

## 5. Fázové a chemické rovnováhy ve vícesložkových systémech

Při analýze rovnovážného stavu systému, ve kterém mohou probíhat fázové či chemické přeměny musíme v obecném případě pro dané počáteční podmínky (obvykle teplota, tlak a počáteční složení systému) určit:

1. které fáze systém v rovnováze tvoří (fázové složení systému),
2. látková množství koexistujících fází a
3. rovnovážné složení vícesložkových fází.

V některých konkrétních případech je řešení prvního nebo druhého úkolu dáno *a priori*. Např. při reakcích v homogenních systémech určujeme pouze rovnovážné složení dané fáze, při reakcích mezi jednosložkovými pevnými fázemi určujeme naopak pouze ty fáze, které budou v rovnováze přítomny.

Postupy užívané pro výpočet rovnovážného složení lze rozdělit na tzv. stechiometrické a tzv. nestechiometrické. Stechiometrické postupy využívají při výpočtu rovnovážné podmínky ve tvaru (1.5-14) či (1.5-28) a v případě chemicky reagujících systémů podmínky látkové bilance v tzv. stechiometrickém vyjádření (1.5-16) resp. (1.5-25), ve kterých vystupuje reakční rozsah  $\zeta$  jednotlivých chemických reakcí popisujících chemickou přeměnu studovaného systému. Naproti tomu obecnější nestechiometrické postupy vycházejí při výpočtu rovnovážného složení z kriteria termodynamické rovnováhy ve tvaru (1.5-4) a spočívají v hledání minima celkové Gibbsovy energie systému na množině bodů splňujících podmínky látkové bilance. Ta je zde vyjádřena obecněji jako bilance (zákon zachování) jednotlivých chemických prvků, které daný systém tvoří.

V principu je výpočet rovnovážného složení poměrně jednoduchý. Matematické zpracování však může být značně komplikované, a to zejména v případech vícesložkových neideálních systémů. Proto jsou v dalších částech obecné postupy aplikovány na poměrně „jednoduché“ systémy, kde jsou pro výpočet rovnovážného složení obvykle užívány postupy stechiometrické. Pro lepší pochopení obou výše zmíněných přístupů je na některých místech výklad doplněn i o postup nestechiometrický. Úvod do problematiky výpočtů chemických rovnováh v mnohasložkových a vícefázových systémech nalezne čtenář v kapitole 5.4 a podrobněji se s touto problematikou může seznámit např. v monografii Holuba a Voňky<sup>29</sup>.

### 5.1. Homogenní plynné systémy

V této části se budeme zabývat problematikou výpočtu rovnovážného složení homogenních plynných systémů, kde počet složek je omezen tak, že jejich chemickou přeměnu lze popsat jedinou chemickou reakcí. Při výpočtech budeme vždy předpokládat ideální chování plynné fáze. Věnujme se nejprve velmi jednoduchému systému a ukažme si, které vlivy a jak působí na polohu chemické rovnováhy v tomto systému. Jako příklad uvažujme rovnováhu mezi dvou a čtyřatomovými molekulami fosforu při stálé teplotě  $T$  a tlaku  $p$



Celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného  $n_4$  moly  $P_4(g)$  a  $n_2$  moly  $P_2(g)$  vyjádříme

<sup>29</sup> Holub R. Voňka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, Academia, Praha 1984.

vztahem

$$G = n_4 \mu(P_4, T, p) + n_2 \mu(P_2, T, p) \quad (5.1-1)$$

Pro chemické potenciály  $P_4(g)$  a  $P_2(g)$  platí za předpokladu ideálního chování plynné fáze vztah (4.3-31). Po dosazení do rovnice (5.1-1) získáme vztah

$$G = n_4 \left[ G_m^\circ(P_4, T) + RT \ln p_{\text{rel}} + RT \ln x_4 \right] + n_2 \left[ G_m^\circ(P_2, T) + RT \ln p_{\text{rel}} + RT \ln x_2 \right] \quad (5.1-2)$$

Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval 1 mol  $P_4(g)$ ;  $P_2(g)$  vznikl jeho disociací podle výše uvedené rovnice (R1). V průběhu reakce se látková množství  $P_4(g)$  a  $P_2(g)$  mění a jejich závislost na rozsahu reakce  $\xi$  udávají podmínky látkové bilance (1.5-16) ve tvaru

$$n_4 = n_4^\circ + \nu_4 \xi = 1 - \xi \quad (5.1-3a)$$

$$n_2 = n_2^\circ + \nu_2 \xi = 2\xi \quad (5.1-3b)$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice (5.1-2) a přeskupením jednotlivých členů získáme vztah

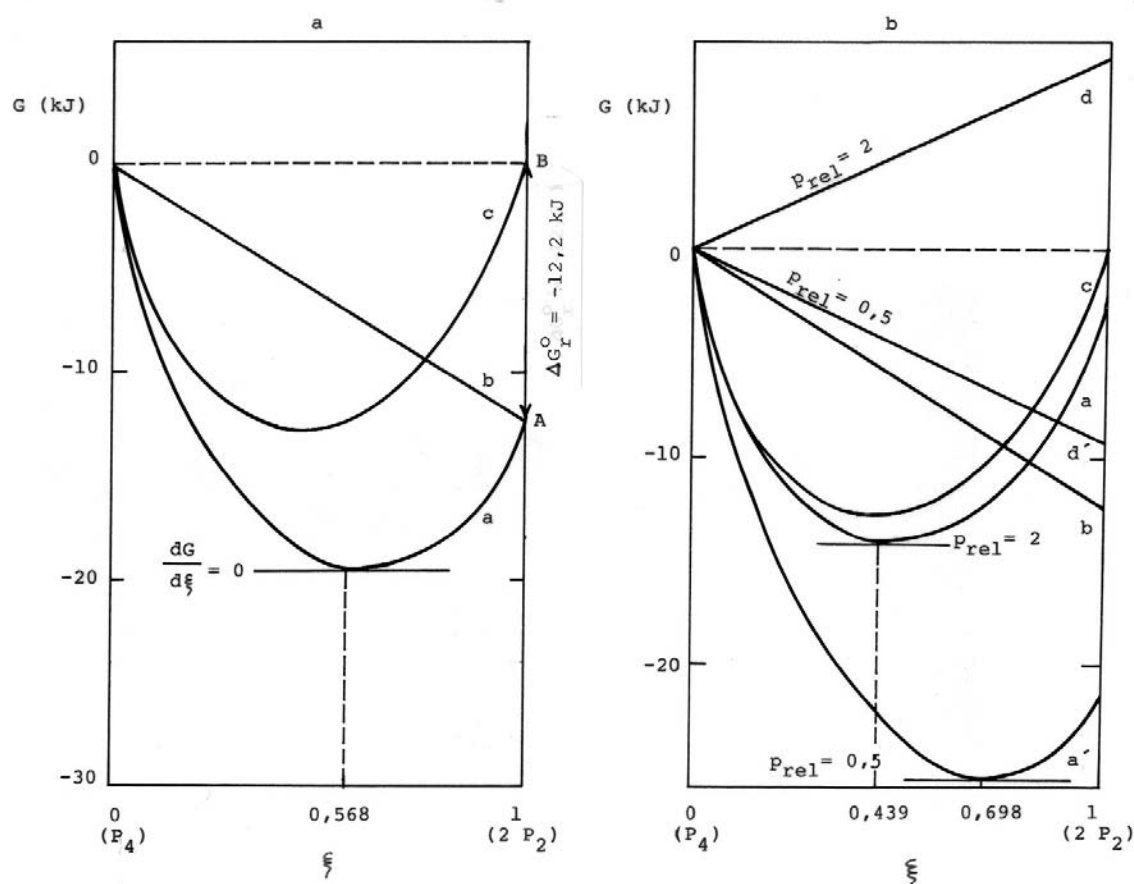
$$\begin{aligned} G^* &= G - G_m^\circ(P_4) - RT \ln p_{\text{rel}} = \\ &= \xi \left[ 2G_m^\circ(P_2) - G_m^\circ(P_4) \right] + \xi RT \ln p_{\text{rel}} + (1 - \xi) RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} + 2\xi RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi} = \\ &= \xi \Delta_r G^\circ + \xi RT \ln p_{\text{rel}} + (1 - \xi) RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} + 2\xi RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi} \end{aligned} \quad (5.1-4)$$

Levá strana této rovnice ( $G^*$ ) představuje celkovou Gibbsovu energii systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie 1 molu čistého  $P_4(g)$  při tlaku systému  $p$ . Její závislost na rozsahu reakce (R1) je pro teplotu 1600 K a tlak 100 kPa ( $p_{\text{rel}} = 1$ ) uvedena na obr. 5-1a (křivka a). První člen na pravé straně rovnice (5.1-4) (v hranatých závorkách) představuje změnu Gibbsovy energie systému způsobenou průběhem reakce (R1) při standardním tlaku  $p^\circ = 100$  kPa (obr. 5-1a, přímka b). Tato přímka vytíná pro hodnotu  $\xi = 1$  na ose  $G$  úsek AB, který odpovídá hodnotě standardní reakční Gibbsovy energie  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R1), tj. -12,2 kJ. Druhý člen vyjadřuje vliv tlaku na hodnotu reakční Gibbsovy energie, který je popsán vztahem (2.2-80). V případě, že reakce probíhá při tlaku 100 kPa ( $p_{\text{rel}} = 1$ ) je tento příspěvek nulový. Konečně třetí a čtvrtý člen představují ideální směšovací Gibbsovu energii směsi  $(1 - \xi)$  molu  $P_4(g)$  a  $2\xi$  molu  $P_2(g)$  (obr. 5-1a, křivka c).

Rovnovážný stav tohoto systému při stálé teplotě a tlaku odpovídá takové hodnotě  $\xi$ , pro kterou nabývá celková Gibbsova energie systému  $G$ , a tedy i levá strana rovnice (5.1-4), minimální hodnoty. Pro  $T = 1600$  K a  $p = 100$  kPa můžeme z grafu určit rovnovážnou hodnotu reakčního rozsahu cca 0,57 (přesná hodnota  $\xi = 0,568$  byla vypočtena numericky), které odpovídá rovnovážné složení systému vypočtené z rovnic (5.1-3)  $n_4 = 0,432$  mol a  $n_2 = 1,136$  mol. Na obr. 5-1b je uvedena závislost  $G^*$  vs.  $\xi$  pro hodnoty tlaku  $p_{\text{rel}} = 0,5$  a 2. Příspěvek členu  $\xi RT \ln p_{\text{rel}}$  představují přímky d, d'. Z obrázku je zřejmé, že zvýšení tlaku vede v tomto případě ke snížení rovnovážného reakčního rozsahu reakce (R1), snížení tlaku naopak ke zvýšení rovnovážné hodnoty  $\xi$ .

Při praktických výpočtech rovnovážného složení homogenního plynného systému obvykle vycházíme přímo z rovnovážných podmínek (1.5-22) resp. (1.5-23). Ty byly v části 1.5. obecně odvozeny postupem, který byl pro konkrétní případ reakce (R1) podrobně uveden výše.

Výpočet rovnovážného složení si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.



**Obrázek 5-1**

Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  (viz rovnice (5.1-4)) systému tvořeného  $P_2(g)$  a  $P_4(g)$  na rozsahu reakce  $P_4(g) = 2P_2(g)$  při relativním tlaku  $p_{rel} = 1$  (a) a  $p_{rel} = 0,5$  a 2 (b)

**Příklad 5-1:**

Vypočtete rovnovážné složení systému tvořeného plynnými látkami  $SO_2$ ,  $SO_3$  a  $O_2$  při teplotě 1000 K a tlaku 100 kPa a 1000 kPa ( $p_{rel} = 1$  a 10). Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

**Řešení:**

Mezi uvedenými třemi látkami probíhá právě jedna chemická reakce, kterou můžeme zapsat např. ve tvaru



Z termodynamických dat pro reagující látky lze odvodit vztah pro teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie  $\Delta_r G^\circ(R2)$  ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(R2) = -189200 + 178,74T \quad (J)$$

Dosazením pro teplotu 1000 K získáme hodnotu  $\Delta_r G^\circ(R2, 1000 \text{ K}) = -10,46 \text{ kJ}$  a podle vztahu (1.5-23) hodnotu rovnovážné konstanty  $K = 3,519$ . Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rovnovážnými aktivitami reagujících látek je dán rovnicí (1.5-22). Za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí  $a_i = p_{i,rel}$ , a tak pro rovnovážnou konstantu reakce (R2) získáme vztah

$$K_{R2} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

Ve výše uvedené rovnovážné podmínce byly pro zpřehlednění zápisu vynechány u parciálních tlaků dolní indexy „rel“. Opět však připomínáme, že parciální tlaky vystupující v rovnovážných podmínkách jsou vždy relativní, vztažené k hodnotě standardního tlaku  $p^\circ$  (obvykle 100 kPa), a tedy hodnoty těchto tlaků jsou bezrozměrné. Pro složku ideální směsi ideálních plynů platí

$$p_{i,\text{rel}} = x_i p_{\text{rel}} = \frac{n_i}{n} p_{\text{rel}}$$

kde  $n$  je celkové látkové množství plynné fáze a  $p_{\text{rel}}$  je relativní celkový tlak systému. Dosazením za parciální tlaky jednotlivých složek v rovnovážné podmínce získáme pro rovnovážnou konstantu reakce (R2) vztah

$$K_{R2} = \frac{n}{p_{\text{rel}}} \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}}$$

Nyní vyjádříme látková množství jednotlivých látek pomocí reakčního rozsahu  $\xi$ . Předpokládejme, že na počátku byl systém tvořen dvěma moly  $\text{SO}_2$  a jedním molem  $\text{O}_2$ . Podle (1.5-16) platí

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2}^0 - 2\xi = 2 - 2\xi$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 - \xi = 1 - \xi$$

$$n_{\text{SO}_3} = n_{\text{SO}_3}^0 + 2\xi = 2\xi$$

$$n = n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3} = 3 - \xi$$

Dosazením podmínek látkové bilance do rovnovážné podmínky získáme vztah

$$p_{\text{rel}} K_{R2} = \frac{(3-\xi)(2\xi)^2}{(2-2\xi)^2(1-\xi)} = \frac{(3-\xi)(\xi)^2}{(1-\xi)^3}$$

jehož úpravou získáme kubickou rovnici v proměnné  $\xi$  ve tvaru

$$p_{\text{rel}} K_{R2} (1-\xi)^3 + \xi^3 - 3\xi^2 = 0$$

kteřou můžeme řešit numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek) nebo analyticky (pomocí Cardanových vztahů). Z podmínek látkové bilance vyplývá, že fyzikálně reálné řešení této rovnice spadá do intervalu (0,1). Pro teplotu 1600 K a relativní tlak  $p_{\text{rel}} = 1$  tak získáme hodnotu  $\xi = 0,463$ . Zpětným dosazením do rovnic látkové bilance vypočteme rovnovážné složení studovaného systému:

	$n_i$ (mol)	$x_i$	$p_{i,\text{rel}}$
$\text{SO}_2$	1,074	0,423	0,423
$\text{O}_2$	0,538	0,212	0,212
$\text{SO}_3$	0,926	0,365	0,365
$\Sigma$	2,538	1,0	1,0

Bude-li relativní celkový tlak systému  $p_{\text{rel}} = 10$ , výpočtem získáme hodnotu  $\xi = 0,686$  a následující rovnovážné složení systému

	$n_i$ (mol)	$x_i$	$p_{i,rel}$
SO <sub>2</sub>	0,628	0,271	2,71
O <sub>2</sub>	0,314	0,136	1,36
SO <sub>3</sub>	1,372	0,593	5,93
$\Sigma$	2,314	1,0	10,0

Zvýšení tlaku významně posune rovnováhu ve prospěch produktu, což je očekávatelné s ohledem na stechiometrii reakce (R2). Ačkoliv jsou nyní parciální tlaky jednotlivých složek plynné fáze jiné než při relativním tlaku 1, poměr parciálních tlaků umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty daný rovnovážnou podmínkou zůstává zachován

$$K_{R2} = \frac{0,365^2}{0,423^2 \cdot 0,212} = \frac{5,93^2}{2,71^2 \cdot 1,36} = 3,52$$

Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rovnovážným látkovým množstvím reagujících látek použitý v příkladu 5-1 lze zobecnit. Pro rovnovážnou konstantu reakce, která probíhá mezi  $N$ -složkami ideální plynné fáze a je doprovázena změnou počtu molů reagujících látek  $\Delta n_g$ ,  $\Delta n_g = \Sigma \nu_i$ , platí

$$K = \prod_{i=1}^N p_{i,rel}^{\nu_i} = p_{rel}^{\Delta n_g} \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} = \left( \frac{p_{rel}}{\Sigma n_i} \right)^{\Delta n_g} \prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \quad (5.1-5)$$

Zabývejme se nyní závislostí rovnovážné konstanty a rovnovážného složení na teplotě. Podle vztahu (1.5-33) platí

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (5.1-6)$$

Rovnovážná konstanta je rostoucí funkcí teploty, je-li příslušná reakce endotermní ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) a naopak klesající funkcí teploty, jedná-li se o reakci exotermní ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ). Znamená to tedy, že zvýšením teploty se u endotermních reakcí posune rovnovážné složení ve prospěch produktů, u exotermních reakcí naopak ve prospěch výchozích látek. Tato skutečnost se může významně projevat u reakcí, které neprobíhají izotermně a doprovodný tepelný efekt tak ochlazuje (endotermní reakce) nebo naopak ohřívá (exotermní reakce) reagující směs. Limitním případem je dokonale tepelně izolovaný (adiabatický) systém, který v průběhu chemické reakce s okolím nevyměňuje teplo. Výpočet rovnovážného složení za adiabatických podmínek si nyní ukážeme na konkrétním příkladě.

Příklad 5-2:

Vypočtete rovnovážné složení a adiabatickou teplotu systému z předchozího příkladu 5-1. Předpokládejte počáteční teplotu výchozích látek 1000 K, celkový tlak 100 kPa ( $p_{\text{rel}} = 1$ ) a ideální chování plynné fáze.

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

Látka	$\Delta_{\text{sl}}H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$C_{\text{pm}}(T)$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
SO <sub>2</sub> (g)	-296,833	$49,936 + 4,766 \times 10^{-3}T - 1,046 \times 10^{-6}/T^2$
O <sub>2</sub> (g)	0	$29,154 + 6,477 \times 10^{-3}T - 0,184 \times 10^{-6}/T^2 - 1,017 \times 10^{-6}T^2$
SO <sub>3</sub> (g)	-395,722	$69,998 + 6,611 \times 10^{-3}T - 1,937 \times 10^{-6}/T^2$

Řešení:

Probíhá-li exotermní chemická reakce za adiabatických podmínek, je veškeré teplo uvolněné při reakci spotřebováno na ohřátí reagujícího systému na tzv. adiabatickou teplotu. Jedná-li se o děj izobarický, je uvolněné teplo rovno změně entalpie a platí

$$q = \Delta H = H(T_{\text{ad}}, n_{\text{ad}}) - H(T_{\text{poč}}, n_{\text{poč}})$$

kde symbolem  $T_{\text{ad}}$  resp.  $n_{\text{ad}}$  značíme adiabatickou teplotu resp. rovnovážné látkové množství jednotlivých složek při adiabatické teplotě a indexem „poč“ je značen počáteční stav. Kromě entalpické bilance musí být při adiabatické teplotě splněna i rovnovážná podmínka (viz příklad 5-1), která má tvar

$$K_{\text{R2}}(T_{\text{ad}}) = \frac{(3-\xi)\xi^2}{(1-\xi)^3}$$

a která obsahuje dvě neznámé  $T_{\text{ad}}$  a  $\xi$ . Druhou rovnici pro uvedené neznámé obdržíme úpravou výše uvedené entalpické bilance. Pro počáteční složení systému  $n^{\circ}(\text{SO}_2) = 2$  mol a  $n^{\circ}(\text{O}_2) = 1$  mol zřejmě platí

$$\Delta H = (2-2\xi)H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_2, T_{\text{ad}}) + (1-\xi)H_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}_2, T_{\text{ad}}) + 2\xi H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_3, T_{\text{ad}}) - 2H_{\text{m}}^{\circ}(\text{SO}_2, T_{\text{ad}}) - H_{\text{m}}^{\circ}(\text{O}_2, T_{\text{ad}}) = 0$$

V uvedené rovnici jsou rovnovážná látková množství SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> vyjádřena pomocí rovnic látkové bilance uvedených v předchozím příkladě 5-1. Závislost standardní molární entalpie čistých látek na teplotě vyjádříme ve tvaru

$$H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{ad}}) = \Delta_{\text{sl}}H(298,15\text{K}) + \int_{298,15}^{T_{\text{ad}}} C_{\text{pm}} dT$$

Pro simultánní řešení rovnovážné podmínky a entalpické bilance uijeme iteračního postupu, který lze snadno rozšířit i na případ, kdy v systému probíhá více chemických reakcí. Při výpočtu postupujeme tak, že pro zvolenou hodnotu teploty  $T_{\text{ad}}$  (první aproximaci) vypočteme řešením rovnovážné podmínky reakční rozsah  $\xi$ . Tuto hodnotu nyní dosadíme do entalpické bilance a vypočteme příslušnou hodnotu  $\Delta H$ . Bude-li  $\Delta H < 0$  ( $H_{\text{ad}} < H_{\text{poč}}$ ), je zvolená adiabatická teplota příliš nízká (reakčním teplem se systém ohřeje z počáteční teploty 1000 K na teplotu  $T_{\text{ad}}$  a ještě část tepla přejde do okolí, a proto musíme v dalším kroku adiabatickou teplotu zvýšit. Bude-li naopak  $\Delta H > 0$  ( $H_{\text{ad}} > H_{\text{poč}}$ ), je zvolená adiabatická teplota příliš vysoká (reakční teplo nestačí na ohřátí systému z počáteční teploty 1000 K na teplotu  $T_{\text{ad}}$  a je třeba část tepla do systému dodat), a tak musíme v dalším kroku adiabatickou teplotu snížit. Při výpočtu na počítači lze postup naprogramovat tak, že jako první aproximaci adiabatické teploty zvolíme teplotu počáteční a v každém dalším kole zvyšujeme hodnotu  $T_{\text{ad}}$  o pevný přírůstek  $\Delta T$  (např. 100 K) dokud je  $\Delta H < 0$ . Jestliže  $\Delta H$  změní znaménko, přírůstek  $\Delta T$  podělíme dvěma a odečteme jej. V každém dalším kroku, ať již přírůstek přičítáme ( $\Delta H < 0$ ) nebo odečítáme ( $\Delta H > 0$ ), vždy dělíme přírůstek dvěma. Výpočet ukončíme, až se hodnoty  $T_{\text{ad}}$  vypočtené ve dvou po sobě následujících

krocích v rámci požadované přesnosti neliší. Výsledky výpočtu pro náš příklad jsou shrnuty v dále uvedených tabulkách. Hodnoty rovnovážné konstanty jsou počítány z teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ(R2)$  uvedené v předchozím příkladě 5-1.

$T(K)$	$K$	$\xi$	$\Delta H (J)$
1000,0	3,519	0,4630	-90400
1100,0	0,445	0,2581	-35300
1200,0	0,079	0,1333	3340
1150,0	0,181	0,1858	-15100
1175,0	0,119	0,1573	-4940
1187,5	0,097	0,1448	-700
1193,75	0,088	0,1389	1340
1190,63	0,092	0,1418	328
1189,56	0,094	0,1428	-21

Rovnovážné složení systému nyní vypočteme z hodnoty rovnovážného reakčního rozsahu  $\xi = 0,1428$  pomocí rovnic látkové bilance uvedených tamtéž.

	$n_i$ (mol)	$x_i$	$p_{i,rel}$
SO <sub>2</sub>	1,716	0,601	0,601
O <sub>2</sub>	0,858	0,300	0,300
SO <sub>3</sub>	0,284	0,099	0,099
$\Sigma$	2,858	1,0	1,0

Na závěr této části jsou v tab. 5-I shrnuty faktory, které ovlivňují hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému.

**Tabulka 5-I**

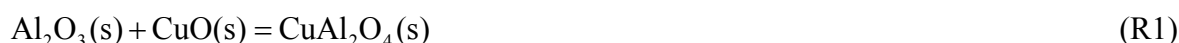
Vliv reakčních podmínek na hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému (standardní stav čistá plynná látka při teplotě  $T$  a tlaku  $p^\circ = 100$  kPa)

	<b>Teplota</b>	<b>Tlak</b>	<b>Počáteční složení</b>	<b>Přítomnost inertu</b>
$K = \prod p_{i,rel}^{\nu_i}$	ano	ne	ne	ne
$K \left( \frac{1}{p_{rel}} \right)^{\Delta n_g} \prod x_i^{\nu_i}$	ano	ano	ne	ne
$K \left( \frac{\sum n_i}{p_{rel}} \right)^{\Delta n_g} \prod n_i^{\nu_i}$	ano	ano	ano	ano
$p_i, x_i, n_i$	ano	ano	ano	ano

## 5.2. Heterogenní systémy - jednosložkové kondenzované fáze

### 5.2.1. Reakce bez účasti plynné fáze

Popis systému tvořeného jednosložkovými kondenzovanými fázemi je poměrně jednoduchý, neboť při Raoultově volbě standardního stavu se jednotlivé látky při dané teplotě a tlaku nacházejí ve svých standardních stavech, a tak jejich aktivity jsou jednotkové a jejich chemické potenciály se přímo rovnají standardním molárním Gibbsovým energiím  $\mu_i = G_m^\circ(i)$  (viz část 1.4). Jako příklad reakce mezi jednosložkovými kondenzovanými látkami si nyní uvedeme reakci oxidu hlinitého (A) a oxidu měďnatého (C) za vzniku podvojného (směsného) oxidu  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (CA) při stálé teplotě  $T$



Celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného  $n_A$  moly  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $n_C$  moly  $\text{CuO}$  a  $n_{CA}$  moly  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  můžeme vyjádřit vztahem

$$\begin{aligned} G &= n_A \mu(\text{Al}_2\text{O}_3, T) + n_C \mu(\text{CuO}, T) + n_{CA} \mu(\text{CuAl}_2\text{O}_4, T) = \\ &= n_A G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T) + n_C G_m^\circ(\text{CuO}, T) + n_{CA} G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4, T) \end{aligned} \quad (5.2-1)$$

Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval  $n_A^\circ$  molu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $n_C^\circ$  molu  $\text{CuO}$  a  $n_{CA}^\circ$  molu  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Zavedením rozsahu reakce  $\xi$  získáme podmínky látkové bilance ve tvaru

$$n_A = n_A^\circ + \nu_A \xi = n_A^\circ - \xi \quad (5.2-2a)$$

$$n_C = n_C^\circ + \nu_C \xi = n_C^\circ - \xi \quad (5.2-2b)$$

$$n_{CA} = n_{CA}^\circ + \nu_{CA} \xi = n_{CA}^\circ + \xi \quad (5.2-2c)$$

Bude-li reakce (R1) probíhat v přímém směru (tvorba  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), bude  $\xi > 0$ , bude-li probíhat v opačném směru (rozklad  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), bude  $\xi < 0$ . Maximální a minimální hodnota  $\xi$  je dána počátečním látkovým množstvím jednotlivých látek a stechiometrií reakce (R1). Platí

$$\xi_{\max} = \min(n_A^\circ, n_C^\circ), \quad \xi_{\min} = -n_{CA}^\circ$$

Reakční produkty (v našem případě CA) nejsou obvykle na počátku reakce přítomny, a tak  $\xi_{\min}$  je obvykle rovno nule. Dosazením vztahů (5.2-2) do rovnice (5.2-1) a po přeskupení jednotlivých členů získáme vztah

$$\begin{aligned} G^* &= G - n_A^\circ G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - n_C^\circ G_m^\circ(\text{CuO}) - n_{CA}^\circ G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4) = \\ &= \xi [G_m^\circ(\text{CuAl}_2\text{O}_4) - G_m^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - G_m^\circ(\text{CuO})] = \xi \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \end{aligned} \quad (5.2-3)$$

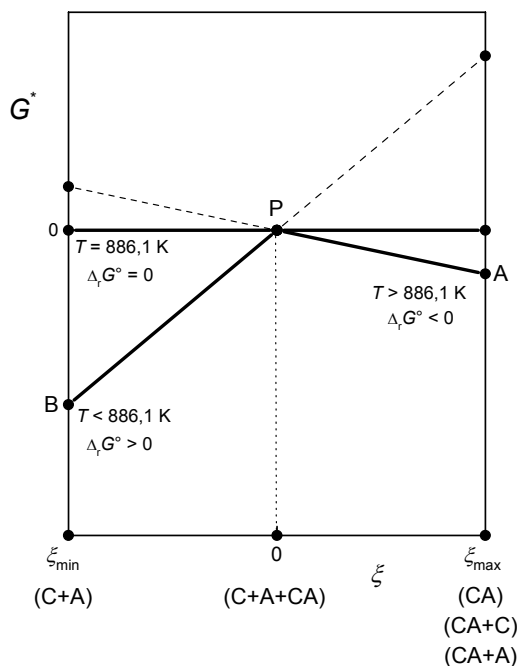
Levá strana této rovnice ( $G^*$ ) představuje celkovou Gibbsovu energii daného systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie směsi  $n_A^\circ$  molu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $n_C^\circ$  molu  $\text{CuO}$  a  $n_{CA}^\circ$  molu  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Ze vztahu (5.2-3) plyne, že celková Gibbsova energie tohoto systému je lineární funkcí reakčního rozsahu  $\xi$ , přičemž konstanta úměrnosti, standardní reakční Gibbsova energie reakce (R1)  $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$ , je funkcí pouze teploty.



Experimentálně byla zjištěna teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ(R1)$  ve tvaru<sup>30</sup>

$$\Delta_r G^\circ(R1) = 18422 - 20,79T \quad (\text{J}) \quad (5.2-4)$$

Závislost  $G^*$  vs.  $\xi$  pro tři různé hodnoty teploty je uvedena na obr. 5-2. Při teplotě 886,1 K je,  $\Delta_r G^\circ(R1) = 0$ . Při této teplotě ani vznik, ani rozklad podvojného oxidu nevede ke změně



**Obrázek 5-2**

Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  (viz rovnice (5.2-3)) systému tvořeného pevnými oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  a  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  na rozsahu reakce  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CuO}(\text{s}) = \text{CuAl}_2\text{O}_4(\text{s})$

Gibbsovy energie systému, a tak počáteční stav systému je současně stavem rovnovážným (obr. 5-2, bod P). Pouze při této teplotě mohou v rovnováze koexistovat všechny tři fáze -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  a  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Při teplotě  $T_A > 886,1 \text{ K}$  je  $\Delta_r G^\circ(R1) < 0$ .  $G^*$  je klesající funkcí  $\xi$  a rovnovážný stav systému, ve kterém celková Gibbsova energie systému nabývá minimální hodnoty, odpovídá maximální možné hodnotě  $\xi$  (obr. 5-2, bod A). To znamená, že v systému bude probíhat reakce (R1) v přímém směru tak dlouho, dokud se reakcí nevyčerpá některý z výchozích oxidů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{CuO}$ . V rovnováze pak systém bude obsahovat podvojný oxid  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  a dále ten z oxidů, který byl na počátku ve stechiometrickém nadbytku vzhledem k reakci (R1). Při teplotě  $T_B < 886,1 \text{ K}$  je  $\Delta_r G^\circ(R1) > 0$ .  $G^*$  je rostoucí funkcí  $\xi$  a rovnovážný stav systému odpovídá minimální možné hodnotě  $\xi$  (obr. 5-2, bod B). Jak bylo uvedeno výše, záporné hodnoty  $\xi$  přísluší průběhu reakce (R1) ve zpětném směru, a tak při této teplotě bude docházet k rozkladu přítomného podvojného oxidu. V rovnováze pak systém bude obsahovat směs oxidů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{CuO}$ .

Z výše uvedeného je zřejmé, že relativní termodynamickou stabilitu jednosložkových kondenzovaných fází je možné určit ze znaménka změny standardní Gibbsovy energie doprovázející reakce mezi těmito fázemi. Rovnovážné fázové složení systému je pak dáno

<sup>30</sup> Jacob K.T., Alcock C.B.: J. Am. Ceram. Soc. 58, 192-195 (1975).

termodynamickou stabilitou jednotlivých fází a počátečním složením systému.

Může-li v binárním resp. pseudobinárním systému A-B vznikat více pevných sloučenin obecné stechiometrie  $A_xB_y$  (např. systém BaO-SiO<sub>2</sub>, viz obr. 5-5), pak lze výše uvedený výsledek zobecnit: v rovnováze koexistuje buď termodynamicky stabilní fáze, jejíž stechiometrie odpovídá počátečnímu složení systému, nebo dvojice termodynamicky stabilních fází zleva a zprava přilehlých k počátečnímu složení systému, jejichž rovnovážná látková množství určíme z rovnic látkové bilance. Pro určení termodynamicky stabilních fází musíme vypočítat hodnoty (resp. určit znaménko)  $\Delta_r G^\circ$  pro každou „slučovací“ reakci typu

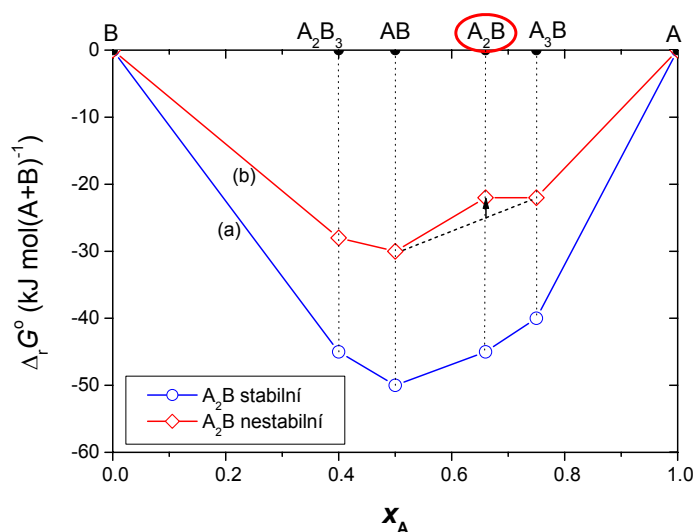


i pro „disproporcionační“ reakce typu



kteří lze získat jako lineární kombinace reakcí „slučovacích“. To může být v některých případech komplikované, a proto je dále ukázán grafický postup řešení této úlohy.

Uvažujme binární systém A-B, ve kterém mohou vznikat pevné sloučeniny o stechiometrii  $A_2B_3$  ( $x_A = 0,40$ ),  $AB$  ( $x_A = 0,50$ ),  $A_2B$  ( $x_A = 0,67$ ) a  $A_3B$  ( $x_A = 0,75$ ). Abychom při zvolené teplotě určili rovnovážné složení systému tvořeného 6 moly složky A a 4 moly složky B ( $x_A = 0,6$ ), musíme nejprve určit dvojici koexistujících fází, přičemž možných variant je celkem devět. K řešení je třeba vypočítat hodnoty  $\Delta_r G^\circ$  minimálně pro dvě „slučovací“ reakce (vznik „stechiometricky nejbližších“ fází  $AB$  a  $A_2B$ ) a deset „disproporcionačních“ reakcí (rozklad  $AB$  a  $A_2B$  na fáze s vyšším a nižším  $x_A$ ). Alternativní (grafický) postup spočívá ve výpočtu hodnot  $\Delta_r G^\circ$  pro všechny čtyři „slučovací“ reakce a vynesení těchto hodnot do grafu (viz obr. 5-3). Pro korektní porovnání je třeba všechny vypočtené hodnoty  $\Delta_r G^\circ$  vztáhnout na stejné látkové množství (1 mol) složek A a B. Vynesené hodnoty nyní spojíme lomenou čarou. Pokud je tato lomená čára „konvexní“ v celém intervalu složení  $x_A = 0-1$  (obr. 5-3, varianta (a)), jsou při dané teplotě všechny čtyři sloučeniny termodynamicky stabilní, v rovnováze koexistuje dvojice „stechiometricky nejbližších“ fází k počátečnímu složení systému (v tomto případě  $AB$  a  $A_2B$ )

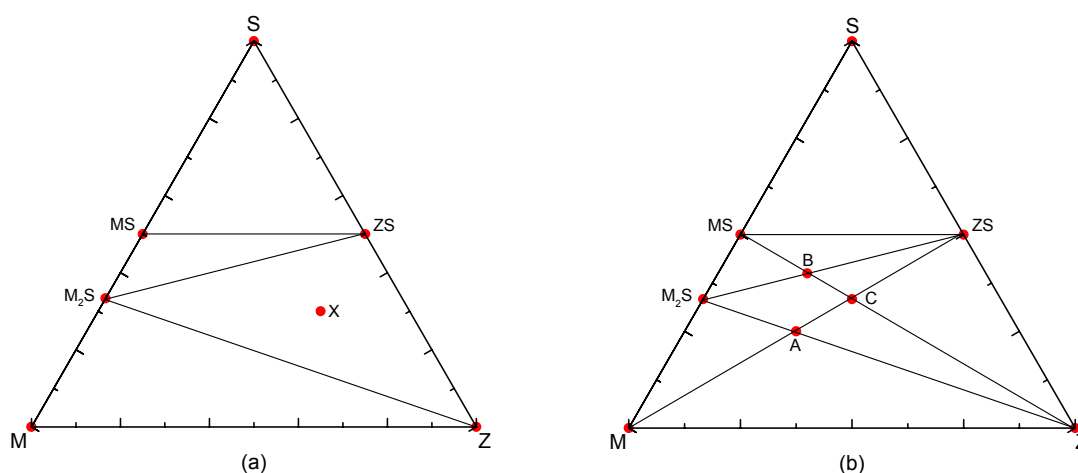


**Obrázek 5-3**

Grafický postup určení termodynamicky stabilních fází v binárním systému A-B (šipka ukazuje, oč je vyšší hodnota Gibbsovy energie fáze  $A_2B$  oproti směsi fází  $AB$ - $A_3B$ )

a látkové množství koexistujících fází určíme z látkové bilance ( $n(\text{AB}) = 2$  mol a  $n(\text{A}_2\text{B}) = 2$  mol). Pokud není lomená čára „konvexní“ v celém intervalu složení  $x_A = 0-1$  (obr. 5-3, varianta (b)), nejsou při dané teplotě stabilní ty fáze, kde je „konvexita“ porušena (v tomto případě  $\text{A}_2\text{B}$ ). V rovnováze pak koexistuje dvojice termodynamicky stabilních fází „stechiometricky nejbližších“ (v tomto případě  $\text{AB}$  a  $\text{A}_3\text{B}$ ) a látkové množství koexistujících fází opět určíme z látkové bilance ( $n(\text{AB}) = 3$  mol a  $n(\text{A}_3\text{B}) = 1$  mol).

Výpočet rovnovážného fázového složení vícesložkových systémů, ve kterém může existovat řada jednosložkových fází je poněkud komplikovanější. Jeho postup si nyní ukážeme na systému  $\text{MgO}(\text{M})\text{-SiO}_2(\text{S})\text{-ZrO}_2(\text{Z})$ , kde vedle těchto jednoduchých oxidů mohou existovat směsné oxidy  $\text{MgSiO}_3(\text{MS})$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{M}_2\text{S})$  a  $\text{ZrSiO}_4(\text{ZS})$ . Výsledky rovnovážných výpočtů zobrazíme graficky ve formě rovnostranného trojúhelníku, jehož vrcholy odpovídají základním oxidům M, S a Z, strany binárním systémům M-S, M-Z a S-Z a vnitřní plocha ternárnímu systému M-S-Z (viz obr. 5-4a).



**Obrázek 5-4**

Izotermní diagram stability fází v systému  $\text{MgO}(\text{M})\text{-SiO}_2(\text{S})\text{-ZrO}_2(\text{Z})$  při teplotě 298 K (a) a postup jeho konstrukce (b)

V tomto izotermním diagramu jsou jednotlivé fáze vyznačeny body M, S, Z, MS,  $\text{M}_2\text{S}$  a ZS. Ty fáze, které mohou v rovnováze koexistovat jsou spojeny úsečkami rozdělujícími plochu základního trojúhelníka na několik menších trojúhelníků. Vnitřní plochy těchto trojúhelníků představují oblasti stability, kde v rovnováze koexistují všechny tři fáze odpovídající vrcholům příslušných trojúhelníků (podle Gibbsova fázového pravidla je v tomto případě maximální počet koexistujících fází roven třem – viz část 1.6). Tak např. systém, jehož globální složení odpovídá bodu X(20%-M, 50%-Z, 30%-S) bude tvořen fázemi Z, ZS a  $\text{M}_2\text{S}$ . Poměr látkových množství jednotlivých fází lze snadno odvodit z látkové bilance mezi základními oxidy M, S a Z a rovnovážnými fázemi.

Při stochiometrickém postupu konstrukce diagramu na obr. 5-4a musíme určit dvojice fází, které mohou v rovnováze koexistovat. Tento postup je naznačen na obr. 5-4b. V diagramu na obr. 5-4b jsou spojeny všechny body odpovídající jednosložkovým fázím, přičemž ne všechny spojené fáze mohou v rovnováze koexistovat. Tyto spojnice se protínají v bodech označených A, B a C. Pro každý z těchto průsečíků můžeme zapsat chemickou reakci mezi dvojicemi fází spojených úsečkami:



Nyní pro tyto reakce vypočteme hodnoty  $\Delta_r G^\circ$ , přičemž nejprve uvažujeme reakce dvojic fází, jejichž spojnice má pouze jeden průsečík s jinou spojnicí (fáze  $M_2S-Z$ , bod A a fáze  $M_2S-ZS$ , bod B). Bude-li pro danou reakci  $\Delta_r G^\circ > 0$ , pak tato reakce nebude probíhat a dvojice fází zapsaná na levé straně rovnice je termodynamicky stabilnější než dvojice na pravé straně rovnice. V digramu bude tedy nakreslena spojnice fází zapsaných na levé straně rovnice. Bude-li pro danou reakci  $\Delta_r G^\circ < 0$ , pak tato reakce bude samovolně probíhat a dvojice fází zapsaná na levé straně rovnice je naopak méně stabilní než dvojice na pravé straně. V diagramu bude tedy zakreslena spojnice fází na pravé straně rovnice. Pro teplotu 298 K jsou  $\Delta_r G^\circ(R4) = 40,67$  kJ a  $\Delta_r G^\circ(R5) = 13,03$  kJ. Dvojice koexistujících fází jsou tedy  $Z-M_2S$  a  $ZS-M_2S$  a dále dvojice  $ZS-MS$ , jelikož spojnicí těchto fází žádná jiná spojnice neprotíná. Tyto spojnice jsou zakresleny v diagramu na obr. 5-4a. Hodnota  $\Delta_r G^\circ(R6)$  je rovněž kladná (13,82 kJ), avšak rovnováhu reakce (R6) již nemá smysl vyšetřovat, neboť ani fáze M a ZS, ani Z a MS nemohou podle výše uvedeného koexistovat.

Použijeme-li pro konstrukci diagramu na obr. 5-4a postup nestechiometrický, procházíme plochou trojúhelníku MZS a hledáme takové trojice fází, které vedou v daném bodě (pro dané globální složení) k minimální hodnotě Gibbsovy energie. Výpočet probíhá v následujících krocích:

1. Z uvažované množiny látek  $\{M, Z, S, M_2S, MS, ZS\}$  vytvoříme „matematické“ trojice  $\{A_1, A_2, A_3\}$ ,  $A_i = M, Z, S, M_2S, MS, ZS$ , jejichž počet je dán kombinatorickým číslem  ${}^N C_3 = N(N-1)(N-2)/6$ . V našem případě je  $N = 6$  a počet těchto trojic je 20.

2. Nyní vyloučíme ty trojice, které odporují Gibbsovu fázovému pravidlu, tj. hodnota matice konstitučních koeficientů této trojice látek je  $H < 3$ . To může nastat, když látky jsou tvořeny pouze dvěma prvky – strany trojúhelníka, např.  $\{Z, S, ZS\}$  nebo látky jsou „závislé“ (lze mezi nimi zapsat chemickou reakci).

3. Dále zvolíme bod v ploše trojúhelníka MZS, např. bod X(20%-M, 50%-Z, 30%-S) a vyloučíme takové trojice, které pro toto složení nespĺňují podmínky látkové bilance. Tyto trojice odpovídají trojúhelníkům, v jejichž ploše zvolený bod X neleží.

4. Z podmínek látkové bilance nyní vypočteme pro každou zbylou trojici fází jejich látková množství  $n_i$ . Rovnice látkové bilance použijeme ve tvaru

$$\sum_{i=1}^3 a_{ij} n_i = b_j \quad j = M, Z, S \quad (5.2-5)$$

kde  $b_j$  představuje celková látková množství jednotlivých složek systému M, Z a S, která jsou dána složením zvoleného bodu diagramu (např. bod X). Jelikož je zadáno celkové složení systému a pro výpočet jsou třeba látková množství koexistujících fází, zvolíme libovolnou hodnotu celkového látkového množství  $n$ , např.  $n = 10$  mol. Tomu odpovídají hodnoty  $b_j$  příslušející složení bodu X  $b_M = 2$  mol,  $b_Z = 5$  mol a  $b_S = 3$  mol.

5. Z termodynamických dat pro uvažované látky nyní vypočteme hodnoty Gibbsovy energie jednotlivých fázových uskupení. Trojice fází, které odpovídá nejnižší hodnota Gibbsovy energie představuje rovnovážný stav.

6. Zvolíme další bod v trojúhelníku MZS a postup dle bodů 3-5 opakujeme. Výpočet ukončíme v okamžiku, kdy máme celý trojúhelník MZS vyplněn menšími trojúhelníky, které odpovídají termodynamicky stabilním uskupením koexistujících fází.

Výpočet fázového diagramu podle výše popsaného postupu je shrnut v tab. 5-II. Z údajů v tab. 5-II vyplývá, že do 4. kroku zbývá pouze šest trojic z celkového počtu dvacet a výpočet tak není časově příliš náročný. Výsledek - termodynamicky stabilní fázové uskupení  $Z-M_2S-ZS$  je v tabulce vyznačeno tučně. Povšimněme si, že rozdíly v Gibbsově energii mezi termodynamicky stabilní trojicí fází a ostatními variantami nejsou příliš veliké.

Tabulka 5-II

Postup výpočtu fázové diagramu ternárního systému MgO(M)-SiO<sub>2</sub>(S)-ZrO<sub>2</sub>(Z) (obr. 5-4a) nestechiometrickým postupem

(Data pro výpočet [91KNA/KUB]:  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $G_m^\circ(\text{M}) = -609,733 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $G_m^\circ(\text{Z}) = -1115,578 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $G_m^\circ(\text{S}) = -923,218 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $G_m^\circ(\text{M}_2\text{S}) = -2205,315 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $G_m^\circ(\text{MS}) = -1568,732 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $G_m^\circ(\text{ZS}) = -2060,753 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

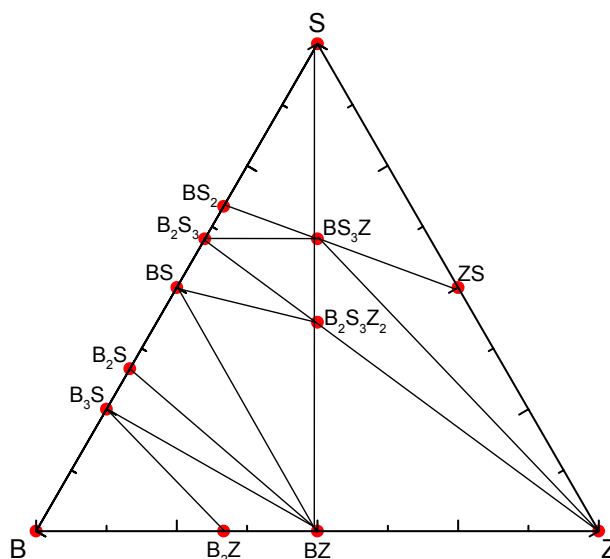
Krok 1	Krok 2	Krok 3	Krok 4	Krok 5
{A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> }	V rozporu s Gibbsovo fázovým pravidlem	V rozporu s látkovou bilancí pro bod X <sup>#</sup>	Látková množství koexistujících fází (mol)	Gibbsova energie fázového uskupení (kJ)
M-Z-S			$n_M = 2, n_Z = 5, n_S = 3$	-9567,01
M-Z-M <sub>2</sub> S		⊗	⊗	⊗
M-Z-MS		⊗	⊗	⊗
M-Z-ZS			$n_M = 2, n_Z = 2, n_{ZS} = 3$	-9632,88
M-S-M <sub>2</sub> S	⊗	⊗	⊗	⊗
M-S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
M-S-ZS		⊗	⊗	⊗
M-M <sub>2</sub> S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
M-M <sub>2</sub> S-ZS		⊗	⊗	⊗
M-MS-ZS		⊗	⊗	⊗
Z-S-M <sub>2</sub> S			$n_Z = 5, n_S = 2, n_{M_2S} = 1$	-9629,64
Z-S-MS			$n_Z = 5, n_S = 1, n_{MS} = 2$	-9638,57
Z-S-ZS	⊗	⊗	⊗	⊗
Z-M <sub>2</sub> S-MS		⊗	⊗	⊗
<b>Z-M<sub>2</sub>S-ZS</b>			<b><math>n_Z = 3, n_{M_2S} = 1, n_{ZS} = 2</math></b>	<b>-9673,56</b>
Z-MS-ZS			$n_Z = 4, n_{MS} = 2, n_{ZS} = 1$	9660,53
S-M <sub>2</sub> S-MS	⊗	⊗	⊗	⊗
S-M <sub>2</sub> S-ZS		⊗	⊗	⊗
S-MS-ZS		⊗	⊗	⊗
M <sub>2</sub> S-MS-ZS		⊗	⊗	⊗

<sup>#</sup> X(20%-M, 50%-Z, 30%-S)

⊗ - Tato kombinace není z uvedeného důvodu v dalším řešení uvažována

Oba popsané algoritmy lze snadno zobecnit a výpočet převést na počítač<sup>31</sup>. Takto je pak možné vypočítat a zkonstruovat rovnovážné fázové diagramy i velmi složitých systémů, obsahujících i několik desítek jednosložkových fází včetně fází tvořených všemi třemi základními oxidy. Jako příklad je na obr. 5-5 uveden diagram systému BaO-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

<sup>31</sup> Postup výpočtu pomocí nestechiometrického algoritmu a příslušný počítačový program je popsán např. v práci Voňka P., Leitner J.: *TERDIA: Computer program for calculation of ternary phase diagrams for systems of stoichiometric phases using "non stoichiometric" method*, J. Phase Equilib. 20, 399-403 (1999).

**Obrázek 5-5**

Izotermní diagram stability fází v systému BaO(B)-SiO<sub>2</sub>(S)-ZrO<sub>2</sub>(Z) při teplotě 1300 K (Levin E.M., McMurdie H.F., Reser M.K.: *Phase Diagrams for Ceramists, Vol.III, 1975, Fig. No. 04546*)

### 5.2.2. Rozkladné reakce pevných látek

Při zahřívání řady anorganických látek dochází k jejich rozkladu za vzniku plynných produktů. Jedná se např. o rozklad některých solí kyslíkatých kyselin (uhličitánů, siřičitanů a síranů), hydroxidů, karbonylů kovů nebo uvolňování krystalově vázané vody. Jako příklad uvažujme tepelný rozklad vápence, který probíhá podle rovnice



Při Raoultově volbě standardního stavu „čistá látka“ a za předpokladu ideálního chování plynné fáze vyjádříme celkovou Gibbsovu energii systému tvořeného  $n_1$  moly CaCO<sub>3</sub>,  $n_2$  moly CaO a  $n_3$  moly CO<sub>2</sub> vztahem

$$\begin{aligned} G &= n_1 \mu(\text{CaCO}_3, T) + n_2 \mu(\text{CaO}, T) + n_3 \mu(\text{CO}_2, T) = \\ &= n_1 G_m^\circ(\text{CaCO}_3, T) + n_2 G_m^\circ(\text{CaO}, T) + n_3 \left[ G_m^\circ(\text{CO}_2, T) + RT \ln p_{\text{CO}_2} \right] \end{aligned} \quad (5.2-6)$$

kde  $p(\text{CO}_2)$  je relativní parciální tlak oxidu uhličitého, který je současně relativním celkovým tlakem systému, jelikož plynnou fází tvoří pouze CO<sub>2</sub>(g)<sup>32</sup>. Předpokládejme nyní, že na počátku systém obsahoval  $n_1^\circ$  molu CaCO<sub>3</sub>,  $n_2^\circ$  molu CaO a  $n_3^\circ$  molu CO<sub>2</sub>. Podmínky látkové bilance tak budou mít tvar

<sup>32</sup> Následující analýza je provedena za předpokladu, že  $p = p(\text{CO}_2)$  je konstantní a platí  $n_3^\circ > n_2^\circ$ . Jelikož se v průběhu reakce (R1) mění látkové množství CO<sub>2</sub>, musí se měnit i objem systému  $V$  a platí:  $\Delta V = \Delta n(\text{CO}_2)RT/p$ .

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = n_1^0 - \xi \quad (5.2-7a)$$

$$n_2 = n_2^0 + \nu_2 \xi = n_2^0 + \xi \quad (5.2-7b)$$

$$n_3 = n_3^0 + \nu_3 \xi = n_3^0 + \xi \quad (5.2-7c)$$

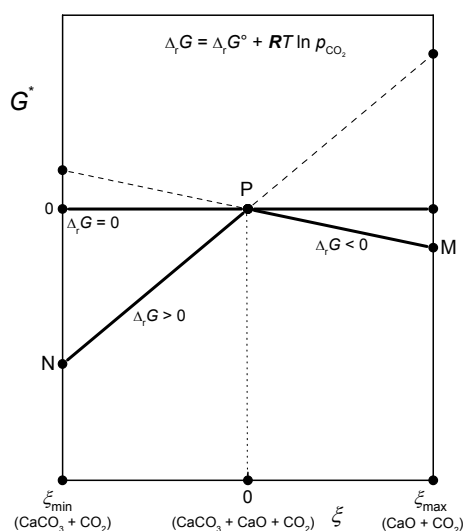
Bude-li reakce (R1) probíhat v přímém směru (rozklad  $\text{CaCO}_3$ ), bude  $\xi > 0$ , bude-li probíhat v opačném směru (vznik  $\text{CaCO}_3$ ), bude  $\xi < 0$ . Maximální a minimální hodnota  $\xi$  je dána počátečním látkovým množstvím jednotlivých fází a stechiometrií reakce (R1). Platí

$$\xi_{\max} = n_1^0, \quad \xi_{\min} = -n_2^0$$

Spojením vztahů (5.2-6) a (5.2-7) a po přeskupení jednotlivých členů získáme vztah

$$\begin{aligned} G^* &= G - n_1^0 G_m^0(\text{CaCO}_3) - n_2^0 G_m^0(\text{CaO}) - n_3^0 [G_m^0(\text{CO}_2) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \\ &= \xi [G_m^0(\text{CaO}) + G_m^0(\text{CO}_2) - G_m^0(\text{CaCO}_3) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \\ &= \xi [\Delta_r G^0(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2}] = \xi \Delta_r G(\text{R1}) \end{aligned} \quad (5.2-8)$$

Levá strana této rovnice ( $G^*$ ) představuje celkovou Gibbsovu energii daného systému vyjádřenou relativně k počáteční hodnotě, tj. k hodnotě Gibbsovy energie systému tvořeného  $n^0_1$  molu  $\text{CaCO}_3$ ,  $n^0_2$  molu  $\text{CaO}$  a  $n^0_3$  molu  $\text{CO}_2$  při tlaku  $p(\text{CO}_2)$ . Celková Gibbsova energie tohoto systému je lineární funkcí rozsahu reakce  $\xi$ , avšak, na rozdíl od reakcí mezi jednosložkovými kondenzovanými fázemi (viz vztah (5.2-3)), je v tomto případě konstanta úměrnosti, reakční Gibbsova energie reakce (R1)  $\Delta_r G(\text{R1})$ , funkcí nejen teploty, ale i tlaku plynného produktu. Závislost  $G^*$  vs  $\xi$  je pro tři různé hodnoty  $\Delta_r G(\text{R1})$  uvedena na obr. 5-6. Zabývejme se nyní podrobněji případem, kdy  $\Delta_r G(\text{R1}) = 0$ .



**Obrázek 5-6**

Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  (viz rovnice (5.2-8)) systému tvořeného pevnými látkami  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  a plynným  $\text{CO}_2$  na rozsahu reakce  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Podle Gibbsova fázového pravidla má systém tvořený dvěma jednosložkovými kondenzovanými fázemi ( $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$ ) a jednosložkovou fází plynnou ( $\text{CO}_2$ ), ve kterém může probíhat jedna chemická reakce (reakce (R1)) pouze jeden stupeň volnosti. To znamená, že teplotu a tlak systému, ve kterém jsou v rovnováze všechny tři výše uvedené látky nelze libovolně měnit. Vaznou podmínku mezi rovnovážnou teplotou systému a rovnovážným tlakem  $\text{CO}_2$  představuje vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0 \quad (5.2-9)$$

Jestliže bude soustava  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{CO}_2$ , ve které může probíhat reakce (R1) mimo rovnováhu, pak podle (1.5-24) platí

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{CO}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}} \neq 0 \quad (5.2-10)$$

Pro teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$  platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = 168400 - 143,93T \quad (\text{J}) \quad (5.2-11)$$

Spojením vztahů (5.2-9) a (5.2-10) získáme pro teplotní závislost tlaku  $\text{CO}_2$  vztah

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{20255}{T} + 17,31 \quad (5.2-12)$$

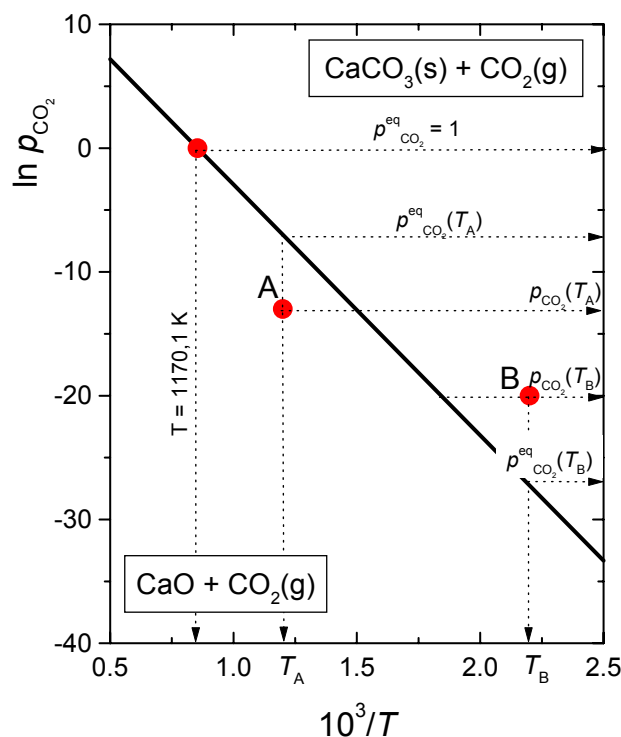
který představuje lineární závislost<sup>33</sup> v souřadnicích  $\ln p(\text{CO}_2)$  vs.  $1/T$ . Tato závislost je uvedena na obr. 5-7. Bod R odpovídá teplotě, při které je relativní rovnovážný tlak  $p(\text{CO}_2) = 1$ . Tato teplota se označuje jako rozkladná teplota dané látky<sup>34</sup>.

Bude-li při určité teplotě  $T_A$  skutečný tlak  $\text{CO}_2$  nižší než příslušný tlak rovnovážný (viz obr. 5-7, bod A), bude  $\Delta_r G(\text{R1}) < 0$  a reakce (R1) bude v uzavřeném systému při stálém objemu probíhat tak dlouho, dokud tlak plynného  $\text{CO}_2$  vzniklého rozkladem vápence nedosáhne rovnovážné hodnoty  $p^{\text{eq}}(\text{CO}_2, T_A)$  pokud se dříve veškerý původně přítomný vápenec nerozloží. V tomto druhém případě dosáhne reakční rozsah  $\xi$  reakce (R1) své maximální hodnoty. Bude-li naopak při určité teplotě  $T_B$  skutečný tlak  $\text{CO}_2$  vyšší než příslušný tlak rovnovážný (viz obr. 5-7, bod B), bude  $\Delta_r G(\text{R1}) > 0$  a v systému bude probíhat reakce opačná, a to tak dlouho, dokud tlak plynného  $\text{CO}_2$  nedosáhne rovnovážné hodnoty  $p^{\text{eq}}(\text{CO}_2, T_B)$  pokud se dříve touto reakcí veškerý původně přítomný  $\text{CaO}$  nespoteřebuje. V tomto druhém případě dosáhne reakční rozsah  $\xi$  reakce (R1) své minimální hodnoty. Přímka uvedená na obr. 5-7 tak odděluje oblast stability  $\text{CaCO}_3$  (nad přímkou) od oblasti stability  $\text{CaO}$  (pod přímkou).

<sup>33</sup> Tato rovnice je formálně shodná s rovnicí (3.2-7) vyjadřující teplotní závislost rovnovážné tenze par nad kapalinami resp. pevnými látkami, je-li výparné resp. sublimační teplo nezávislé na teplotě. Termodynamický popis rovnováhy chemických reakcí typu (R1) je totiž formálně shodný s popisem fázových rovnováh mezi plynnou fází a fázemi kondenzovanými v jednosložkových systémech.

<sup>34</sup> Obecně je rozkladná teplota dané látky definována jako teplota, při které je součet relativních parciálních tlaků všech plynných složek, vzniklých rozkladem této látky roven 1. Např. při rozkladu  $\text{ZnTe}(\text{s})$ , kdy vzniká  $\text{Zn}(\text{g})$  a  $\text{Te}_2(\text{g})$ , je při rozkladné teplotě  $p(\text{Zn}) + p(\text{Te}_2) = 1$ .




**Obrázek 5-7**

 Závislost rovnovážného tlaku  $\text{CO}_2$  v systému  $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$  na teplotě

Z výše uvedeného je zřejmé, že termodynamická stabilita dané látky vůči tepelnému rozkladu je určena teplotou systému a parciálním tlakem plynného produktu, přičemž podmínky, za kterých k rozkladu látky bude či nebude docházet lze určit ze znaménka změny Gibbsovy energie doprovázející příslušnou rozkladnou reakci. Termodynamickou stabilitu látek, které se při zahřívání rozkládají za vzniku plynného produktu lze charakterizovat rozkladnou teplotou nebo parciálním tlakem vzniklého plynného produktu při určité teplotě. Čím je rozkladná teplota vyšší a parciální tlak plynného produktu nižší, tím je daná látka stabilnější. Jelikož tepelné rozklady pevných látek jsou ději endotermními ( $\Delta_r H > 0$ ), bude se s rostoucí teplotou zvyšovat rovnovážný parciální tlak plynného produktu. Pro ilustraci jsou v tab. 5-III uvedeny rozkladné teploty některých anorganických sloučenin.

**Tabulka 5-III**

Rozkladné teploty vybraných anorganických sloučenin

Látka	Plynný produkt	Rozkladná teplota (K)	Látka	Plynný produkt	Rozkladná teplota (K)
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{CO}_2$	493	$\text{CuSO}_3$	$\text{SO}_2$	461
$\text{MgCO}_3$	$\text{CO}_2$	729	$\text{MnSO}_3$	$\text{SO}_2$	712
$\text{SrCO}_3$	$\text{CO}_2$	1445	$\text{CaSO}_3$	$\text{SO}_2$	1195
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	417	$\text{FeSO}_4$	$\text{SO}_3$	944
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	541	$\text{CuSO}_4$	$\text{SO}_3$	1078
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	823	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{CO}$	424

### 5.2.3. Oxidace kovů - Ellinghamovy diagramy

Oxidy představují z praktického hlediska významnou skupinu látek. Setkáváme se s nimi při výrobě kovů redukcí oxidických rud, představují základní suroviny pro výrobu keramických materiálů a skel, v oxidačních atmosférách vznikají jako tenké povrchové vrstvy na kovových podkladech, které tak chrání před další korozí. Proto se v další části budeme podrobněji zabývat termodynamickým rozbohem systémů prvek - oxid, zejména možnostmi vzniku oxidů a jejich termodynamickou stabilitou. Uvedený postup lze zobecnit a použít pro popis i dalších analogických systémů, např. prvek - sulfid, prvek - halogenid aj.

Vznik obecného oxidu MeO reakcí dvojmocného kovového prvku Me v pevném či kapalném stavu a plynného kyslíku můžeme zapsat rovnicí



Změna Gibbsovy energie, která reakci (R1) doprovází, je dána vztahem (viz (1.5-24))

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln \frac{a_{\text{MeO}}^2}{a_{\text{Me}}^2 a_{\text{O}_2}} \quad (5.2-13)$$

který, za předpokladu, že kov i oxid se reakce (R1) účastní jako čisté látky (jednosložkové fáze) a plynná fáze se chová ideálně lze upravit a získáme vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) + RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5.2-14)$$

kde  $p(\text{O}_2)$  je relativní parciální tlak kyslíku, který je současně roven relativnímu celkovému tlaku systému, tvoří-li plynnou fázi pouze  $\text{O}_2(\text{g})$ . Standardní reakční Gibbsova energie  $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$  je funkcí teploty a budeme-li předpokládat, že  $\Delta_r H^\circ(\text{R1})$  a  $\Delta_r S^\circ(\text{R1})$  nezávisí na teplotě, získáme pro  $\Delta_r G^\circ(\text{R1})$  lineární teplotní závislost ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}, T) = \Delta_r H^\circ(\text{R1}) - T \Delta_r S^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-15)$$

Na obr. 5-8a je uvedena teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  vzniku pevného MgO reakcí hořčíku s plynným  $\text{O}_2$ . V oboru teplot 273 - 922 K je Mg v pevném stavu a  $\text{MgO(s)}$  vzniká reakcí

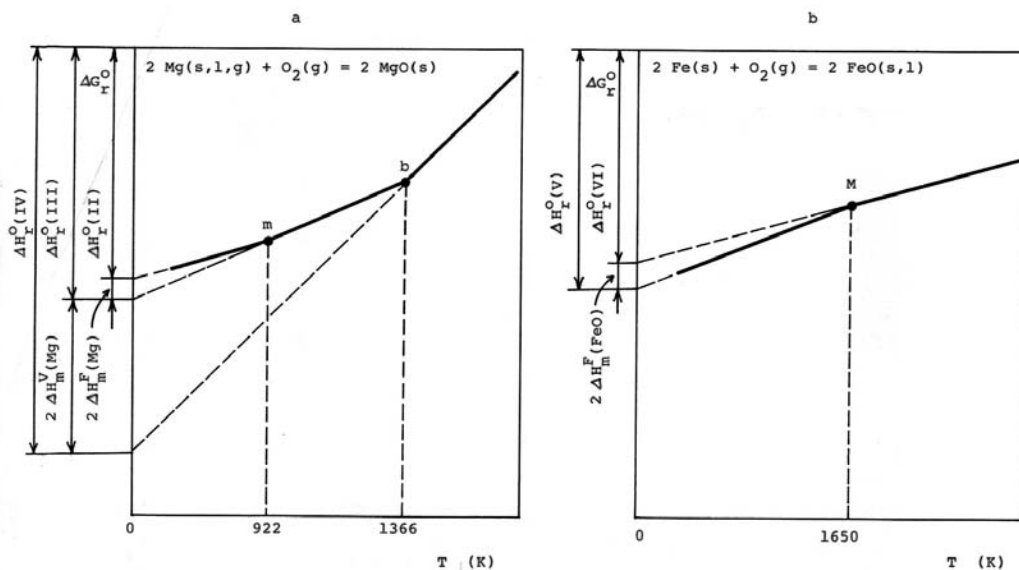


Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ(\text{R2})$  udává rovnice

$$\Delta_r G^\circ(\text{R2}) = -1202500 + 216,5 T \quad (\text{J}) \quad (5.2-16)$$

která je rovnicí přímky, jež vytíná na ose  $\Delta_r G^\circ$  pro  $T = 0 \text{ K}$  hodnotu  $\Delta_r H^\circ(\text{R2}) = -1202,5 \text{ kJ}$ . Směrnice této přímky se rovná záporně vzaté hodnotě  $\Delta_r S^\circ(\text{R2}) = -216,5 \text{ JK}^{-1}$ . Standardní reakční entropii můžeme vypočítat z hodnot standardních molárních entropií čistých látek podle vztahu (2.2-52) a platí

$$\Delta_r S^\circ(\text{R2}) = 2S_m^\circ(\text{MgO,s}) - 2S_m^\circ(\text{Mg,s}) - S_m^\circ(\text{O}_2,\text{g}) \quad (5.2-17)$$


**Obrázek 5-8**

Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  vzniku pevného MgO (a) a FeO (b);  
 m - bod tání Mg(s), b - bod varu Mg(l), M – bod tání FeO(s)

Jelikož standardní molární entropie plynného  $O_2$  je výrazně vyšší než entropie pevného MgO, je  $\Delta_r S^\circ(R2) < 0$  a  $\Delta_r G^\circ(R2)$  je rostoucí funkcí teploty. Při teplotě 922 K čistý Mg taje a při 1363 K za atmosférického tlaku čistý Mg vře. V oboru teplot 922 - 1363 K popisuje vznik MgO(s) rovnice



a příslušnou teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ(R3)$  udává vztah

$$\Delta_r G^\circ(R3) = -1220400 + 235,9T \quad (\text{J}) \quad (5.2-18)$$

Při teplotě 922 K se mění směrnice teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$ , neboť se mění hodnota  $\Delta_r S^\circ$ . Ta je nyní dána vztahem

$$\Delta_r S^\circ(R3) = 2S_m^\circ(\text{MgO},s) - 2S_m^\circ(\text{Mg},l) - S_m^\circ(\text{O}_2,g) \quad (5.2-19)$$

a jelikož je standardní molární entropie Mg v kapalném stavu větší než  $S_m^\circ(\text{Mg},s)$ , je  $|\Delta_r S^\circ(R3)| > |\Delta_r S^\circ(R2)|$  a teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  je strmější. Zcela analogicky se mění směrnice teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  při teplotě 1363 K. Nad touto teplotou je Mg v plynném stavu a vznik MgO(s) popisuje rovnice



a příslušnou teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ(R4)$  udává vztah

$$\Delta_r G^\circ(R4) = -1475200 + 422,8T \quad (\text{J}) \quad (5.2-20)$$

Standardní reakční entropie je nyní dána rovnicí

$$\Delta_r S^\circ(\text{R4}) = 2S_m^\circ(\text{MgO},\text{s}) - 2S_m^\circ(\text{Mg},\text{g}) - S_m^\circ(\text{O}_2,\text{g}) \quad (5.2-21)$$

Jelikož je standardní molární entropie Mg v plynném stavu výrazně větší než  $S_m^\circ(\text{Mg},\text{l})$ , je  $|\Delta_r S^\circ(\text{R4})| \gg |\Delta_r S^\circ(\text{R3})|$  a teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  je nad teplotou 1363 K výrazně strmější.

Zlomy na teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  se objevují rovněž při změnách skupenství příslušného oxidu. Tak např. oxid železnatý FeO(s) taje při teplotě cca 1650 K. Pod touto teplotou popisuje vznik FeO z pevného železa a plynného kyslíku rovnice



nad touto teplotou rovnice



Jelikož  $S_m^\circ(\text{FeO},\text{l}) > S_m^\circ(\text{FeO},\text{s})$ , je  $|\Delta_r S^\circ(\text{R6})| < |\Delta_r S^\circ(\text{R5})|$  a teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  je nad teplotou tání FeO méně strmá. Tato situace je znázorněna na obr.5-8b.

Teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vzniku řady oxidů a sulfidů kovových prvků byly poprvé souhrnně graficky zpracovány v r.1944 Ellinghamem<sup>35</sup> a podle něj jsou nyní tyto diagramy označovány jako Ellinghamovy diagramy. Později byly zkonstruovány analogické diagramy i pro další binární sloučeniny - hydridy, halogenidy, selenidy, teluridy, nitridy a karbidy. Ellinghamovy diagramy byly následně Richardsonem<sup>36</sup> doplněny nomografickými stupnicemi, které usnadňují jejich použití při řešení řady praktických úloh z oblasti metalurgie a materiálového inženýrství. Jako příklad je dále na obr. 5-9 uveden a popsán Ellinghamův diagram pro oxidy a jsou ukázány některé možnosti jeho použití.

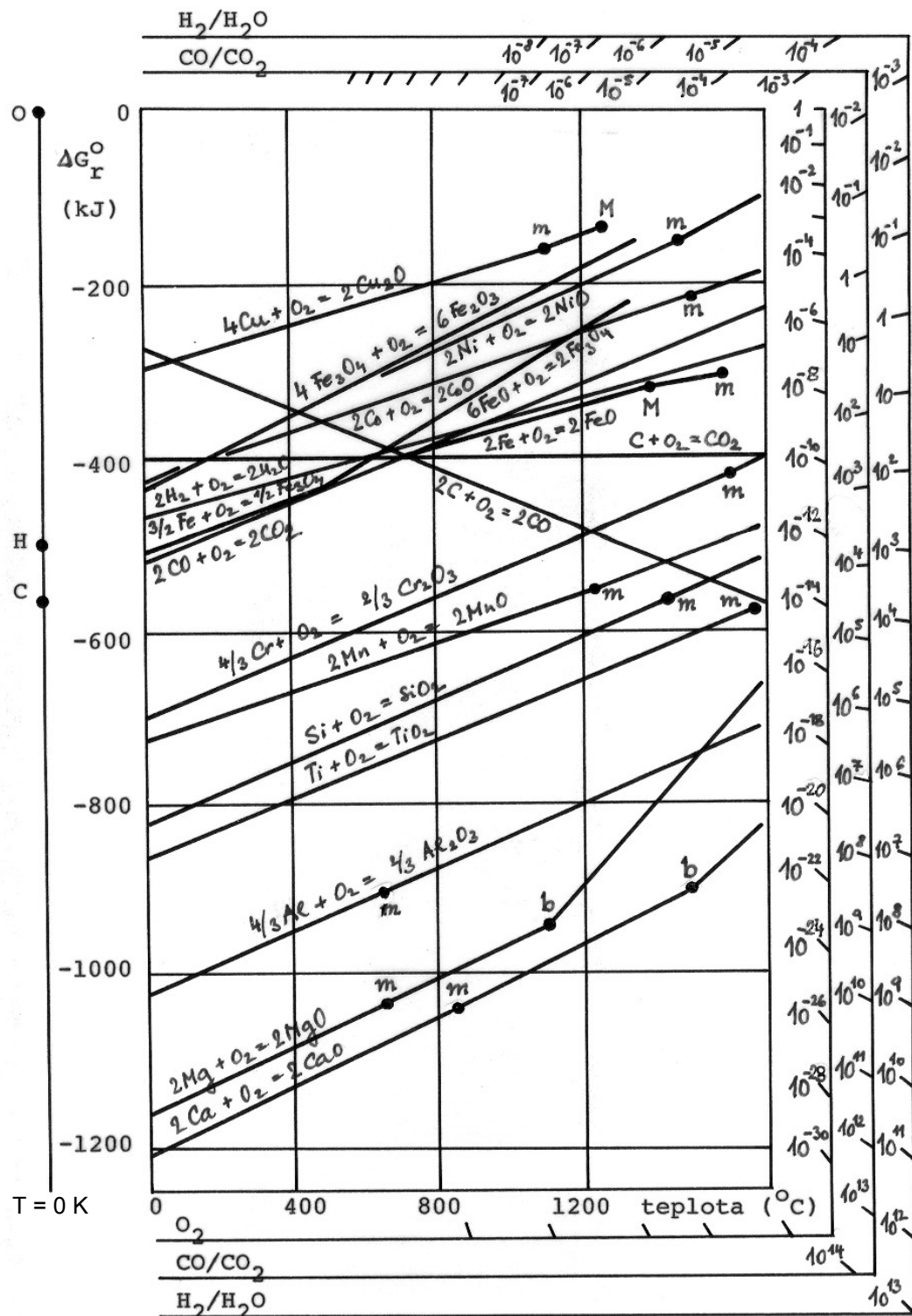
V Ellinghamově diagramu na obr. 5-9 jsou uvedeny lineární teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vzniku řady oxidů především kovových prvků z příslušného prvku a plynného kyslíku. V některých případech jsou v diagramu uváděny i teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  pro vznik vyšších oxidů z oxidů nižších (např.  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  nebo  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Hodnoty  $\Delta_r G^\circ$  jsou vztaženy vždy na 1 mol  $\text{O}_2$ , tj. na 2 moly oxidů  $\text{Me}_2\text{O}$  a  $\text{MeO}$ , na 2/3 molu oxidů  $\text{M}_2\text{O}_3$  na 1 mol oxidů  $\text{MeO}_2$  atd. Zlomy na uvedených závislostech odpovídají fázovým přeměnám výchozích prvků nebo oxidů při dané teplotě a jsou označovány následovně

Fázová přeměna	Prvek	Oxid
Tání	m	M
Var	b	B
Sublimace	s	S
Transformace v pevném stavu	t	T

<sup>35</sup> Ellingham H. J. T.: *Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes*, J. Soc. Chem. Ind. (London) 63, 125-133 (1944).

S konstrukcí a použitím Ellinghamových diagramů je možné se seznámit na interaktivních webových stránkách University of Cambridge ([http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham\\_diagrams/index.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php)) v rámci projektu „Teaching and Learning Packages“ nebo San Jose State University (<http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/tutorial.html>)

<sup>36</sup> Richardson F.D., Jeffes J.H.E.: *The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0°C to 2400°C: I-Oxides*, J. Iron and Steel Inst. 160, 261-270 (1948).



Obrázek 5-9

Ellinghamův diagram pro vybrané oxidy doplněný Richardsonovými nomografickými stupnicemi

Směrnice jednotlivých přímek jsou v oboru nízkých teplot přibližně stejné, neboť standardní reakční entropie, jejichž hodnoty směrnice určují, jsou pro všechny systémy kov-oxid přibližně stejné a platí

$$\Delta_r S^\circ = \frac{2}{y} S_m^\circ(\text{Me}_x\text{O}_y, \text{s,l}) - \frac{2x}{y} S_m^\circ(\text{Me}, \text{s,l}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \doteq S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (5.2-22)$$

Hodnota  $\Delta_r G^\circ$  je mírou afinity daného prvku ke kyslíku a vyjadřuje stabilitu příslušného oxidu. Čím je  $\Delta_r G^\circ$  nižší, tím je oxid stabilnější. V horní části Ellinghamova diagramu se nacházejí málo stabilní oxidy  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  aj., které se dají snadno redukovat a již při nízké teplotě se rozkládají a uvolňují kyslík. Termodynamicky značně stabilní oxidy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aj. se nacházejí naopak ve spodní části diagramu. V diagramu jsou dále uvedeny závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vs.  $T$  pro tyto reakce



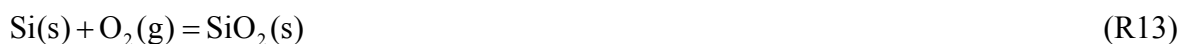
Směrnice teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R7) je záporná, neboť při této reakci se zvyšuje látkové množství plynných látek, a tedy  $\Delta_r S^\circ > 0$ . Směrnice teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R8) je prakticky rovna nule, neboť při této reakci se látkové množství plynných látek nemění, a tak  $\Delta_r S^\circ \approx 0$ . Dále si ukážeme některé z možných způsobů použití Ellinghamova diagramu pro oxidy.

#### a) Relativní stabilita různých oxidů - metalotermická redukce

Uvažujme reakci mezi oxidem křemičitým a titanem za vzniku oxidu titaničitého a křemíku



Při teplotách do 1685 K (teplota tání Si) jsou všechny zúčastněné látky v pevném stavu a budeme-li předpokládat, že se vzájemně nemísí, pak reakce (R11) bude samovolně probíhat v naznačeném směru, bude-li  $\Delta_r G^\circ(\text{R11}) < 0$ . V tomto případě je Ti schopen vyredukovat z  $\text{SiO}_2$  křemík a oxid titaničitý tak bude stabilnější než oxid křemičitý. Reakci (R11) si můžeme rozepsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí



Reakci (R11) lze vyjádřit jako kombinaci reakcí (R12) a (R13): (R11) = (R12) – (R13) a tedy platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R11}) = \Delta_r G^\circ(\text{R12}) - \Delta_r G^\circ(\text{R13}) \quad (5.2-23)$$

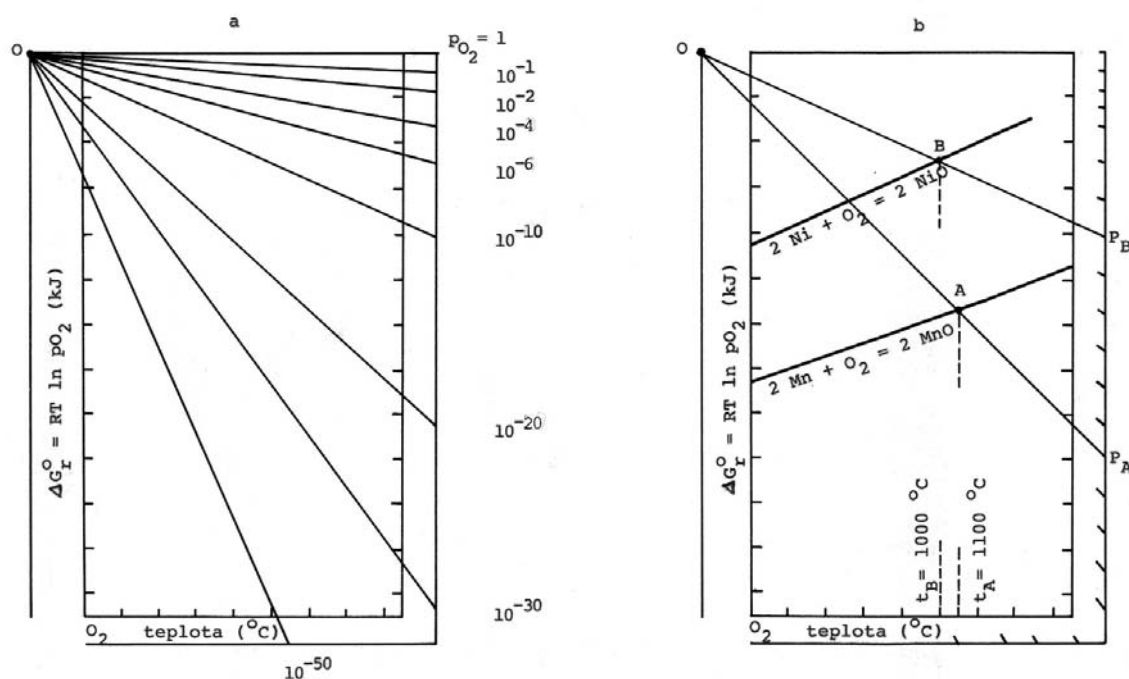
$\Delta_r G^\circ(\text{R11})$  bude záporné, jestliže bude  $\Delta_r G^\circ(\text{R12}) < \Delta_r G^\circ(\text{R13})$ . Z Ellinghamova diagramu zjistíme, že tato podmínka je v celém oboru teplot splněna. Obecně platí, že daný prvek je schopný redukovat všechny oxidy, které jsou v Ellinghamově diagramu výše než oxid příslušného prvku. Proces redukce oxidů kovovými prvky se nazývá metalotermická redukce. V praxi se pro tento účel užívají především hliník, vápník a hořčík.

### b) Rovnováha kov-kyslík-oxid

Třífázový systém kov-kyslík-oxid má podle Gibbsova fázového pravidla jeden stupeň volnosti, a tak, zcela analogicky jako v případě systému  $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$  (viz vztah (5.2-9) a následující), existuje vazná podmínka mezi rovnovážnou teplotou systému a parciálním tlakem kyslíku. Touto vaznou podmínkou je rovnovážná podmínka, kterou pro případ obecné reakce (R1) můžeme, za předpokladu ideálního chování plynné fáze a vzájemné nemísitelnosti prvku a oxidu zapsat ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = -RT \ln K_{\text{R1}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5.2-24)$$

Nepotřebujeme-li znát přesnou hodnotu, můžeme pro daný systém rovnovážný parciální tlak kyslíku odhadnout z Ellinghamova diagramu pomocí nomografické stupnice označené  $\text{O}_2$ . Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídající teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-24),  $RT \ln p(\text{O}_2)$ , při pevné hodnotě  $p(\text{O}_2)$  (viz obr. 5-10a).



**Obrázek 5-10**

Ellinghamův diagram – stupnice  $\text{O}_2$ ; její konstrukce (a) a použití (b)

Všechny tyto přímky, jejichž směrnice je  $R \ln p(\text{O}_2)$  vycházejí z bodu v diagramu označeném O a koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice  $\text{O}_2$ . Při určení rovnovážného parciálního tlaku kyslíku postupujeme tak (viz obr. 5-10b), že bodem A na závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vs.  $T$  pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty  $t_A$  vedeme polopřímku vycházející z bodu O, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí  $\text{O}_2$  odpovídá

hledané hodnotě  $p(\text{O}_2)$ . Pro systém Mn-O<sub>2</sub>-MnO uvedený na obr. 5-10b a teplotu  $t = 1100\text{ °C}$  je rovnovážný parciální tlak kyslíku cca  $10^{-22}$ . Obdobným postupem můžeme k dané hodnotě  $p(\text{O}_2)$  určit hodnotu rovnovážné teploty. Pro systém Ni-O<sub>2</sub>-NiO rovněž uvedený na obr. 5-10b a parciální tlak kyslíku  $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$  je rovnovážná teplota cca  $1000\text{ °C}$ .

Jak bylo uvedeno již dříve, při dané teplotě mohou v rovnováze koexistovat všechny tři fáze (prvek a oxid v pevném nebo kapalném skupenství jako jednosložkové fáze a plynný kyslík) pouze při jediné hodnotě parciálního tlaku O<sub>2</sub>. Pro soustavu mimo rovnováhu, ve které může probíhat reakce (R1) získáme spojením rovnic (5.2-14) a (5.2-24) vztah

$$\Delta_r G(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R1}) - RT \ln p_{\text{O}_2} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}}}{p_{\text{O}_2}} \quad (5.2-25)$$

kde  $p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$  je rovnovážný parciální tlak kyslíku a  $p(\text{O}_2)$  je skutečný tlak kyslíku v systému. Bude-li  $p(\text{O}_2) > p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$ , bude  $\Delta_r G^\circ(\text{R1}) < 0$  a v systému bude samovolně probíhat oxidace prvku za vzniku oxidu, bude-li naopak  $p(\text{O}_2) < p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$ , bude  $\Delta_r G^\circ(\text{R1}) > 0$  a v systému bude samovolně probíhat rozklad oxidu. Pro rozsah, v jakém může reakce (R1) v přímém i opačném směru probíhat platí zcela analogické závěry jako pro případ rozkladu vápence a situaci lze graficky znázornit analogickým obrázkem jako je obr. 5-7.

### c) Redukce oxidů oxidem uhelnatým

Uvažujme redukci obecného oxidu dvojmocného prvku MeO plynným oxidem uhelnatým podle rovnice



Tuto rovnici můžeme zapsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí



a platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R14}) = \Delta_r G^\circ(\text{R9}) - \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-26)$$

Rovnovážnou podmínku pro reakci (R14) můžeme za předpokladu ideálního chování plynné fáze zapsat ve tvaru

$$\Delta_r G^\circ(\text{R14}) = -RT \ln K_{\text{R14}} = 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.2-27)$$

Spojením vztahů (5.2-26) a (5.2-27) získáme rovnici

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R9}) - 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.2-28)$$

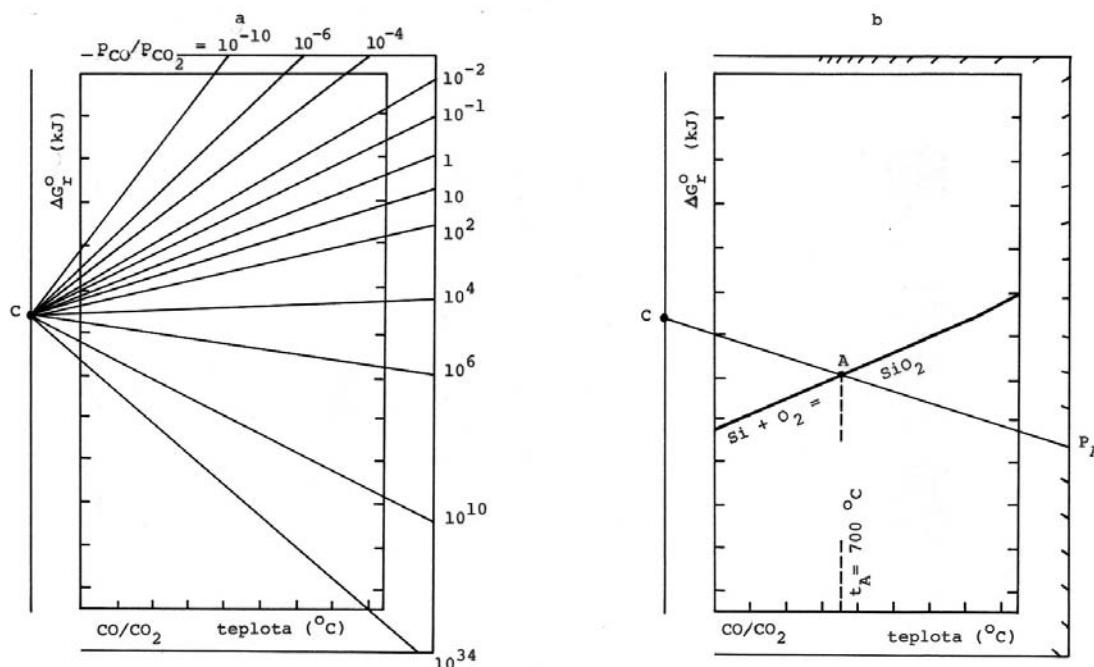
Pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  v systému Me-MeO-CO-



CO<sub>2</sub>, který splňuje rovnici (5.2-28) nyní uijeme nomografickou stupnicí označenou CO/CO<sub>2</sub>. Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídajících teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-28) při pevné hodnotě poměru  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  (viz obr. 5-11a). Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R9) je dána vztahem

$$\Delta_r G^\circ (\text{R9}) = -564800 + 173,62 T \quad (\text{J}) \quad (5.2-29)$$

a tak všechny tyto přímky, jejichž směrnice je  $173,62 - 2R \ln p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  vycházejí z bodu v diagramu označeném C ( $\Delta_r G^\circ (\text{R9}) = -564,8 \text{ kJ}$  pro  $T = 0 \text{ K}$ ). Koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice CO/CO<sub>2</sub>. Při určení rovnovážného poměru parciálních tlaků  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$  postupujeme tak (viz obr. 5-11b), že bodem A na závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vs.  $T$  pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty  $t_A$  vedeme polopřímku vycházející z bodu C, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí CO/CO<sub>2</sub> odpovídá hledané hodnotě poměru  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ . Pro systém Si-SiO<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> uvedený na obr. 5-11b a teplotu  $t = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  je rovnovážný poměr parciálních tlaků  $p(\text{CO})/p(\text{CO}_2) = 10^8$ .



**Obrázek 5-11**

Ellinghamův diagram – stupnice CO/CO<sub>2</sub>; její konstrukce (a) a použití (b)

#### d) Redukce oxidů vodíkem

Zcela analogické je použití stupnice H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  při redukci oxidů vodíkem. Uvažujme redukci obecného oxidu MeO plynným vodíkem podle rovnice



Tuto rovnici můžeme zapsat jako rozdíl dvou dílčích reakcí





a platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R15}) = \Delta_r G^\circ(\text{R10}) - \Delta_r G^\circ(\text{R1}) \quad (5.2-30)$$

Rovnovážnou podmínku pro reakci (R15) můžeme za předpokladu ideálního chování plynné fáze zapsat ve tvaru

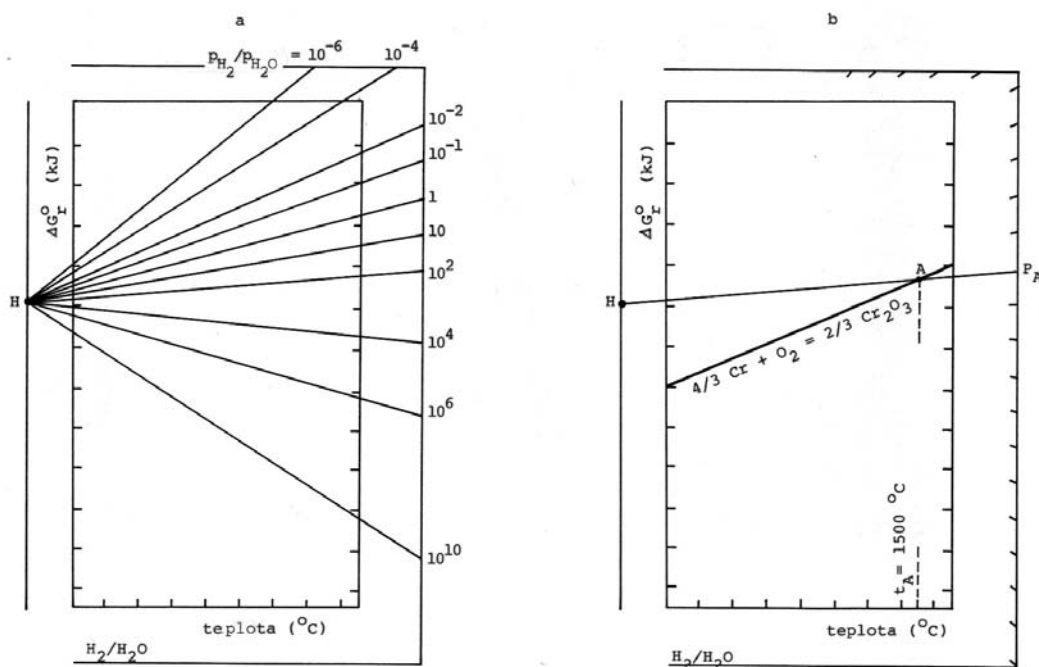
$$\Delta_r G^\circ(\text{R15}) = -RT \ln K_{\text{R15}} = 2RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.2-31)$$

Spojením vztahů (5.2-30) a (5.2-31) získáme vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = \Delta_r G^\circ(\text{R10}) - 2RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.2-32)$$

Pro odhad rovnovážného poměru parciálních tlaků  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  v systému Me-MeO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, který splňuje rovnici (5.2-32) nyní uijeme nomografickou stupnici označenou H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Tato stupnice vznikla tak, že do diagramu byla zakreslena série přímek odpovídajících teplotní závislosti pravé strany rovnice (5.2-32) při pevné hodnotě poměru  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  (viz obr. 5-12a). Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R10) je dána vztahem

$$\Delta_r G^\circ(\text{R10}) = -492000 + 109,60T \quad (\text{J}) \quad (5.2-33)$$



**Obrázek 5-12**

Ellinghamův diagram – stupnice H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; její konstrukce (a) a použití (b)

a tak všechny tyto přímky, jejichž směrnice je  $109,6 - 2R \ln p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  vycházejí z bodu v diagramu označeném H ( $\Delta_r G^\circ(\text{R10}) = -492,0 \text{ kJ}$  pro  $T = 0 \text{ K}$ ). Koncové body přímek představují jednotlivé dílky stupnice  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Při určení rovnovážného poměru parciálních tlaků  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  postupujeme tak (viz obr. 5-12b), že bodem A na závislosti  $\Delta_r G^\circ$  vs.  $T$  pro danou oxidační reakci, který odpovídá požadované hodnotě teploty  $t_A$  vedeme polopřímku vycházející z bodu H, jejíž průsečík P s nomografickou stupnicí  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  odpovídá hledané hodnotě poměru  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ . Pro systém Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O uvedený na obr. 5-12b a teplotu  $t = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  je rovnovážný poměr parciálních tlaků  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 10^2$ .

#### 5.2.4. Stabilita pevných látek v plynných atmosférách - Kelloggovy diagramy

Jak jsme si ukázali v předchozích částech, v metalurgii a materiálovém inženýrství řešíme často otázky spojené se stabilitou pevných látek v plynných atmosférách určitého složení. Rozklad uhličitánů a oxidace kovů za vzniku oxidů byly nejjednoduššími případy, kdy jsme v plynné fázi uvažovali pouze jednu chemicky reagující látku. V praxi se však častěji setkáváme s případy, kdy plynná fáze obsahuje více složek. Jedná se např. o již výše uvedenou redukci oxidů vodíkem či oxidem uhelnatým, tepelný rozklad síranů a siřičitanů, redukci halogenidů vodíkem a mnoho dalších reakcí uplatňujících se při výrobě a rafinaci kovů, depozici tenkých vrstev pevných látek z plynné fáze nebo vysokoteplotní korozi kovových i nekovových materiálů.

Uvažujme systém tvořený  $N$  látkami složených z  $M$  prvků, které jsou obsaženy v plynné fázi a v  $(F - 1)$  jednosložkových kondenzovaných fázích. Za předpokladu, že v tomto systému probíhá právě  $R = N - M$  nezávislých chemických reakcí (viz Gibbsovo stechiometrické pravidlo, kapitola 1.5) a neexistují zde žádné dodatečné vazné podmínky, je počet stupňů volnosti tohoto systému roven (viz vztah (1.6-4))

$$v = M - F + 2 \quad (5.2-34)$$

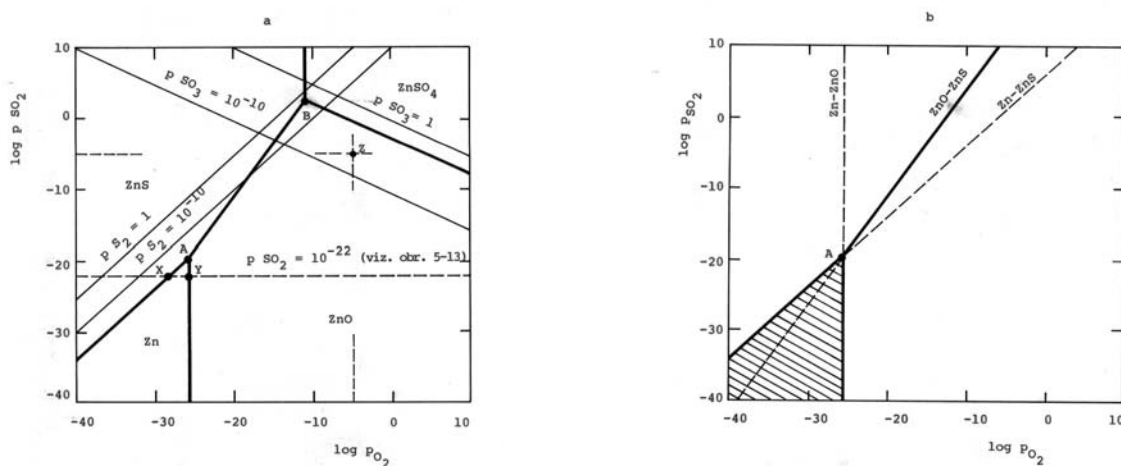
Omezíme-li se na podmínky, kdy v rovnováze s plynnou fází existuje alespoň jedna kondenzovaná fáze ( $F_{\min} = 2$ ), je maximální počet stupňů volnosti roven počtu prvků  $M$ . Chceme-li rovnovážné poměry takového systému zobrazit graficky v dvourozměrném diagramu ( $v = 2$ ), je třeba pevně zadat hodnoty  $(M - 2)$  intenzivních proměnných, které stav systému určují. Jako příklad si dále uvedeme systém Zn-S-O, kde  $M = 3$ . Zvolíme-li stálou hodnotu teploty, můžeme rovnovážné poměry tohoto systému zobrazit v diagramu např. o souřadnicích  $\log p(\text{SO}_2)$  vs.  $\log p(\text{O}_2)$ . Tento typ diagramů, kde jsou pro dané rovnovážné složení plynné fáze znázorněny oblasti stability jednotlivých kondenzovaných fází byl navržen v r.1960 Kelloggem<sup>37</sup> a podle něj jsou tyto diagramy nyní označovány jako Kelloggovy diagramy<sup>38</sup>.

Kelloggův diagram pro systém Zn-S-O při teplotě 1000 K je uveden na obr. 5-13a. Při jeho konstrukci byly uvažovány čtyři jednosložkové kondenzované fáze - Zn(l), ZnO(s), ZnS(s) a ZnSO<sub>4</sub>(s) a fáze plynná, jejíž složení bylo vyjádřeno parciálními tlaky O<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>. Jednotlivá pole diagramu odpovídají oblastem stability vyznačených kondenzovaných fází. Je-li

<sup>37</sup> Kellogg, H. H., Basu, S. K.: *Thermodynamic properties of the system lead-sulfur-oxygen to 1100 K*, *Trans. Metal. Soc. A.I.M.E.*, 218, 70-81 (1960).

<sup>38</sup> Vedle označení „Kellogg's diagrams“ se pro tento typ diagramů užívají v anglicky psané literatuře názvy „predominance area diagrams“ nebo „phase stability diagrams“.

v rovnováze s plynnou fází pouze jedna kondenzovaná fáze, má tento systém při konstantní teplotě dva stupně volnosti a lze tedy v určitém rozmezí parciální tlaky  $O_2$  a  $SO_2$  libovolně měnit, aniž by se změnilo fázové složení systému. Hranice mezi oblastmi stability jednotlivých kondenzovaných fází představují podmínky, za kterých v rovnováze s plynnou fází existují obě kondenzované fáze přiléhající k příslušné hranici. V tomto případě je počet stupňů volnosti roven jedné (univariantní rovnováha) a mezi hodnotami  $p(O_2)$  a  $p(SO_2)$  existuje vazná podmínka, jejímž grafickým vyjádřením je příslušná hranice. Mění-li se ve třífázovém systému parciální tlak  $O_2$ , může parciální tlak  $SO_2$  nabývat pouze hodnot podél příslušné hranice, jinak dojde ke změně fázového složení systému. Invariantní body A a B odpovídají takovým podmínkám, kdy v rovnováze s plynnou fází existují tři kondenzované fáze (bod A: Zn, ZnO a ZnS, bod B: ZnO, ZnS a  $ZnSO_4$ ). Počet stupňů volnosti je roven nule a jednotlivé invariantní body odpovídají při dané teplotě jediné dvojici hodnot  $p(O_2)$  a  $p(SO_2)$ .



**Obrázek 5-13**

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Zn-O-S při teplotě 1000 K (a) a postup jeho konstrukce (b)

Přímky označené  $SO_3$  a  $S_2$  odpovídají izobarám těchto látek v plynné fázi, které mohou být při konstrukci diagramu rovněž uvažovány. Výpočet a konstrukci popsaného diagramu si nyní podrobně probereme.

Existuje několik různých postupů pro výpočet a konstrukci izotermních diagramů stability fází. Při „ručním“ výpočtu obvykle volíme stechiometrický postup, při kterém určujeme univariantní hranice oblastí stability jednotlivých fází. Jak bylo uvedeno výše, jsou tyto hranice grafickým vyjádřením vazných podmínek mezi hodnotami  $p(O_2)$  a  $p(SO_2)$ , přičemž tyto podmínky představují rovnovážné podmínky chemických reakcí mezi příslušnými dvojicemi kondenzovaných fází.

Rovnováhu mezi kapalným Zn a pevným ZnO popisuje rovnice



Za předpokladu, že  $\text{Zn(l)}$  i  $\text{ZnO(s)}$  se reakce účastní jako čisté látky a plynná fáze se chová ideálně, platí pro standardní reakční Gibbsovu energii této reakce vztah

$$\Delta_r G^\circ (\text{R16}) = -RT \ln K_{\text{R16}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (5.2-35)$$

Pro teplotu 1000 K je  $\Delta_r G^\circ(\text{R16})/RT = -59,2$ , a tak v diagramu o souřadnicích  $\log p(\text{SO}_2)$  vs.  $\log p(\text{O}_2)$  představuje hranici oblastí stability Zn(l) a ZnO(s) přímka kolmá na osu  $\log p(\text{O}_2)$  o souřadnici  $\log p(\text{O}_2) = -25,7$  (viz obr. 5-13b, přímka Zn/ZnO). Je zřejmé, že - uvažujeme-li pouze kondenzované látky Zn(l) a ZnO(s) - je v polorovině napravo od této přímky ( $p(\text{O}_2) > p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$ ) stabilní ZnO(s) a naopak nalevo od této přímky ( $p(\text{O}_2) < p^{\text{eq}}(\text{O}_2)$ ) je stabilní Zn(l).

Rovnováhu mezi kapalným Zn a pevným ZnS popisuje rovnice



Za výše uvedených předpokladů platí pro  $\Delta_r G^\circ(\text{R17})$  vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R17}) = -RT \ln K_{\text{R17}} = RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} \quad (5.2-36)$$

Pro teplotu 1000 K je  $\Delta_r G^\circ(\text{R17})/RT = 14,2$ , a tak v diagramu představuje hranici oblastí stability Zn(l) a ZnS(s) přímka určená rovnicí

$$\log p_{\text{SO}_2} = \log p_{\text{O}_2} + 6,2 \quad (5.2-37)$$

(viz obr. 5-13b, přímka Zn/ZnS). Analogicky jako v předchozím případě, tj. uvažujeme-li pouze kondenzované látky Zn(l) a ZnS(s), je Zn(l) stabilní v dolní polorovině a ZnS(s) v horní polorovině vytvořené přímkou (5.2-37).

Rovnováhu mezi pevným ZnS a pevným ZnO popisuje rovnice



Za výše uvedených předpokladů platí pro  $\Delta_r G^\circ(\text{R18})$  vztah

$$\Delta_r G^\circ(\text{R18}) = -RT \ln K_{\text{R18}} = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{SO}_2}} \quad (5.2-38)$$

Pro teplotu 1000 K je  $\Delta_r G^\circ(\text{R18})/RT = -43,8$ , a tak v diagramu představuje hranici oblastí stability ZnO(s) a ZnS(s) přímka určená rovnicí

$$\log p_{\text{SO}_2} = \frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} + 19,0 \quad (5.2-39)$$

(viz obr. 5-13b, přímka ZnO/ZnS). Opět analogicky jako v předchozích případech můžeme zjistit, že ZnS(s) je stabilní v horní polorovině a ZnO(s) v dolní polorovině vytvořené přímkou (5.2-39).

Všechny tři uvedené přímky se protínají v invariantním bodě A. Oblasti stability jednotlivých kondenzovaných fází (např. Zn(l)) ve čtyřfázovém systému Zn-ZnO-ZnS-(g) nyní určíme jako průnik dvou polorovin, které představují oblast stability příslušné fáze (Zn(l)) ve dvou třífázových podsystemech (Zn-ZnO-(g) a Zn-ZnS-(g)); oblast stability Zn(l) je na obr. 5-13b vyšrafována. Oblasti stability ZnS(s) resp. ZnO(s) budou dále omezeny hranicemi ZnS-ZnSO<sub>4</sub> resp. ZnO-ZnSO<sub>4</sub>, které zcela analogickým postupem odvodíme z rovnovážných

podmínek reakcí



Izobary  $[p(\text{SO}_3)]$  a  $[p(\text{S}_2)]$  zkonstruujeme na základě rovnovážných podmínek reakcí



pro které platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R21}) = -RT \ln K_{\text{R21}} = RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{SO}_3}}, \quad \frac{\Delta_r G^\circ(\text{R21}, 1000 \text{K})}{RT} = -0,6 \quad (5.2-40)$$

$$\log p_{\text{SO}_2} = -\frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} + \log p_{\text{SO}_3} - 0,26 \quad (5.2-41)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R22}) = -RT \ln K_{\text{R22}} = RT \ln \frac{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}}, \quad \frac{\Delta_r G^\circ(\text{R22}, 1000 \text{K})}{RT} = -34,9 \quad (5.2-42)$$

$$\log p_{\text{SO}_2} = \log p_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \log p_{\text{S}_2} + 15,1 \quad (5.2-43)$$

Rovnice (5.2-41) a (5.2-43) jsou pro pevné hodnoty  $p(\text{SO}_3)$  resp.  $p(\text{S}_2)$  v souřadnicích  $\log p(\text{SO}_2)$  vs.  $\log p(\text{O}_2)$  rovnicemi přímek a jejich sít' bývá v Kelloggových diagramech rovněž znázorněna pro usnadnění přechodu mezi různými způsoby vyjádření složení plynné fáze (souřadnice  $\text{O}_2\text{-SO}_2$  nebo  $\text{O}_2\text{-SO}_3$  nebo  $\text{O}_2\text{-S}_2$ ).

Ve složitějších případech, kdy v daném systému může existovat značný počet jednosložkových kondenzovaných fází je „ruční“ postup výpočtu velmi pracný a nepřehledný. To souvisí i se skutečností, že obvykle předem nevíme, které z kondenzovaných fází mohou při dané teplotě spolu koexistovat, a tak při výpočtu musíme uvažovat všechny možné kombinace a následně testovat, které z nich představují termodynamicky stabilní rovnováhu. Výpočet a konstrukce diagramů stability fází lze však snadno převést na počítač<sup>39</sup>. Algoritmy pro výpočet na počítači bývají odlišné. Lze postupovat např. tak, že nejprve určíme souřadnice všech kombinatoricky možných invariantních bodů, dále vybereme ty z nich, které jsou termodynamicky stabilní a následně zobrazíme hranice oblastí stability jednotlivých fází jako spojnice dvojic stabilních invariantních bodů resp. invariantního bodu a hraničního bodu

<sup>39</sup> Viz např. práce Leitner J., Voňka P., Glaser V.: *Program for the calculation and construction of isothermal phase stability diagrams*, Comput. Chem. 17, 277-281 (1993).

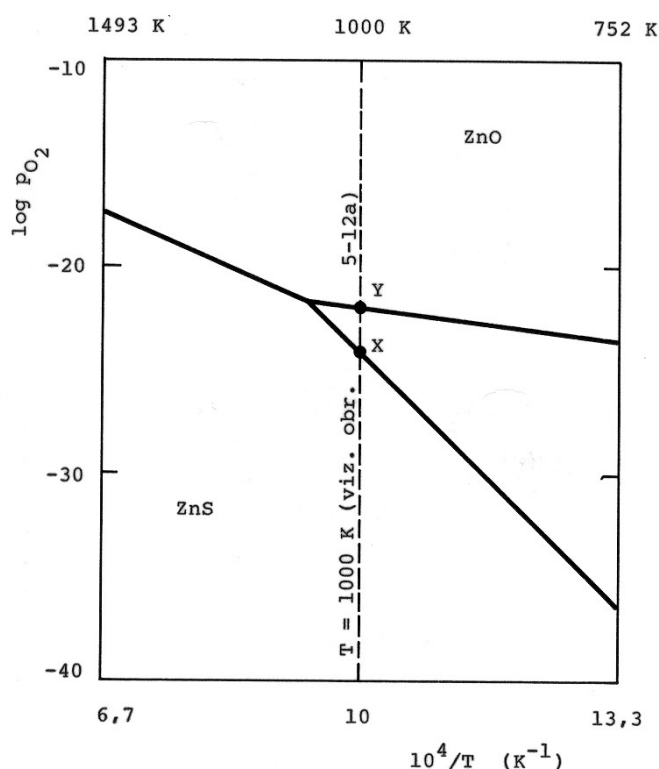
diagramu. Při jiném postupu (nestechiometrickém) testujeme v různých bodech diagramu určených souřadnicemi  $\log p(\text{O}_2)$ - $\log p(\text{SO}_2)$ , která z fází je pro příslušné hodnoty  $p(\text{O}_2)$  a  $p(\text{SO}_2)$  při dané teplotě termodynamicky nejstabilnější a metodou půlení intervalu určíme hranice oblastí stability. Počítačové algoritmy lze snadno zobecnit a konstruovat diagramy stability fází pro nejrůznější systémy, např. Me-Se-O, Me-C-O, Me-Cl-H, Me-Cl-O aj. i pro systémy tvořené více než třemi prvky. V tomto případě však, chceme-li výsledek znázornit ve dvourozměrném diagramu, je třeba pevně zvolit další intenzivní proměnnou, např. parciální tlak některé nezávislé složky plynné fáze.

Vedle izotermních diagramů stability fází je možné konstruovat i diagramy neizotermní, kde teplota je jednou z proměnných veličin. Na obr. 5-14 je znázorněna část takového diagramu v souřadnicích  $\log p(\text{O}_2)$  vs.  $1/T$  pro systém Zn-S-O při parciálním tlaku  $p(\text{SO}_2) = 10^{-22}$ . Při konstrukci tohoto diagramu vycházíme ze stejných rovnovážných podmínek jako ve výše popsaném případě. Pro určení hranic oblastí stability však musíme znát teplotní závislosti  $\Delta_r G^\circ$  příslušných reakcí. V případě reakcí (R16) až (R18) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R16}) = -705134 + 213,00T \quad (\text{J}) \quad (5.2-44)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R17}) = 88316 + 29,77T \quad (\text{J}) \quad (5.2-45)$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{R18}) = -440883 + 76,73T \quad (\text{J}) \quad (5.2-46)$$



**Obrázek 5-14**

Diagram stability fází systému Zn-O-S při relativním parciálním tlaku  $p(\text{SO}_2) = 10^{-22}$   
(body X a Y odpovídají takto označeným bodům na obr. 5-13a)

Rovnice přímek odvozené z rovnovážných podmínek (5.2-35), (5.2-36) a (5.2-38) představující jednotlivé hranice mají tvar

Zn-ZnO:

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{36833,8}{T} + 11,1 \quad (5.2-47)$$

Zn-ZnS:

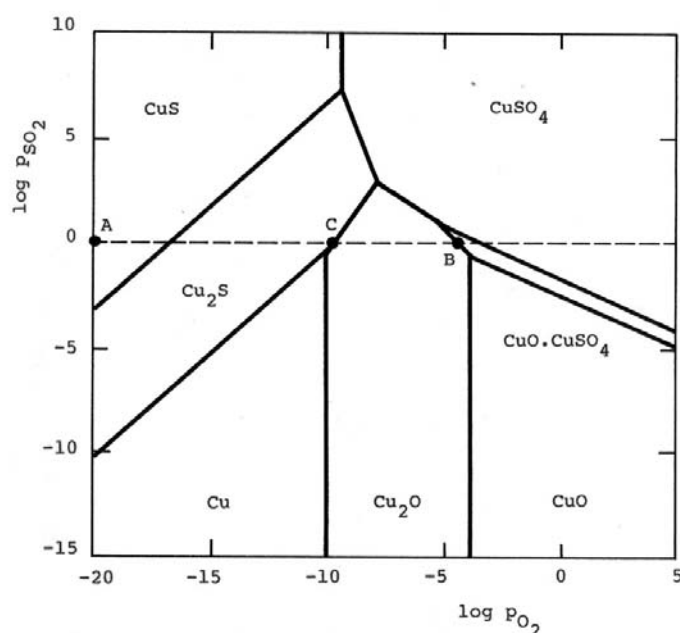
$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{4603,8}{T} - 23,5 \quad (5.2-48)$$

ZnO-ZnS: .

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{15353,5}{T} - 12,0 \quad (5.2-49)$$

Postup určení oblastí stability jednotlivých kondenzovaných fází je zcela analogický jako v případě, kdy nezávisle proměnnými byly parciální tlaky  $\text{O}_2$  a  $\text{SO}_2$ .

Kelloggovy diagramy znázorňují rovnovážné poměry v daném systému a lze z nich určit, je-li daná jednosložková kondenzovaná fáze při dané teplotě, tlaku a složení plynné fáze stabilní či ne. Bude-li se např. oxid měďnatý nacházet při teplotě 1000 K a tlaku 100 kPa v plynné atmosféře, kde  $x(\text{O}_2) = 10^{-20}$  a  $x(\text{SO}_2) = 1$  (viz obr. 5-15, bod A) jedná se o nerovnovážný stav (CuO není za těchto podmínek termodynamicky stabilní) a bude tedy docházet k samovolné chemické přeměně za vzniku dalších pevných látek. Jestliže bude složení plynné fáze konstantní (reakce probíhá v otevřeném systému, kterým proudí plynná fáze daného složení), bude reakce probíhat tak dlouho, dokud veškerý oxid nezreaguje za vzniku CuS. V uzavřeném systému, kde v důsledku reakce dochází ke změně ve složení plynné



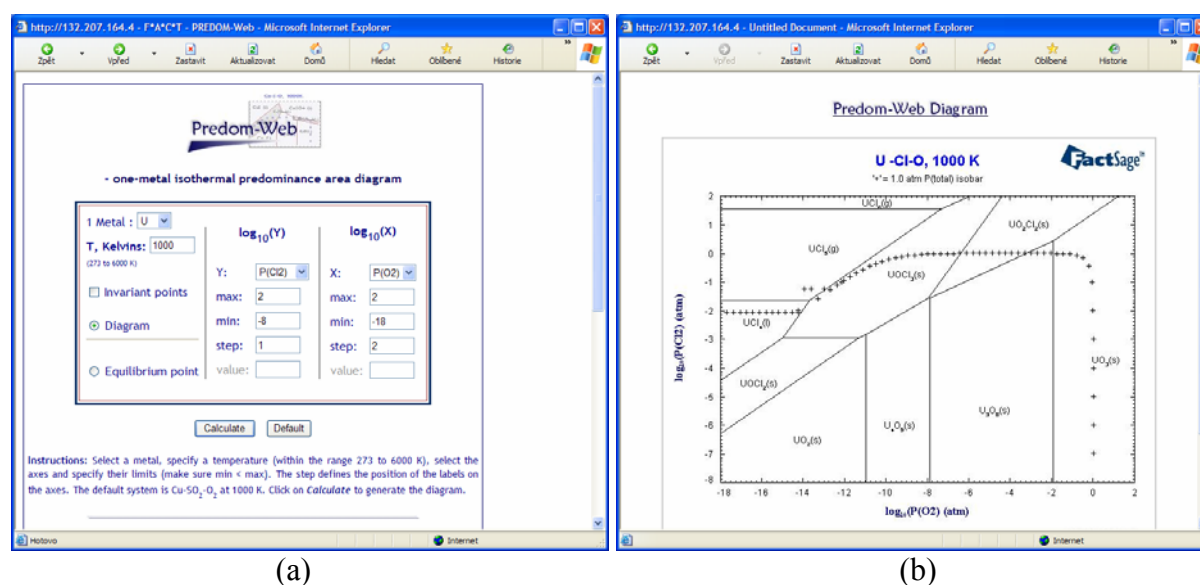
**Obrázek 5-15**

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Cu-O-S při teplotě 1000 K



fáze je třeba rovnovážné složení systému vypočítat. Výpočet rovnovážného složení takového systému je poměrně komplikovaný a jeho postup je na jiném příkladě uveden v kapitole 5.4. Zde si pro ilustraci uvedeme pouze některé výsledky. Při reakci 1 molu plynné fáze výše uvedeného složení s 1 molem  $\text{CuO(s)}$  vznikne 0,25 molu  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  a 0,25 molu  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4\text{(s)}$ , přičemž složení plynné fáze je dáno bodem B. Budeme-li místo oxidu uvažovat elementární měď, pak reakcí za stejných podmínek vznikne 0,33 molu  $\text{Cu}_2\text{O}$  a 0,67 molu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , přičemž složení plynné fáze odpovídá bodu C.

V současné době je možné pro konstrukci Kelloggových diagramů využít počítačové programy volně dostupné na internetu. Tak např. producent software *FactSage*, určeného pro různé termodynamické výpočty v oblasti metalurgie a materiálového inženýrství nabízí na svých webových stránkách (<http://www.factsage.com>) v položce *Fact-Web* přístup k programu *Predom-Web*, který po zadání potřebných vstupních údajů příslušný diagram zkonstruuje. Na obr. 5-16a je vzhled úvodní stránky se zadávanými údaji, na obr. 5-16b je pak vypočtený Kelloggův diagram pro systém U-Cl-O při teplotě 1000 K.



(a)

(b)

**Obrázek 5-16**

Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému U-Cl-O při teplotě 1000 K zkonstruovaný pomocí programu *Predom-Web*;

(a) vstupní menu pro zadání systému a parametrů výpočtu, (b) výsledný diagram

**Příklad 5-3:**

Určete, která z pevných látek  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{ZnSO}_4$  je v plynné atmosféře stálého složení obsahující kyslík a oxid siřičitý v poměru 1:1 při teplotě 1000 K a relativním tlaku  $2 \cdot 10^{-5}$  termodynamicky stabilní.

**Řešení:**

Rozklad  $\text{ZnSO}_4$  za vzniku sulfidu zinečnatého probíhá podle rovnice



Závislost příslušné reakční Gibbsovy energie na složení soustavy vyjádříme na základě pomoci vztahu (1.5-24) a platí

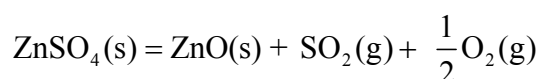
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Z termodynamických dat reagujících látek vypočteme hodnotu  $\Delta_r G^\circ(1000\text{ K}) = 419,98\text{ kJ}$ . Relativní parciální tlak kyslíku je  $p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$ . Po dosazení do výše uvedeného vztahu získáme hodnotu

$$\Delta_r G = 419980 + 2 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} = 228543\text{ J}$$

Jelikož je hodnota  $\Delta_r G > 0$ , nebude tato reakce za daných podmínek samovolně probíhat a termodynamicky stabilnější je tedy výchozí látka  $\text{ZnSO}_4$  než produkty reakce  $\text{ZnS}$ .

Rozklad  $\text{ZnSO}_4$  za vzniku oxidu zinečnatého probíhá podle rovnice



Pro závislost reakční Gibbsovy energie této reakce na složení soustavy platí

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln p_{\text{SO}_2} + \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Z termodynamických dat reagujících látek vypočteme hodnotu  $\Delta_r G^\circ(1000\text{ K}) = 55,82\text{ kJ}$ . Relativní parciální tlak oxidu siřičitého je  $p(\text{SO}_2) = x(\text{SO}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$ , a kyslíku  $p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p = 0,5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-5}$ . Po dosazení do výše uvedeného vztahu vypočteme hodnotu

$$\Delta_r G = 55820 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} + 0,5 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 10^{-5} = -87758\text{ J}$$

Jelikož je hodnota  $\Delta_r G < 0$ , bude tato reakce za daných podmínek probíhat samovolně a termodynamicky stabilnější je tedy produkt reakce  $\text{ZnO}$  než výchozí látka  $\text{ZnSO}_4$ .

Z uvedených výsledků vyplývá, že za daných podmínek je termodynamicky stabilní fází oxid zinečnatý. Výsledek výpočtu můžeme ověřit v Kelloggově diagramu na obr. 5-13a, kde uvažované složení plyné fáze odpovídá bodu Z a spadá tedy do oblasti stability pevného  $\text{ZnO}$ .

### 5.2.5. Transportní reakce

Řada pevných látek vzniká jako produkt chemických reakcí výchozích látek plyných. Těchto reakcí se v praxi využívá např. při rafinaci některých kovů (Ti, Zr, Ni aj.), při přípravě tenkých povrchových vrstev monokrystalického, polykrystalického či amorfního charakteru (Al, W, Si, GaAs, InP,  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ , ZnSe, CdTe,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiC, TiN,  $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$  aj.), při přípravě monokrystalů některých sloučenin ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{TeVO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  aj.) a uplatňují se rovněž např. v žárovkách, jejichž baňky jsou plněny halogeny. Tyto reakce je možné provádět v otevřených (průtočných) nebo uzavřených systémech. V otevřených systémech se obvykle připravují vrstvy různého složení metodami CVD (zkratka z anglického názvu „*Chemical Vapour Deposition*“ - chemická depozice z plyné fáze) nebo VPE (zkratka z anglického názvu „*Vapour Phase Epitaxy*“ - epitaxe z plyné fáze). Rafinace kovů a příprava speciálních monokrystalů se provádí obvykle v uzavřených systémech metodou CTR (zkratka z anglického názvu „*Chemical Transport Reactions*“ - chemické transportní reakce). Termodynamickou analýzou chemických transportních reakcí se budeme nyní zabývat podrobněji.

Jako příklad transportní reakce si uvedeme Van Arkelův proces rafinace titanu. Při tomto procesu se zahřívá směs surového titanu (titanové houby) a jodu obvykle na teplotu cca 800 K v uzavřené evakuované nádobě (tlak cca 10 Pa). Při počátečním poměru Ti:I = 1:2 je

dominantní složkou plynné fáze  $\text{TiI}_2$ , který vzniká reakcí<sup>40</sup>



Vzniklý plynný jodid se následně rozkládá na wolframovém drátě umístěném ve středu nádoby a odporově vyhříváném na teplotu cca 1700 K za vzniku kovového titanu a plynného jodu (reakce (R23) probíhá v opačném směru). Plynný jod je transportován (difúzí a volnou konvekcí) zpět do zdrojové části, kde opět reaguje s Ti podle rovnice (R23). Při uvedeném procesu tak dochází k transportu Ti ze zdrojové části (dna nádoby) a jeho depozici na ohříváném vlákne. Při teplotě 800 K, na kterou je vyhřívána zdrojová zóna, jsou plynné jodidy většiny doprovodných prvků (Fe, Si, Al) méně stabilní než  $\text{TiI}_2$  a nepřecházejí do plynné fáze, a tak během tohoto procesu dochází k významné rafinaci titanu.

Ve zdrojové zóně probíhá reakce (R23), pro kterou platí rovnovážná podmínka ve tvaru

$$K_{\text{R23}} = \frac{p_{\text{TiI}_2}}{p_1^2} = \frac{n_{\text{TiI}_2} + n_1}{p} \frac{n_{\text{TiI}_2}}{n_1^2} \quad (\text{5.2-50})$$

Předpokládejme, že na počátku reakce systém obsahoval 1 mol  $\text{Ti(s)}$  a 2 moly  $\text{I(g)}$ . Příslušné rovnice látkové bilance tak mají tvar

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = 2 - 2\xi \quad (\text{5.2-51a})$$

$$n_{\text{TiI}_2} = n_{\text{TiI}_2}^0 + \nu_{\text{TiI}_2} \xi = \xi \quad (\text{5.2-51b})$$

a po dosazení do rovnice (5.2-50) získáme vztah

$$K' = p K_{\text{R23}} = \frac{(2 - \xi)\xi}{(2 - 2\xi)^2} \quad (\text{5.2-52})$$

jehož úpravou získáme kvadratickou rovnici proměnné  $\xi$  ve tvaru

$$(1 + 4K')\xi^2 + 2(1 + 4K')\xi - 4K' = 0 \quad (\text{5.2-53})$$

přičemž fyzikálně reálné řešení spadá do intervalu (0,1). Pro teplotu 800 K vypočteme z termodynamických dat reagujících látek hodnotu  $K_{\text{R23}} = 2,06 \cdot 10^{14}$ , a tedy  $K' = 2,06 \cdot 10^{10}$ . Řešením rovnice (5.2-53) získáme hodnotu  $\xi \approx 1$ , což znamená, že veškerý původně přítomný Ti přešel ve zdrojové zóně do plynné fáze ve formě  $\text{TiI}_2(\text{g})$ .

V depoziční zóně dochází k rozkladu plynného  $\text{TiI}_2$  podle rovnice (zpětná reakce k rovnici (R23))



Pro rovnovážnou podmínku této reakce platí

<sup>40</sup> Za sníženého tlaku 10 Pa je jod v plynné fázi dominantně přítomen ve formě atomární  $\text{I(g)}$ .

$$K_{R24} = \frac{1}{K_{R23}} = \frac{p_1^2}{p_{\text{TiI}_2}} = \frac{p}{n_{\text{TiI}_2} + n_1} \frac{n_1^2}{n_{\text{TiI}_2}} \quad (5.2-54)$$

Na počátku reakce nyní uvažujeme 1 mol plynného  $\text{TiI}_2$ , vzniklý z 1 molu titanu a 2 molů jodu ve zdrojové zóně. Podmínky látkové bilance mají nyní tvar

$$n_{\text{TiI}_2} = n_{\text{TiI}_2}^0 + \nu_{\text{TiI}_2} \xi = 1 - \xi \quad (5.2-55a)$$

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi = 2\xi \quad (5.2-55b)$$

a po dosazení do rovnice (5.2-54) získáme vztah

$$K'' = \frac{K_{R24}}{p} = \frac{(2\xi)^2}{(1+\xi)(1-\xi)} \quad (5.2-56)$$

jehož úpravou získáme pro rozsah reakce vztah

$$\xi = \left( \frac{K''}{K'' + 4} \right)^{1/2} \quad (5.2-57)$$

Pro teplotu vlákna 1700 K je  $K_{R24} = 7,12 \cdot 10^{-4}$ , a tedy  $K'' = 7,12$ . Řešením rovnice (5.2-57) získáme hodnotu  $\xi = 0,80$ , což znamená, že rozkladem 1 molu  $\text{TiI}_2$  v depoziční zóně vznikne 0,8 molu titanu ( $n_{\text{Ti}} = \xi$ ).

Při popisu transportu titanu v systému Ti-I jsme uvažovali v plynné fázi pouze dvě látky -  $\text{TiI}_2$  a I a mezi pevným titanem a plynnou fází pouze jednu chemickou reakci (R23) resp. (R24). V závislosti na počátečních podmínkách však mohou být v plynné fázi obsaženy i další látky, zejména  $\text{TiI}_4$ , který je při nižších teplotách a vyšším obsahu jodu dominantní titan obsahující složkou plynné fáze. V obecném případě musíme tedy do výpočtu zahrnout všechny termodynamicky stabilní sloučeniny tvořené uvažovanými prvky. Rovnovážné složení takového mnohosložkového systému pak obvykle počítáme postupem uvedeným v části 5.4.

Jak bylo uvedeno již dříve, dochází při transportu Ti k jeho rafinaci, což dokumentují výsledky uvedené v tab. 5-IV. Tyto výsledky byly získány na základě výpočtu rovnovážného

**Tabulka 5-IV**

Výsledky termodynamického rozboru Van Arkelova procesu rafinace titanu

Prvek	Podíl převedený do plynné fáze (%)
Mg	100
Ti	91
Al	39
Si	≈0
Fe	≈0

složení systému tvořeného šesti prvky - Ti, Fe, Mg, Al, Si a I. Pro výpočet byl užít nestechiometrický algoritmus (viz část 55.) a bylo při něm uvažováno 15 plynných látek (I, I<sub>2</sub>, TiI, TiI<sub>2</sub>, TiI<sub>3</sub>, TiI<sub>4</sub>, FeI<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, Mg, MgI, MgI<sub>2</sub>, AlI<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, SiI<sub>2</sub> a SiI<sub>4</sub>) a 9 jednosložkových pevných fází (Ti, TiI<sub>2</sub>, TiI<sub>3</sub>, Fe, FeI<sub>2</sub>, Mg, MgI<sub>2</sub>, Al a Si). Výpočet byl proveden pro teplotu 800 K, relativní tlak 10<sup>-4</sup> pro počáteční složení systému  $n^\circ(\text{I}) = 5 \text{ mol}$ ,  $n^\circ(\text{Ti}) = 1 \text{ mol}$ ,  $n^\circ(\text{Fe}) = 1 \text{ mol}$ ,  $n^\circ(\text{Mg}) = 1 \text{ mol}$ ,  $n^\circ(\text{Al}) = 1 \text{ mol}$  a  $n^\circ(\text{Si}) = 1 \text{ mol}$ . V tab. 5-IV jsou uvedeny podíly jednotlivých prvků převedené do plynné fáze ve formě jodidů. Z těchto výsledků je zřejmé, že při daných podmínkách do plynné fáze přejdou zejména Mg a Ti, méně pak Al a Si a Fe nejsou v plynné fázi prakticky obsaženy. Přítomnost MgI<sub>2</sub> v plynné fázi nevadí, neboť při teplotě depozice Ti (≈1700 K) je hořčík vzniklý jeho rozkladem v plynném stavu a deponovaný titan tak prakticky nekontaminuje. Stejně účinný je tento postup pro odstranění Fe a Si (do plynné fáze nepřecházejí, zůstávají ve výchozí surovině). Obsah Al lze za daných podmínek snížit na méně než polovinu původní koncentrace.

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že v uzavřeném systému lze pro chemický transport užít pouze takové reakce, jejichž rozsah se v reálně dosažitelném oboru teplot významně změní (změna  $\zeta$  z hodnoty 10<sup>-6</sup> na hodnotu 10<sup>-2</sup> není z praktického hlediska významná). Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě (1.5-33) plyne, že v případě, kdy pevná látka vzniká endotermní reakcí, bude k transportu docházet ve směru rostoucí teploty, u exotermní reakce naopak ve směru klesající teploty.

Na základě úplného termodynamického rozboru systému, ve kterém probíhají transportní reakce nebo dochází k chemickému vylučování z plynné fáze lze tedy určit (a) teplotní gradient, ve kterém bude k transportu pevných látek docházet, (b) složení vznikající pevné fáze v závislosti na teplotě, tlaku a počátečním složení systému a (c) složení plynné fáze, která je v rovnováze s fází pevnou ve zdrojové a depoziční zóně. Tyto výsledky lze užít pro stanovení vhodných podmínek pro depozici pevné fáze požadovaného složení v uzavřených i otevřených systémech<sup>41</sup>.

### 5.3. Heterogenní systémy - vícesložkové kondenzované fáze

#### 5.3.1. Rovnováhy v binárních kondenzovaných systémech

##### 5.3.1.1. *T-x* fázové diagramy binárních kondenzovaných systémů

Rovnovážné poměry v binárních a pseudobinárních systémech znázorňujeme obvykle graficky ve formě rovnovážných fázových diagramů. Tvoří-li systém dvě složky, které spolu chemicky nereagují, pak podle Gibbsova fázového pravidla (1.6-1) je počet stupňů volnosti  $v$  roven

$$\begin{aligned} v = 3 & \text{ pro } F = 1 \\ v = 2 & \text{ pro } F = 2 \\ v = 1 & \text{ pro } F = 3 \end{aligned} \tag{5.3-1}$$

Ve vztazích (5.3-1) je  $F$  počet fází, které koexistují v rovnováze. Jelikož v systému je přítomna vždy alespoň jedna fáze ( $v \leq 3$ ), musíme jednu z proměnných  $T$ ,  $p$  a  $x$ , které stav systému

<sup>41</sup> Problematice termodynamického rozboru procesu CVD je věnována starší přehledná práce Leitner J., Voňka P., Černý Č.: *Termodynamický rozbor procesu CVD*, Chem. Listy 78, 1233 - 1253 (1984).

jednoznačně určují pevně zvolit, abychom mohli pro zobrazení užít dvourozměrný diagram. Jelikož termodynamické vlastnosti, a tedy i rovnovážné poměry kondenzovaných soustav v oboru nízkých a středních tlaků ovlivňuje změna tlaku jen málo, volíme při konstrukci diagramů obvykle konstantní hodnotu tlaku  $p^{\circ} = 100 \text{ kPa}$ . Pro izobarické podmínky pak platí

$$\begin{aligned} v = 2 & \text{ pro } F = 1 \text{ a } [p] \\ v = 1 & \text{ pro } F = 2 \text{ a } [p] \\ v = 0 & \text{ pro } F = 3 \text{ a } [p] \end{aligned} \quad (5.3-2)$$

Ke stejným relacím dospějeme i v případě, že složky spolu mohou reagovat za vzniku různých sloučenin. S každou touto sloučeninou je spojena i jedna další rovnovážná podmínka (pro reakci, kterou příslušná sloučenina ze základních složek nebo jiných sloučenin vzniká), a tak podle vztahu (1.6-1) zůstává počet stupňů volnosti nezměněn.

Fázové diagramy dvousložkových kondenzovaných soustav jsou velice rozmanité a jejich odlišnost je dána:

- existencí různých strukturních modifikací pevných látek a jejich roztoků,
- různou mísitelností složek v kapalném i pevném stavu,
- možností tvorby stechiometrických i nestechiometrických sloučenin, které mohou být stabilní v různě širokém oboru teplot a složení.

Některé základní typy jednoduchých binárních fázových diagramů jsou dále podrobněji popsány. Pro popis jsou vybrány konkrétní binární fázové diagramy prvků<sup>42</sup>; zobecnění, či interpretace rovnovážných fázových poměrů ve složitějších (pseudobinárních) systémech, kde složkami jsou sloučeniny, by nemělo být problematické. Pozornost je zaměřena především na oblast vyšších teplot, která je pro přípravu a zpracování anorganických materiálů nejvýznamnější.

#### a) Úplná mísitelnost složek v koexistujících fázích

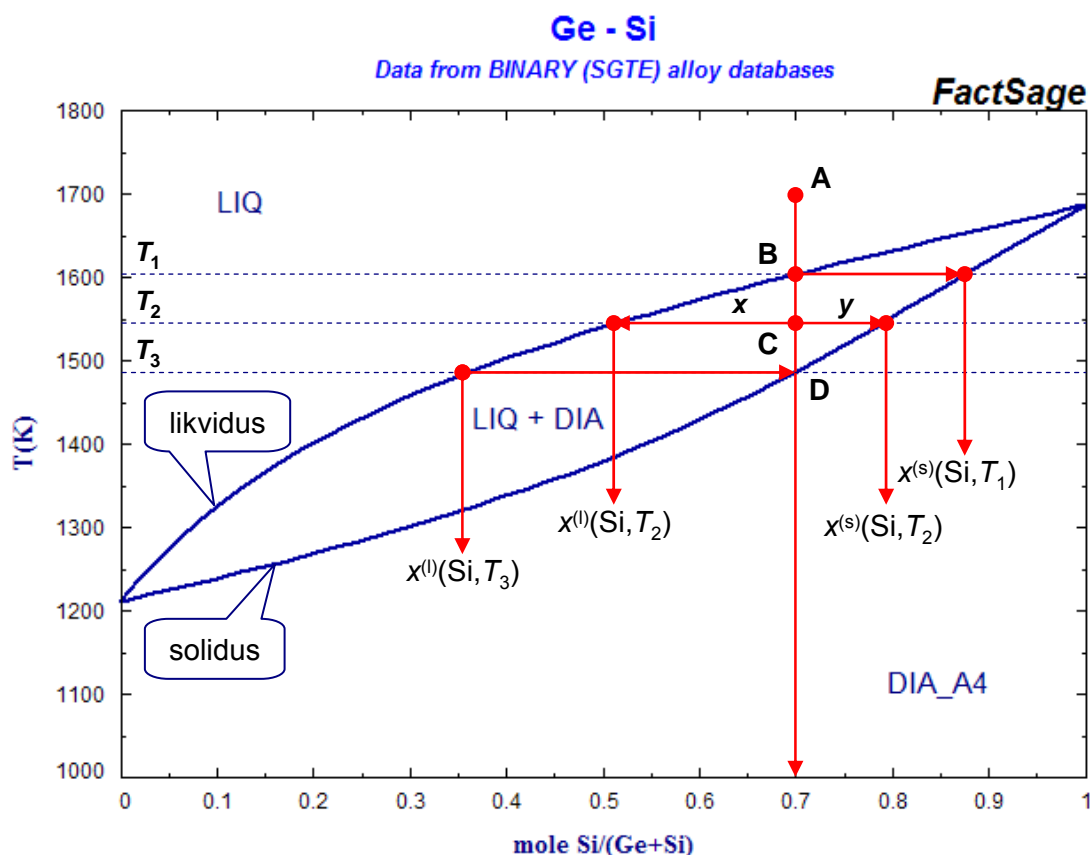
Příkladem systému, jehož složky vykazují neomezenou mísitelnost v koexistujících fázích je systém Ge-Si (obr. 5-16). Oba prvky krystalují při atmosférickém tlaku ve struktuře diamantu (strukturní typ A4) a vzhledem k blízkým mřížkovým parametrům ( $a_{\text{Si}} = 0,543 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{Ge}} = 0,566 \text{ nm}$ ) se v pevném stavu mísí neomezeně. Jelikož se jedná o chemicky podobné prvky bez významných chemických interakcí, mísí se neomezeně i v kapalně fázi (tavenině) a v obou fázích vykazují jen velmi malé kladné odchylky od ideálního chování ve smyslu Raoultova zákona.

Plocha fázového diagramu (obr. 5-16) je rozdělena křivkami *likvidu* a *solidu* na tři oblasti. Oblast označená LIQ nad křivkou *likvidu* odpovídá podmínkám, kdy je termodynamicky stabilní tavenina. Oblast označená DIA\_A4 pod křivkou *solidu* odpovídá podmínkám, kdy je stabilní pevný roztok (se strukturou diamantu). Oblast mezi křivkami *likvidu* a *solidu* je heterogenní oblastí kdy v rovnováze koexistují pevný roztok s taveninou. V této dvoufázové oblasti je počet stupňů volnosti  $v = 1$ , a tak pro zvolenou hodnotu teploty je složení koexistujících fází jednoznačně určeno.

Popíšme nyní chladnutí taveniny o složení  $x^{(l)}(\text{Si}) = 0,7$ , jejíž počáteční teplota odpovídá bodu A na obr. 5-16. Při dosažení teploty  $T_1$  (bod B) se z taveniny počne vylučovat pevný roztok Si-Ge(s), jehož složení je  $x^{(s)}(\text{Si}, T_1)$ . Při dalším ochlazení nyní již heterogenního systému se mění jednak složení koexistujících fází (složení taveniny podél křivky *likvidu*, složení pevného roztoku podél křivky *solidu*), jednak celková látková množství obou fází. Při teplotě  $T_2$  koexistují v rovnováze tavenina o složení  $x^{(l)}(\text{Si}, T_2)$  a pevný roztok o složení

<sup>42</sup> Všechny fázové diagramy byly generovány počítačovým programem FactSage (verze 5.5) z připojených databází (viz <http://www.factsage.com/>)

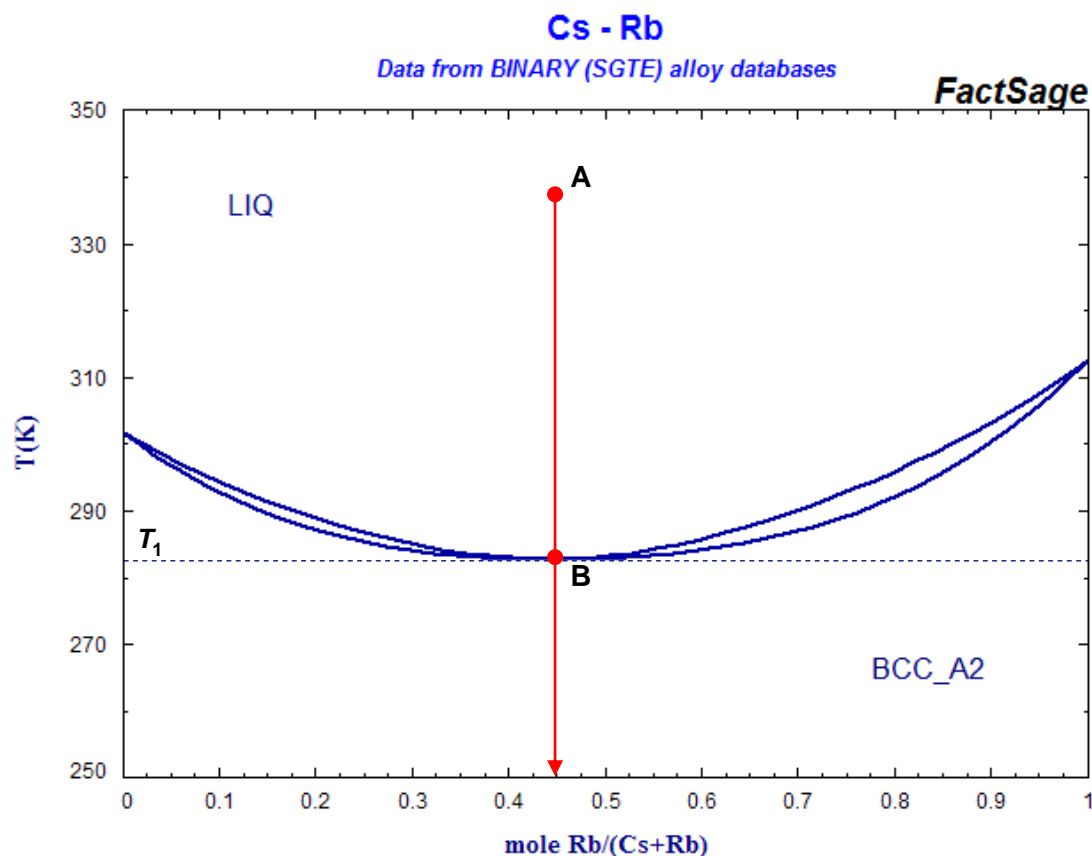
$x^{(s)}(\text{Si}, T_2)$ . Látková množství koexistujících fází jsou dle pákového pravidla úměrná délkám úseček  $x$  a  $y$  a platí:  $n(s)/n(l) = x/y$  resp.  $n(s)/(n(s) + n(l)) = x/(x + y)$  a  $n(l)/(n(s) + n(l)) = y/(x + y)$ . Po dosažení teploty  $T_3$  (bod D) ztuhne poslední podíl taveniny o složení  $x^{(l)}(\text{Si}, T_3)$ , systém je opět homogenní a složení pevného roztoku, který je při teplotách  $T < T_3$  stabilní je dáno počátečním složením taveniny  $x^{(s)}(\text{Si}) = 0,7$ . Teplotní interval  $T_1 - T_3$  se nazývá interval tuhnutí.



**Obrázek 5-17**  
Izobarický fázový diagram systému Ge-Si

Tento typ fázového diagramu, kdy se složky v kapalně i pevné fázi mísí téměř ideálně, přísluší např. systémům Cu-Ni, Mo-W, Se-Te, CaO-MnO, MgO-NiO,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , GaAs-GaP, AlAs-GaAs, CdTe-HgTe.

Pokud složky v pevné či kapalně fázi vykazují výraznější odchylky od ideálního chování, dochází k deformaci křivek *likvidu* a *solidu*. V případech, kdy složky se příliš neliší teplotami tání, mohou křivky *likvidu* a *solidu* vykazovat společné minimum resp. maximum. Tak je tomu např. u systému Cs-Rb, jehož fázový diagram je znázorněn na obr. 5-17 (společné minimum je označeno bodem B). Tavenina o složení  $x^{(l)}(\text{Rb}) = 0,45$  se při chladnutí chová jako čistá složka: při dosažení teploty  $T_1$  veškerá tavenina ztuhne za vzniku pevného roztoku Rb-Cs(s) se strukturou bcc a složením  $x^{(s)}(\text{Rb}) = 0,45$ . Ačkoliv při teplotě a složení, které odpovídají společnému minimumu na křivkách *likvidu* a *solidu* (bod B) koexistují pouze dvě fáze – tavenina a pevný roztok, jedná se o invariantní bod tohoto binárního systému, jelikož složení obou fází je stejné a počet nezávislých intenzivních proměnných je tak o jednu nižší. Společné minimum vykazují křivky *likvidu* a *solidu* např. v systémech Cu-Au, Cs-K, Hf-Ti, KCl-NaCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$  aj.

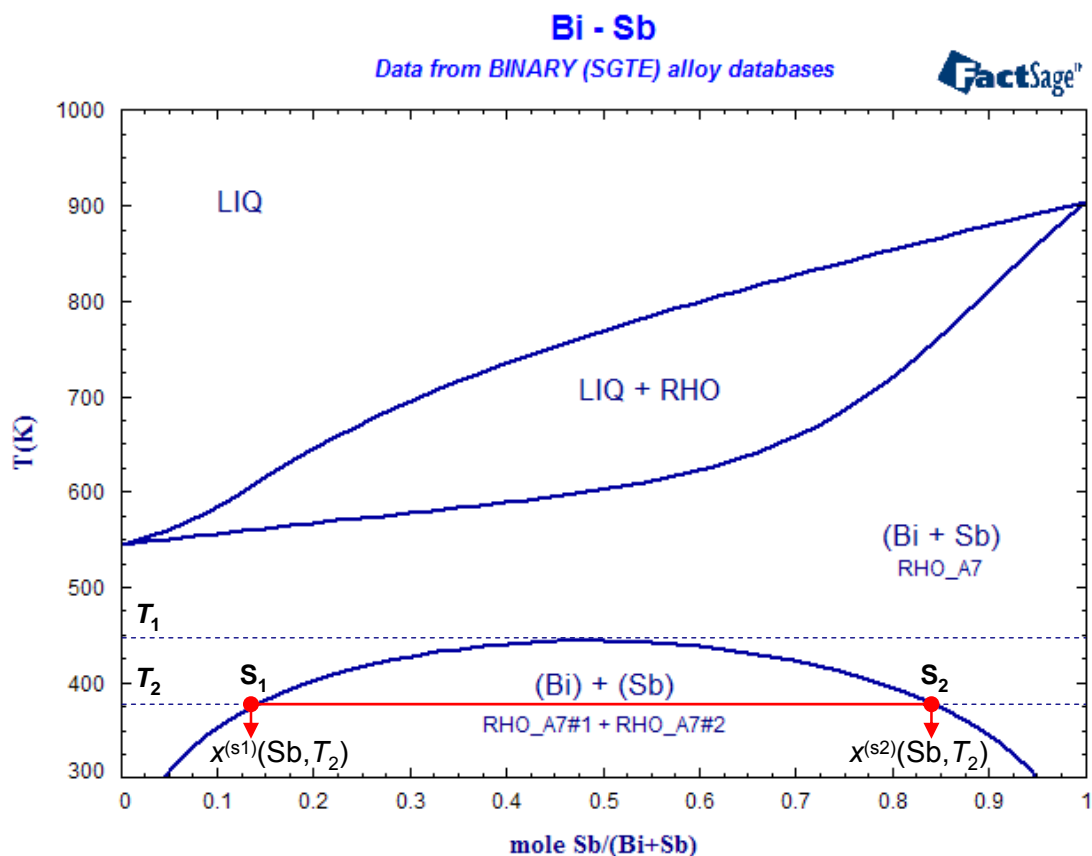


**Obrázek 5-18**  
Izobarický fázový diagram systému Cs-Rb

**b) Omezená mísitelnost složek v pevné fázi**

V případě kladných odchylek od ideálního chování v pevném stavu může docházet k výskytu oblastí s omezenou mísitelností. Pokud nejsou tyto odchylky příliš velké a kritická teplota pevného roztoku leží výrazně níž, než je teplota tání níže tající složky, oblast omezené mísitelnosti a dvofázová oblast (l)-(s) jsou odděleny oblastí stability homogenního pevného roztoku. Tuto situaci ukazuje fázový diagram systému Bi-Sb na obr. 5-19. Oba prvky krystalují ve struktuře romboedrické (strukturní typ A7). Homogenní roztok stabilní nad kritickou teplotou  $T_c = T_1 = 444$  K je označen (Bi + Sb), koexistující pevné fáze, které mohou vznikat rozpadem pevného roztoku pod kritickou teplotou jsou označeny (Bi) – pevný roztok antimonu v bismutu a (Sb) – pevný roztok bismutu v antimonu. Hranice omezené mísitelnosti je v tomto případě prakticky symetrická vzhledem ke složení systému. Leží-li při teplotě  $T_2$  celkové složení systému mezi body  $S_1$  a  $S_2$ , koexistují v rovnováze dva pevné roztoky s romboedrickou strukturou a složením  $x^{(s1)}$ (Sb) a  $x^{(s2)}$ (Sb). Poměr resp. podíl látkových množství koexistujících fází určíme pro dané celkové složení systému pomocí pákového pravidla.




**Obrázek 5-19**

Izobarický fázový diagram systému Bi-Sb

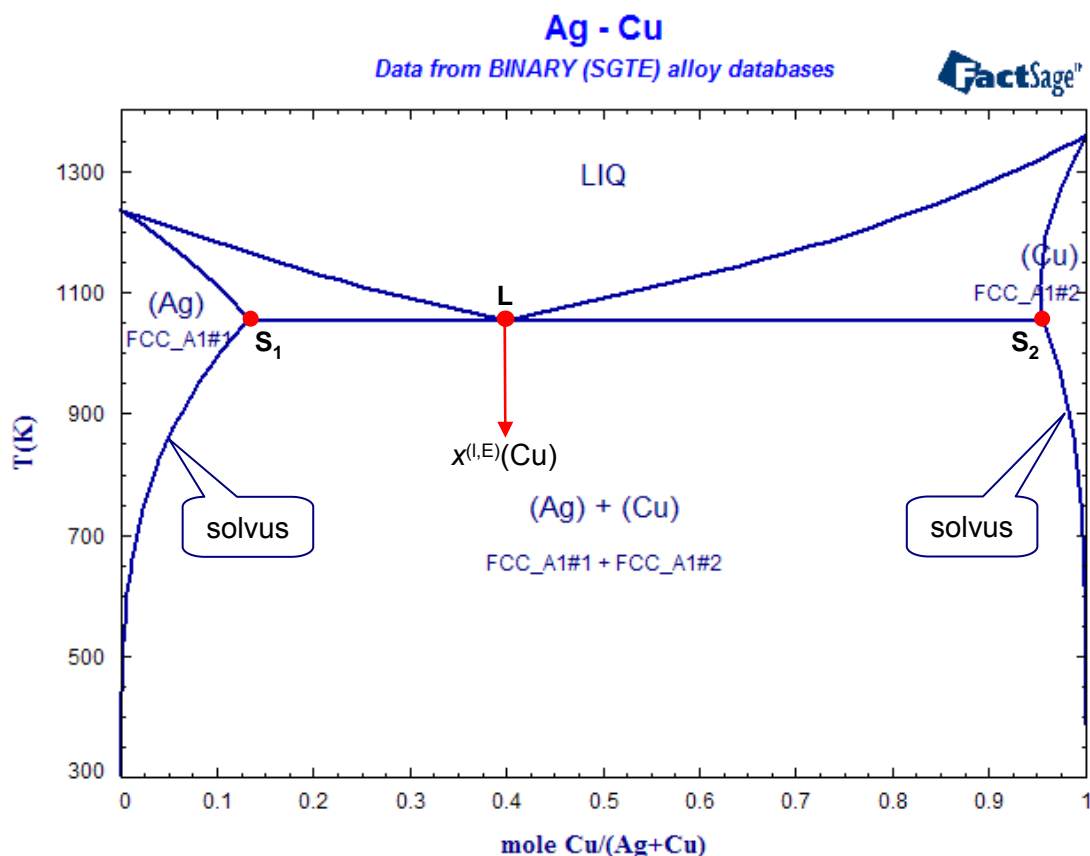
Je-li vzájemná mísitelnost v pevném stavu výrazně omezena i při vyšších teplotách, pak se dvoufázové oblasti (l)-(s) a (s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>) překrývají a ve fázovém diagramu se objeví invariantní rovnováha (l)-(s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>). Tato rovnováha (přeměna) může být eutektického či peritektického typu. Fázový diagram s eutektickou přeměnou je znázorněn na obr. 5-20.

Ve fázovém diagramu systému Ag-Cu (obr. 5-20) jsou tři oblasti, kde je termodynamicky stabilní pouze jedna fáze a tři oblasti dvoufázové. Křivky *likvidu* vymezují oblast stability taveniny (LIQ), křivky *solidu* a *solvu* ohraničují oblasti stability pevných roztoků se strukturou fcc (strukturní typ A1): (Ag) – pevný roztok mědi v stříbře a (Cu) – pevný roztok stříbra v mědi. Dvoufázové oblasti odpovídají koexistenci taveniny s pevnými roztoky (Ag) resp. (Cu) a oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy koexistují dvě fcc fáze (Ag) + (Cu) o různém složení.

Maximální rozpustnost Cu v Ag odpovídá bodu S<sub>1</sub>, maximální rozpustnost Ag v Cu bodu S<sub>2</sub>. Tyto fáze koexistují při tzv. eutektické teplotě T<sup>E</sup> s taveninou o složení x<sup>(l,E)</sup>. Tento typ invariantní rovnováhy (s<sub>1</sub>)-(l)-(s<sub>2</sub>) se nazývá eutektikum<sup>43</sup> a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě T<sup>E</sup>



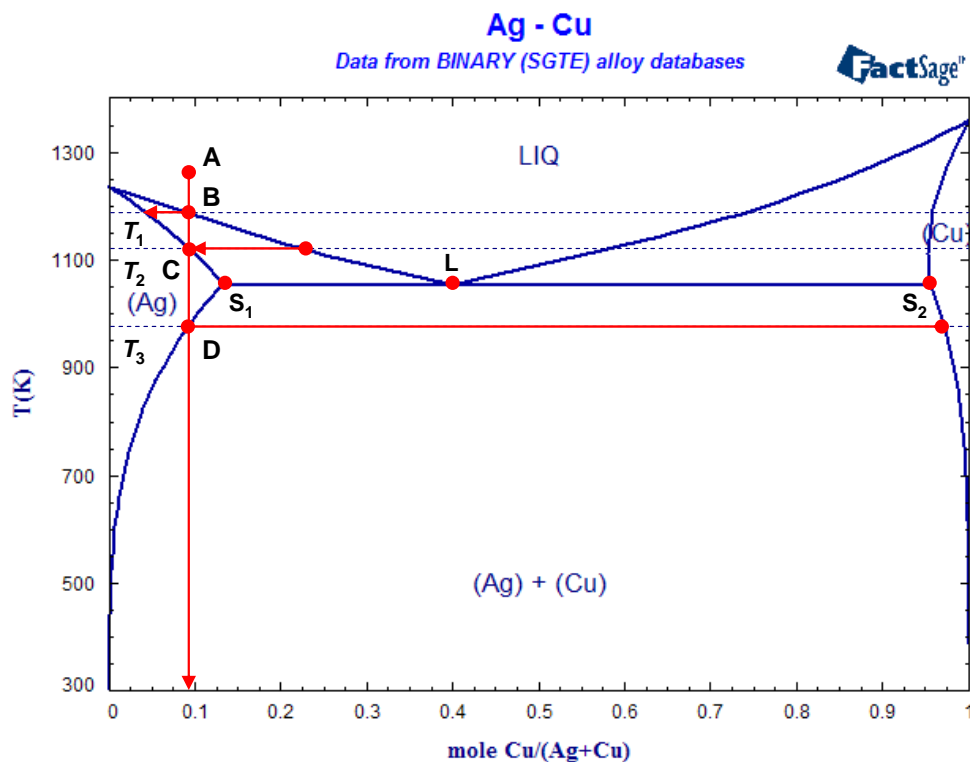
<sup>43</sup> Eutektikum stejně jako další názvy invariantních bodů pocházejí z řečtiny. Eutektikum je odvozeno ze slova „*eutektos*“ = snadno tavitelný.



je označována jako eutektická (viz tab. 5-V). Eutektikum je invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistenci tří fází ( $s_1$ )-(l)-( $s_2$ ) při stálém tlaku je stav systému ( $T, x^{(l)}, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}$ ) jednoznačně určen. Popište si nyní chladnutí tavenin různého složení (viz obr. 5-21).

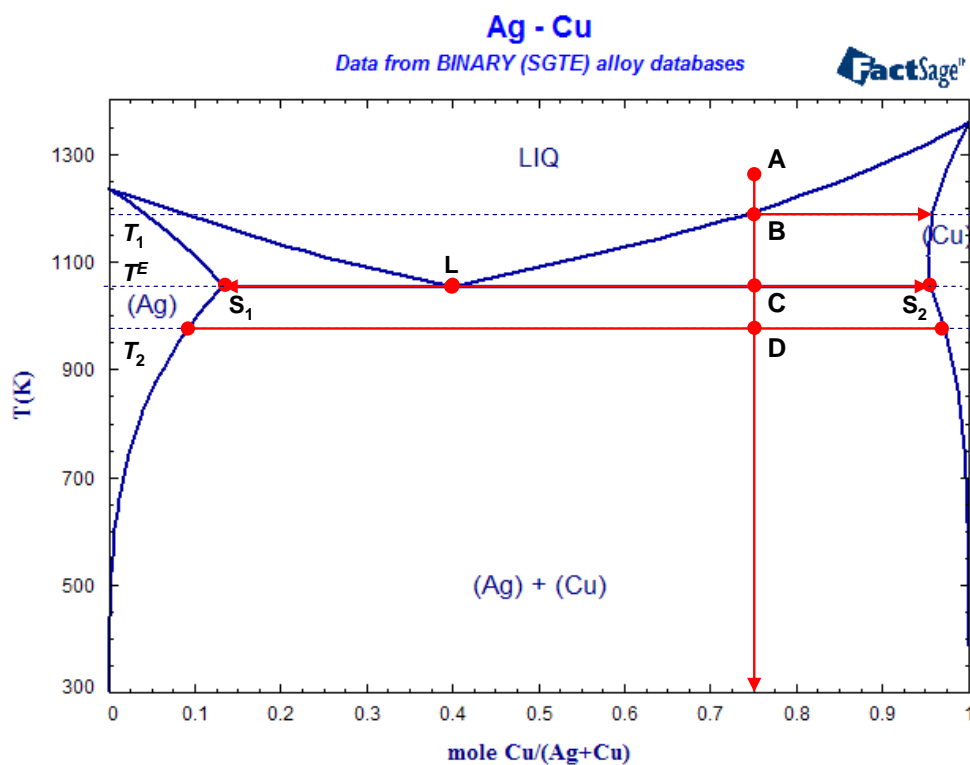
Při chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-21a dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Ag), po dosažení teploty  $T_1$  (bod B). Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy  $T_1$  a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu  $T_1$ - $T_2$  (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu mědi v koexistujících fázích. Při teplotě  $T_2$  (bod C) je již veškerá tavenina ztuhlá a při dalším chladnutí v rozmezí teplot  $T_2$ - $T_3$  (body C-D) je termodynamicky stabilní pevný roztok (Ag). Po dosažení teploty  $T_3$  (bod D) se původně homogenní pevný roztok stává termodynamicky nestabilním a rozpadá se na dvě fcc fáze různého složení. Složení sekundární fáze (Cu), která se rozpadem primární fáze (Ag) při teplotě  $T_3$  začíná tvořit je dáno průsečíkem izotermy  $T_3$  a příslušného *solvu*. Při dalším ochlazování dvoufázového systému (Ag) + (Cu) bude docházet k nárůstu látkového množství sekundární fáze (Cu) a k postupné změně složení obou fází podél křivek *solvu*.

Chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-21b, probíhá zčásti odlišným způsobem. Po dosažení teploty  $T_1$  (bod B) dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Cu), jejichž složení je dáno průsečíkem izotermy  $T_1$  a příslušné křivky *solidu*. Stejně jako v předchozím případě dochází při chladnutí taveniny v teplotním intervalu  $T_1$ - $T^E$  (body B-C) ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a



**Obrázek 5-21a**

Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chlazení taveniny daného složení



**Obrázek 5-21b**

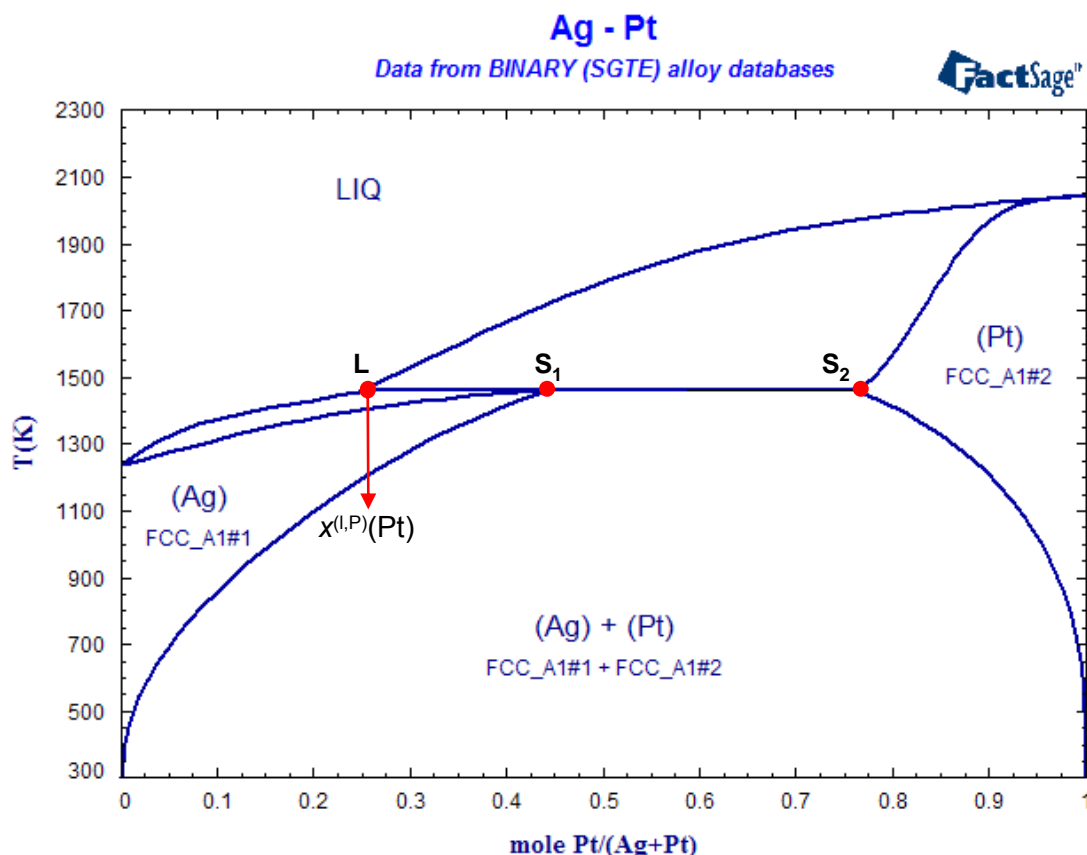
Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chlazení taveniny daného složení

pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu stříbra v koexistujících fázích. Po dosažení eutektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Cu), jehož složení odpovídá bodu  $S_2$  a eutektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina se nyní začne rozkládat eutektickou reakcí (R1) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení  $S_1$  a reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina nepřemění. Při dalším chladnutí systému koexistují v rovnováze dva pevné roztoky (Ag) a (Cu), jejichž složení se mění podél křivek *solvu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem.

Při ochlazování taveniny přesně eutektického složení  $x^{(l,E)}$  dochází po dosažení eutektické teploty  $T^E$  k eutektické reakci (R1) za vzniku dvou fcc fází (Ag) a (Cu) o složení daných body  $S_1$  a  $S_2$ , která probíhá tak dlouho, dokud se tavenina zcela nepřemění. Celý systém tak ztuhne při jedné teplotě (neexistuje interval tuhnutí), což je analogické s tuhnutím tavenin za vzniku čistých pevných látek. Dalším chladnutím pod eutektickou teplotou probíhá stejně jako již ve výše popsaném případě.

Eutektický typ fázových diagramů s různě rozsáhlou oblastí omezené mísitelnosti v pevné fázi je poměrně častý. Jako příklad lze uvést systémy Al-Si, Cd-Zn, Ga-In, Na-Rb, Pb-Sn, KF-LiF, NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaO-MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CdSe-SnSe, HgSe-PbSe, CdTe-PbTe.

Na obr. 5-22 je znázorněn fázový diagram systému Ag-Pt, ve kterém dochází k peritektické přeměně. V diagramu jsou vyznačeny tři oblasti, kde je termodynamicky stabilní pouze jedna fáze a tři oblasti dvoufázové. Křivky *likvidu* vymezují oblast stability taveniny (LIQ), křivky *solidu* a *solvu* ohraničují oblasti stability pevných roztoků se strukturou fcc (strukturní typ A1): (Ag) – pevný roztok platiny v stříbře a (Pt) – pevný roztok stříbra v platině. Dvoufázové oblasti



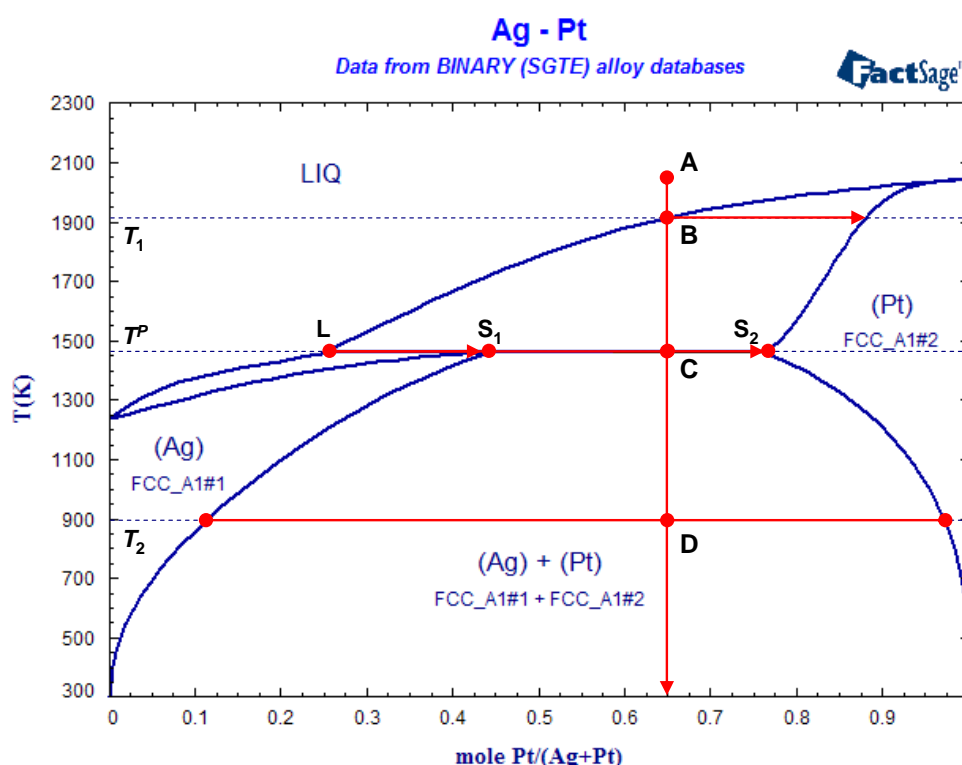
**Obrázek 5-22**  
Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt

odpovídají koexistenci taveniny s pevnými roztoky (Ag) resp. (Pt) a oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy koexistují dvě fcc fáze (Ag) + (Pt) o různém složení.

Maximální rozpustnost Pt v Ag odpovídá bodu  $S_1$ , maximální rozpustnost Ag v Pt bodu  $S_2$ . Tyto fáze koexistují při tzv. peritektické teplotě  $T^P$  s taveninou o složení  $x^{(l,P)}$ . Tento typ invariantní rovnováhy (l)-(s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>) se nazývá peritektikem a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě  $T^P$



je označována jako peritektická (viz tab. 5-V). Peritektikum je invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistenci tří fází (l)-(s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>) při stálém tlaku je stav systému ( $T, x^{(l)}, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}$ ) jednoznačně určen. Popišme si nyní chladnutí tavenin různého složení (viz obr. 5-23).



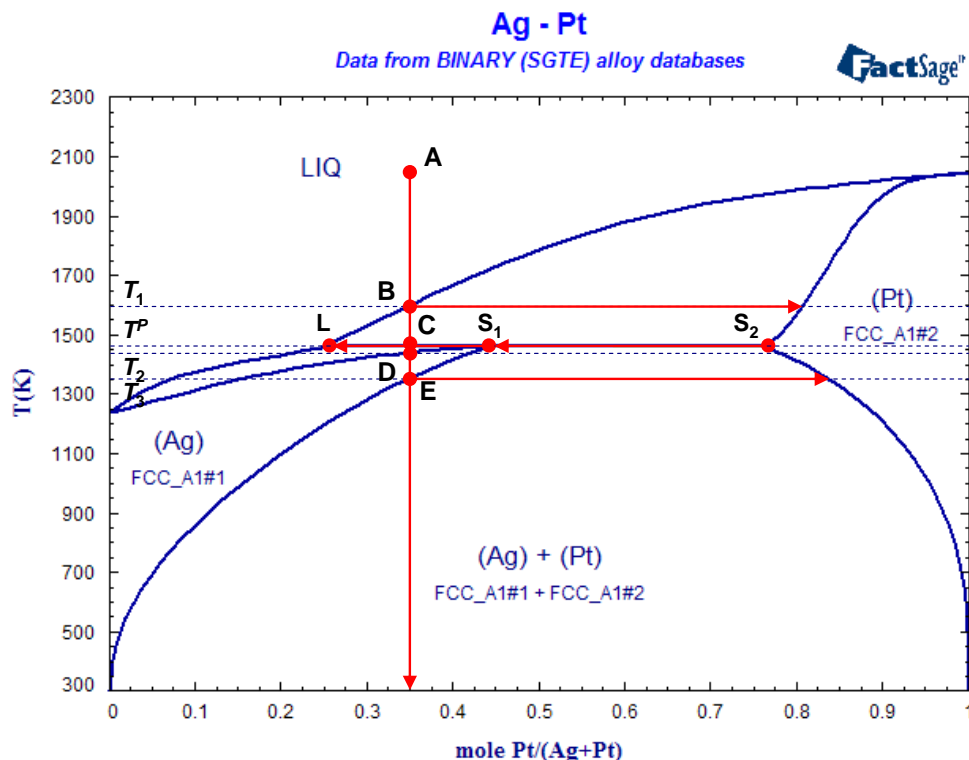
**Obrázek 5-23a**

Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení

Při chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-23a dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Pt), po dosažení teploty  $T_1$  (bod B). Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy  $T_1$  a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu  $T_1 - T^P$  (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu Ag v koexistujících fázích. Po dosažení peritektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Pt), jehož složení odpovídá bodu  $S_2$  a peritektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina nyní začne reagovat peritektickou reakcí (R2) s fcc fází (Pt) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení  $S_1$ . Reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina reakcí nespoteřebuje. V rovnováze pak koexistují dvě fáze – dva pevné

roztoky (Ag) a (Pt). Při dalším ochlazování se mění jejich složení podél křivek *solvu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem (viz bod D při teplotě  $T_2$ ).

V případě chladnutí taveniny, jejíž složení a teplota odpovídají bodu A na obr. 5-23b, dojde k vyloučení prvního podílu pevné fáze, pevného roztoku (Pt), po dosažení teploty  $T_1$  (bod B).



Obrázek 5-23b

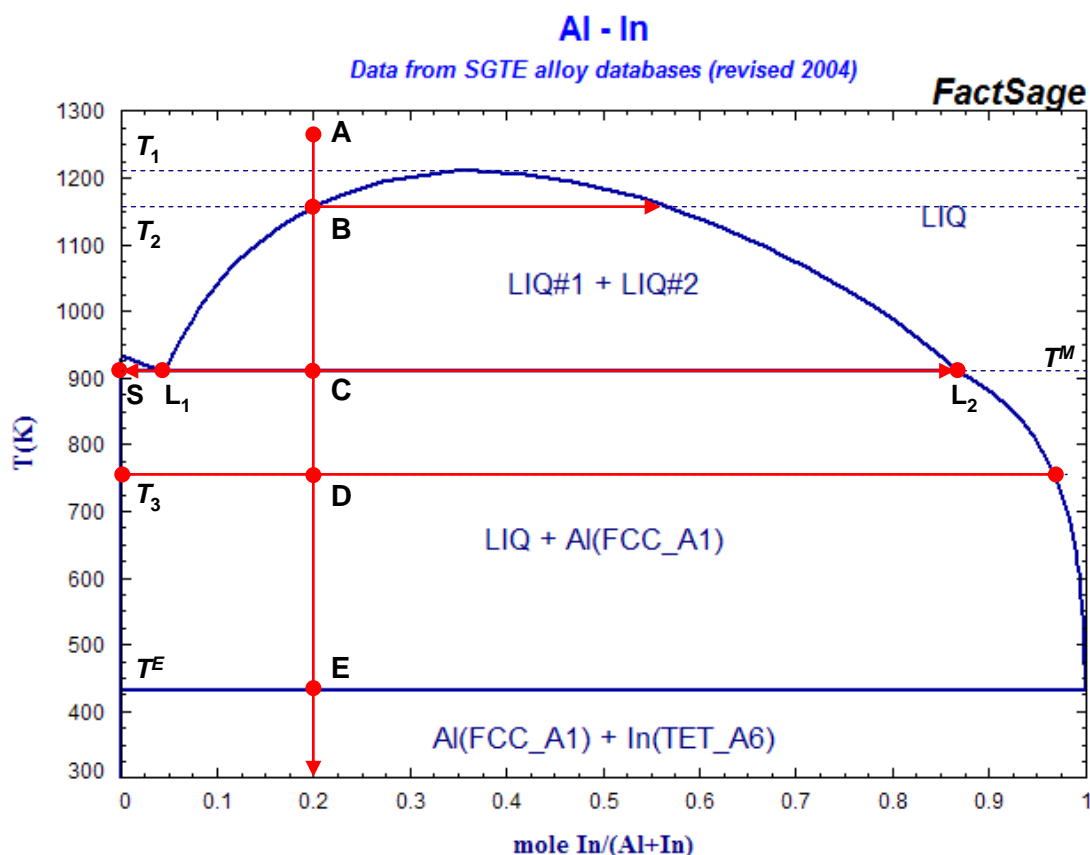
Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení

Složení vzniklého pevného roztoku je dáno průsečíkem izotermy  $T_1$  a příslušné křivky *solidu*. V průběhu tuhnutí taveniny v teplotním intervalu  $T_1-T^P$  (body B-C) dochází ke zvyšování podílu pevné fáze (poměr látkových množství taveniny a pevné fáze určíme dle pákového pravidla) a postupnému zvyšování obsahu Ag v koexistujících fázích. Po dosažení peritektické teploty je v rovnováze pevný roztok (Pt), jehož složení odpovídá bodu  $S_2$  a peritektická tavenina o složení bodu L. Tato tavenina nyní začne reagovat peritektickou reakcí (R2) s fcc fází (Pt) za vzniku druhé fcc fáze (Ag) o složení  $S_1$ . Reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá fáze (Pt) nepřemění a v rovnováze tak koexistují dvě fáze – tavenina a pevný roztok (Ag). Při dalším ochlazování v intervalu teplot  $T^P-T_2$  (body C-D) se mění složení kapalná a pevné fáze podél křivek *likvidu* a *solidu* a podíl látkových množství je dán pákovým pravidlem. Po dosažení bodu D (teplota  $T_2$ ) ztuhne poslední podíl taveniny. Při chladnutí v oboru teplot  $T_2-T_3$  (body C-D) je systém homogenní a stabilní je pevný roztok (Ag). Po dosažení teploty  $T_3$  (bod E) se původně homogenní pevný roztok stává termodynamicky nestabilním a rozpadá se na dvě fcc fáze různého složení. Složení sekundární fáze (Pt), která se rozpadem primární fáze (Ag) při teplotě  $T_3$  začíná tvořit je dáno průsečíkem izotermy  $T_3$  a příslušného *solvu*. Při dalším ochlazování dvoufázového systému (Ag) + (Pt) bude docházet k nárůstu látkového množství sekundární fáze (Pt) a k postupné změně složení obou fází podél křivek *solvu*.

Jako další příklady systémů, jejichž fázový diagram vykazuje peritektickou přeměnu lze uvést Au-Cr, Co-Cu, Cd-Hg, FeO-MnO, TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAs-GaSb.

c) *Omezená mísitelnost složek v pevné i kapalně fázi*

Vykazují-li složky v kapalně fázi velké kladné odchylky od ideálního chování, může se ve fázovém diagramu objevit oblast omezené mísitelnosti v kapalně fázi a s ní spojený invariantní bod monotektikum a monotektická přeměna. Fázový diagram s monotektickou přeměnou je znázorněn na obr. 5-24.



**Obrázek 5-24**

Izobarický fázový diagram systému Al-In

V systému Al-In (obr. 5-24) se v pevném stavu složky prakticky nemísí a v kapalném stavu je jejich mísitelnost omezená. Ve fázovém diagramu se mezi teplotami  $T_1$  a  $T^M$  nachází oblast složení, ve které dochází k rozpadu taveniny na dvě kapalně fáze různého složení (LIQ#1 + LIQ#2). S klesající teplotou se oblast omezené mísitelnosti v kapalně fázi rozšiřuje a svým složením se koexistující taveniny nejvíce liší při tzv. monotektické teplotě  $T^M$  (jejich složení je dáno body  $L_1$  a  $L_2$ ). Při této teplotě koexistuje v rovnováze s dvěma taveninami fáze pevná (S) – čistý pevný Al(fcc). Tento typ invariantní rovnováhy (s)-(l<sub>1</sub>)-(l<sub>2</sub>) se nazývá monotektikum a příslušná přeměna (reakce) s ní spojená probíhající izotermně při teplotě  $T^M$



je označována jako monotektická (viz tab. 5-V). Monotektikum je invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistenci tří fází (s)-(l<sub>1</sub>)-(l<sub>2</sub>) při stálém tlaku je stav systému ( $T, x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(s)}$ ) jednoznačně určen.

Popište nyní chladnutí tavenin o složení  $x^{(l)}(\text{In}) = 0,2$ , jejíž teplota odpovídá bodu A na

obr. 5-24. Při dosažení teploty  $T_2$  (bod B) se původně homogenní tavenina rozpadne na dvě kapalně fáze, jejichž složení udávají průsečíky dané izotermy a příslušné rovnovážné křivky. V průběhu dalšího ochlazování v intervalu teplot  $T_2-T^M$  se fázové složení nemění, ale mění se složení koexistujících fází a podíly jejich látkových množství (pákové pravidlo). Po dosažení monotektické teploty jsou v rovnováze taveniny LIQ#1 a LIQ#2 o složení  $L_1$  a  $L_2$ . Tavenina o složení  $L_1$  (nižší obsah india) se nyní začne rozkládat monotektickou reakcí (R3) za vzniku pevné fáze (S) – čistý pevný Al(fcc), a reakce probíhá tak dlouho, dokud se veškerá tavenina LIQ#1 nepřemění. Při dalším chladnutí systému koexistují v rovnováze čistý pevný Al(fcc) a tavenina, jejíž složení se mění podél křivky likvidu. Podíl látkových množství koexistujících fází je dán pákovým pravidlem (viz bod D při teplotě  $T_3$ ). Teplota  $T^E$  odpovídá eutektiku Al(fcc)-(l)-In(tet), které je tzv. degenerované, protože  $x^{(l,E)}(\text{In}) \rightarrow 1$  a  $T^E \rightarrow T^F(\text{In})$ . Pod eutektickou teplotou koexistují čistý pevný Al(fcc) a čisté pevné In(tet).

Fázové diagramy s omezenou mísitelností v kapalně fází jsou poměrně časté a monotektickou přeměnu nalezneme např. v systémech Ag-Os, Bi-Ga, Cr-Mg, Cu-Pb, Pb-Si, Fe-O, Ni-S, Ga-N, CaO-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nebo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>.

#### d) Rovnováhy v subsolidusové oblasti

Výše uvedené invariantní rovnováhy eutektická, peritektická a monotektická vždy, vedle fází pevných, zahrnovaly kapanou fází (taveninu). Vzhledem k existenci různých strukturních modifikací řady prvků i sloučenin s různě velkou vzájemnou mísitelností v pevném stavu, lze topologicky shodné invariantní rovnováhy nalézt i v systémech tvořených pouze pevnými fázemi. Tyto invariantní rovnováhy (přeměny) se označují analogicky jako eutektoidní, peritektoidní a monotektoidní (viz tab. 5-V).

Na obr. 5-25 je znázorněn fázový diagram systému V-Zr s eutektoidní přeměnou. Při tzv. eutektoidní teplotě  $T^E$  koexistují tři pevné fáze: (V) – pevný roztok zirkonia ve vanadu se strukturou bcc (bod S<sub>2</sub>), (Zr) – pevný roztok vanadu v zirkoniu se strukturou bcc (bod S<sub>1</sub>) a (Zr) – pevný roztok vanadu v zirkoniu se strukturou hcp (bod S<sub>3</sub>). Příslušnou eutektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí



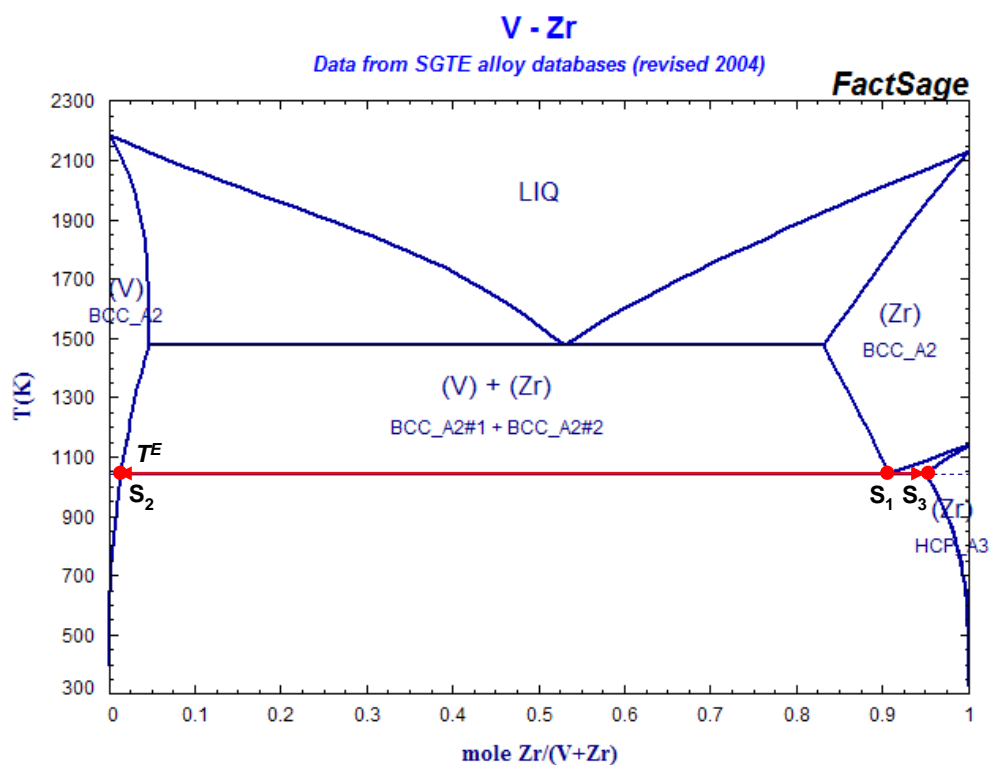
Fáze (s<sub>2</sub>) a (s<sub>3</sub>) mohou být pevné roztoky nebo stechiometrické sloučeniny. Pokud je fáze (s<sub>2</sub>) pevným roztokem, může mít stejnou (obr. 5-25) nebo jinou (např. systém Fe-Mn) strukturu než fáze (s<sub>1</sub>). Eutektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistencí tří fází (s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>)-(s<sub>3</sub>) při stálém tlaku je stav systému ( $T, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}, x^{(s_3)}$ ) jednoznačně určen. Eutektoidní přeměna se objevuje rovněž např. v systémech Bi-Sn, Fe-C, Fe-Mn, Fe-Ti, Hf-V, Mg-Y, Mn-N nebo CaO-ZrO<sub>2</sub> a MgO-ZrO<sub>2</sub>.

Peritektoidní přeměnu nalezneme např. v systému Pb-Zr, jehož fázový diagram je znázorněn na obr. 5-26. Při tzv. peritektoidní teplotě  $T^P$  koexistují tři pevné fáze: Zr<sub>4</sub>Pb (bod S<sub>1</sub>), (Zr) – pevný roztok olova v zirkoniu se strukturou bcc (bod S<sub>2</sub>) a (Zr) – pevný roztok olova v zirkoniu se strukturou hcp (bod S<sub>3</sub>). Příslušnou peritektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí

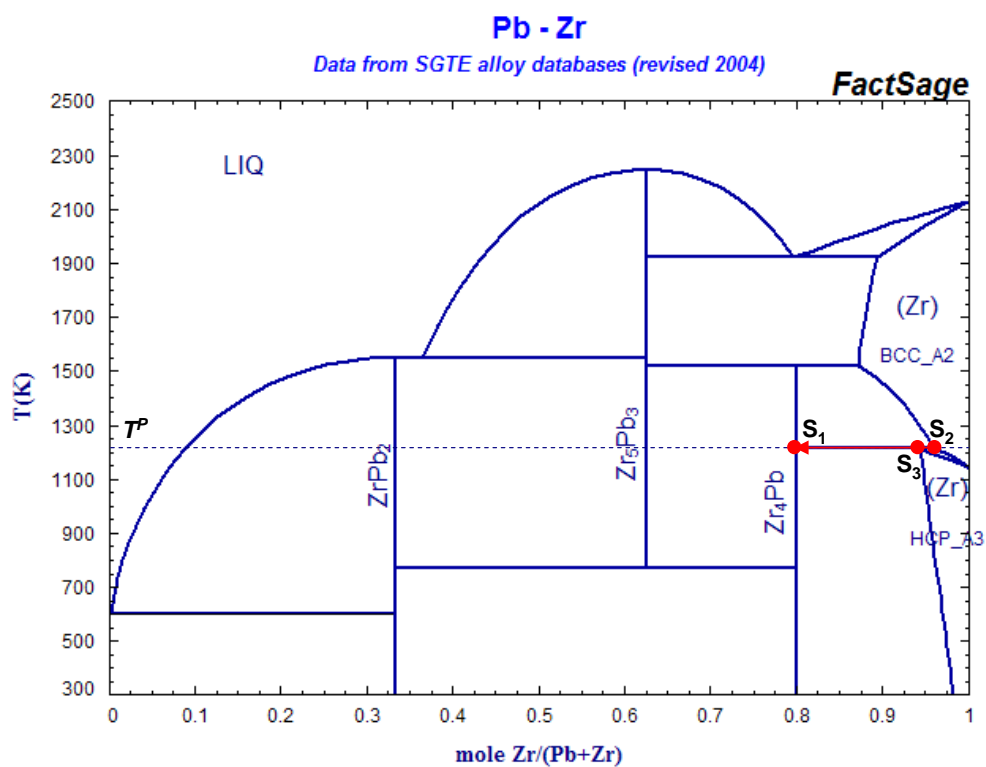


Peritektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistencí tří fází (s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>)-(s<sub>3</sub>) při stálém tlaku je stav systému ( $T, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}, x^{(s_3)}$ ) jednoznačně určen. Peritektoidní přeměna probíhá také např. v systémech Al-Zr, Sn-Zr, Mn-Ti, Mn-V, Pb-Zr, nebo Mn-C.



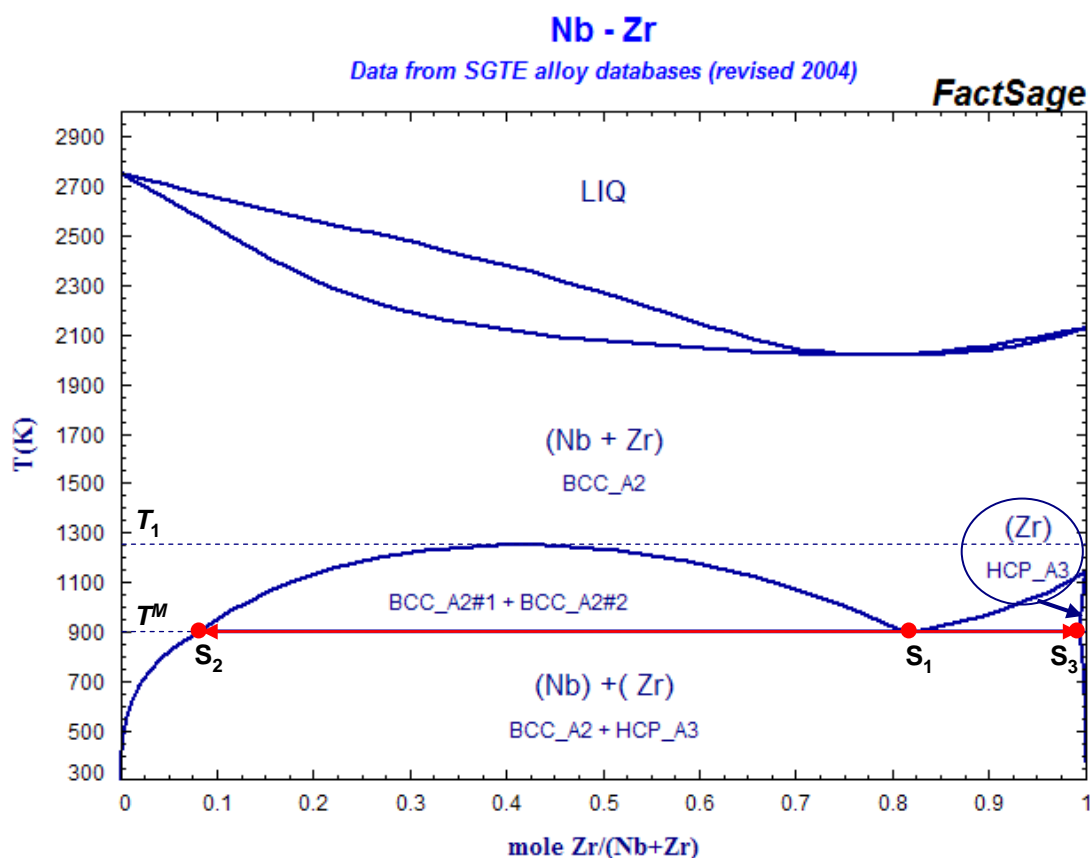


**Obrázek 5-25**  
Izobarický fázový diagram systému V-Zr



**Obrázek 5-26**  
Izobarický fázový diagram systému Pb-Zr

Monotektoidní přeměna je spojena s výskytem oblasti omezené mísitelnosti v pevném stavu, kdy pod určitou kritickou teplotou se původně homogenní pevný roztok rozpadá na dvě fáze různého složení. Tato situace je znázorněna na obr. 5-27.



**Obrázek 5-27**

Izobarický fázový diagram systému Nb-Zr

V systému Nb-Zr je pod teplotou  $T_1$  v určitém oboru složení bcc pevný roztok nestabilní a dochází k jeho rozpadu na dvě bcc fáze různého složení. Při tzv. monotektoidní teplotě  $T^M$  tak koexistují tři pevné fáze: bcc pevný roztok niobu a zirkonia BCC\_A2#1 a BCC\_A2#2 o složení dané body  $S_2$  a  $S_1$  a (Zr) – pevný roztok niobu v zirkoniu se strukturou hcp (bod  $S_3$ ). Příslušnou eutektoidní přeměnu lze obecně zapsat rovnicí

$$(s_1) = (s_2) + (s_3) \quad (R6)$$

Na rozdíl od eutektoidní nebo peritektoidní přeměny jsou fáze  $(s_1)$  a  $(s_2)$  vždy stejné struktury a liší se pouze složením. Monotektoid je dalším invariantním bodem binárních systémů ( $v = 0$ ), kde koexistencí tří fází  $(s_1)$ - $(s_2)$ - $(s_3)$  při stálém tlaku je stav systému  $(T, x^{(s_1)}, x^{(s_2)}, x^{(s_3)})$  jednoznačně určen. Monotektoidní přeměna se objevuje např. v systémech Al-Zn, Hf-Ta, Ta-Zr, Ti-W,  $Al_2O_3$ - $Fe_3O_4$ , CdSe-CdTe nebo PbS-SnS.

Všechny výše zmíněné invariantní přeměny i některé další, jejichž výskyt je v binárních fázových diagramech méně častý (syntetická a metatektická) jsou shrnuty v tab. 5-V, kde jsou schématicky vyznačeny relace mezi koexistujícími fázemi.

**Tabulka 5-V**  
Invariantní rovnováhy v binárních systémech

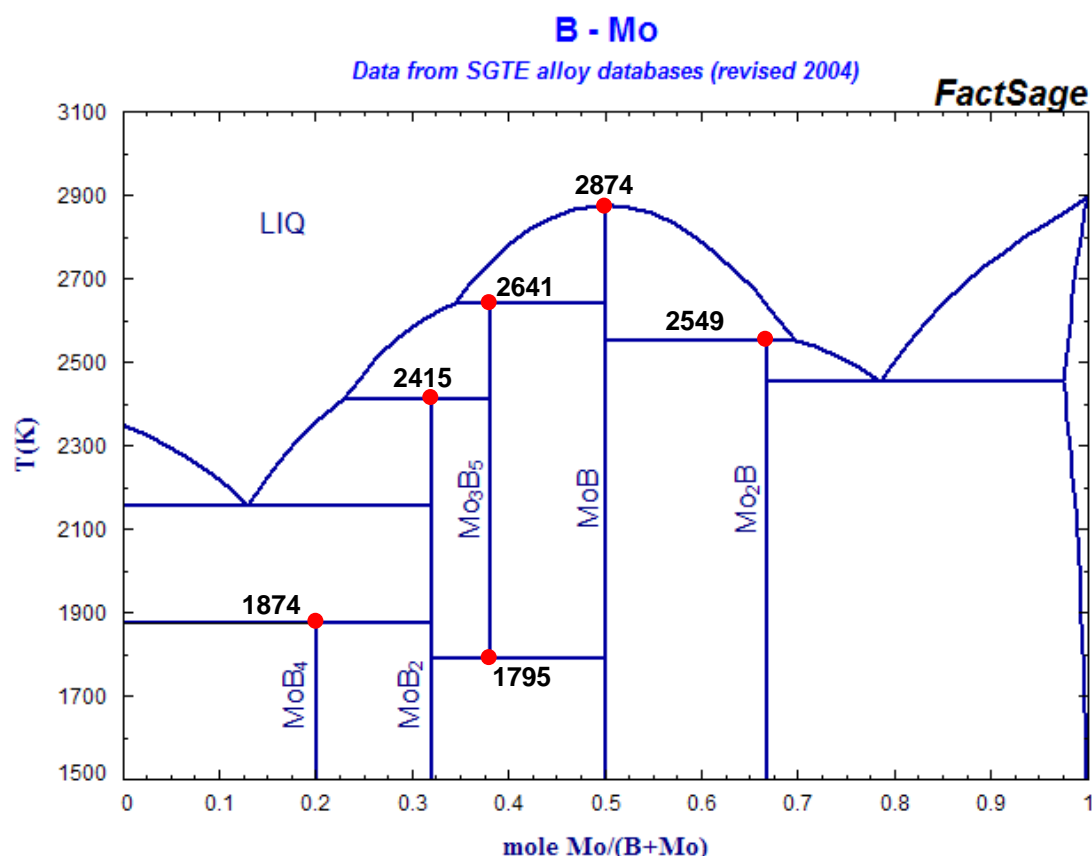
Invariantní přeměna	Koexistující fáze	Relace mezi koexistujícími fázemi
Eutektická	$(s_1)-(l)-(s_2)$	
Peritektická	$(l)-(s_1)-(s_2)$	
Metatektická	$(l)-(s_1)-(s_2)$	
Monotektická	$(s)-(l_1)-(l_2)$	
Syntetická	$(s)-(l_1)-(l_2)$	
Eutektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	
Peritektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	
Monotektoidní	$(s_1)-(s_2)-(s_3)$	

#### e) Tvorba sloučenin

Pestrost binárních fázových diagramů zvyšuje možnost tvorby stechiometrických i nestechiometrických sloučenin, které vykazují při zahřívání/ochlazování různou stabilitu. Odpovídá-li složení taveniny při teplotě tání stechiometrii pevné sloučeniny, označujeme bod tání jako kongruentní. Vzniká-li při teplotě tání dané sloučeniny tavenina odlišného složení a současně s ní koexistuje další pevná fáze (čistá látka nebo roztok), označujeme bod tání jako inkongruentní. Jedná se tak o invariantní rovnováhu topologicky shodnou s peritektickou přeměnou.

Na obr. 5-28 je znázorněn fázový diagram systému B-Mo. Tyto prvky tvoří celkem pět binárních sloučenin (boridů) o stechiometrii  $\text{MoB}_4$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{B}_5$ ,  $\text{MoB}$  a  $\text{Mo}_2\text{B}$ . Fáze  $\text{MoB}$  taje kongruentně při teplotě 2874 K, fáze  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{B}_5$  a  $\text{Mo}_2\text{B}$  tají inkongruentně při teplotách 2415 K, 2641 K a 2549 K. Fáze  $\text{MoB}_4$  není stabilní až do bodu tání a při teplotě 1874 K se rozkládá za vzniku pevného  $\text{MoB}_2$  a boru. Naopak fáze  $\text{Mo}_3\text{B}_5$  je stabilní až při vyšších teplotách – při teplotě 1795 K vzniká reakcí  $2 \text{MoB}_2(s) + \text{MoB}(s)$ .

Při kongruentním tání může být daná sloučenina v kapalně fázi stabilní nebo se může rozkládat na prvky (obecně složky systému). Stabilitu dané sloučeniny lze posoudit na základě průběhu křivky *likvidu* v okolí bodu tání. Pokud je směrnice tečny ( $dT/dx$ ) v bodě odpovídající stechiometrii příslušné sloučeniny nulová, dochází k rozkladu sloučeniny v tavenině. Takto se např. chová fáze  $\text{MoB}$  (viz obr. 5-28) a další kongruentně tající sloučeniny v systémech Me-B nebo Me-Si, sloučeniny typu  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (GaAs, InP aj.) nebo sloučeniny v pseudobinárních systémech  $\text{KF-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CsF-LiF}$  aj. Pokud je tato směrnice nenulová (a liší se hodnotou pro složení blízké se stechiometrii dané sloučeniny zleva a zprava) je tající sloučenina v tavenině stabilní. Takto se chovají např.  $\text{CdTe}$ ,  $\text{PbSe}$  a některé další kongruentně tající sloučeniny typu  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$  nebo  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

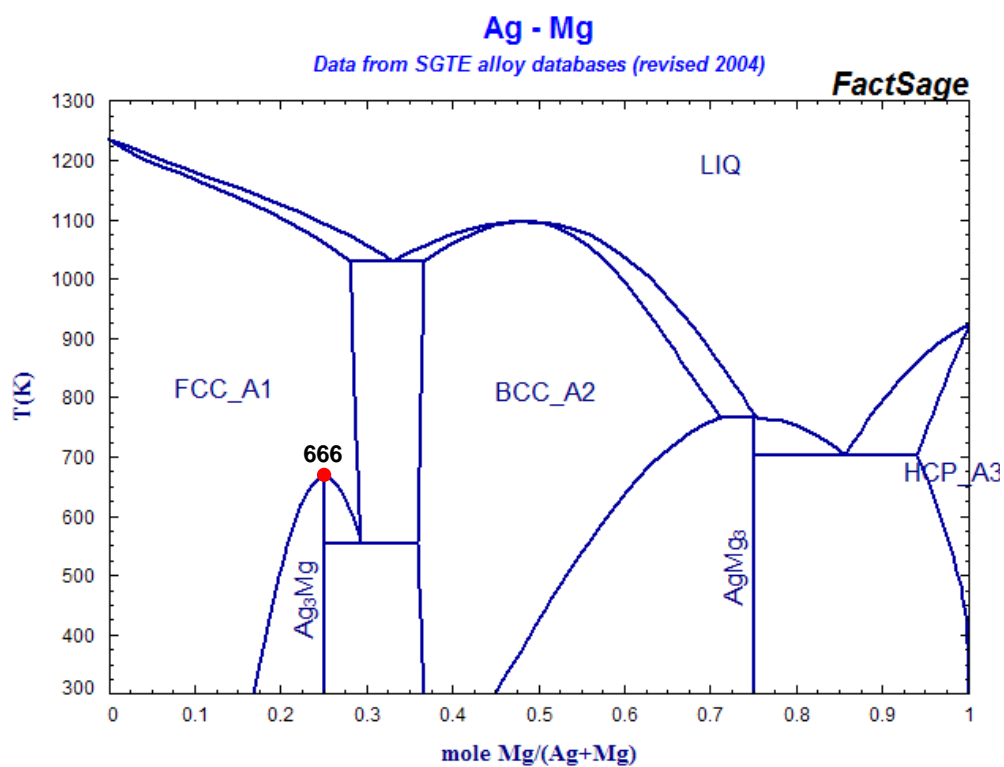
**Obrázek 5-28**

Izobarický fázový diagram systému B-Mo

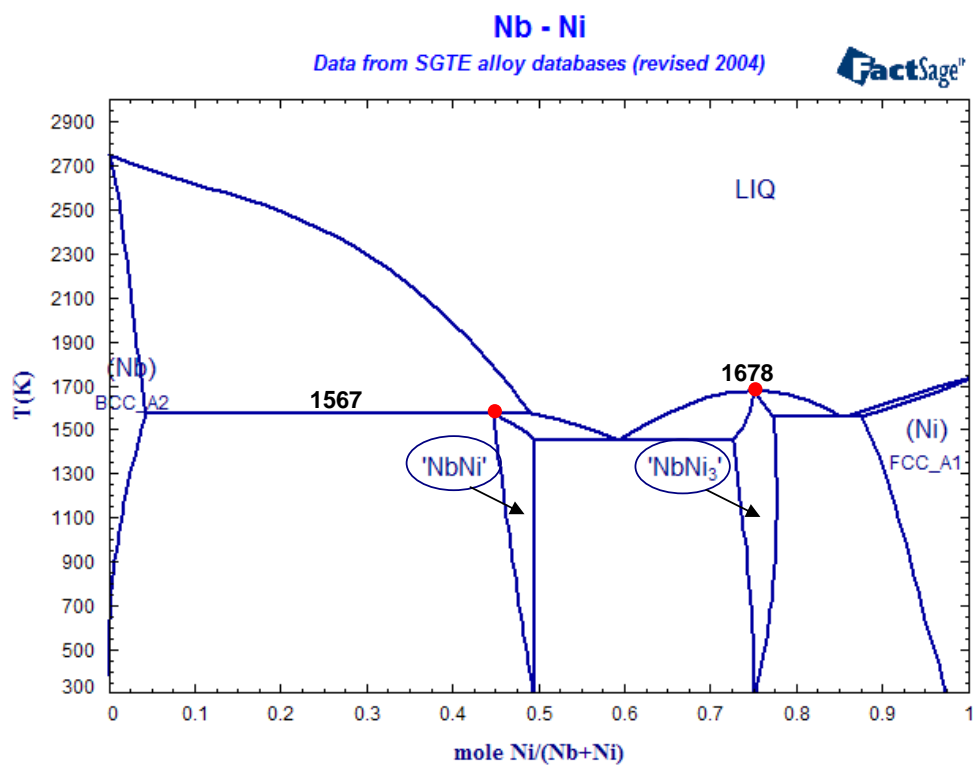
Pokud nejsou pevné sloučeniny stabilní až do teploty tání, rozkládají se za vzniku pevných produktů (fáze MoB<sub>4</sub> na obr. 5-28) nebo se „kongruentně“ přeměňují v pevné roztoky. Tato přeměna je topologicky shodná s táním, pouze tavenina je nahrazena pevným roztokem stabilním při vyšších teplotách. Takto se chová např. fáze Ag<sub>2</sub>In, která při teplotě cca 572 K přechází na pevný roztok (Ag + In) se strukturou hcp, fáze AlCr<sub>2</sub>, která při cca 1175 K přechází na roztok (Al + Cr) se strukturou bcc, nebo intermetalické sloučeniny Mn<sub>2</sub>Ni, MnNi a MnNi<sub>2</sub>, které přecházejí na pevný roztok (Mn + Ni) se strukturou fcc. Dalším příkladem je fáze Ag<sub>3</sub>Mg, která při teplotě 666 K přechází na pevný roztok (Ag + Mg) se strukturou fcc (viz obr. 5-29).

V řadě případů mohou v binárních systémech vznikat nestechiometrické sloučeniny s poměrně širokou oblastí stability resp. pevné roztoky, které se od tzv. terminálních pevných roztoků<sup>44</sup> liší tím, že jejich složení nevychází z čistých složek systému. Vznik těchto fází je typický např. pro systémy Me-C nebo Me-N. Tyto fáze pak mohou být účastny různých dříve popsaných invariantních rovno vah a jsou-li stabilní až do teploty tání, pak mohou být kongruentně (společné maximum na křivkách *likvidu* a *solidu*) i inkongruentně (peritektická přeměna). Jako příklad je na obr. 5-30 znázorněn fázový diagram systému Nb-Ni. V tomto systému se existují dva terminální pevné roztoky: (Nb) – pevný roztok niklu v niobu se strukturou bcc a (Ni) – pevný roztok niobu v niklu se strukturou fcc a dvě nestechiometrické

<sup>44</sup> Terminální pevný roztok je roztok, jehož alespoň jedna složka je čistá pevná látka.



**Obrázek 5-29**  
Izobarický fázový diagram systému Ag-Mg



**Obrázek 5-30**  
Izobarický fázový diagram systému Nb-Ni

fáze (pevné roztoky) 'NbNi' a 'NbNi<sub>3</sub>'. Při zahřívání taje fáze 'NbNi' inkongruentně při teplotě 156 K, fáze 'NbNi<sub>3</sub>' kongruentně při teplotě 1678 K.

V mnoha případech jsou fázové diagramy binárních a pseudobinárních systémů velice komplikované. Mohou se v nich opakovaně vyskytovat různé kombinace základních motivů (invariantních rovnováh) popsaných výše, řada různě stabilních stechiometrických sloučenin, více či méně rozsáhlé oblasti stability nestechiometrických fází, rovnováhy mezi odlišně uspořádanými pevnými roztoky nebo různými magnetickými modifikacemi některých kovových prvků. Binární fázové diagramy jsou dostupné experimentálně nebo je lze získat výpočtem z termodynamických dat příslušných fází. Při experimentálním studiu rovnovážných poměrů lze buď přímo stanovit rovnovážné složení při dané teplotě koexistujících fází nebo pomocí termické analýzy pro dané složení stanovit teploty, při kterých dochází ke změnám ve fázovém složení systému. Řada experimentálně získaných binárních fázových diagramů prvků (zejména kovových) byla publikována a nejvýznamnější zdroje těchto diagramů jsou uvedeny v části 6.

### 5.3.1.2. G-x diagramy binárních kondenzovaných systémů

Dříve, než se budeme věnovat výpočtům binárních fázových diagramů z termodynamických dat, si ukážeme, jak souvisí fázový diagram ( $T$ - $x$  diagram) s diagramy  $G$ - $x$ , které znázorňují Gibbsovu energii jednotlivých fází v závislosti na jejich složení. Uvažujme nejprve rovnováhu mezi pevnou a kapalnou fází v ideálním binárním systému A-B. Teploty tání čistých složek A a B nechť jsou  $T_A^F$  resp.  $T_B^F$ ,  $T_A^F > T_B^F$ . Na obr. 5-31 je pro teplotu  $T_1 > T_A^F$  schématicky znázorněna závislost molární Gibbsovy energie kapalně a pevně fáze na složení těchto fází. Z obrázku je zřejmé, že při teplotě nad teplotou tání výše tající složky je  $G_m(l) < G_m(s)$ , a tedy tavenina je termodynamicky stabilnější než pevná fáze v celém oboru koncentrací. Při této teplotě bude tedy systém A-B tvořen pouze kapalnou fází.

Při nižší teplotě  $T_2$ ,  $T_A^F > T_2 > T_B^F$ , se poloha obou křivek změní. Sestrojíme-li k těmto křivkám společnou tečnu, pak body dotyku  $L_2$  a  $S_2$  odpovídají složení kapalně a pevně fáze, pro které je splněna rovnovážná podmínka (4.5-16)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} \quad (4.5-16a)$$

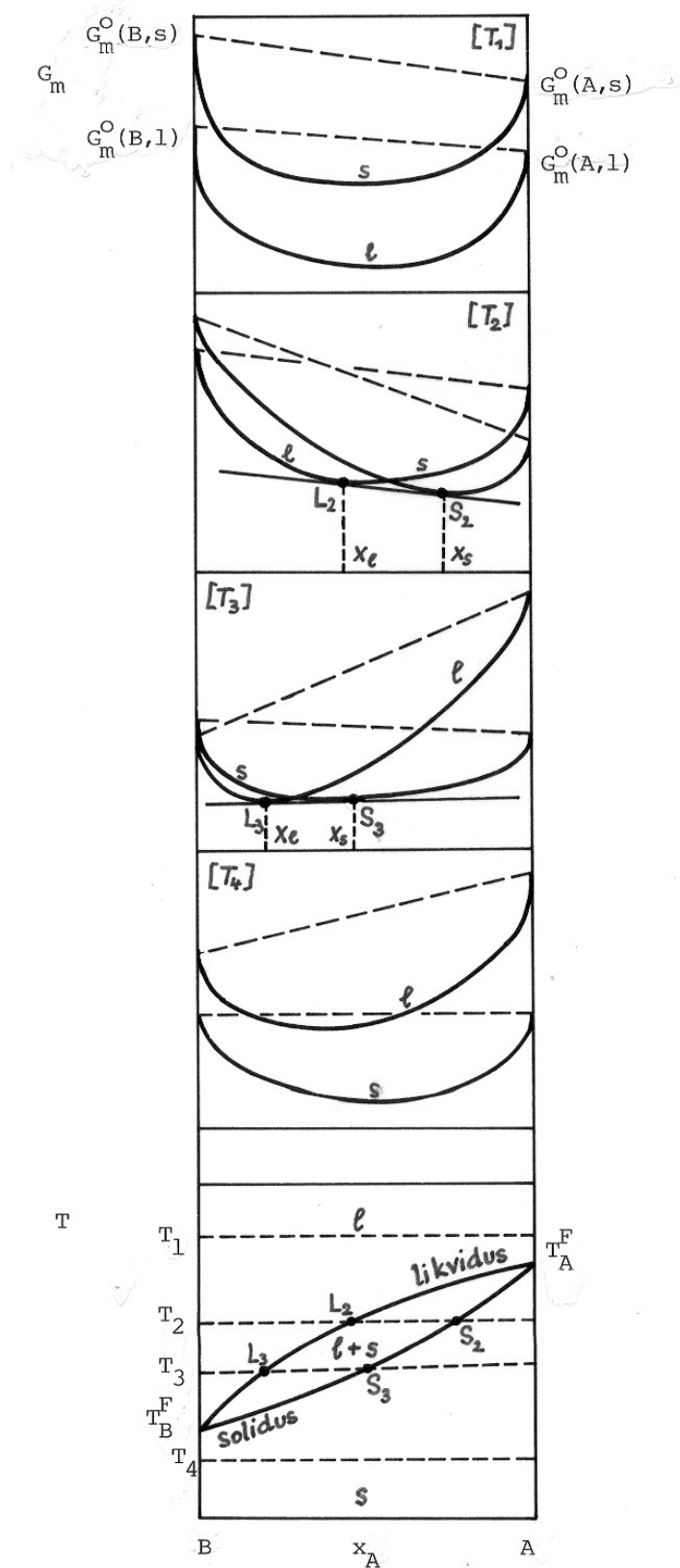
$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(s)} \quad (4.5-16b)$$

(srovnej obr. 1-1,  $Z_m = G_m$ ,  $\bar{Z}_1 = \mu_i$ ). V oboru koncentrací  $x \in (0, x_1)$  je termodynamicky stabilnější kapalná fáze a systém bude homogenní. V oboru koncentrací  $x \in (x_1, x_s)$  budou v rovnováze koexistovat kapalná i pevná fáze. V oboru koncentrací  $x \in (x_s, 1)$  je stabilnější pevná fáze a systém bude opět homogenní. Body  $L_2$  a  $S_2$  jsou pro příslušnou hodnotu teploty  $T_2$  vyneseny do  $T$ - $x$  diagramu ve spodní části obr. 5-31. Zcela analogická je situace při teplotě  $T_3 < T_2$ ,  $T_A^F > T_3 > T_B^F$ . S klesající teplotou se zvýší hodnota  $\Delta G^F(A)$ , a tedy i rozdíl mezi molární Gibbsovou energií látky A v kapalném a pevném stavu a naopak se sníží absolutní hodnota  $\Delta G^F(B)$ , a tedy i rozdíl mezi molární Gibbsovou energií látky B v kapalném a pevném stavu. Body dotyku společné tečny  $L_3$  a  $S_3$  se posunou k vyšší koncentraci níže tající složky B.

Při teplotě  $T_4$ ,  $T_B^F > T_4$  leží celá křivka  $G_m(s)$  pod křivkou  $G_m(l)$ , a tedy pevná fáze je v celém oboru koncentrací stabilnější než fáze kapalná. Při teplotě  $T_4$  tak bude systém A-B tvořen pouze pevnou fází.

Z výše popsaného postupu vyplývá, že fázový diagram můžeme zkonstruovat tak, že spojíme body dotyku společných tečen ke křivkám  $G_m(l)$  a  $G_m(s)$  při různých teplotách. Tento fázový diagram v souřadnicích  $T$ - $x$  je znázorněn ve spodní části obr. 5-31. Tvar *likvidu* a *solidu*, a tedy dvoufázové oblasti (s)-(l), je dán termodynamickými vlastnostmi příslušných fází. Diagram na obr. 5-31 odpovídá ideálnímu chování obou fází. Podobný tvar budou mít i fázové diagramy systémů vykazujících malé odchylky od ideálního chování. Bude-li se reálné chování fází od ideálního značně lišit, bude se měnit i tvar fázového diagramu, což dokumentuje obr. 5-32. Na tomto obrázku je uvedena řada diagramů vypočtených pro rovnováhu mezi pevnou a kapalnou fází pro jejichž popis bylo užito modelu regulárního roztoku. Případ  $\Omega^{(s)} = \Omega^{(l)} = 0$  odpovídá ideálnímu chování.

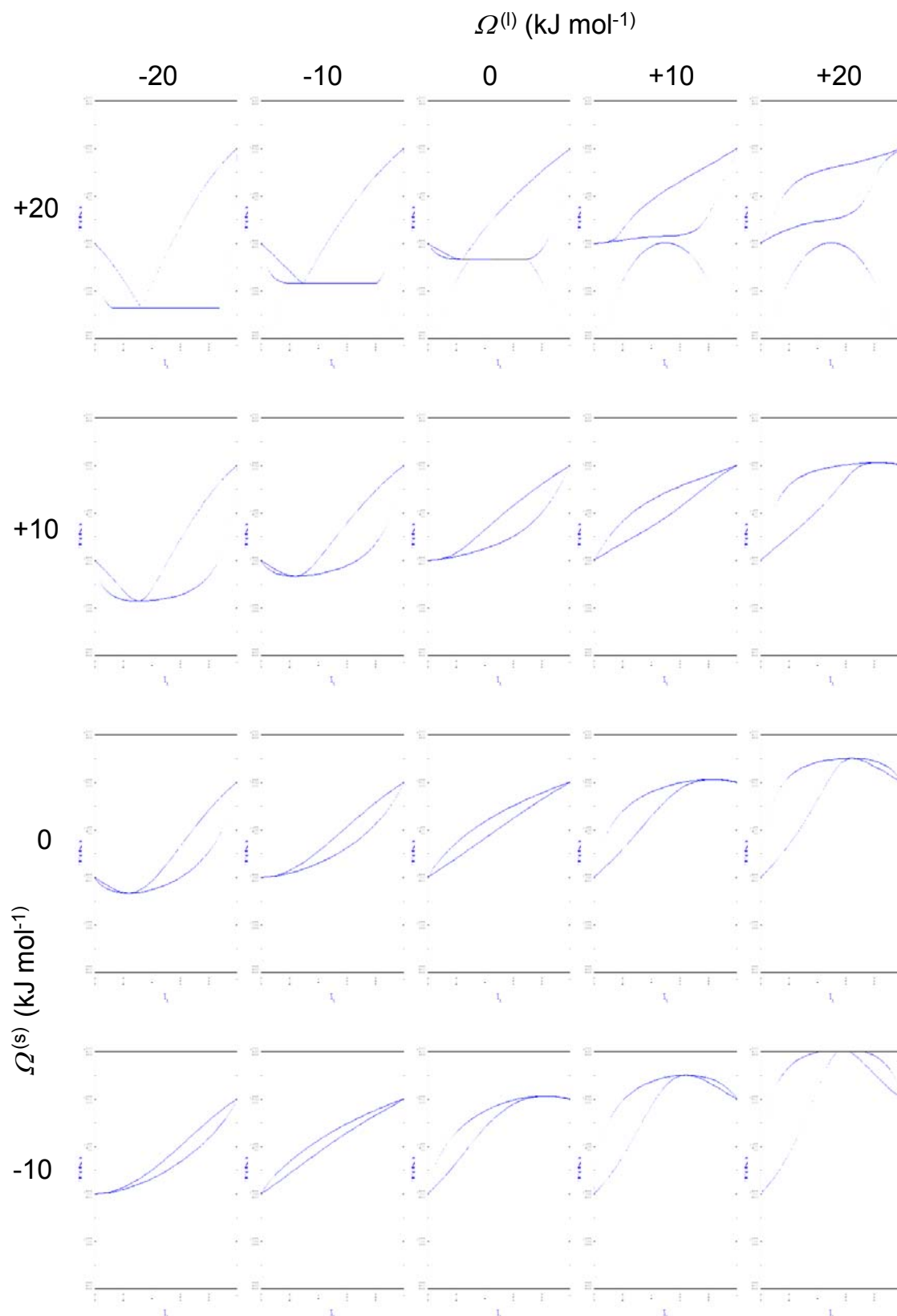
Výše popsaný postup, kterým byla naznačena souvislost mezi rovnovážným fázovým  $T$ - $x$  diagramem a termodynamickými vlastnostmi příslušných fází lze užít i pro případ složitějších systémů. Na obr. 5-33 je tímto způsobem zpracován binární systém izostrukturálních látek A a B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevně fázi. Budou-li mít pevně látky A a B odlišnou strukturu ( $s_1$ ) a ( $s_2$ ), objeví se v příslušném  $G$ - $x$  diagramu závislosti pro tři různé fáze - (l), ( $s_1$ ) a ( $s_2$ ). Podrobně jsou diagramy  $G$ - $x$  pro různé binární systémy diskutovány v monografii Lupise (viz Doporučená literatura).



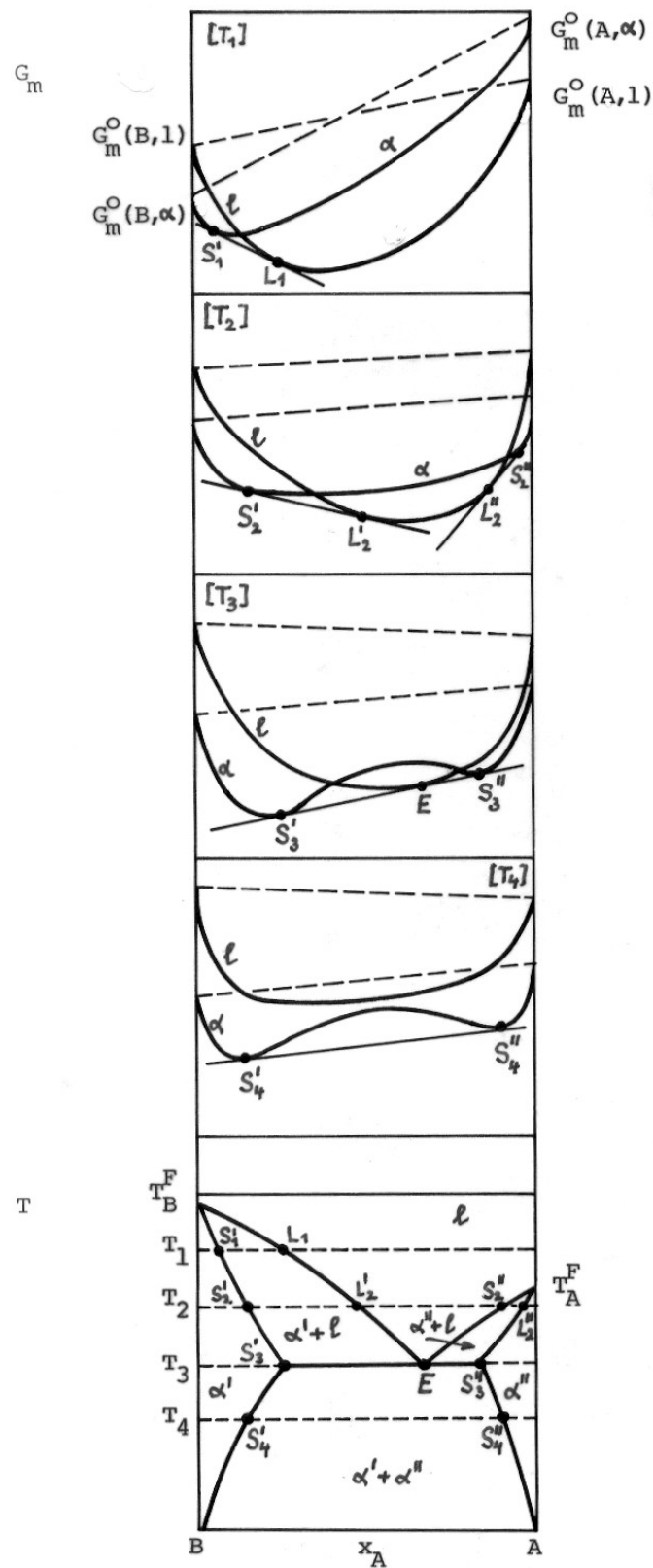
Obrázek 5-31

$G$ - $x$  a  $T$ - $x$  diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalné i pevné fázi




**Obrázek 5-32**

Vliv hodnot interakčních parametrů v kapalně ( $\Omega^{(l)}$ ) a pevně ( $\Omega^{(s)}$ ) fázi na průběh křivek *likvidu a solidu* ve fázovém diagramu binárního systému A-B (při výpočtu byly užity hodnoty  $T^F(A) = 1600$  K,  $\Delta H_m^F(A) = 40$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $T^F(B) = 1200$  K,  $\Delta H_m^F(B) = 20$  kJ mol<sup>-1</sup>)



Obrázek 5-33

$G$ - $x$  a  $T$ - $x$  diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevně fázi

### 5.3.1.3. Výpočet rovnovážného složení binárních kondenzovaných systémů

Pro výpočet rovnovážného složení dvoufázového binárního systému A-B, jehož složky spolu chemicky nereagují vycházíme obvykle z obecně formulované rovnovážné podmínky (1.5-14), kterou jsme zapsali ve tvaru (4.5-16)

$$\mu_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)} \quad (4.5-16a)$$

$$\mu_{B(\alpha)} = \mu_{B(\beta)} \quad (4.5-16b)$$

Vyjádríme-li chemické potenciály jednotlivých složek v obou fázích vzhledem k Raoultovu standardnímu stavu, pak podle (1.4-2) platí

$$\mu_{A(\alpha)}^{\circ} + RT \ln a_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)}^{\circ} + RT \ln a_{A(\beta)} \quad (5.3-3a)$$

$$\mu_{B(\alpha)}^{\circ} + RT \ln a_{B(\alpha)} = \mu_{B(\beta)}^{\circ} + RT \ln a_{B(\beta)} \quad (5.3-3b)$$

Uvažujme nyní rovnováhu mezi pevnou fází a taveninou. S ohledem na volbu standardního stavu jsou standardní chemické potenciály látek A a B v pevném a kapalném fází rovny standardním molárním Gibbsovým energiím a jejich rozdíl je tedy roven molární Gibbsově energii tání čistých složek A a B. Vyjádříme-li nyní aktivity pomocí příslušných aktivitních koeficientů, můžeme vztahy (5.3-3) upravit a získáme

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} + \ln \frac{\gamma_{A(l)}}{\gamma_{A(s)}} = - \frac{\Delta G_m^F(A)}{RT} \quad (5.3-4a)$$

$$\ln \frac{x_{B(l)}}{x_{B(s)}} + \ln \frac{\gamma_{B(l)}}{\gamma_{B(s)}} = - \frac{\Delta G_m^F(B)}{RT} \quad (5.3-4b)$$

Jelikož pro obě fáze platí  $x_A + x_B = 1$ , představují rovnovážné podmínky (5.3-4) soustavu dvou rovnic pro tři neznámé -  $T$ ,  $x_{A(l)}$  a  $x_{A(s)}$ . Tuto soustavu lze řešit vždy pro předem zvolenou hodnotu jedné z výše uvedených proměnných, např. pro danou teplotu počítáme rovnovážné složení koexistujících fází nebo pro dané složení jedné z fází počítáme rovnovážnou teplotu a odpovídající složení fáze druhé. V rovnicích (5.3-4) jsou  $\Delta G_m^F$  funkcí teploty systému a aktivitní koeficienty funkcí teploty a složení příslušných fází. Proto v obecném případě obvykle nelze žádnou z proměnných vyjádřit z rovnic (5.3-4) explicitně a pro výpočet musíme užít některou z numerických metod (viz Dodatek).

Věnujme se nyní řešení soustavy (5.3-4) pro některé speciální případy. Budeme-li předpokládat ideální chování obou fází, jsou aktivitní koeficienty rovny jedné a druhý člen na levé straně obou rovnic (5.3-4) je roven nule. Vyjádříme-li dále teplotní závislost  $\Delta G_m^F$  pomocí vztahu (2.2-72) (platí za předpokladu, že  $\Delta H_m^F \neq f(T)$ ), získáme úpravou rovnic (5.3-4) vztahy

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} = - \frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_A^F} \right) \quad (5.3-5a)$$

$$\ln \frac{x_{B(l)}}{x_{B(s)}} = - \frac{\Delta H_m^F(B)}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_B^F} \right) \quad (5.3-5b)$$

Vztahy (5.3-5) bývají označovány jako van Laarovy-Bovenovy rovnice podle autorů, kteří je

nezávisle v letech 1909 a 1913 poprvé odvodili. Označíme-li symbolem  $\alpha$  resp.  $\beta$  exponenciálu pravé strany první resp. druhé rovnice vztahu (5.3-5), pak ze vztahů  $x_{A(l)} + x_{B(l)} = 1$  a  $x_{A(s)} + x_{B(s)} = 1$  lze snadno odvodit, že platí

$$x_{A(s)} = \frac{1-\beta}{\alpha-\beta}, \quad x_{A(l)} = \alpha \cdot \frac{1-\beta}{\alpha-\beta} \quad (5.3-6)$$

V systému, jehož kapalnou fází lze pokládat za ideální roztok a v pevném stavu jsou složky zcela nemísitelné, lze při užití stejné teplotní závislosti  $\Delta G_m^F$  podle vztahu (2.2-72) odvodit z rovnic (5.3-4) vztahy

$$\ln x_{A(l)} = -\frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^F}\right) \quad (5.3-7a)$$

$$\ln x_{B(l)} = -\frac{\Delta H_m^F(B)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_B^F}\right) \quad (5.3-7b)$$

kteří bývají označovány jako Le Chatelierovy-Schröderovy rovnice podle autorů, kteří je nezávisle v letech 1885 a 1893 poprvé odvodili. Jelikož první rovnice vztahu (5.3-7) popisuje rovnováhu mezi čistou pevnou látkou A a kapalnou fází a druhá rovnice mezi čistou pevnou látkou B a kapalnou fází obecně jiného složení, není součet molárních zlomků vypočtených podle těchto vztahů v obecném případě roven jedné. Výjimkou je eutektický bod jehož lze využít pro přímý výpočet eutektické teploty. Užití výše uvedených rovnic si nyní ukážeme na konkrétních příkladech.

#### Příklad 5-4:

Křemík a germanium jsou neomezeně mísitelné v kapalně i pevné fázi (viz fázový diagram na obr. 5-16). Vypočtete rovnovážné složení kapalně a pevné fáze v systému Si-Ge při teplotě 1450 K. Při výpočtu nejprve předpokládejte ideální chování obou fází a dále výpočet proveďte při užití modelu regulárního roztoku s hodnotami interakčních parametrů  $\Omega^{(l)} = 6500 \text{ J mol}^{-1}$  a  $\Omega^{(s)} = 3500 \text{ J mol}^{-1}$  (Olesinski R.W., Abbaschian G.J.: Bull. Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 180-183).

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

$$T_{Si}^F = 1685 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Si}, 1685 \text{ K}) = 50,208 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{Ge}^F = 1210 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Ge}, 1210 \text{ K}) = 36,945 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### *Řešení:*

Za předpokladu ideálního chování obou fází a nezávislosti  $\Delta H_m^F$  na teplotě uijeme pro výpočet jejich rovnovážného složení van Laarovy rovnice. Dosazením do vztahu (5.3-6) obdržíme výsledné hodnoty

$$x_{Si(l)} = 0,366 \quad x_{Si(s)} = 0,655$$

$$x_{Ge(l)} = 0,634 \quad x_{Ge(s)} = 0,345$$

Při výpočtu rovnovážného složení v reálném případě (neideální chování obou fází) řešíme soustavu rovnic (5.3-4) numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek). Jako první aproximaci rovnovážného složení uijeme výše vypočtené složení ideální. Po několika málo iteracích Newtonovy metody získáme výsledné rovnovážné složení obou fází

$$x_{Si(l)} = 0,280 \quad x_{Si(s)} = 0,636$$

$$x_{Ge(l)} = 0,720 \quad x_{Ge(s)} = 0,364$$

**Příklad 5-5:**

Chlorid a fluorid lithný jsou neomezeně mísitelné v kapalně fázi a zcela nemísitelné ve fázi pevné (fázový diagram s eutektikem). Určete, která z pevných látek se bude vylučovat z taveniny o složení  $x_{\text{LiF}} = 0,65$  a vypočítejte příslušnou rovnovážnou teplotu. Při výpočtu použijte pro popis kapalně fáze modelu regulárního roztoku a hodnotu interakčního parametru  $\Omega^{(l)} = -1000 \text{ J mol}^{-1}$  (Sangster J., Pelton A.D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987) 509-561).

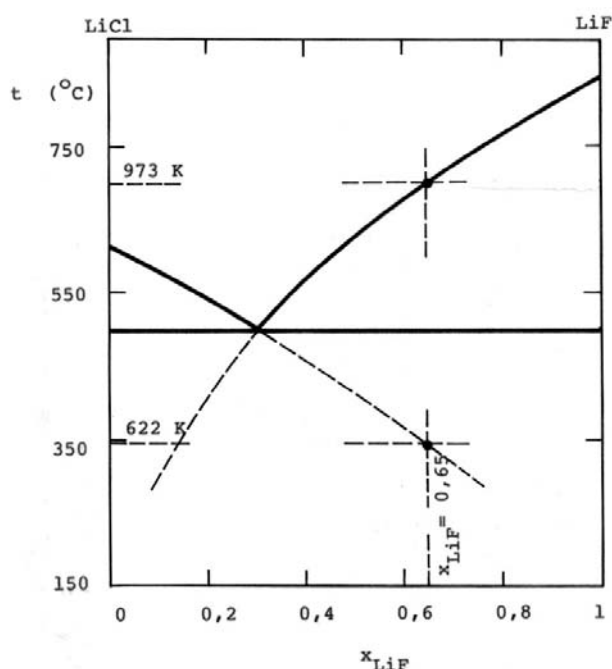
Pro výpočet použijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

$$T_{\text{LiCl}}^{\text{F}} = 883 \text{ K}, \Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiCl}, 883 \text{ K}) = 19,832 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{LiF}}^{\text{F}} = 1121 \text{ K}, \Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiF}, 1121 \text{ K}) = 27,087 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Řešení:**

Na obr. 5-34 je schématicky znázorněn fázový diagram systému LiCl-LiF, přičemž křivky *likvidu* jsou čárkovaně vyznačeny i v nestabilní oblasti pod eutektickou teplotou. Z tohoto obrázku je zřejmé, že v rovnováze s taveninou daného složení bude existovat ta pevná látka, pro kterou je vypočtená rovnovážná teplota vyšší.


**Obrázek 5-34**

Fázový diagram systému LiCl-LiF

Za předpokladu úplné nemísitelnosti v pevně fázi a nezávislosti  $\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}$  na teplotě lze z obecně formulovaných rovnovážných podmínek odvodit vztahy analogické s Le Chatelierovými rovnicemi (5.3-7) s tím, že na levé straně rovnic vystupují rovnovážné aktivity složek neideálně se chovající kapalně fáze. Při užití modelu regulárního roztoku platí

$$\ln x_{\text{LiCl}(l)} + \frac{\Omega^{(l)}}{RT} (1 - x_{\text{LiCl}(l)})^2 = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiCl})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{LiCl}}^{\text{F}}}\right)$$

$$\ln x_{\text{LiF}(l)} + \frac{\Omega^{(l)}}{RT} (1 - x_{\text{LiF}(l)})^2 = -\frac{\Delta H_{\text{m}}^{\text{F}}(\text{LiF})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{LiF}}^{\text{F}}}\right)$$

Po dosažení pro dané složení taveniny získáme pro rovnováhu (l)-LiCl(s) vztah

$$-1,0498 - \frac{50,8179}{T} = 2,7014 - \frac{2385,37}{T}$$

a odtud  $T = 622$  K. Pro rovnováhu (l)-LiF(s) získáme vztah

$$-0,4308 - \frac{14,7342}{T} = 2,9063 - \frac{3258,00}{T}$$

a odtud  $T = 973$  K. Podle výše uvedeného se z taveniny o složení  $x_{\text{LiF}} = 0,65$  bude při teplotě 973 K vylučovat čistý pevný LiF. Teplota 622 K odpovídá termodynamicky nestabilní rovnováze mezi podchlazenou taveninou a pevným LiCl.

Rovnovážných podmínek (5.3-3) rovněž užijeme při popisu rovnováhy mezi dvěma pevnými fázemi. V případě, že se fáze liší svojí strukturou (např. rovnováha mezi bcc a fcc pevnými roztoky v systému Cr-Fe nebo rovnováha mezi pevnými roztoky se strukturou sfaleritu a wurtzitu v systémech CdSe-CdTe nebo CdSe-ZnSe), užijeme pro výpočet zcela analogických vztahů jako pro rovnováhu (s)-(l). V mnoha případech však jsou koexistující pevné fáze stejné struktury a liší se pouze svým složením. Takové fáze mohou vzniknout např. rozpadem původně homogenního pevného roztoku při ochlazení pod jeho kritickou teplotu nebo eutektickou resp. peritektickou přeměnou v systému izostrukturních složek s omezenou mísitelností v pevném stavu. V případě rovnováhy dvou izostrukturních fází různého složení platí

$$\mu_{A(\alpha)}^{\circ} = \mu_{A(\beta)}^{\circ} \quad (5.3-8a)$$

$$\mu_{B(\alpha)}^{\circ} = \mu_{B(\beta)}^{\circ} \quad (5.3-8b)$$

a tak úpravou rovnic (5.3-3) získáme vztahy

$$a_{A(\alpha)} = a_{A(\beta)} \quad (5.3-9a)$$

$$a_{B(\alpha)} = a_{B(\beta)} \quad (5.3-9b)$$

Užijeme-li pro popis pevné fáze modelu regulárního roztoku<sup>45</sup>, lze s ohledem na vztahy (4.5-14) a (4.5-15) rovnice (5.3-9) upravit na tvar

$$\ln x_{A(\alpha)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{A(\alpha)})^2 = \ln x_{A(\beta)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{A(\beta)})^2 \quad (5.3-10a)$$

$$\ln x_{B(\alpha)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{B(\alpha)})^2 = \ln x_{B(\beta)} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1 - x_{B(\beta)})^2 \quad (5.3-10b)$$

V případě regulárního roztoku je předpis pro dodatkovou Gibbsovu energii (4.5-3), a tedy i oblast omezené mísitelnosti symetrickou funkcí složení (viz obr. 4-17). Platí podmínka  $x_{A(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  a rovnice (5.3-10a) a (5.3-10b) jsou totožné (pro výpočet rovnovážného složení koexistujících fází tak můžeme použít kteroukoliv z nich). S ohledem na výše uvedenou relaci a vztah  $x_A + x_B = 1$  platný pro obě fáze lze libovolnou z rovnic (5.3-10) upravit a získáme vztah

<sup>45</sup> Aby došlo k rozpadu na dvě fáze různého složení musí roztok vykazovat kladné odchylky od ideálního chování a v případě modelu regulárního roztoku musí být  $\Omega/RT > 2$  (viz kapitola 4.5.2.)

$$\ln \frac{x_{A(\alpha)}}{1-x_{A(\alpha)}} + \frac{\Omega^{(s)}}{RT} (1-2x_{A(\alpha)}) = 0 \quad (5.3-11)$$

Poznamenejme, že levá strana rovnice (5.3-11) odpovídá derivace podílu  $\Delta G_m^M/RT$  podle  $x_A$  (viz rovnice (4.5-25)).

#### Příklad 5-6:

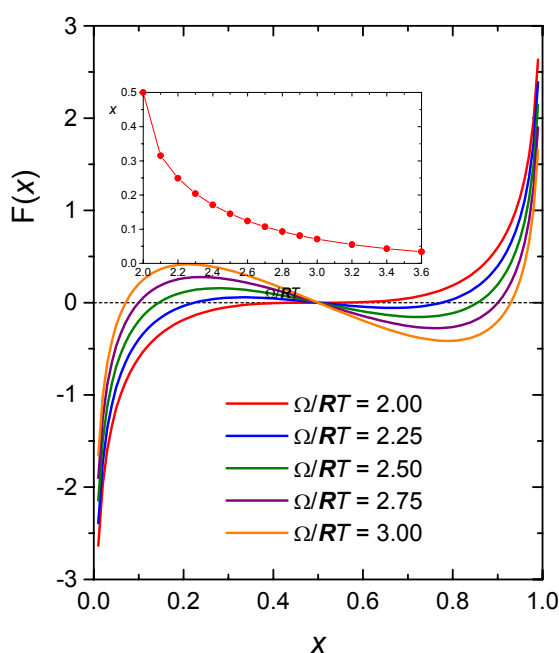
Vypočtete rovnovážné složení a poměr látkových množství koexistujících fází (pevných roztoků), na které se rozpadne původně homogenní roztok  $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$  při jeho ochlazení na teplotu 300 K. Pro popis pevné fáze užitje model regulárního roztoku s hodnotou interakčního parametru  $\Omega^{(s)} = 5900 \text{ J mol}^{-1}$ .

#### Řešení:

Pro výpočet rovnovážného složení koexistujících fází užitje rovnici (5.3-11), kterou po dosazení upravíme do tvaru

$$\ln \frac{x}{1-x} + 2,3655(1-2x) = 0 \quad (I)$$

Proměnná  $x$  zde představuje molární zlomek CdTe. Pro řešení této rovnici užitje Newtonovou metodou (viz Dodatek). První aproximaci volíme v dostatečné vzdálenosti od hodnoty  $x = 0,5$ , která poskytuje triviální řešení (fyzikálně nereálné). Při volbě první aproximace  $x^{(1)} = 0,1$  získáme výslednou hodnotu  $x = 0,18$  po několika málo iteračních krocích. V rovnováze tedy budou koexistovat pevné roztoky jejichž složení je dáno vzorci  $\text{Hg}_{0,82}\text{Cd}_{0,18}\text{Te}$  a  $\text{Hg}_{0,18}\text{Cd}_{0,82}\text{Te}$ .



**Obrázek 5-35**

Řešení rovnovážné podmínky (I) pro různé hodnoty  $\Omega/RT$ ;  
Pro hodnotu  $\Omega/RT = 2$  existuje pouze triviální řešení  $x = 0,5$ , pro hodnoty  $\Omega/RT > 2$  má rovnovážná podmínka (I) tři kořeny – triviální řešení  $x = 0,5$  a dvě symetrická řešení poskytující složení koexistujících fází. Závislost složení koexistujících fází  $x = x_{A(\alpha)} = x_{B(\beta)}$  na hodnotě  $\Omega/RT$  je zobrazena na vloženém grafu.

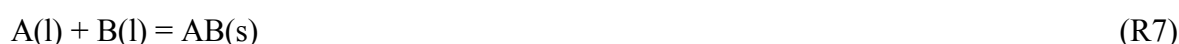
Poměr látkových množství jednotlivých fází určíme pomocí pákového pravidla a platí

$$\frac{n(x=0,18)}{n(x=0,82)} = \frac{0,82-0,30}{0,30-0,18} = 4,33$$

resp.

$$\frac{n(x=0,18)}{n(x=0,18)+n(x=0,82)} = \frac{0,82-0,30}{0,82-0,18} = 0,81; \quad \frac{n(x=0,82)}{n(x=0,18)+n(x=0,82)} = \frac{0,30-0,18}{0,82-0,18} = 0,19$$

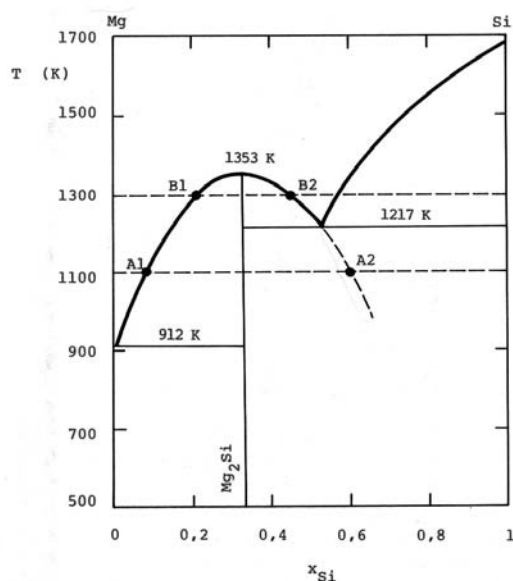
Až dosud jsme se zabývali systémy, jejichž složky netvořily žádné sloučeniny. V případě, kdy v binárním systému A-B může vznikat reakcí složek A a B v kapalném stavu pevná stechiometrická sloučenina AB podle rovnice



je rovnovážné složení kapalné fáze určeno rovnovážnou podmínkou reakce (R7), kterou za předpokladu, že pevná látka AB je přítomna jako oddělená fáze ( $a_{AB(s)} = 1$ ) můžeme zapsat ve tvaru

$$\frac{\Delta_r G^\circ(R7)}{RT} = \ln a_{A(l)} + \ln a_{B(l)} \quad (5.3-12)$$

Tato rovnice tak představuje vaznou podmínku mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným složením kapalné fáze a můžeme z ní jednu z těchto proměnných vypočítat pro zadanou hodnotu druhé proměnné. Při výpočtu rovnovážného složení kapalné fáze, může mít rovnice (5.3-12) dva fyzikálně reálné kořeny - jeden v oblasti bohatší a druhý v oblasti chudší na složku A vzhledem ke stechiometrickému poměru ve sloučenině AB nebo pouze jeden. Tato situace je pro případ systému Mg-Si uvedena na obr. 5-36. V oboru teplot 912-1217 K může v rovnováze



**Obrázek 5-36**

Izobarický fázový diagram systému Mg-Si



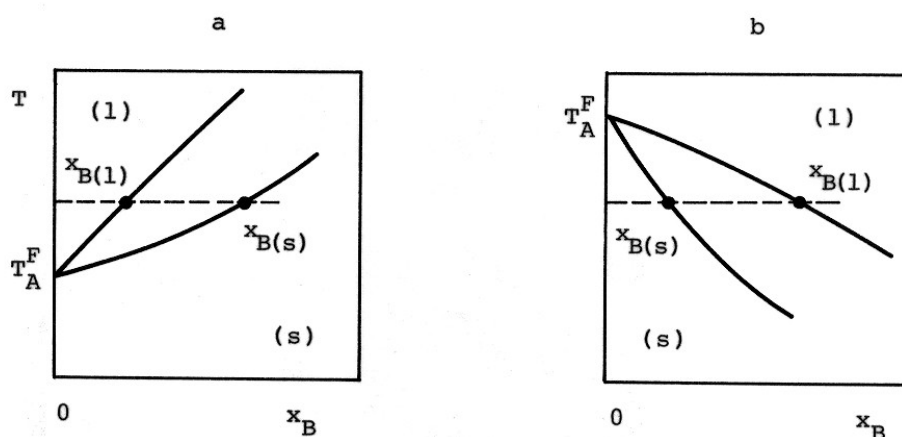
s pevnou sloučeninou  $Mg_2Si$  existovat tavenina, kde  $x_{Si} < 0,33$  (bod A1) a příslušná rovnovážná podmínka má pouze jedno fyzikálně reálné řešení. Bod A2, který je druhým kořenem rovnice (5.3-12) představuje termodynamicky nestabilní rovnováhu. Za těchto podmínek je totiž stabilní fázové složení systému  $Mg_2Si(s)$ - $Si(s)$ . Pro teploty z intervalu 1217-1353 K může v rovnováze s pevnou sloučeninou  $Mg_2Si$  koexistovat tavenina, kde  $x_{Si} < 0,33$  (bod B1) nebo  $x_{Si} > 0,33$  (bod B2) a příslušná rovnovážná podmínka má nyní dvě fyzikálně reálná řešení.

#### 5.3.1.4. Rovnovážné distribuční koeficienty

Při popisu rovnovážných poměrů ve dvousložkových soustavách, kde koncentrace jedné z látek (příměsi) je velmi nízká se obvykle užívají tzv. rovnovážné distribuční koeficienty. Rovnovážný distribuční koeficient příměsi B v základní látce (rozpouštědla) A je definován jako izotermní poměr rovnovážných koncentrací příměsi v koexistujících fázích. Omezíme-li se na rovnováhu (l)-(s) a užitíme-li pro vyjádření složení fází molární zlomky, platí

$$k_{eq,B(A)} = \frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} \quad (5.3-13)$$

Dolním indexem  $eq$  je vyznačeno, že se jedná o distribuční koeficient rovnovážný (viz dále). Je-li  $k_{eq,B} > 1$ , je  $x_{B(s)} > x_{B(l)}$  a přidavek příměsi způsobí zvýšení teploty tání vzniklého roztoku oproti čistému rozpouštědla A (viz obr. 5-37a), je-li  $k_{eq,B} < 1$ , je  $x_{B(s)} < x_{B(l)}$  a přidavek příměsi způsobí naopak snížení teploty tání vzniklého roztoku oproti čistému rozpouštědla A (viz obr. 5-37b).



Obrázek 5-37

Křivky likvidu a solidu v binárním systému A-B pro  $k_{eq,B} > 1$  (a) a  $k_{eq,B} < 1$  (b)

Hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů závisí na teplotě a složení systému. Proto se jako materiálové konstanty uvádí obvykle limitní rovnovážné distribuční koeficienty  $k_{eq,B(A)}^\infty$ , které přísluší nekonečnému zředění příměsi B v rozpouštědla A:

$$k_{eq,B(A)}^\infty = \lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{x_{B(s)}}{x_{B(l)}} \quad (5.3-14)$$

Hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů lze získat z experimentálně stanovených rovnovážných fázových diagramů nebo přepočtem z hodnot tzv. efektivních distribučních koeficientů ( $k_{ef}$ ) získaných z experimentálních údajů o směrové krystalizaci nebo zonálním tavení příslušných systémů. Lze je rovněž odhadnout z termodynamických dat rozpouštědla ( $\Delta H_m^F(A)$  a  $T_A^F$ ) a změny teploty tání roztoku daného složení oproti teplotě tání čisté látky A. Tento postup si dále ukážeme.

V binárním systému A-B, kde  $x_A \rightarrow 1$  se chování látky A blíží ideálnímu a platí pro ni van Laarova rovnice (5.3-5) ve tvaru

$$\ln \frac{x_{A(l)}}{x_{A(s)}} = \ln \frac{1-x_{B(l)}}{1-x_{B(s)}} = -\frac{\Delta H_m^F(A)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_A^F}\right) = -\frac{\Delta H_m^F(A)\Delta T}{RT \cdot T_A^F} \quad (5.3-15)$$

kde  $\Delta T = T_A^F - T$ . Pro hodnoty  $x_B \rightarrow 0$  platí přibližný vztah

$$\ln \frac{1-x_{B(l)}}{1-x_{B(s)}} \approx x_{B(s)} - x_{B(l)} \quad (5.3-16)$$

a tak spojením rovnic (5.3-13) až (5.3-15) získáme pro limitní rovnovážný distribuční koeficient vztah

$$k_{eq,B(A)}^\infty = 1 - \frac{\Delta H_m^F(A)}{x_{B(l)} R} \frac{\Delta T}{T \cdot T_A^F} \quad (5.3-17)$$

Protože pro  $x_A \rightarrow 1$  platí  $T \approx T_A^F$  můžeme rovnici (5.3-17) dále upravit a získáme vztah

$$k_{eq,B(A)}^\infty = 1 - \frac{\Delta H_m^F(A)}{x_{B(l)} R} \frac{\Delta T}{(T_A^F)^2} \quad (5.3-18)$$

kteřý bývá označován jako Hayesova-Chipmanova rovnice. Této rovnice lze užít pro odhad rovnovážného distribučního koeficientu z experimentálních hodnot  $\Delta T$  a  $x_{B(l)}$  nebo naopak pro výpočet jedné z těchto hodnot, známe-li druhou z nich a hodnotu distribučního koeficientu (počítáme, jakou změnu teploty tání pevného roztoku ve srovnání s čistým rozpouštědlem A způsobí přidavek určitého množství příměsi B nebo jaká je koncentrace příměsi B v roztoku, jehož teplota tání se liší o hodnotu  $\Delta T$  od teploty tání čistého rozpouštědla A).

Rovnovážných distribučních koeficientů lze rovněž užít pro odhad limitních aktivitních koeficientů příměsi v jedné fázi (obvykle pevné), jsou-li k dispozici hodnoty limitních aktivitních koeficientů této příměsi v druhé fázi (obvykle kapalné). Tento postup si nyní ukážeme na konkrétním příkladu.

#### Příklad 5-7:

Odhadněte hodnotu limitního aktivitního koeficientu cínu v pevném roztoku Cu-Sn při teplotě 1356 K. Limitní aktivitní koeficient Sn v kapalné fázi je  $2 \times 10^{-3}$  a limitní rovnovážný distribuční koeficient Sn v Cu je 0,16.

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

$$T_{Sn}^F = 505 \text{ K}, \Delta H_m^F(\text{Sn}, 505 \text{ K}) = 7,029 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Řešení:**

Pro výpočet uijeme rovnovážné podmínky (5.3-4), ve které teplotní závislost  $\Delta G^F$  vyjádříme pomocí vztahu (2.2-72). S ohledem na definici limitního rovnovážného distribučního koeficientu (5.3-14) platí

$$-k_{\text{eq,Sn(Cu)}}^{\infty} + \ln \gamma_{\text{Sn(l)}}^{\infty} - \ln \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = -\frac{\Delta H_m^F(\text{Sn})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Sn}}^F}\right)$$

Po dosažení získáme hodnotu

$$\ln \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = -5,433, \quad \gamma_{\text{Sn(s)}}^{\infty} = 4,37 \cdot 10^{-3}$$

Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů v řadě binárních systémů byly shromážděny a souhrnně publikovány Kuchařem a Drápalou<sup>46</sup>. Pro ilustraci jsou v tab. 5-VI uvedeny některé z nich. Z uvedených hodnot vyplývá, že v daném souboru binárních systémů zcela jasně převažují hodnoty  $k < 1$  a dané příměsi snižují teplotu tání základní látky.

**Tabulka 5-VI**

Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů ve vybraných binárních systémech

Příměs	Rozpouštědlo						
	Fe	Co	Ni	Al	Cu	Si	GaAs
Be	0,61	0,54	0,36	0,105	0,34	0,1	-
B	0,018	0,013	0,006	< 0,01	0,057	0,58	-
C	0,40	0,28	0,22	< 0,01	0,1	0,07	0,028
Mg	-	0,1	0,18	0,304	0,11	$8 \times 10^{-6}$	0,11
Al	0,891	0,67	0,87	1	0,95	0,002	-
Si	0,62	0,47	0,36	0,082	0,43	1	0,023
P	0,22	0,016	0,006	< 0,01	0,11	0,35	-
S	0,08	< 0,01	0,002	< 0,001	0,01	$1 \times 10^{-5}$	-
Ca	-	-	< 0,1	0,048	0,05	-	0,003
Ti	0,43	0,43	0,73	8,35	0,35	-	-
Cr	0,91	0,87	0,82	1,73	0,54	$1 \times 10^{-8}$	$8 \times 10^{-4}$
Fe	1	0,96	0,94	0,053	1,32	$1 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$
Co	0,88	1	1,031	0,02	1,53	$9 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$
Ni	0,76	0,97	1	0,008	1,54	$9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$
Cu	0,78	0,65	0,82	0,153	1	$2 \times 10^{-4}$	0,005
Zn	0,67	0,56	0,61	0,44	0,72	$8 \times 10^{-6}$	0,27
Ge	0,54	0,50	0,52	0,063	0,40	0,39	0,053
Sn	0,23	0,27	0,27	0,008	0,16	0,013	0,095

<sup>46</sup> Kuchař L.: *Metalurgie čistých kovů, část I. - Krystalizační procesy*, VŠB, Ostrava 1988, Kuchař L., Drápala J.: *Systematic study of distribution coefficients of rare earth metal admixtures during crystallization and refining*, Int. J. Mater. Product. Technol. 8, 58-70 (1993), Drápala J., Luňáček J., Kuchař L., Kuchař L., Jr.: *Systematic study and periodic dependence of equilibrium distribution coefficients of admixtures on the atomic number of admixtures and their importance for crystallization*, Mater. Sci. Eng. A173, 73-7 (1993), Drápala J., Kuchař L., Burkhanov G. S.: *Distribution coefficients of impurities in metals: periodic dependence on the atomic number of impurity*, Inorg. Mater. (Translation of Neorganicheskie Materialy) 34, 114-127 (1998), Drápala J., Kuchař L.: *Distribution coefficients in semiconductors*, J. Electr. Eng. 50, 11-15 (1999).

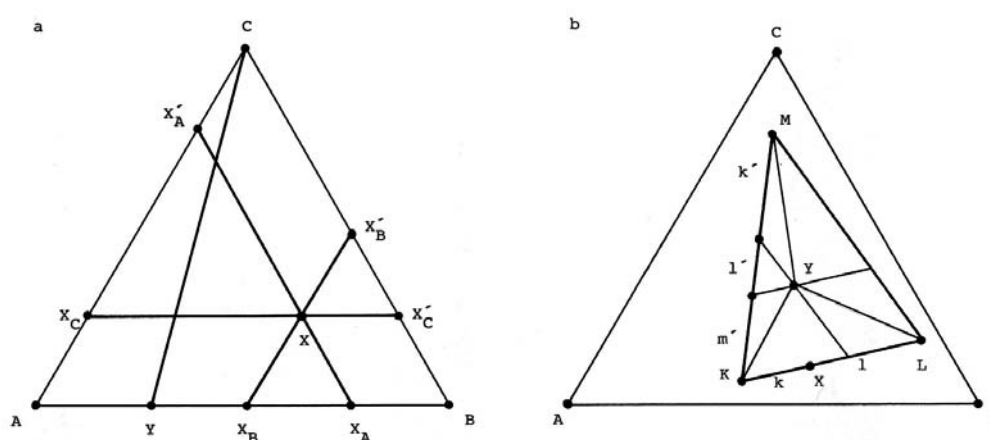
## 5.3.2. Rovnováhy v ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémech

### 5.3.2.1. Grafické vyjadřování složení v ternárních systémech

Použijeme-li k vyjádření složení tříložkového systému A-B-C molárních zlomků, platí vztah

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (5.3-19)$$

odkud plyne, že pouze dva ze tří molárních zlomků jsou nezávislé a ke grafickému znázornění složení ve tříložkových systémech tak postačí dvourozměrný diagram. Nejčastěji užívaný a také nejpřehlednější je diagram ve tvaru rovnostranného trojúhelníka znázorněný na obr. 5-38.



**Obrázek 5-38**

Grafické vyjádření složení tříložkového systému pomocí rovnostranného trojúhelníka

Vrcholy trojúhelníka představují jednotlivé složky A, B a C, strany trojúhelníka binární podsystemy A-B, A-C a B-C a vnitřní plocha trojúhelníka ternární systém A-B-C.

Z geometrických vlastností rovnostranného trojúhelníka plyne řada užitečných vztahů:

1. Všem bodům ležícím na úsečce  $X_A X'_A$  rovnoběžné se stranou trojúhelníka BC přísluší stejná hodnota molárního zlomku složky A v roztoku a platí

$$x_A = \frac{X_A B}{AB} = \frac{X'_A C}{AC} \quad (5.3-20a)$$

zcela analogicky

$$x_B = \frac{AX_B}{AB} = \frac{CX'_B}{CB} \quad (5.3-20b)$$

$$x_C = \frac{AX_C}{AC} = \frac{BX'_C}{BC} \quad (5.3-20c)$$

Tímto způsobem je možné určit složení odpovídající bodu X (viz obr. 5-38a).

2. Všem bodům ležícím na úsečce CY vedené z vrcholu C odpovídá stejný poměr molárních zlomků složek A a B a platí (viz obr. 5-38a)

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{BY}{AY} \quad (5.3-21)$$

3. Míšením dvou roztoků různého složení mohou vznikat pouze takové roztoky, jejichž složení leží na úsečce spojující body, které reprezentují systémy výchozí. Tak např. roztok o složení X (viz obr. 5-38b) vznikl smíšením roztoků K a L v poměru látkových množství  $n_K : n_L = 1 : k$  (platí pákové pravidlo). Toto pravidlo platí analogicky pro rozpad homogenního roztoku (X) na dvě fáze různého složení (K + L).

4. Míšením tří roztoků různého složení mohou vznikat pouze takové roztoky, jejichž složení leží uvnitř trojúhelníka, jehož vrcholy reprezentují systémy výchozí. Poměr míšení lze stanovit graficky Roozeboomovým způsobem<sup>47</sup>. Tak např. roztok o složení Y (viz obr. 5-38b) vznikl smíšením roztoků K, L a M v poměru látkových množství  $n_K : n_L : n_M = k' : l' : m'$ , přičemž úseky k'-l'-m' jsou vymezeny průsečíky strany KM s rovnoběžkami se stranami KL a LM vedenými bodem Y. Pro určení poměru míšení lze užít i následující postup: Označme symboly P(YLM), P(YKM) a P(YKL) plochy trojúhelníků, YLM, YKM a YKL (viz obr. 5-38b). Pak platí  $n_K : n_L : n_M = P(YLM) : P(YKM) : P(YKL)$ . Toto pravidlo platí analogicky pro rozpad homogenního roztoku (Y) na tři fáze různého složení (K + L + M).

### 5.3.2.2. Fázové diagramy ternárních kondenzovaných systémů

V systému tvořeném třemi složkami A-B-C je podle Gibbsova fázového pravidla (1.6-1) počet stupňů volnosti

$$v = 5 - F \quad (5.3-22)$$

Je-li v tomto systému přítomna jedna fáze, je  $v = 4$  ( $T, p, x_A, x_B$ ) a abychom mohli graficky znázornit rovnovážné poměry tohoto systému, museli bychom užít čtyřrozměrný diagram. Jelikož v případě systémů tvořených pouze kondenzovanými fázemi nejsou rovnovážné poměry tlakem výrazně ovlivněny, bývají rovnovážné fázové diagramy konstruovány pro konstantní hodnotu tlaku. Tím se sníží počet stupňů volnosti na tři ( $T, x_A, x_B$ ) a příslušné  $T$ - $x$  diagramy jsou trojrozměrné. Pro znázornění  $T$ - $x$  diagramů v tříložkových systémech se užívá trojbokého hranolu, jehož základnou je rovnostranný trojúhelník vyjadřující složení systému a osa teplot je orientována podél výšky hranolu. Konstrukce těchto trojrozměrných diagramů je velmi pracná a ve většině případů jsou výsledné diagramy málo přehledné. Proto se v praxi častěji užívají dvourozměrné diagramy, které představují jednotlivé izotermní řezy prostorového diagramu nebo jeho ortogonální projekci do roviny základny.

Ternární fázové diagramy vznikají kombinací fázových diagramů jednotlivých binárních podsystemů, přičemž se v nich objevují některé nové motivy (např. ternární eutektika, ternární sloučeniny aj.). Jejich velká rozmanitost je dána existencí velkého počtu různých typů binárních fázových diagramů a odlišným chováním různých binárních systémů stejného typu po přidání třetí složky. Z tohoto důvodu není možné v rámci omezeného rozsahu těchto skript se zabývat podrobně všemi alespoň základními typy ternárních fázových diagramů a

<sup>47</sup> Tento grafický postup navrhli jako první Roozeboom a Aten v práci Roozeboom H.W.B., Aten A.H.W.: *Equilibria between solid and liquid phases in ternary pseudobinary systems*, Z. Phys. Chem. 53, 449-501 (1905).

soustředíme se zde pouze na dva nejjednodušší typy. Podrobněji se může čtenář s touto problematikou seznámit např. v monografiích Malinovského a spol. nebo Nývlt a ve skriptech Šatavy uvedených v seznamu doporučené literatury. Řada experimentálně získaných ternárních fázových diagramů je uvedena v již zmíněné příručce "*Phase Diagrams for Ceramists*", v jejíž úvodní části je rovněž kapitola věnovaná interpretaci těchto diagramů.

Jako první příklad si uvedeme rovnováhu (l)-(s) v jednoduchém eutektickém systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi a zcela nemísitelné ve fázi pevné a složky nevytváří mezi sebou žádnou sloučeninu. Příkladem může být systém LiF-LiCl-LiI. Řada izotermních diagramů tohoto typu je schématicky uvedena na obr. 5-39. Složky jsou označeny symboly A, B a C, binární eutektika  $E_{AB}$ ,  $E_{AC}$  a  $E_{BC}$  a ternární eutektikum  $E_{ABC}$ . Dále platí  $T_A^F > T_B^F > T_C^F$  a ternárnímu eutektiku odpovídá nejnižší hodnota teploty, kdy může být v systému přítomna kapalná fáze. Pro snazší orientaci je obr. 5-39 doplněn schématickou teplotní stupnicí.

Při teplotě  $T_1$  je systém pro každé složení, tedy i pro složení odpovídající bodu X, tvořen pouze kapalnou fází (taveninou).

Při teplotě  $T_2$  se v diagramu objeví heterogenní oblast AJK, která odpovídá rovnováze mezi čistou pevnou látkou A a ternární kapalinou. Původně homogenní systém o složení X se při ochlazení na teplotu  $T_2$  rozpadne na dvě fáze. Složení kapaliny, jež je v rovnováze s pevnou látkou A odpovídá bodu  $L_2$ , který určíme jako průsečík polopřímky AX s křivkou likvidu JK. Z této konstrukce je zřejmé, že pro různá globální složení systému lišící se poměrem  $x_B : x_C$  tak získáme různá složení kapalně fáze, která je v rovnováze s pevnou složkou A. To je v souladu s fázovým pravidlem, neboť tříložkový systém tvořený dvěma fázemi má při stálém tlaku a teplotě jeden stupeň volnosti. Úsečka  $AL_2$ , která spojuje dva body odpovídající rovnovážnému složení koexistujících fází se nazývá spojovací úsečka (konoda). Poměr látkových množství kapaliny a vyloučené pevné složky A určíme pomocí pákového pravidla a platí  $n_{(l)} : n_{A(s)} = AX : XL_2$ .

Při teplotě  $T_3$  se v části diagramu bohaté na složku B objeví další dvoufázová oblast BMN odpovídající rovnováze mezi čistou pevnou složkou B a ternární kapalinou, jejíž složení může nabývat hodnot podél křivky likvidu MN.

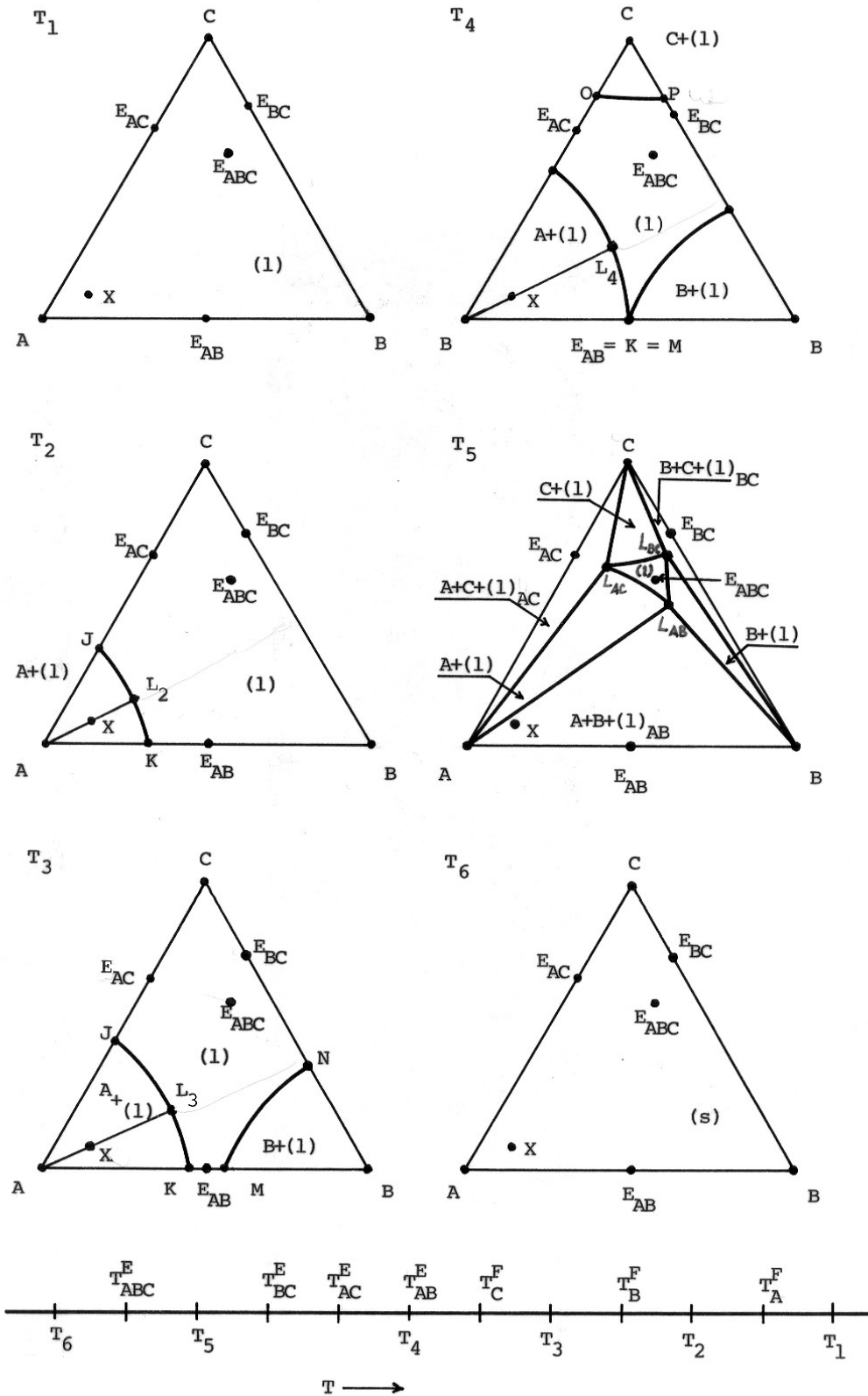
Zcela analogicky se při teplotě  $T_4$  objeví v části diagramu bohaté na složku C třetí dvoufázová oblast COP odpovídající rovnováze mezi čistou pevnou složkou C a ternární kapalinou, jejíž složení může nabývat hodnot podél křivky likvidu OP.

Při teplotě  $T_5$  se vyskytují v digramu tyto oblasti:

1. Homogenní oblast  $L_{AB}L_{AC}L_{BC}$  tvořená kapalnou fází. Počet stupňů volnosti  $\nu = 2$ .
2. Dvoufázové oblasti  $AL_{AB}L_{AC}$ ,  $BL_{AB}L_{BC}$  a  $CL_{AC}L_{BC}$ , kde v rovnováze koexistují čistá pevná látka A resp. B resp. C a kapalina, jejíž složení se mění podle křivek  $L_{AB}L_{AC}$  resp.  $L_{AB}L_{BC}$  resp.  $L_{AC}L_{BC}$ . Počet stupňů volnosti  $\nu = 1$ .
3. Třífázové oblasti  $ABL_{AB}$ ,  $ACL_{AC}$  a  $BCL_{BC}$ , kde v rovnováze koexistují čisté látky A a B resp. A a C resp. B a C a kapalina, jejíž složení je dáno bodem  $L_{AB}$  resp.  $L_{AC}$  resp.  $L_{BC}$ . Počet stupňů volnosti  $\nu = 0$ .

Při globálním složení systému, které odpovídá bodu X tak budou v rovnováze koexistovat čisté pevné látky A a B a kapalná fáze  $(l)_{AB}$  o složení  $L_{AB}$ . Jelikož je v třífázové oblasti  $\nu = 0$ , je při dané teplotě složení rovnovážné kapalně fáze konstantní a změna globálního složení systému v rámci trojúhelníka  $ABL_{AB}$  vede pouze ke změně poměrů látkových množství jednotlivých fází.

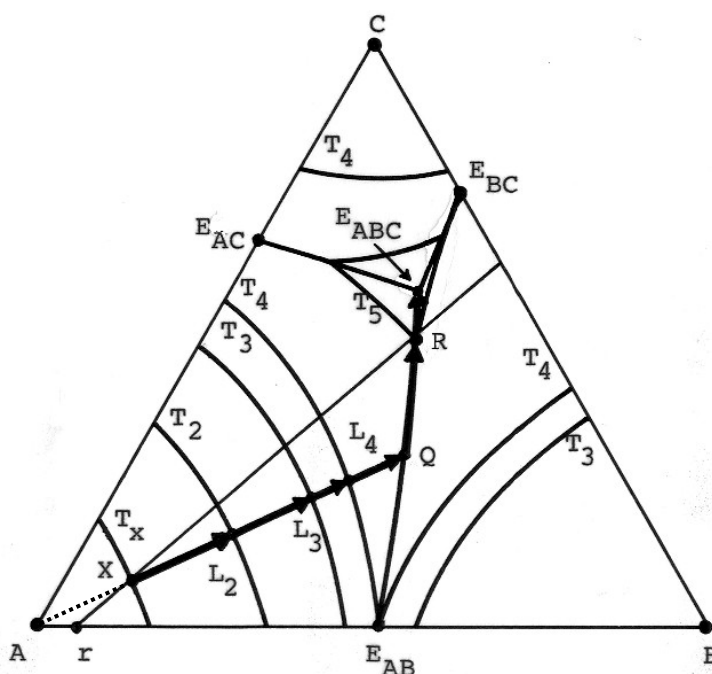
Při teplotě  $T_6$  již v systému není přítomna žádná kapalina a v rovnováze tak koexistují čisté pevné látky A, B a C. Pro globální složení systému dané bodem X můžeme určit poměry látkových množství jednotlivých složek graficky Roozeboomovým postupem (viz část 5.3.2.1.).



**Obrázek 5-39**

Izoternní řezy fázového diagramu jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

Krystalizační dráhu výše popsaného systému A-B-C a složení daném bodem X lze lépe pozorovat na polytermálním diagramu uvedeném na obr. 5-40, který vznikl jako ortogonální průmět izobarického hranolu do roviny základny. Při teplotě  $T_X$  se začne z taveniny vylučovat čistá pevná látka A. Složení taveniny je v tomto okamžiku dáno bodem X. Při dalším snižování teploty se vylučuje čistá látka A, poměr složek B a C v kapalině však zůstává zachován, a tak její složení se mění podél úsečky XQ. Poměr látkových množství kapaliny a pevné látky A lze určit, jak bylo popsáno již výše, pomocí pákového pravidla. Při teplotě, která odpovídá bodu Q se z taveniny začne vylučovat druhá pevná fáze - složka B. Při dalším ochlazování se mění složení kapaliny podél úsečky QE<sub>ABC</sub> a mění se rovněž poměr látkových množství vyloučených pevných složek A a B. Tak např. při teplotě, kdy rovnovážné složení kapalné fáze odpovídá bodu R určíme poměr látkových množství pevných látek A a B tak, že z bodu R vedeme přímkou procházející bodem X a protínající stranu trojúhelníka AB v bodě r; platí  $n_A : n_B = Br : Ar$ . Jak bylo uvedeno již dříve, při dosažení teploty ternárního eutektika vymizí poslední podíl kapalné fáze a celý systém ztuhne.



Obrázek 5-40

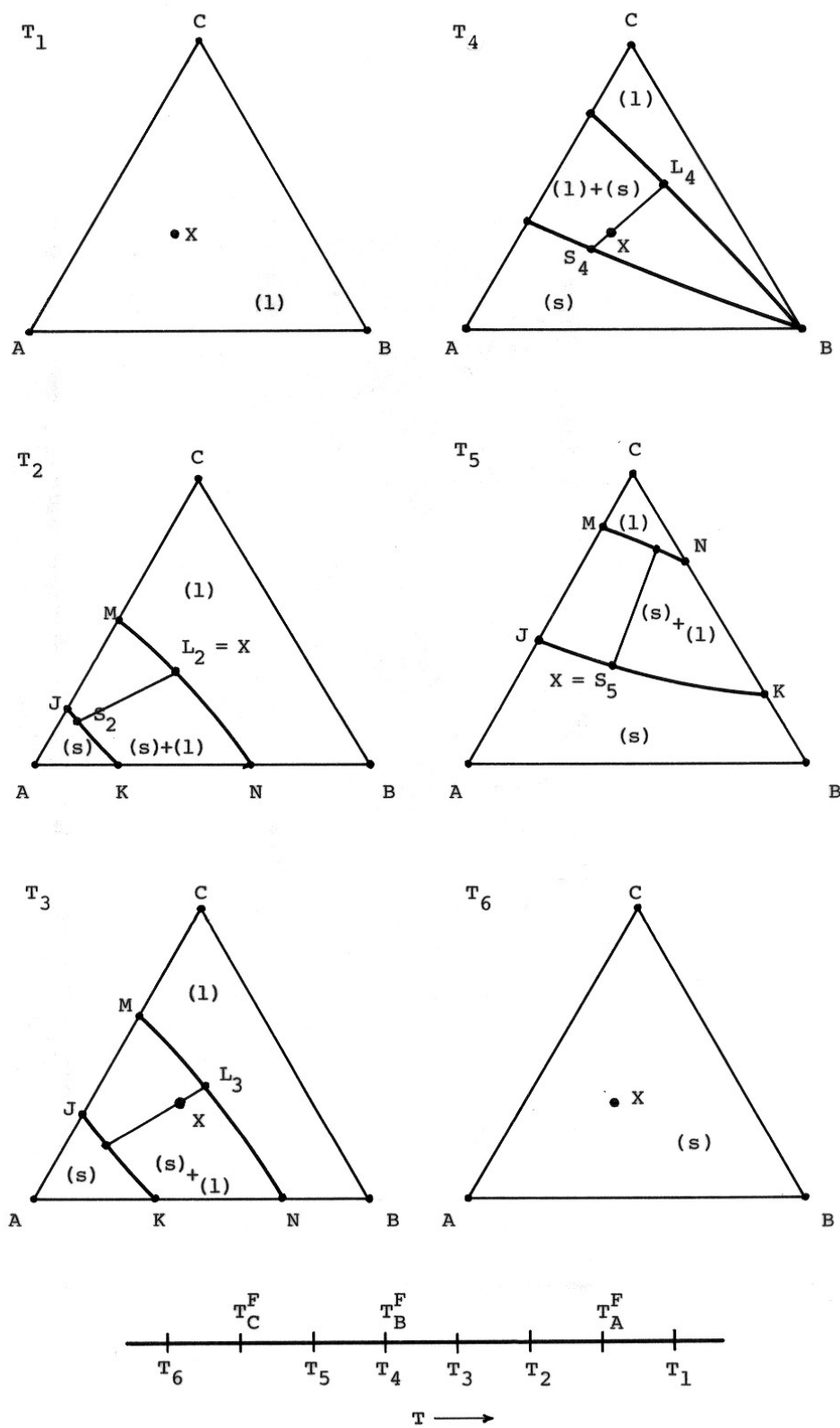
Polytermální diagram jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

Jako další případ si uvedeme rovnováhu (l)-(s) v systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou žádnou sloučeninu. Příkladem může být systém Mo-Nb-Ti. Řada izotermních diagramů tohoto typu je schématicky uvedena na obr. 5-41. Složky jsou označeny symboly A, B a C a platí  $T_A^F > T_B^F > T_C^F$ . Pro snazší orientaci je obr. 5-41 doplněn schématickou teplotní stupnicí.

Při teplotě  $T_1$  je systém pro každé složení, tedy i pro složení odpovídající bodu X, tvořen pouze kapalnou fází (taveninou).

Při teplotě  $T_2$  se v diagramu objeví heterogenní oblast ohraničená křivkami likvidu (JK) a solidu (MN), která odpovídá rovnováze mezi pevným ternárním roztokem (s) a ternární





**Obrázek 5-41**

Izotermní řezy fázového diagramu ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny

kapalinou (l). V systému o složení X se při ochlazení na teplotu  $T_2$  objeví první podíl pevné fáze o složení daném bodem  $S_2$ . Úsečka  $L_2S_2$ , která spojuje dva body odpovídající rovnovážnému složení koexistujících fází je konoda. Její průběh je možné určit experimentálně nebo výpočtem.

Při teplotě  $T_3$  se zvětší oblast stability pevných roztoků bohatých na složku A a křivky likvidu (JK) a solidu (MN) se posunou směrem k níže tajícím čistým složkám B a C. Složení systému X nyní spadá do heterogenní oblasti, přičemž složení koexistujících fází je dáno krajními body konody  $L_3S_3$ . Poměr látkových množství kapalné a pevné fáze se řídí pákovým pravidlem a platí  $n_{(l)} : n_{(s)} = XS_3 : XL_3$ .

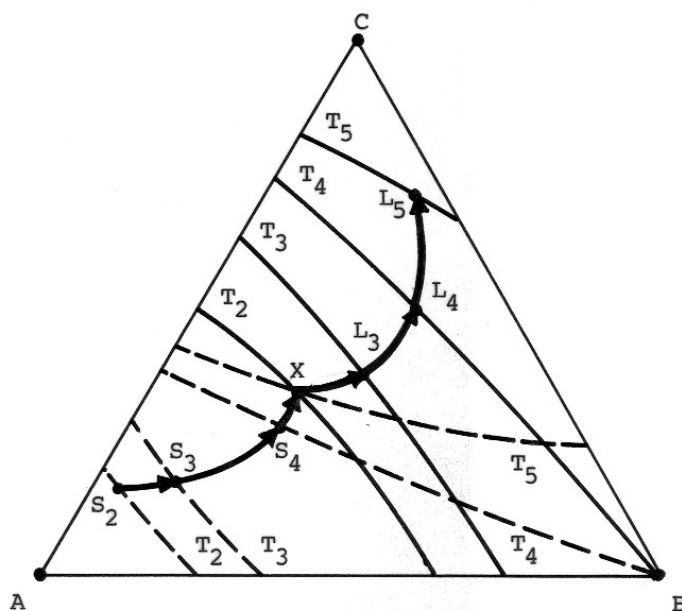
Při teplotě  $T_4 = T_B^F$  vychází heterogenní oblast z bodu odpovídajícího čisté složce B. Binární roztoky B-A jsou pro každé složení pevné, roztoky B-C naopak kapalné. Křivka solidu ( $s_4$ ) se posunuje k bodu X a roste podíl pevné fáze.

Při teplotě  $T_5$  systém o složení X ztuhne a složení pevné fáze  $S_5 \equiv X$  se při dalším poklesu teploty nemění.

Při teplotě  $T_6$  již v systému není přítomna žádná kapalná fáze.

Krystalizační dráhu výše popsaného systému A-B-C a složení daném bodem X lze lépe pozorovat na polytermálním diagramu uvedeném na obr. 5-42. Rovnovážné složení pevné fáze se při ochlazování z teploty  $T_2$  na teplotu  $T_6$  mění podél křivky  $S_2S_3S_4X$  a kapalné fáze podél křivky  $L_3L_4L_5$ .

Některé další typy izotermních fázových diagramů ternárních soustav jsou uvedeny na obr. 5-43. Jedná se o systémy rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky ( $S_1$  a  $S_2$ ), přičemž na obr. 5-43a jsou rozpuštěné látky v pevném stavu zcela nemísitelné (např.  $H_2O$ -NaBr-KBr,  $H_2O$ - $NaNO_2$ - $NaNO_3$ ), na obr. 5-43b úplně mísitelné (např.  $H_2O$ -KBr-KCl), na obr. 5-43c vytvářejí rozpuštěné látky nemísitelné v pevné fázi pevnou sloučeninu Z (např.  $H_2O$ - $Li_2SO_4$ - $Na_2SO_4$ ) a na obr. 5-43d vytváří pevnou sloučeninu Z jedna z rozpuštěných látek a rozpouštědlo (např.  $H_2O$ - $NH_4NO_3$ - $AgNO_3$ ). Další příklady ternárních fázových diagramů čtenář najde ve výše zmíněných monografiích.

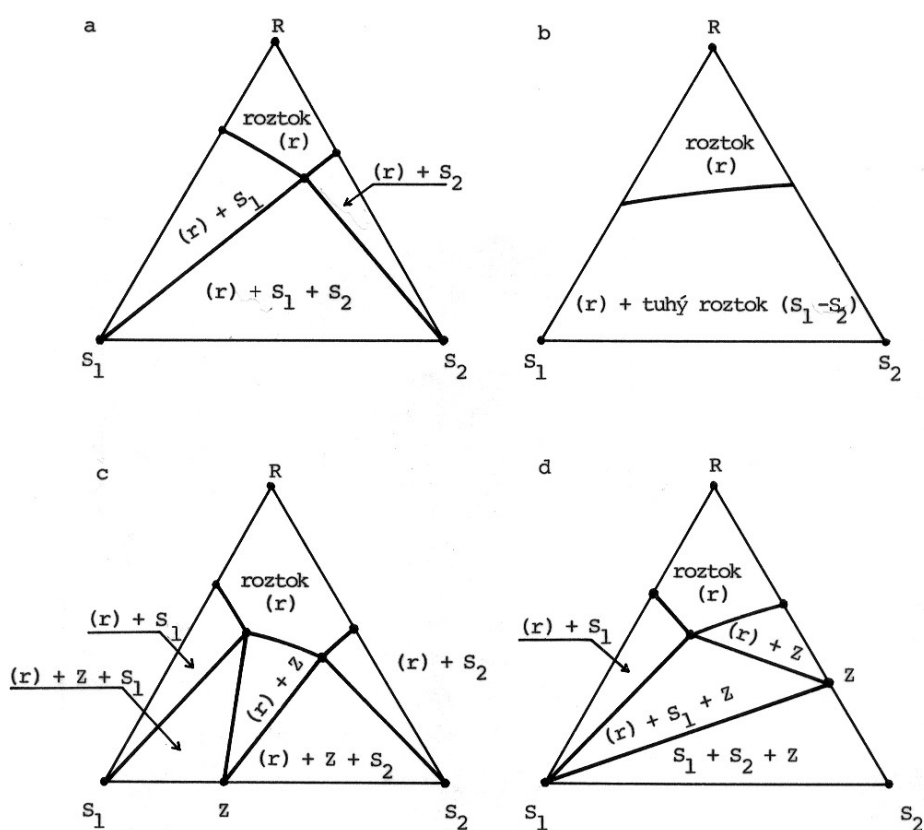


Obrázek 5-42

Polytermální diagram ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalné i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (křivky *solidu* jsou čárkované, křivky *likvidu* plné, při teplotě  $T_1$  je stabilní pouze tavenina o složení X, , při teplotě  $T_6$  pouze pevný roztok)

### 5.3.2.3. Výpočet rovnovážného složení ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémů

Při výpočtu rovnovážného složení vícesložkových systémů, jejichž složky mezi sebou netvoří žádné sloučeniny lze v principu vyjít z podmínek fázové rovnováhy (1.5-14). Jelikož však u vícesložkových systémů se stává významnou otázkou fázového složení systému a musíme nejprve určit, které fáze se budou za daných počátečních podmínek v systému vyskytovat (viz obr. 5-39, teplota  $T_5$ ), užíváme obvykle pro výpočet rovnovážného složení obecnější algoritmus spočívající v hledání bodu absolutního minima celkové Gibbsovy energie systému popsany v části 5.4. V případě, že složky mohou mezi sebou vytvářet binární či ternární sloučeniny, jedná se o problém chemické rovnováhy v mnohasložkovém a vícefázovém systému a pro řešení uijeme některou z metod popsany v části 5.4.



Obrázek 5-43

Izotermní řezy ternárních fázových diagramů rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky ( $S_1$  a  $S_2$ )

### 5.3.3. Rozpustnost plynů ve vodných roztocích a taveninách

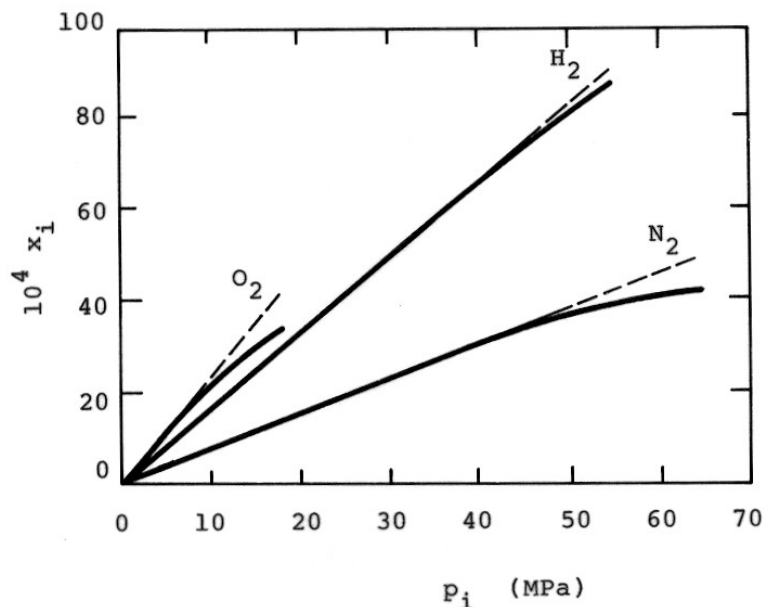
Při rozpouštění plynných látek v kapalinách (nízkoteplotních kapalných rozpouštědlech nebo taveninách) a pevných látkách mohou nastat tyto případy:

1. Plynná látka se rozpouští v molekulární podobě a s rozpouštědlem nereaguje ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  nebo  $CO_2$  v  $H_2O(l)$ ).
2. Plynná látka při rozpouštění disociuje (v roztoku je přítomna v atomární nebo iontové

podobě) a s rozpouštědlem nereaguje ( $N_2$  nebo  $H_2$  v  $Fe(l)$  nebo  $Fe(s)$ ,  $HCl$  v  $H_2O(l)$ ).

3. Plynná látka při rozpouštění s rozpouštědlem reaguje ( $SO_2$  v  $H_2O(l)$  nebo  $O_2$  v  $Fe(l)$ ).

V prvním případě bývá rozpustnost plynných látek omezená a příslušné roztoky splňují v širokém oboru tlaků Henryho zákon (4.10-9) - viz obr. 5-44. Pro teplotu 298,15 K nabývají Henryho konstanty hodnot  $H(H_2) = 7171,05$  MPa,  $H(O_2) = 4409,35$  MPa a  $H(N_2) = 8638,07$  MPa.



**Obrázek 5-44**

Rozpustnost  $H_2$ ,  $O_2$  a  $N_2$  ve vodě při teplotě 298 K v závislosti na tlaku (čárkované přímky představují závislost splňující Henryho zákon)

Při rozpouštění dvouatomových molekul plynů v taveninách a pevných látkách dochází obvykle k jejich disociaci. Např. rozpouštění dusíku v roztaveném železe lze popsat rovnicí



Zvolíme-li pro dusík rozpuštěný v Fe Henryho standardní stav (viz část 4.10.2.), platí za předpokladu ideálního chování plynné fáze pro rovnovážnou konstantu reakce (R1) vztah

$$K_{R1} = \frac{w_{[N]} \gamma_{[N]}^{H(w)}}{p_{N_2}^{1/2}} \quad (5.3-23)$$

kde  $\gamma_{[N]}^{H(w)}$  je Henryho aktivitní koeficient dusíku (složení taveniny vyjádřeno hmotnostními procenty  $w_i$ ). Při nízkém obsahu dusíku v roztoku lze předpokládat ideální chování ve smyslu Henryho zákona a tak  $\gamma_{[N]}^{H(w)} = 1$ . Úpravou rovnice (5.3-23) získáme pro obsah dusíku v roztaveném Fe vztah

$$w_{[N]} = K_{R1} p_{N_2}^{1/2} \quad (5.3-24)$$

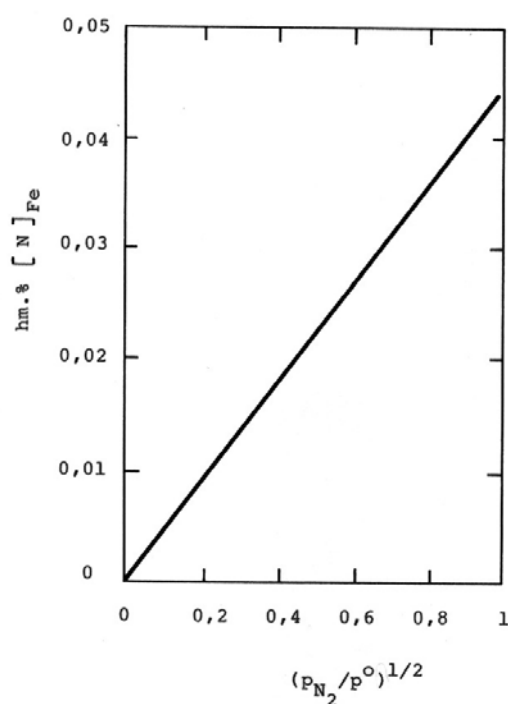
kteřý je označován jako Sievertsův zákon.

Na obr. 5-45 je uvedena experimentálně získaná závislost obsahu dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K. Odtud vyplývá, že v oboru tlaků  $p(\text{N}_2)/p^\circ \leq 1$  je tato závislost lineární a předpoklad ideálního chování roztoku je splněn. Pro  $p(\text{N}_2)/p^\circ = 1$  je  $w([\text{N}]) = K_{\text{R1}} = 4,44 \cdot 10^{-2}$  a  $\Delta_r G(\text{R1}) = 48,493$  kJ. Z měření rozpustnosti dusíku v roztaveném Fe při jiných teplotách byla určena teplotní závislost obsahu rozpuštěného dusíku ve tvaru

$$\log w_{[\text{N}]} = -\frac{255,6}{T} - 1,216 + \frac{1}{2} \log \frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} \quad (5.3-25)$$

a odtud pro  $p(\text{N}_2)/p^\circ = 1$  teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie  $\Delta_r G^\circ$  reakce (R1), která současně představuje změnu Gibbsovy energie dusíku při přechodu z Raoultova standardního stavu na Henryho standardní stav  $H(w)$ .

$$\Delta_r G^\circ(\text{R1}) = 4890 + 23,28 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (5.3-26)$$



**Obrázek 5-45**

Rozpustnost dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K

Jako příklad systému, kde při rozpouštění dochází mezi rozpouštěným plynem a rozpouštědlem k chemické reakci si dále uvedeme v metalurgii velice významný systém Fe-O. Při rozpouštění kyslíku v roztaveném železe dochází, stejně jako v případě  $\text{N}_2$ , k jeho disociaci podle rovnice



Rozpuštěný kyslík reaguje se železem za vzniku kapalného FeO ( $T^{\text{F}}(\text{FeO}) = 1645$  K), který se s roztaveným Fe jen omezeně mísí



Zvolíme-li pro kyslík rozpuštěný v Fe Henryho standardní stav  $H(w)$ , pro Fe(l) a FeO(l) Raoultův standardní stav (čistá látka) a budeme-li předpokládat, že Fe(l) a FeO(l) tvoří dvě oddělené, zcela nemísitelné kapalně fáze, pak pro rovnováhu reakce (R3) platí podmínka

$$K_{\text{R3}} = \frac{1}{w_{[\text{O}]} \gamma_{[\text{O}]}} \quad (\text{5.3-27})$$

Pro standardní reakční Gibbsovu energii příslušející reakci (R3) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R3}) = -122833 + 52,457 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (\text{5.3-28})$$

Pro teplotu 1873 K je  $\Delta_r G(\text{R3}) = -24,581$  kJ a  $K_{\text{R3}} = 4,848$ . Budeme-li nejprve předpokládat ideální chování taveniny Fe-O(l), pak  $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)} = 1$  a dosazením do rovnice (5.3-28) získáme hodnotu maximální rozpustnosti kyslíku v Fe při  $T = 1873$  K:  $w([\text{O}])_{\text{max}} = 1/K_{\text{R3}} = 0,206$  hm.%. Pro přesnější výpočet musíme uvažovat reálné chování taveniny. Závislost  $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)}$  na obsahu kyslíku vyjádříme pomocí vztahu (4.10-44), kde budeme uvažovat pouze interakční koeficient 1. řádu  $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$  (viz tab. 4-VIII).

$$\log \gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)} = -0,20 w_{[\text{O}]} \quad (\text{5.3-29})$$

Po dosazení do vztahu (5.3-27) a jednoduché úpravě získáme rovnici

$$\log w_{[\text{O}]} - 0,20 w_{[\text{O}]} + 0,686 = 0 \quad (\text{5.3-30})$$

kteřou řešíme numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek), přičemž jako první aproximaci užijeme složení vypočtené za předpokladu ideálního chování. Výsledná hodnota je  $w([\text{O}]) = 0,228$  hm.%.

Zbytkový obsah kyslíku v roztaveném železe je dán rovnovážnou podmínkou reakce (R3). Bude-li v železe rozpuštěn ještě další prvek, jehož afinita ke kyslíku je větší než je afinita železa, bude rovnovážná koncentrace kyslíku v tomto ternárním systému nižší než v bináru Fe-O. V praxi se těchto reakcí využívá při dezoxidaci oceli např. přidávkem Ca, Mg, Al, Ti, Si nebo některých dalších prvků. Jako příklad si dále vypočteme rozpustnost kyslíku v systému Fe-O-Al.

Mezi hliníkem a kyslíkem rozpuštěným v roztaveném železe probíhá chemická reakce za vzniku pevného oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Zvolíme-li pro oba rozpuštěné prvky Henryho standardní stav  $H(w)$  a pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Raoultův standardní stav (čistá látka), pak za předpokladu, že oxid je přítomen jako jednosložková fáze platí pro reakci (R4) rovnovážná podmínka ve tvaru

$$K_{\text{R4}} = \frac{1}{w_{[\text{Al}]}^2 (\gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H}(w)})^2 w_{[\text{O}]}^3 (\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)})^3} \quad (\text{5.3-31})$$

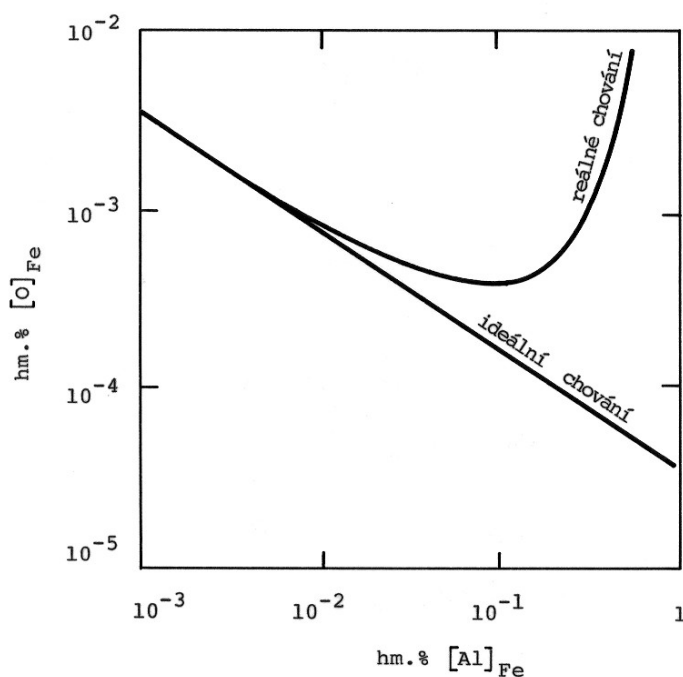
Pro standardní změnu Gibbsovy energie doprovázející reakci (R4) platí

$$\Delta_r G^\circ(\text{R4}) = -1205115 + 387,714 \cdot T \quad (\text{J}) \quad (5.3-32)$$

Pro teplotu 1873 K je  $\Delta_r G(\text{R4}) = -478,93$  kJ a  $K_{\text{R4}} = 2,27 \cdot 10^{13}$ . Při výpočtu rovnovážného koncentrace kyslíku rozpuštěného v tavenině Fe-Al při daném obsahu Al budeme nejprve předpokládat ideální chování taveniny. Z rovnice (5.3-31) plyne vztah

$$w_{[\text{O}]} = \left( \frac{1}{w_{[\text{Al}]^2} K_{\text{R4}}} \right)^{1/3} \quad (5.3-33)$$

Vypočtená závislost zbytkové koncentrace kyslíku na koncentraci Al v tavenině podle vztahu (5.3-33) je uvedena na obr. 5-46. Ze vztahu (5.3-33) je zřejmé, že s rostoucí koncentrací Al bude zbytková koncentrace rozpuštěného kyslíku monotónně klesat. Pro přesnější výpočet musíme uvažovat reálné chování taveniny. Závislost aktivitních koeficientů  $\gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)}$  a  $\gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H}(w)}$  na složení taveniny vyjádříme pomocí vztahu (4.10-50), kde budeme uvažovat pouze interakční koeficienty 1. řádu  $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,2$ ,  $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -6,6$ ,  $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,045$  a  $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -3,9$



**Obrázek 5-46**

Vypočtené závislosti zbytkové koncentrace kyslíku na obsahu hliníku v ternární tavenině Fe-O-Al při teplotě 1873 K za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny

$$\log \gamma_{[\text{O}]}^{\text{H}(w)} = -0,20 w_{[\text{O}]} - 3,9 w_{[\text{Al}]} \quad (5.3-34)$$

$$\log \gamma_{[\text{Al}]}^{\text{H}(w)} = 0,045 w_{[\text{Al}]} - 6,6 w_{[\text{O}]} \quad (5.3-35)$$

Spojením vztahů (5.3-3), (5.3-34) a (5.3-35) a jednoduchou matematickou úpravou získáme rovnici

$$3 \log w_{[O]} - 13,8 w_{[O]} + 2 \log w_{[Al]} - 11,6 w_{[Al]} + 13,356 = 0 \quad (5.3-36)$$

kteřou pro daný obsah Al v tavenině řešíme numericky např. Newtonovou metodou (viz Dodatek). Vypočtené výsledky jsou rovněž uvedeny na obr. 5-46 (viz poznámka<sup>48</sup>). Z tohoto obrázku je zřejmý značný rozdíl mezi hodnotami vypočtenými za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny v oblasti vyšších koncentrací rozpuštěného hliníku. Reálná závislost vykazuje minimum pro hodnotu cca 0,1 hm.% (Al) (při této koncentraci Al je dezoxidace nejúčinnější) a pro vyšší koncentrace hliníku v tavenině je vypočtená koncentrace kyslíku strmě rostoucí. Tento trend byl potvrzen experimentálně. Výsledky výpočtů dále ukazují, že koncentrace hliníku cca 0,1 hm.% vede ke snížení zbytkové koncentrace rozpuštěného kyslíku zhruba o dva řády ve srovnání s binárním systémem Fe-O, kde hliník není obsažen.

#### 5.4. Výpočet rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech

Na závěr kapitoly věnované problematice fázových a chemických rovnováh ve vícesložkových systémech se budeme věnovat metodice výpočtu rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech při stálé teplotě a tlaku. V mnoha případech bude nutné - vzhledem ke složitosti této úlohy - se omezit jen na základní myšlenky a v podrobnostech se odkázat na další literaturu<sup>49</sup>.

Na rozdíl od výše uvedených postupů pro výpočet chemické rovnováhy "jednoduchých" systémů, obsahujících "malý" počet látek v jedné nebo dvou fázích se setkáváme při výpočtu rovnovážného složení "složitých" systémů se dvěma novými problémy:

1. Počet složek, které systém tvoří může být značný (řádově desítky) a tím narůstá i počet nezávislých chemických reakcí, které popisují chemickou přeměnu studovaného systému.
2. Fázové složení systému, tj. které fáze jsou při daných reakčních podmínkách přítomny v rovnováze, není obvykle předem známo.

Věnujme se nejdříve prvému z nich.

Uvažujme systém o známém fázovém složení tvořený  $N$  složkami, mezi kterými může probíhat  $R$  nezávislých chemických reakcí. Pro výpočet rovnovážného složení tohoto systému lze užít postup uvedený v předchozích částech pro případ jedné chemické reakce. Spojením rovnovážných podmínek (1.5-29)

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

s podmínkami látkové bilance ve stechiometrickém vyjádření (1.5-25)

<sup>48</sup> Rovnice (5.3-36) řešíme tak, že ke zvolené rovnovážné hodnotě  $w_{[Al]}$  dopočteme rovnovážnou hodnotu  $w_{[O]}$ . Podrobnějším rozбором této rovnice zjistíme, že v určitém oboru hodnot  $w_{[Al]}$  takto získáme dvě hodnoty  $w_{[O]}$  a naopak pro jiné hodnoty  $w_{[Al]}$  rovnice řešení nemá. Řešení je však třeba omezit pouze na oblast koncentrací rozpuštěných prvků, pro kterou platí použité hodnoty interakčních parametrů  $e^O_O = -0,2$ ,  $e^O_{Al} = -6,6$ ,  $e^{Al}_{Al} = 0,045$  a  $e^{Al}_O = -3,9$  a toto řešení je uvedeno na obr. 5-46.

<sup>49</sup> Holub R. Voňka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*, Academia, Praha 1984.



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

získáme soustavu  $R$  nelineárních rovnic, jejíž řešením určíme hodnoty neznámých reakčních rozsahů  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$  a z nich pak po zpětném dosazení do rovnic (1.5-25) rovnovážná látková množství všech složek. Jelikož podle vztahu (1.5-35)  $R = N - M$ , přičemž v naprosté většině praktických úloh  $M$  nabývá hodnoty nejvýše šest či sedm, je v případě velkého počtu složek, a tedy velkého počtu nezávislých chemických reakcí tento postup, označovaný podle tvaru rovnic látkové bilance (1.5-25) jako stechiometrický, numericky nevýhodný. Zcela ekvivalentní, avšak matematicky poněkud odlišný postup si ukážeme dále.

Při odvození rovnovážných podmínek typu (1.5-29) jsme pomocí stechiometrických podmínek látkové bilance (1.5-25) nejprve převedli Gibbsovu energii reagujícího systému jako funkci  $N$  proměnných látkových množství  $n_1, n_2, \dots, n_N$  na funkci  $R$  proměnných reakčních rozsahů  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$  a následně užili podmínek platných v minimu funkce  $G = G(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R)$ , a to  $(dG/d\xi_i)_{\text{eq}} = 0$ . Při užití alternativního matematického postupu transformací funkce  $G$  neprovedeme a hledáme minimum funkce  $G = G(n_1, n_2, \dots, n_N)$  při současném splnění podmínek látkové bilance, které tentokrát uvažujeme v nestechiometrickém tvaru

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = B_j \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-1)$$

kde parametr  $B_j$  udává látkové množství atomů  $j$ -tého prvku v systému a předpokládáme, že hodnota matice konstitučních koeficientů  $H$  je rovna počtu prvků  $M$ , které tvoří látky daného systému (viz část 1.5.). Rovnice (5.4-1) vyjadřuje skutečnost, že  $j$ -tý chemický prvek se může při chemické přeměně systému libovolně "rozdělit" mezi různé látky, avšak jeho celkové látkové množství je vždy konstantní a je dáno počátečním látkovým množstvím jednotlivých složek. Z matematického hlediska se jedná o úlohu nalezení vázaného extrému (minima) funkce  $G = G(n_1, n_2, \dots, n_N)$  na množině bodů splňujících podmínky (5.4-1), přičemž jako fyzikálně reálná uvažujeme pouze ta řešení, kde pro všechny složky platí  $n_i \geq 0$ . Dále uvažujeme  $N$ -složkový homogenní ideální systém, pro jehož celkovou Gibbsovu energii platí vztah (viz (1.4-3) a (4.3-31))

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left( \frac{G_m^0(i)}{RT} + \phi \ln p_{\text{rel}} + \ln \frac{n_i}{n} \right) \quad (5.4-2)$$

kde parametr  $\phi = 1$ , je-li systém plynný a  $\phi = 0$ , je-li kondenzovaný. Z teorie diferenciálního počtu vyplývá, že bod vázaného minima funkce (5.4-2) je bodem volného minima funkce

$$F = \frac{G}{RT} + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left( B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i \right) \quad (5.4-3)$$

kde proměnné  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$  se nazývají Lagrangeovy multiplikátory. Z podmínek pro bod extrému funkce (5.4-3) plyne

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{G_m^0(i)}{RT} + \phi \ln p_{\text{rel}} + \ln \frac{n_i}{n} - \sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.4-4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_j} = B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-5)$$

Jak bude z dalšího textu zřejmé, mají tyto rovnice z matematického hlediska velice příhodný tvar. Ze vztahů (5.4-4) lze totiž explicitně vyjádřit molární zlomky jednotlivých složek ve tvaru

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \exp \left[ \sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \varphi \ln p_{\text{rel}} \right] \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.4-6)$$

Podělíme-li nyní rovnice látkové bilance (5.4-1) celkovým látkovým množstvím systému  $n$  a dosadíme-li do nich vztahy (5.4-6) získáme soustavu rovnic

$$\sum_{i=1}^N a_{ik} \exp \left[ \sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \varphi \ln p_{\text{rel}} \right] - \frac{B_k}{n} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.4-7)$$

což je soustava  $M$  rovnic pro  $M + 1$  neznámých  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$  a  $n$ . Poslední rovnici získáme z podmínky  $\sum x_i = 1$  a má tvar

$$\sum_{i=1}^N \exp \left[ \sum_{j=1}^M a_{ij} \lambda_j - \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} - \varphi \ln p_{\text{rel}} \right] - 1 = 0 \quad (5.4-8)$$

Řešením soustavy rovnic (5.4-7) a (5.4-8) např. Newtonovou metodou (viz Dodatek) získáme celkové látkové množství systému  $n$  a hodnoty Lagrangeových multiplikátorů, kterých užijeme pro výpočet rovnovážných molárních zlomků jednotlivých složek podle vztahu (5.4-6).

Při výpočtu rovnovážného složení homogenního systému tímto postupem, který s ohledem na užívaný tvar rovnic látkové bilance (5.4-1) označujeme jako nestechiometrický, řešíme soustavu  $M + 1$  nelineárních rovnic. Rozměr této soustavy se významně nezmění ani v případě vícefázových systémů, neboť platí, že počet rovnic soustavy je dán součtem počtu prvků, které tvoří látky daného systému ( $M$ ) a počtu koexistujících fází ( $F$ ). Řešená soustava je tak ve většině praktických úloh výrazně menší, než soustava rovnic odpovídající stechiometrickému postupu.

Matematicky výhodný tvar rovnic (5.4-4) je dán tvarem závislosti  $G = G(n)$  (5.4-2), která platí pro ideální systémy. Pro systémy neideální, kde v závislosti  $G = G(n)$  vystupují též aktivní koeficienty jednotlivých složek, které závisí na složení systému, není možné z rovnic (5.4-4) molární zlomky jednotlivých složek explicitně vyjádřit a výše popsany algoritmus tak nelze pro výpočet rovnovážného složení neideálních systémů přímo užít. V tomto případě užijeme nepřímého iteračního postupu, který dále stručně popíšeme. Celková Gibbsova energie neideálního homogenního kondenzovaného systému je dána vztahem

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left( \frac{G_m^{\circ}(i)}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} + \ln \gamma_i \right) \quad (5.4-9)$$

kde aktivní koeficienty  $\gamma_i$  jsou při dané teplotě a tlaku funkcí složení. Výpočet provádíme tak, že v každém iteračním kroku Newtonovy metody nejprve vypočteme pro dané (v předchozím iteračním kroku vypočtené) složení hodnoty aktivních koeficientů všech složek a považujeme je pak v daném iteračním kroku za konstanty. Tyto hodnoty zahrnujeme do hodnoty

standardních chemických potenciálů, které tak formálně představují potenciály pseudosložek ideálního roztoku. Matematicky vyjádřeno tedy platí

$$\frac{G_m^o(i)^{(k)}}{RT} = \frac{G_m^o(i)}{RT} + \ln \gamma_i(x^{(k-1)}) \quad (5.4-10)$$

kde horní indexy ( $k$ ) a ( $k - 1$ ) označují pořadové číslo iteračního kroku. Zkušenost ukazuje, že tento iterační proces konverguje i pro značně neideální systémy.

Druhým problémem je, jak již bylo shora řečeno, neznalost fázového složení systému, které se může významně měnit s měnícími se reakčními podmínkami (teplota, tlak, počáteční složení). Postup výpočtu obvykle provádíme podle následujícího algoritmu. Z množiny jedno a vícesložkových fází, které při různých reakčních podmínkách mohou být v daném systému přítomny vybereme první aproximaci fázového složení systému (tj. ty fáze, které v prvním kole zahrneme do výpočtu) a některou z výše popsaných metod určíme rovnovážné složení tohoto systému. Potom testujeme, zda vypočtené rovnovážné látkové množství některé z uvažovaných fází není záporné. Je-li tomu tak, příslušnou fázi v dalším kole vyloučíme a výpočet opakujeme. V okamžiku, kdy vypočtená látková množství všech fází jsou kladná, testujeme (později se zmíníme jak) zda vyloučení "malého" množství některé z dalších uvažovaných, avšak v daném kole do výpočtu nezahrnutých fází by způsobilo pokles celkové Gibbsovy energie systému. Je-li tomu tak, tuto fázi do výpočtu v dalším kole zahrneme a výpočet opakujeme. Výpočet ukončíme tehdy, když vypočtená látková množství všech do výpočtu zahrnutých fází jsou kladná a zahrnutí žádné z dalších uvažovaných fází nevede ke snížení celkové Gibbsovy energie systému (tj. Gibbsova energie systému nabývá minimální hodnoty).

Ukažme si tento postup nejprve na jednoduchém příkladě. Uvažujme systém tvořený plynnými látkami CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O a pevným grafitem při teplotě 1000 K a relativním tlaku  $p/p^o = 20$ . Na počátku obsahuje systém pouze CO a H<sub>2</sub>O, ostatní látky vznikají jejich chemickou přeměnou, kterou můžeme popsat např. pomocí těchto dvou rovnic



Při výpočtu rovnovážného složení tohoto systému pomocí stechiometrického algoritmu můžeme postupovat dvojím způsobem:

1. V prvním kole výpočtu budeme uvažovat obě fáze (tj. plynnou fázi a pevný grafit). Z rovnovážných podmínek reakcí (R1) a (R2) vypočteme rovnovážné reakční rozsahy obou reakcí a odtud z rovnic látkové bilance rovnovážná látková množství obou fází.

- Bude-li vypočtené látkové množství pevného grafitu kladné (látkové množství plynné fáze bude v tomto případě vždy kladné, neboť kyslík a vodík nemohou přejít do pevné fáze), odpovídá vypočtené složení rovnovážnému stavu.
- Bude-li vypočtené látkové množství pevného grafitu záporné, pevný grafit nebude v systému přítomen a v dalším kole vypočteme složení homogenního plynného systému, ve kterém probíhá pouze reakce (R1), které odpovídá rovnovážnému stavu.

2. V prvním kole budeme uvažovat pouze homogenní plynný systém, jehož složení vypočteme z rovnovážné podmínky reakce (R1). Vypočtené hodnoty parciálních tlaků CO a CO<sub>2</sub> nyní dosadíme do vztahu pro  $\Delta_r G(\text{R2})$ ; podle (1.5-24) za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí

$$\Delta_r G(R2) = \Delta_r G^\circ(R2) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} \quad (5.4-11)$$

- Bude-li  $\Delta_r G(R2) > 0$ , reakce (R2) nebude za daných podmínek v systému probíhat a vypočtené složení odpovídá rovnovážnému stavu.
- Bude-li  $\Delta_r G(R2) < 0$ , vede tvorba pevného grafitu k dalšímu poklesu Gibbsovy energie systému a grafit bude v systému přítomen. V dalším kole pak vypočteme složení heterogenního systému plynná fáze + pevný grafit, ve kterém probíhají reakce (R1) a (R2), které odpovídá rovnovážnému stavu.

Výsledky obou postupů jsou pro dvě různá počáteční složení plynné fáze shrnuty v tab. 5-VII a 5-VIII. Při výpočtech byly užity hodnoty rovnovážných konstant  $K_{R1} = 1,35$  a  $K_{R2} = 0,517$ . V případě systémů, kdy může být v rovnováze přítomno více jednosložkových fází je třeba v jednotlivých kolech výpočtu oba výše uvedené postupy kombinovat, přičemž při testování stability systému vůči přítomnosti do výpočtu nezahrnutých vícesložkových fází je příslušná podmínka složitější než vztah (5.4-11).

**Tabulka 5-VII**

Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č.1

	$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$		$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$	
	1. kolo	2. kolo	1. kolo	2. kolo
$\xi_1$	0,987	0,710	0,435	-
$\xi_2$	-0,235	-	0,123	-
$n(\text{CO})$ (mol)	0,492	0,290	0,318	-
$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)	1,013	1,290	0,565	-
$n(\text{CO}_2)$ (mol)	0,748	0,710	0,558	-
$n(\text{H}_2)$ (mol)	0,987	0,710	0,435	-
$n(\text{C})$ (mol)	-0,239	0	0,123	-

**Tabulka 5-VIII**

Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č.2

	$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$		$n^\circ(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, n^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol}$	
	1. kolo	2. kolo	1. kolo	2. kolo
$\xi_1$	0,710	-	0,537	0,435
$\xi_2$	-	-	-	0,123
$n(\text{CO})$ (mol)	0,290	-	0,463	0,318
$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)	1,290	-	0,463	0,565
$n(\text{CO}_2)$ (mol)	0,710	-	0,537	0,558
$n(\text{H}_2)$ (mol)	0,710	-	0,537	0,435
$n(\text{C})$ (mol)	0	-	-	0,123
$\Delta_r G(R2)$ (J)	7497		-2633	0

Užijeme-li pro výpočet rovnovážného složení výše popsaného systému nestechiometrické metody, lze pro posouzení, zda bude v systému přítomen pevný grafit užít následujícího postupu. Závislost funkce  $F$  (viz 5.4-3) na složení heterogenního systému plynná fáze + pevný grafit má tvar

$$F = \left( \frac{G}{RT} \right)^{(g)} + n_C \frac{G_m^o(C)}{RT} + \sum_{j=1}^M \lambda_j \left( B_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i \right) \quad (5.4-12)$$

kde  $(G/RT)^{(g)}$  je Gibbsova energie plynné fáze a  $M = 3$  (C, H, O) a  $N = 5$  (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C). Pro derivaci funkce  $F$  podle látkového množství pevného grafitu plyne z rovnice (5.4-12) vztah

$$\frac{\partial F}{\partial n_C} = \frac{G_m^o(C)}{RT} - \lambda_C \quad (5.4-13)$$

Při výpočtu postupujeme tak, že v prvním kole určíme hodnoty Lagrangeových multiplikátorů pro homogenní plynný systém. Tyto hodnoty nyní dosadíme do výrazu na pravé straně rovnice (5.4-13) a vyjde-li záporná hodnota, povede přítomnost grafitu ke snížení celkové Gibbsovy energie systému, a tedy je nutné v dalším kole pevný grafit do výpočtu zahrnout. Bude-li hodnota tohoto výrazu kladná, odpovídá vypočtené složení plynné fáze rovnovážnému stavu.

Výše popsany postup testování stability daného systému vůči přítomnosti dalších, do výpočtu nezahrnutých fází lze snadno rozšířit i na vícefázové systémy. Splňuje-li podmínky typu (5.4-13) více fází, zahrneme v následujícím kole tu z nich, jejíž přítomnost vede k nejvyššímu poklesu Gibbsovy energie. V případě, že testujeme stabilitu vůči vícesložkové fázi, závisí změna Gibbsovy energie na složení této fáze a test je poněkud komplikovanější. Anž bychom zacházeli do dalších podrobností, ukažme si na závěr této části řešení jednoho konkrétního příkladu. Jedná se o výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N (dusík zde vystupuje jako inert) při teplotě 1048 K a relativním tlaku 1 (viz<sup>50</sup>). Látky uvažované při výpočtu a jejich počáteční látková množství jsou uvedena v 1. a 2. sloupci tab. 5-IX. Při výpočtu bylo předpokládáno ideální chování plynné fáze a všechny pevné látky byly

**Tabulka 5-IX**

Výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N při teplotě 1048 K a atmosférickém tlaku - uvažované látky, počáteční a rovnovážné složení

Látka	Počáteční látkové množství (mol)	Rovnovážné látkové množství (mol)
N <sub>2</sub> (g)	187,1	187,1
O <sub>2</sub> (g)	20,46	1,9×10 <sup>-19</sup>
H <sub>2</sub> (g)	-	5,842
H <sub>2</sub> O(g)	1,775	0,434
CO(g)	-	81,02
CO <sub>2</sub> (g)	-	6,97
CH <sub>4</sub> (g)	2,255	0,005
Fe(s)	3,527	42,83
FeO(s)	-	0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	13,1	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-	0
C(s)	85,59	0
CaCO <sub>3</sub> (s)	0,15	0
CaO(s)	0,606	0,756

<sup>50</sup> Madeley W.D., Toguri J.M.: *The application of free energy minimization techniques to determine equilibrium compositions in systems of metallurgical interest*, Can. Metall. Quart. 12, 71-78 (1973).

pokládány za oddělené jednosložkové fáze ( $a_i = 1$ ). Termodynamická data potřebná pro výpočet byla převzata z tabulek [91KNA/KUB].

V tomto případě musíme věnovat pečlivou pozornost volbě první aproximace fázového složení systému. Kromě plynné fáze mohou dle Gibbsova fázového pravidla v rovnováze existovat maximálně čtyři pevné látky (přesvědčte se!). Nemůžeme tedy do výpočtu současně zahrnout všech pět vstupních pevných fází. V tab. 5-X jsou uvedeny dvě varianty první aproximace fázového složení a následný průběh výpočtu. Při první variantě jsme zvolili pevné látky Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, C a CaCO<sub>3</sub>. Ve vypočteném složení bylo látkové množství Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> záporné, a tak jsme tuto látku v druhém kole neuvažovali. Ze stejného důvodu jsme ve třetím kole vynechali pevný uhlík. V tomto kole byla vypočtená látková množství pro všechny uvažované fáze kladná, a tak jsme testovali stabilitu systému vůči nezahrnutým fázím. Ukázalo se, že zahrnutí pevného CaO do výpočtu je spojeno s největším poklesem Gibbsovy energie systému, a proto tato látka byla ve čtvrtém kole uvažována. V následujícím kole byl z důvodu záporného látkového množství vynechán pevný CaCO<sub>3</sub>. V pátém kole byla vypočtená látková množství pro všechny uvažované fáze kladná a systém byl stabilní vůči zahrnutí jakékoliv z dalších uvažovaných fází. Toto složení je tedy rovnovážným složením studovaného systému (viz tab. 5-X, 3. sloupec). V druhé variantě jsme jako první aproximaci fázového složení systému zvolili ty fáze, o kterých již víme, že v rovnovážném stavu za daných podmínek nebudou přítomny. I v tomto případě po sedmi kolech výpočtu dospějeme k rovnovážnému složení systému.

**Tabulka 5-X**

Postupné aproximace fázového složení při jednotlivých kolech výpočtu rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N

Aproximace	Pevné látky zahrnuté do výpočtu	
	Varianta 1	Varianta 2
1	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , C, CaCO <sub>3</sub>	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , C, CaCO <sub>3</sub>
2	Fe, C, CaCO <sub>3</sub>	FeO, C, CaCO <sub>3</sub>
3	Fe, CaCO <sub>3</sub>	FeO, C, CaCO <sub>3</sub> , CaO
4	Fe, CaCO <sub>3</sub> , CaO	FeO, C, CaO
5	Fe, CaO	FeO, C, CaO, Fe
6		FeO, CaO, Fe
7		CaO, Fe

Na tomto místě je vhodné si uvědomit, že některé volby první aproximace fázového složení mohou vést k numerickému zhroucení výpočtu. Jedná se zejména o ty kombinace fází, které nesplňují Gibbsovo fázové pravidlo. Pečlivou analýzou výše popsaného systému zjistíme, že nelze volit např. kombinace typu (g)-Fe-FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tj. takové, kde se vyskytují tři pevné (obecně jednosložkové) fáze tvořené nejvýše dvěma prvky Fe a O. Další omezení vyplývají z podmínek látkové bilance. Např. kombinace (g)-FeO-CaO není možná proto, že uhlík, který v tomto případě předpokládáme pouze v plynné fázi nemá při daném počátečním složení systému stechiometrický dostatek kyslíku resp. vodíku, aby v plynné fázi vytvořil uvažované sloučeniny CO, CO<sub>2</sub> resp. CH<sub>4</sub>. Proto je třeba volbě první aproximace fázového složení systému vždy věnovat patřičnou pozornost.