

8. Dodatek

8.1. Základní matematický aparát

Převážná řada poznatků v termodynamice vyplývá z první a druhé věty termodynamické, které postulují či umožňují odvodit vztahy mezi jednotlivými termodynamickými veličinami. Protože uvedené věty mají diferenciální formu a protože rovnovážný stav se za daných podmínek realizuje vždy v bodě minima určité energetické (termodynamické) funkce, je znalost základních partií diferenciálního počtu funkce více proměnných důležitá pro pochopení postupů v termodynamice. Z uvedeného důvodu se první podkapitola dodatku věnuje této problematice. Řešení rovnovážných podmínek, tj. hledání bodu minima dané energetické funkce, vede na řešení jedné či více nelineárních rovnic. Této tematice - a především Newtonově metodě - je věnována druhá podkapitola. Velmi frekventovanou aplikací matematiky v přírodních vědách je náhrada (redukce) sady experimentálních údajů (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$ několika nastavitelnými (adjustabilními) parametry, např. parametry a a b v korelačním vztahu $\ln y = a + b/x$. Proto je numerickým problémům metody nejmenších čtverců věnována třetí podkapitola.

Funkce více proměnných

Uvažujme nejprve pro jednoduchost funkci dvou proměnných, kterou formálně zapisujeme jako $z = f(x, y)$ nebo $z = z(x, y)$. V termodynamice volíme nezávislé proměnné x a y a závisle proměnnou z dle potřeby. Uvažujme jako příklad ideální plyn. Zvolíme-li jako nezávisle proměnné tlak p a molární objem V_m , je závisle proměnnou teplota T a platí $T = pV_m/R$ atd.

Aniž to budeme zdůrazňovat, budeme vždy předpokládat dostatečnou hladkost každé funkce, tj. existenci v dalším textu uváděných derivací. První derivace funkce z podle x při pevné (byť i nezadané) hodnotě y je definována vztahem

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x} \quad (8.1-1)$$

Je nutné si uvědomit, že první derivace je obecně opět funkcí proměnných x a y . Platí-li např. pro ideální plyn $p = RT/V_m$, pak $(\partial p / \partial V_m)_T = -RT/(V_m)^2$. Na druhou stranu výraz $(\partial p / \partial T)_{V_m} = R/V_m$ již není funkcí teploty, neboť tlak je při ději za konstantního molárního objemu lineární funkcí teploty. Označme první derivaci na levé straně vztahu (8.1-1) symbolem $h(x, y)$. Druhé derivace jsou pak definovány vztahy

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{h(x + \Delta x, y) - h(x, y)}{\Delta x} \quad (8.1-2a)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{h(x, y + \Delta y) - h(x, y)}{\Delta y} \quad (8.1-2b)$$

U druhých derivací, pokud nehrozí možnost nedorozumění, již obvykle z důvodu větší přehlednosti nepíšeme označení pevné proměnné jako spodní index. Poznamenejme však, že je-li funkce na levé straně (8.1-2b) spojitá v určité otevřené množině, pak v této množině platí

nezávislost na pořadí derivování, tj.

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (8.1-3)$$

V termodynamice často existují vazby i mezi "nezávisle" proměnnými. Typickým příkladem je závislost na složení, tj. na hodnotách molárních zlomků x_i , $i = 1, 2, \dots, N$, u obecně N -složkového systému, kdy součet všech hodnot molárních zlomků je vždy roven jedné. Je-li $N = 2$, tj. $z = z(x_1, x_2)$, můžeme způsob derivování vyjádřit vhodným zápisem, např.

$$\frac{dz}{dx_1} = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \right)_{x_2} - \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (8.1-4)$$

kde zápisem na levé straně zdůrazňujeme skutečnost, že funkce z je funkce pouze proměnné x_1 , neboť platí $x_2 = 1 - x_1$. Na pravé straně je výraz získaný dle pravidla o derivování složené funkce. Je-li $N > 2$, pak obvykle slovně opisujeme podmínky, za kterých derivujeme. Hovoříme-li např. o fyzikální první derivaci funkce $z = z(x_1, x_2, \dots, x_N)$ podle x_1 , což značíme $\partial z / \partial x_1$, pak tím rozumíme derivování za pevných hodnot x_2, x_3, \dots, x_{N-1} a platnosti podmínky

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (8.1-5)$$

V některých případech je vhodnější pracovat s tzv. nefyzikálními derivacemi, kdy např. derivace podle x_1 se rozumí za pevných (konstantních) hodnot všech ostatních proměnných, tj. ignorujeme vaznou podmínku (8.1-5). Abychom rozlišili fyzikální a nefyzikální derivace, užíváme někdy jiný symbol - např. "D" - pro nefyzikální derivaci. Pak zřejmě platí

$$\frac{\partial z}{\partial x_j} = \frac{Dz}{Dx_j} - \frac{Dz}{Dx_N} \quad (8.1-6)$$

Jako příklad uvažujme ternární regulární roztok a vztah pro dodatkovou veličinu z (viz rovnice (4.7-4) pro dodatkovou Gibbsovu energii) ve tvaru

$$z = \Omega_{12} x_1 x_2 + \Omega_{13} x_1 x_3 + \Omega_{23} x_2 x_3 \quad (8.1-7)$$

kde Ω_{ij} jsou konstanty. Platí

$$\frac{Dz}{Dx_1} = \Omega_{12} x_2 + \Omega_{13} x_3, \quad \frac{Dz}{Dx_2} = \Omega_{12} x_1 + \Omega_{23} x_3, \quad \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{13} x_1 + \Omega_{23} x_2 \quad (8.1-8)$$

a tedy

$$\frac{\partial z}{\partial x_1} = \frac{Dz}{Dx_1} - \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{13} (x_3 - x_1) + (\Omega_{12} - \Omega_{23}) x_2 \quad (8.1-9a)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x_2} = \frac{Dz}{Dx_2} - \frac{Dz}{Dx_3} = \Omega_{23}(x_3 - x_2) + (\Omega_{12} - \Omega_{13})x_1 \quad (8.1-9b)$$

Tytéž vztahy samozřejmě dostaneme, když budeme derivovat přímo funkci (8.1-7) podle x_1 nebo x_2 za vazné podmínky $x_3 = 1 - x_1 - x_2$.

Velmi často nelze explicitně vyjádřit závisle proměnnou jako funkci nezávisle proměnných. Hovoříme v tom případě o implicitní závislosti (implicitní funkci). Příkladem může být např. závislost molárního objemu na teplotě u van der Walsovy stavové rovnice $p = RT/(V_m - b) - a/(V_m)^2$. Obecný zápis implicitní funkce s jednou nezávisle proměnnou má tvar

$$g(x, y) = 0 \quad (8.1-10)$$

který na určitém intervalu I , $x \in I$, generuje (obecně nikoliv jen jednu) funkci $y = y(x)$ (podrobněji viz Věta o implicitních funkcích, skripta Matematika, VŠCHT Praha). Protože rovnost (8.1-10) platí pro všechna $x \in I$, budou si pro všechna $x \in I$ rovný i derivace levé a pravé strany podle x . Ze vztahu (8.1-10) tedy plyne

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx} = 0 \quad (8.1-11)$$

a odtud (předpokládáme-li nenulovou hodnotu derivace podle y)

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x} \quad (8.1-12)$$

kde do pravé strany vztahu (8.1-12) dosazujeme zvolený bod $x \in I$ a hodnotu y určenou ze vztahu (8.1-10). Má-li rovnice (8.1-10) pro zadané $x \in I$ více než jedno řešení, pak volíme takové řešení y , abychom obdrželi námi vyšetřovanou funkci $y = y(x)$. Uvedená "víceznačnost" např. nastane, jestliže pro zadanou podkritickou teplotu a vhodný tlak chceme určit ze stavové rovnice hodnotu molárního objemu. Ze tří řešení (prostřední je nefyzikální) je nutné rozhodnout, zda zvolíme objem kapalné či plynné fáze.

Uvažujme jako příklad binární rovnovážný systém kapalný roztok - pevná látka, kde závislost molárního zlomku látky A v kapalném roztoku na teplotě (při které se z kapalného roztoku vylučuje pevná fáze čisté látky A) je dána vztahem

$$\ln x_A \gamma_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{RT_{\text{fus}}} \left(1 - \frac{T_{\text{fus}}}{T}\right) + \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)}{R} \left(\ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} + \frac{T_{\text{fus}} - T}{T}\right) \quad (8.1-13)$$

kde $\Delta_{\text{fus}} H_m(A)$ je entalpie tání čisté látky A při teplotě tání T_{fus} (tedy konstanta) a $\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(A)$ je rozdíl molárních tepelných kapacit látky A v kapalném a pevném stavu při teplotě T_{fus} (rovněž konstanta). Předpokládáme-li pro popis neideálního chování roztoku (tedy pro popis koncentrační a teplotní závislosti aktivitního koeficientu γ_A) jednoduchý model regulárního roztoku, je implicitní závislost x_A versus T vyjádřena implicitní funkcí

$$g(T, x_A(T)) = \ln x_A + \frac{\Omega}{RT}(1-x_A)^2 - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(\text{A})}{RT_{\text{fus}}}\left(1 - \frac{T_{\text{fus}}}{T}\right) - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(\text{A})}{R}\left(\ln \frac{T}{T_{\text{fus}}} + \frac{T_{\text{fus}} - T}{T}\right) = 0 \quad (8.1-14)$$

kde interakční parametr Ω je konstantou. Zřejmě platí

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{x_A} + \left(\frac{\partial g}{\partial x_A}\right)_T \frac{dx_A}{dT} = 0 \quad (8.1-15)$$

kde

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{x_A} = -\frac{\Omega}{RT^2}(1-x_A)^2 - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(\text{A})}{RT^2} - \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{pm}(\text{A})(T - T_{\text{fus}})}{RT^2} \quad (8.1-16)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_A}\right)_T = \frac{1}{x_A} - \frac{2\Omega}{RT}(1-x_A) \quad (8.1-17)$$

Z podmínky termodynamické stability (4.5-28) plyne kladná hodnota derivace (8.1-17) v celém koncentračním intervalu (0,1). Pro případ jiné volby popisu neideálního chování homogenního roztoku je tatáž skutečnost zřejmá z podmínky termodynamické stability homogenního binárního roztoku (4.5-31)

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial x_A}\right)_T = \frac{1}{x_A} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A}\right)_T > 0 \quad (8.1-18)$$

Při výpočtu konkrétní hodnoty derivace dx_A/dT postupujeme následujícím způsobem: Nejprve pro danou teplotu T ($T < T_{\text{fus}}$) vypočteme z rovnice (8.1-14) hodnotu x_A . V uvedeném případě existuje právě jedno řešení v intervalu (0,1) a implicitní předpis (8.1-14) tedy generuje pouze jednu funkci. Uvedenou dvojici hodnot T a x_A pak dosadíme do vztahů (8.1-16), (8.1-17) a nakonec do (8.1-15).

V mnoha případech sice není možné vyjádřit explicitně závislost proměnné y na proměnné x , ale lze to provést obráceně, tj. vyjádřit explicitně závislost x na y (viz např. výše zmíněnou van der Walsovu stavovou rovnici, kde nelze při pevném tlaku explicitně vyjádřit molární objem jako funkci teploty, avšak lze za téže podmínky vyjádřit explicitně závislost teploty na molárním objemu, předpokládáme-li konstantní hodnotu parametrů a a b). Pak při výpočtu derivace dy/dx můžeme využít platnosti vztahu

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \quad (8.1-19)$$

kde obě derivace jsou vyčísleny v bodě (x_0, y_0) , který splňuje implicitní funkci (8.1-10) a navíc platí $dx/dy \neq 0$ v tomto bodě.

Základní termodynamické věty jsou v diferenciální formě. Uvažujme nejprve diferenciální formu (diferenciál) ve dvou proměnných

$$f(x, y) dx + g(x, y) dy \quad (8.1-20)$$

která je definována pro všechna x a y z nějaké otevřené konvexní množiny (množina je konvexní, jestliže s libovolnými dvěma body z této množiny je v množině obsažena též úsečka oba tyto body spojující). Diferenciály rozlišujeme na úplné (totální) a neúplné.

Úplný diferenciál je takový, pro který existuje funkce $z(x, y)$, že v dané množině platí

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = f(x, y), \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = g(x, y) \quad (8.1-21)$$

Lze dokázat, že až na aditivní konstantu je funkce $z(x, y)$ určena jednoznačně. Diferenciální formu (8.1-20) pak označujeme symbolem dz . V termodynamice tuto funkci $z(x, y)$ nazýváme stavovou funkcí, abychom zdůraznili, že každému stavu (tj. hodnotám x a y) je jednoznačně určena hodnota z . Z platnosti vztahů (8.1-21) a (8.1-3) plynou známé Cauchyovy - Riemannovy podmínky (v termodynamice též označované jako Maxwellovy relace)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \quad (8.1-22)$$

o kterých lze dokázat, že jsou nejen nutnými ale i postačujícími podmínkami, aby diferenciální forma (8.1-20) byla totálním diferenciálem. Je-li (8.1-20) úplným diferenciálem, pak pro funkci $z(x, y)$ platí

$$z(x, y) = z(x_0, y_0) + \int_{\varphi} dz \quad (8.1-23)$$

kde φ je dostatečně hladká křivka s počátečním bodem x_0, y_0 a koncovým bodem x, y , přičemž hodnota integrálu nezávisí na volbě "tvaru" křivky, nýbrž pouze na hodnotě počátečního a koncového bodu (hovoříme o nezávislosti na cestě).

Jestliže diferenciální forma není totálním diferenciálem, tj. nesplňuje Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22), pak tuto skutečnost vyznačujeme tak, že místo symbolu "d" užíváme třeba symbol "δ", např. δq . V tomto případě q není funkce, tj. nemá smysl hovořit o tom, že by nezávislým proměnným x, y byla přiřazena určitá hodnota q (příkladem je teplo nebo práce), ale má smysl hovořit o hodnotě veličiny q do systému dodané či systémem odevzdané při přechodu systému z bodu (stavu) A do bodu (stavu) B po určité cestě. Pro hodnotu uvedené veličiny platí

$$q = \int_{\varphi} \delta q \quad (8.1-24)$$

přičemž hodnota integrálu závisí v tomto případě nejen na krajních bodech A a B křivky φ , ale též na konkrétním tvaru této křivky.

Pro diferenciální formu dvou proměnných lze dokázat, že existuje tzv. integrabilní faktor $\omega = \omega(x, y)$, pro který platí

$$dz = \omega \delta q \quad (8.1-25)$$

tj. diferenciální forma $\omega f(x, y) dx + \omega g(x, y) dy$ již splňuje Cauchyovy - Riemannovy

podmínky (8.1-22), a tedy existuje funkce $z(x, y)$ taková, že forma $\omega \delta q$ je jejím totálním diferenciálem. Obecně však integrabilní faktor nemusí existovat pro diferenciální formy tří a více proměnných. Jedním z hlavních axiomů druhé věty termodynamické je existence integrabilního faktoru pro neúplný diferenciál tepla v případě obecného vratného děje ($\omega = 1/T$, tj. $dS = \delta q/T$, kde S je nově zavedená stavová funkce entropie).

Jako příklad uvažujme ideální plyn v uzavřeném systému, ve kterém probíhají pouze vratné děje ($p^{\text{ext}} = p$, kde symbolem na levé straně označujeme vnější nebo též externí tlak), a konající či přijímající nejvýše objemovou práci w . Pak platí

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV \quad (8.1-26)$$

kde U je vnitřní energie. Pro ideální plyn platí $dU = C_V dT$ (vnitřní energie ideálního plynu je funkcí pouze teploty), kde C_V je celková tepelná kapacita za konstantního objemu. Platí tedy

$$\delta q = C_V dT + p dV \quad (8.1-27)$$

Diferenciální forma (8.1-27) není úplným diferenciálem, neboť neplatí Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (8.1-28)$$

protože na levé straně (8.1-28) je nula (tepelná kapacita ideálního plynu je funkcí pouze teploty), zatímco derivace na pravé straně je pro ideální plyn rovna nR/V . Vynásobíme-li však dle druhé věty termodynamické diferenciální formu (8.1-27) integrabilním faktorem $1/T$, pak pro ideální plyn ($p/T = nR/V$) platí

$$\frac{1}{T} \delta q = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \quad (8.1-29)$$

Je zřejmé, že Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22) jsou splněny (obě derivace jsou identicky rovny nule).

Pro vratné děje ($\delta q = TdS$) vztah (8.1-26) přechází na ekvivalentní vztahy, tzv. spojené formulace první a druhé věty termodynamické (viz Tabulka 1-I)

$$dU = TdS - pdV \quad (8.1-30a)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (8.1-30b)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (8.1-30c)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8.1-30d)$$

kde H , $H = U + pV$ resp. F , $F = U - TS$ resp. G , $G = H - TS$ je entalpie resp. Helmholtzova energie resp. Gibbsova energie systému. Uvažujeme-li ve vztahu (8.1-30b) pouze izobarické děje ($dp = 0$), pak platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (8.1-31)$$

Aplikujeme-li Cauchyovy - Riemannovy podmínky (8.1-22) na totální diferenciál dG , obdržíme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8.1-32)$$

Spojením vztahů (8.1-31) a (8.1-32) získáme obecný tvar diferenciálu entropie v proměnných teplota a tlak

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (8.1-33)$$

Nechť T_1, p_1 a T_2, p_2 jsou dva stavy uzavřeného a homogenního systému (abychom nemuseli uvažovat změnu entropie při fázovém přechodu). Pak platí

$$\Delta S = S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = \int_{\varphi} dS = \int_{\varphi} \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \right] \quad (8.1-34)$$

"Cestu" zvolíme např. tak, že nejprve izobaricky ($p = p_1$) ohřejeme (či ochladíme) systém z teploty T_1 na teplotu T_2 a pak izotermně ($T = T_2$) budeme expandovat (či komprimovat) na tlak p_2 . Pak platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T, p_1)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (T_2, p) dp \quad (8.1-35)$$

Uvažujeme-li ideální plyn, pro který tepelná kapacita závisí pouze na teplotě a $(\partial V/\partial T)_p = nR/p$, pak platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8.1-36)$$

Pro pevné látky, u nichž je tlaková závislost objemu, tepelné kapacity i koeficientu izobarické objemové roztažnosti α (viz 2.1-3) zanedbatelná, platí

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + V(T_2)\alpha(T_2)(p_2 - p_1) \quad (8.1-37)$$

kde symbolem $V(T_2)$ resp. $\alpha(T_2)$ značíme celkový objem resp. koeficient izobarické objemové roztažnosti při teplotě T_2 .

Z důvodu jednoduchosti zápisu je v předchozích vztazích užita celková tepelná kapacita systému i celkový objem systému. Pro praktické aplikace výše uvedených vztahů je obvyklé přejít k molárním veličinám obecně definovaným jako $Z_m = Z/n$.

Řešení rovnic

Uvažujme nejprve jednu rovnici pro jednu neznámou

$$f(x) = 0 \quad (8.1-38)$$

kde opět předpokládáme dostatečnou hladkost funkce f . Pokud bychom neměli žádnou apriorní informaci o chování a vlastnostech funkce f , postupujeme obvykle tak, že nejprve provedeme tzv. separaci kořene, tj. hledáme (např. zkusmo) dvojici bodů a, b takových, že hodnota $f(a)$ má jiné znaménko než hodnota $f(b)$, tj. $f(a)f(b) < 0$. Pak musí alespoň jeden (přesněji řečeno lichý počet včetně násobnosti) kořen ležet v intervalu (a,b) . Poté můžeme postupovat např. metodou půlení intervalu, která spočívá v rozpůlení intervalu (a,b) a testování, zda řešení leží v intervalu (a,c) či (c,a) , kde $c = (a+b)/2$. Je-li $f(a)f(c) < 0$, opakujeme postup s intervalem (a,c) , v opačném případě s intervalem (c,b) . Nevýhodou popsané metody je pomalá konvergence k řešení a to zvláště při aplikaci metod tohoto druhu na řešení soustavy nelineárních rovnic.

V termodynamických úlohách jsme obvykle schopni na základě fyzikálních a matematických úvah nalézt interval I , ve kterém má rovnice (8.1-38) právě jedno řešení. Zvolme bod $x_0 \in I$ (tzv. nultá někdy též první či počáteční aproximace řešení) a rozvedme levou stranu rovnice (8.1-38) v Taylorovu řadu, přičemž zanedbáme členy druhého a vyššího řádu (z geometrického hlediska nahradíme funkci f její tečnou v bodě x_0). Obdržíme vztah

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) = 0 \quad (8.1-39)$$

kde symbol f' značí df/dx a $f'(x_0)$ je číselná hodnota této derivace v bodě x_0 . Vyjádříme-li hodnotu x z rovnice (8.1-39) a označíme-li ji jako novou aproximaci x_1 , platí

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (8.1-40)$$

Z geometrického hlediska je bod x_1 roven průsečíku výše zmíněné tečny s osou x . Jestliže proces opakujeme, získáme iterační předpis (Newtonova metoda)

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-41)$$

který můžeme v literatuře často nalézt ve formě

$$x_{\text{new}} = x_{\text{old}} - \frac{f(x_{\text{old}})}{f'(x_{\text{old}})} \quad (8.1-42)$$

Nejčastější podmínka ukončení výpočtu má tvar

$$\left| \frac{x_{\text{new}} - x_{\text{old}}}{x_{\text{old}}} \right| < \varepsilon \quad (8.1-43)$$

kde v konkrétních výpočtech volíme obvykle $\varepsilon = 10^{-4}$ či 10^{-5} .

Pro praktické výpočty nás zajímá, kdy a jak rychle konverguje Newtonova metoda k

řešení $x^* \in I$. Korektní a vyčerpávající odpověď přesahuje rámec tohoto dodatku. Ze základních vlastností Newtonovy metody si však uvedme:

a) Ke každému řešení x^* rovnice (8.1-38) existuje otevřený interval toto řešení obsahující, přičemž zvolíme-li libovolný bod z tohoto intervalu jako počáteční aproximaci, pak iterační proces (8.1-41) konverguje k řešení x^* (říkáme, že Newtonova metoda je lokálně konvergentní).

b) Jestliže iterační proces (8.1-41) konverguje k řešení x^* , pak existuje přirozené číslo i_0 a konstanta β takové, že pro všechna $i, i > i_0$ platí

$$|x_{i+1} - x^*| < \beta |x_i - x^*|^2 \quad (8.1-44)$$

Obě tvrzení jsou pouze existenční a v praktických úlohách lze jen výjimečně kvantifikovat interval z první vlastnosti. Nicméně víme, že zvolíme-li počáteční aproximaci "dostatečně" blízko k řešení, pak Newtonova metoda bude k tomuto řešení konvergovat. Druhé tvrzení nám říká, že v závěru bude konvergence velmi rychlá.

Interval I , ze kterého můžeme zvolit počáteční aproximaci, může být v praktických úlohách velmi různý. Z geometrického hlediska je zřejmé (neboť se jedná o posloupnost průsečíků tečen s reálnou osou), že podmínkou, kterou budeme v intervalu I požadovat, je ryze klesající nebo ryze rostoucí charakter funkce $f(x)$ (tj. ryzí monotónost funkce f). Není to však podmínka postačující k zajištění konvergence iteračního procesu (8.1-41), a to ani v případě, kdy funkce f je např. ryze rostoucí v celém intervalu $(-\infty, \infty)$. Jako příklad uvedme řešení rovnice $\arctg(x) = 0$. Tato rovnice má pouze nulové řešení. Lze se přesvědčit (učíte tak!), že iterační proces (8.1-41)

$$x_{i+1} = x_i - (1 + x_i^2) \arctg(x_i), \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-45)$$

konverguje k nule, jen je-li $|x_0| < 1,392$. V opačném případě dochází k oscilační divergenci (proč?, nakreslete si).

V praktických úlohách užíváme Newtonovu metodu s relaxačním (redukčním) parametrem η , $0 < \eta \leq 1$, ve formě

$$x_{i+1} = x_i - \eta_i \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1-46)$$

Hodnota relaxačního parametru může být v každém iteračním kroku různá, ale v závěru iteračního procesu je rovna jedné. Hodnotu parametru volíme např. tak, aby hodnota x^{new} neopustila fyzikální interval (např. $(0,1)$), je-li řešením molární zlomek), aby x^{new} nebylo "příliš" různé od x^{old} (nastává, je-li f' v absolutní hodnotě "malé" číslo) atd. Vhodná volba relaxačního parametru zajišťuje konvergenci Newtonovy metody v intervalu, ve kterém má rovnice (8.1-38) řešení a funkce f je v tomto intervalu ryze monotóní.

Rozšíření Newtonovy metody na soustavu nelineárních rovnic je jednoduché. Ukažme postup na soustavě dvou rovnic pro dvě neznámé

$$f(x, y) = 0 \quad (8.1-47a)$$

$$g(x, y) = 0 \quad (8.1-47b)$$

Nechť x_0, y_0 je počáteční aproximace řešení. Levé strany rovnic (8.1-47) opět nahradíme

Taylorovými řadami s pouze lineárními členy. Po převedení prvního členu řady na pravou stranu, získáme soustavu dvou lineárních rovnic pro dvě neznámé Δx a Δy

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y = -f(x_0, y_0) \quad (8.1-48a)$$

$$\frac{\partial g}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial g}{\partial y} \Delta y = -g(x_0, y_0) \quad (8.1-48b)$$

kde $\Delta x = x - x_0$ a $\Delta y = y - y_0$. Zápis $\partial f/\partial x$ značíme číselnou hodnotu uvedené derivace v bodě x_0, y_0 . Analogicky i pro ostatní derivace. Po vyřešení soustavy (8.1-48) stanovíme novou aproximaci řešení soustavy rovnic (8.1-47) ve tvaru

$$x_1 = x_0 + \Delta x \quad (8.1-49a)$$

$$y_1 = y_0 + \Delta y \quad (8.1-49b)$$

resp.

$$x_1 = x_0 + \eta \Delta x \quad (8.1-50a)$$

$$y_1 = y_0 + \eta \Delta y \quad (8.1-50b)$$

kde η je opět relaxační (redukční) parametr mající stejnou úlohu jako u rovnice pro jednu neznámou. Parametr η může plnit ještě jednu důležitou roli. Rovnovážný stav je v termodynamice vždy charakterizován bodem minima určité energetické funkce, kterou označíme symbolem H , a která je v našem zjednodušeném případě funkcí pouze dvou proměnných x a y . Soustava rovnic (8.1-47) vyjadřuje tedy v tomto případě nutnou podmínku, kterou musí bod minima splňovat a platí $f = \partial H/\partial x$ a $g = \partial H/\partial y$. Hodnotu parametru η pak volíme v každém iteračním kroku tak, aby posloupnost aproximací (x_i, y_i) $i = 0, 1, 2, \dots$ byla tzv. minimalizující posloupností, tj. aby platilo $H_0 > H_1 > H_2 > \dots$, kde H_i je hodnota energetické funkce H v bodě (x_i, y_i) . Takováto volba parametru η velmi pomáhá zajišťovat konvergenci celého iteračního procesu.

Lokální vlastnosti a), b) uvedené za vztahem (8.1-43) platí i pro řešení soustavy rovnic Newtonovou metodou.

Metoda nejmenších čtverců.

Často je třeba nahradit bodovou sadu experimentálních měření (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$, kde veličina y je funkcí veličiny x , nějakou analytickou závislostí. Hovoříme v tomto případě o redukci experimentálních údajů či o regresní metodě či o korelační metodě. Budeme vždy předpokládat, že chyba ve stanovení k -tého experimentálního bodu (x_k, y_k) nezávisí na chybě a hodnotách předchozích bodů (tj. experimentální měření jsou vzájemně nezávislá).

Postup nejlépe osvětlíme na příkladě. Předpokládejme, že jsme pro určitou sadu teplot stanovili hodnoty rovnovážné konstanty K studované reakce. Máme tedy sadu dvojic (T_i, K_i) $i = 1, 2, 3, \dots$. Z termodynamiky víme, že je-li v daném teplotním rozsahu reakční teplo vyšetřované reakce alespoň "přibližně" konstantní, lze teplotní závislost rovnovážné konstanty této reakce vyjádřit vztahem

$$\ln K = a + \frac{b}{T} \quad (8.1-51)$$

kde ajustabilní (nastavitelné) parametry a a b můžeme určit z experimentálních údajů. Metodami matematické statistiky, které zde nebudeme probírat, lze dokázat, že za určitých předpokladů (předpoklad o výše zmíněné nezávislosti je jedním z nich) je bod minima kritériální funkce Φ

$$\Phi(a, b) = \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right]^2 \quad (8.1-52)$$

nejpravděpodobnějším odhadem skutečných hodnot parametrů a a b . Mimo jiné to platí tehdy, jestliže odhad relativní chyby ve stanovení rovnovážné konstanty je v celém uvažovaném teplotním intervalu konstantní. K vysvětlení této podmínky se vrátíme později.

Jak je ve vztahu (8.1-52) vyznačeno, kritériální funkce Φ je funkcí pouze adjustabilních parametrů. Nutnou a v případě lineární regrese (korelační funkce je lineární vůči parametrům) i postačující podmínkou bodu minima funkce Φ je splnění podmínek

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_b = -2 \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right] = 0 \quad (8.1-53a)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial b} \right)_a = -2 \sum_{i=1}^N \left[\ln K_i - a - \frac{b}{T_i} \right] \frac{1}{T_i} = 0 \quad (8.1-53b)$$

které lze dále upravit do tvaru

$$aN + b \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} = \sum_{i=1}^N \ln K_i \quad (8.1-54a)$$

$$a \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} + b \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\ln K_i}{T_i} \quad (8.1-54b)$$

Soustava rovnic (8.1-54) se v literatuře nazývá soustavou normálních rovnic. V uvedeném případě dvou adjustabilních parametrů ji lze snadno řešit buď vyjádřením např. parametru a z první rovnice a následným dosazením do druhé rovnice, či aplikací Cramerova pravidla. V případě více nastavitelných parametrů užíváme k řešení vzniklé soustavy normálních rovnic obvykle Gaussovu eliminační metodu.

Pro rychlou informaci a porovnání je vhodné vyjádřit úspěšnost popisu dat jednou hodnotou. Obvykle užíváme veličinu nazývanou střední kvadratická odchylka s , která je definovaná vztahem

$$s = \sqrt{\frac{\Phi^{\text{opt}}}{N}} \quad (8.1-55)$$

kde Φ^{opt} je hodnota kritériální funkce pro optimální hodnoty parametrů a a b . V případě, že minimalizujeme odchylky logaritmů korelované veličiny, je suma čtverců rozdílů logaritmů

přibližně rovna sumě čtverců relativních odchylek, neboť platí

$$\ln K^{\text{exp}} - \ln K^{\text{vyp}} = \Delta \ln K \doteq d \ln K = \frac{dK}{K} \doteq \frac{\Delta K}{K^{\text{exp}}} = \frac{K^{\text{exp}} - K^{\text{vyp}}}{K^{\text{exp}}} \quad (8.1-56)$$

V takovém případě pak obvykle používáme tzv. střední procentickou kvadratickou odchylku definovanou vztahem

$$s(\%) = 100 \sqrt{\frac{\Phi^{\text{opt}}}{N}} \quad (8.1-57)$$

Kriteriální funkce (8.1-52) je tedy sumou čtverců relativních odchylek, a proto požadujeme alespoň přibližně konstantní odhad relativní chyby ve stanovení rovnovážné konstanty v daném teplotním rozsahu, abychom v kritériální funkci (8.1-52) sčítali členy s přibližně stejnou chybou. Toho můžeme vždy docílit, uijeme-li následujícího postupu. Uvažujme obecnější korelační vztah (funkci) $y = f(x, a, b)$ a opět sadu experimentálních dvojic (x_i, y_i) $i = 1, 2, \dots, N$. Kriteriální funkci pak volíme ve tvaru

$$\Phi(a, b) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - f(x_i, a, b)}{\delta y_i} \right]^2 \quad (8.1-58)$$

ve kterém

$$\delta y_i = \sqrt{\sigma y_i^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_i^2 \sigma x_i^2} \quad (8.1-59)$$

kde σx_i resp. σy_i je směrodatná odchylka (lze nahradit odhadem chyby) experimentálního stanovení veličiny x resp. y . Hodnota derivace se rozumí taktéž v i -tém experimentálním bodě. Protože její hodnota závisí na parametrech a, b , postupujeme obvykle tak, že buď její hodnotu apriorně pro určité hodnoty parametrů vypočteme a pro další výpočet ji považujeme za konstantní, nebo se s tím nespokojíme a volíme iterační proces, v jehož jednotlivých krocích pracujeme s různými hodnotami příslušné derivace, které byly stanoveny na základě hodnot a, b určených v předchozím kroku. Zvolený postup záleží na poměru mezi prvním a druhým členem pod odmocninou ve vztahu (8.1-59). V mnoha případech lze druhý člen zanedbat. V hodnotě δy jsou tedy "započteny" vlivy experimentálních chyb jak ve stanovení nezávislé tak i závislé proměnné. Z hlediska matematické statistiky je korektní užití kritériální funkce (tzv. metoda maximální věrohodnosti)

$$\Phi(a, b, x^{\text{vyp}}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{\text{vyp}} - f(x_i^{\text{vyp}}, a, b)}{\sigma y_i} \right]^2 + \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{vyp}}}{\sigma x_i} \right]^2 \quad (8.1-60)$$

Tato metoda se v praxi příliš nerozšířila, neboť numerický postup výpočtu parametrů a a b je mnohem náročnější. Podrobnější a přesnější popis těchto skutečností spadá do matematické statistiky.

8.2. Příklady použití Gibbsovy-Duhemovy rovnice

V následujícím textu ukážeme použití Gibbsovy-Duhemovy (dále GD) rovnice při odvozování termodynamicky konzistentních vztahů pro závislosti aktivitních koeficientů rozpouštědla na složení velmi zředěných roztoků. Tak jako dříve budeme předpokládat, že rozpouštědlo je látka číslo jedna, pro kterou volíme Raoultův standardní stav čistá látka v příslušném skupenství. Pro ostatní látky vyskytující se v roztoku v nízké koncentraci volíme Henryho standardní stav. Protože nemůže dojít k nedorozumění, nebudeme užívat horních indexů (R) a (H). Pro aktivitní koeficienty všech složek roztoku platí okrajové podmínky

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-1)$$

tj. aktivitní koeficienty všech látek jsou v nekonečně zředěném roztoku jednotkové. Protože chemické potenciály a tedy i logaritmy aktivitních koeficientů jsou parciální molární veličiny, platí pro ně GD rovnice ve tvaru

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_j} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_j} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_j} + \dots + x_N \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial x_j} = 0 \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-2)$$

kde vystupují derivace za konstantní teploty a tlaku a jako nezávislé koncentrační proměnné se uvažují molární zlomky rozpuštěných látek x_2, x_3, \dots, x_N , přičemž pro molární zlomek rozpouštědla platí vazba

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^N x_i \quad (8.2-3)$$

Při stanovení koncentrační (a teplotní) závislosti aktivitních koeficientů se využívá dvou postupů. V prvním případě vycházíme z (semi)empirického či teoretického modelu pro dodatkovou Gibbsovu energii ΔG^E a vztahy mezi extenzivní veličinou ΔG^E a jejími parciálními molárními veličinami $RT \ln \gamma_i$, které mají v našem případě tvar

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-4)$$

kde symbolem n_i značíme látkové množství i -té látky. Pro takto určené aktivitní koeficienty jsou automaticky splněny GD vztahy (8.2-2). Tento postup se obvykle užívá u roztoků definovaných v celém koncentračním rozsahu, kde volíme standardní stav čisté látky pro každou látku v roztoku (tzv. symetrická volba standardních stavů). V případě zředěných roztoků se obvykle využívá druhého postupu, kdy vycházíme z (semi)empirických či teoretických⁵³ vztahů pro koncentrační závislost aktivitních koeficientů rozpuštěných látek. Je důležité, aby navržené vztahy vyhovovaly či "téměř" vyhovovaly GD rovnicím (2). V opačném případě bychom při výpočtu fázové či chemické rovnováhy obdrželi nesprávné

⁵³ Např. v případě zředěného roztoku elektrolytů má derivace na pravé straně vztahu (8.2-4) fyzikální význam práce potřebné k přenesení jednoho molu i -té látky z ideálního do reálného roztoku. Hodnotu výše zmíněné práce, a tedy předpis pro koncentrační závislost aktivitních koeficientů jednotlivých iontů v roztoku teoreticky odvodili Debye a Hückel.

výsledky.

Při řešení praktických úloh sice uvažujeme koncentrační závislost aktivitních koeficientů rozpuštěných látek, ale obvykle uvažujeme jednotkový aktivitní koeficient rozpouštědla. Opodstatnění tohoto postupu ukážeme na jednoduchém případě systému obsahujícího rozpouštědlo a pouze jednu rozpuštěnou látku. GD rovnice (8.2-2) má v tomto případě jednoduchý tvar

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0 \quad (8.2-5)$$

Uvažujme pro koncentrační závislost aktivitního koeficientu rozpuštěné látky velmi jednoduchý předpis

$$\ln \gamma_2 = ax_2 \quad (8.2-6)$$

kde a je konstanta. Dosazením do (8.2-5) a následnou integrací (integrační konstanta je určena z okrajové podmínky (8.2-1)) obdržíme

$$\ln \gamma_1 = ax_2 + a \ln(1 - x_2) \quad (8.2-7)$$

Z Taylorovy řady

$$\ln(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \dots \quad \text{pro } |\varepsilon| < 1 \quad (8.2-8)$$

plyne

$$\ln \gamma_1 \approx -\frac{a}{2} x_2^2 \quad \text{pro } x_2 \rightarrow 0 \quad (8.2-9)$$

Zvolme např. $a = 20$ a $x_2 = 0,01$. Ze vztahů (8.2-6) a (8.2-9) pak vypočteme hodnoty aktivitních koeficientů $\gamma_2 = 1,221$ a $\gamma_1 = 0,999$. Je tedy zřejmé, že v tomto případě lze zanedbat neideální chování rozpouštědla. Pokud by se však jednalo o 90% roztok ($x_2 = 0.1$), pak $\gamma_1 = 0.905$, a vliv neideálního chování rozpouštědla nelze zanedbat.

Při odvození předpisu pro koncentrační závislost aktivitního koeficientu rozpouštědla a testování, zda platí GD rovnice (8.2-2), lze užít různých způsobů. Zde ukážeme dva z nich.

Zaveďme označení

$$h_i = \ln \gamma_i - \ln \gamma_1 \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-10)$$

Jak je z předchozího výkladu zřejmé, tak pro velmi zředěný roztok platí $h_i \approx \ln \gamma_i$. Dosadíme-li (8.2-10) do (8.2-2) a využijeme-li vztah (8.2-3), obdržíme soustavu diferenciálních rovnic

$$F_j = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_j} = -\sum_{i=2}^N x_i \frac{\partial h_i}{\partial x_j} \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-11)$$

s počáteční podmínkou ($x_1 = 1$: $\ln \gamma_1 = 0$, $h_j = 0$, $j = 2, 3, \dots, N$). Z podmínky záměnnosti

pořadí derivování plyne nutná podmínka⁵⁴ existence řešení soustavy diferenciálních rovnic (8.2-11), která má tvar

$$\frac{\partial F_j}{\partial x_k} = \frac{\partial F_k}{\partial x_j} \quad j, k = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-12)$$

Zvolme jednoduchý lineární model

$$h_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-13)$$

kde nastavitelné parametry ε_i^k nazýváme interakčními parametry prvního řádu (viz kapitola 4.10.3). Zřejmě platí

$$F_j = - \sum_{i=2}^N \varepsilon_i^j x_i \quad j = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-14)$$

Z podmínky (8.2-12) plyne

$$\varepsilon_j^k = \varepsilon_k^j \quad j, k = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-15)$$

Fyzikální interpretace podmínky (8.2-15) je jednoduchá. Uvažujme např. křemík a hliník rozpuštěné v železe. Pak příspěvek křemíku k aktivnímu koeficientu hliníku je stejný jako příspěvek hliníku k aktivnímu koeficientu křemíku. V tomto případě je integrace soustavy (8.2-11) velmi jednoduchá a platí

$$\ln \gamma_1 = \sum_{j=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_j^k x_j x_k \quad (8.2-16)$$

Ze vztahů (8.2-10) a (8.2-13) pak plyne finální vztah

$$\ln \gamma_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k + \sum_{j=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_j^k x_j x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-17)$$

V případě "dostatečně" zředěného roztoku (přesněji řečeno v případě, kdy hodnota γ_1 vypočtená ze vztahu (8.2-16) je "blízká" k jedničce) lze druhé mocniny molárních zlomků rozpuštěných látek zanedbat a užít sice termodynamicky nepřesný leč numericky postačující předpis

$$\ln \gamma_1 = 0, \quad \ln \gamma_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_i^k x_k \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (8.2-18)$$

Pro složitější modely mohou být i výpočty složitější. Uvažujme případ $N=3$, tj. dvě rozpuštěné látky a model s interakčními parametry druhého řádu $\rho_i^{j,k}$

⁵⁴ V našem případě (dostatečně hladké funkce definované na otevřené souvislé množině) je to i postačující podmínka.

$$h_2 = \varepsilon_2^2 x_2 + \varepsilon_2^3 x_3 + \rho_2^{2,2} x_2^2 + 2\rho_2^{2,3} x_2 x_3 + \rho_2^{3,3} x_3^2 \quad (8.2-19a)$$

$$h_3 = \varepsilon_3^2 x_2 + \varepsilon_3^3 x_3 + \rho_3^{2,2} x_2^2 + 2\rho_3^{2,3} x_2 x_3 + \rho_3^{3,3} x_3^2 \quad (8.2-19b)$$

Snadno se lze přesvědčit, že soustava (8.2-11) má v tomto případě tvar

$$F_2 = -x_2 (\varepsilon_2^2 + 2\rho_2^{2,2} x_2 + 2\rho_2^{2,3} x_3) - x_3 (\varepsilon_3^2 + 2\rho_3^{2,2} x_2 + 2\rho_3^{2,3} x_3) \quad (8.2-20a)$$

$$F_3 = -x_2 (\varepsilon_2^3 + 2\rho_2^{3,3} x_3 + 2\rho_2^{2,3} x_2) - x_3 (\varepsilon_3^3 + 2\rho_3^{3,3} x_3 + 2\rho_3^{2,3} x_2) \quad (8.2-20b)$$

a tedy

$$\frac{\partial F_2}{\partial x_3} = -\varepsilon_3^2 - 2(\rho_2^{2,3} + \rho_3^{2,2}) x_2 - 4\rho_3^{2,3} x_3 \quad (8.2-21a)$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial x_2} = -\varepsilon_2^3 - 4\rho_2^{2,3} x_2 - 2(\rho_2^{3,3} + \rho_3^{2,3}) x_3 \quad (8.2-21b)$$

Odtud kromě podmínky (8.2-15) plynou navíc podmínky pro smíšené interakční parametry druhého řádu

$$\rho_2^{2,3} = \rho_3^{2,2} \quad \text{a} \quad \rho_2^{3,3} = \rho_3^{2,3} \quad (8.2-22)$$

Snadnou integrací rovnic (8.2-11) a (8.2-20) obdržíme předpis pro logaritmus aktivního koeficientu rozpouštědla, který by v tomto případě obsahoval druhé (x_2^2 , x_3^2 , $x_2 x_3$) a třetí (x_2^3 , x_3^3 , $x_2^2 x_3$, $x_2 x_3^2$) mocniny molárních zlomků rozpuštěných látek. Ze vztahu (8.2-10) bychom pak jednoduše určili předpis pro koncentrační závislost aktivních koeficientů rozpuštěných látek. V případě "dostatečně" zředěného roztoku použijeme aproximaci $\gamma_i = 1$ a $h_i \approx \ln \gamma_i$, $i = 2, 3$ s podmínkami (8.2-15) a (8.2-22).

Druhého způsobu užíváme v teorii elektrolytů, kdy výše uvedený postup je nevhodný a vede k velmi složitým výpočtům. Vycházíme ze vztahu (8.2-4), ze kterého plyne (využíváme záměnnosti pořadí derivování a pro jednoduchost neuvádíme, za jakých pevných proměnných derivujeme)

$$\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial n_j} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial n_k} \quad k, j = 1, 2, \dots, N \quad (8.2-23)$$

Lze ukázat, že splnění podmínek (8.2-23) je ekvivalentní splnění GD vztahů (8.2-2). Ukažme postup na jednoduchém případě, kdy roztok obsahuje pouze jednomocné ionty A^+ a B^- (látka číslo 2 a 3). Z Debyovy-Hückelovy teorie elektrolytů plyne (viz rovnice 4.10-60))⁵⁵

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_3 = -\alpha \sqrt{I_m} \quad I_m = \frac{1}{2} (m_2 + m_3) \quad (8.2-24)$$

kde I_m je iontová síla roztoku (viz rovnice (4.10-62)), m_i je molalita i -té látky a α je konstanta. Předchozí postup využívající molárních zlomků zde skutečně není vhodný, neboť

⁵⁵ V kapitole 4.10 je ve vztazích pro vyjádření závislosti aktivního koeficientu na iontové síle roztoku užit dekadický logaritmus. Při použití přirozeného logaritmu se příslušné vztahy liší pouze o násobnou konstantu $\ln(10)$.

platí vztah

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{rozp}}} = \frac{n_i}{n} \frac{n}{n_1} \frac{n_1}{m_{\text{rozp}}} = \frac{x_i}{x_1} \frac{1000}{M_1} \quad i = 2, 3 \quad (8.2-25)$$

kde m_{rozp} je hmotnost rozpouštědla v jednotkách kg a M_1 je molární hmotnost rozpouštědla v jednotkách g mol^{-1} . Iontová síla tedy není "jednoduchou" funkcí molárních zlomků x_2 a x_3 , což komplikuje následnou integraci. V uvedeném případě obsahuje vztah (8.2-23) tři nezávislé podmínky. První z nich

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_3} = \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_2} \quad (8.2-26)$$

je zřejmě splněna. Z dalších dvou podmínek

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_1} = \frac{1}{2} \alpha \frac{\sqrt{I_m}}{n_1} \quad (8.2-27a)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_3} = \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_1} = \frac{1}{2} \alpha \frac{\sqrt{I_m}}{n_1} \quad (8.2-27b)$$

kde jsme při derivování $\ln \gamma_i$ (viz rovnice (8.2-24)) vyjádřili molality iontů m_i pomocí vztahu $m_i = 1000n_i/n_1M_1$, plyne

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{2n_1} \int \sqrt{I_m} dn_2 + C(n_3) \quad (8.2-28a)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{2n_1} \int \sqrt{I_m} dn_3 + C(n_2) \quad (8.2-28b)$$

Protože iontová síla je v tomto případě symetrickou funkcí látkových množství obou iontů, jsou oba integrály identické, a tedy integrační konstanta C je skutečně pouze konstantou, kterou určíme z okrajové podmínky (8.2-1). Zřejmě platí

$$\ln \gamma_1 = \frac{2}{3} \alpha \frac{M_1}{1000} I_m^{3/2} \quad (8.2-29)$$

Jako příklad uvažujme vodný roztok při teplotě 25°C ($M_1 = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $\alpha = 1,18 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$) o molalitě iontů $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$. Ze vztahu (8.2-24) plyne $\gamma_2 = \gamma_3 = 0,89$ a ze vztahu (8.2-29) $\gamma_1 = 1,00001$. Je zřejmé, že zanedbání neideálního chování vody je zcela korektní.

Z důležitých aplikačních úloh zde není diskutován případ dvou a více rozpouštědel (např. směs voda a etanol), z nichž pro každé volíme standardní stav čisté látky. Dále zde není diskutován případ, kdy nedojde k úplné disociaci elektrolytu a v kapalně směsi je vedle rozpouštědla přítomen i nedisociovaný elektrolyt (např. kyselina octová), pro nějž je volen Henryho standardní stav. Oba případy však lze řešit metodami uvedenými v tomto dodatku.

8.3. Přepočební vztahy mezi standardními chemickými potenciály, aktivitami a aktivními koeficienty pro různé standardní stavy

Definice standardního stavu	Označení	Definice aktivního koeficientu	Limitní vztahy	Vyjádření aktivity vzhledem k a_i^R	Vyjádření aktivního koeficientu vzhledem k γ_i^R	Vyjádření standardního chemického potenciálu vzhledem k μ_i^R
Raoultův čistá látka $i(\alpha)$ při teplotě systému T a tlaku systému p	R	$\gamma_i^R = \frac{a_i^R}{x_i}$	$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i^R}{x_i} = 1$ $\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i^R}{x_i} = \gamma_i^\infty$	γ_i^R	a_i^R	μ_i^R
Henryho (x) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $x_i = 1$	H(x)	$\gamma_i^{H(x)} = \frac{a_i^{H(x)}}{x_i}$	$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(x)}}{x_i} = 1$	$\gamma_i^{H(x)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty}$	$a_i^{H(x)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty}$	$\mu_i^{H(x)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty$
Henryho (w) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $w_i = 1$ hm. %	H(w)	$\gamma_i^{H(w)} = \frac{a_i^{H(w)}}{w_i}$	$\lim_{w_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(w)}}{w_i} = 1$	$\gamma_i^{H(w)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}} \frac{x_i}{w_i}$	$a_i^{H(w)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_i}{M_{\text{rozp}}}$	$\mu_i^{H(w)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty \frac{M_{\text{rozp}}}{100 M_i}$
Henryho (m) roztok látky i v daném rozpouštědle, který se chová ideálně ve smyslu Henryho zákona při teplotě T , tlaku p a $m_i^o = 1$ mol kg^{-1}	H(m)	$\gamma_i^{H(m)} = \frac{a_i^{H(m)}}{m_i/m_i^o}$	$\lim_{m_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{H(m)}}{m_i/m_i^o} = 1$	$\gamma_i^{H(m)} = \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^\infty} x_{\text{rozp}}$	$a_i^{H(m)} = \frac{a_i^R}{\gamma_i^\infty} \frac{1000}{M_{\text{rozp}} m_i^o}$	$\mu_i^{H(m)} = \mu_i^R + RT \ln \gamma_i^\infty \frac{M_{\text{rozp}} m_i^o}{1000}$

Poznámka: Molární hmotnost rozpouštědly M_{rozp} se dosazuje v jednotkách g mol^{-1}