

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 izostrukturálních 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 jejich 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 dm⁻³ 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 přepočítání 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 Gibbsové 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 $p^\circ = 100$ 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 přepočítání 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):

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

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

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

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

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} přiklánějí 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)

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

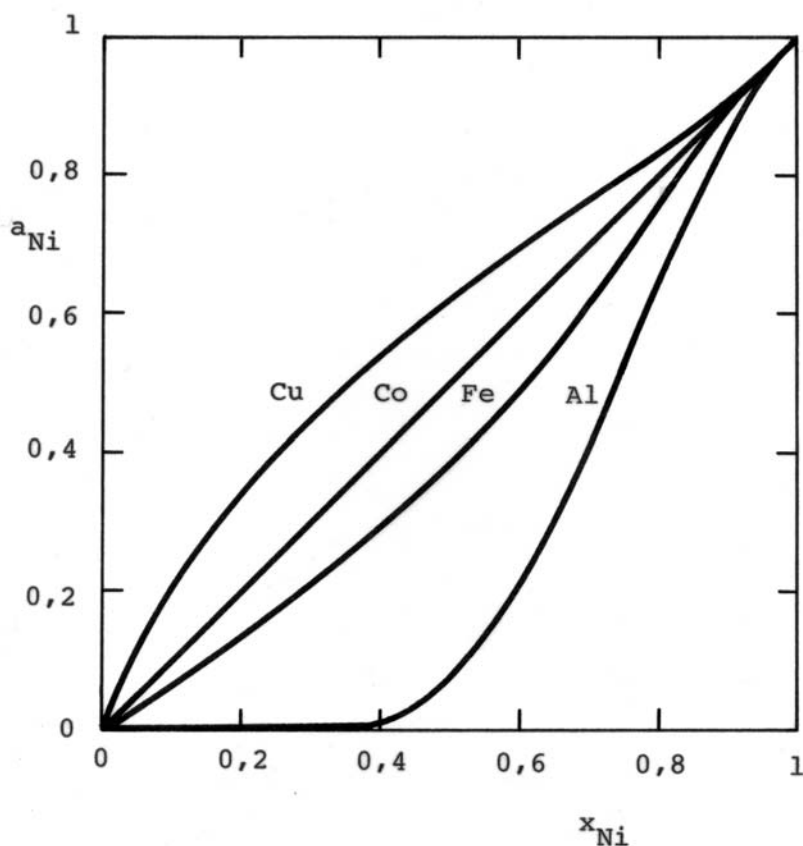
Protože $d \ln x_A = dx_A/x_A$ a $dx_A = -dx_B$ ($x_A + x_B = 1$), můžeme tento vztah dále upravit

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

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

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

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

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

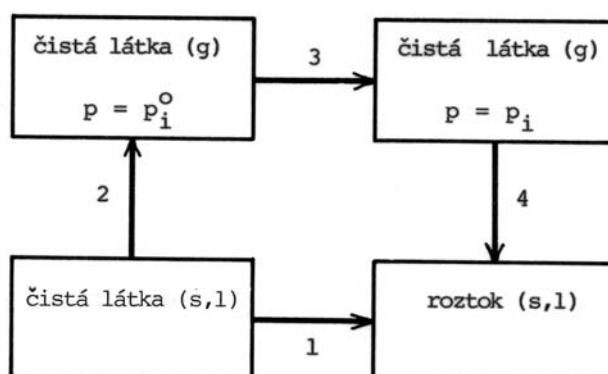
kde p_i je rovnovážný parciální tlak i -té složky při teplotě T nad roztokem, ve kterém je koncentrace této složky x_i a p_i° je tenze nasycených par této látky při téže teplotě T . Uvažujme izotermní proces schématicky znázorněný na obr. 4-2. Jednotlivé dílčí děje označené číslicemi 1 až 4 představují:

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)

- 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

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

- 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

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

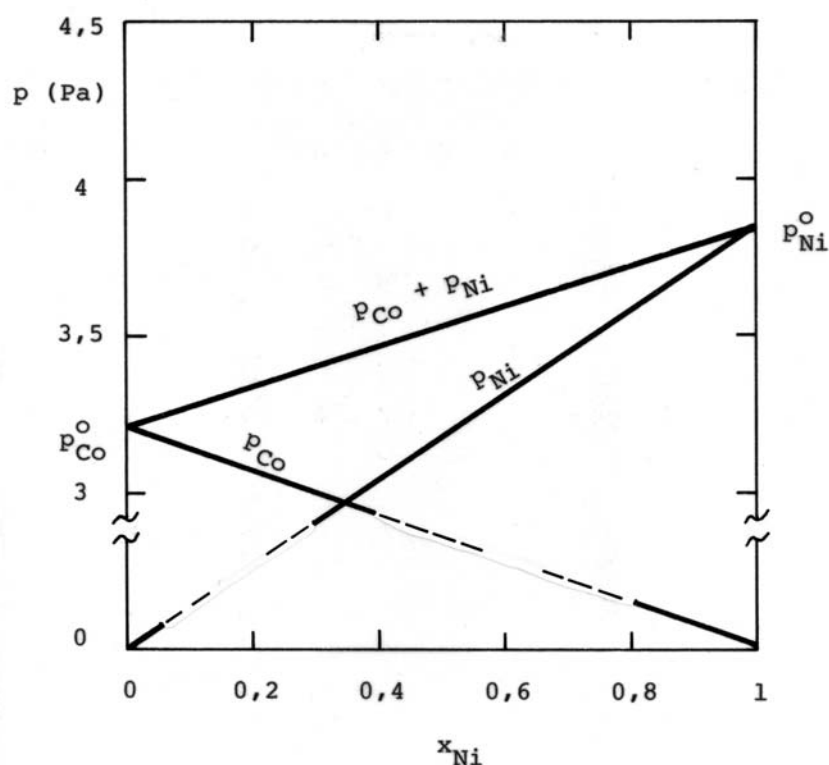
a po dosazení

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

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

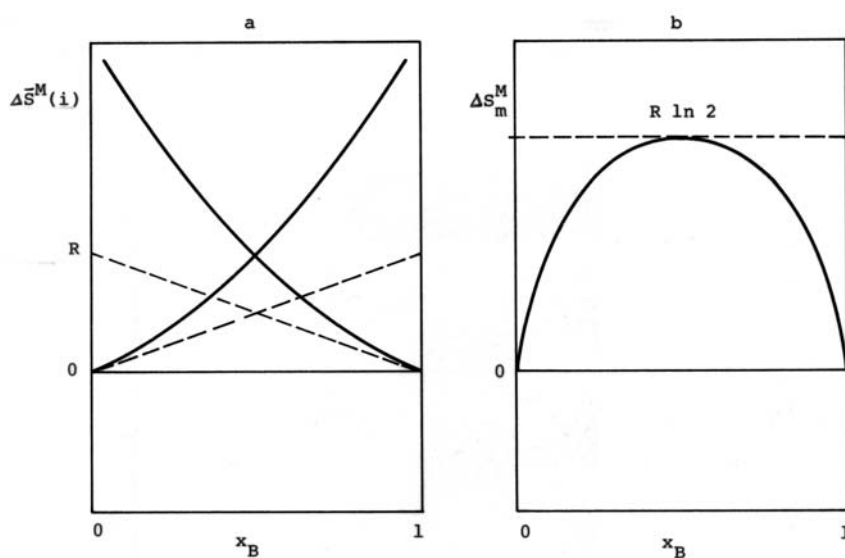
$$\Delta G_m^{M,id} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (4.3-16)$$

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

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

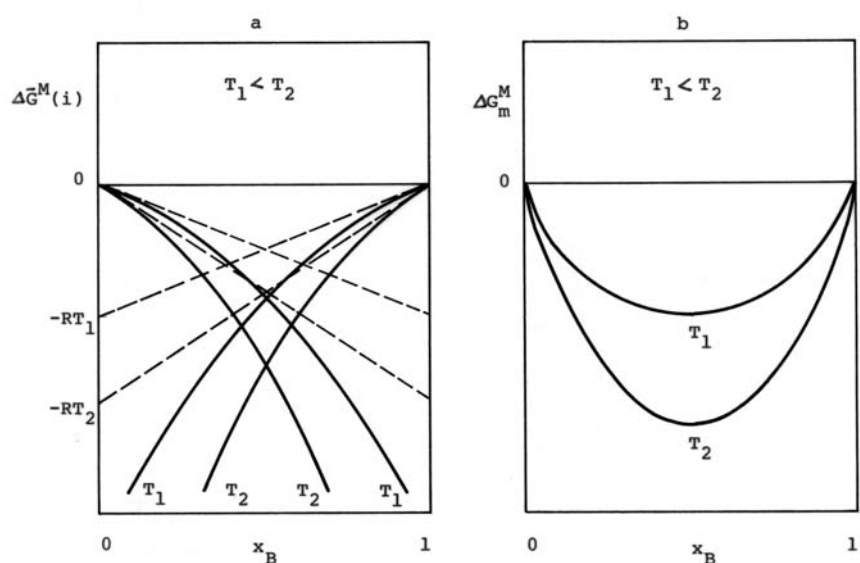
$$\Delta V_m^{M,id} = 0 \quad (4.3-19)$$

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

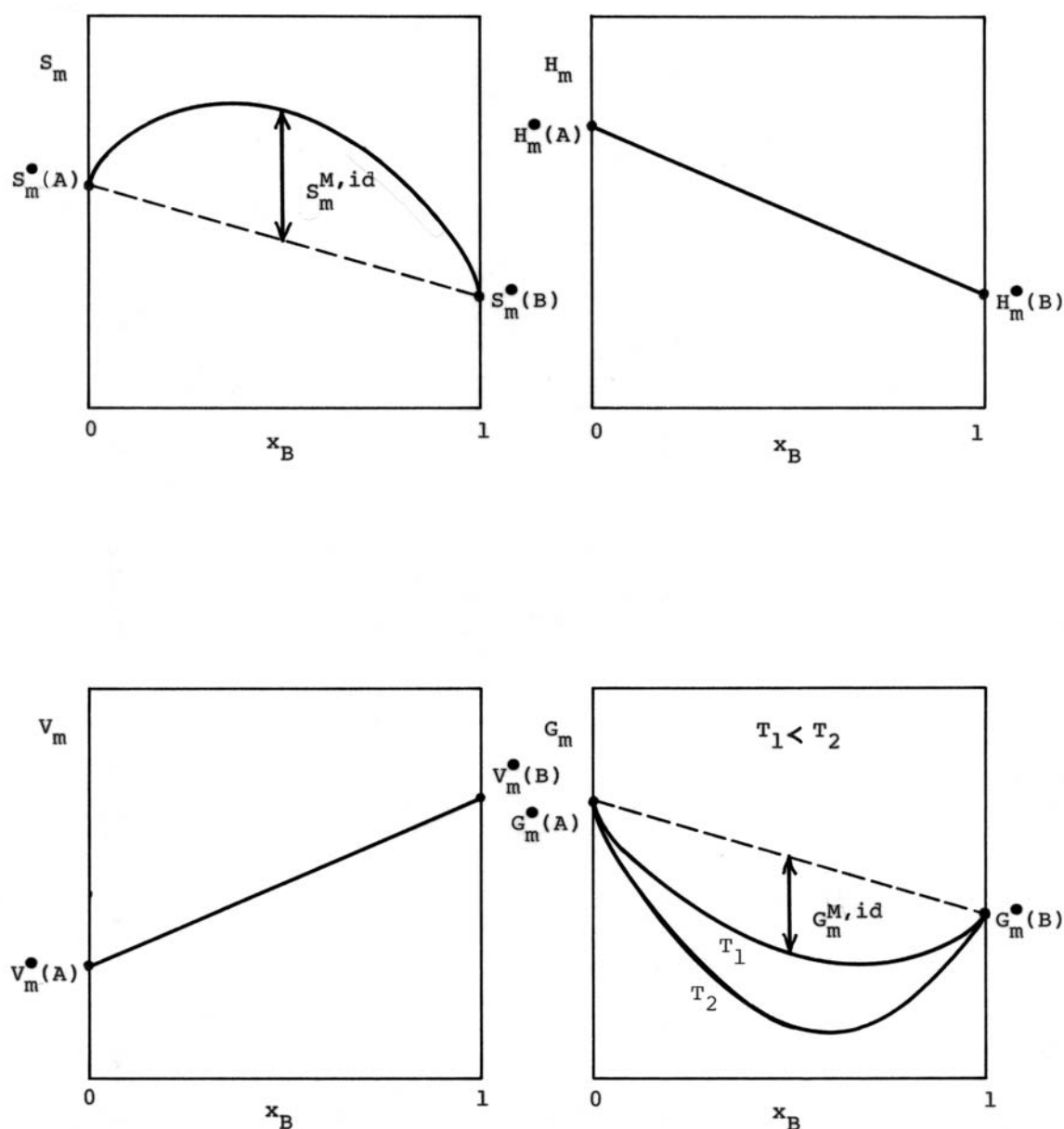
Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací entropie ideálního binárního roztoku



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 $\ln M! \approx N \ln N - N$ 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

$$S_{\text{kconf}}(\text{A-B}) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.3-26)$$

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

$$\Delta S_m^{\text{M,id}} = S_{\text{kconf}}(\text{A-B}) - S_{\text{kconf}}(\text{A}) - S_{\text{kconf}}(\text{B}) \quad (4.3-27)$$

Jelikož atomy čisté látky A jsou vzájemně nerozlišitelné (totéž platí pro čistou látku B), existuje vždy jen jedno uspořádání daného souboru atomů, tedy $W_{\text{kconf}}(\text{A}) = 1$ a $W_{\text{kconf}}(\text{B}) = 1$, a platí

$$S_{\text{kconf}}(\text{A}) = S_{\text{kconf}}(\text{B}) = 0 \quad (4.3-28)$$

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 $x_{Ni} \in \langle 0,1 \rangle$) 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

$$\Delta \bar{G}^E(i) = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (4.4-3)$$

$$\Delta \bar{S}^E(i) = -R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.4-4)$$

$$\Delta \bar{H}^E(i) = \Delta \bar{H}^M(i) = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (4.4-5)$$

$$\Delta \bar{V}^E(i) = \Delta \bar{V}^M(i) = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (4.4-6)$$

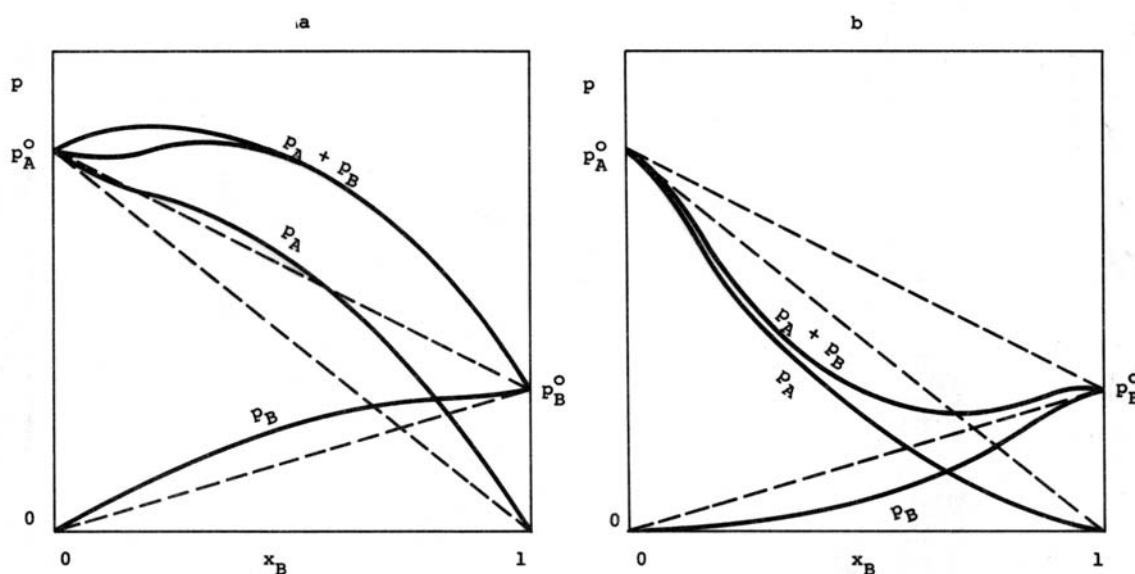
Jelikož ideální směšovací entalpie a ideální směšovací objem jsou nulové, jsou dodatková entalpie a dodatkový objem totožné s příslušnými směšovacími veličinami reálného (neideálního) roztoku.

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 odchyly, 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 odchyly od Raoultova zákona (a)
 roztok vykazuje záporné odchyly 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)

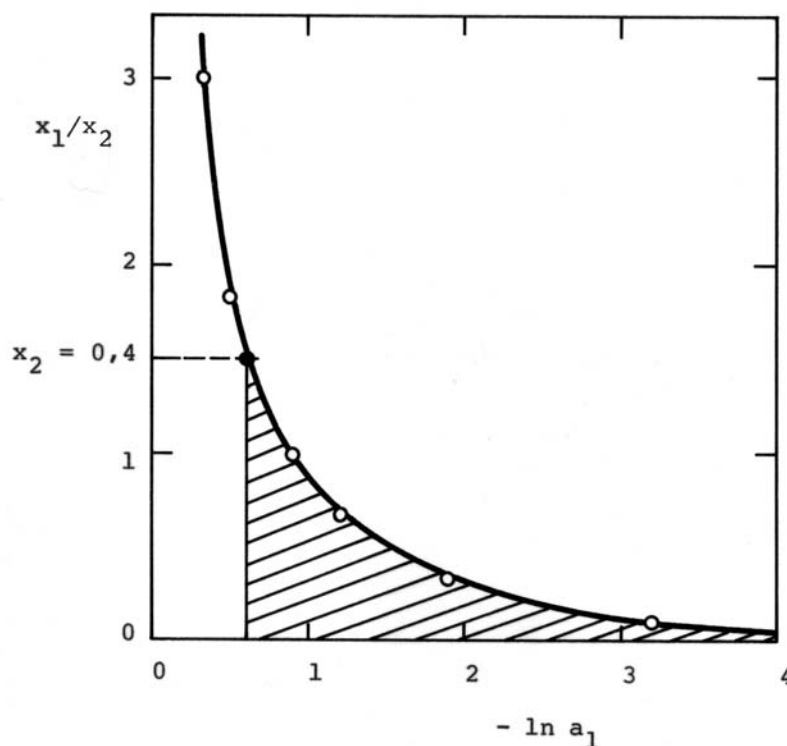
$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad [T, p]$$

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

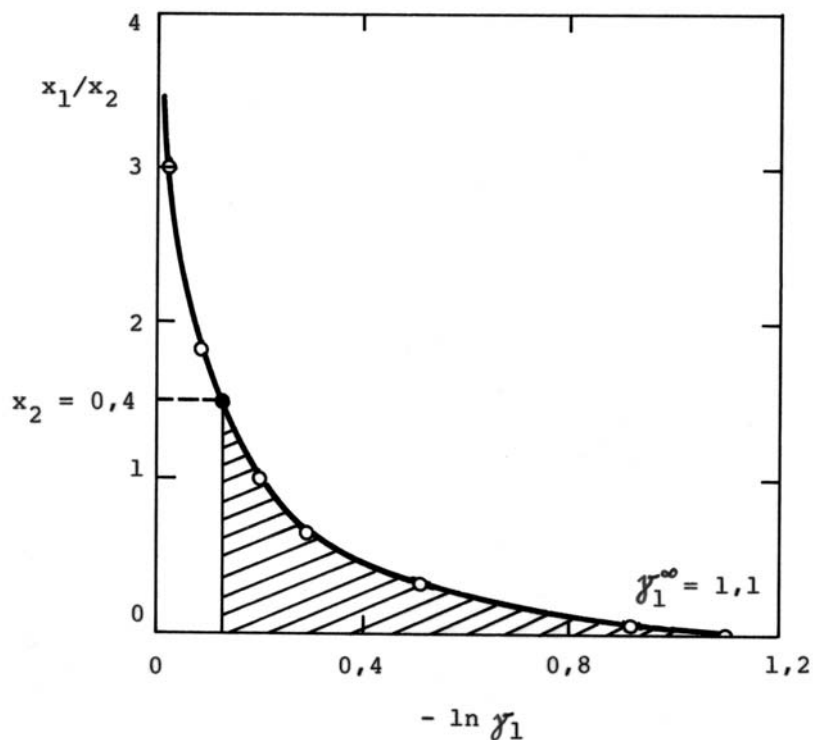
Proto se obvykle postupuje tak, že z experimentálně získaných hodnot aktivity vypočteme nejprve příslušné aktivitní koeficienty a Gibbsovu-Duhemovu rovnici užijeme pro výpočet aktivitního koeficientu druhé složky. Limita pro $x_1 \rightarrow 0$ je nyní konečná a platí $-\ln \gamma_1 \rightarrow -\ln \gamma_1^\infty$. 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 $a_2 = 0,28$.

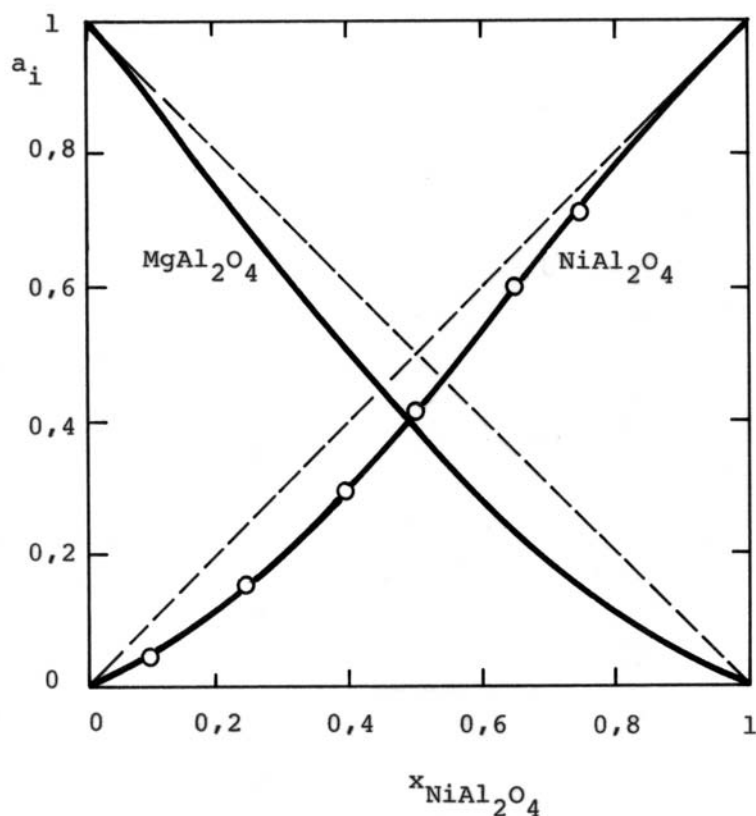


Obrázek 4-9

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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (○ - 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	$G_m^\circ(i)$	$+RT \ln x_i$	$+RT \ln \gamma_i$
\bar{S}_i	$S_m^\circ(i)$	$-R \ln x_i$	$-R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$
\bar{H}_i	$H_m^\circ(i)$		$-RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$
\bar{V}_i	$V_m^\circ(i)$		$+RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x}$

4.5. Model regulárního roztoku

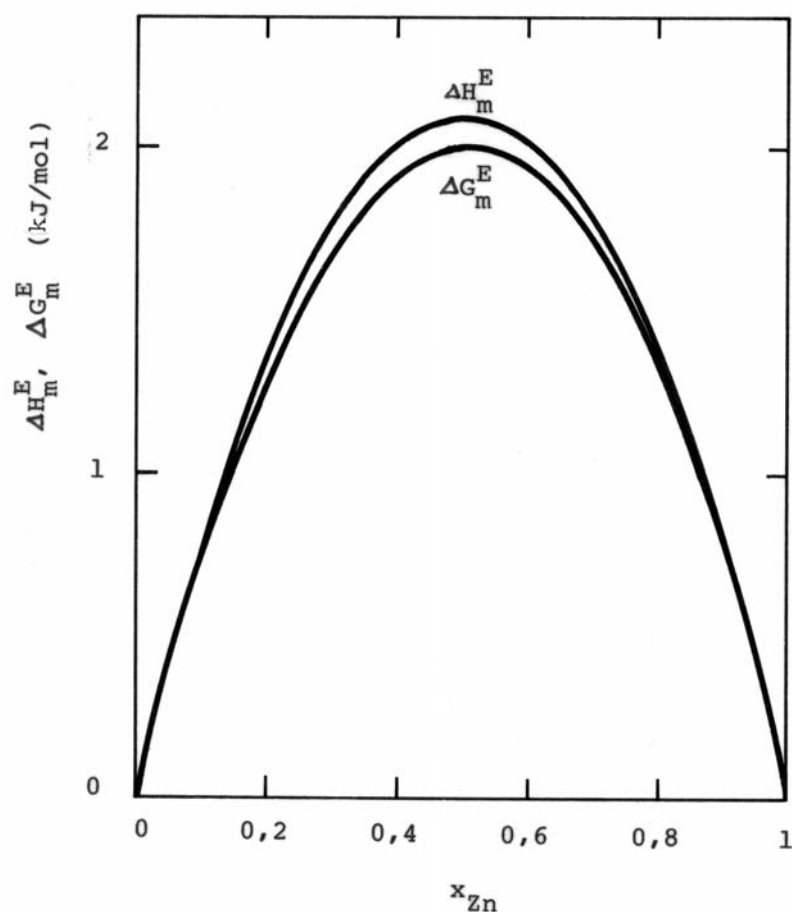
Termín regulární roztok byl poprvé užit Hildebrandem při popisu rozpustnosti pevných látek v nepolárních organických rozpouštědlech. Regulární roztok Hildebrand definoval jako takový roztok, jehož směšovací entropie je stejná jako v případě roztoku ideálního, ale směšovací entalpie nabývá nenulové hodnoty. 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 aktivní 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 (čistě 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

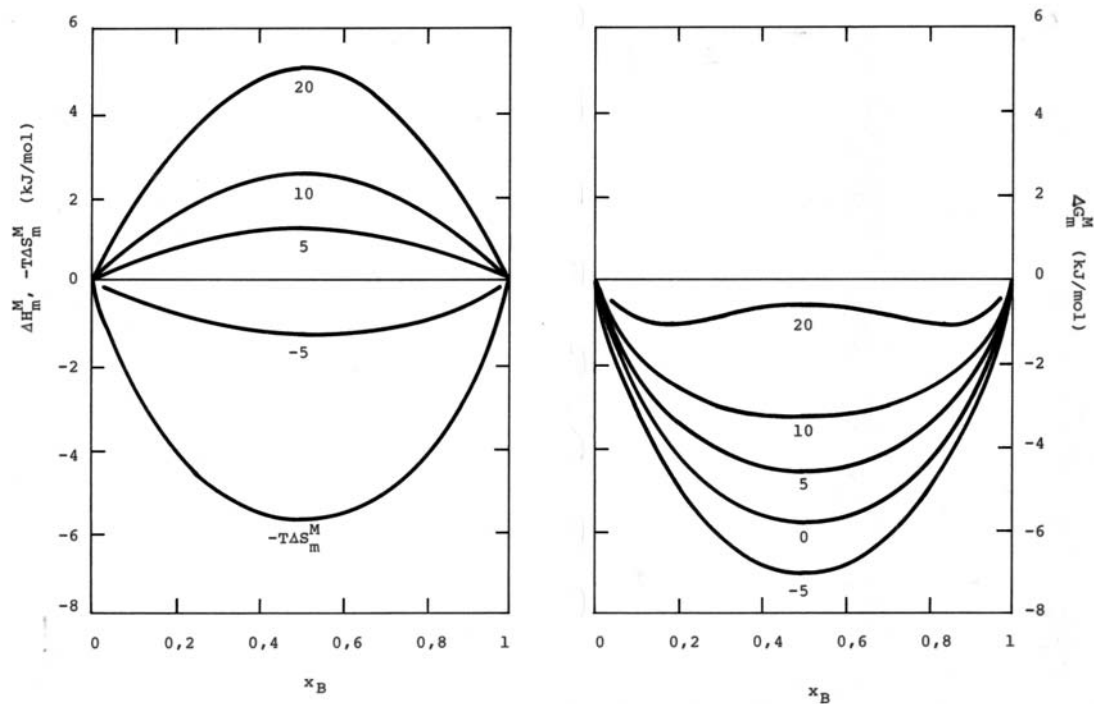
$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \gamma_A = \gamma_A^\infty = \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = \gamma_B^\infty = \exp\left(\frac{\Omega_{A-B}}{RT}\right) \quad (4.5-13)$$

Pro aktivity složek regulárního roztoku platí tyto vztahy

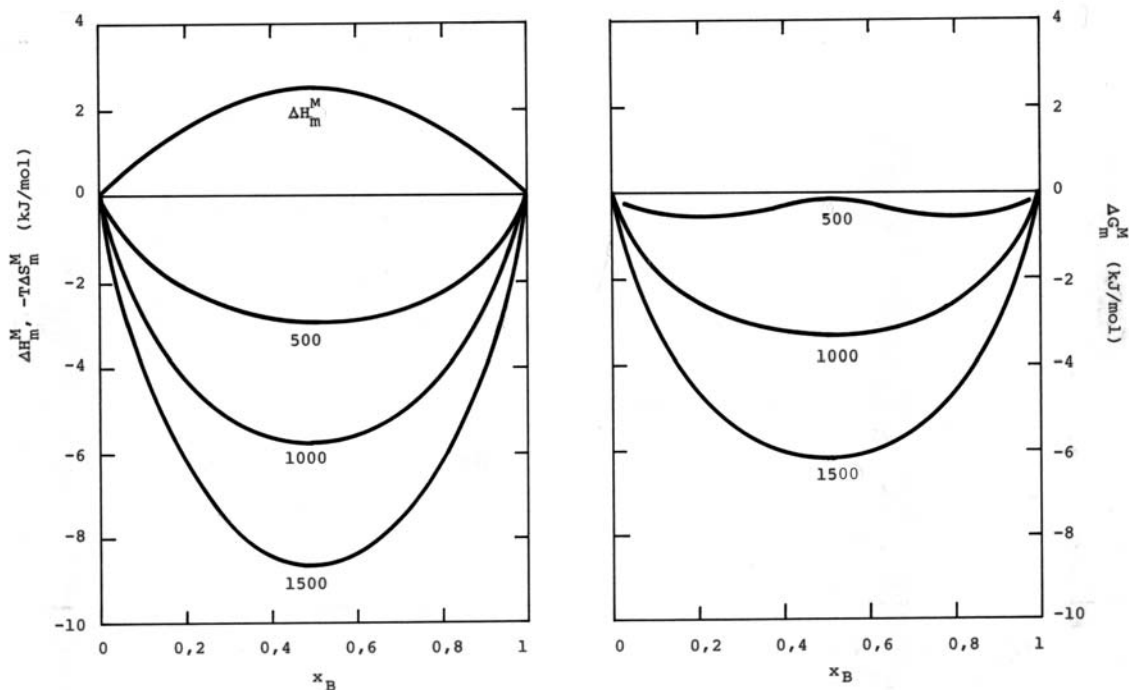
$$a_A = x_A \gamma_A = x_A \exp\left[\frac{\Omega_{A-B}}{RT} x_B^2\right] \quad (4.5-14)$$

$$a_B = x_B \gamma_B = x_B \exp\left[\frac{\Omega_{A-B}}{RT} x_A^2\right] \quad (4.5-15)$$

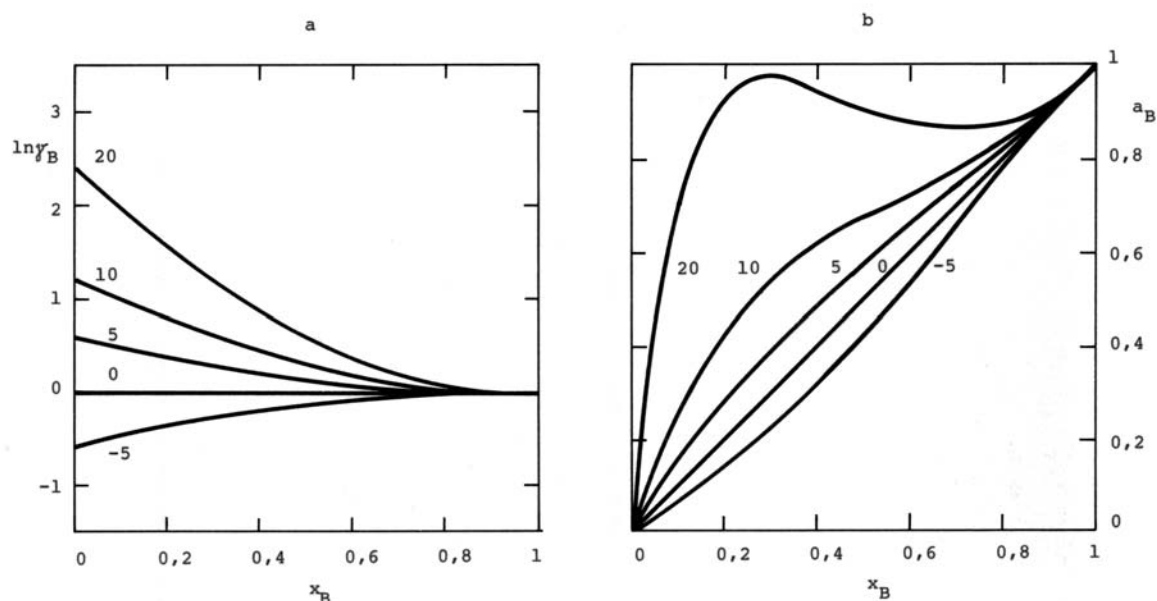
Závislosti některých termodynamických funkcí binárního regulárního roztoku pro různé hodnoty interakčního parametru Ω jsou uvedeny na obr. 4-12 až 4-14. S ohledem na vztahy (4.3-17), (4.5-3) a (4.5-5) jsou závislosti všech integrálních směšovací veličin symetrické podle osy v bodě $x_A = x_B = 0,5$. 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 směšovacíh 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 směšovacíh 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

**Obrázek 4-14**

Závislost aktivního 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 $\Omega = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) 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 směšovací 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

$$F(\Omega) = \sum_{i=1}^N [\Delta H_{\text{exp},i}^M - \Omega x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i}]^2$$

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

$$\frac{\partial F(\Omega)}{\partial \Omega} = -2 \sum_{i=1}^N [\Delta H_{\text{exp},i}^M - \Omega x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i}] x_{\text{Zn},i} x_{\text{Cd},i} = 0$$

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

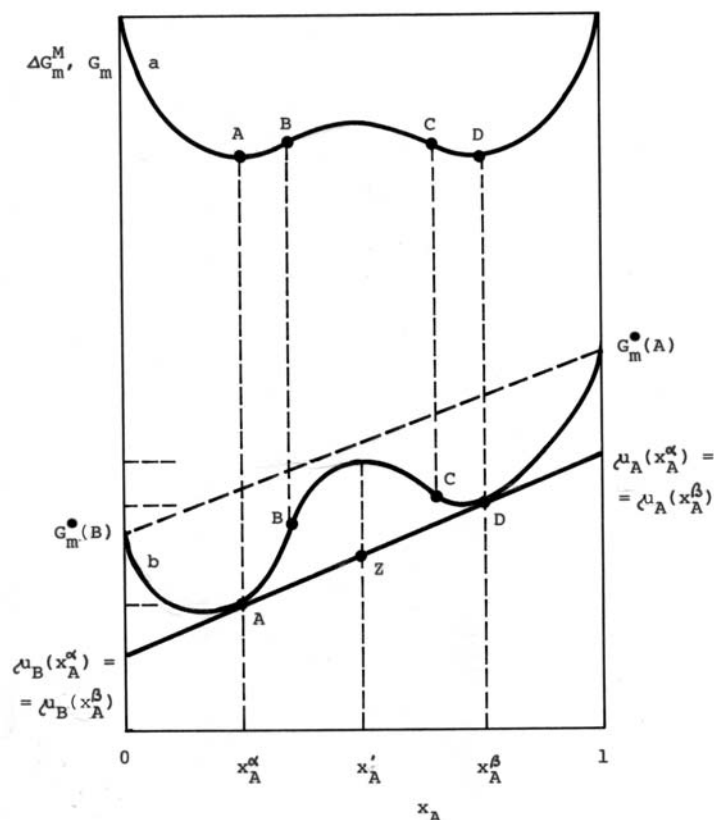
$$n_A = x'_A n_A = x_A^\alpha n^\alpha + x_A^\beta n^\beta \quad (4.5-17)$$

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

$$G_m = G_m(x_A^\alpha) + \frac{G_m(x_A^\beta) - G_m(x_A^\alpha)}{x_A^\beta - x_A^\alpha} (x_A' - x_A^\alpha) \quad (4.5-20)$$

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^α a x_A^β 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 příspěvku 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

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} = (1-x_A) \frac{\partial^2(\Delta G_m^M / RT)}{\partial x_A^2} \quad (4.5-30)$$

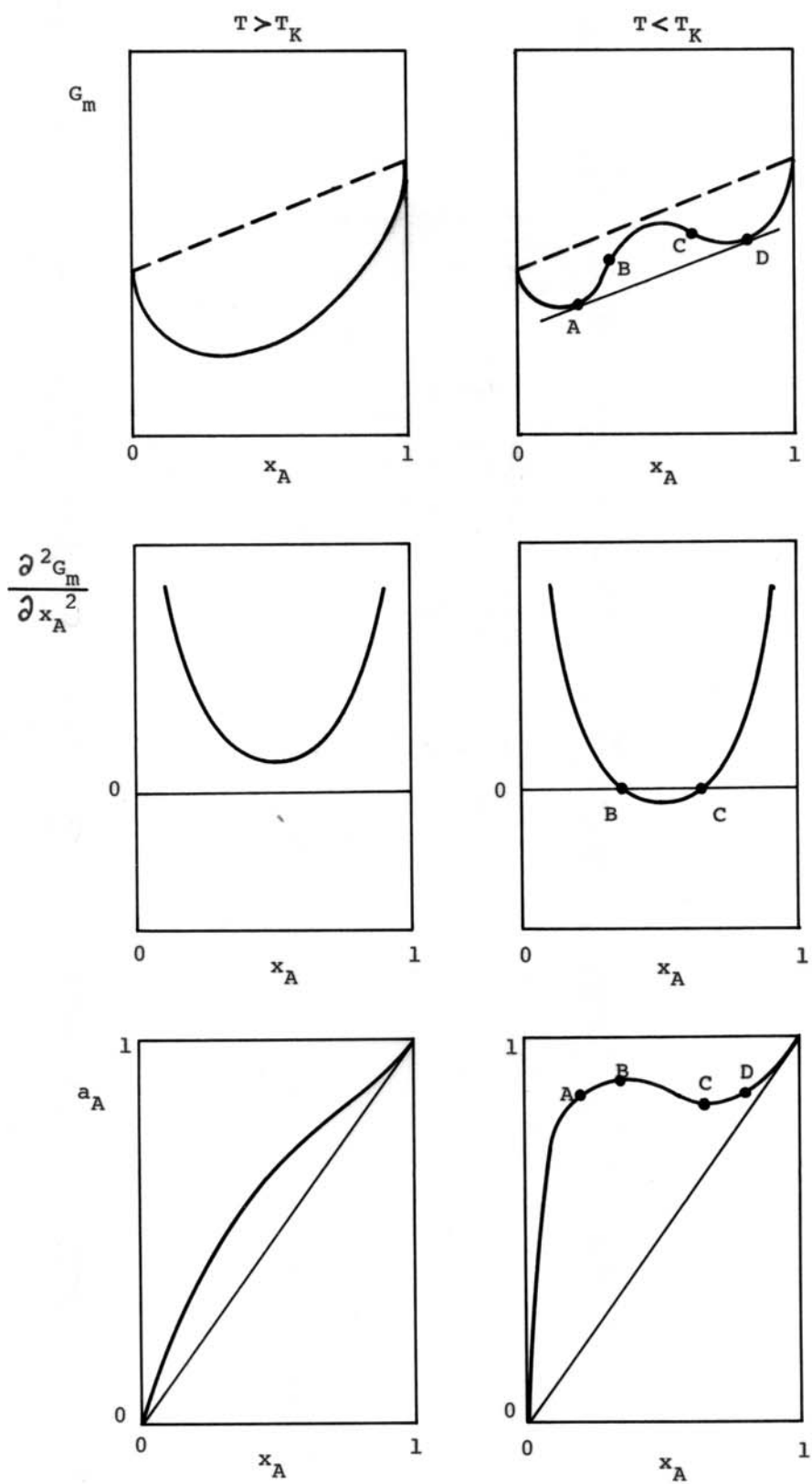
Dosazením výše uvedeného vztahu do nerovnice (4.5-24) získáme podmínku termodynamické stability dvousložkového roztoku ve tvaru

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} \geq 0 \quad x_A \in (0,1) \quad (4.5-31)$$

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.

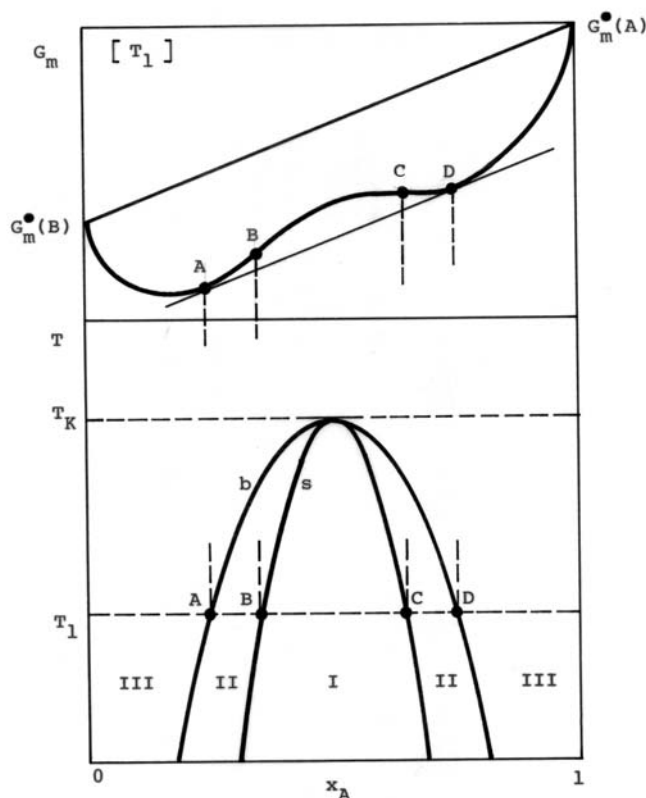
Vraťme se nyní ještě jednou ke vztahu (4.5-27). Platí-li v tomto vztahu rovnost, pak při dané hodnotě interakčního parametru Ω představuje tento vztah vaznou podmínku mezi teplotou a složením roztoku, při kterých může dojít k jeho rozpadu na dvě fáze různého složení. Tato závislost je schématicky naznačena 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. spinodálnému 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

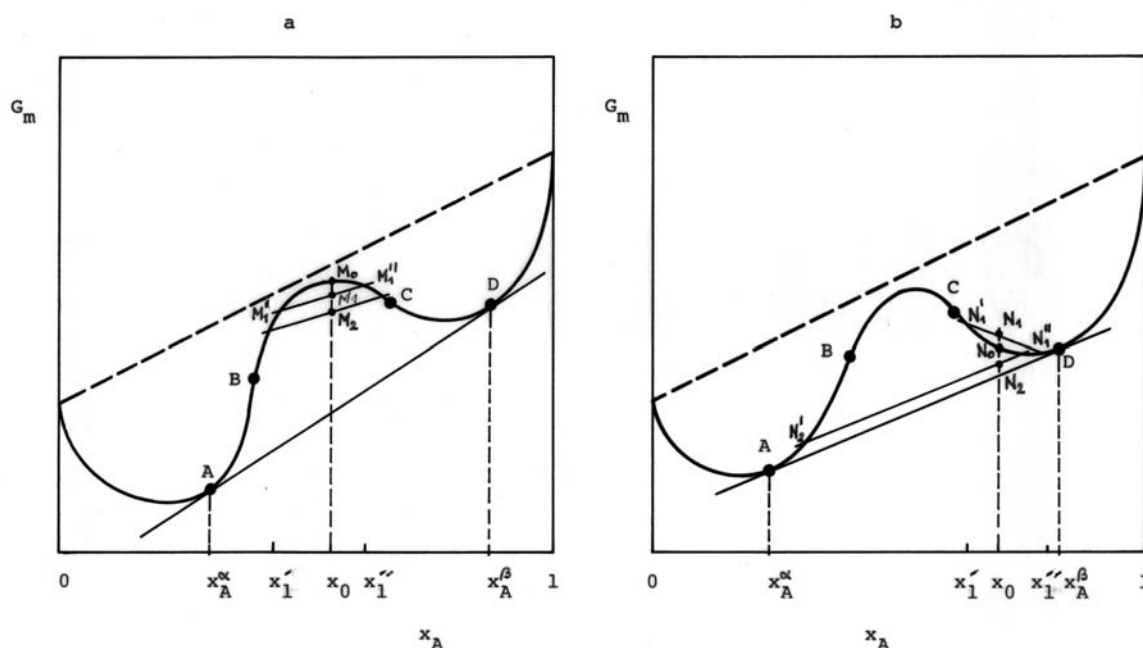
dochází rovněž k jeho rozpadu, avšak mechanismus tohoto rozpadu se liší od rozpadu spinodálního. Důvodem je odlišné chování roztoku při lokálních fluktuacích jeho složení.

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 vtahy 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 $N_A + N_B = N_A$. 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:

$$\begin{aligned} & \{\text{počet párů A-B}\} = \\ & = \{\text{celkový počet párů}\} \times \{\text{pravděpodobnost, že daný pár je párem A-B}\} \\ & \{\text{celkový počet párů}\} = z N_A/2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \{\text{pravděpodobnost, že daný pár je párem A-B}\} = \\ & = \{\text{pravděpodobnost, že zvolený uzlový bod je obsazen atomem A}\} \times \\ & \times \{\text{pravděpodobnost, že sousední uzlový bod je obsazen atomem B}\} + \\ & + \{\text{pravděpodobnost, že zvolený uzlový bod je obsazen atomem B}\} \times \\ & \times \{\text{pravděpodobnost, že sousední uzlový bod je obsazen atomem A}\} = \\ & = (N_A/N_A)(N_B/N_A) + (N_B/N_A)(N_A/N_A) = 2(N_A/N_A)(N_B/N_A) = 2x_Ax_B \end{aligned}$$

Počet párů AB je tedy dán vztahem

$$P_{AB} = zN_Ax_Ax_B \quad (4.5-42)$$

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.

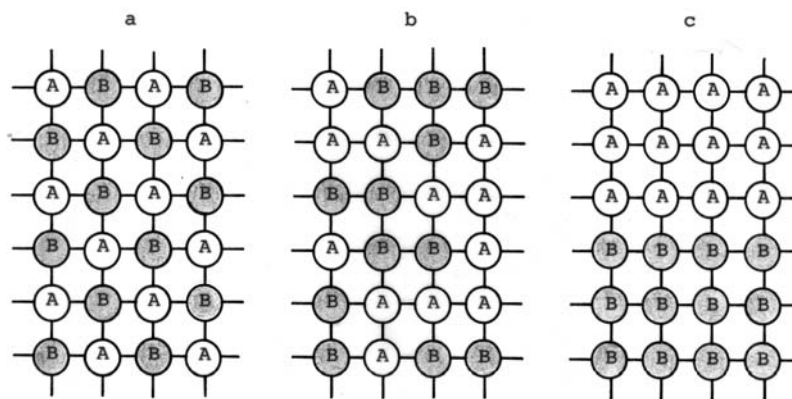
Rovnovážné uspořádání atomů A a B v mřížce je spojeno s minimální hodnotou Gibbsovy energie roztoku, které odpovídá také minimální hodnota ΔG_m^M . Směšovací Gibbsovu energii můžeme vyjádřit pomocí směšovací entalpie a entropie vztahem

$$\Delta G_m^M = \Delta H_m^M - T \Delta S_m^M \quad (4.5-46)$$

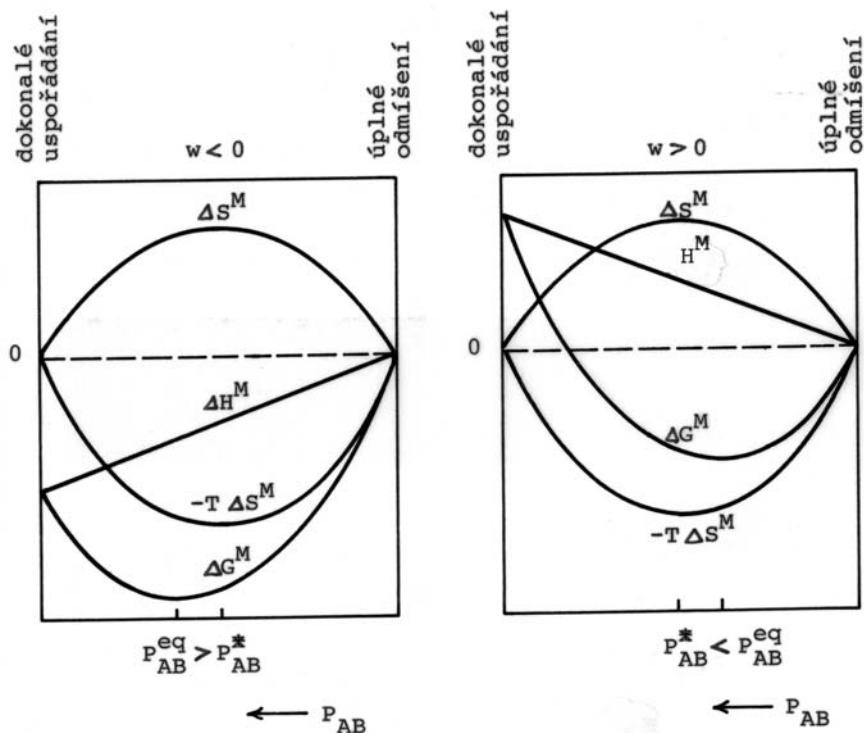
ze kterého plyne: čím nižší je hodnota ΔH_m^M a čím vyšší je hodnota ΔS_m^M , tím nižší je hodnota ΔG_m^M . Směšovací entropie je maximální v případě zcela nahodilého uspořádání

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 odměšení (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

$$\Delta S_m^E = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial T} \right)_p = \Omega^S x_A x_B \quad (4.6-3)$$

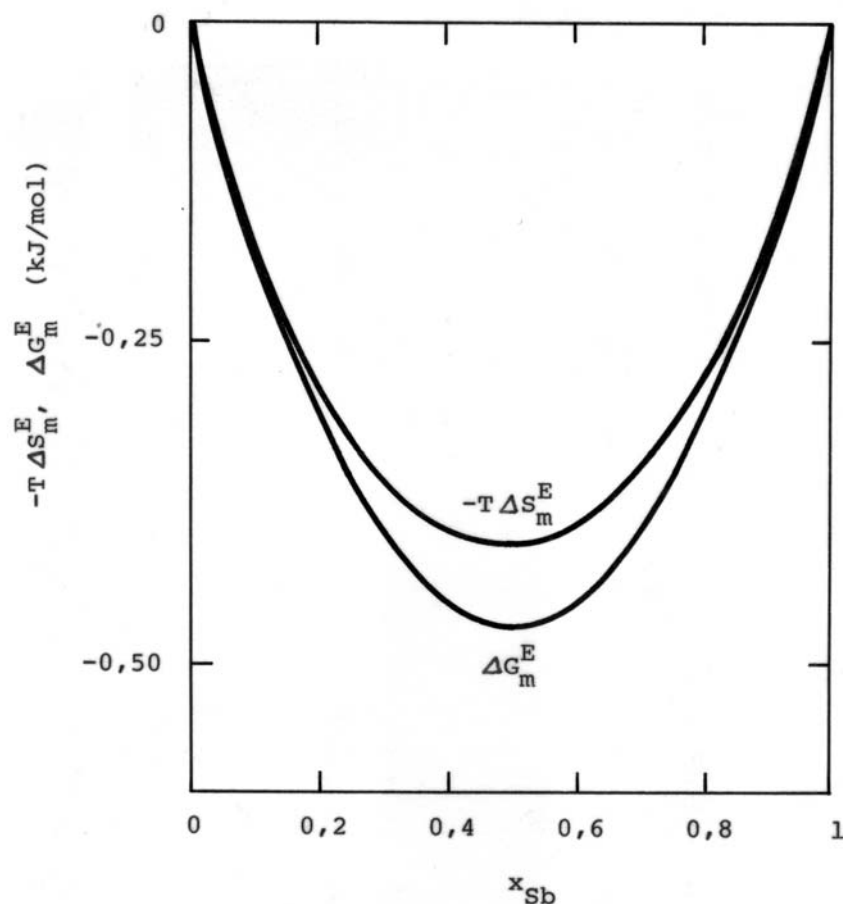
$$\Delta H_m^M = \Delta G_m^E + T \Delta S_m^E = \Omega^H x_A x_B \quad (4.6-4)$$

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

Integrální 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 polynomičnou 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 závislostí $\Delta G_m^E = f(x)$ 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 aktivní koeficienty složek roztoku řídícího se rovnicí (4.6-8) odvodíme užitím obecných relací (4.4-19) a (4.4-20)

$$RT \ln \gamma_A = x_B^2 [L^0 + L^1 (4x_A - 1)] \quad (4.6-15a)$$

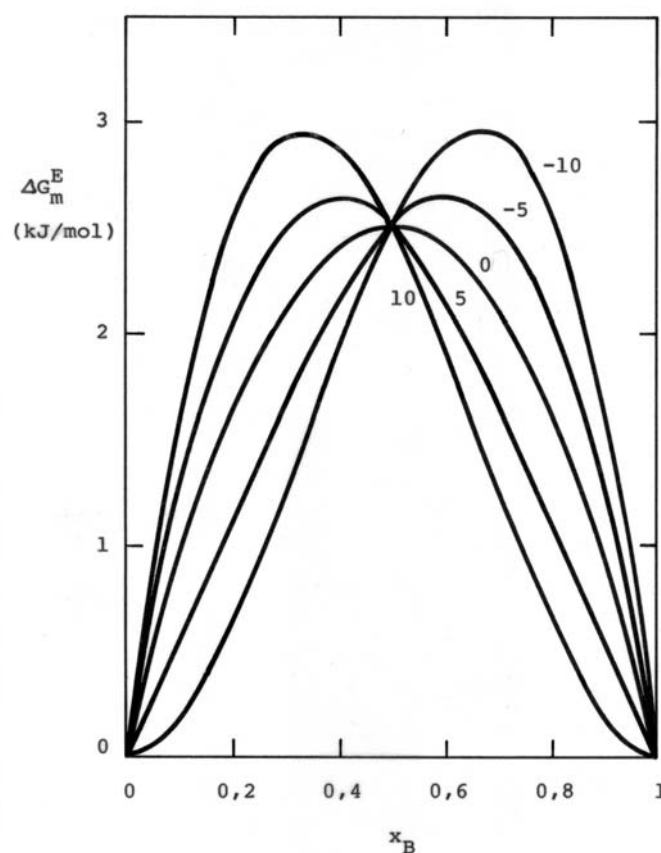
$$RT \ln \gamma_B = x_A^2 [L^0 + L^1 (1 - 4x_B)] \quad (4.6-15b)$$

Odtud vyplývají pro limitní aktivní 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 aktivní 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

$$\Delta G_{m,ijk}^E = \Delta G_{m,ij}^E(x_i, x_j) + \Delta G_{m,ik}^E(x_i, x_k) + \Delta G_{m,jk}^E(x_j, x_k) = \Omega_{ij}x_ix_j + \Omega_{ik}x_ix_k + \Omega_{jk}x_jx_k \quad (4.7-4)$$

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)

$$\Delta G_{m,ij}^{E,MG} = x_ix_j \left[A_{ij}^0 + A_{ij}^1 x_i \right] \quad (4.7-5)$$

nebo dvoukonstantovou Redlichovu-Kisterovu rovnici (horní index RK)

$$\Delta G_{m,ij}^{E,RK} = x_ix_j \left[L_{ij}^0 + L_{ij}^1 (x_i - x_j) \right] \quad (4.7-6)$$

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

$$\Delta G_{m,ijk}^{E,MG}(x_i, x_j, x_k) = \Delta G_{m,ijk}^{E,RK}(x_i, x_j, x_k) + x_i x_j x_k (L_{ij}^1 + L_{ik}^1 + L_{jk}^1) \quad \text{pro } x_i + x_j + x_k = 1 \quad (4.7-10)$$

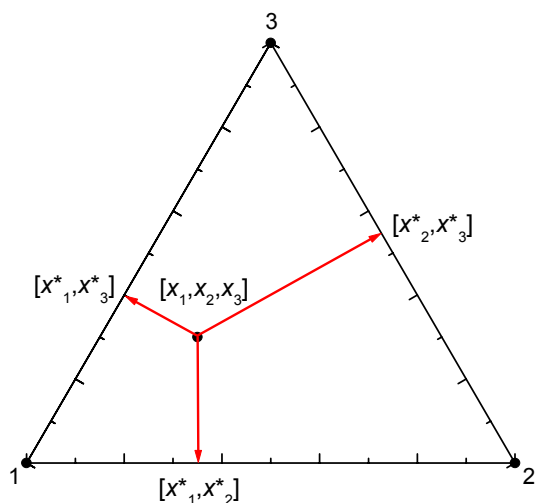
Rovnice (4.7-10) obsahuje paradoxní, i když z hlediska matematického snadno vysvětlitelný výsledek. Funkční předpisy $\Delta G^{E,MG}$ a $\Delta G^{E,RK}$ s přepočtenými konstantami podle rovnice (4.7-7) poskytují stejné hodnoty na hranicích ternární oblasti (tj. pro binární systémy), avšak různé hodnoty 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

$$Z^E = \sum_{\substack{i=1 \\ j=i+1}}^{N-1} \frac{x_i x_j}{x_i^* x_j^*} Z_{ij}^E(x_i^*, x_j^*) \quad (4.7-11)$$

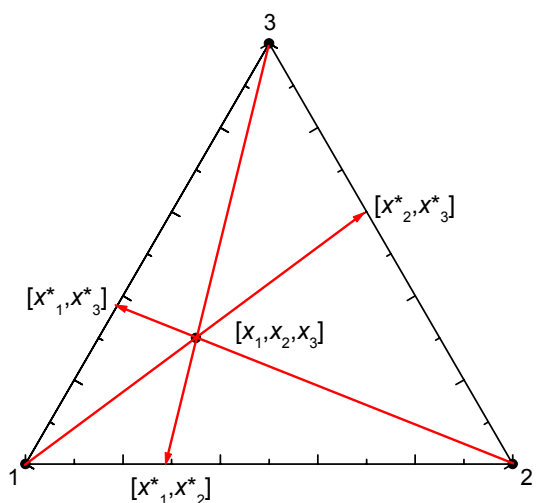
kde x_i a x_j jsou molární zlomky udávající aktuální složení N -složkového roztoku a x_i^* a x_j^* jsou vhodně vybrané molární zlomky udávající složení binárních podsystémů i - j ($x_i^* + x_j^* = 1$ pro libovolnou dvojici i - j), při kterých příspěvky Z_{ij}^E počítáme. Na rozdíl od původní metody (4.7-1), 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 podsystémech o jiném složení (x_i^*, x_j^*) a v sumaci je pak násobíme vahou $x_i x_j / x_i^* x_j^*$. 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 podsystémy 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

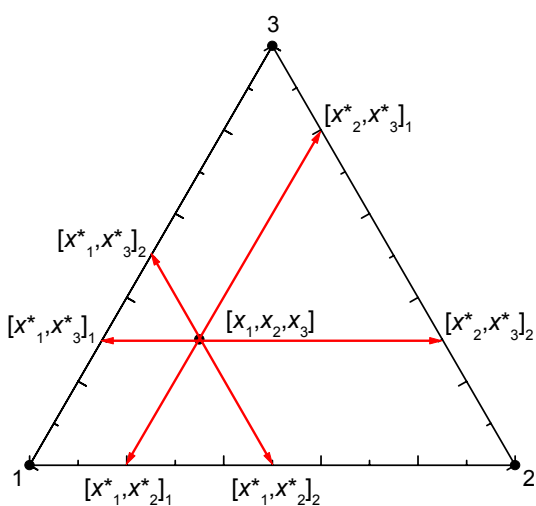
¹⁷ Viz např.: Chou K.-C., Chang Y.A.: *A study of ternary geometrical models*, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 93, 735-741 (1989).



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. Ujijeme-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

$$n = n_{A_1} + n_{B_1} + 2n_{AB} = n' + n_{AB} = (1 + y_{AB})n' \quad (4.8-3)$$

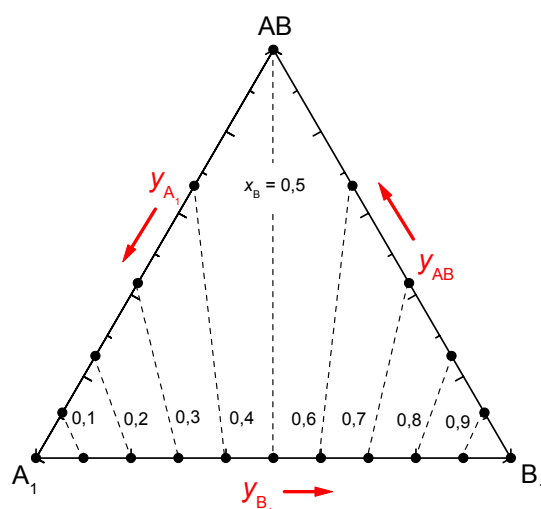
Molární zlomky mikrosložek y_{A1} a y_{B1} nyní můžeme vyjádřit pomocí molárních zlomků makrosložek x_A a x_B a molárního zlomku komplexu y_{AB}

$$y_{A_1} = \frac{n_{A1}}{n'} = \frac{n_A - n_{AB}}{n'} = x_A (1 + y_{AB}) - y_{AB} = x_A - x_B y_{AB} \quad (4.8-4)$$

$$y_{B_1} = \frac{n_{B1}}{n'} = \frac{n_B - n_{AB}}{n'} = x_B (1 + y_{AB}) - y_{AB} = x_B - x_A y_{AB} \quad (4.8-5)$$

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

$$\alpha^2 - \alpha + \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B = 0 \quad (4.8-19)$$

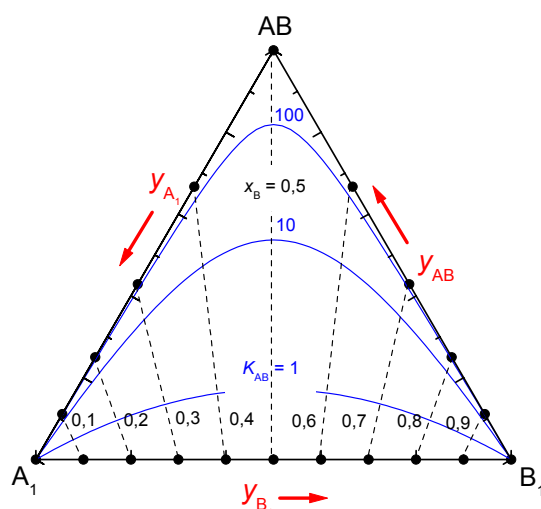
(5) Uvedená kvadratická rovnice má dva reálné kořeny z nichž pouze jeden splňuje bilanční podmínku $\alpha \leq 0,5$. Pro toto řešení platí

$$\alpha = 0,5 - \sqrt{0,25 - \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} x_A x_B} \quad (4.8-20)$$

(6) Zpětným dosazením získáme výraz pro molární zlomek mikro složky 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

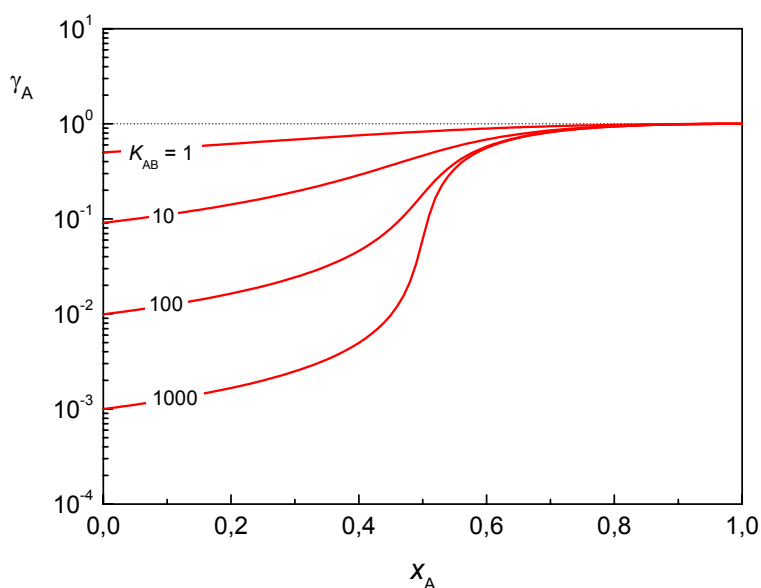
Rovnovážné složení konkrétní taveniny určíme jako průsečík rovnovážné křivky a čárkované úsečky představující podmínku látkové bilance pro danou hodnotu x_B . Tak např. pro $x_B = 0,5$ získáme hodnoty $y_{AB} = 0,17$ ($K_{AB} = 1$), $0,54$ ($K_{AB} = 10$), $0,82$ ($K_{AB} = 100$) a $0,94$ ($K_{AB} = 1000$). 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

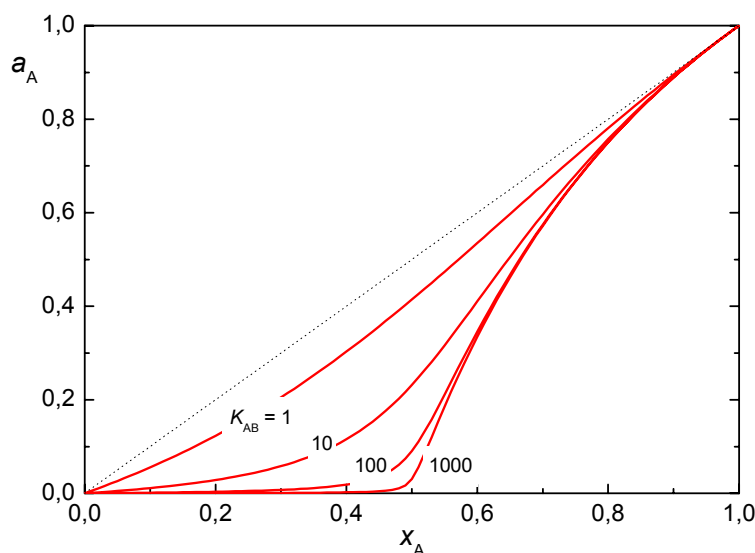
$$\gamma_A^\infty = \lim_{x_A \rightarrow 0} \left(\frac{y_{A_1}}{x_A} \right) = \left(1 - \frac{y_{AB}}{x_A} \right) = \left(1 - \frac{y_{A_1} K_{AB}}{x_A} \right) \quad (4.8-24)$$

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 $A_m B_n$ ($m, n \neq 1$) 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.

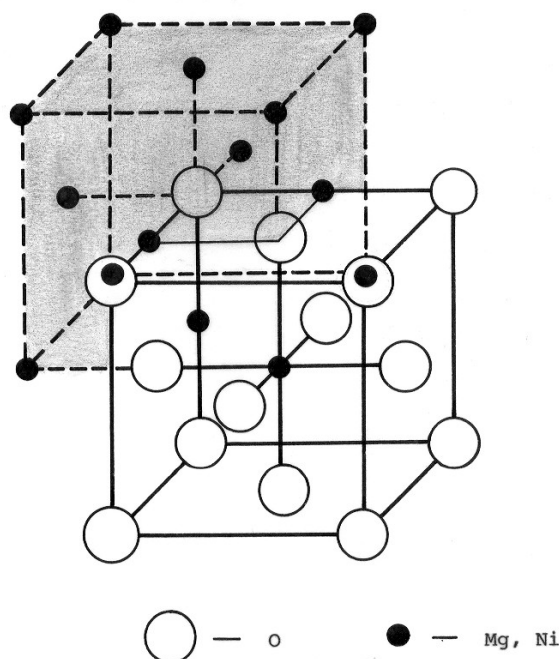


Obrázek 4-27

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 izostrukturálních 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 necht' 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:

$$\mu_{A_a C_c} = G_m^o(A_a C_c) + a RT \ln x_{AC} + a \Omega_{A-B}^C (1 - x_{AC})^2 \quad (4.9-7)$$

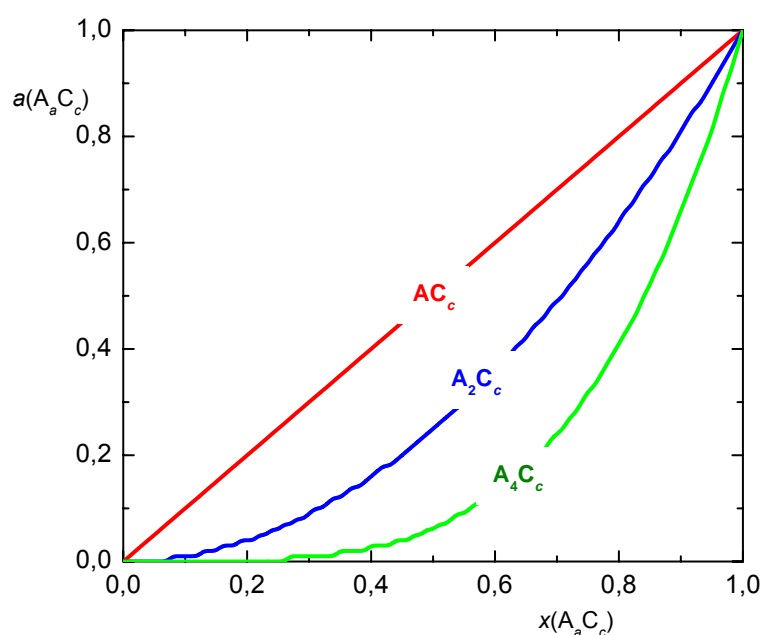
$$\mu_{B_a C_c} = G_m^o(B_a C_c) + a RT \ln x_{BC} + a \Omega_{A-B}^C (1 - x_{BC})^2 \quad (4.9-8)$$

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 izostrukturních 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 necht' 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 (1)
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 $\Delta_r G^0$ je označena standardní reakční Gibbsova energie výměnné reakce



a platí

$$\Delta_r G^0 = G_m^0(AC) + G_m^0(BD) - G_m^0(AD) - G_m^0(BC) \quad (4.9-26)$$

V rámci podmřížkového modelu je $\Delta_r G^0$ 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

$$\left| \frac{\Delta_r G^0}{RT} \right| \leq 4 \quad (4.9-26)$$

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 užít 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 rozpuštěné 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 rozpuštěnými 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 rozpuštěné látky, jejichž koncentrace jsou velmi nízké však není tato volba vhodná a v některých případech ani možná. Jedná se např. o plyny rozpuštěné v pevných látkách a taveninách nebo vodné roztoky anorganických solí, kde při dané teplotě rozpuštěná látka jako čistá nemůže existovat ve stejném skupenství jako příslušný roztok. Jako příklad uvažujme kyslík rozpuštěný při teplotě 1600 °C v roztaveném železe. Při volbě Raoultova standardního stavu bychom vyjadřovali vlastnosti rozpuštěného 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 rozpuštěných 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

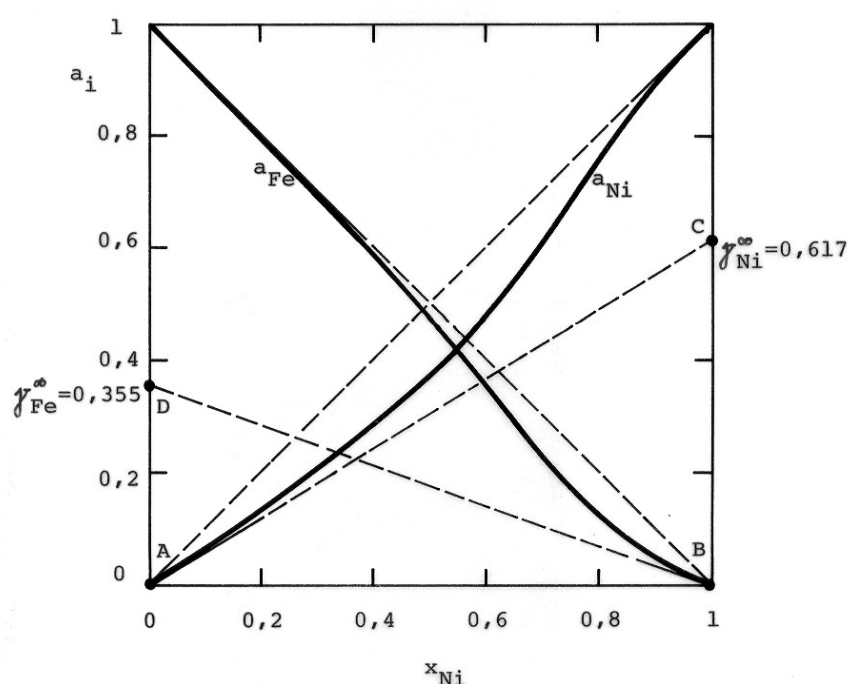
$$x_B \rightarrow 0: \quad a_B^{\text{R}} = \gamma_B^{\infty} x_B, \quad \gamma_B^{\infty} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{a_B^{\text{R}}}{x_B} \quad (4.10-1)$$

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 kapalně 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 plynnou 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.

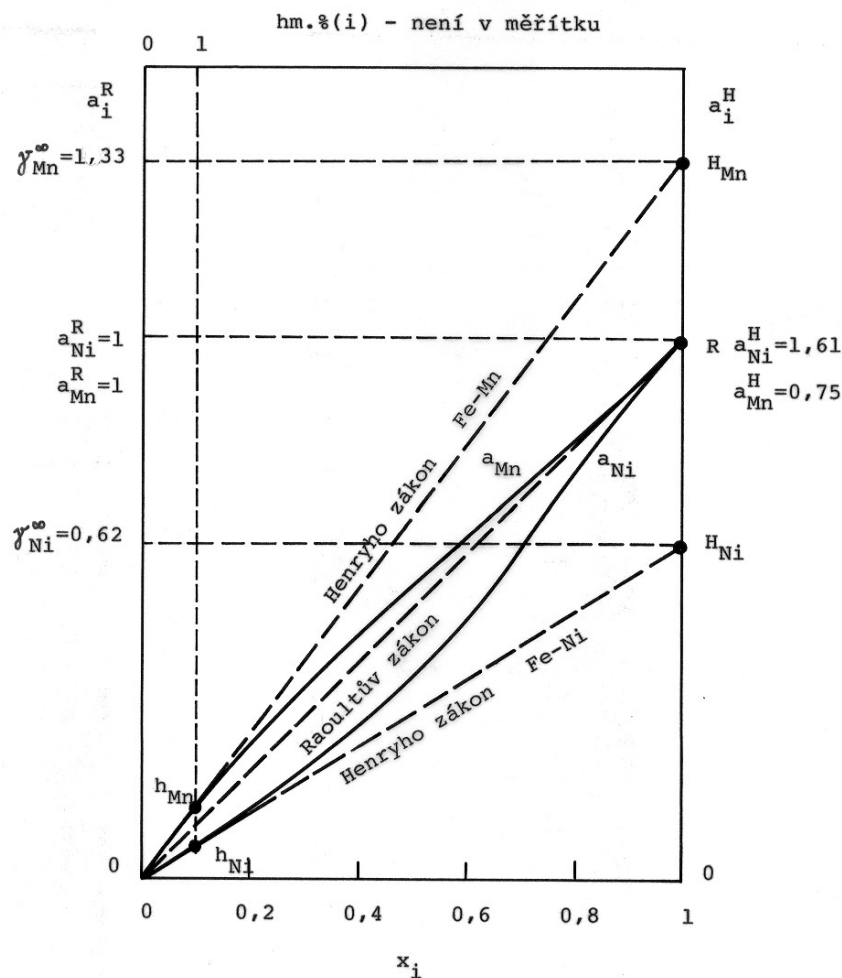
Obecnou formulaci Henryho zákona (4.10-1) uijeme dále k definování alternativního standardního stavu vhodného pro popis termodynamických vlastností zředěných roztoků.

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

$$\lim_{x_{Ni} \rightarrow 1} \frac{a_{Ni}^R}{x_{Ni}} = 1 \quad (4.10-14a)$$

$$\lim_{x_{Mn} \rightarrow 1} \frac{a_{Mn}^R}{x_{Mn}} = 1 \quad (4.10-14b)$$



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 přímkou 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

$$\lim_{x_{Ni} \rightarrow 0} \frac{a_{Ni}^{H(x)}}{x_{Ni}} = 1 \quad (4.10-15a)$$

$$\lim_{x_{Mn} \rightarrow 0} \frac{a_{Mn}^{H(x)}}{x_{Mn}} = 1 \quad (4.10-15b)$$

Odchytky 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 přepočtení 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 mezně 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 $a_i^{\text{H(w)}}$ je pak dán vztahem

$$\frac{a_i^{\text{R}}}{a_i^{\text{H(w)}}} = \frac{\gamma_i^{\text{R}} x_i}{\gamma_i^{\text{H(w)}} w_i} = \gamma_i^{\infty} \left(\frac{x_i}{w_i} \right)_{w_i \rightarrow 0} = \gamma_i^{\infty} \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-25)$$

Analogickým postupem získáme pro poměr aktivit $a_i^{\text{H(x)}}$ a $a_i^{\text{H(w)}}$ vztah

$$\frac{a_i^{\text{H(x)}}}{a_i^{\text{H(w)}}} = \frac{\gamma_i^{\text{H(x)}} x_i}{\gamma_i^{\text{H(w)}} w_i} = \left(\frac{x_i}{w_i} \right)_{w_i \rightarrow 0} = \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-26)$$

Platí

$$a_i^{\text{H(w)}} = \frac{a_i^{\text{R}}}{\gamma_i^{\infty}} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} = a_i^{\text{H(x)}} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \quad (4.10-27)$$

$$\gamma_i^{\text{H(w)}} = \frac{\gamma_i^{\text{R}}}{\gamma_i^{\infty}} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{w_i}{x_i} = \gamma_i^{\text{H(x)}} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{w_i}{x_i} \quad (4.10-28)$$

Spojením vztahů (4.10-25), (4.10-26) a obecné relace (4.2-8) získáme pro přepočtení standardních chemických potenciálů vztah

$$\mu_i^{\text{H(w)}} = \mu_i^{\text{R}} + RT \ln \gamma_i^{\infty} + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} = \mu_i^{\text{H(x)}} + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i} \quad (4.10-29)$$

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)	$\gamma_{i(l)}^\infty$	$\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(x))^1$ (J mol ⁻¹)	$\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(w))^2$ (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: $\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(x)) = RT \ln \gamma_i^\infty$

v ostatních případech $\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(x)) = \Delta G^\circ(i, (\varphi) \rightarrow (l)) + RT \ln \gamma_i^\infty$

²⁾ Je-li rozpuštěný prvek v kapalném stavu, platí: $\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(w)) = RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln (M_{\text{Fe}}/100 M_i)$

v ostatních případech $\Delta G^\circ(\text{R} \rightarrow \text{H}(w)) = \Delta G^\circ(i, (\varphi) \rightarrow (l)) + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln (M_{\text{Fe}}/100 M_i)$

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 $x_{\text{Si}} = 0,1$.

$G_m^\circ(\text{Si}, l, 1873 \text{ K}) = -85,61 \text{ kJ/mol}$, $a_{\text{Si}}^{\text{R}} = 4,34 \cdot 10^{-4}$, $\gamma_{\text{Si}}^\infty = 0,0013$, $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Si}} = 28,09 \text{ g/mol}$

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).

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{R}} = G_m^\circ(\text{Si}, l) = -85,61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{H}(x)} = \mu_{\text{Si}}^{\text{R}} + RT \ln \gamma_{\text{Si}}^\infty = -85,61 + 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 1873 \ln 0,0013 = -189,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{H}(w)} = \mu_{\text{Si}}^{\text{H}(x)} + RT \ln \frac{M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Si}}} = -189,09 + 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 1873 \ln \frac{55,85}{100 \cdot 22,09} = -250,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{x_2=0} = \varepsilon_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-31)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} \right)_{x_2=0} = \rho_2^2 \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-32)$$

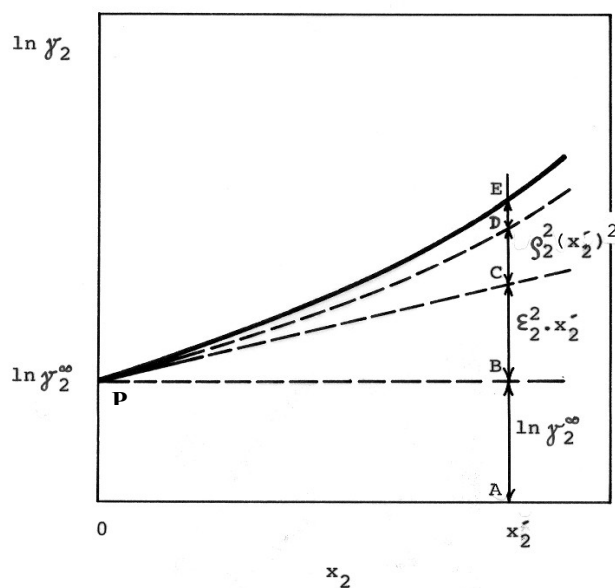
Zvolíme-li pro složku 2 Raoultův standardní stav (R), je pro $x_2 \rightarrow 0$ $\gamma_2^R = \gamma_2^\infty$. Při zanedbání interakčních koeficientů vyšších řádů a s použitím výše zavedeného označení můžeme tak rovnici (4.10-30) přepsat do obvyklého tvaru

$$\ln \gamma_2^R(x_2) = \ln \gamma_2^\infty + \varepsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-33)$$

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 aktivního 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 aktivního koeficientu γ_2 na složení binárního systému 1-2 v oblasti nízkých koncentrací složky 2 (schematicky)

Pro Henryho aktivitní koeficient $\gamma_2^{\text{H}(x)}$ získáme spojením rovnic (4.10-33) a (4.10-20) vztah

$$\ln \gamma_2^{\text{H}}(x_2) = \varepsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-35)$$

V části 4.10.1 bylo ukázáno, že v oblasti složení, kde složka 2 splňuje Henryho zákon ($\gamma_2^{\text{H}(x)} = 1$), chová se rozpouštědlo 1 ideálně ve smyslu Raoultova zákona ($\gamma_1^{\text{R}} = 1$). 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

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right) = -\varepsilon_2^2 x_2 - 2\rho_2^2 x_2^2 \quad (4.10-38)$$

kteřou 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

$$\log \gamma_2^{H(w)}(w_2) = \ln \gamma_2^{H(w)}(w_2 = 0) + \left(\frac{\partial \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2} \right)_{w_2=0} w_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_2^{H(w)}}{\partial w_2^2} \right)_{w_2=0} w_2^2 + \dots \quad (4.10-41)$$

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

$$\varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-46)$$

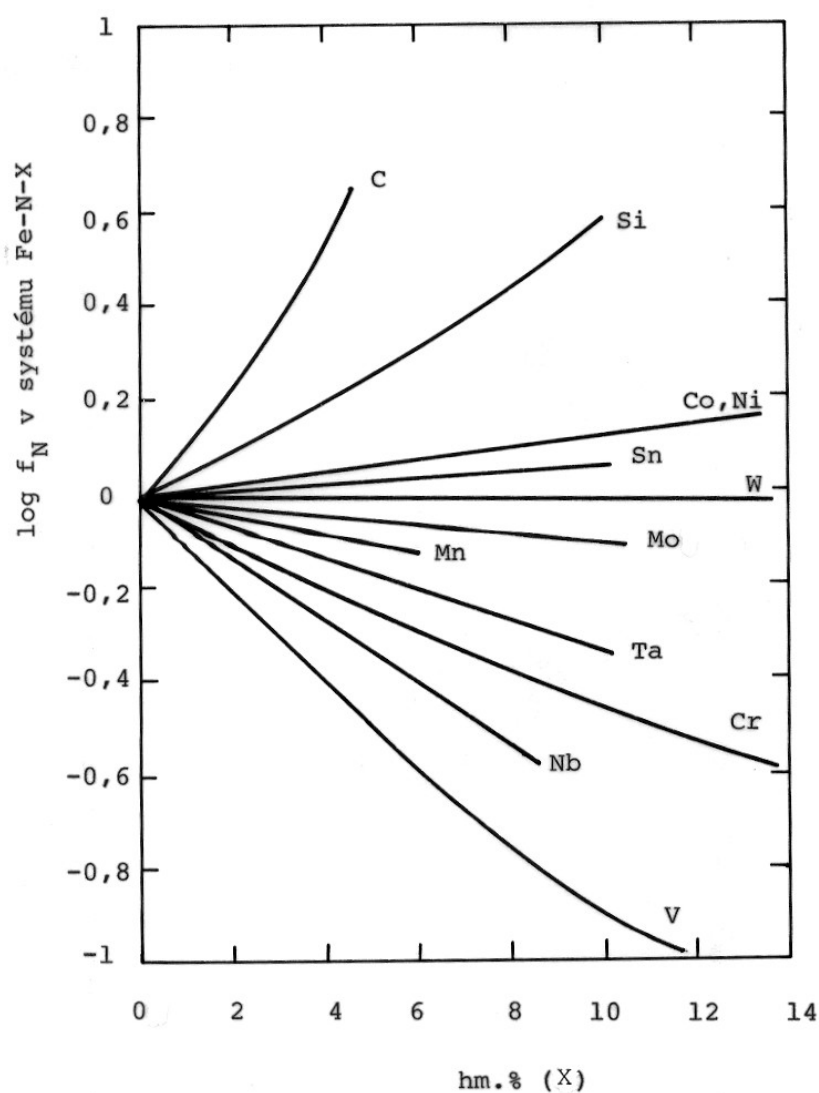
$$\rho_i^j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} \right)_{x_i=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-47)$$

$$\rho_i^{j,k} = \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{x_i=1} \quad \dots \text{ křížový interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-48)$$

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

$$\ln \gamma_i^{\text{H(x)}}(x_i) = \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^N \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \rho_i^{j,k} x_j x_k \quad (4.10-49)$$

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 (aktivní 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

$$e_i^j = \left(\frac{\partial \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j} \right)_{w_i=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 1. řádu} \quad (4.10-51)$$

$$r_i^j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j^2} \right)_{w_i=1} \quad \dots \text{interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-52)$$

$$r_i^{j,k} = \left(\frac{\partial^2 \log \gamma_i^{H(w)}}{\partial w_j \partial w_k} \right)_{w_i=1} \quad \dots \text{křížový interakční koeficient 2. řádu} \quad (4.10-53)$$

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 přepočtení 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:

Vypočtete 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_0) 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

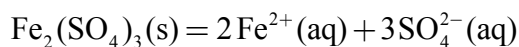
$$m_+ = x m_0 \quad (4.10-54a)$$

$$m_- = y m_0 \quad (4.10-54b)$$

Střední molalita iontů je definována vztahem

$$m_{\pm} = \left(m_+^x m_-^y \right)^{\frac{1}{x+y}} = m_0 \left(x^x y^y \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (4.10-55)$$

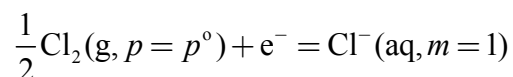
Jako příklad uvažujme rozpouštění 199,94 g síranu železitého v 1000 g vody. Molární hmotnost $Fe_2(SO_4)_3$ je 399,88 g/mol, a tak stechiometrická molalita $Fe_2(SO_4)_3$ ve vzniklém roztoku je $m_0 = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Při rozpouštění síranu železitého dochází k jeho disociaci podle rovnice



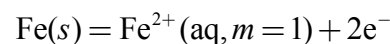
Molalita jednotlivých iontů tedy bude $m_+ = 2 m_0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ a $m_- = 3 m_0 = 1,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Střední molalita iontů Fe^{3+} a SO_4^{2-} bude podle vztahu (4.10-55) $m_{\pm} = 0,5 (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 1,275 \text{ mol kg}^{-1}$.

Při popisu termodynamických vlastností zředěných roztoků elektrolytů obvykle volíme jako standardní stav hypotetický roztok buď rozpuštěného nedisociovaného elektrolytu nebo individuálních iontů, které vzniknou disociací rozpuštěného 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. Odchytky 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 γ_{\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 odchytky 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 γ_{\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 γ_{\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).

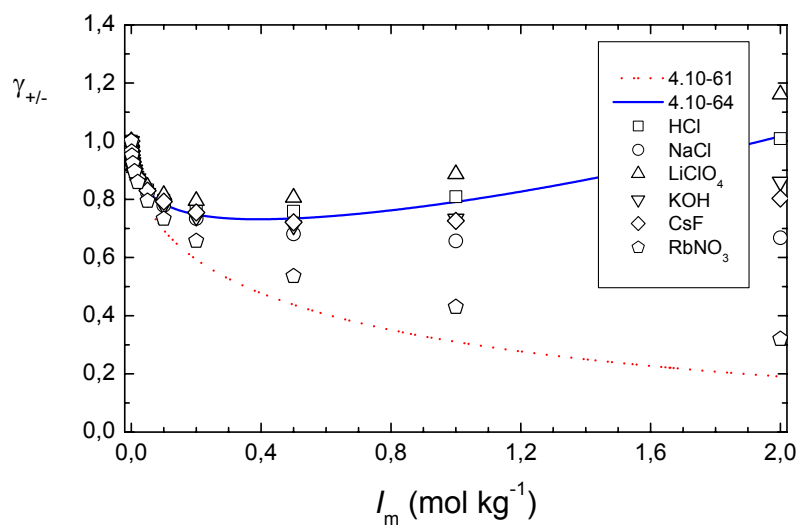
zákona. S ohledem na to, že hodnota $x(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1$ (v roztoku uni-univalentního elektrolytu o molalitě $m_o = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ je $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,982$), je při praktických výpočtech možné chemický potenciál vody v roztoku nahradit přímo hodnotou standardní molární 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 (mol kg ⁻¹)						
	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	9.10 ⁻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 γ_{\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.)

