (bod B) se z taveniny počne vylučovat pevný roztok Si-Ge(s), jehož složení je $x^{(s)}(\text{Si}, T_1)$. Při dalším ochlazování nyní již heterogenního systému se mění jednak složení koexistujících fází (složení taveniny podél křivky *likvidu*, složení pevného roztoku podél křivky *solidu*), jednak celková látková množství obou fází. Při teplotě T_2 koexistují v rovnováze tavenina o složení $x^{(l)}(\text{Si}, T_2)$ a pevný roztok o složení

⁴² Všechny fázové diagramy byly generovány počítačovým programem FactSage (verze 5.5) z připojených databází (viz <http://www.factsage.com/>)

$x^{(s)}(\text{Si}, T_2)$. Látková množství koexistujících fází jsou dle pákového pravidla úměrná délkám úseček x a y a platí: $n(s)/n(l) = x/y$ resp. $n(s)/(n(s) + n(l)) = x/(x + y)$ a $n(l)/(n(s) + n(l)) = y/(x + y)$. Po dosažení teploty T_3 (bod D) ztuhne poslední podíl taveniny o složení $x^{(l)}(\text{Si}, T_3)$, systém je opět homogenní a složení pevného roztoku, který je při teplotách $T < T_3$ stabilní je dáno počátečním složením taveniny $x^{(s)}(\text{Si}) = 0,7$. Teplotní interval T_1 - T_3 se nazývá interval tuhnutí.

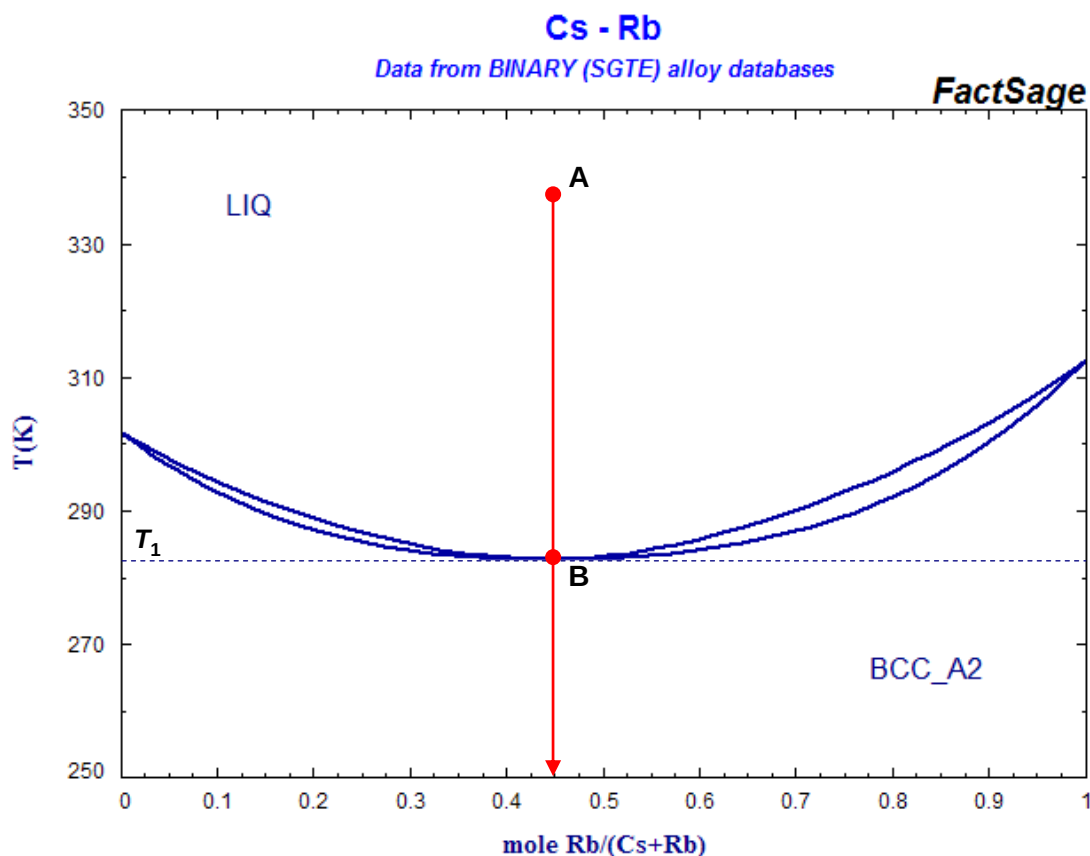


Obrázek 5-17

Izobarický fázový diagram systému Ge-Si

Tento typ fázového diagramu, kdy se složky v kapalně i pevné fázi mísí téměř ideálně, přísluší např. systémům Cu-Ni, Mo-W, Se-Te, CaO-MnO, MgO-NiO, Al_2O_3 - Cr_2O_3 , GaAs-GaP, AlAs-GaAs, CdTe-HgTe.

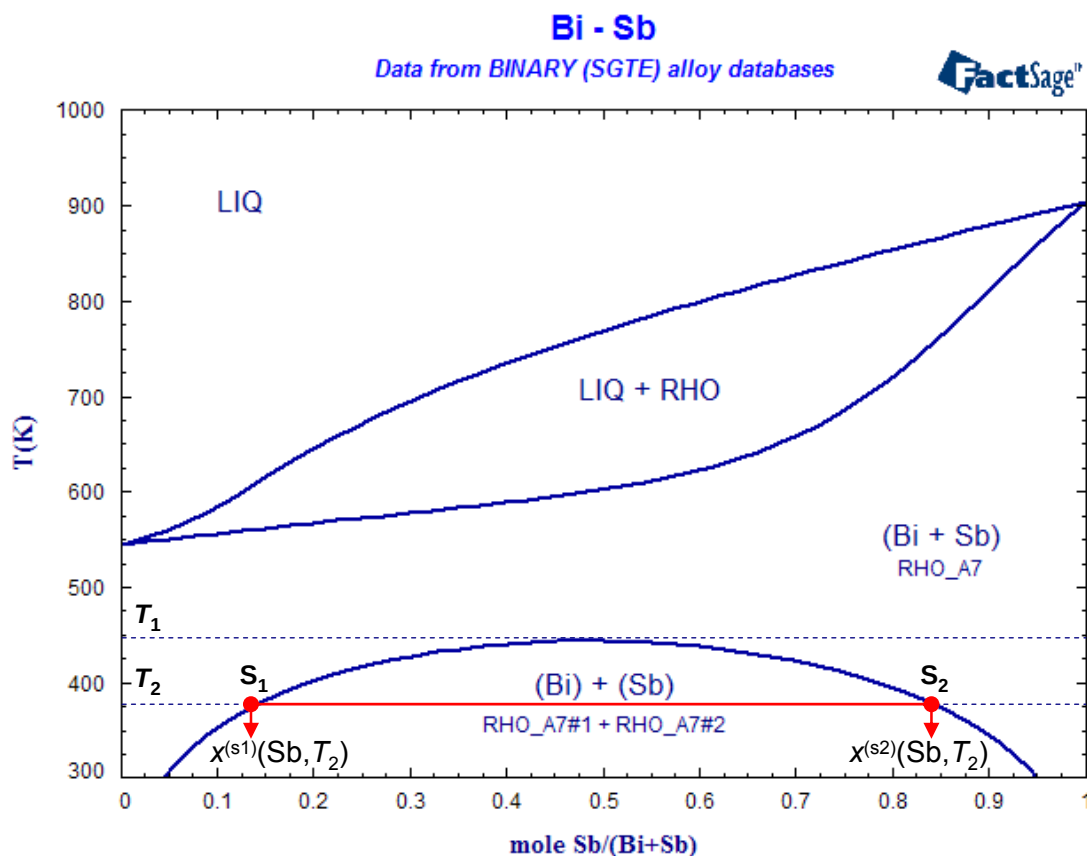
Pokud složky v pevné či kapalně fázi vykazují výraznější odchylky od ideálního chování, dochází k deformaci křivek *likvidu* a *solidu*. V případech, kdy složky se příliš neliší teplotami tání, mohou křivky *likvidu* a *solidu* vykazovat společné minimum resp. maximum. Tak je tomu např. u systému Cs-Rb, jehož fázový diagram je znázorněn na obr. 5-17 (společné minimum je označeno bodem B). Tavenina o složení $x^{(l)}(\text{Rb}) = 0,45$ se při chladnutí chová jako čistá složka: při dosažení teploty T_1 veškerá tavenina ztuhne za vzniku pevného roztoku Rb-Cs(s) se strukturou bcc a složením $x^{(s)}(\text{Rb}) = 0,45$. Ačkoliv při teplotě a složení, které odpovídají společnému minimu na křivkách *likvidu* a *solidu* (bod B) koexistují pouze dvě fáze – tavenina a pevný roztok, jedná se o invariantní bod tohoto binárního systému, jelikož složení obou fází je stejné a počet nezávislých intenzivních proměnných je tak o jednu nižší. Společné minimum vykazují křivky *likvidu* a *solidu* např. v systémech Cu-Au, Cs-K, Hf-Ti, KCl-NaCl, Al_2O_3 - Fe_2O_3 , Na_2CO_3 - Na_2SO_4 aj.

**Obrázek 5-18**

Izobarický fázový diagram systému Cs-Rb

b) Omezená mísitelnost složek v pevné fázi

V případě kladných odchylek od ideálního chování v pevném stavu může docházet k výskytu oblastí s omezenou mísitelností. Pokud nejsou tyto odchylky příliš velké a kritická teplota pevného roztoku leží výrazně níž, než je teplota tání níže tající složky, oblast omezené mísitelnosti a dvoufázová oblast (l)-(s) jsou odděleny oblastí stability homogenního pevného roztoku. Tuto situaci ukazuje fázový diagram systému Bi-Sb na obr. 5-19. Oba prvky krystalují ve struktuře romboedrické (strukturní typ A7). Homogenní roztok stabilní nad kritickou teplotou $T_c = T_1 = 444$ K je označen (Bi + Sb), koexistující pevné fáze, které mohou vznikat rozpadem pevného roztoku pod kritickou teplotou jsou označeny (Bi) – pevný roztok antimonu v bismutu a (Sb) – pevný roztok bismutu v antimonu. Hranice omezené mísitelnosti je v tomto případě prakticky symetrická vzhledem ke složení systému. Leží-li při teplotě T_2 celkové složení systému mezi body S_1 a S_2 , koexistují v rovnováze dva pevné roztoky s romboedrickou strukturou a složením $x^{(s1)}$ (Sb) a $x^{(s2)}$ (Sb). Poměr resp. podíl látkových množství koexistujících fází určíme pro dané celkové složení systému pomocí pákového pravidla.

**Obrázek 5-19**

Izobarický fázový diagram systému Bi-Sb

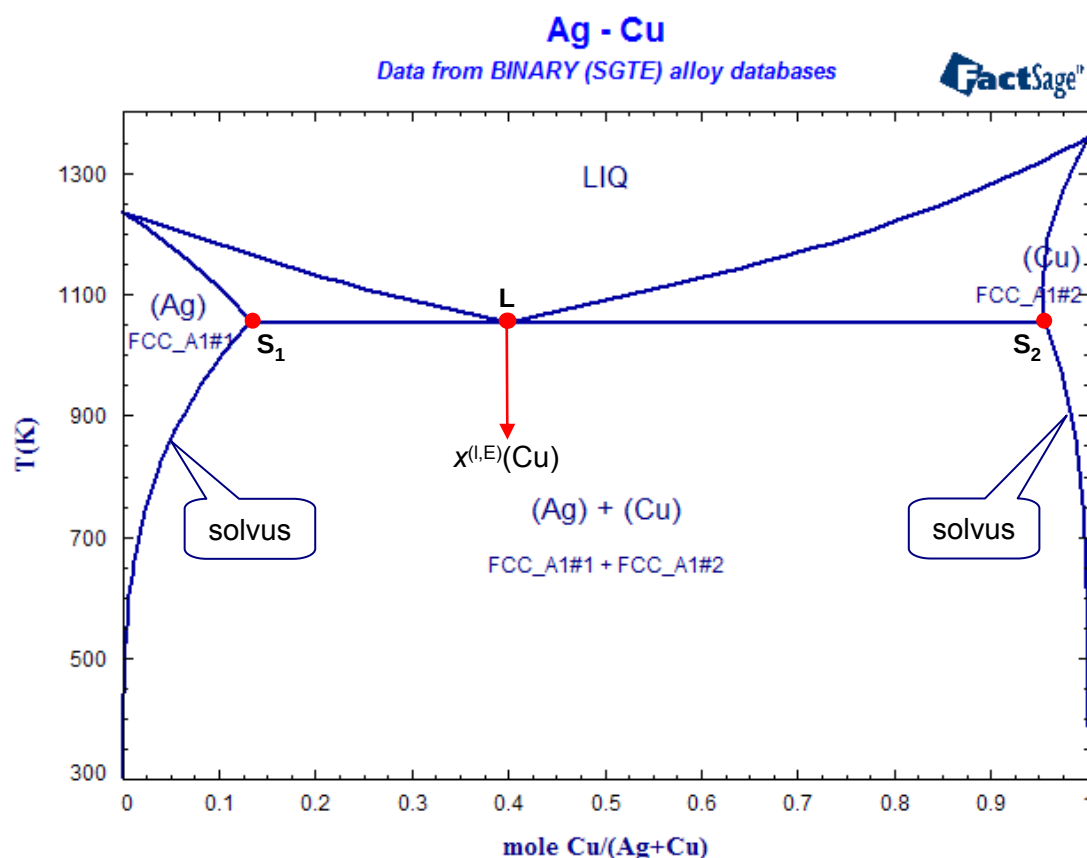
Je-li vzájemná mísitelnost v pevném stavu výrazně omezena i při vyšších teplotách, pak se dvoufázové oblasti (l)-(s) a (s₁)-(s₂) překrývají a ve fázovém diagramu se objeví invariantní rovnováha (l)-(s₁)-(s₂). Tato rovnováha (přeměna) může být eutektického či peritektického typu. Fázový diagram s eutektickou přeměnou je znázorněn na obr. 5-20.

Ve fázovém diagramu systému Ag-Cu (obr. 5-20) jsou tři oblasti, kde je termodynamicky stabilní pouze jedna fáze a tři oblasti dvoufázové. Křivky *likvidu* vymezují oblast stability taveniny (LIQ), křivky *solidu* a *solvu* ohraničují oblasti stability pevných roztoků se strukturou fcc (strukturní typ A1): (Ag) – pevný roztok mědi v stříbře a (Cu) – pevný roztok stříbra v mědi. Dvoufázové oblasti odpovídají koexistenci taveniny s pevnými roztoky (Ag) resp. (Cu) a oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy koexistují dvě fcc fáze (Ag) + (Cu) o různém složení.

Maximální rozpustnost Cu v Ag odpovídá bodu S₁, maximální rozpustnost Ag v Cu bodu S₂. Tyto fáze koexistují při tzv. eutektické teplotě T^E s taveninou o složení $x^{(l,E)}$. Tento typ invariantní rovnováhy (s₁)-(l)-(s₂) se nazývá eutektikum⁴³ a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě T^E



⁴³ Eutektikum stejně jako další názvy invariantních bodů pocházejí z řečtiny. Eutektikum je odvozeno ze slova „*eutektos*“ = snadno tavitelný.



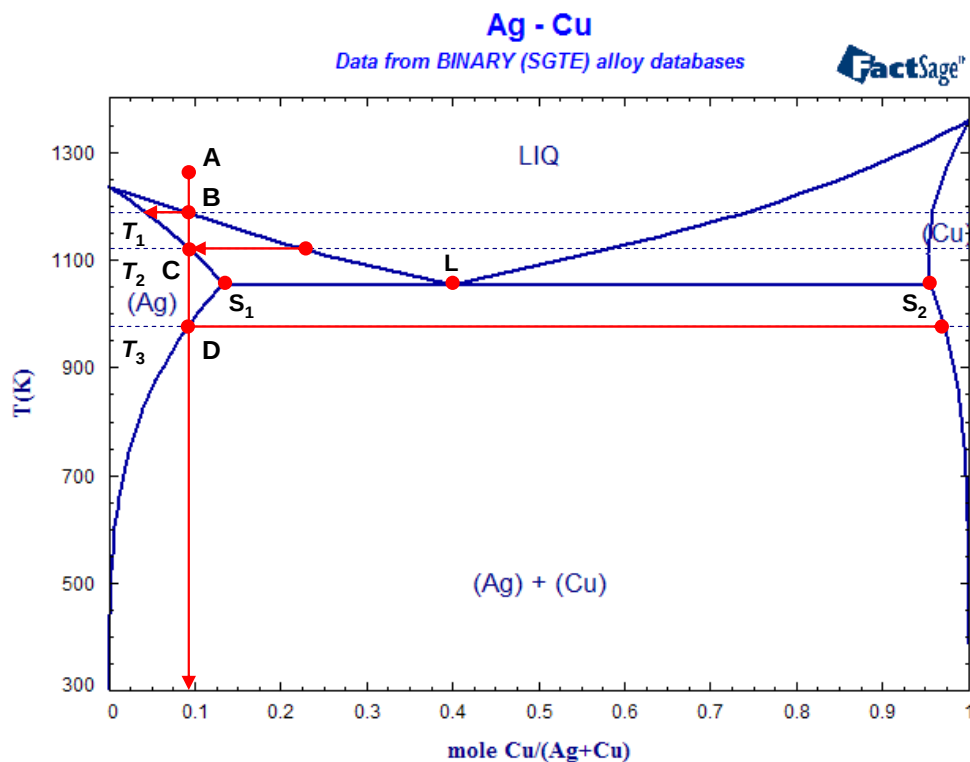
Obrázek 5-20

Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu

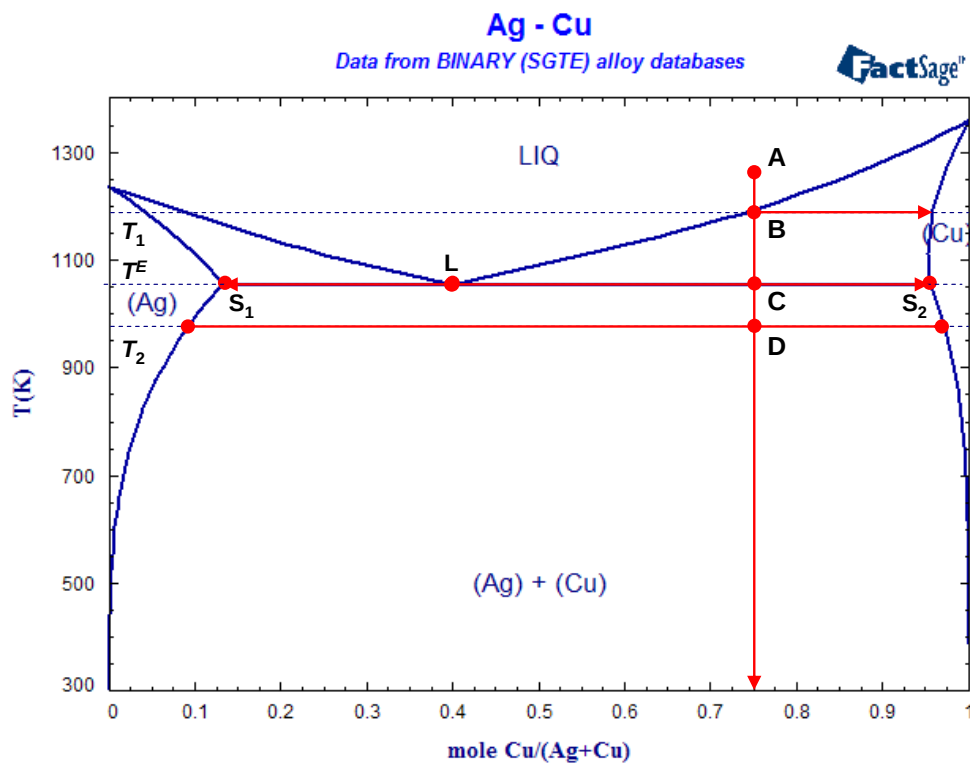
je označována jako eutektická (viz tab. 5-V). Eutektikum je invariantním bodem binárních systémů ($v = 0$), kde koexistenci tří fází (s_1)-(l)-(s_2) při stálém tlaku je stav systému ($T, x^{(l)}, x^{(s1)}, x^{(s2)}$) jednoznačně určen. Popišme si nyní chladnutí tavenin různého složení (viz obr. 5-21).

Při chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-21a dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Ag), po dosažení teploty T_1 (bod B). Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy T_1 a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu T_1 - T_2 (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu mědi v koexistujících fázích. Při teplotě T_2 (bod C) je již veškerá tavenina ztuhlá a při dalším chladnutí v rozmezí teplot T_2 - T_3 (body C-D) je termodynamicky stabilní pevný roztok (Ag). Po dosažení teploty T_3 (bod D) se původně homogenní pevný roztok stává termodynamicky nestabilním a rozpadá se na dvě fcc fáze různého složení. Složení sekundární fáze (Cu), která se rozpadem primární fáze (Ag) při teplotě T_3 začíná tvořit je dáno průsečíkem izotermy T_3 a příslušného *solvu*. Při dalším ochlazování dvoufázového systému (Ag) + (Cu) bude docházet k nárůstu látkového množství sekundární fáze (Cu) a k postupné změně složení obou fází podél křivek *solvu*.

Chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-21b, probíhá zčásti odlišným způsobem. Po dosažení teploty T_1 (bod B) dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Cu), jejichž složení je dáno průsečíkem izotermy T_1 a příslušné křivky *solidu*. Stejně jako v předchozím případě dochází při chladnutí taveniny v teplotním intervalu T_1 - T^E (body B-C) ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a

**Obrázek 5-21a**

Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chladnutí taveniny daného složení

**Obrázek 5-21b**

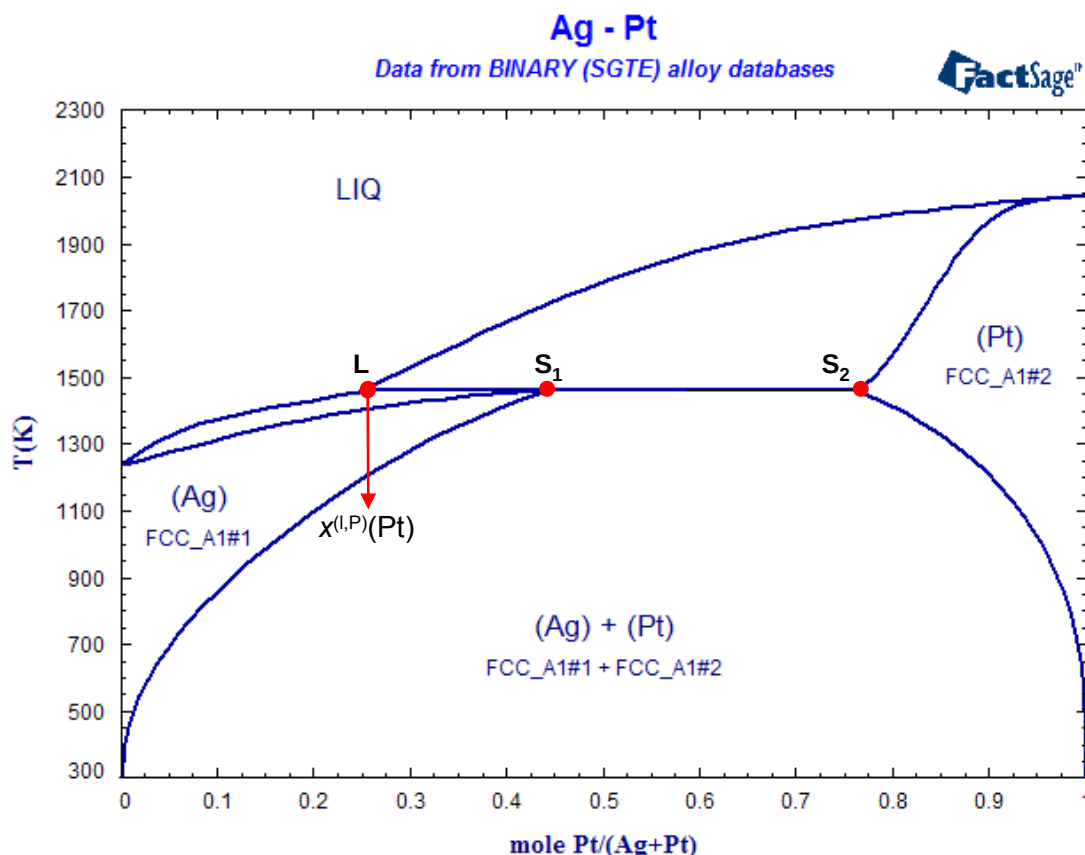
Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chladnutí taveniny daného složení

pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu stříbra v koexistujících fázích. Po dosažení eutektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Cu), jehož složení odpovídá bodu S_2 a eutektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina se nyní začne rozkládat eutektickou reakcí (R1) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení S_1 a reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina nepřemění. Při dalším chladnutí systému koexistují v rovnováze dva pevné roztoky (Ag) a (Cu), jejichž složení se mění podél křivek *solvu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem.

Při ochlazování taveniny přesně eutektického složení $x^{(l,E)}$ dochází po dosažení eutektické teploty T^E k eutektické reakci (R1) za vzniku dvou fcc fází (Ag) a (Cu) o složení daných body S_1 a S_2 , která probíhá tak dlouho, dokud se tavenina zcela nepřemění. Celý systém tak ztuhne při jedné teplotě (neexistuje interval tuhnutí), což je analogické s tuhnutím tavenin za vzniku čistých pevných látek. Dalším chladnutím pod eutektickou teplotou probíhá stejně jako již ve výše popsaném případě.

Eutektický typ fázových diagramů s různě rozsáhlou oblastí omezené mísitelnosti v pevné fázi je poměrně častý. Jako příklad lze uvést systémy Al-Si, Cd-Zn, Ga-In, Na-Rb, Pb-Sn, KF-LiF, NaCl-Na₂CO₃, KOH-K₂SO₄, CaO-MgO, Al₂O₃-ZrO₂, CdSe-SnSe, HgSe-PbSe, CdTe-PbTe.

Na obr. 5-22 je znázorněn fázový diagram systému Ag-Pt, ve kterém dochází k peritektické přeměně. V diagramu jsou vyznačeny tři oblasti, kde je termodynamicky stabilní pouze jedna fáze a tři oblasti dvoufázové. Křivky *likvidu* vymezují oblast stability taveniny (LIQ), křivky *solidu* a *solvu* ohraničují oblasti stability pevných roztoků se strukturou fcc (strukturní typ A1): (Ag) – pevný roztok platiny v stříbře a (Pt) – pevný roztok stříbra v platině. Dvoufázové oblasti



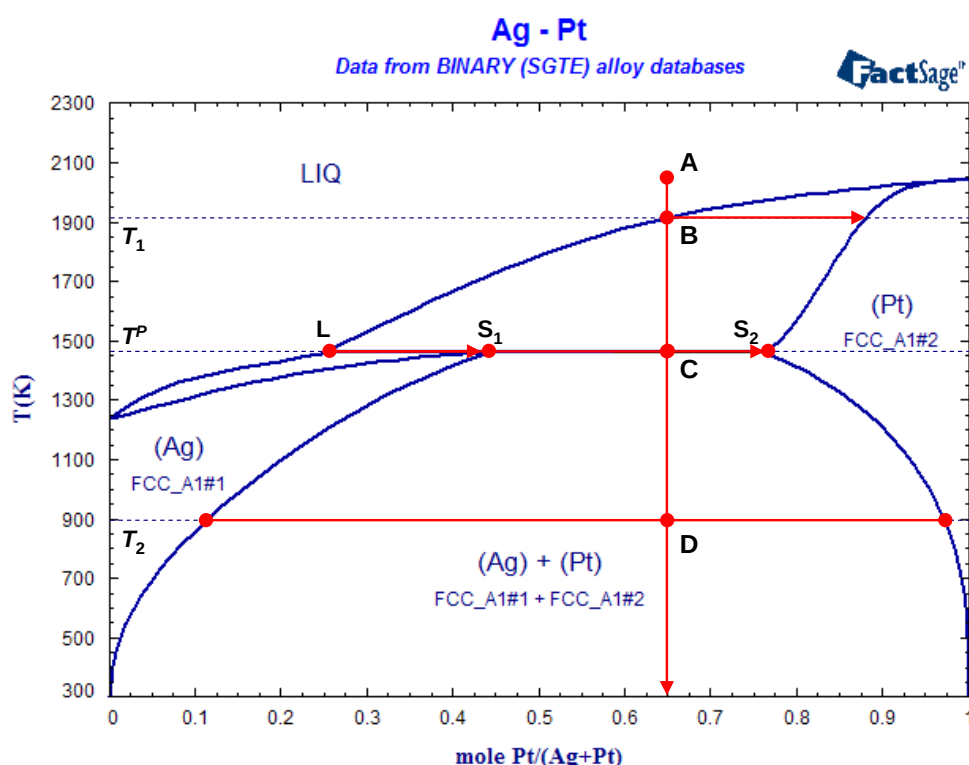
Obrázek 5-22
Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt

odpovídají koexistenci taveniny s pevnými roztoky (Ag) resp. (Pt) a oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy koexistují dvě fcc fáze (Ag) + (Pt) o různém složení.

Maximální rozpustnost Pt v Ag odpovídá bodu S_1 , maximální rozpustnost Ag v Pt bodu S_2 . Tyto fáze koexistují při tzv. peritektické teplotě T^P s taveninou o složení $x^{(l,P)}$. Tento typ invariantní rovnováhy (l)-(s₁)-(s₂) se nazývá peritektikem a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě T^P



je označována jako peritektická (viz tab. 5-V). Peritektikum je invariantním bodem binárních systémů ($v = 0$), kde koexistenci tří fází (l)-(s₁)-(s₂) při stálém tlaku je stav systému ($T, x^{(l)}, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}$) jednoznačně určen. Popišme si nyní chladnutí tavenin různého složení (viz obr. 5-23).



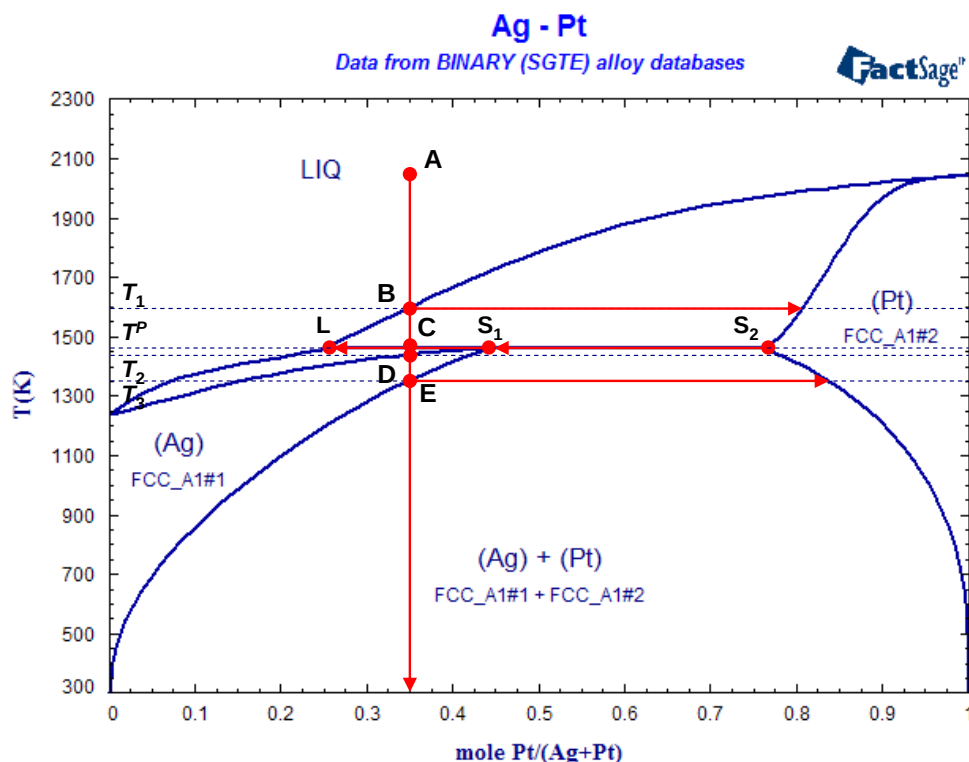
Obrázek 5-23a

Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení

Při chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-23a dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Pt), po dosažení teploty T_1 (bod B). Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy T_1 a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu $T_1 - T^P$ (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu Ag v koexistujících fázích. Po dosažení peritektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Pt), jehož složení odpovídá bodu S_2 a peritektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina nyní začne reagovat peritektickou reakcí (R2) s fcc fází (Pt) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení S_1 . Reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina reakcí nespotřebuje. V rovnováze pak koexistují dvě fáze – dva pevné

roztoky (Ag) a (Pt). Při dalším ochlazování se mění jejich složení podél křivek *solvu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem (viz bod D při teplotě T_2).

V případě chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-23b, dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Pt), po dosažení teploty T_1 (bod B).



Obrázek 5-23b

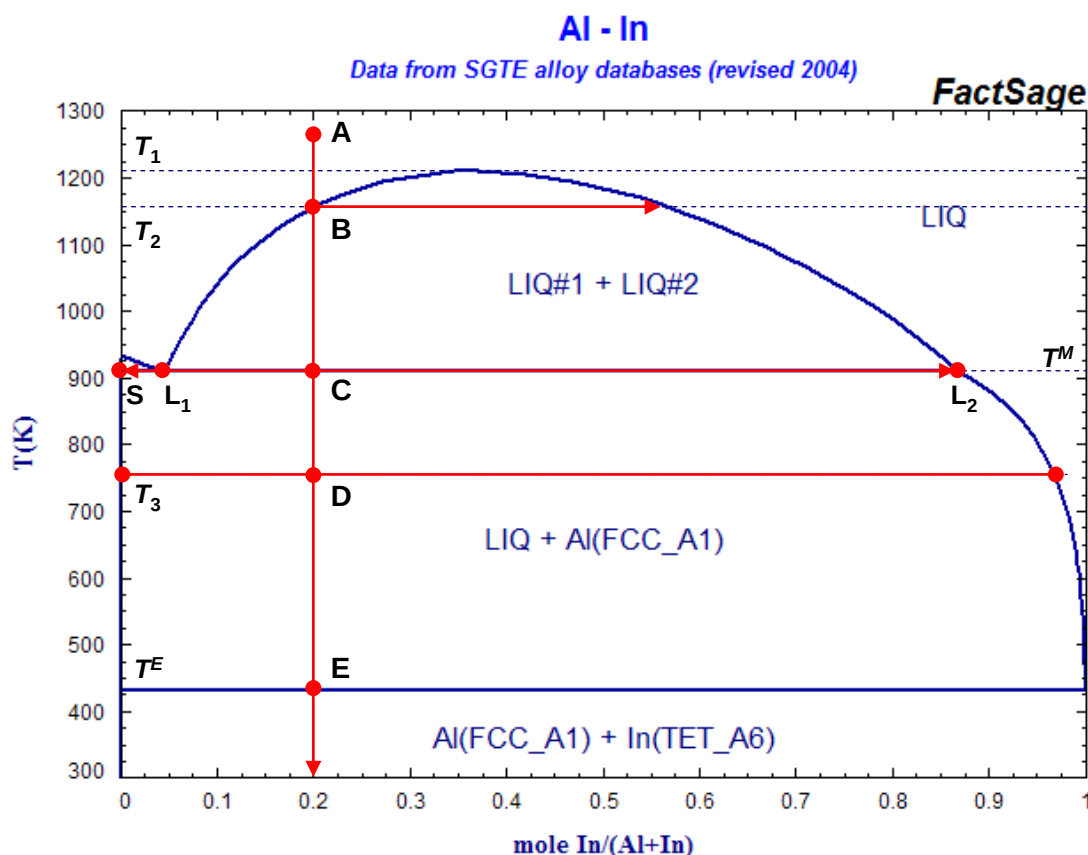
Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení

Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy T_1 a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu T_1 - T^P (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu Ag v koexistujících fázích. Po dosažení peritektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Pt), jehož složení odpovídá bodu S_2 a peritektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina nyní začne reagovat peritektickou reakcí (R2) s fcc fází (Pt) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení S_1 . Reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá fáze (Pt) nepřemění a v rovnováze tak koexistují dvě fáze – tavenina a pevný roztok (Ag). Při dalším ochlazování v intervalu teplot T^P - T_2 (body C-D) se mění složení kapalná a pevné fáze podél křivek *likvidu* a *solidu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem. Po dosažení bodu D (teplota T_2) ztuhne poslední podíl taveniny. Při chladnutí v oboru teplot T_2 - T_3 (body C-D) je systém homogenní a stabilní je pevný roztok (Ag). Po dosažení teploty T_3 (bod E) se původně homogenní pevný roztok stává termodynamicky nestabilním a rozpadá se na dvě fcc fáze různého složení. Složení sekundární fáze (Pt), která se rozpadem primární fáze (Ag) při teplotě T_3 začíná tvořit je dáno průsečíkem izotermy T_3 a příslušného *solvu*. Při dalším ochlazování dvoufázového systému (Ag) + (Pt) bude docházet k nárůstu látkového množství sekundární fáze (Pt) a k postupné změně složení obou fází podél křivek *solvu*.

Jako další příklady systémů, jejichž fázový diagram vykazuje peritektickou přeměnu lze uvést Au-Cr, Co-Cu, Cd-Hg, FeO-MnO, TiO₂-Y₂O₃, GaAs-GaSb.

c) Omezená mísitelnost složek v pevné i kapalně fázi

Vykazují-li složky v kapalně fázi velké kladné odchylky od ideálního chování, může se ve fázovém diagramu objevit oblast omezené mísitelnosti v kapalně fázi a s ní spojený invariantní bod monotektikum a monotektická přeměna. Fázový diagram s monotektickou přeměnou je znázorněn na obr. 5-24.



Obrázek 5-24

Izobarický fázový diagram systému Al-In

V systému Al-In (obr. 5-24) se v pevném stavu složky prakticky nemísí a v kapalném stavu je jejich mísitelnost omezená. Ve fázovém diagramu se mezi teplotami T_1 a T^M nachází oblast složení, ve které dochází k rozpadu taveniny na dvě kapalně fáze různého složení (LIQ#1 + LIQ#2). S klesající teplotou se oblast omezené mísitelnosti v kapalně fázi rozšiřuje a svým složením se koexistující taveniny nejvíce liší při tzv. monotektické teplotě T^M (jejich složení je dáno body L_1 a L_2). Při této teplotě koexistuje v rovnováze s dvěma taveninami fáze pevná (S) – čistý pevný Al(fcc). Tento typ invariantní rovnováhy (s)-(l₁)-(l₂) se nazývá monotektikum a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě T^M



je označována jako monotektická (viz tab. 5-V). Monotektikum je invariantním bodem binárních systémů ($v = 0$), kde koexistenci tří fází (s)-(l₁)-(l₂) při stálém tlaku je stav systému ($T, x^{(l_1)}, x^{(l_2)}, x^{(s)}$) jednoznačně určen.

Popišme nyní chladnutí tavenin o složení $x^{(l)}(\text{In}) = 0,2$, jejíž teplota odpovídá bodu A na

obr. 5-24. Při dosažení teploty T_2 (bod B) se původně homogenní tavenina rozpadne na dvě kapalně fáze, jejichž složení udávají průsečíky dané izotermy a příslušné rovnovážné křivky. V průběhu dalšího ochlazování v intervalu teplot T_2 - T^M se fázové složení nemění, ale mění se složení koexistujících fází a podíly jejich látkových množství (pákové pravidlo). Po dosažení monotektické teploty jsou v rovnováze taveniny LIQ#1 a LIQ#2 o složení L_1 a L_2 . Tavenina o složení L_1 (nižší obsah india) se nyní začne rozkládat monotektickou reakcí (R3) za vzniku pevné fáze (S) – čistý pevný Al(fcc), a reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina LIQ#1 nepřemění. Při dalším chladnutí systému koexistují v rovnováze čistý pevný Al(fcc) a tavenina, jejíž složení se mění podél křivky likvidu. Podíl látkových množství koexistujících fází je dán pákovým pravidlem (viz bod D při teplotě T_3). Teplota T^E odpovídá eutektiku Al(fcc)-(l)-In(tet), které je tzv. degenerované, protože $x^{(l,E)}(\text{In}) \rightarrow 1$ a $T^E \rightarrow T^F(\text{In})$. Pod eutektickou teplotou koexistují čistý pevný Al(fcc) a čisté pevné In(tet).

Fázové diagramy s omezenou mísitelností v kapalně fázích jsou poměrně časté a monotektickou přeměnu nalezneme např. v systémech Ag-Os, Bi-Ga, Cr-Mg, Cu-Pb, Pb-Si, Fe-O, Ni-S, Ga-N, CaO-SiO₂, SiO₂-TiO₂ nebo B₂O₃-GeO₂.

d) Rovnováhy v subsolidusové oblasti

Výše uvedené invariantní rovnováhy eutektická, peritektická a monotektická vždy, vedle fází pevných, zahrnovaly kapanou fází (taveninu). Vzhledem k existenci různých strukturních modifikací řady prvků i sloučenin s různě velkou vzájemnou mísitelností v pevném stavu, lze topologicky shodné invariantní rovnováhy nalézt i v systémech tvořených pouze pevnými fázemi. Tyto invariantní rovnováhy (přeměny) se označují analogicky jako eutektoidní, peritektoidní a monotektoidní (viz tab. 5-V).

Na obr. 5-25 je znázorněn fázový diagram systému V-Zr s eutektoidní přeměnou. Při tzv. eutektoidní teplotě T^E koexistují tři pevné fáze: (V) – pevný roztok zirkonia ve vanadu se strukturou bcc (bod S_2), (Zr) – pevný roztok vanadu v zirkoniu se strukturou bcc (bod S_1) a (Zr) – pevný roztok vanadu v zirkoniu se strukturou hcp (bod S_3). Příslušnou eutektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí

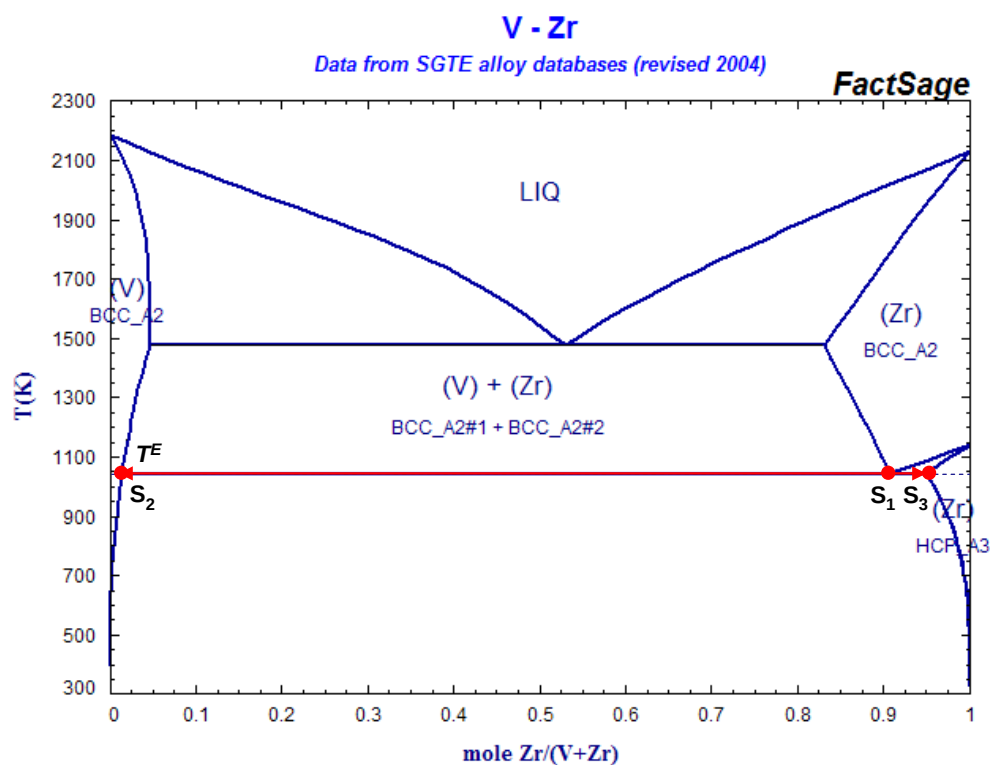


Fáze (s_2) a (s_3) mohou být pevné roztoky nebo stechiometrické sloučeniny. Pokud je fáze (s_2) pevným roztokem, může mít stejnou (obr. 5-25) nebo jinou (např. systém Fe-Mn) strukturu než fáze (s_1). Eutektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ($v=0$), kde koexistencí tří fází (s_1)-(s₂)-(s₃) při stálém tlaku je stav systému ($T, x^{(s1)}, x^{(s2)}, x^{(s3)}$) jednoznačně určen. Eutektoidní přeměna se objevuje rovněž např. v systémech Bi-Sn, Fe-C, Fe-Mn, Fe-Ti, Hf-V, Mg-Y, Mn-N nebo CaO-ZrO₂ a MgO-ZrO₂.

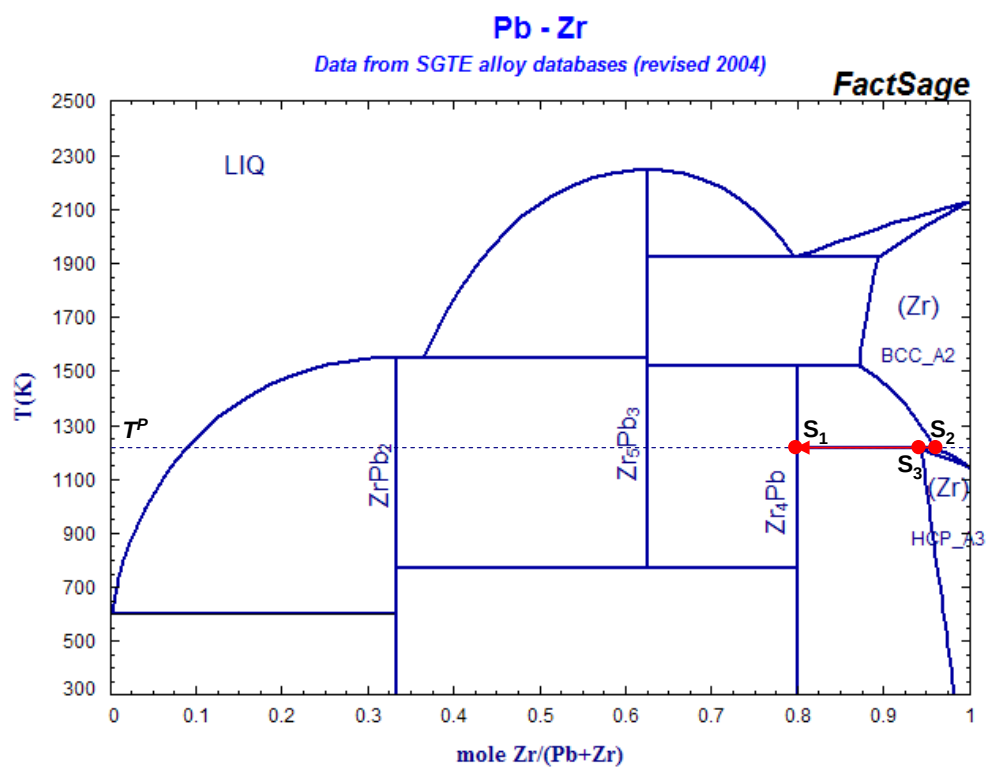
Peritektoidní přeměnu nalezneme např. v systému Pb-Zr, jehož fázový diagram je znázorněn na obr. 5-26. Při tzv. peritektoidní teplotě T^P koexistují tři pevné fáze: Zr₄Pb (bod S_1), (Zr) – pevný roztok olova v zirkoniu se strukturou bcc (bod S_2) a (Zr) – pevný roztok olova v zirkoniu se strukturou hcp (bod S_3). Příslušnou peritektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí



Peritektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ($v=0$), kde koexistencí tří fází (s_1)-(s₂)-(s₃) při stálém tlaku je stav systému ($T, x^{(s1)}, x^{(s2)}, x^{(s3)}$) jednoznačně určen. Peritektoidní přeměna probíhá také např. v systémech Al-Zr, Sn-Zr, Mn-Ti, Mn-V, Pb-Zr, nebo Mn-C.

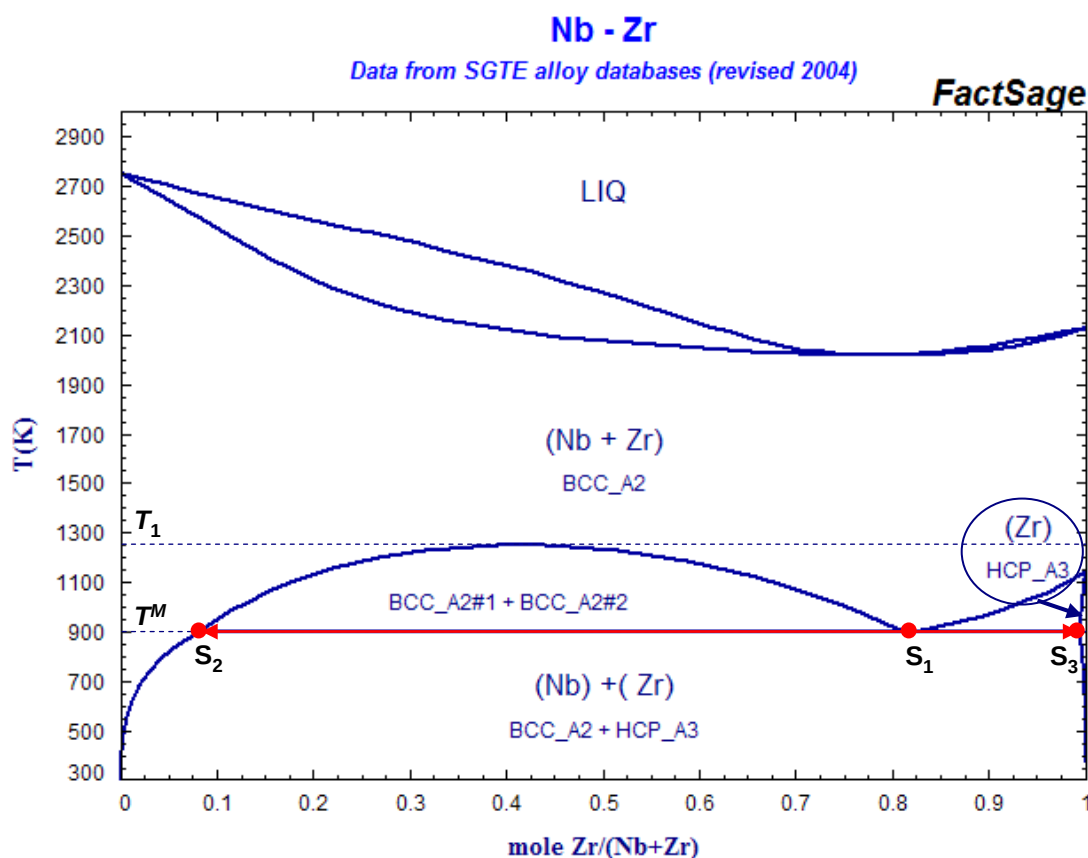


Obrázek 5-25
Izobarický fázový diagram systému V-Zr



Obrázek 5-26
Izobarický fázový diagram systému Pb-Zr

Monotektoidní přeměna je spojena s výskytem oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy pod určitou kritickou teplotou se původně homogenní pevný roztok rozpadá na dvě fáze různého složení. Tato situace je znázorněna na obr. 5-27.



Obrázek 5-27

Izobarický fázový diagram systému Nb-Zr

V systému Nb-Zr je pod teplotou T_1 v určitém oboru složení bcc pevný roztok nestabilní a dochází k jeho rozpadu na dvě bcc fáze různého složení. Při tzv. monotektoidní teplotě T^M tak koexistují tři pevné fáze: bcc pevný roztok niobu a zirkonia BCC_A2#1 a BCC_A2#2 o složení dané body S_2 a S_1 a (Zr) – pevný roztok niobu v zirkoniu se strukturou hcp (bod S_3). Příslušnou eutektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí

$$(s_1) = (s_2) + (s_3) \quad (R6)$$

Na rozdíl od eutektoidní nebo peritektoidní přeměny jsou fáze (s_1) a (s_2) vždy stejné struktury a liší se pouze složením. Monotektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ($v = 0$), kde koexistencí tří fází (s_1) – (s_2) – (s_3) při stálém tlaku je stav systému $(T, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}, x^{(s_3)})$ jednoznačně určen. Monotektoidní přeměna se objevuje např. v systémech Al-Zn, Hf-Ta, Ta-Zr, Ti-W, Al_2O_3 - Fe_3O_4 , CdSe-CdTe nebo PbS-SnS.

Všechny výše zmíněné invariantní přeměny i některé další, jejichž výskyt je v binárních fázových diagramech méně častý (syntetická a metatektická) jsou shrnuty v tab. 5-V, kde jsou schématicky vyznačeny relace mezi koexistujícími fázemi.

Tabulka 5-V
Invariantní rovnováhy v binárních systémech

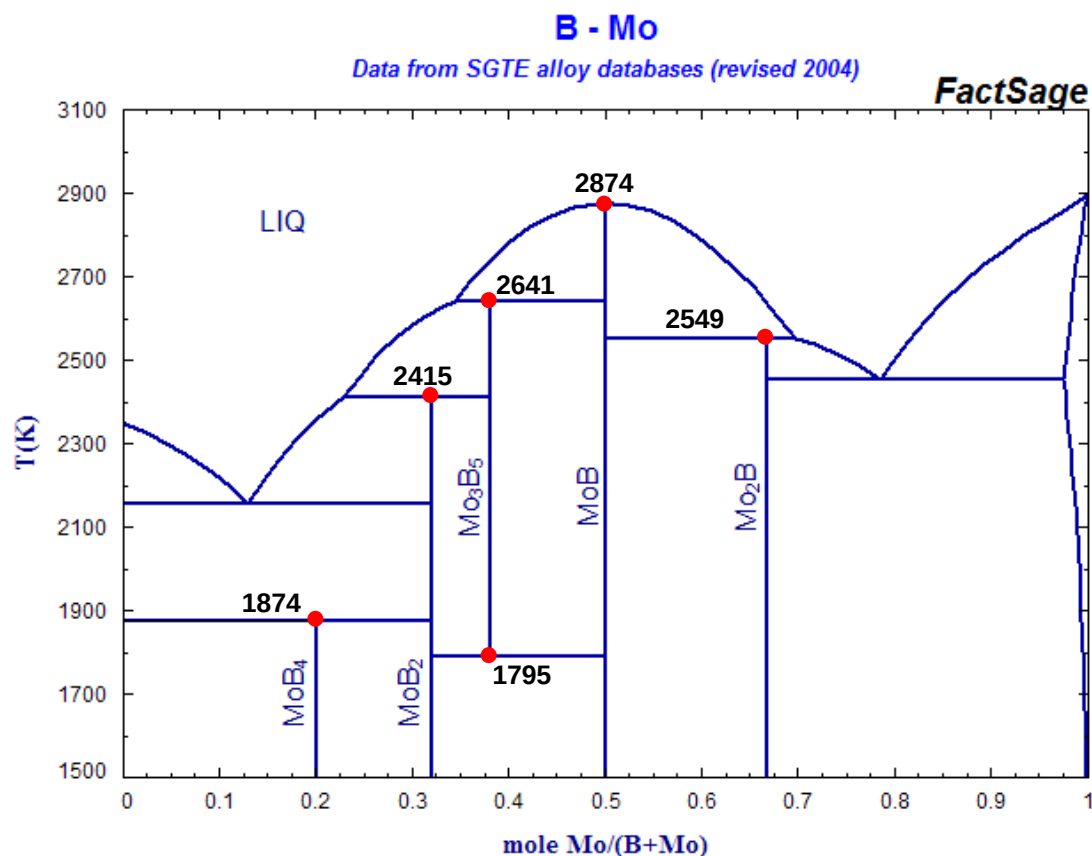
Invariantní přeměna	Koexistující fáze	Relace mezi koexistujícími fázemi
Eutektická	$(s_1)-(l)-(s_2)$	
Peritektická	$(l)-(s_1)-(s_2)$	
Metatektická	$(l)-(s_1)-(s_2)$	
Monotektická	$(s)-(l_1)-(l_2)$	
Syntetická	$(s)-(l_1)-(l_2)$	
Eutektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	
Peritektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	
Monotektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	

e) Tvorba sloučenin

Pestrost binárních fázových diagramů zvyšuje možnost tvorby stechiometrických i nestechiometrických sloučenin, které vykazují při zahřívání/ochlazování různou stabilitu. Odpovídá-li složení taveniny při teplotě tání stechiometrii pevné sloučeniny, označujeme bod tání jako kongruentní. Vzniká-li při teplotě tání dané sloučeniny tavenina odlišného složení a současně s ní koexistuje další pevná fáze (čistá látka nebo roztok), označujeme bod tání jako inkongruentní. Jedná se tak o invariantní rovnováhu topologicky shodnou s peritektickou přeměnou.

Na obr. 5-28 je znázorněn fázový diagram systému B-Mo. Tyto prvky tvoří celkem pět binárních sloučenin (boridů) o stechiometrii MoB_4 , MoB_2 , Mo_3B_5 , MoB a Mo_2B . Fáze MoB taje kongruentně při teplotě 2874 K, fáze MoB_2 , Mo_3B_5 a Mo_2B tají inkongruentně při teplotách 2415 K, 2641 K a 2549 K. Fáze MoB_4 není stabilní až do bodu tání a při teplotě 1874 K se rozkládá za vzniku pevného MoB_2 a boru. Naopak fáze Mo_3B_5 je stabilní až při vyšších teplotách – při teplotě 1795 K vzniká reakcí $2 \text{MoB}_2(s) + \text{MoB}(s)$.

Při kongruentním tání může být daná sloučenina v kapalně fázi stabilní nebo se může rozkládat na prvky (obecně složky systému). Stabilitu dané sloučeniny lze posoudit na základě průběhu křivky *likvidu* v okolí bodu tání. Pokud je směrnice tečny (dT/dx) v bodě odpovídající stechiometrii příslušné sloučeniny nulová, dochází k rozkladu sloučeniny v tavenině. Takto se např. chová fáze MoB (viz obr. 5-28) a další kongruentně tající sloučeniny v systémech Me-B nebo Me-Si, sloučeniny typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (GaAs , InP aj.) nebo sloučeniny v pseudobinárních systémech $\text{KF-K}_2\text{SO}_4$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, CsF-LiF aj. Pokud je tato směrnice nenulová (a liší se hodnotou pro složení blízké se stechiometrii dané sloučeniny zleva a zprava) je tající sloučenina v tavenině stabilní. Takto se chovají např. CdTe , PbSe a některé další kongruentně tající sloučeniny typu $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ nebo $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$.

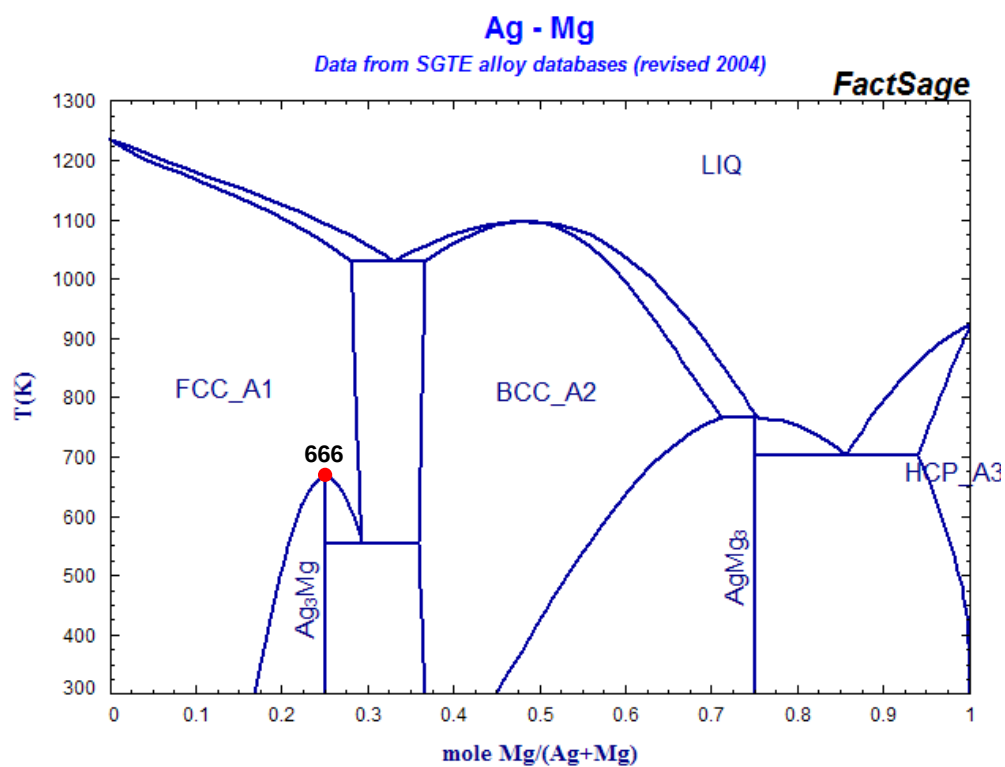
**Obrázek 5-28**

Izobarický fázový diagram systému B-Mo

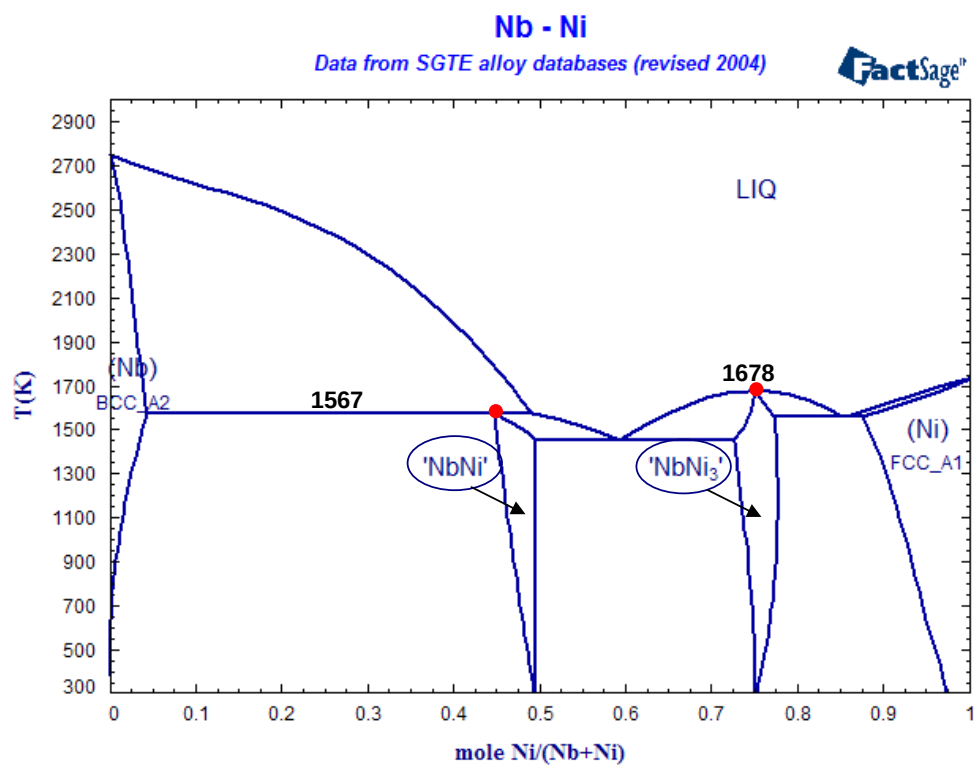
Pokud nejsou pevné sloučeniny stabilní až do teploty tání, rozkládají se za vzniku pevných produktů (fáze MoB_4 na obr. 5-28) nebo se „kongruentně“ přeměňují v pevné roztoky. Tato přeměna je topologicky shodná s táním, pouze tavenina je nahrazena pevným roztokem stabilním při vyšších teplotách. Takto se chová např. fáze Ag_2In , která při teplotě cca 572 K přechází na pevný roztok ($\text{Ag} + \text{In}$) se strukturou hcp, fáze AlCr_2 , která při cca 1175 K přechází na roztok ($\text{Al} + \text{Cr}$) se strukturou bcc, nebo intermetalické sloučeniny Mn_2Ni , MnNi a MnNi_2 , které přecházejí na pevný roztok ($\text{Mn} + \text{Ni}$) se strukturou fcc. Dalším příkladem je fáze Ag_3Mg , která při teplotě 666 K přechází na pevný roztok ($\text{Ag} + \text{Mg}$) se strukturou fcc (viz obr. 5-29).

V řadě případů mohou v binárních systémech vznikat nestechiometrické sloučeniny s poměrně širokou oblastí stability resp. pevné roztoky, které se od tzv. terminálních pevných roztoků⁴⁴ liší tím, že jejich složení nevychází z čistých složek systému. Vznik těchto fází je typický např. pro systémy Me-C nebo Me-N. Tyto fáze pak mohou být účastny různých dříve popsaných invariantních rovnováh a jsou-li stabilní až do teploty tání, pak mohou být kongruentně (společné maximum na křivkách *likvidu* a *solidu*) i inkongruentně (peritektická přeměna). Jako příklad je na obr. 5-30 znázorněn fázový diagram systému Nb-Ni. V tomto systému se existují dva terminální pevné roztoky: (Nb) – pevný roztok niklu v niobu se strukturou bcc a (Ni) – pevný roztok niobu v niklu se strukturou fcc a dvě nestechiometrické

⁴⁴ Terminální pevný roztok je roztok, jehož alespoň jedna složka je čistá pevná látka.

**Obrázek 5-29**

Izobarický fázový diagram systému Ag-Mg

**Obrázek 5-30**

Izobarický fázový diagram systému Nb-Ni

fáze (pevné roztoky) 'NbNi' a 'NbNi₃'. Při zahřívání taje fáze 'NbNi' inkongruentně při teplotě 156 K, fáze 'NbNi₃' kongruentně při teplotě 1678 K.

V mnoha případech jsou fázové diagramy binárních a pseudobinárních systémů velice komplikované. Mohou se v nich opakovaně vyskytovat různé kombinace základních motivů (invariantních rovnovah) popsanych výše, řada různě stabilních stechiometrických sloučenin, více či méně rozsáhlé oblasti stability nestechiometrických fází, rovnováhy mezi odlišně uspořádanými pevnými roztoky nebo různými magnetickými modifikacemi některých kovových prvků. Binární fázové diagramy jsou dostupné experimentálně nebo je lze získat výpočtem z termodynamických dat příslušných fází. Při experimentálním studiu rovnovážných poměrů lze buď přímo stanovit rovnovážné složení při dané teplotě koexistujících fází nebo pomocí termické analýzy pro dané složení stanovit teploty, při kterých dochází ke změnám ve fázovém složení systému. Řada experimentálně získaných binárních fázových diagramů prvků (zejména kovových) byla publikována a nejvýznamnější zdroje těchto diagramů jsou uvedeny v části 6.

5.3.1.2. G-x diagramy binárních kondenzovaných systémů

Dříve, než se budeme věnovat výpočtům binárních fázových diagramů z termodynamických dat, si ukážeme, jak souvisí fázový diagram (T - x diagram) s diagramy G - x , které znázorňují Gibbsovu energii jednotlivých fází v závislosti na jejich složení. Uvažujme nejprve rovnováhu mezi pevnou a kapalnou fází v ideálním binárním systému A-B. Teploty tání čistých složek A a B nechť jsou T_A^F resp. T_B^F , $T_A^F > T_B^F$. Na obr. 5-31 je pro teplotu $T_1 > T_A^F$ schématicky znázorněna závislost molární Gibbsovy energie kapalně a pevně fáze na složení těchto fází. Z obrázku je zřejmé, že při teplotě nad teplotou tání výše tající složky je $G_m(l) < G_m(s)$, a tedy tavenina je termodynamicky stabilnější než pevná fáze v celém oboru koncentrací. Při této teplotě bude tedy systém A-B tvořen pouze kapalnou fází.

Při nižší teplotě T_2 , $T_A^F > T_2 > T_B^F$, se poloha obou křivek změní. Sestrojíme-li k těmto křivkám společnou tečnu, pak body dotyku L_2 a S_2 odpovídají složení kapalně a pevně fáze, pro které je splněna rovnovážná podmínka (4.5-16)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} \quad (4.5-16a)$$

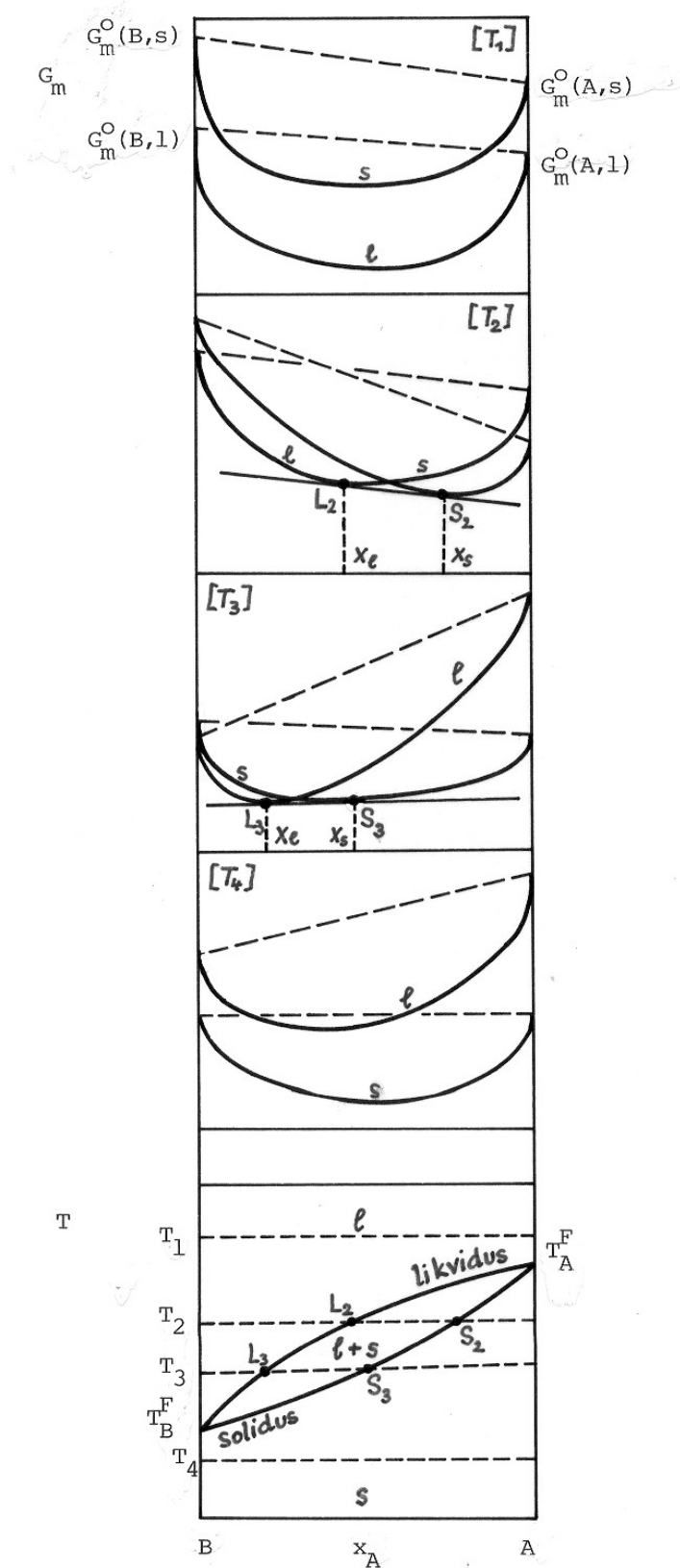
$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(s)} \quad (4.5-16b)$$

(srovnej obr. 1-1, $Z_m = G_m$, $\bar{Z}_1 = \mu_1$). V oboru koncentrací $x \in (0, x_1)$ je termodynamicky stabilnější kapalná fáze a systém bude homogenní. V oboru koncentrací $x \in (x_1, x_s)$ budou v rovnováze koexistovat kapalná i pevná fáze. V oboru koncentrací $x \in (x_s, 1)$ je stabilnější pevná fáze a systém bude opět homogenní. Body L_2 a S_2 jsou pro příslušnou hodnotu teploty T_2 vyneseny do T - x diagramu ve spodní části obr. 5-31. Zcela analogická je situace při teplotě $T_3 < T_2$, $T_A^F > T_3 > T_B^F$. S klesající teplotou se zvýší hodnota $\Delta G^F(A)$, a tedy i rozdíl mezi molární Gibbsovou energií látky A v kapalném a pevném stavu a naopak se sníží absolutní hodnota $\Delta G^F(B)$, a tedy i rozdíl mezi molární Gibbsovou energií látky B v kapalném a pevném stavu. Body dotyku společné tečny L_3 a S_3 se posunou k vyšší koncentraci níže tající složky B.

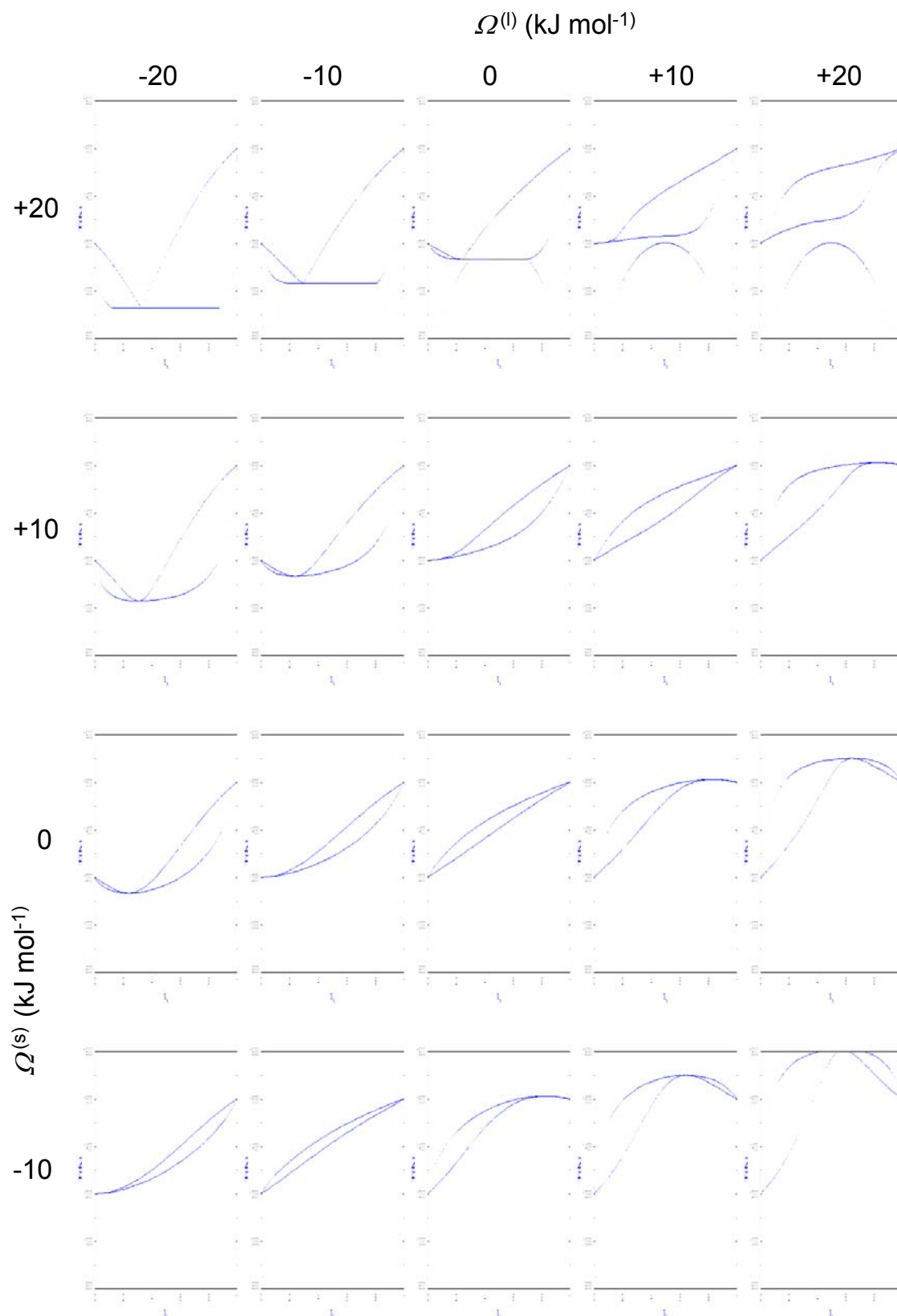
Při teplotě T_4 , $T_B^F > T_4$ leží celá křivka $G_m(s)$ pod křivkou $G_m(l)$, a tedy pevná fáze je v celém oboru koncentrací stabilnější než fáze kapalná. Při teplotě T_4 tak bude systém A-B tvořen pouze pevnou fází.

Z výše popsaného postupu vyplývá, že fázový diagram můžeme zkonstruovat tak, že spojíme body dotyku společných tečen ke křivkám $G_m(l)$ a $G_m(s)$ při různých teplotách. Tento fázový diagram v souřadnicích T - x je znázorněn ve spodní části obr. 5-31. Tvar *likvidu* a *solidu*, a tedy dvofázové oblasti (s)-(l), je dán termodynamickými vlastnostmi příslušných fází. Diagram na obr. 5-31 odpovídá ideálnímu chování obou fází. Podobný tvar budou mít i fázové diagramy systémů vykazujících malé odchylky od ideálního chování. Bude-li se reálné chování fází od ideálního značně lišit, bude se měnit i tvar fázového diagramu, což dokumentuje obr. 5-32. Na tomto obrázku je uvedena řada diagramů vypočtených pro rovnováhu mezi pevnou a kapalnou fází pro jejichž popis bylo užito modelu regulárního roztoku. Případ $\Omega^{(s)} = \Omega^{(l)} = 0$ odpovídá ideálnímu chování.

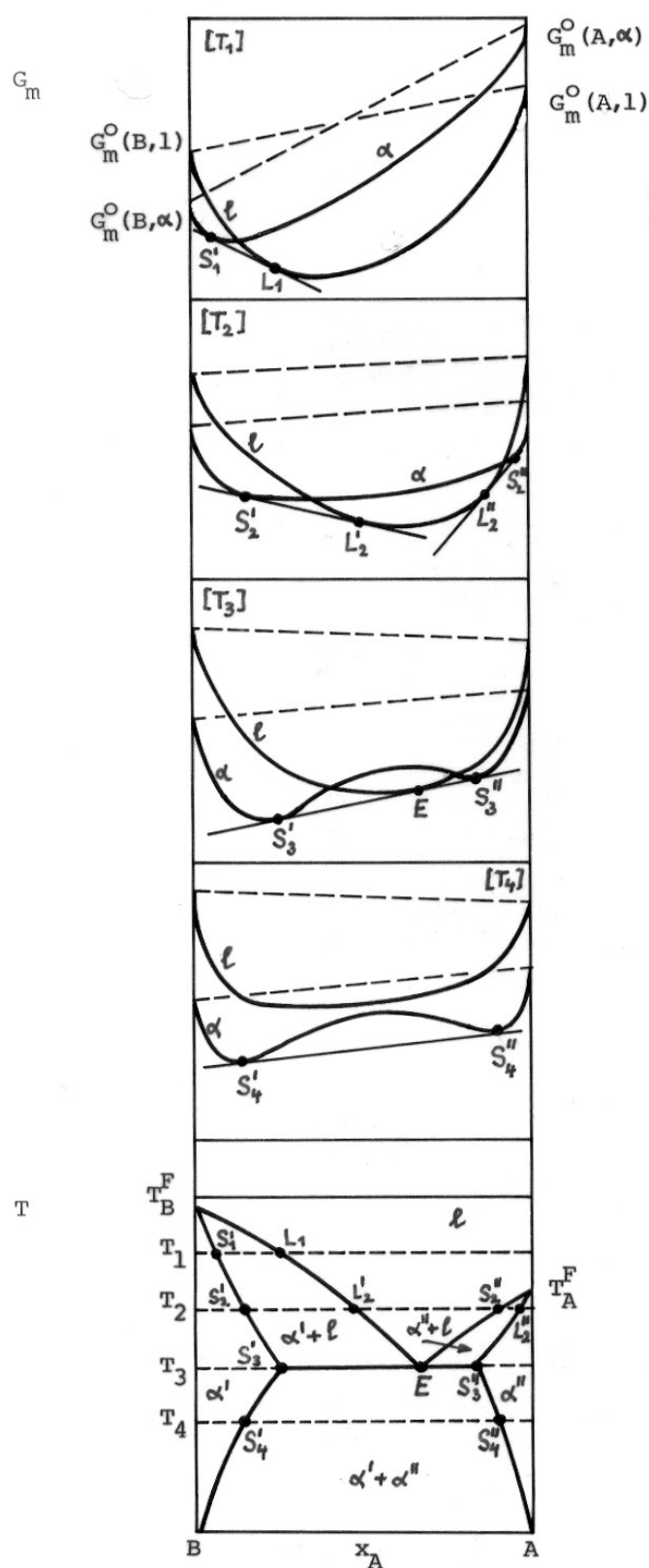
Výše popsaný postup, kterým byla naznačena souvislost mezi rovnovážným fázovým T - x diagramem a termodynamickými vlastnostmi příslušných fází lze užít i pro případ složitějších systémů. Na obr. 5-33 je tímto způsobem zpracován binární systém izostrukturních látek A a B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevně fázi. Budou-li mít pevné látky A a B odlišnou strukturu (s_1) a (s_2), objeví se v příslušném G - x diagramu závislosti pro tři různé fáze - (l), (s_1) a (s_2). Podrobně jsou diagramy G - x pro různé binární systémy diskutovány v monografii Lupise (viz Doporučená literatura).


Obrázek 5-31

G - x a T - x diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně i pevné fázi

**Obrázek 5-32**

Vliv hodnot interakčních parametrů v kapalně ($\Omega^{(l)}$) a pevné ($\Omega^{(s)}$) fázi na průběh křivek *likvidu* a *solidu* ve fázovém diagramu binárního systému A-B (při výpočtu byly užity hodnoty $T^F(A) = 1600$ K, $\Delta H_m^F(A) = 40$ kJ mol⁻¹, $T^F(B) = 1200$ K, $\Delta H_m^F(A) = 20$ kJ mol⁻¹)



Obrázek 5-33

G - x a T - x diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevné fázi

5.3.1.3. Výpočet rovnovážného složení binárních kondenzovaných systémů

Pro výpočet rovnovážného složení dvoufázového binárního systému A-B, jehož složky spolu chemicky nereagují vycházíme obvykle z obecně formulované rovnovážné podmínky (1.5-14), kterou jsme zapsali ve tvaru (4.5-16)

$$\mu_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)} \quad (4.5-16a)$$

$$\mu_{B(\alpha)} = \mu_{B(\beta)} \quad (4.5-16b)$$

Vyjádríme-li chemické potenciály jednotlivých složek v obou fázích vzhledem k Raoultovu standardnímu stavu, pak podle (1.4-2) platí

$$\mu_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln a_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)}^{\circ} + RT \ln a_{A(\beta)} \quad (5.3-3a)$$

$$\mu_{B(\alpha)}^{\circ} + RT \ln a_{B(\alpha)} = \mu_{B(\beta)}^{\circ} + RT \ln a_{B(\beta)} \quad (5.3-3b)$$

Uvažujme nyní rovnováhu mezi pevnou fází a taveninou. S ohledem na volbu standardního stavu jsou standardní chemické potenciály látek A a B v pevném a kapalném stavu rovné standardním molárním Gibbsovým energiím a jejich rozdíl je tedy roven molární Gibbsově energii tání čistých složek A a B. Vyjádříme-li nyní aktivity pomocí příslušných aktivitních koeficientů, můžeme vztahy (5.3-3) upravit a získáme

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} + \ln \frac{\gamma_{A(l)}}{\gamma_{A(s)}} = - \frac{\Delta G_m^F(A)}{RT} \quad (5.3-4a)$$

$$\ln \frac{x_{B(l)}}{x_{B(s)}} + \ln \frac{\gamma_{B(l)}}{\gamma_{B(s)}} = - \frac{\Delta G_m^F(B)}{RT} \quad (5.3-4b)$$

Jelikož pro obě fáze platí $x_A + x_B = 1$, představují rovnovážné podmínky (5.3-4) soustavu dvou rovnic pro tři neznámé - T , $x_{A(l)}$ a $x_{A(s)}$. Tuto soustavu lze řešit vždy pro předem zvolenou hodnotu jedné z výše uvedených proměnných, např. pro danou teplotu počítáme rovnovážné složení koexistujících fází nebo pro dané složení jedné z fází počítáme rovnovážnou teplotu a odpovídající složení fáze druhé. V rovnicích (5.3-4) jsou ΔG_m^F funkcí teploty systému a aktivitní koeficienty funkcí teploty a složení příslušných fází. Proto v obecném případě obvykle nelze žádnou z proměnných vyjádřit z rovnic (5.3-4) explicitně a pro výpočet musíme užít některou z numerických metod (viz Dodatek).

Věnujme se nyní řešení soustavy (5.3-4) pro některé speciální případy. Budeme-li předpokládat ideální chování obou fází, jsou aktivitní koeficienty rovny jedné a druhý člen na levé straně obou rovnic (5.3-4) je roven nule. Vyjádříme-li dále teplotní závislost ΔG_m^F pomocí vztahu (2.2-72) (platí za předpokladu, že $\Delta H_m^F \neq f(T)$), získáme úpravou rovnic (5.3-4) vztahy

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} = - \frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^F} \right) \quad (5.3-5a)$$

$$\ln \frac{x_{B(l)}}{x_{B(s)}} = - \frac{\Delta H_m^F(B)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_B^F} \right) \quad (5.3-5b)$$

Vztahy (5.3-5) bývají označovány jako van Laarovy-Bovenovy rovnice podle autorů, kteří je

nezávisle v letech 1909 a 1913 poprvé odvodili. Označíme-li symbolem α resp. β exponenciálu pravé strany první resp. druhé rovnice vztahu (5.3-5), pak ze vztahů $x_{A(l)} + x_{B(l)} = 1$ a $x_{A(s)} + x_{B(s)} = 1$ lze snadno odvodit, že platí

$$x_{A(s)} = \frac{1-\beta}{\alpha-\beta}, \quad x_{A(l)} = \alpha \cdot \frac{1-\beta}{\alpha-\beta} \quad (5.3-6)$$

V systému, jehož kapalnou fází lze pokládat za ideální roztok a v pevném stavu jsou složky zcela nemísitelné, lze při užití stejné teplotní závislosti ΔG_m^F podle vztahu (2.2-72) odvodit z rovnic (5.3-4) vztahy

$$\ln x_{A(l)} = -\frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^F} \right) \quad (5.3-7a)$$

$$\ln x_{B(l)} = -\frac{\Delta H_m^F(B)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_B^F} \right) \quad (5.3-7b)$$

kteří bývají označovány jako Le Chatelierovy-Schröderovy rovnice podle autorů, kteří je nezávisle v letech 1885 a 1893 poprvé odvodili. Jelikož první rovnice vztahu (5.3-7) popisuje rovnováhu mezi čistou pevnou látkou A a kapalnou fází a druhá rovnice mezi čistou pevnou látkou B a kapalnou fází obecně jiného složení, není součet molárních zlomků vypočtených podle těchto vztahů v obecném případě roven jedné. Výjimkou je eutektický bod jehož lze využít pro přímý výpočet eutektické teploty. Užití výše uvedených rovnic si nyní ukážeme na konkrétních příkladech.

Příklad 5-4:

Křemík a germanium jsou neomezeně mísitelné v kapalně i pevné fázi (viz fázový diagram na obr. 5-16). Vypočtete rovnovážné složení kapalně a pevné fáze v systému Si-Ge při teplotě 1450 K. Při výpočtu nejprve předpokládejte ideální chování obou fází a dále výpočet proveďte při užití modelu regulárního roztoku s hodnotami interakčních parametrů $\Omega^{(l)} = 6500 \text{ J mol}^{-1}$ a $\Omega^{(s)} = 3500 \text{ J mol}^{-1}$ (Olesinski R.W., Abbaschian G.J.: Bull. Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 180-183).

Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

$$T_{Si}^F = 1685 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Si}, 1685 \text{ K}) = 50,208 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{Ge}^F = 1210 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Ge}, 1210 \text{ K}) = 36,945 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Řešení:

Za předpokladu ideálního chování obou fází a nezávislosti ΔH_m^F na teplotě uijeme pro výpočet jejich rovnovážného složení van Laarovy rovnice. Dosazením do vztahu (5.3-6) obdržíme výsledné hodnoty

$$\begin{aligned} x_{Si(l)} &= 0,366 & x_{Si(s)} &= 0,655 \\ x_{Ge(l)} &= 0,634 & x_{Ge(s)} &= 0,345 \end{aligned}$$

Při výpočtu rovnovážného složení v reálném případě (neideální chování obou fází) řešíme soustavu rovnic (5.3-4) numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek). Jako první aproximaci rovnovážného složení uijeme výše vypočtené složení ideální. Po několika málo iteracích Newtonovy metody získáme výsledné rovnovážné složení obou fází

$$\begin{aligned} x_{Si(l)} &= 0,280 & x_{Si(s)} &= 0,636 \\ x_{Ge(l)} &= 0,720 & x_{Ge(s)} &= 0,364 \end{aligned}$$

Příklad 5-5:

Chlorid a fluorid lithný jsou neomezeně mísitelné v kapalně fázi a zcela nemísitelné ve fázi pevné (fázový diagram s eutektikem). Určete, která z pevných látek se bude vylučovat z taveniny o složení $x_{\text{LiF}} = 0,65$ a vypočítejte příslušnou rovnovážnou teplotu. Při výpočtu použijte pro popis kapalně fáze modelu regulárního roztoku a hodnotu interakčního parametru $\Omega^{(l)} = -1000 \text{ J mol}^{-1}$ (Sangster J., Pelton A.D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987) 509-561).

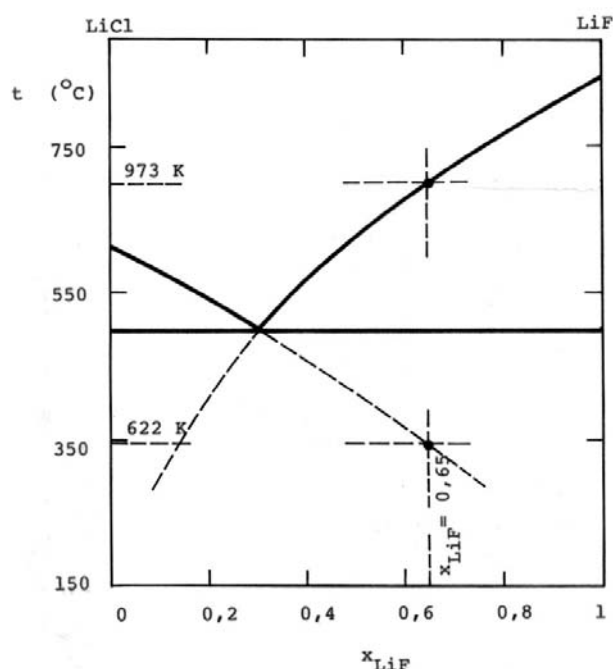
Pro výpočet použijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

$$T_{\text{LiCl}}^{\text{F}} = 883 \text{ K}, \Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiCl}, 883 \text{ K}) = 19,832 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{LiF}}^{\text{F}} = 1121 \text{ K}, \Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiF}, 1121 \text{ K}) = 27,087 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Řešení:

Na obr. 5-34 je schématicky znázorněn fázový diagram systému LiCl-LiF, přičemž křivky *likvidu* jsou čárkovaně vyznačeny i v nestabilní oblasti pod eutektickou teplotou. Z tohoto obrázku je zřejmé, že v rovnováze s taveninou daného složení bude existovat ta pevná látka, pro kterou je vypočtená rovnovážná teplota vyšší.

**Obrázek 5-34**

Fázový diagram systému LiCl-LiF

Za předpokladu úplné nemísitelnosti v pevné fázi a nezávislosti $\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}$ na teplotě lze z obecně formulovaných rovnovážných podmínek odvodit vztahy analogické s Le Chatelierovými rovnicemi (5.3-7) s tím, že na levé straně rovnic vystupují rovnovážné aktivity složek neideálně se chovající kapalně fáze. Při užití modelu regulárního roztoku platí

$$\ln x_{\text{LiCl(l)}} + \frac{\Omega^{(l)}}{RT} (1 - x_{\text{LiCl(l)}})^2 = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiCl})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{LiCl}}^{\text{F}}}\right)$$

$$\ln x_{\text{LiF(l)}} + \frac{\Omega^{(l)}}{RT} (1 - x_{\text{LiF(l)}})^2 = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiF})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{LiF}}^{\text{F}}}\right)$$

Po dosazení pro dané složení taveniny získáme pro rovnováhu (l)-LiCl(s) vztah

$$-1,0498 - \frac{50,8179}{T} = 2,7014 - \frac{2385,37}{T}$$

a odtud $T = 622$ K. Pro rovnováhu (l)-LiF(s) získáme vztah

$$-0,4308 - \frac{14,7342}{T} = 2,9063 - \frac{3258,00}{T}$$

a odtud $T = 973$ K. Podle výše uvedeného se z taveniny o složení $x_{\text{LiF}} = 0,65$ bude při teplotě 973 K vylučovat čistý pevný LiF. Teplota 622 K odpovídá termodynamicky nestabilní rovnováze mezi podchlazenou taveninou a pevným LiCl.

Rovnovážných podmínek (5.3-3) rovněž užijeme při popisu rovnováhy mezi dvěma pevnými fázemi. V případě, že se fáze liší svojí strukturou (např. rovnováha mezi bcc a fcc pevnými roztoky v systému Cr-Fe nebo rovnováha mezi pevnými roztoky se strukturou sfaleritu a wurtzitu v systémech CdSe-CdTe nebo CdSe-ZnSe), užijeme pro výpočet zcela analogických vztahů jako pro rovnováhu (s)-(l). V mnoha případech však jsou koexistující pevné fáze stejné struktury a liší se pouze svým složením. Takové fáze mohou vzniknout např. rozpadem původně homogenního pevného roztoku při ochlazení pod jeho kritickou teplotu nebo eutektickou resp. peritektickou přeměnou v systému izostrukturních složek s omezenou mísitelností v pevném stavu. V případě rovnováhy dvou izostrukturních fází různého složení platí

$$\mu_{A(\alpha)}^0 = \mu_{A(\beta)}^0 \quad (5.3-8a)$$

$$\mu_{B(\alpha)}^0 = \mu_{B(\beta)}^0 \quad (5.3-8b)$$

a tak úpravou rovnic (5.3-3) získáme vztahy

$$a_{A(\alpha)} = a_{A(\beta)} \quad (5.3-9a)$$

$$a_{B(\alpha)} = a_{B(\beta)} \quad (5.3-9b)$$

Užijeme-li pro popis pevné fáze modelu regulárního roztoku⁴⁵, lze s ohledem na vztahy (4.5-14) a (4.5-15) rovnice (5.3-9) upravit na tvar

$$\ln x_{A(\alpha)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{A(\alpha)})^2 = \ln x_{A(\beta)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{A(\beta)})^2 \quad (5.3-10a)$$

$$\ln x_{B(\alpha)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{B(\alpha)})^2 = \ln x_{B(\beta)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{B(\beta)})^2 \quad (5.3-10b)$$

V případě regulárního roztoku je předpis pro dodatkovou Gibbsovu energii (4.5-3), a tedy i oblast omezené mísitelnosti symetrickou funkcí složení (viz obr. 4-17). Platí podmínka $x_{A(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ a rovnice (5.3-10a) a (5.3-10b) jsou totožné (pro výpočet rovnovážného složení koexistujících fází tak můžeme použít kteroukoliv z nich). S ohledem na výše uvedenou relaci a vztah $x_A + x_B = 1$ platný pro obě fáze lze libovolnou z rovnic (5.3-10) upravit a získáme vztah

⁴⁵ Aby došlo k rozpadu na dvě fáze různého složení musí roztok vykazovat kladné odchylky od ideálního chování a v případě modelu regulárního roztoku musí být $\Omega/RT > 2$ (viz kapitola 4.5.2.)

$$\ln \frac{x_{A(\alpha)}}{1-x_{A(\alpha)}} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1-2x_{A(\alpha)}) = 0 \quad (5.3-11)$$

Poznamenejme, že levá strana rovnice (5.3-11) odpovídá derivace podílu $\Delta G_m^M/RT$ podle x_A (viz rovnice (4.5-25)).

Příklad 5-6:

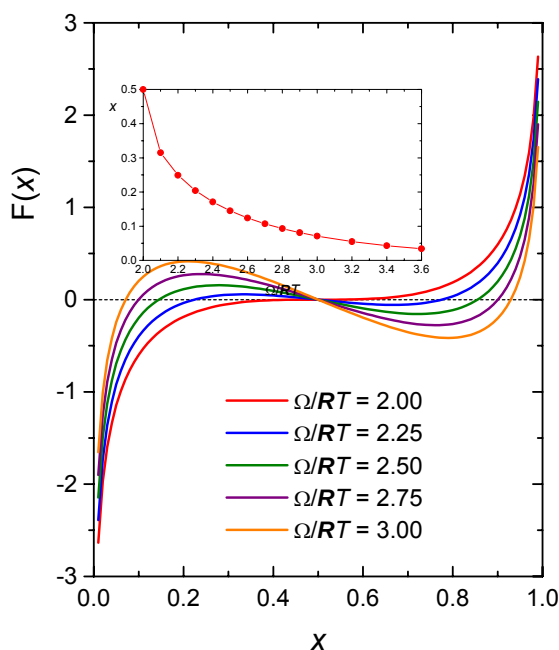
Vypočtete rovnovážné složení a poměr látkových množství koexistujících fází (pevných roztoků), na které se rozpadne původně homogenní roztok $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$ při jeho ochlazení na teplotu 300 K. Pro popis pevné fáze užitě model regulárního roztoku s hodnotou interakčního parametru $\Omega^{(s)} = 5900 \text{ J mol}^{-1}$.

Řešení:

Pro výpočet rovnovážného složení koexistujících fází užitěme rovnici (5.3-11), kterou po dosazení upravíme do tvaru

$$\ln \frac{x}{1-x} + 2,3655(1-2x) = 0 \quad (I)$$

Proměnná x zde představuje molární zlomek CdTe. Pro řešení této rovnici užitěme Newtonovou metodou (viz Dodatek). První aproximaci volíme v dostatečné vzdálenosti od hodnoty $x = 0,5$, která poskytuje triviální řešení (fyzikálně nereálné). Při volbě první aproximace $x^{(1)} = 0,1$ získáme výslednou hodnotu $x = 0,18$ po několika málo iteračních krocích. V rovnováze tedy budou koexistovat pevné roztoky jejichž složení je dáno vzorci $\text{Hg}_{0,82}\text{Cd}_{0,18}\text{Te}$ a $\text{Hg}_{0,18}\text{Cd}_{0,82}\text{Te}$.



Obrázek 5-35

Řešení rovnovážné podmínky (I) pro různé hodnoty Ω/RT ;

Pro hodnotu $\Omega/RT = 2$ existuje pouze triviální řešení $x = 0,5$, pro hodnoty $\Omega/RT > 2$ má rovnovážná podmínka (I) tři kořeny – triviální řešení $x = 0,5$ a dvě symetrická řešení poskytující složení koexistujících fází. Závislost složení koexistujících fází $x = x_{A(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ na hodnotě Ω/RT je zobrazena na vloženém grafu.

Poměr látkových množství jednotlivých fází určíme pomocí pákového pravidla a platí

$$\frac{n(x=0,18)}{n(x=0,82)} = \frac{0,82-0,30}{0,30-0,18} = 4,33$$

resp.

$$\frac{n(x=0,18)}{n(x=0,18)+n(x=0,82)} = \frac{0,82-0,30}{0,82-0,18} = 0,81; \quad \frac{n(x=0,82)}{n(x=0,18)+n(x=0,82)} = \frac{0,30-0,18}{0,82-0,18} = 0,19$$

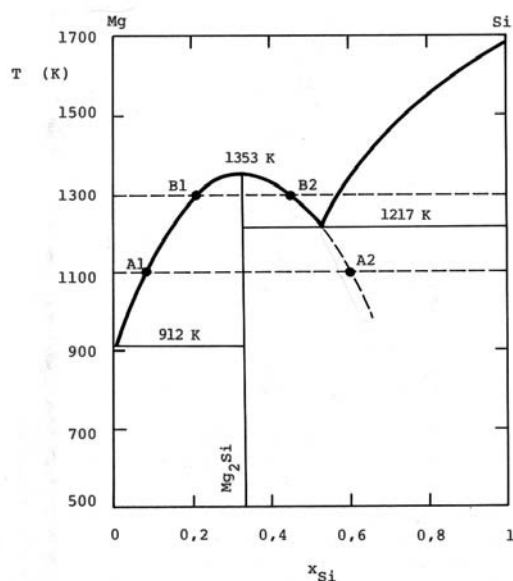
Až dosud jsme se zabývali systémy, jejichž složky netvořily žádné sloučeniny. V případě, kdy v binárním systému A-B může vznikat reakcí složek A a B v kapalném stavu pevná stechiometrická sloučenina AB podle rovnice



je rovnovážné složení kapalně fáze určeno rovnovážnou podmínkou reakce (R7), kterou za předpokladu, že pevná látka AB je přítomna jako oddělená fáze ($a_{AB(s)} = 1$) můžeme zapsat ve tvaru

$$\frac{\Delta_r G^\circ(R7)}{RT} = \ln a_{A(l)} + \ln a_{B(l)} \quad (5.3-12)$$

Tato rovnice tak představuje vaznou podmínku mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným složením kapalně fáze a můžeme z ní jednu z těchto proměnných vypočítat pro zadanou hodnotu druhé proměnné. Při výpočtu rovnovážného složení kapalně fáze, může mít rovnice (5.3-12) dva fyzikálně reálné kořeny - jeden v oblasti bohatší a druhý v oblasti chudší na složku A vzhledem ke stechiometrickému poměru ve sloučenině AB nebo pouze jeden. Tato situace je pro případ systému Mg-Si uvedena na obr. 5-36. V oboru teplot 912-1217 K může v rovnováze



Obrázek 5-36

Izobarický fázový diagram systému Mg-Si

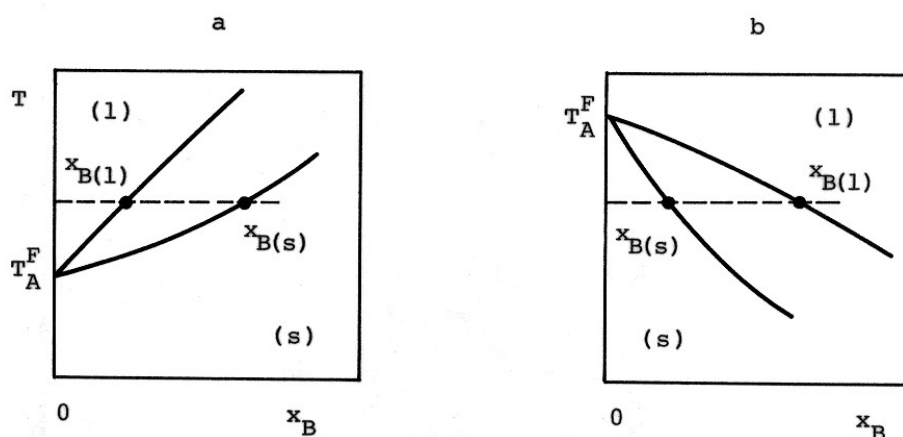
s pevnou sloučeninou Mg_2Si existovat tavenina, kde $x_{\text{Si}} < 0,33$ (bod A1) a příslušná rovnovážná podmínka má pouze jedno fyzikálně reálné řešení. Bod A2, který je druhým kořenem rovnice (5.3-12) představuje termodynamicky nestabilní rovnováhu. Za těchto podmínek je totiž stabilní fázové složení systému $\text{Mg}_2\text{Si(s)}-\text{Si(s)}$. Pro teploty z intervalu 1217-1353 K může v rovnováze s pevnou sloučeninou Mg_2Si koexistovat tavenina, kde $x_{\text{Si}} < 0,33$ (bod B1) nebo $x_{\text{Si}} > 0,33$ (bod B2) a příslušná rovnovážná podmínka má nyní dvě fyzikálně reálná řešení.

5.3.1.4. Rovnovážné distribuční koeficienty

Při popisu rovnovážných poměrů ve dvousložkových soustavách, kde koncentrace jedné z látek (příměsi) je velmi nízká se obvykle užívají tzv. rovnovážné distribuční koeficienty. Rovnovážný distribuční koeficient příměsi B v základní látce (rozpouštědla) A je definován jako izotermní poměr rovnovážných koncentrací příměsi v koexistujících fázích. Omezíme-li se na rovnováhu (l)-(s) a uijeme-li pro vyjádření složení fází molární zlomky, platí

$$k_{\text{eq,B(A)}} = \frac{x_{\text{B(s)}}}{x_{\text{B(l)}}} \quad (5.3-13)$$

Dolním indexem eq je vyznačeno, že se jedná o distribuční koeficient rovnovážný (viz dále). Je-li $k_{\text{eq,B}} > 1$, je $x_{\text{B(s)}} > x_{\text{B(l)}}$ a přidavek příměsi způsobí zvýšení teploty tání vzniklého roztoku oproti čistému rozpouštědla A (viz obr. 5-37a), je-li $k_{\text{eq,B}} < 1$, je $x_{\text{B(s)}} < x_{\text{B(l)}}$ a přidavek příměsi způsobí naopak snížení teploty tání vzniklého roztoku oproti čistému rozpouštědla A (viz obr. 5-37b).



Obrázek 5-37

Křivky *likvidu* a *solidu* v binárním systému A-B pro $k_{\text{eq,B}} > 1$ (a) a $k_{\text{eq,B}} < 1$ (b)

Hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů závisí na teplotě a složení systému. Proto se jako materiálové konstanty uvádí obvykle limitní rovnovážné distribuční koeficienty $k_{\text{eq,B(A)}}^{\infty}$, které přísluší nekonečnému zředění příměsi B v rozpouštědla A:

$$k_{\text{eq,B(A)}}^{\infty} = \lim_{x_{\text{A}} \rightarrow 1} \frac{x_{\text{B(s)}}}{x_{\text{B(l)}}} \quad (5.3-14)$$

Hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů lze získat z experimentálně stanovených rovnovážných fázových diagramů nebo přepočtem z hodnot tzv. efektivních distribučních koeficientů (k_{ef}) získaných z experimentálních údajů o směrové krystalizaci nebo zonálním tavení příslušných systémů. Lze je rovněž odhadnout z termodynamických dat rozpouštědla ($\Delta H_m^F(A)$ a T_A^F) a změny teploty tání roztoku daného složení oproti teplotě tání čisté látky A. Tento postup si dále ukážeme.

V binárním systému A-B, kde $x_A \rightarrow 1$ se chování látky A blíží ideálnímu a platí pro ni van Laarova rovnice (5.3-5) ve tvaru

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} = \ln \frac{1 - x_{B(l)}}{1 - x_{B(s)}} = - \frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^F} \right) = - \frac{\Delta H_m^F(A) \Delta T}{RT \cdot T_A^F} \quad (5.3-15)$$

kde $\Delta T = T_A^F - T$. Pro hodnoty $x_B \rightarrow 0$ platí přibližný vztah

$$\ln \frac{1 - x_{B(l)}}{1 - x_{B(s)}} \approx x_{B(s)} - x_{B(l)} \quad (5.3-16)$$

a tak spojením rovnic (5.3-13) až (5.3-15) získáme pro limitní rovnovážný distribuční koeficient vztah

$$k_{\text{eq},B(A)}^\infty = 1 - \frac{\Delta H_m^F(A)}{x_{B(l)} R} \frac{\Delta T}{T \cdot T_A^F} \quad (5.3-17)$$

Protože pro $x_A \rightarrow 1$ platí $T \approx T_A^F$ můžeme rovnici (5.3-17) dále upravit a získáme vztah

$$k_{\text{eq},B(A)}^\infty = 1 - \frac{\Delta H_m^F(A)}{x_{B(l)} R} \frac{\Delta T}{(T_A^F)^2} \quad (5.3-18)$$

kteřý bývá označován jako Hayesova-Chipmanova rovnice. Této rovnice lze užít pro odhad rovnovážného distribučního koeficientu z experimentálních hodnot ΔT a $x_{B(l)}$ nebo naopak pro výpočet jedné z těchto hodnot, známe-li druhou z nich a hodnotu distribučního koeficientu (počítáme, jakou změnu teploty tání pevného roztoku ve srovnání s čistým rozpouštědlem A způsobí přidavek určitého množství příměsi B nebo jaká je koncentrace příměsi B v roztoku, jehož teplota tání se liší o hodnotu ΔT od teploty tání čistého rozpouštědla A).

Rovnovážných distribučních koeficientů lze rovněž užít pro odhad limitních aktivitních koeficientů příměsi v jedné fázi (obvykle pevné), jsou-li k dispozici hodnoty limitních aktivitních koeficientů této příměsi v druhé fázi (obvykle kapalně). Tento postup si nyní ukážeme na konkrétním příkladu.

Příklad 5-7:

Odhadněte hodnotu limitního aktivitního koeficientu cínu v pevném roztoku Cu-Sn při teplotě 1356 K. Limitní aktivitní koeficient Sn v kapalně fázi je 2×10^{-3} a limitní rovnovážný distribuční koeficient Sn v Cu je 0,16.

Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

$$T_{\text{Sn}}^F = 505 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Sn}, 505 \text{ K}) = 7,029 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Řešení:

Pro výpočet užijeme rovnovážné podmínky (5.3-4), ve které teplotní závislost ΔG^F vyjádříme pomocí vztahu (2.2-72). S ohledem na definici limitního rovnovážného distribučního koeficientu (5.3-14) platí

$$-k_{\text{eq,Sn(Cu)}}^{\infty} + \ln \gamma_{\text{Sn(l)}}^{\infty} - \ln \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^F(\text{Sn})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Sn}}^F} \right)$$

Po dosazení získáme hodnotu

$$\ln \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = -5,433, \quad \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = 4,37 \cdot 10^{-3}$$

Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů v řadě binárních systémů byly shromážděny a souhrnně publikovány Kuchařem a Drápálou⁴⁶. Pro ilustraci jsou v tab. 5-VI uvedeny některé z nich. Z uvedených hodnot vyplývá, že v daném souboru binárních systémů zcela jasně převažují hodnoty $k < 1$ a dané příměsi snižují teplotu tání základní látky.

Tabulka 5-VI

Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů ve vybraných binárních systémech

Příměs	Rozpouštědlo						
	Fe	Co	Ni	Al	Cu	Si	GaAs
Be	0,61	0,54	0,36	0,105	0,34	0,1	-
B	0,018	0,013	0,006	< 0,01	0,057	0,58	-
C	0,40	0,28	0,22	< 0,01	0,1	0,07	0,028
Mg	-	0,1	0,18	0,304	0,11	8×10^{-6}	0,11
Al	0,891	0,67	0,87	1	0,95	0,002	-
Si	0,62	0,47	0,36	0,082	0,43	1	0,023
P	0,22	0,016	0,006	< 0,01	0,11	0,35	-
S	0,08	< 0,01	0,002	< 0,001	0,01	1×10^{-5}	-
Ca	-	-	< 0,1	0,048	0,05	-	0,003
Ti	0,43	0,43	0,73	8,35	0,35	-	-
Cr	0,91	0,87	0,82	1,73	0,54	1×10^{-8}	8×10^{-4}
Fe	1	0,96	0,94	0,053	1,32	1×10^{-5}	6×10^{-4}
Co	0,88	1	1,031	0,02	1,53	9×10^{-6}	1×10^{-4}
Ni	0,76	0,97	1	0,008	1,54	9×10^{-5}	2×10^{-4}
Cu	0,78	0,65	0,82	0,153	1	2×10^{-4}	0,005
Zn	0,67	0,56	0,61	0,44	0,72	8×10^{-6}	0,27
Ge	0,54	0,50	0,52	0,063	0,40	0,39	0,053
Sn	0,23	0,27	0,27	0,008	0,16	0,013	0,095

⁴⁶ Kuchař L.: *Metalurgie čistých kovů, část I. - Krystalizační procesy*, VŠB, Ostrava 1988, Kuchař L., Drápala J.: *Systematic study of distribution coefficients of rare earth metal admixtures during crystallization and refining*, Int. J. Mater. Product. Technol. 8, 58-70 (1993), Drápala J., Luňáček J., Kuchař L., Kuchař L., Jr.: *Systematic study and periodic dependence of equilibrium distribution coefficients of admixtures on the atomic number of admixtures and their importance for crystallization*, Mater. Sci. Eng. A173, 73-7 (1993), Drápala J., Kuchař L., Burkanov G. S.: *Distribution coefficients of impurities in metals: periodic dependence on the atomic number of impurity*, Inorg. Mater. (Translation of Neorganicheskie Materialy) 34, 114-127 (1998), Drápala J., Kuchař L.: *Distribution coefficients in semiconductors*, J. Electr. Eng. 50, 11-15 (1999).

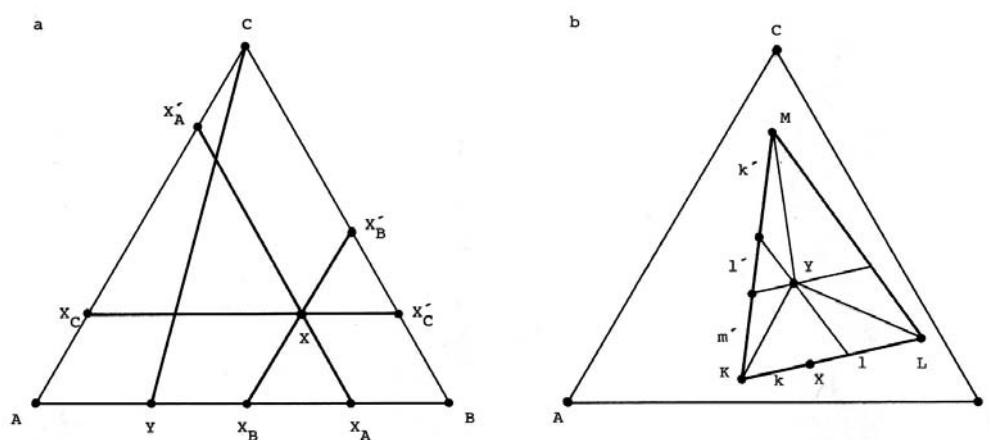
5.3.2. Rovnováhy v ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémech

5.3.2.1. Grafické vyjadřování složení v ternárních systémech

Použijeme-li k vyjádření složení tříložkového systému A-B-C molárních zlomků, platí vztah

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (5.3-19)$$

odkud plyne, že pouze dva ze tří molárních zlomků jsou nezávislé a ke grafickému znázornění složení ve tříložkových systémech tak postačí dvourozměrný diagram. Nejčastěji užívaný a také nepřehlednější je diagram ve tvaru rovnostranného trojúhelníka znázorněný na obr. 5-38.



Obrázek 5-38

Grafické vyjádření složení tříložkového systému pomocí rovnostranného trojúhelníka

Vrcholy trojúhelníka představují jednotlivé složky A, B a C, strany trojúhelníka binární podsystemy A-B, A-C a B-C a vnitřní plocha trojúhelníka ternární systém A-B-C.

Z geometrických vlastností rovnostranného trojúhelníka plyne řada užitečných vztahů:

1. Všem bodům ležícím na úsečce $X_A X'_A$ rovnoběžné se stranou trojúhelníka BC přísluší stejná hodnota molárního zlomku složky A v roztoku a platí

$$x_A = \frac{X_A B}{AB} = \frac{X'_A C}{AC} \quad (5.3-20a)$$

zcela analogicky

$$x_B = \frac{AX_B}{AB} = \frac{CX'_B}{CB} \quad (5.3-20b)$$

$$x_C = \frac{AX_C}{AC} = \frac{BX'_C}{BC} \quad (5.3-20c)$$

Tímto způsobem je možné určit složení odpovídající bodu X (viz obr. 5-38a).

2. Všem bodům ležícím na úsečce CY vedené z vrcholu C odpovídá stejný poměr molárních zlomků složek A a B a platí (viz obr. 5-38a)

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{BY}{AY} \quad (5.3-21)$$

3. Mísením dvou roztoků různého složení mohou vznikat pouze takové roztoky, jejichž složení leží na úsečce spojující body, které reprezentují systémy výchozí. Tak např. roztok o složení X (viz obr. 5-38b) vznikl smísením roztoků K a L v poměru látkových množství $n_K : n_L = 1 : k$ (platí pákové pravidlo). Toto pravidlo platí analogicky pro rozpad homogenního roztoku (X) na dvě fáze různého složení (K + L).

4. Mísením tří roztoků různého složení mohou vznikat pouze takové roztoky, jejichž složení leží uvnitř trojúhelníka, jehož vrcholy reprezentují systémy výchozí. Poměr mísení lze stanovit graficky Roozeboomovým způsobem⁴⁷. Tak např. roztok o složení Y (viz obr. 5-38b) vznikl smísením roztoků K, L a M v poměru látkových množství $n_K : n_L : n_M = k' : l' : m'$, přičemž úseky k'-l'-m' jsou vymezeny průsečíky strany KM s rovnoběžkami se stranami KL a LM vedenými bodem Y. Pro určení poměru mísení lze užít i následující postup: Označme symboly P(YLM), P(YKM) a P(YKL) plochy trojúhelníků, YLM, YKM a YKL (viz obr. 5-38b). Pak platí $n_K : n_L : n_M = P(YLM) : P(YKM) : P(YKL)$. Toto pravidlo platí analogicky pro rozpad homogenního roztoku (Y) na tři fáze různého složení (K + L + M).

5.3.2.2. Fázové diagramy ternárních kondenzovaných systémů

V systému tvořeném třemi složkami A-B-C je podle Gibbsova fázového pravidla (1.6-1) počet stupňů volnosti

$$\nu = 5 - F \quad (5.3-22)$$

Je-li v tomto systému přítomna jedna fáze, je $\nu = 4$ (T, p, x_A, x_B) a abychom mohli graficky znázornit rovnovážné poměry tohoto systému, museli bychom užít čtyřrozměrný diagram. Jelikož v případě systémů tvořených pouze kondenzovanými fázemi nejsou rovnovážné poměry tlakem výrazně ovlivněny, bývají rovnovážné fázové diagramy konstruovány pro konstantní hodnotu tlaku. Tím se sníží počet stupňů volnosti na tři (T, x_A, x_B) a příslušné T - x diagramy jsou trojrozměrné. Pro znázornění T - x diagramů v tříložkových systémech se užívá trojbokého hranolu, jehož základnou je rovnostranný trojúhelník vyjadřující složení systému a osa teplot je orientována podél výšky hranolu. Konstrukce těchto trojrozměrných diagramů je velmi pracná a ve většině případů jsou výsledné diagramy málo přehledné. Proto se v praxi častěji užívají dvourozměrné diagramy, které představují jednotlivé izotermní řezy prostorového diagramu nebo jeho ortogonální projekci do roviny základny.

Ternární fázové diagramy vznikají kombinací fázových diagramů jednotlivých binárních podsystemů, přičemž se v nich objevují některé nové motivy (např. ternární eutektika, ternární sloučeniny aj.). Jejich velká rozmanitost je dána existencí velkého počtu různých typů binárních fázových diagramů a odlišným chováním různých binárních systémů stejného typu po přidání třetí složky. Z tohoto důvodu není možné v rámci omezeného rozsahu těchto skript se zabývat podrobně všemi alespoň základními typy ternárních fázových diagramů a

⁴⁷ Tento grafický postup navrhl jako první Roozeboom a Aten v práci Roozeboom H.W.B., Aten A.H.W.: *Equilibria between solid and liquid phases in ternary pseudobinary systems*, Z. Phys. Chem. 53, 449-501 (1905).

soustředíme se zde pouze na dva nejjednodušší typy. Podrobněji se může čtenář s touto problematikou seznámit např. v monografiích Malinovského a spol. nebo Nývlt a ve skriptech Šatavy uvedených v seznamu doporučené literatury. Řada experimentálně získaných ternárních fázových diagramů je uvedena v již zmíněné příručce "*Phase Diagrams for Ceramists*", v jejíž úvodní části je rovněž kapitola věnovaná interpretaci těchto diagramů.

Jako první příklad si uvedeme rovnováhu (l)-(s) v jednoduchém eutektickém systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi a zcela nemísitelné ve fázi pevné a složky nevytváří mezi sebou žádnou sloučeninu. Příkladem může být systém LiF-LiCl-LiI. Řada izotermních diagramů tohoto typu je schématicky uvedena na obr. 5-39. Složky jsou označeny symboly A, B a C, binární eutektika E_{AB} , E_{AC} a E_{BC} a ternární eutektikum E_{ABC} . Dále platí $T_A^F > T_B^F > T_C^F$ a ternárnímu eutektiku odpovídá nejnižší hodnota teploty, kdy může být v systému přítomna kapalná fáze. Pro snazší orientaci je obr. 5-39 doplněn schématickou teplotní stupnicí.

Při teplotě T_1 je systém pro každé složení, tedy i pro složení odpovídající bodu X, tvořen pouze kapalnou fází (taveninou).

Při teplotě T_2 se v diagramu objeví heterogenní oblast AJK, která odpovídá rovnováze mezi čistou pevnou látkou A a ternární kapalinou. Původně homogenní systém o složení X se při ochlazení na teplotu T_2 rozpadne na dvě fáze. Složení kapaliny, jenž je v rovnováze s pevnou látkou A odpovídá bodu L_2 , který určíme jako průsečík polopřímky AX s křivkou likvidu JK. Z této konstrukce je zřejmé, že pro různá globální složení systému lišící se poměrem $x_B : x_C$ tak získáme různá složení kapalně fáze, která je v rovnováze s pevnou složkou A. To je v souladu s fázovým pravidlem, neboť tříložkový systém tvořený dvěma fázemi má při stálém tlaku a teplotě jeden stupeň volnosti. Úsečka AL_2 , která spojuje dva body odpovídající rovnovážnému složení koexistujících fází se nazývá spojovací úsečka (konoda). Poměr látkových množství kapaliny a vyloučené pevné složky A určíme pomocí pákového pravidla a platí $n_{(l)} : n_{A(s)} = AX : XL_2$.

Při teplotě T_3 se v části diagramu bohaté na složku B objeví další dvoufázová oblast BMN odpovídající rovnováze mezi čistou pevnou složkou B a ternární kapalinou, jejíž složení může nabývat hodnot podél křivky likvidu MN.

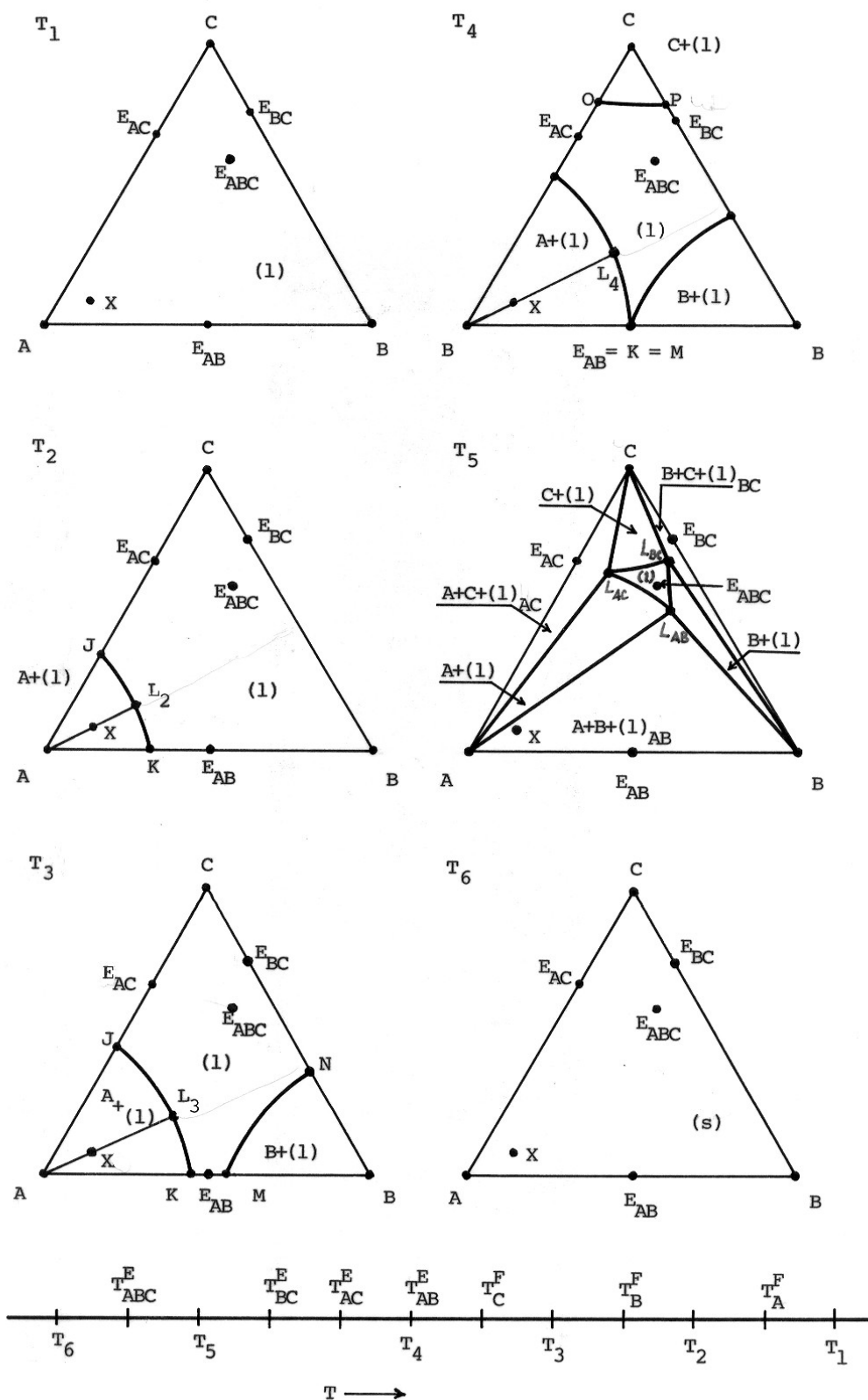
Zcela analogicky se při teplotě T_4 objeví v části diagramu bohaté na složku C třetí dvoufázová oblast COP odpovídající rovnováze mezi čistou pevnou složkou C a ternární kapalinou, jejíž složení může nabývat hodnot podél křivky likvidu OP.

Při teplotě T_5 se vyskytují v digramu tyto oblasti:

1. Homogenní oblast $L_{AB}L_{AC}L_{BC}$ tvořená kapalnou fází. Počet stupňů volnosti $\nu = 2$.
2. Dvoufázové oblasti $AL_{AB}L_{AC}$, $BL_{AB}L_{BC}$ a $CL_{AC}L_{BC}$, kde v rovnováze koexistují čistá pevná látka A resp. B resp. C a kapalina, jejíž složení se mění podle křivek $L_{AB}L_{AC}$ resp. $L_{AB}L_{BC}$ resp. $L_{AC}L_{BC}$. Počet stupňů volnosti $\nu = 1$.
3. Třífázové oblasti ABL_{AB} , ACL_{AC} a BCL_{BC} , kde v rovnováze koexistují čisté látky A a B resp. A a C resp. B a C a kapalina, jejíž složení je dáno bodem L_{AB} resp. L_{AC} resp. L_{BC} . Počet stupňů volnosti $\nu = 0$.

Při globálním složení systému, které odpovídá bodu X tak budou v rovnováze koexistovat čisté pevné látky A a B a kapalná fáze $(l)_{AB}$ o složení L_{AB} . Jelikož je v třífázové oblasti $\nu = 0$, je při dané teplotě složení rovnovážné kapalně fáze konstantní a změna globálního složení systému v rámci trojúhelníka ABL_{AB} vede pouze ke změně poměrů látkových množství jednotlivých fází.

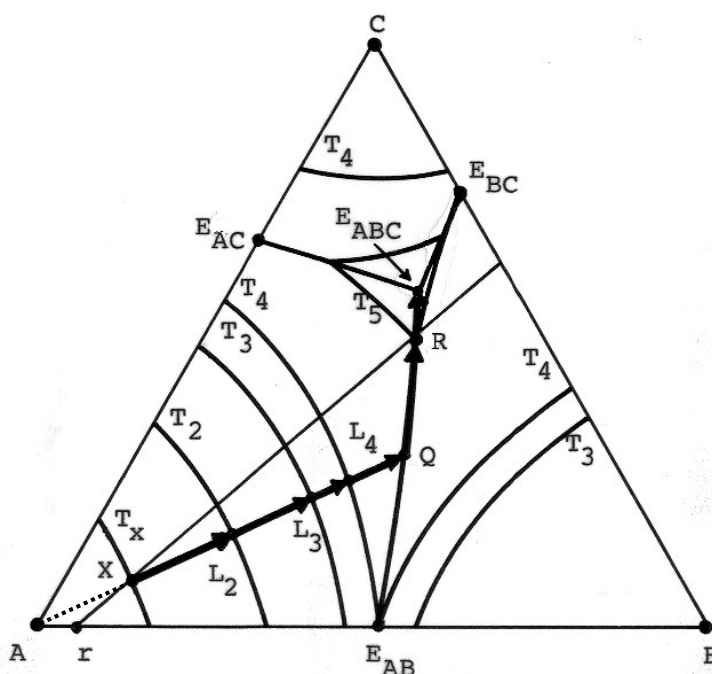
Při teplotě T_6 již v systému není přítomna žádná kapalina a v rovnováze tak koexistují čisté pevné látky A, B a C. Pro globální složení systému dané bodem X můžeme určit poměry látkových množství jednotlivých složek graficky Roozeboomovým postupem (viz část 5.3.2.1.).



Obrázek 5-39

Izotermní řezy fázového diagramu jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

Krystalizační dráhu výše popsaného systému A-B-C a složení daném bodem X lze lépe pozorovat na polytermálním diagramu uvedeném na obr. 5-40, který vznikl jako ortogonální průmět izobarického hranolu do roviny základny. Při teplotě T_X se začne z taveniny vylučovat čistá pevná látka A. Složení taveniny je v tomto okamžiku dáno bodem X. Při dalším snižování teploty se vylučuje čistá látka A, poměr složek B a C v kapalině však zůstává zachován, a tak její složení se mění podél úsečky XQ. Poměr látkových množství kapaliny a pevné látky A lze určit, jak bylo popsáno již výše, pomocí pákového pravidla. Při teplotě, která odpovídá bodu Q se z taveniny začne vylučovat druhá pevná fáze - složka B. Při dalším ochlazování se mění složení kapaliny podél úsečky QE_{ABC} a mění se rovněž poměr látkových množství vyloučených pevných složek A a B. Tak např. při teplotě, kdy rovnovážné složení kapalné fáze odpovídá bodu R určíme poměr látkových množství pevných látek A a B tak, že z bodu R vedeme přímkou procházející bodem X a protínající stranu trojúhelníka AB v bodě r; platí $n_A : n_B = Br : Ar$. Jak bylo uvedeno již dříve, při dosažení teploty ternárního eutektika vymizí poslední podíl kapalné fáze a celý systém ztuhne.



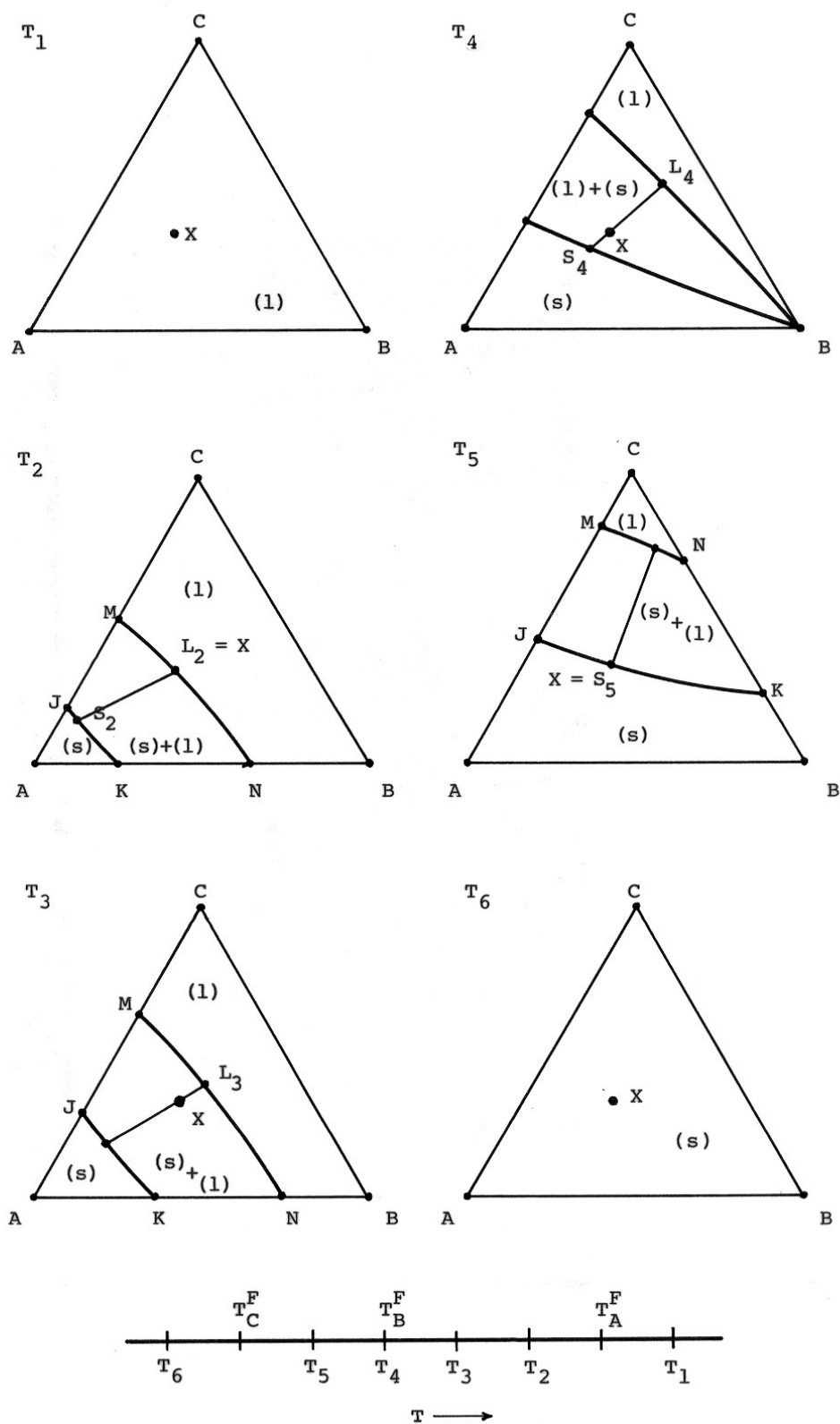
Obrázek 5-40

Polytermální diagram jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

Jako další případ si uvedeme rovnováhu (l)-(s) v systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou žádnou sloučeninu. Příkladem může být systém Mo-Nb-Ti. Řada izotermních diagramů tohoto typu je schématicky uvedena na obr. 5-41. Složky jsou označeny symboly A, B a C a platí $T_A^F > T_B^F > T_C^F$. Pro snazší orientaci je obr. 5-41 doplněn schématickou teplotní stupnicí.

Při teplotě T_1 je systém pro každé složení, tedy i pro složení odpovídající bodu X, tvořen pouze kapalnou fází (taveninou).

Při teplotě T_2 se v diagramu objeví heterogenní oblast ohraničená křivkami likvidu (JK) a solidu (MN), která odpovídá rovnováze mezi pevným ternárním roztokem (s) a ternární

**Obrázek 5-41**

Izotermní řezy fázového diagramu ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

kapalinou (l). V systému o složení X se při ochlazení na teplotu T_2 objeví první podíl pevné fáze o složení daném bodem S_2 . Úsečka L_2S_2 , která spojuje dva body odpovídající rovnovážnému složení koexistujících fází je konoda. Její průběh je možné určit experimentálně nebo výpočtem.

Při teplotě T_3 se zvětší oblast stability pevných roztoků bohatých na složku A a křivky likvidu (JK) a solidu (MN) se posunou směrem k níže tajícím čistým složkám B a C. Složení systému X nyní spadá do heterogenní oblasti, přičemž složení koexistujících fází je dáno krajními body konody L_3S_3 . Poměr látkových množství kapalné a pevné fáze se řídí pákovým pravidlem a platí $n_{(l)} : n_{(s)} = XS_3 : XL_3$.

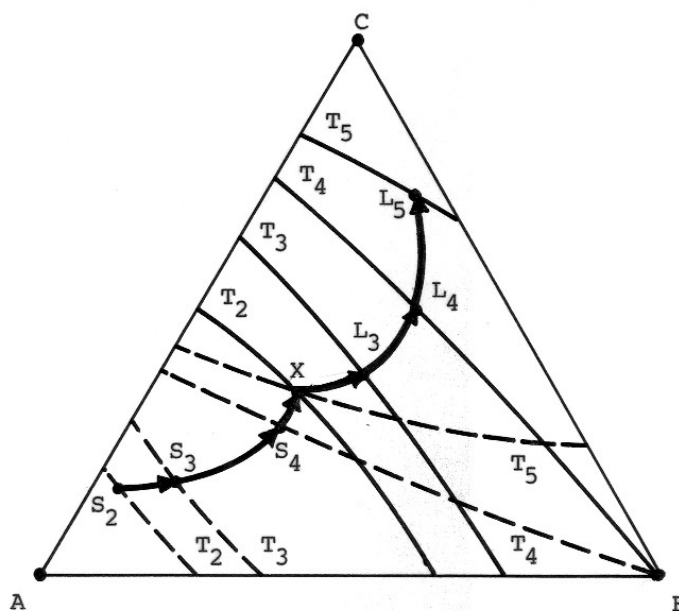
Při teplotě $T_4 = T_B^F$ vychází heterogenní oblast z bodu odpovídajícího čisté složce B. Binární roztoky B-A jsou pro každé složení pevné, roztoky B-C naopak kapalné. Křivka solidu (s_4) se posunuje k bodu X a roste podíl pevné fáze.

Při teplotě T_5 systém o složení X ztuhne a složení pevné fáze $S_5 \equiv X$ se při dalším poklesu teploty nemění.

Při teplotě T_6 již v systému není přítomna žádná kapalná fáze.

Krystalizační dráhu výše popsaného systému A-B-C a složení daném bodem X lze lépe pozorovat na polytermálním diagramu uvedeném na obr. 5-42. Rovnovážné složení pevné fáze se při ochlazování z teploty T_2 na teplotu T_6 mění podél křivky $S_2S_3S_4X$ a kapalná fáze podél křivky $L_3L_4L_5$.

Některé další typy izotermních fázových diagramů ternárních soustav jsou uvedeny na obr. 5-43. Jedná se o systémy rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky (S_1 a S_2), přičemž na obr. 5-43a jsou rozpuštěné látky v pevném stavu zcela nemísitelné (např. H_2O -NaBr-KBr, H_2O - $NaNO_2$ - $NaNO_3$), na obr. 5-43b úplně mísitelné (např. H_2O -KBr-KCl), na obr. 5-43c vytvářejí rozpuštěné látky nemísitelné v pevné fázi pevnou sloučeninu Z (např. H_2O - Li_2SO_4 - Na_2SO_4) a na obr. 5-43d vytváří pevnou sloučeninu Z jedna z rozpuštěných látek a rozpouštědlo (např. H_2O - NH_4NO_3 - $AgNO_3$). Další příklady ternárních fázových diagramů čtenář najde ve výše zmíněných monografiích.

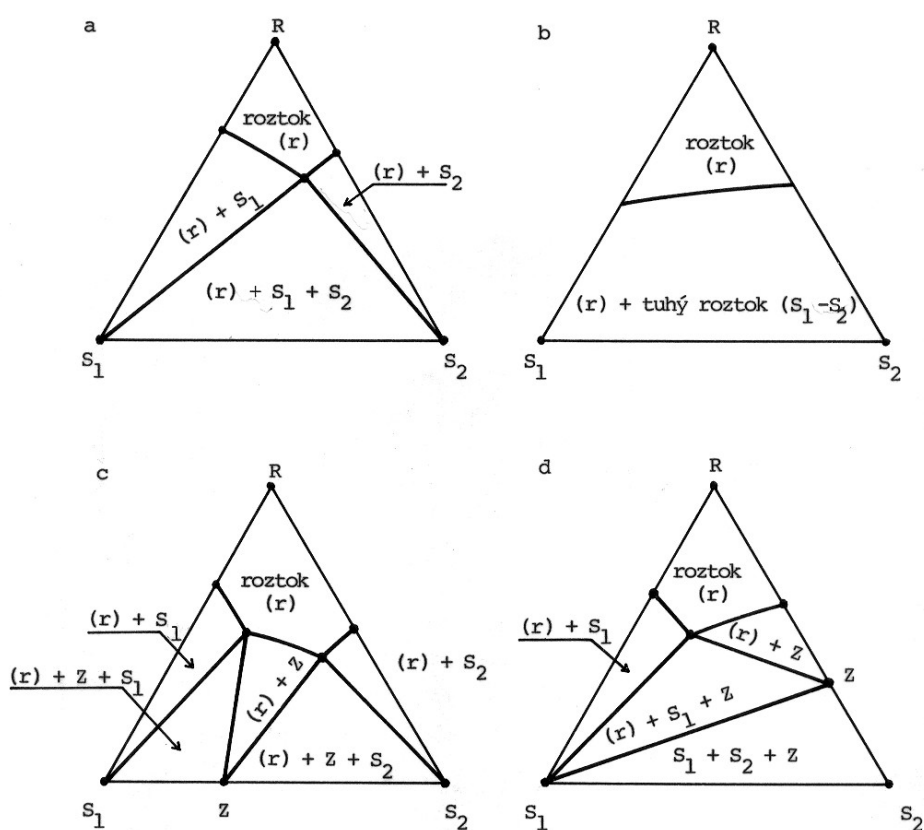


Obrázek 5-42

Polytermální diagram ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (křivky *solidu* jsou čárkované, křivky *likvidu* plné, při teplotě T_1 je stabilní pouze tavenina o složení X, , při teplotě T_6 pouze pevný roztok)

5.3.2.3. Výpočet rovnovážného složení ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémů

Při výpočtu rovnovážného složení vícesložkových systémů, jejichž složky mezi sebou netvoří žádné sloučeniny lze v principu vyjít z podmínek fázové rovnováhy (1.5-14). Jelikož však u vícesložkových systémů se stává významnou otázka fázového složení systému a musíme nejprve určit, které fáze se budou za daných počátečních podmínek v systému vyskytovat (viz obr. 5-39, teplota T_5), užíváme obvykle pro výpočet rovnovážného složení obecnější algoritmus spočívající v hledání bodu absolutního minima celkové Gibbsovy energie systému popsany v části 5.4. V případě, že složky mohou mezi sebou vytvářet binární či ternární sloučeniny, jedná se o problém chemické rovnováhy v mnohasložkovém a vícefázovém systému a pro řešení použijeme některou z metod popsanych v části 5.4.



Obrázek 5-43

Izotermní řezy ternárních fázových diagramů rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky (S₁ a S₂)

5.3.3. Rozpustnost plynů ve vodných roztocích a taveninách

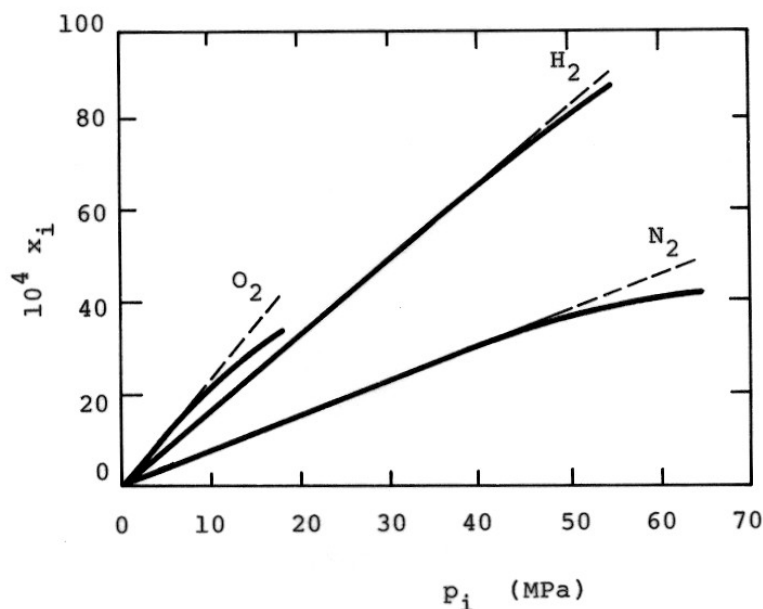
Při rozpouštění plynných látek v kapalinách (nízkoteplotních kapalných rozpouštědlech nebo taveninách) a pevných látkách mohou nastat tyto případy:

1. Plynná látka se rozpouští v molekulární podobě a s rozpouštědlem nereaguje (H₂, O₂, N₂ nebo CO₂ v H₂O(l)).
2. Plynná látka při rozpouštění disociuje (v roztoku je přítomna v atomární nebo iontové

podobě) a s rozpouštědlem nereaguje (N_2 nebo H_2 v Fe(l) nebo Fe(s) , HCl v $\text{H}_2\text{O(l)}$).

3. Plynná látka při rozpouštění s rozpouštědlem reaguje (SO_2 v $\text{H}_2\text{O(l)}$ nebo O_2 v Fe(l)).

V prvním případě bývá rozpustnost plynných látek omezená a příslušné roztoky splňují v širokém oboru tlaků Henryho zákon (4.10-9) - viz obr. 5-44. Pro teplotu 298,15 K nabývají Henryho konstanty hodnot $H(\text{H}_2) = 7171,05 \text{ MPa}$, $H(\text{O}_2) = 4409,35 \text{ MPa}$ a $H(\text{N}_2) = 8638,07 \text{ MPa}$.



Obrázek 5-44

Rozpustnost H_2 , O_2 a N_2 ve vodě při teplotě 298 K v závislosti na tlaku (čárkované přímky představují závislost splňující Henryho zákon)

Při rozpouštění dvouatomových molekul plynů v taveninách a pevných látkách dochází obvykle k jejich disociaci. Např. rozpouštění dusíku v roztaveném železe lze popsat rovnicí



Zvolíme-li pro dusík rozpuštěný v Fe Henryho standardní stav (viz část 4.10.2.), platí za předpokladu ideálního chování plynné fáze pro rovnovážnou konstantu reakce (R1) vztah

$$K_{\text{R1}} = \frac{w_{[\text{N}]} \gamma_{[\text{N}]}^{H(w)}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (5.3-23)$$

kde $\gamma_{[\text{N}]}^{H(w)}$ je Henryho aktivitní koeficient dusíku (složení taveniny vyjádřeno hmotnostními procenty w_i). Při nízkém obsahu dusíku v roztoku lze předpokládat ideální chování ve smyslu Henryho zákona a tak $\gamma_{[\text{N}]}^{H(w)} = 1$. Úpravou rovnice (5.3-23) získáme pro obsah dusíku v roztaveném Fe vztah

$$w_{[\text{N}]} = K_{\text{R1}} p_{\text{N}_2}^{1/2} \quad (5.3-24)$$

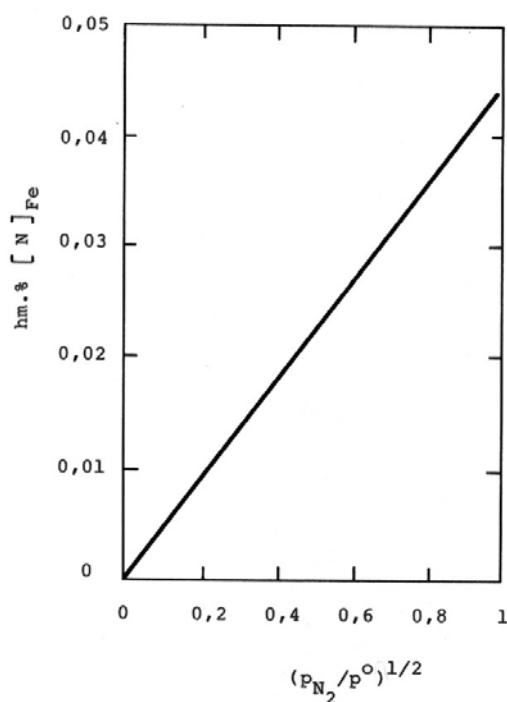
který je označován jako Sievertsův zákon.

Na obr. 5-45 je uvedena experimentálně získaná závislost obsahu dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K. Odtud vyplývá, že v oboru tlaků $p(\text{N}_2)/p^\circ \leq 1$ je tato závislost lineární a předpoklad ideálního chování roztoku je splněn. Pro $p(\text{N}_2)/p^\circ = 1$ je $w([\text{N}]) = K_{\text{R1}} = 4,44 \cdot 10^{-2}$ a $\Delta_r G(\text{R1}) = 48,493 \text{ kJ}$. Z měření rozpustnosti dusíku v roztaveném Fe při jiných teplotách byla určena teplotní závislost obsahu rozpuštěného dusíku ve tvaru

$$\log w_{[\text{N}]} = -\frac{255,6}{T} - 1,216 + \frac{1}{2} \log \frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} \quad (5.3-25)$$

a odtud pro $p(\text{N}_2)/p^\circ = 1$ teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\circ$ reakce (R1), která současně představuje změnu Gibbsovy energie dusíku při přechodu z Raoultova standardního stavu na Henryho standardní stav $H(w)$.

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = 4890 + 23,28 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (5.3-26)$$



Obrázek 5-45

Rozpustnost dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K

Jako příklad systému, kde při rozpouštění dochází mezi rozpouštěným plynem a rozpouštědlem k chemické reakci si dále uvedeme v metalurgii velice významný systém Fe-O. Při rozpouštění kyslíku v roztaveném železe dochází, stejně jako v případě N_2 , k jeho disociaci podle rovnice



Rozpuštěný kyslík reaguje se železem za vzniku kapalného FeO ($T^{\text{F}}(\text{FeO}) = 1645 \text{ K}$), který se s roztaveným Fe jen omezeně mísí



Zvolíme-li pro kyslík rozpuštěný v Fe Henryho standardní stav $H(w)$, pro Fe(l) a FeO(l) Raoultův standardní stav (čistá látka) a budeme-li předpokládat, že Fe(l) a FeO(l) tvoří dvě oddělené, zcela nemísitelné kapalně fáze, pak pro rovnováhu reakce (R3) platí podmínka

$$K_{\text{R3}} = \frac{1}{w_{[\text{O}]} \gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}}} \quad (5.3-27)$$

Pro standardní reakční Gibbsovu energii příslušející reakci (R3) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R3}) = -122833 + 52,457 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (5.3-28)$$

Pro teplotu 1873 K je $\Delta_r G(\text{R3}) = -24,581 \text{ kJ}$ a $K_{\text{R3}} = 4,848$. Budeme-li nejprve předpokládat ideální chování taveniny Fe-O(l), pak $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}} = 1$ a dosazením do rovnice (5.3-28) získáme hodnotu maximální rozpustnosti kyslíku v Fe při $T = 1873 \text{ K}$: $w([\text{O}])_{\text{max}} = 1/K_{\text{R3}} = 0,206 \text{ hm.}\%$. Pro přesnější výpočet musíme uvažovat reálné chování taveniny. Závislost $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}}$ na obsahu kyslíku vyjádříme pomocí vztahu (4.10-44), kde budeme uvažovat pouze interakční koeficient 1. řádu $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$ (viz tab. 4-VIII).

$$\log \gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}} = -0,20 w_{[\text{O}]} \quad (5.3-29)$$

Po dosazení do vztahu (5.3-27) a jednoduché úpravě získáme rovnici

$$\log w_{[\text{O}]} - 0,20 w_{[\text{O}]} + 0,686 = 0 \quad (5.3-30)$$

kteřou řešíme numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek), přičemž jako první aproximaci užijeme složení vypočtené za předpokladu ideálního chování. Výsledná hodnota je $w([\text{O}]) = 0,228 \text{ hm.}\%$.

Zbytkový obsah kyslíku v roztaveném železe je dán rovnovážnou podmínkou reakce (R3). Bude-li v železe rozpuštěn ještě další prvek, jehož afinita ke kyslíku je větší než je afinita železa, bude rovnovážná koncentrace kyslíku v tomto ternárním systému nižší než v bináru Fe-O. V praxi se těchto reakcí využívá při dezoxidaci oceli např. přidávkou Ca, Mg, Al, Ti, Si nebo některých dalších prvků. Jako příklad si dále vypočteme rozpustnost kyslíku v systému Fe-O-Al.

Mezi hliníkem a kyslíkem rozpuštěným v roztaveném železe probíhá chemická reakce za vzniku pevného oxidu Al_2O_3



Zvolíme-li pro oba rozpuštěné prvky Henryho standardní stav $H(w)$ a pro Al_2O_3 Raoultův standardní stav (čistá látka), pak za předpokladu, že oxid je přítomen jako jednosložková fáze platí pro reakci (R4) rovnovážná podmínka ve tvaru

$$K_{\text{R4}} = \frac{1}{w_{[\text{Al}]}^2 \left(\gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H(w)}} \right)^2 w_{[\text{O}]}^3 \left(\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}} \right)^3} \quad (5.3-31)$$

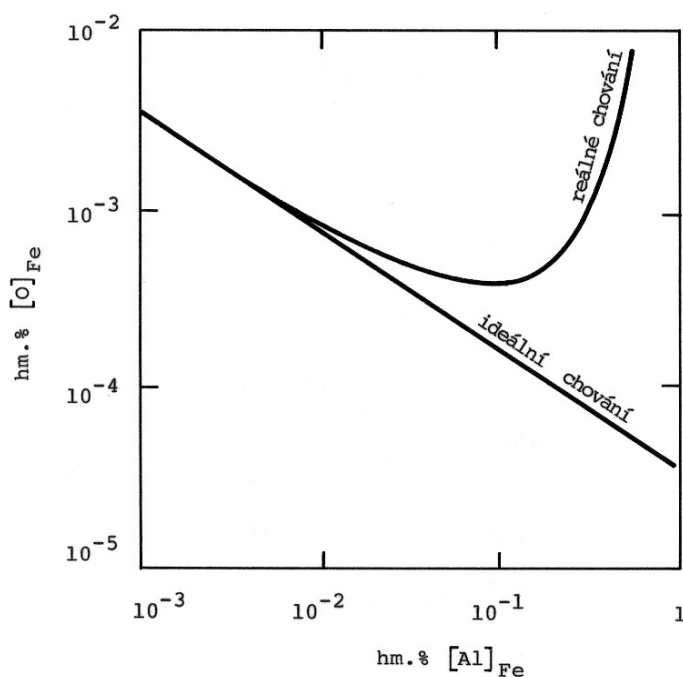
Pro standardní změnu Gibbsovy energie doprovázející reakci (R4) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R4}) = -1205115 + 387,714 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (5.3-32)$$

Pro teplotu 1873 K je $\Delta_r G(\text{R4}) = -478,93 \text{ kJ}$ a $K_{\text{R4}} = 2,27 \cdot 10^{13}$. Při výpočtu rovnovážného koncentrace kyslíku rozpuštěného v tavenině Fe-Al při daném obsahu Al budeme nejprve předpokládat ideální chování taveniny. Z rovnice (5.3-31) plyne vztah

$$w_{[\text{O}]} = \left(\frac{1}{w_{[\text{Al}]}^2 K_{\text{R4}}} \right)^{1/3} \quad (5.3-33)$$

Vypočtená závislost zbytkové koncentrace kyslíku na koncentraci Al v tavenině podle vztahu (5.3-33) je uvedena na obr. 5-46. Ze vztahu (5.3-33) je zřejmé, že s rostoucí koncentrací Al bude zbytková koncentrace rozpuštěného kyslíku monotónně klesat. Pro přesnější výpočet musíme uvažovat reálné chování taveniny. Závislost aktivitních koeficientů $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}}$ a $\gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H(w)}}$ na složení taveniny vyjádříme pomocí vztahu (4.10-50), kde budeme uvažovat pouze interakční koeficienty 1. řádu $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,2$, $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -6,6$, $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,045$ a $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -3,9$



Obrázek 5-46

Vypočtené závislosti zbytkové koncentrace kyslíku na obsahu hliníku v ternární tavenině Fe-O-Al při teplotě 1873 K za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny

$$\log \gamma_{[\text{O}]}^{\text{H(w)}} = -0,20 w_{[\text{O}]} - 3,9 w_{[\text{Al}]} \quad (5.3-34)$$

$$\log \gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H(w)}} = 0,045 w_{[\text{Al}]} - 6,6 w_{[\text{O}]} \quad (5.3-35)$$

Spojením vztahů (5.3-3), (5.3-34) a (5.3-35) a jednoduchou matematickou úpravou získáme rovnici

$$3 \log w_{[O]} - 13,8 w_{[O]} + 2 \log w_{[Al]} - 11,6 w_{[Al]} + 13,356 = 0 \quad (5.3-36)$$

kteřou pro daný obsah Al v tavenině řešíme numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek). Vypočtené výsledky jsou rovněž uvedeny na obr. 5-46 (viz poznámka⁴⁸). Z tohoto obrázku je zřejmý značný rozdíl mezi hodnotami vypočtenými za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny v oblasti vyšších koncentrací rozpuštěného hliníku. Reálná závislost vykazuje minimum pro hodnotu cca 0,1 hm.% (Al) (při této koncentraci Al je dezoxidace nejúčinnější) a pro vyšší koncentrace hliníku v tavenině je vypočtená koncentrace kyslíku strmě rostoucí. Tento trend byl potvrzen experimentálně. Výsledky výpočtů dále ukazují, že koncentrace hliníku cca 0,1 hm.% vede ke snížení zbytkové koncentrace rozpuštěného kyslíku zhruba o dva řády ve srovnání s binárním systémem Fe-O, kde hliník není obsažen.

5.4. Výpočet rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech

Na závěr kapitoly věnované problematice fázových a chemických rovnovah ve vícesložkových systémech se budeme věnovat metodice výpočtu rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech při stálé teplotě a tlaku. V mnoha případech bude nutné - vzhledem ke složitosti této úlohy - se omezit jen na základní myšlenky a v podrobnostech se odkázat na další literaturu⁴⁹.

Na rozdíl od výše uvedených postupů pro výpočet chemické rovnováhy "jednoduchých" systémů, obsahujících "malý" počet látek v jedné nebo dvou fázích se setkáváme při výpočtu rovnovážného složení "složitých" systémů se dvěma novými problémy:

1. Počet složek, které systém tvoří může být značný (řádově desítky) a tím narůstá i počet nezávislých chemických reakcí, které popisují chemickou přeměnu studovaného systému.
2. Fázové složení systému, tj. které fáze jsou při daných reakčních podmínkách přítomny v rovnováze, není obvykle předem známo.

Věnujme se nejdříve prvnímu z nich.

Uvažujme systém o známém fázovém složení tvořený N složkami, mezi kterými může probíhat R nezávislých chemických reakcí. Pro výpočet rovnovážného složení tohoto systému lze užít postup uvedený v předchozích částech pro případ jedné chemické reakce. Spojením rovnovážných podmínek (1.5-29)

$$\Delta_j G^\circ = -RT \ln K_j \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-29)$$

s podmínkami látkové bilance ve stechiometrickém vyjádření (1.5-25)

⁴⁸ Rovnice (5.3-36) řešíme tak, že ke zvolené rovnovážné hodnotě $w_{[Al]}$ dopočteme rovnovážnou hodnotu $w_{[O]}$. Podrobnějším rozбором této rovnice zjistíme, že v určitém oboru hodnot $w_{[Al]}$ takto získáme dvě hodnoty $w_{[O]}$ a naopak pro jiné hodnoty $w_{[Al]}$ rovnice řešení nemá. Řešení je však třeba omezit pouze na oblast koncentrací rozpuštěných prvků, pro kterou platí použité hodnoty interakčních parametrů $e_{O}^\circ = -0,2$, $e_{Al}^\circ = -6,6$, $e_{Al}^{Al} = 0,045$ a $e_{O}^{Al} = -3,9$ a toto řešení je uvedeno na obr. 5-46.

⁴⁹ Holub R. Voňka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, Academia, Praha 1984.

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \nu_i^j \xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-25)$$

získáme soustavu R nelineárních rovnic, jejíž řešením určíme hodnoty neznámých reakčních rozsahů $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ a z nich pak po zpětném dosazení do rovnic (1.5-25) rovnovážná látková množství všech složek. Jelikož podle vztahu (1.5-35) $R = N - M$, přičemž v naprosté většině praktických úloh M nabývá hodnoty nejvýše šest či sedm, je v případě velkého počtu složek, a tedy velkého počtu nezávislých chemických reakcí tento postup, označovaný podle tvaru rovnic látkové bilance (1.5-25) jako stechiometrický, numericky nevýhodný. Zcela ekvivalentní, avšak matematicky poněkud odlišný postup si ukážeme dále.

Při odvození rovnovážných podmínek typu (1.5-29) jsme pomocí stechiometrických podmínek látkové bilance (1.5-25) nejprve převedli Gibbsovu energii reagujícího systému jako funkci N proměnných látkových množství $n_1, n_2, \dots, n_N$ na funkci R proměnných reakčních rozsahů $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ a následně užili podmínek platných v minimu funkce $G = G(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R)$, a to $(dG/d\xi_i)_{\text{eq}} = 0$. Při užití alternativního matematického postupu transformaci funkce G neprovedeme a hledáme minimum funkce $G = G(n_1, n_2, \dots, n_N)$ při současném splnění podmínek látkové bilance, které tentokrát uvažujeme v nestechiometrickém tvaru

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = B_j \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-1)$$

kde parametr B_j udává látkové množství atomů j -tého prvku v systému a předpokládáme, že hodnota matice konstitučních koeficientů H je rovna počtu prvků M , které tvoří látky daného systému (viz část 1.5.). Rovnice (5.4-1) vyjadřuje skutečnost, že j -tý chemický prvek se může při chemické přeměně systému libovolně "rozdělit" mezi různé látky, avšak jeho celkové látkové množství je vždy konstantní a je dáno počátečním látkovým množstvím jednotlivých složek. Z matematického hlediska se jedná o úlohu nalezení vázaného extrému (minima) funkce $G = G(n_1, n_2, \dots, n_N)$ na množině bodů splňujících podmínky (5.4-1), přičemž jako fyzikálně reálná uvažujeme pouze ta řešení, kde pro všechny složky platí $n_i \geq 0$. Dále uvažujeme N -složkový homogenní ideální systém, pro jehož celkovou Gibbsovu energii platí vztah (viz (1.4-3) a (4.3-31))

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{G_m^0(i)}{RT} + \phi \ln p_{\text{rel}} + \ln \frac{n_i}{n} \right) \quad (5.4-2)$$

kde parametr $\phi = 1$, je-li systém plyný a $\phi = 0$, je-li kondenzovaný. Z teorie diferenciálního počtu vyplývá, že bod vázaného minima funkce (5.4-2) je bodem volného minima funkce

$$F = \frac{G}{RT} + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i \right) \quad (5.4-3)$$

kde proměnné $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ se nazývají Lagrangeovy multiplikátory. Z podmínek pro bod extrému funkce (5.4-3) plyne

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{G_m^0(i)}{RT} + \phi \ln p_{\text{rel}} + \ln \frac{n_i}{n} - \sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.4-4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_j} = B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-5)$$

Jak bude z dalšího textu zřejmé, mají tyto rovnice z matematického hlediska velice příhodný tvar. Ze vztahů (5.4-4) lze totiž explicitně vyjádřit molární zlomky jednotlivých složek ve tvaru

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \exp \left[\sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \phi \ln p_{\text{rel}} \right] \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.4-6)$$

Podělíme-li nyní rovnice látkové bilance (5.4-1) celkovým látkovým množstvím systému n a dosadíme-li do nich vztahy (5.4-6) získáme soustavu rovnic

$$\sum_{i=1}^N a_{ik} \exp \left[\sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \phi \ln p_{\text{rel}} \right] - \frac{B_k}{n} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-7)$$

což je soustava M rovnic pro $M + 1$ neznámých $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ a n . Poslední rovnici získáme z podmínky $\sum x_i = 1$ a má tvar

$$\sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \phi \ln p_{\text{rel}} \right] - 1 = 0 \quad (5.4-8)$$

Řešením soustavy rovnic (5.4-7) a (5.4-8) např. Newtonovou metodou (viz Dodatek) získáme celkové látkové množství systému n a hodnoty Lagrangeových multiplikátorů, kterých užijeme pro výpočet rovnovážných molárních zlomků jednotlivých složek podle vztahu (5.4-6).

Při výpočtu rovnovážného složení homogenního systému tímto postupem, který s ohledem na užívaný tvar rovnic látkové bilance (5.4-1) označujeme jako nestechiometrický, řešíme soustavu $M + 1$ nelineárních rovnic. Rozměr této soustavy se významně nezmění ani v případě vícefázových systémů, neboť platí, že počet rovnic soustavy je dán součtem počtu prvků, které tvoří látky daného systému (M) a počtu koexistujících fází (F). Řešená soustava je tak ve většině praktických úloh výrazně menší, než soustava rovnic odpovídající stechiometrickému postupu.

Matematicky výhodný tvar rovnic (5.4-4) je dán tvarem závislosti $G = G(n)$ (5.4-2), která platí pro ideální systémy. Pro systémy neideální, kde v závislosti $G = G(n)$ vystupují též aktivitní koeficienty jednotlivých složek, které závisí na složení systému, není možné z rovnic (5.4-4) molární zlomky jednotlivých složek explicitně vyjádřit a výše popsany algoritmus tak nelze pro výpočet rovnovážného složení neideálních systémů přímo užít. V tomto případě užijeme nepřímého iteračního postupu, který dále stručně popíšeme. Celková Gibbsova energie neideálního homogenního kondenzovaného systému je dána vztahem

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} + \ln \gamma_i \right) \quad (5.4-9)$$

kde aktivitní koeficienty γ_i jsou při dané teplotě a tlaku funkcí složení. Výpočet provádíme tak, že v každém iteračním kroku Newtonovy metody nejprve vypočteme pro dané (v předchozím iteračním kroku vypočtené) složení hodnoty aktivitních koeficientů všech složek a považujeme je pak v daném iteračním kroku za konstanty. Tyto hodnoty zahrnujeme do hodnoty

standardních chemických potenciálů, které tak formálně představují potenciály pseudosložek ideálního roztoku. Matematicky vyjádřeno tedy platí

$$\frac{G_m^o(i)^{(k)}}{RT} = \frac{G_m^o(i)}{RT} + \ln \gamma_i(x^{(k-1)}) \quad (5.4-10)$$

kde horní indexy (k) a ($k-1$) označují pořadové číslo iteračního kroku. Zkušenost ukazuje, že tento iterační proces konverguje i pro značně neideální systémy.

Druhým problémem je, jak již bylo shora řečeno, neznalost fázového složení systému, které se může významně měnit s měnicími se reakčními podmínkami (teplota, tlak, počáteční složení). Postup výpočtu obvykle provádíme podle následujícího algoritmu. Z množiny jedno a vícesložkových fází, které při různých reakčních podmínkách mohou být v daném systému přítomny vybereme první aproximaci fázového složení systému (tj. ty fáze, které v prvním kole zahrneme do výpočtu) a některou z výše popsaných metod určíme rovnovážné složení tohoto systému. Potom testujeme, zda vypočtené rovnovážné látkové množství některé z uvažovaných fází není záporné. Je-li tomu tak, příslušnou fázi v dalším kole vyloučíme a výpočet opakujeme. V okamžiku, kdy vypočtená látková množství všech fází jsou kladná, testujeme (později se zmíníme jak) zda vyloučení "malého" množství některé z dalších uvažovaných, avšak v daném kole do výpočtu nezahrnutých fází by způsobilo pokles celkové Gibbsovy energie systému. Je-li tomu tak, tuto fázi do výpočtu v dalším kole zahrneme a výpočet opakujeme. Výpočet ukončíme tehdy, když vypočtená látková množství všech do výpočtu zahrnutých fází jsou kladná a zahrnutí žádné z dalších uvažovaných fází nevede ke snížení celkové Gibbsovy energie systému (tj. Gibbsova energie systému nabývá minimální hodnoty).

Ukažme si tento postup nejprve na jednoduchém příkladě. Uvažujme systém tvořený plynnými látkami CO, CO₂, H₂ a H₂O a pevným grafitem při teplotě 1000 K a relativním tlaku $p/p^\circ = 20$. Na počátku obsahuje systém pouze CO a H₂O, ostatní látky vznikají jejich chemickou přeměnou, kterou můžeme popsat např. pomocí těchto dvou rovnic



Při výpočtu rovnovážného složení tohoto systému pomocí stechiometrického algoritmu můžeme postupovat dvojím způsobem:

1. V prvním kole výpočtu budeme uvažovat obě fáze (tj. plynnou fázi a pevný grafit). Z rovnovážných podmínek reakcí (R1) a (R2) vypočteme rovnovážné reakční rozsahy obou reakcí a odtud z rovnic látkové bilance rovnovážná látková množství obou fází.

- Bude-li vypočtené látkové množství pevného grafitu kladné (látkové množství plynné fáze bude v tomto případě vždy kladné, neboť kyslík a vodík nemohou přejít do pevné fáze), odpovídá vypočtené složení rovnovážnému stavu.
- Bude-li vypočtené látkové množství pevného grafitu záporné, pevný grafit nebude v systému přítomen a v dalším kole vypočteme složení homogenního plynného systému, ve kterém probíhá pouze reakce (R1), které odpovídá rovnovážnému stavu.

2. V prvním kole budeme uvažovat pouze homogenní plynný systém, jehož složení vypočteme z rovnovážné podmínky reakce (R1). Vypočtené hodnoty parciálních tlaků CO a CO₂ nyní dosadíme do vztahu pro $\Delta_r G(\text{R2})$; podle (1.5-24) za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí

$$\Delta_r G(R2) = \Delta_r G^\circ(R2) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} \quad (5.4-11)$$

- Bude-li $\Delta_r G(R2) > 0$, reakce (R2) nebude za daných podmínek v systému probíhat a vypočtené složení odpovídá rovnovážnému stavu.
- Bude-li $\Delta_r G(R2) < 0$, vede tvorba pevného grafitu k dalšímu poklesu Gibbsovy energie systému a grafit bude v systému přítomen. V dalším kole pak vypočteme složení heterogenního systému plynná fáze + pevný grafit, ve kterém probíhají reakce (R1) a (R2), které odpovídá rovnovážnému stavu.

Výsledky obou postupů jsou pro dvě různá počáteční složení plynné fáze shrnuty v tab. 5-VII a 5-VIII. Při výpočtech byly užity hodnoty rovnovážných konstant $K_{R1} = 1,35$ a $K_{R2} = 0,517$. V případě systémů, kdy může být v rovnováze přítomno více jednosložkových fází je třeba v jednotlivých kolech výpočtu oba výše uvedené postupy kombinovat, přičemž při testování stability systému vůči přítomnosti do výpočtu nezahrnutých vícesložkových fází je příslušná podmínka složitější než vztah (5.4-11).

Tabulka 5-VII

Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č.1

	$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$		$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$	
	1. kolo	2. kolo	1. kolo	2. kolo
ξ_1	0,987	0,710	0,435	-
ξ_2	-0,235	-	0,123	-
$n(\text{CO})$ (mol)	0,492	0,290	0,318	-
$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)	1,013	1,290	0,565	-
$n(\text{CO}_2)$ (mol)	0,748	0,710	0,558	-
$n(\text{H}_2)$ (mol)	0,987	0,710	0,435	-
$n(\text{C})$ (mol)	-0,239	0	0,123	-

Tabulka 5-VIII

Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č.2

	$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$		$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$	
	1. kolo	2. kolo	1. kolo	2. kolo
ξ_1	0,710	-	0,537	0,435
ξ_2	-	-	-	0,123
$n(\text{CO})$ (mol)	0,290	-	0,463	0,318
$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)	1,290	-	0,463	0,565
$n(\text{CO}_2)$ (mol)	0,710	-	0,537	0,558
$n(\text{H}_2)$ (mol)	0,710	-	0,537	0,435
$n(\text{C})$ (mol)	0	-	-	0,123
$\Delta_r G(R2)$ (J)	7497		-2633	0

Užijeme-li pro výpočet rovnovážného složení výše popsaného systému nestechiometrické metody, lze pro posouzení, zda bude v systému přítomen pevný grafit užít následujícího postupu. Závislost funkce F (viz 5.4-3) na složení heterogenního systému plynná fáze + pevný grafit má tvar

$$F = \left(\frac{G}{RT} \right)^{(g)} + n_c \frac{G_m^o(C)}{RT} + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i \right) \quad (5.4-12)$$

kde $(G/RT)^{(g)}$ je Gibbsova energie plynné fáze a $M = 3$ (C, H, O) a $N = 5$ (CO, CO₂, H₂, H₂O, C). Pro derivaci funkce F podle látkového množství pevného grafitu plyne z rovnice (5.4-12) vztah

$$\frac{\partial F}{\partial n_c} = \frac{G_m^o(C)}{RT} - \lambda_c \quad (5.4-13)$$

Při výpočtu postupujeme tak, že v prvním kole určíme hodnoty Lagrangeových multiplikátorů pro homogenní plynný systém. Tyto hodnoty nyní dosadíme do výrazu na pravé straně rovnice (5.4-13) a vyjde-li záporná hodnota, povede přítomnost grafitu ke snížení celkové Gibbsovy energie systému, a tedy je nutné v dalším kole pevný grafit do výpočtu zahrnout. Bude-li hodnota tohoto výrazu kladná, odpovídá vypočtené složení plynné fáze rovnovážnému stavu.

Výše popsany postup testování stability daného systému vůči přítomnosti dalších, do výpočtu nezahrnutých fází lze snadno rozšířit i na vícefázové systémy. Splňuje-li podmínky typu (5.4-13) více fází, zahrneme v následujícím kole tu z nich, jejíž přítomnost vede k nejvyššímu poklesu Gibbsovy energie. V případě, že testujeme stabilitu vůči vícesložkové fázi, závisí změna Gibbsovy energie na složení této fáze a test je poněkud komplikovanější. Aniž bychom zacházeli do dalších podrobností, ukažme si na závěr této části řešení jednoho konkrétního příkladu. Jedná se o výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N (dusík zde vystupuje jako inert) při teplotě 1048 K a relativním tlaku 1 (viz⁵⁰). Látky uvažované při výpočtu a jejich počáteční látková množství jsou uvedena v 1. a 2. sloupci tab. 5-IX. Při výpočtu bylo předpokládáno ideální chování plynné fáze a všechny pevné látky byly

Tabulka 5-IX

Výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N při teplotě 1048 K a atmosférickém tlaku - uvažované látky, počáteční a rovnovážné složení

Látka	Počáteční látkové množství (mol)	Rovnovážné látkové množství (mol)
N ₂ (g)	187,1	187,1
O ₂ (g)	20,46	1,9×10 ⁻¹⁹
H ₂ (g)	-	5,842
H ₂ O(g)	1,775	0,434
CO(g)	-	81,02
CO ₂ (g)	-	6,97
CH ₄ (g)	2,255	0,005
Fe(s)	3,527	42,83
FeO(s)	-	0
Fe ₃ O ₄ (s)	13,1	0
Fe ₂ O ₃ (s)	-	0
C(s)	85,59	0
CaCO ₃ (s)	0,15	0
CaO(s)	0,606	0,756

⁵⁰ Madeley W.D., Toguri J.M.: *The application of free energy minimization techniques to determine equilibrium compositions in systems of metallurgical interest*, Can. Metall. Quart. 12, 71-78 (1973).

pokládány za oddělené jednosložkové fáze ($a_i = 1$). Termodynamická data potřebná pro výpočet byla převzata z tabulek [91KNA/KUB].

V tomto případě musíme věnovat pečlivou pozornost volbě první aproximace fázového složení systému. Kromě plynné fáze mohou dle Gibbsova fázového pravidla v rovnováze existovat maximálně čtyři pevné látky (přesvědčte se!). Nemůžeme tedy do výpočtu současně zahrnout všech pět vstupních pevných fází. V tab. 5-X jsou uvedeny dvě varianty první aproximace fázového složení a následný průběh výpočtu. Při první variantě jsme zvolili pevné látky Fe, Fe₃O₄, C a CaCO₃. Ve vypočteném složení bylo látkové množství Fe₃O₄ záporné, a tak jsme tuto látku v druhém kole neuvažovali. Ze stejného důvodu jsme ve třetím kole vynechali pevný uhlík. V tomto kole byla vypočtená látková množství pro všechny uvažované fáze kladná, a tak jsme testovali stabilitu systému vůči nezahrnutým fázím. Ukázalo se, že zahrnutí pevného CaO do výpočtu je spojeno s největším poklesem Gibbsovy energie systému, a proto tato látka byla ve čtvrtém kole uvažována. V následujícím kole byl z důvodu záporného látkového množství vynechán pevný CaCO₃. V pátém kole byla vypočtená látková množství pro všechny uvažované fáze kladná a systém byl stabilní vůči zahrnutí jakékoliv z dalších uvažovaných fází. Toto složení je tedy rovnovážným složením studovaného systému (viz tab. 5-X, 3. sloupec). V druhé variantě jsme jako první aproximaci fázového složení systému zvolili ty fáze, o kterých již víme, že v rovnovážném stavu za daných podmínek nebudou přítomny. I v tomto případě po sedmi kolech výpočtu dospějeme k rovnovážnému složení systému.

Tabulka 5-X

Postupné aproximace fázového složení při jednotlivých kolech výpočtu rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N

Aproximace	Pevné látky zahrnuté do výpočtu	
	Varianta 1	Varianta 2
1	Fe, Fe ₃ O ₄ , C, CaCO ₃	FeO, Fe ₃ O ₄ , C, CaCO ₃
2	Fe, C, CaCO ₃	FeO, C, CaCO ₃
3	Fe, CaCO ₃	FeO, C, CaCO ₃ , CaO
4	Fe, CaCO ₃ , CaO	FeO, C, CaO
5	Fe, CaO	FeO, C, CaO, Fe
6		FeO, CaO, Fe
7		CaO, Fe

Na tomto místě je vhodné si uvědomit, že některé volby první aproximace fázového složení mohou vést k numerickému zhroucení výpočtu. Jedná se zejména o ty kombinace fází, které nesplňují Gibbsovo fázové pravidlo. Pečlivou analýzou výše popsaného systému zjistíme, že nelze volit např. kombinace typu (g)-Fe-FeO-Fe₃O₄, tj. takové, kde se vyskytují tři pevné (obecně jednosložkové) fáze tvořené nejvýše dvěma prvky Fe a O. Další omezení vyplývají z podmínek látkové bilance. Např. kombinace (g)-FeO-CaO není možná proto, že uhlík, který v tomto případě předpokládáme pouze v plynné fázi nemá při daném počátečním složení systému stechiometrický dostatek kyslíku resp. vodíku, aby v plynné fázi vytvořil uvažované sloučeniny CO, CO₂ resp. CH₄. Proto je třeba volbě první aproximace fázového složení systému vždy věnovat patřičnou pozornost.

6. Termodynamická data anorganických látek

V předchozích kapitolách jsme si uvedli některé postupy užívané při výpočtech rovnovážného složení uzavřených systémů, ve kterých mohou při stálé teplotě a tlaku probíhat fázové přeměny a chemické reakce. Z příslušných vztahů vyplývá, že pro výpočet potřebujeme znát hodnoty chemických potenciálů všech zúčastněných látek v závislosti na teplotě, tlaku a složení systému. Chemické potenciály vyjadřujeme vždy relativně vzhledem k hodnotě chemického potenciálu ve vhodně zvoleném standardním stavu (viz část 1.4.) a platí vztah

$$\mu_i(T, p, Y) = \mu_i^\circ(T, p^{\text{st}}) + RT \ln a_i(T, p, Y) \quad (6-1)$$

Symbolem Y je obecně vyznačeno složení dané fáze, které můžeme vyjádřit pomocí proměnných definovaných v tab. 4-I. Horní index $^\circ$ u chemického potenciálu na pravé straně rovnice (6-1) obecně označuje standardní stav.

Pro plynné látky volíme standardní stav čistá látka splňující stavovou rovnici ideálního plynu (2.1-11) při teplotě systému T a standardním tlaku $p^{\text{st}} = p^\circ = 100 \text{ kPa}$. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze (ideální směs ideálních plynů) tak platí

$$\mu_{i(g)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(g), T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (6-2)$$

Pro chemický potenciál složek kapalných a pevných roztoků (fáze (α)) při standardním stavu čistá látka ve fázi (α) při teplotě systému T a standardním tlaku $p^{\text{st}} = p$ (Raoultův standardní stav) platí

$$\mu_{i(\alpha)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m(i(\alpha), T) dp + RT \ln a_{i(\alpha)}^R(T, p, Y) \quad (6-3)$$

První člen na pravé straně rovnice (6-3) je standardní molární Gibbsova energie čisté látky i ve fázi (α) . Pokud fáze (α) neodpovídá termodynamicky stabilnímu stavu, ve kterém se daná čistá látka při T a p nachází (fáze (α) je za daných podmínek nestabilní formou látky i), určíme tyto hodnoty z dat pro termodynamicky stabilní fázi (φ) na základě vztahu

$$G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) = G_m^\circ(i(\varphi), T, p^\circ) + \Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha, T, p^\circ) \quad (6-4)$$

Vztahy pro výpočet $\Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha)$ pro konkrétní fáze φ a α byly uvedeny již dříve (viz rovnice (2.2-72), (3.2-14) a (3.2-15)). Pokud jsou fáze φ i α dvě různé strukturní modifikace látky i , jsou hodnoty $\Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha)$ označovány jako *mřížkové stability*. V mnoha případech nelze tyto *mřížkové stability* pro danou čistou látku získat experimentálně, a jsou tak vyhodnocovány z rovnovážných dat ve vícesložkových systémech, odhadovány pomocí empirických postupů, nebo teoreticky počítány na základě kvantově-mechanických principů.

Druhý člen na pravé straně rovnice (6-3) představuje změnu Gibbsovy energie čisté látky spojenou se změnou tlaku z hodnoty $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ na tlak systému p při teplotě T . Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.4., je v oboru nízkých a středních tlaků tento příspěvek pro kapalně a pevně látky zanedbatelný.

Při Henryho volbě standardního stavu platí pro chemický potenciál složek (příměsí) velmi zředěných kapalných nebo pevných roztoků (fáze (α)) s jedním rozpouštědlem vztahy (viz

rovnice (4.10-21) resp. (4.10-29))

$$\mu_{i(a)}(T, p, Y) = G_m^{\circ}(i(a), T, p^{\circ}) + RT \ln \gamma_{i(a)}^{\infty} + RT \ln a_{i(a)}^{H(x)}(T, p, Y) \quad (6-5a)$$

resp.

$$\mu_{i(a)}(T, p, Y) = G_m^{\circ}(i(a), T, p^{\circ}) + RT \ln \gamma_{i(a)}^{\infty} + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100M_i} + RT \ln a_{i(a)}^{H(w)}(T, p, Y) \quad (6-5b)$$

Z výše uvedených důvodů je ve vztazích (6-5) integrál $\int V dp$ vynechán.

Z uvedených vztahů je zřejmé, že základní termodynamickou funkcí pro výpočet chemických potenciálů je standardní molární Gibbsova energie⁵¹. Hodnoty $G_m^{\circ}(i)$ čistých látek v závislosti na teplotě lze získat experimentálně nebo je vypočítat z jiných experimentálně dostupných termodynamických funkcí: $\Delta_f H^{\circ}$, S_m° a $C_{pm}^{\circ} = f(T)$ podle vztahů uvedených v části 2.2.4.

Pro látky v ideálním plynném stavu jsou obvykle termodynamické funkce C_{pm}° , S_m° , $[H_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(298)]$ - tzv. H-funkce a $[G_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(298)]/T$ - tzv. G-funkce vypočítány na základě vztahů statistické termodynamiky. Hodnoty $G_m^{\circ}(T)$ pak určíme ze vztahu

$$G_m^{\circ}(i, T, p^{\circ}) = T \left[\frac{G_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(298)}{T} \right] + \Delta_f H^{\circ}(i, 298) \quad (6-6)$$

V některých případech je možné hodnoty $\Delta_f H^{\circ}$, S_m° a C_{pm}° odhadnout pomocí příspěvkových metod nebo na základě termodynamické podobnosti⁵². Jejich použití je však pro anorganické látky poměrně omezené a neexistují žádné univerzální příspěvkové metody jako je tomu v případě látek organických.

Raoultovy aktivity $a_i^R(T, p, Y)$ vystupující v rovnici (6-3) jsou pro čisté látky rovny jedné, pro složky ideálních roztoků jsou rovny jejich molárním zlomkům. V případě reálných roztoků jsou závislosti aktivit (resp. aktivitních koeficientů) na teplotě, tlaku a složení roztoků vyjádřeny pomocí vztahů uvedených v částech 4.5. až 4.9., jejichž parametry lze obvykle získat pouze na základě experimentálních údajů. Henryho aktivity $a_i^H(T, p, Y)$ příměsí ve zředěných roztocích jsou v případě ideálního chování rovny jejich relativně vyjádřeným koncentracím (molárním zlomkům, hmotnostním procentům, molalitám aj.). V případě reálných roztoků jsou závislosti aktivit (resp. aktivitních koeficientů) na teplotě, tlaku a složení roztoků vyjádřeny pomocí vztahů uvedených v části 4.10, jejichž parametry lze obvykle získat pouze na základě experimentálních údajů.

⁵¹ Při výpočtech fázových a chemických rovnováh lze do výše uvedených rovnic pro chemický potenciál místo hodnot standardních molárních Gibbsových energií dosazovat rovněž hodnoty standardních slučovací Gibbsových energií $\Delta_f G^{\circ}(i, T, p^{\circ}) = G_m^{\circ}(i, T, p^{\circ}) - \sum \nu_j G_m^{\circ}(j, T, p^{\circ})$ (suma odpovídá stechiometrické kombinaci prvků, ze kterých je sloučenina i vytvořena).

⁵² Přehled empirických metod pro odhad termodynamických veličin anorganických látek podávají např. Spencer P.J.: *Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications*, Thermochem. Acta 314, 1-21 (1998) nebo Moiseev G.G., Šesták J.: *Some calculations methods for estimation of thermodynamical and thermochemical properties of inorganic compounds*, Prog. Crystal Growth Charact. 30, 23-81 (1995).

6.1. Tabelární sbírky dat

Experimentálně získaná, vypočtená popř. odhadnutá termodynamická data jsou již po řadu let na různých pracovištích po světě shromažďována a po kritickém zhodnocení a ověření vzájemné konzistence zařazována do dnes již velmi rozsáhlých datovýchází. Takto získané datové soubory byly dříve publikovány výhradně v knižní podobě ve formě různých tabulek, příruček, sbírek a jiných monografií. Dnes jsou tyto soubory spolu s řadou výpočetních programů stále širěji přístupné v on-line režimu prostřednictvím rozvětvených počítačových sítí (viz část 6.2.).

V následujícím přehledu jsou uvedeny vybrané tabelární sbírky, monografie a přehledné články obsahující termodynamická data anorganických látek, která jsou potřebná pro výpočty fázových a chemických rovnováh a dále příručky obsahující rovnovážné fázové diagramy kondenzovaných systémů. Podrobněji jsou některé sbírky dat popsány v prvním vydání těchto skript a v práci Leitner J., Voňka P., Mikulec J.: *Zdroje termodynamických dat anorganických látek pro výpočty fázových a chemických rovnováh*, Chemické Listy 84, 566–581 (1990).

Termodynamická data pro čisté látky v pevném, kapalném a plynném stavu

- 📖 *CODATA Key Values for Thermodynamics* (Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A., Hemisphere, New York 1989).
- 📖 *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units* (Wagman D.D. a kol., publikováno v r. 1982 jako dodatek č. 2 časopisu Journal of Physical and Chemical Reference Data).
- 📖 *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. vydání (editor Chase M.W., Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 9, ACS-AIP-NIST, New York 1998).
- 📖 *Termičeskije konstanty vėščestv*, Tom I - X (editor Gluško V.P., VINITI, Moskva 1965 - 1981).
- 📖 *Termodinamičeskije svojstva individualnych vėščestv*, Tom I - IV (editor Gluško V.P., Nauka, Moskva 1978 - 1982), *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Vol. I-V, 4. vydání (Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B., Hemisphere, New York 1989).
- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements* (Hultgren R. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Barin I., Knacke O., Springer, Berlin 1973, dodatek Barin I., Knacke O., Kubaschewski O., Springer, Berlin 1977, 2. vydání Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., Springer, Berlin 1991).
- 📖 *Thermochemical Data of Pure Substances* (Barin I. a kol., Verlag Chemie, Weinheim 1989, 2. vydání 1993, 3. vydání 1995).
- 📖 *Thermochemical Data of Elements and Compounds* (Binnewies M., Milke E., Wiley-VCH, Weinheim 1999, 2. vydání 2002).
- 📖 *SGTE Data for Pure Elements* (Dinsdale A.T.: CALPHAD 15 (1991) 317-425).
- 📖 *Thermodynamic Properties of Inorganic Materials Compiled by SGTE* (Landolt-Börnstein, New Series IV (Physical Chemistry)/19A (Pure Substances), Parts 1 + 2, Springer 1999).
- 📖 *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides* (Mills K.C., Butterworth, London 1974).

- 📖 *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides* (Pankratz L.B., US Bur.Mines, Bulletin 672, Washington 1982).
- 📖 *Thermodynamic Properties of Halides* (Pankratz L.B., US Bur.Mines, Bulletin 674, Washington 1984).
- 📖 *Thermodynamic Data for Mineral Technology* (Pankratz L.B., Stuve J.M., Gökçen N.A., US Bur.Mines, Bulletin 677, Washington 1984).
- 📖 *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products* (Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., North Holland, Amsterdam 1990).
- 📖 *Materials Thermochemistry*, 6th. Ed. (Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J., Pergamon Press, Oxford 1993, původní název *Metallurgical Thermochemistry*).
- 📖 *Termodinamika silikátů* (Babuškin V.I., Matvejev G.M., Mchedlov Petrosjan O.P., Strojizdat, Moskva 1986).

Termodinamická data látek ve vodných roztocích

- 📖 *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pourbaix M., NACE, Houston 1974).
- 📖 *Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species* (Barner H.E., Schuerman R.V., Wiley, New York 1978).
- 📖 *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units* (Wagman D.D. a kol., publikováno v r. 1982 jako dodatek č. 2 časopisu Journal of Physical and Chemical Reference Data).
- 📖 *Termodinamika silikátů* (Babuškin V.I., Matvejev G.M., Mchedlov Petrosjan O.P., Strojizdat, Moskva 1986).
- 📖 *Critical Stability Constants*, Vol. I - V (editoři Martel A.E., Smith M.R., Plenum Press, New York 1974 - 1982).
- 📖 *Stability Constants of Metal Ion Complexes* (2. vydání, Silén L.G., Martel A.E., The Chemical Society, London 1964, 1. dodatek - Silén L.G., Martel A.E., The Chemical Society, London 1971, 2. dodatek, část A - editor Högföldt E., Pergamon Press, Oxford 1982, 2. dodatek, část B - editor Perrin D.D., Pergamon Press, Oxford 1979).
- 📖 *Chemické rovnováhy v analytické chemii* (Kotrlý S., Šůcha L., SNTL, Praha 1988).

Termodinamická data látek v taveninách a pevných roztocích

- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Hultgren R. et al., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions* (Sangster J., Pelton A.D.: Journal of Physical and Chemical Reference Data 16 (1987), 509-561).
- 📖 *The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Metal Science 8 (1974) 298-310).
- 📖 *The Thermodynamics of Dilute Liquid Copper Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Canadian Metallurgical Quarterly 13 (1974) 455-461).
- 📖 *The Thermodynamics of Dilute Liquid Cobalt Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Canadian Metallurgical Quarterly 15, (1976) 123-127).
- 📖 *The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys* (Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Greiger G.H., Canadian Metall. Quart. 16 (1977) 104-110).

- 📖 *Refining of liquid aluminum – a review of important chemical factors* (Sigworth G.K., Engh T.A., Scand. J. Metall. 11 (1982) 143-149).
- 📖 *Simultaneous optimization of thermochemical data for liquid iron alloys containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P*, (Bouchard D., Bale C.W., Metall. Mater. Trans. B 26B, (1995) 467-484).
- 📖 *Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions* (Heuzey M.-C., Pelton A.D., Metall. Mater. Trans. B 27B (1996) 810-828).
- 📖 *Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi* (Bůžek Z.: Hutnické aktuality 20 (1979) 5-111).
- 📖 *The Solubility of Gases in Liquid Metals and Alloys* (Chang Y.A., Fitzner K., Zhang M.X.: Progress in Materials Science 32 (1988) 97-259).

Rovnovážné fázové diagramy

- 📖 *Behavior of the Elements at High Pressures* (Cannon J.F.: Journal of Physical and Chemical Reference 3 (1974) 781-824).
- 📖 *Fazovyje diagramy elementov pri vysokom davlenii* (Tonkob E.Ju., Nauka, Moskva 1979).
- 📖 *Behavior of the AB Type Compounds at High Pressures and High Temperatures* (Merrill L.: Journal of Physical and Chemical Reference 6 (1977) 1205-1252).
- 📖 *Behavior of the AB₂ Type Compounds at High Pressures and High Temperatures* (Merrill L.: Journal of Physical and Chemical Reference 11 (1982) 1005-1064).
- 📖 *Constitution of Binary Alloys* (Hansen M., Anderko K., McGraw Hill, New York 1958), 1st. Supplement (Elliot R.P., Mc Graw Hill, New York 1965), 2nd. Supplement (Schunk F.A., Mc Graw Hill, New York 1969).
- 📖 *Diagramy sostojanija metaličeskych systém, Tom I* (editor Agejev N.V, VINITI, Moskva 1959).
- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Hultgren R. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Handbook of Binary Phase Diagrams, Vol. I - III* (Moffatt W.G., Genium Publ.Corp., New York 1978).

Program ASM

(<http://www.asminternational.org/>)

- 📖 *Binary Alloy Phase Diagram Monograph Series, Vol. I - XII*

Vol. I – Au	Vol. V – V	Vol. IX – Fe
Vol. II – Ti	Vol. VI – Ni	Vol. X – Cu
Vol. III – Be	Vol. VII – W	Vol. XI – Actinide
Vol. IV – Mg	Vol. VIII – In	Vol. XII – Ta

(ASM, Metals Park Ohio 1987 - 1996).
- 📖 *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. I - III* (editoři Massalski T.B. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1990).
- 📖 *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (editoři Villars P., Prince A., Okamoto H., ASM, Metals Park Ohio 1995).
- 📖 *Phase Diagram of Ternary Iron Alloys, Vol. I - VI* (editor Raghavan V., Indian Institute of Metals, Calcutta 1987 - 1993).
- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys* (Prince A.A., Raynor G.V., Evans D.S., Institute of Materials, London 1990).
- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Vol. I - II* (Gupta K.P., Indian Institute of

Metals, Calcutta 1990).

- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems* (Rogl P., Schuster J.C., ASM, Metals Park Ohio 1992).

Program ACerS (The American Ceramic Society)

(<http://www.ceramics.org/>)

- 📖 *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I - XIV. (The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1964 - 2005).
- 📖 *Phase Diagrams for High- T_c Superconductors, Vol. I*, (editoři Whittler J.D., Roth S.R., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1991).
- 📖 *Phase Diagrams for High- T_c Superconductors, Vol. II*, (editoři Vanderah T.A., Roth S.R., McMurdie H.F., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1997).
- 📖 *Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems*, (editoři Ondik H.M. a McMurdie H.F., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1998).
- 📖 *Phase Diagrams for Electronics Ceramists I*, (editor Roth S.R., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 2003).

6.2. Počítačové databáze

V současné době jsou knižní publikace stále častěji nahrazovány počítačovými databázemi, které nabízejí vyšší uživatelský komfort. S uloženými daty lze např. provádět jednoduché termodynamické výpočty nebo měnit formát zobrazovaných fázových diagramů (složení v molárních zlomcích nebo hmotnostních procentech, teplota ve °C nebo Kelvinech). Databáze jsou dostupné buď na CD nebo v režimu *on-line* prostřednictvím internetové sítě. Přehled databází volně přístupných po internetu je zpracován a průběžně aktualizován na webové stránce <http://www.vscht.cz/ipl/termodyn/Internet.htm>.

7. Doporučená literatura

V následujícím přehledu jsou uvedeny vybrané monografie, skripta a některé další práce věnované (buď celé nebo jejich podstatné části) termodynamice pevných látek a jejich roztoků, fázovým a chemickým rovnováhám v systémech obsahujících pevné fáze a aplikacím chemické termodynamiky v metalurgii a materiálovém inženýrství (viz též <http://www.vscht.cz/ipl/termodyn/Monografie.htm>).

1. Agren J. et al.: *Applications of Computational Thermodynamics*, Z. Metallkd. **93**, 128-142 (2002).
2. Alper A.M., Ed.: *Phase Diagrams: Materials Science and Technology. Vol. I-Theory, Principles, and Techniques of Phase Diagrams, Vol. II-The Use of Phase Diagrams in Metal, Refractory, Ceramic, and Cement Technology, Vol.III-The Use of Phase Diagrams in Electronic Materials and Glass Technology, Vol.IV-The Use of Phase Diagrams in Technical Materials* (1970-1976), Academic Press, New York-San Francisco-London 1970-1976.
3. Alper A.M.: *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*, Academic Press, New York 1995 (ISBN 0123418348).
4. Ansara I.: *Comparison of Methods for Thermodynamic Calculations of Phase Diagrams*, International Metals Reviews **238**, 20-53 (1979).
5. Ansara I.: *Thermodynamic Modeling of Solution Phases and Phase Diagram Calculations*, Pure & Applied Chemistry **62**, 71-78 (1990), High Temperature Science **26**, 215-229 (1990).
6. Babuškin V.I., Matvejev G.M., Mchedlov-Petrosjan O.P.: *Termodinamika silikatov*, Strojizdat, Moskva 1986.
7. Barry T.I., Ed.: *Chemical Thermodynamics in Industry: Models and Computation*, Blackwell Sci. Publ., London 1985.
8. Bergeron C.G., Risbud S.H.: *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, ACS, Columbus, 1984 (ISBN 978-1-57498-177-3).
9. Bůžek Z.: *Základní termodynamické výpočty v ocelářství*, Hutnické aktuality **29**, 5-105 (1988).
10. DeHoff R.T.: *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw Hill, New York 1993 (ISBN 0-07-016313-8).
11. Devereux O.F.: *Topics in Metallurgical Thermodynamics*, J.Wiley, New York 1983.
12. Frumar M.: *Chemie pevných látek I*, skripta VŠCHT Pardubice, 1992.
13. Gaskell D.R.: *Introduction to Thermodynamics of Materials*, 3rd. Ed., Taylor and Francis, New York-London 1995 (ISBN 1-56032-432-5).
14. Hack K., Ed.: *The SGTE Casebook. Thermodynamics at Work*, The Institute of Materials, 1996 (ISBN 0-901716-74-X).
15. Hillert M.: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. Their Thermodynamic Bases*, Cambridge University Press, Cambridge 1998 (ISBN 0-521-56584-7).
16. Holub R. Voňka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, Academia, Praha 1984.
17. Hummel F.A.: *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*, Marcel Dekker, New York 1984 (ISBN 0-8247-7152-4).
18. Chang Y.A. et al.: *Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future*, Progress Mater. Sci. **49**, 313-345 (2004).
19. Kaufman L., Bernstein H.: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York-San Francisco-London 1970.

20. Komorová L., Imriš I.: *Termodynamika v hutnictvě*, Alfa, Bratislava 1990 (ISBN 80-05-00604-7).
21. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.: *Materials Thermochemistry*, 6th. Ed., Pergamon Press, Oxford 1993.
22. Lee H.-G.: *Chemical Thermodynamics for Metals and Materials*, Imperial College Press, Londýn 2000 (ISBN 1-86094-177-X).
23. Liu X.J. et al.: *The Use of Phase Diagrams and Thermodynamic Databases for Electronic Materials*, JOM **55**, 53-59 (2003).
24. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B.: *Computational Thermodynamics. The Calphad Method*, Cambridge University Press, Cambridge 2007 (ISBN 978-0-521-86811-2).
25. Lupis C.H.P.: *Chemical Thermodynamics of Materials*, Elsevier, New York-Amsterdam-Oxford 1983 (ISBN 0-444-00713-X).
26. Massalski T.B.: *Phase Diagrams in Materials Science*, Metallurgical Transactions B, **20**, 445-473 (1989).
27. Nývlt J.: *Rovnováhy tuhá fáze-kapalina*, Academia, Praha 1975.
28. Ohtani H., Ishida K.: *Application of the CALPHAD Method to Material Design*, Thermochim. Acta **314**, 69-77 (1998).
29. Pelton A.D.: *Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials*, in Materials Science and Technology, Vol. 5: Phase Transformations in Materials (Volume Editor P. Haasen), VCH, Weinheim 1991.
30. Predel B., Hoch M., Pool M.: *Phase Diagrams and Heterogeneous Equilibria. A Practical Introduction*, Springer, Berlin-Heidelberg 2004 (ISBN 3-540-14011-5).
31. Ragone D.V.: *Thermodynamics of Materials, Vol. I, Vol. II*, John Wiley, New York 1995 (ISBN 0-471-11155-4.0-471-30886-2).
32. Rao Y.K.: *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*, Cambridge University Press, New York 1985 (ISBN 0-521-25856-1).
33. Rosenberger F.: *Fundamentals of Crystal Growth I, Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*, Springer, Berlin-Heidelberg 1979.
34. Saunders N., Miodownik A.P.: *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams. A Comprehensive Guide*, Elsevier, Oxford 1998 (ISBN 0-08-0421296).
35. Schmalzried H., Navrotsky A.: *Festkörperthermodynamik, Chemie des festen Zustandes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
36. Sodomka J.: *Rovnováhy v binárních soustavách*, skripta ČVUT Praha, 1982 (<http://fdmech.fd.cvut.cz/predmet/K618MAT/download/skbinsous.skript/menu.html>).
37. Sprušil B.: *Termodynamika pevných látek*, skripta ÚK Praha, 1980.
38. Stølen S., Grande T.: *Chemical Thermodynamics of Materials. Macroscopic and Microscopic Aspects*, Wiley, Chichester 2003 (ISBN 0-471-49230-2).
39. Swalin R.A.: *Thermodynamics of Solids*, J.Wiley, New York 1972.
40. Šatava V., Rybaříková L., Matoušek J.: *Fyzikální chemie silikátů I*, skripta VŠCHT Praha, 1986.

8. Dodatek

8.1. Základní matematický aparát

Převážná řada poznatků v termodynamice vyplývá z první a druhé věty termodynamické, které postulují či umožňují odvodit vztahy mezi jednotlivými termodynamickými veličinami. Protože uvedené věty mají diferenciální formu a protože rovnovážný stav se za daných podmínek realizuje vždy v bodě minima určité energetické (termodynamické) funkce, je znalost základních partií diferenciálního počtu funkce více proměnných důležitá pro pochopení postupů v termodynamice. Z uvedeného důvodu se první podkapitola dodatku věnuje této problematice. Řešení rovnovážných podmínek, tj. hledání bodu minima dané energetické funkce, vede na řešení jedné či více nelineárních rovnic. Této tematické - a především Newtonově metodě - je věnována druhá podkapitola. Velmi frekventovanou aplikací matematiky v přírodních vědách je náhrada (redukce) sady experimentálních údajů (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$ několika nastavitelnými (adjustabilními) parametry, např. parametry a a b v korelačním vztahu $\ln y = a + b/x$. Proto je numerickým problémům metody nejmenších čtverců věnována třetí podkapitola.

Funkce více proměnných

Uvažujme nejprve pro jednoduchost funkci dvou proměnných, kterou formálně zapisujeme jako $z = f(x, y)$ nebo $z = z(x, y)$. V termodynamice volíme nezávislé proměnné x a y a závisle proměnnou z dle potřeby. Uvažujme jako příklad ideální plyn. Zvolíme-li jako nezávisle proměnné tlak p a molární objem V_m , je závisle proměnnou teplota T a platí $T = pV_m/R$ atd.

Aniž to budeme zdůrazňovat, budeme vždy předpokládat dostatečnou hladkost každé funkce, tj. existenci v dalším textu uváděných derivací. První derivace funkce z podle x při pevné (byť i nezadané) hodnotě y je definována vztahem

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x} \quad (8.1-1)$$

Je nutné si uvědomit, že první derivace je obecně opět funkcí proměnných x a y . Platí-li např. pro ideální plyn $p = RT/V_m$, pak $(\partial p / \partial V_m)_T = -RT/(V_m)^2$. Na druhou stranu výraz $(\partial p / \partial T)_{V_m} = R/V_m$ již není funkcí teploty, neboť tlak je při ději za konstantního molárního objemu lineární funkcí teploty. Označme první derivaci na levé straně vztahu (8.1-1) symbolem $h(x, y)$. Druhé derivace jsou pak definovány vztahy

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{h(x + \Delta x, y) - h(x, y)}{\Delta x} \quad (8.1-2a)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{h(x, y + \Delta y) - h(x, y)}{\Delta y} \quad (8.1-2b)$$

U druhých derivací, pokud nehrozí možnost nedorozumění, již obvykle z důvodu větší přehlednosti nepíšeme označení pevné proměnné jako spodní index. Poznamenejme však, že je-li funkce na levé straně (8.1-2b) spojitá v určité otevřené množině, pak v této množině platí

nezávislost na pořadí derivování, tj.

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (8.1-3)$$

V termodynamice často existují vazby i mezi "nezávisle" proměnnými. Typickým příkladem je závislost na složení, tj. na hodnotách molárních zlomků x_i , $i = 1, 2, \dots, N$, u obecně N -složkového systému, kdy součet všech hodnot molárních zlomků je vždy roven jedné. Je-li $N = 2$, tj. $z = z(x_1, x_2)$, můžeme způsob derivování vyjádřit vhodným zápisem, např.

$$\frac{dz}{dx_1} = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \right)_{x_2} - \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (8.1-4)$$

kde zápisem na levé straně zdůrazňujeme skutečnost, že funkce z je funkce pouze proměnné x_1 , neboť platí $x_2 = 1 - x_1$. Na pravé straně je výraz získaný dle pravidla o derivování složené funkce. Je-li $N > 2$, pak obvykle slovně opisujeme podmínky, za kterých derivujeme. Hovoříme-li např. o fyzikální první derivaci funkce $z = z(x_1, x_2, \dots, x_N)$ podle x_1 , což značíme $\partial z / \partial x_1$, pak tím rozumíme derivování za pevných hodnot $x_2, x_3, \dots, x_{N-1}$ a platnosti podmínky

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (8.1-5)$$

V některých případech je vhodnější pracovat s tzv. nefyzikálními derivacemi, kdy např. derivace podle x_1 se rozumí za pevných (konstantních) hodnot všech ostatních proměnných, tj. ignorujeme vaznou podmínku (8.1-5). Abychom rozlišili fyzikální a nefyzikální derivace, užíváme někdy jiný symbol - např. "D" - pro nefyzikální derivaci. Pak zřejmě platí

$$\frac{\partial z}{\partial x_j} = \frac{Dz}{Dx_j} - \frac{Dz}{Dx_N} \quad (8.1-6)$$

Jako příklad uvažujme ternární regulární roztok a vztah pro dodatkovou veličinu z (viz rovnice (4.7-4) pro dodatkovou Gibbsovu energii) ve tvaru

$$z = \Omega_{12}x_1x_2 + \Omega_{13}x_1x_3 + \Omega_{23}x_2x_3 \quad (8.1-7)$$

kde Ω_{ij} jsou konstanty. Platí

$$\frac{Dz}{Dx_1} = \Omega_{12}x_2 + \Omega_{13}x_3, \quad \frac{Dz}{Dx_2} = \Omega_{12}x_1 + \Omega_{23}x_3, \quad \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{13}x_1 + \Omega_{23}x_2 \quad (8.1-8)$$

a tedy

$$\frac{\partial z}{\partial x_1} = \frac{Dz}{Dx_1} - \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{13}(x_3 - x_1) + (\Omega_{12} - \Omega_{23})x_2 \quad (8.1-9a)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x_2} = \frac{Dz}{Dx_2} - \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{23}(x_3 - x_2) + (\Omega_{12} - \Omega_{13})x_1 \quad (8.1-9b)$$

Tytéž vztahy samozřejmě dostaneme, když budeme derivovat přímo funkci (8.1-7) podle x_1 nebo x_2 za vazné podmínky $x_3 = 1 - x_1 - x_2$.

Velmi často nelze explicitně vyjádřit závisle proměnnou jako funkci nezávisle proměnných. Hovoříme v tom případě o implicitní závislosti (implicitní funkci). Příkladem může být např. závislost molárního objemu na teplotě u van der Walsovy stavové rovnice $p = RT/(V_m - b) - a/(V_m)^2$. Obecný zápis implicitní funkce s jednou nezávisle proměnnou má tvar

$$g(x, y) = 0 \quad (8.1-10)$$

který na určitém intervalu I , $x \in I$, generuje (obecně nikoliv jen jednu) funkci $y = y(x)$ (podrobněji viz Věta o implicitních funkcích, skriptá Matematika, VŠCHT Praha). Protože rovnost (8.1-10) platí pro všechna $x \in I$, budou si pro všechna $x \in I$ rovny i derivace levé a pravé strany podle x . Ze vztahu (8.1-10) tedy plyne

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx} = 0 \quad (8.1-11)$$

a odtud (předpokládáme-li nenulovou hodnotu derivace podle y)

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x} \quad (8.1-12)$$

kde do pravé strany vztahu (8.1-12) dosazujeme zvolený bod $x \in I$ a hodnotu y určenou ze vztahu (8.1-10). Má-li rovnice (8.1-10) pro zadané $x \in I$ více než jedno řešení, pak volíme takové řešení y , abychom obdrželi námi vyšetřovanou funkci $y = y(x)$. Uvedená "víceznačnost" např. nastane, jestliže pro zadanou podkritickou teplotu a vhodný tlak chceme určit ze stavové rovnice hodnotu molárního objemu. Ze tří řešení (prostřední je nefyzikální) je nutné rozhodnout, zda zvolíme objem kapalné či plynné fáze.

Uvažujme jako příklad binární rovnovážný systém kapalný roztok - pevná látka, kde závislost molárního zlomku látky A v kapalném roztoku na teplotě (při které se z kapalného roztoku vylučuje pevná fáze čisté látky A) je dána vztahem

$$\ln x_A \gamma_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{RT_{\text{fus}}} \left(1 - \frac{T_{\text{fus}}}{T}\right) + \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)}{R} \left(\ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} + \frac{T_{\text{fus}} - T}{T}\right) \quad (8.1-13)$$

kde $\Delta_{\text{fus}} H_m(A)$ je entalpie tání čisté látky A při teplotě tání T_{fus} (tedy konstanta) a $\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)$ je rozdíl molárních tepelných kapacit látky A v kapalném a pevném stavu při teplotě T_{fus} (rovněž konstanta). Předpokládáme-li pro popis neideálního chování roztoku (tedy pro popis koncentrační a teplotní závislosti aktivitního koeficientu γ_A) jednoduchý model regulárního roztoku, je implicitní závislost x_A versus T vyjádřena implicitní funkcí

$$g(T, x_A(T)) = \ln x_A + \frac{\Omega}{RT}(1-x_A)^2 - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{RT_{\text{fus}}}\left(1 - \frac{T_{\text{fus}}}{T}\right) - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)}{R}\left(\ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} + \frac{T_{\text{fus}} - T}{T}\right) = 0 \quad (8.1-14)$$

kde interakční parametr Ω je konstantou. Zřejmě platí

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{x_A} + \left(\frac{\partial g}{\partial x_A}\right)_T \frac{dx_A}{dT} = 0 \quad (8.1-15)$$

kde

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{x_A} = -\frac{\Omega}{RT^2}(1-x_A)^2 - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{RT^2} - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)(T-T_{\text{fus}})}{RT^2} \quad (8.1-16)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_A}\right)_T = \frac{1}{x_A} - \frac{2\Omega}{RT}(1-x_A) \quad (8.1-17)$$

Z podmínky termodynamické stability (4.5-28) plyne kladná hodnota derivace (8.1-17) v celém koncentračním intervalu (0,1). Pro případ jiné volby popisu neideálního chování homogenního roztoku je tatáž skutečnost zřejmá z podmínky termodynamické stability homogenního binárního roztoku (4.5-31)

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A}\right)_T = \frac{1}{x_A} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A}\right)_T > 0 \quad (8.1-18)$$

Při výpočtu konkrétní hodnoty derivace dx_A/dT postupujeme následujícím způsobem: Nejprve pro danou teplotu T ($T < T_{\text{fus}}$) vypočteme z rovnice (8.1-14) hodnotu x_A . V uvedeném případě existuje právě jedno řešení v intervalu (0,1) a implicitní předpis (8.1-14) tedy generuje pouze jednu funkci. Uvedenou dvojici hodnot T a x_A pak dosadíme do vztahů (8.1-16), (8.1-17) a nakonec do (8.1-15).

V mnoha případech sice není možné vyjádřit explicitně závislost proměnné y na proměnné x , ale lze to provést obráceně, tj. vyjádřit explicitně závislost x na y (viz např. výše zmíněnou van der Walsovu stavovou rovnici, kde nelze při pevném tlaku explicitně vyjádřit molární objem jako funkci teploty, avšak lze za téže podmínky vyjádřit explicitně závislost teploty na molárním objemu, předpokládáme-li konstantní hodnotu parametrů a a b). Pak při výpočtu derivace dy/dx můžeme využít platnosti vztahu

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \quad (8.1-19)$$

kde obě derivace jsou vyčísleny v bodě (x_0, y_0) , který splňuje implicitní funkci (8.1-10) a navíc platí $dx/dy \neq 0$ v tomto bodě.

Základní termodynamické věty jsou v diferenciální formě. Uvažujme nejprve diferenciální formu (diferenciál) ve dvou proměnných

$$f(x, y)dx + g(x, y)dy \quad (8.1-20)$$

která je definována pro všechna x a y z nějaké otevřené konvexní množiny (množina je konvexní, jestliže s libovolnými dvěma body z této množiny je v množině obsažena též úsečka oba tyto body spojující). Diferenciály rozlišujeme na úplné (totální) a neúplné.

Úplný diferenciál je takový, pro který existuje funkce $z(x, y)$, že v dané množině platí

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = f(x, y), \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = g(x, y) \quad (8.1-21)$$

Lze dokázat, že až na aditivní konstantu je funkce $z(x, y)$ určena jednoznačně. Diferenciální formu (8.1-20) pak označujeme symbolem dz . V termodynamice tuto funkci $z(x, y)$ nazýváme stavovou funkcí, abychom zdůraznili, že každému stavu (tj. hodnotám x a y) je jednoznačně určena hodnota z . Z platnosti vztahů (8.1-21) a (8.1-3) plynou známé Cauchyovy - Riemannovy podmínky (v termodynamice též označované jako Maxwellovy relace)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \quad (8.1-22)$$

o kterých lze dokázat, že jsou nejen nutnými ale i postačujícími podmínkami, aby diferenciální forma (8.1-20) byla totálním diferenciálem. Je-li (8.1-20) úplným diferenciálem, pak pro funkci $z(x, y)$ platí

$$z(x, y) = z(x_0, y_0) + \int_{\varphi} dz \quad (8.1-23)$$

kde φ je dostatečně hladká křivka s počátečním bodem x_0, y_0 a koncovým bodem x, y , přičemž hodnota integrálu nezávisí na volbě "tvaru" křivky, nýbrž pouze na hodnotě počátečního a koncového bodu (hovoříme o nezávislosti na cestě).

Jestliže diferenciální forma není totálním diferenciálem, tj. nesplňuje Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22), pak tuto skutečnost vyznačujeme tak, že místo symbolu "d" užíváme třeba symbol "δ", např. δq . V tomto případě q není funkce, tj. nemá smysl hovořit o tom, že by nezávislým proměnným x, y byla přiřazena určitá hodnota q (příkladem je teplo nebo práce), ale má smysl hovořit o hodnotě veličiny q do systému dodané či systémem odevzdané při přechodu systému z bodu (stavu) A do bodu (stavu) B po určité cestě. Pro hodnotu uvedené veličiny platí

$$q = \int_{\varphi} \delta q \quad (8.1-24)$$

přičemž hodnota integrálu závisí v tomto případě nejen na krajních bodech A a B křivky φ , ale též na konkrétním tvaru této křivky.

Pro diferenciální formu dvou proměnných lze dokázat, že existuje tzv. integrabilní faktor $\omega = \omega(x, y)$, pro který platí

$$dz = \omega \delta q \quad (8.1-25)$$

tj. diferenciální forma $\omega f(x, y)dx + \omega g(x, y)dy$ již splňuje Cauchyovy - Riemannovy

podmínky (8.1-22), a tedy existuje funkce $z(x, y)$ taková, že forma $\omega \delta q$ je jejím totálním diferenciálem. Obecně však integrabilní faktor nemusí existovat pro diferenciální formy tří a více proměnných. Jedním z hlavních axiomů druhé věty termodynamické je existence integrabilního faktoru pro neúplný diferenciál tepla v případě obecného vratného děje ($\omega = 1/T$, tj. $dS = \delta q/T$, kde S je nově zavedená stavová funkce entropie).

Jako příklad uvažujme ideální plyn v uzavřeném systému, ve kterém probíhají pouze vratné děje ($p^{\text{ext}} = p$, kde symbolem na levé straně označujeme vnější nebo též externí tlak), a konající či přijímající nejvýše objemovou práci w . Pak platí

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV \quad (8.1-26)$$

kde U je vnitřní energie. Pro ideální plyn platí $dU = C_V dT$ (vnitřní energie ideálního plynu je funkcí pouze teploty), kde C_V je celková tepelná kapacita za konstantního objemu. Platí tedy

$$\delta q = C_V dT + p dV \quad (8.1-27)$$

Diferenciální forma (8.1-27) není úplným diferenciálem, neboť neplatí Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (8.1-28)$$

protože na levé straně (8.1-28) je nula (tepelná kapacita ideálního plynu je funkcí pouze teploty), zatímco derivace na pravé straně je pro ideální plyn rovna nR/V . Vynásobíme-li však dle druhé věty termodynamické diferenciální formu (8.1-27) integrabilním faktorem $1/T$, pak pro ideální plyn ($p/T = nR/V$) platí

$$\frac{1}{T} \delta q = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (8.1-29)$$

Je zřejmé, že Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22) jsou splněny (obě derivace jsou identicky rovny nule).

Pro vratné děje ($\delta q = T dS$) vztah (8.1-26) přechází na ekvivalentní vztahy, tzv. spojené formulace první a druhé věty termodynamické (viz Tabulka 1-I)

$$dU = T dS - p dV \quad (8.1-30a)$$

$$dH = T dS + V dp \quad (8.1-30b)$$

$$dF = -S dT - p dV \quad (8.1-30c)$$

$$dG = -S dT + V dp \quad (8.1-30d)$$

kde H , $H = U + pV$ resp. F , $F = U - TS$ resp. G , $G = H - TS$ je entalpie resp. Helmholtzova energie resp. Gibbsova energie systému. Uvažujeme-li ve vztahu (8.1-30b) pouze izobarické děje ($dp = 0$), pak platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (8.1-31)$$

Aplikujeme-li Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22) na totální diferenciál dG , obdržíme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8.1-32)$$

Spojením vztahů (8.1-31) a (8.1-32) získáme obecný tvar diferenciálu entropie v proměnných teplota a tlak

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (8.1-33)$$

Nechť T_1, p_1 a T_2, p_2 jsou dva stavy uzavřeného a homogenního systému (abychom nemuseli uvažovat změnu entropie při fázovém přechodu). Pak platí

$$\Delta S = S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = \int_{\varphi} dS = \int_{\varphi} \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \right] \quad (8.1-34)$$

"Cestu" zvolíme např. tak, že nejprve izobaricky ($p = p_1$) ohřejeme (či ochladíme) systém z teploty T_1 na teplotu T_2 a pak izotermně ($T = T_2$) budeme expandovat (či komprimovat) na tlak p_2 . Pak platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T, p_1)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T_2, p) dp \quad (8.1-35)$$

Uvažujeme-li ideální plyn, pro který tepelná kapacita závisí pouze na teplotě a $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$, pak platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8.1-36)$$

Pro pevné látky, u niž je tlaková závislost objemu, tepelné kapacity i koeficientu izobarické objemové roztažnosti α (viz 2.1-3) zanedbatelná, platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + V(T_2) \alpha(T_2) (p_2 - p_1) \quad (8.1-37)$$

kde symbolem $V(T_2)$ resp. $\alpha(T_2)$ značíme celkový objem resp. koeficient izobarické objemové roztažnosti při teplotě T_2 .

Z důvodu jednoduchosti zápisu je v předchozích vztazích užita celková tepelná kapacita systému i celkový objem systému. Pro praktické aplikace výše uvedených vztahů je obvyklé přejít k molárním veličinám obecně definovaným jako $Z_m = Z/n$.

Řešení rovnic

Uvažujme nejprve jednu rovnici pro jednu neznámou

$$f(x) = 0 \quad (8.1-38)$$

kde opět předpokládáme dostatečnou hladkost funkce f . Pokud bychom neměli žádnou apriorní informaci o chování a vlastnostech funkce f , postupujeme obvykle tak, že nejprve provedeme tzv. separaci kořene, tj. hledáme (např. zkusmo) dvojici bodů a, b takových, že hodnota $f(a)$ má jiné znaménko než hodnota $f(b)$, tj. $f(a)f(b) < 0$. Pak musí alespoň jeden (přesněji řečeno lichý počet včetně násobnosti) kořen ležet v intervalu (a,b) . Poté můžeme postupovat např. metodou půlení intervalu, která spočívá v rozpůlení intervalu (a,b) a testování, zda řešení leží v intervalu (a,c) či (c,a) , kde $c = (a+b)/2$. Je-li $f(a)f(c) < 0$, opakujeme postup s intervalem (a,c) , v opačném případě s intervalem (c,b) . Nevýhodou popsané metody je pomalá konvergence k řešení a to zvláště při aplikaci metod tohoto druhu na řešení soustavy nelineárních rovnic.

V termodynamických úlohách jsme obvykle schopni na základě fyzikálních a matematických úvah nalézt interval I , ve kterém má rovnice (8.1-38) právě jedno řešení. Zvolme bod $x_0 \in I$ (tzv. nultá někdy též první či počáteční aproximace řešení) a rozvedme levou stranu rovnice (8.1-38) v Taylorovu řadu, přičemž zanedbáme členy druhého a vyššího řádu (z geometrického hlediska nahradíme funkci f její tečnou v bodě x_0). Obdržíme vztah

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) = 0 \quad (8.1-39)$$

kde symbol f' značí df/dx a $f'(x_0)$ je číselná hodnota této derivace v bodě x_0 . Vyjádříme-li hodnotu x z rovnice (8.1-39) a označíme-li ji jako novou aproximaci x_1 , platí

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (8.1-40)$$

Z geometrického hlediska je bod x_1 roven průsečíku výše zmíněné tečny s osou x . Jestliže proces opakujeme, získáme iterační předpis (Newtonova metoda)

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-41)$$

který můžeme v literatuře často nalézt ve formě

$$x_{\text{new}} = x_{\text{old}} - \frac{f(x_{\text{old}})}{f'(x_{\text{old}})} \quad (8.1-42)$$

Nejčastější podmínka ukončení výpočtu má tvar

$$\left| \frac{x_{\text{new}} - x_{\text{old}}}{x_{\text{old}}} \right| < \varepsilon \quad (8.1-43)$$

kde v konkrétních výpočtech volíme obvykle $\varepsilon = 10^{-4}$ či 10^{-5} .

Pro praktické výpočty nás zajímá, kdy a jak rychle konverguje Newtonova metoda k

řešení $x^* \in I$. Korektní a vyčerpávající odpověď přesahuje rámec tohoto dodatku. Ze základních vlastností Newtonovy metody si však uveďme:

a) Ke každému řešení x^* rovnice (8.1-38) existuje otevřený interval toto řešení obsahující, přičemž zvolíme-li libovolný bod z tohoto intervalu jako počáteční aproximaci, pak iterační proces (8.1-41) konverguje k řešení x^* (říkáme, že Newtonova metoda je lokálně konvergentní).

b) Jestliže iterační proces (8.1-41) konverguje k řešení x^* , pak existuje přirozené číslo i_0 a konstanta β takové, že pro všechna $i, i > i_0$ platí

$$|x_{i+1} - x^*| < \beta |x_i - x^*|^2 \quad (8.1-44)$$

Obě tvrzení jsou pouze existenční a v praktických úlohách lze jen výjimečně kvantifikovat interval z první vlastnosti. Nicméně víme, že zvolíme-li počáteční aproximaci "dostatečně" blízko k řešení, pak Newtonova metoda bude k tomuto řešení konvergovat. Druhé tvrzení nám říká, že v závěru bude konvergence velmi rychlá.

Interval I , ze kterého můžeme zvolit počáteční aproximaci, může být v praktických úlohách velmi různý. Z geometrického hlediska je zřejmé (neboť se jedná o posloupnost průsečíků tečen s reálnou osou), že podmínkou, kterou budeme v intervalu I požadovat, je ryze klesající nebo ryze rostoucí charakter funkce $f(x)$ (tj. ryzí monotónost funkce f). Není to však podmínka postačující k zajištění konvergence iteračního procesu (8.1-41), a to ani v případě, kdy funkce f je např. ryze rostoucí v celém intervalu $(-\infty, \infty)$. Jako příklad uveďme řešení rovnice $\arctg(x) = 0$. Tato rovnice má pouze nulové řešení. Lze se přesvědčit (učiňte tak !), že iterační proces (8.1-41)

$$x_{i+1} = x_i - (1 + x_i^2) \arctg(x_i), \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-45)$$

konverguje k nule, jen je-li $|x_0| < 1,392$. V opačném případě dochází k oscilační divergenci (proč ?, nakreslete si).

V praktických úlohách užíváme Newtonovu metodu s relaxačním (redukčním) parametrem η , $0 < \eta \leq 1$, ve formě

$$x_{i+1} = x_i - \eta_i \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-46)$$

Hodnota relaxačního parametru může být v každém iteračním kroku různá, ale v závěru iteračního procesu je rovna jedné. Hodnotu parametru volíme např. tak, aby hodnota x^{new} neopustila fyzikální interval (např. $(0,1)$), je-li řešením molární zlomek), aby x^{new} nebylo "příliš" různé od x^{old} (nastává, je-li f' v absolutní hodnotě "malé" číslo) atd. Vhodná volba relaxačního parametru zajišťuje konvergenci Newtonovy metody v intervalu, ve kterém má rovnice (8.1-38) řešení a funkce f je v tomto intervalu ryze monotóní.

Rozšíření Newtonovy metody na soustavu nelineárních rovnic je jednoduché. Ukažme postup na soustavě dvou rovnic pro dvě neznámé

$$f(x, y) = 0 \quad (8.1-47a)$$

$$g(x, y) = 0 \quad (8.1-47b)$$

Nechť x_0, y_0 je počáteční aproximace řešení. Levé strany rovnic (8.1-47) opět nahradíme

Taylorovými řadami s pouze lineárními členy. Po převedení prvního členu řady na pravou stranu, získáme soustavu dvou lineárních rovnic pro dvě neznámé Δx a Δy

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y = -f(x_0, y_0) \quad (8.1-48a)$$

$$\frac{\partial g}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial g}{\partial y} \Delta y = -g(x_0, y_0) \quad (8.1-48b)$$

kde $\Delta x = x - x_0$ a $\Delta y = y - y_0$. Zápis $\partial f / \partial x$ značíme číselnou hodnotu uvedené derivace v bodě x_0, y_0 . Analogicky i pro ostatní derivace. Po vyřešení soustavy (8.1-48) stanovíme novou aproximaci řešení soustavy rovnic (8.1-47) ve tvaru

$$x_1 = x_0 + \Delta x \quad (8.1-49a)$$

$$y_1 = y_0 + \Delta y \quad (8.1-49b)$$

resp.

$$x_1 = x_0 + \eta \Delta x \quad (8.1-50a)$$

$$y_1 = y_0 + \eta \Delta y \quad (8.1-50b)$$

kde η je opět relaxační (redukční) parametr mající stejnou úlohu jako u rovnice pro jednu neznámou. Parametr η může plnit ještě jednu důležitou roli. Rovnovážný stav je v termodynamice vždy charakterizován bodem minima určité energetické funkce, kterou označíme symbolem H , a která je v našem zjednodušeném případě funkcí pouze dvou proměnných x a y . Soustava rovnic (8.1-47) vyjadřuje tedy v tomto případě nutnou podmínku, kterou musí bod minima splňovat a platí $f = \partial H / \partial x$ a $g = \partial H / \partial y$. Hodnotu parametru η pak volíme v každém iteračním kroku tak, aby posloupnost aproximací (x_i, y_i) $i = 0, 1, 2, \dots$ byla tzv. minimalizující posloupností, tj. aby platilo $H_0 > H_1 > H_2 > \dots$, kde H_i je hodnota energetické funkce H v bodě (x_i, y_i) . Takováto volba parametru η velmi pomáhá zajišťovat konvergenci celého iteračního procesu.

Lokální vlastnosti a), b) uvedené za vztahem (8.1-43) platí i pro řešení soustavy rovnic Newtonovou metodou.

Metoda nejmenších čtverců.

Často je třeba nahradit bodovou sadu experimentálních měření (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$, kde veličina y je funkcí veličiny x , nějakou analytickou závislostí. Hovoříme v tomto případě o redukci experimentálních údajů či o regresní metodě či o korelační metodě. Budeme vždy předpokládat, že chyba ve stanovení k -tého experimentálního bodu (x_k, y_k) nezávisí na chybě a hodnotách předchozích bodů (tj. experimentální měření jsou vzájemně nezávislá).

Postup nejlépe osvětlíme na příkladě. Předpokládejme, že jsme pro určitou sadu teplot stanovili hodnoty rovnovážné konstanty K studované reakce. Máme tedy sadu dvojic (T_i, K_i) $i = 1, 2, 3, \dots$. Z termodynamiky víme, že je-li v daném teplotním rozsahu reakční teplo vyšetřované reakce alespoň "přibližně" konstantní, lze teplotní závislost rovnovážné konstanty této reakce vyjádřit vztahem

$$\ln K = a + \frac{b}{T} \quad (8.1-51)$$

kde ajustabilní (nastavitelné) parametry a a b můžeme určit z experimentálních údajů. Metodami matematické statistiky, které zde nebudeme probírat, lze dokázat, že za určitých předpokladů (předpoklad o výše zmíněné nezávislosti je jedním z nich) je bod minima kritériální funkce Φ

$$\Phi(a, b) = \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right]^2 \quad (8.1-52)$$

nejpravděpodobnějším odhadem skutečných hodnot parametrů a a b . Mimo jiné to platí tehdy, jestliže odhad relativní chyby ve stanovení rovnovážné konstanty je v celém uvažovaném teplotním intervalu konstantní. K vysvětlení této podmínky se vrátíme později.

Jak je ve vztahu (8.1-52) vyznačeno, kritériální funkce Φ je funkcí pouze adjustabilních parametrů. Nutnou a v případě lineární regrese (korelační funkce je lineární vůči parametrům) i postačující podmínkou bodu minima funkce Φ je splnění podmínek

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_b = -2 \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right] = 0 \quad (8.1-53a)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial b} \right)_a = -2 \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right] \frac{1}{T_i} = 0 \quad (8.1-53b)$$

které lze dále upravit do tvaru

$$aN + b \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} = \sum_{i=1}^N \ln K_i \quad (8.1-54a)$$

$$a \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} + b \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\ln K_i}{T_i} \quad (8.1-54b)$$

Soustava rovnic (8.1-54) se v literatuře nazývá soustavou normálních rovnic. V uvedeném případě dvou adjustabilních parametrů ji lze snadno řešit buď vyjádřením např. parametru a z první rovnice a následným dosazením do druhé rovnice, či aplikací Cramerova pravidla. V případě více nastavitelných parametrů užíváme k řešení vzniklé soustavy normálních rovnic obvykle Gaussovu eliminační metodu.

Pro rychlou informaci a porovnání je vhodné vyjádřit úspěšnost popisu dat jednou hodnotou. Obvykle užíváme veličinu nazývanou střední kvadratická odchylka s , která je definovaná vztahem

$$s = \sqrt{\frac{\Phi^{\text{opt}}}{N}} \quad (8.1-55)$$

kde Φ^{opt} je hodnota kritériální funkce pro optimální hodnoty parametrů a a b . V případě, že minimalizujeme odchylky logaritmů korelované veličiny, je suma čtverců rozdílů logaritmů

přibližně rovna sumě čtverců relativních odchylek, neboť platí

$$\ln K^{\text{exp}} - \ln K^{\text{vyp}} = \Delta \ln K \doteq d \ln K = \frac{dK}{K} \doteq \frac{\Delta K}{K^{\text{exp}}} = \frac{K^{\text{exp}} - K^{\text{vyp}}}{K^{\text{exp}}} \quad (8.1-56)$$

V takovém případě pak obvykle používáme tzv. střední procentickou kvadratickou odchylku definovanou vztahem

$$s(\%) = 100 \sqrt{\frac{\Phi^{\text{opt}}}{N}} \quad (8.1-57)$$

Kriteriální funkce (8.1-52) je tedy sumou čtverců relativních odchylek, a proto požadujeme alespoň přibližně konstantní odhad relativní chyby ve stanovení rovnovážné konstanty v daném teplotním rozsahu, abychom v kritériální funkci (8.1-52) sčítali členy s přibližně stejnou chybou. Toho můžeme vždy docílit, užijeme-li následujícího postupu. Uvažujme obecnější korelační vztah (funkci) $y = f(x, a, b)$ a opět sadu experimentálních dvojic (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$. Kriteriální funkci pak volíme ve tvaru

$$\Phi(a, b) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - f(x_i, a, b)}{\delta y_i} \right]^2 \quad (8.1-58)$$

ve kterém

$$\delta y_i = \sqrt{\sigma y_i^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_i^2 \sigma x_i^2} \quad (8.1-59)$$

kde σx_i resp. σy_i je směrodatná odchylka (lze nahradit odhadem chyby) experimentálního stanovení veličiny x resp. y . Hodnota derivace se rozumí taktéž v i -tém experimentálním bodě. Protože její hodnota závisí na parametrech a, b , postupujeme obvykle tak, že buď její hodnotu apriorně pro určité hodnoty parametrů vypočteme a pro další výpočet ji považujeme za konstantní, nebo se s tím nespokojíme a volíme iterační proces, v jehož jednotlivých krocích pracujeme s různými hodnotami příslušné derivace, které byly stanoveny na základě hodnot a, b určených v předchozím kroku. Zvolený postup záleží na poměru mezi prvním a druhým členem pod odmocninou ve vztahu (8.1-59). V mnoha případech lze druhý člen zanedbat. V hodnotě δy jsou tedy "započteny" vlivy experimentálních chyb jak ve stanovení nezávislé tak i závislé proměnné. Z hlediska matematické statistiky je korektní užití kritériální funkce (tzv. metoda maximální věrohodnosti)

$$\Phi(a, b, x^{\text{vyp}}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{\text{vyp}} - f(x_i^{\text{vyp}}, a, b)}{\sigma y_i} \right]^2 + \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{vyp}}}{\sigma x_i} \right]^2 \quad (8.1-60)$$

Tato metoda se v praxi příliš nerozšířila, neboť numerický postup výpočtu parametrů a a b je mnohem náročnější. Podrobnější a přesnější popis těchto skutečností spadá do matematické statistiky.

8.2. Příklady použití Gibbsovy-Duhemovy rovnice

V následujícím textu ukážeme použití Gibbsovy-Duhemovy (dále GD) rovnice při odvozování termodynamicky konzistentních vztahů pro závislosti aktivitních koeficientů rozpouštědla na složení velmi zředěných roztoků. Tak jako dříve budeme předpokládat, že rozpouštědlo je látka číslo jedna, pro kterou volíme Raoultův standardní stav čistá látka v příslušném skupenství. Pro ostatní látky vyskytující se v roztoku v nízké koncentraci volíme Henryho standardní stav. Protože nemůže dojít k nedorozumění, nebudeme užívat horních indexů (R) a (H). Pro aktivitní koeficienty všech složek roztoku platí okrajové podmínky

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-1)$$

tj. aktivitní koeficienty všech látek jsou v nekonečně zředěném roztoku jednotkové. Protože chemické potenciály a tedy i logaritmy aktivitních koeficientů jsou parciální molární veličiny, platí pro ně GD rovnice ve tvaru

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_j} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_j} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_j} + \dots + x_N \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial x_j} = 0 \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-2)$$

kde vystupují derivace za konstantní teploty a tlaku a jako nezávislé koncentrační proměnné se uvažují molární zlomky rozpuštěných látek $x_2, x_3, \dots, x_N$, přičemž pro molární zlomek rozpouštědla platí vazba

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^N x_i \quad (8.2-3)$$

Při stanovení koncentrační (a teplotní) závislosti aktivitních koeficientů se využívá dvou postupů. V prvním případě vycházíme z (semi)empirického či teoretického modelu pro dodatkovou Gibbsovu energii ΔG^E a vztahy mezi extenzivní veličinou ΔG^E a jejími parciálními molárními veličinami $RT \ln \gamma_i$, které mají v našem případě tvar

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-4)$$

kde symbolem n_i značíme látkové množství i -té látky. Pro takto určené aktivitní koeficienty jsou automaticky splněny GD vztahy (8.2-2). Tento postup se obvykle užívá u roztoků definovaných v celém koncentračním rozsahu, kde volíme standardní stav čisté látky pro každou látku v roztoku (tzv. symetrická volba standardních stavů). V případě zředěných roztoků se obvykle využívá druhého postupu, kdy vycházíme z (semi)empirických či teoretických⁵³ vztahů pro koncentrační závislost aktivitních koeficientů rozpuštěných látek. Je důležité, aby navržené vztahy vyhovovaly či "téměř" vyhovovaly GD rovnicím (2). V opačném případě bychom při výpočtu fázové či chemické rovnováhy obdrželi nesprávné

⁵³ Např. v případě zředěného roztoku elektrolytů má derivace na pravé straně vztahu (8.2-4) fyzikální význam práce potřebné k přenesení jednoho molu i -té látky z ideálního do reálného roztoku. Hodnotu výše zmíněné práce, a tedy předpis pro koncentrační závislost aktivitních koeficientů jednotlivých iontů v roztoku teoreticky odvodili Debye a Hückel.

výsledky.

Při řešení praktických úloh sice uvažujeme koncentrační závislost aktivitních koeficientů rozpuštěných látek, ale obvykle uvažujeme jednotkový aktivitní koeficient rozpouštědla. Opodstatnění tohoto postupu ukážeme na jednoduchém případě systému obsahujícího rozpouštědlo a pouze jednu rozpuštěnou látku. GD rovnice (8.2-2) má v tomto případě jednoduchý tvar

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0 \quad (8.2-5)$$

Uvažujme pro koncentrační závislost aktivitního koeficientu rozpuštěné látky velmi jednoduchý předpis

$$\ln \gamma_2 = ax_2 \quad (8.2-6)$$

kde a je konstanta. Dosazením do (8.2-5) a následnou integrací (integrační konstanta je určena z okrajové podmínky (8.2-1)) obdržíme

$$\ln \gamma_1 = ax_2 + a \ln(1 - x_2) \quad (8.2-7)$$

Z Taylorovy řady

$$\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots \quad \text{pro } |\varepsilon| < 1 \quad (8.2-8)$$

plyne

$$\ln \gamma_1 \approx -\frac{a}{2} x_2^2 \quad \text{pro } x_2 \rightarrow 0 \quad (8.2-9)$$

Zvolme např. $a = 20$ a $x_2 = 0,01$. Ze vztahů (8.2-6) a (8.2-9) pak vypočteme hodnoty aktivitních koeficientů $\gamma_2 = 1,221$ a $\gamma_1 = 0,999$. Je tedy zřejmé, že v tomto případě lze zanedbat neideální chování rozpouštědla. Pokud by se však jednalo o 90% roztok ($x_2 = 0.1$), pak $\gamma_1 = 0.905$, a vliv neideálního chování rozpouštědla nelze zanedbat.

Při odvození předpisu pro koncentrační závislost aktivitního koeficientu rozpouštědla a testování, zda platí GD rovnice (8.2-2), lze užít různých způsobů. Zde ukážeme dva z nich.

Zavedme označení

$$h_i = \ln \gamma_i - \ln \gamma_1 \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-10)$$

Jak je z předchozího výkladu zřejmé, tak pro velmi zředěný roztok platí $h_i \approx \ln \gamma_i$. Dosadíme-li (8.2-10) do (8.2-2) a využijeme-li vztah (8.2-3), obdržíme soustavu diferenciálních rovnic

$$F_j = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_j} = -\sum_{i=2}^N x_i \frac{\partial h_i}{\partial x_j} \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-11)$$

s počáteční podmínkou ($x_1 = 1$: $\ln \gamma_1 = 0$, $h_j = 0$, $j = 2, 3, \dots, N$). Z podmínky záměnnosti

pořadí derivování plyne nutná podmínka⁵⁴ existence řešení soustavy diferenciálních rovnic (8.2-11), která má tvar

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_k} = \frac{\partial F_k}{\partial x_j} \quad j, k = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-12)$$

Zvolme jednoduchý lineární model

$$h_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-13)$$

kde nastavitelné parametry ε_i^k nazýváme interakčními parametry prvního řádu (viz kapitola 4.10.3). Zřejmě platí

$$F_j = - \sum_{i=2}^N \varepsilon_i^j x_i \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-14)$$

Z podmínky (8.2-12) plyne

$$\varepsilon_j^k = \varepsilon_k^j \quad j, k = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-15)$$

Fyzikální interpretace podmínky (8.2-15) je jednoduchá. Uvažujme např. křemík a hliník rozpuštěné v železe. Pak příspěvek křemíku k aktivitnímu koeficientu hliníku je stejný jako příspěvek hliníku k aktivitnímu koeficientu křemíku. V tomto případě je integrace soustavy (8.2-11) velmi jednoduchá a platí

$$\ln \gamma_1 = \sum_{j=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_j^k x_j x_k \quad (8.2-16)$$

Ze vztahů (8.2-10) a (8.2-13) pak plyne finální vztah

$$\ln \gamma_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k + \sum_{j=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_j^k x_j x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-17)$$

V případě "dostatečně" zředěného roztoku (přesněji řečeno v případě, kdy hodnota γ_1 vypočtená ze vztahu (8.2-16) je "blízká" k jedničce) lze druhé mocniny molárních zlomků rozpuštěných látek zanedbat a užít sice termodynamicky nepřesný leč numericky postačující předpis

$$\ln \gamma_1 = 0, \quad \ln \gamma_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-18)$$

Pro složitější modely mohou být i výpočty složitější. Uvažujme případ $N=3$, tj. dvě rozpuštěné látky a model s interakčními parametry druhého řádu $\rho_i^{j,k}$

⁵⁴ V našem případě (dostatečně hladké funkce definované na otevřené souvislé množině) je to i postačující podmínka.

$$h_2 = \varepsilon_2^2 x_2 + \varepsilon_2^3 x_3 + \rho_2^{2,2} x_2^2 + 2\rho_2^{2,3} x_2 x_3 + \rho_2^{3,3} x_3^2 \quad (8.2-19a)$$

$$h_3 = \varepsilon_3^2 x_2 + \varepsilon_3^3 x_3 + \rho_3^{2,2} x_2^2 + 2\rho_3^{2,3} x_2 x_3 + \rho_3^{3,3} x_3^2 \quad (8.2-19b)$$

Snadno se lze přesvědčit, že soustava (8.2-11) má v tomto případě tvar

$$F_2 = -x_2 (\varepsilon_2^2 + 2\rho_2^{2,2} x_2 + 2\rho_2^{2,3} x_3) - x_3 (\varepsilon_3^2 + 2\rho_3^{2,2} x_2 + 2\rho_3^{2,3} x_3) \quad (8.2-20a)$$

$$F_3 = -x_2 (\varepsilon_2^3 + 2\rho_2^{3,3} x_3 + 2\rho_2^{2,3} x_2) - x_3 (\varepsilon_3^3 + 2\rho_3^{3,3} x_3 + 2\rho_3^{2,3} x_2) \quad (8.2-20b)$$

a tedy

$$\frac{\partial F_2}{\partial x_3} = -\varepsilon_3^2 - 2(\rho_2^{2,3} + \rho_3^{2,2}) x_2 - 4\rho_3^{2,3} x_3 \quad (8.2-21a)$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial x_2} = -\varepsilon_2^3 - 4\rho_2^{2,3} x_2 - 2(\rho_2^{3,3} + \rho_3^{2,3}) x_3 \quad (8.2-21b)$$

Odtud kromě podmínky (8.2-15) plynou navíc podmínky pro smíšené interakční parametry druhého řádu

$$\rho_2^{2,3} = \rho_3^{2,2} \quad \text{a} \quad \rho_2^{3,3} = \rho_3^{2,3} \quad (8.2-22)$$

Snadnou integrací rovnic (8.2-11) a (8.2-20) obdržíme předpis pro logaritmus aktivitního koeficientu rozpouštědla, který by v tomto případě obsahoval druhé (x_2^2 , x_3^2 , $x_2 x_3$) a třetí (x_2^3 , x_3^3 , $x_2^2 x_3$, $x_2 x_3^2$) mocniny molárních zlomků rozpuštěných látek. Ze vztahu (8.2-10) bychom pak jednoduše určili předpis pro koncentrační závislost aktivitních koeficientů rozpuštěných látek. V případě "dostatečně" zředěného roztoku použijeme aproximaci $\gamma_i = 1$ a $h_i \approx \ln \gamma_i$, $i = 2, 3$ s podmínkami (8.2-15) a (8.2-22).

Druhého způsobu užíváme v teorii elektrolytů, kdy výše uvedený postup je nevhodný a vede k velmi složitým výpočtům. Vycházíme ze vztahu (8.2-4), ze kterého plyne (využíváme záměnnosti pořadí derivování a pro jednoduchost neuvádíme, za jakých pevných proměnných derivujeme)

$$\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial n_j} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial n_k} \quad k, j = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-23)$$

Lze ukázat, že splnění podmínek (8.2-23) je ekvivalentní splnění GD vztahů (8.2-2). Ukažme postup na jednoduchém případě, kdy roztok obsahuje pouze jednomocné ionty A^+ a B^- (látka číslo 2 a 3). Z Debyovy-Hückelovy teorie elektrolytů plyne (viz rovnice 4.10-60))⁵⁵

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_3 = -\alpha \sqrt{I_m} \quad I_m = \frac{1}{2}(m_2 + m_3) \quad (8.2-24)$$

kde I_m je iontová síla roztoku (viz rovnice (4.10-62)), m_i je molalita i -té látky a α je konstanta. Předchozí postup využívající molárních zlomků zde skutečně není vhodný, neboť

⁵⁵ V kapitole 4.10 je ve vztazích pro vyjádření závislosti aktivitního koeficientu na iontové síle roztoku užit dekadický logaritmus. Při použití přirozeného logaritmu se příslušné vztahy liší pouze o násobnou konstantu $\ln(10)$.

platí vztah

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{rozp}}} = \frac{n_i}{n} \frac{n}{n_1} \frac{n_1}{m_{\text{rozp}}} = \frac{x_i}{x_1} \frac{1000}{M_1} \quad i = 2, 3 \quad (8.2-25)$$

kde m_{rozp} je hmotnost rozpouštědla v jednotkách kg a M_1 je molární hmotnost rozpouštědla v jednotkách g mol⁻¹. Iontová síla tedy není "jednoduchou" funkcí molárních zlomků x_2 a x_3 , což komplikuje následnou integraci. V uvedeném případě obsahuje vztah (8.2-23) tři nezávislé podmínky. První z nich

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_2} \quad (8.2-26)$$

je zřejmě splněna. Z dalších dvou podmínek

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_1} = \frac{1}{2} \alpha \frac{\sqrt{I_m}}{n_1} \quad (8.2-27a)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_3} = \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_1} = \frac{1}{2} \alpha \frac{\sqrt{I_m}}{n_1} \quad (8.2-27b)$$

kde jsme při derivování $\ln \gamma_i$ (viz rovnice (8.2-24)) vyjádřili molality iontů m_i pomocí vztahu $m_i = 1000n_i/n_1M_1$, plyne

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{2n_1} \int \sqrt{I_m} dn_2 + C(n_3) \quad (8.2-28a)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{2n_1} \int \sqrt{I_m} dn_3 + C(n_2) \quad (8.2-28b)$$

Protože iontová síla je v tomto případě symetrickou funkcí látkových množství obou iontů, jsou oba integrály identické, a tedy integrační konstanta C je skutečně pouze konstantou, kterou určíme z okrajové podmínky (8.2-1). Zřejmě platí

$$\ln \gamma_1 = \frac{2}{3} \alpha \frac{M_1}{1000} I_m^{3/2} \quad (8.2-29)$$

Jako příklad uvažujme vodný roztok při teplotě 25°C ($M_1 = 18$ g mol⁻¹, $\alpha = 1,18$ kg^{1/2} mol^{-1/2}) o molalitě iontů 0,01 mol kg⁻¹. Ze vztahu (8.2-24) plyne $\gamma_2 = \gamma_3 = 0,89$ a ze vztahu (8.2-29) $\gamma_1 = 1,00001$. Je zřejmé, že zanedbání neideálního chování vody je zcela korektní.

Z důležitých aplikačních úloh zde není diskutován případ dvou a více rozpouštědel (např. směs voda a etanol), z nichž pro každé volíme standardní stav čisté látky. Dále zde není diskutován případ, kdy nedojde k úplné disociaci elektrolytu a v kapalně směsi je vedle rozpouštědla přítomen i nedisociovaný elektrolyt (např. kyselina octová), pro nějž je volen Henryho standardní stav. Oba případy však lze řešit metodami uvedenými v tomto dodatku.

8.3. Přepočební vztahy mezi standardními chemickými potenciály, aktivitami a aktivitními koeficienty pro různé standardní stavy

Definice standardního stavu	Označení	Definice aktivitního koeficientu	Limitní vztahy	Vyjádření aktivity vzhledem k a_i^R	Vyjádření aktivitního koeficientu vzhledem k γ_i^R	Vyjádření standardního chemického potenciálu vzhledem k μ_i^R
Raoultův čistá látka $i(\alpha)$ při teplotě systému T a tlaku systému p	R	$\gamma_i^R = \frac{a_i^R}{x_i}$	$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i^R}{x_i} = 1$ $\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i^R}{x_i} = \gamma_i^\infty$	γ_i^R	a_i^R	μ_i^R
Henryho (x) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $x_i = 1$	H(x)	$\gamma_i^{H(x)} = \frac{a_i^{H(x)}}{x_i}$	$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(x)}}{x_i} = 1$	$\gamma_i^{H(x)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty}$	$a_i^{H(x)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty}$	$\mu_i^{H(x)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty$
Henryho (w) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $w_i = 1$ hm. %	H(w)	$\gamma_i^{H(w)} = \frac{a_i^{H(w)}}{w_i}$	$\lim_{w_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(w)}}{w_i} = 1$	$\gamma_i^{H(w)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{x_i}{w_i}$	$a_i^{H(w)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}}$	$\mu_i^{H(w)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i}$
Henryho (m) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $m_i^\circ = 1$ mol kg ⁻¹	H(m)	$\gamma_i^{H(m)} = \frac{a_i^{H(m)}}{m_i/m_i^\circ}$	$\lim_{m_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(m)}}{m_i/m_i^\circ} = 1$	$\gamma_i^{H(m)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} x_{\text{rozp}}$	$a_i^{H(m)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{1000}{M_{\text{rozp}} m_i^\circ}$	$\mu_i^{H(m)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty \frac{M_{\text{rozp}} m_i^\circ}{1000}$

Poznámka: Molární hmotnost rozpouštědly M_{rozp} se dosazuje v jednotkách g mol⁻¹