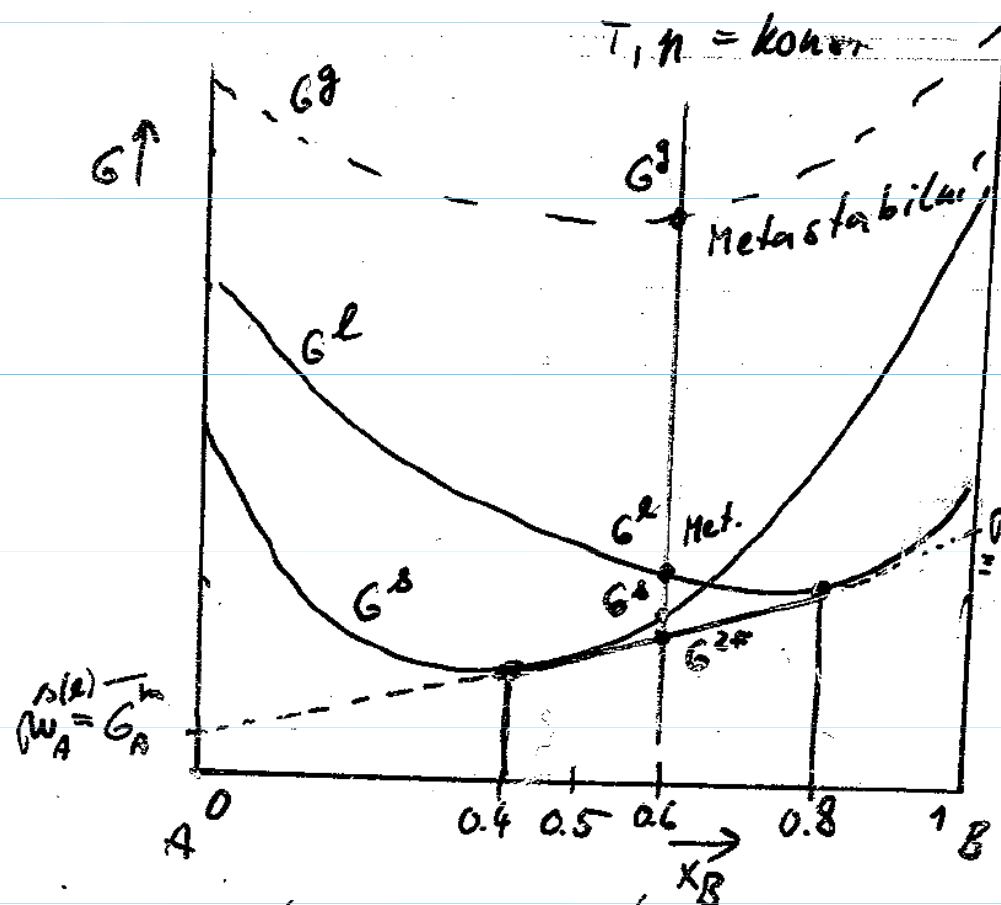


Modely popisu Gibbsovy energie fází

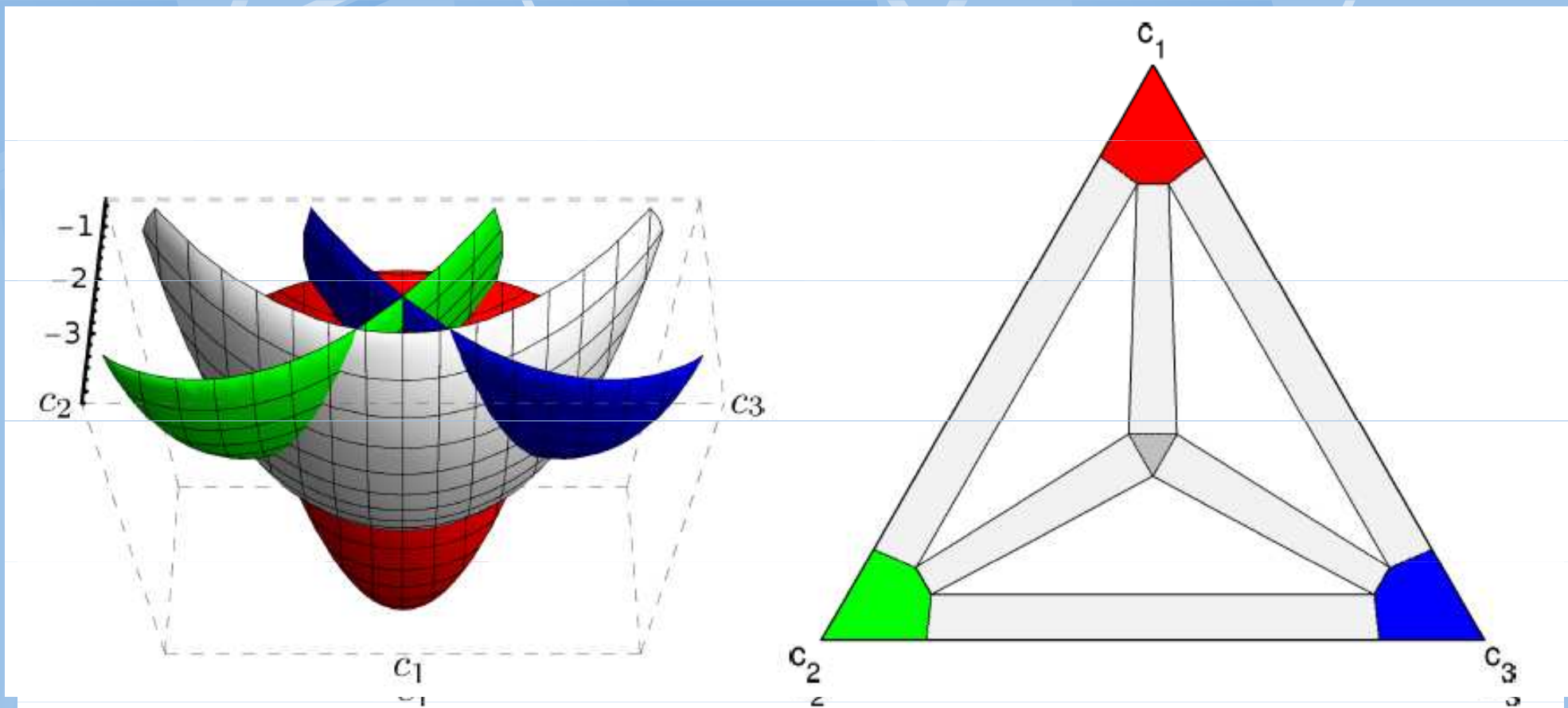


pro $X_B = 0.6$ platí:

$$\underbrace{G^g > G^l > G^s}_{\text{metastabilní}} > \underline{G^{2f}}_{\text{stabilní}}$$

V důsledku seřatace
má dvě fáze s + l
dojde k dalšímu snížení
Gibbsovy energie.

Plochy G_e fází v ternární soustavě

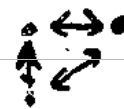
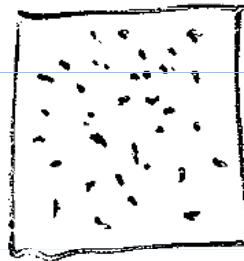


Ternární eutektikum

Závislost G_e fáze na T, P, X_i

$G^F(T, P, \vec{X}^F) = \sum_{i=1}^s x_i G_i^F(T, P) + RT \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i + G^E(T, P, \vec{X}^F) + G^{mag.}(T, P, \vec{X}^F)$

$[J \cdot mol^{-1}]$ Referenční hladina Gibbsovy energie Příspěvek id. mísení Dodatečná Gibbsova en. Příspěvek mag. vlastností fáze (uspořádání mag. momentů)



$L, A, \dots$ termodynamické a magnetické parametry (konstanty) fáze

Mísení: $\Delta S_{mix}^{id} = -R \cdot \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i \Rightarrow \Delta G_{mix}^{id} = -T \cdot \Delta S_{mix}^{id}$

(viz statistická teorie mísení) $\Delta S_{mix}^{id} > 0$ (neutratný proces)

Dodatkové funkce

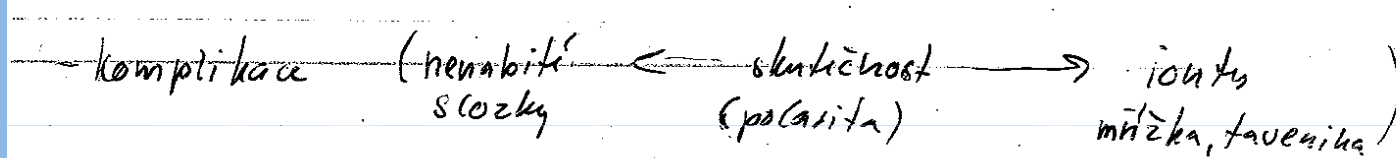
Dodatkové funkce: $X^E \equiv (H^E, S^E, G^E)$ $X^E = X_{\text{reál}} - X_{\text{ideál}}$
0

Dodatková entalpie: - lze experim. stanovit
 $H^E = H_{\text{kal.}}$ (0)
($H^E > 0$ voda + kys., $H^E = 0$ i. o.)

Dodatková entropie: - lze získat z C_p
 $S^E = S_{\text{teor.}}$ (0) $+ n R \sum_{i=1}^n x_i \ln y_i$
- obvykle $S^E < 0$
 $S^E = 0$ (i. o.)

Dodatková Gibbsova energie:
 $G^E = H^E - T S^E$
- výpočet z H^E a S^E naráží na problém přesnosti S^E
- lépe vyjádřit vhodným modelem s empirickými parametry

Požadavky na model GE



Modely:

- viz soustavy nenabíhících částic + vylepšení?

podm. zachování náboje

$$0 = \sum_k n_k z_k$$

Př.:

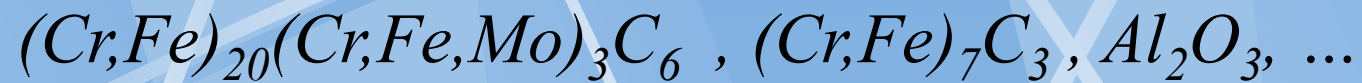
Taveniny soli, ...
(plazma)

Nutné vlastnosti dodatečné funkce:

- dodatečná funkce fáze nezávisí na složení nebo množství ostatních fází v soustavě $\chi^E \neq f(k, \vec{x}, p)$
- χ^E pro fázi soustavy vyššího řádu pro okrajové podmínky $\chi_i = 1$ nebo $\chi_i = 0$ degeneruje na χ^E pro fázi pod-soustavy. Pro čistou složku $\chi^E = 0$

Další požadavky

Zákon zachování stechiometrie fáze



$$(1, \dots, i, \dots, s)_{a_1} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_k} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_c}$$

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{ik}^j - a_k \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

Zákon zachování celkového množství hmoty v soustavě

$$X_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j$$

Regulární model

Regulární chová ní roztoku

$$V^E = 0 \quad \Rightarrow \quad H^E = V^E$$

$$S^E = 0 \quad \Rightarrow \quad G^E = H^E$$

I. Symetrický regulární model (SRM)

$$G^E = B \cdot x_1 \cdot x_2 \quad B \dots \text{semiemp. TP}$$

Často se užívá substituce:

$$Q = \frac{G^E}{RT} \quad \text{neboli} \quad b = \frac{B}{RT} \quad \text{pak} \quad Q = b \cdot x_1 \cdot x_2$$

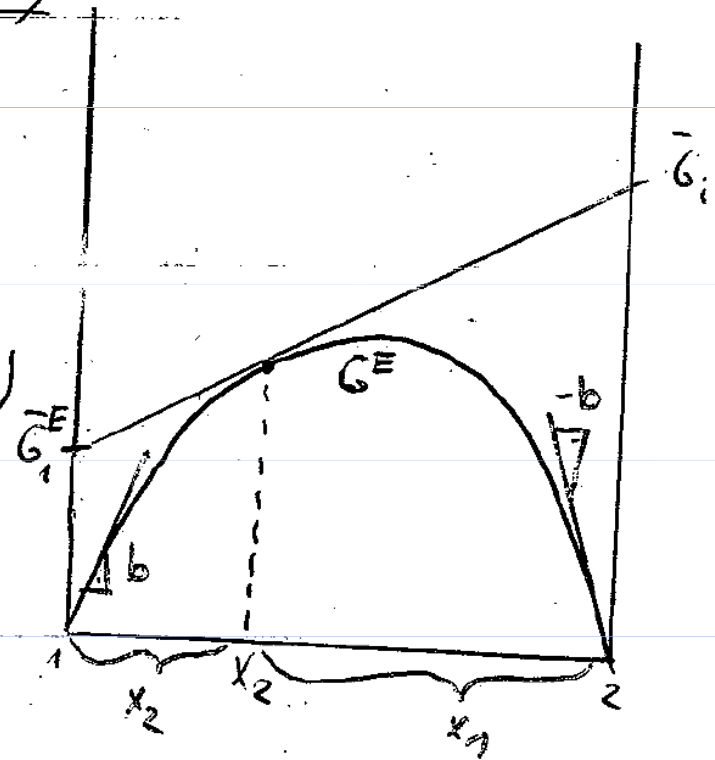
Pro aktiv. koef. platí (viz. $RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E$)

$$\ln \gamma_1 = b \cdot x_2^2 \quad (\ln \gamma_2 = b \cdot x_1^2)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = b$$

$$\ln \gamma_i(x_i \rightarrow 0) = 0$$

Pozn.: $G^E \neq f(T)$



Redlich – Kisterův model

$$Q = \frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_1 - x_2)^k \right)$$

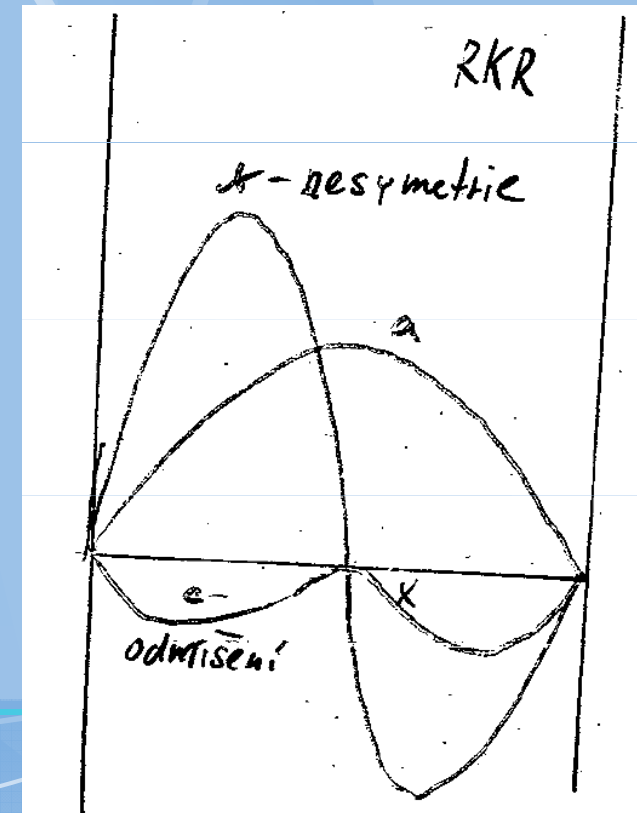
$$L_k = a + b \cdot T + T \ln T$$

$$\ln f_1 = x_2^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (4x_1 - 1) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (6x_1 - 1) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (8x_1 - 1) + \dots \right]$$

$$\ln f_2 = x_1^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (1 - 4x_2) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (1 - 6x_2) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (1 - 8x_2) + \dots \right]$$

III Modifikovaný RKR pro roztoky s asoc. částic

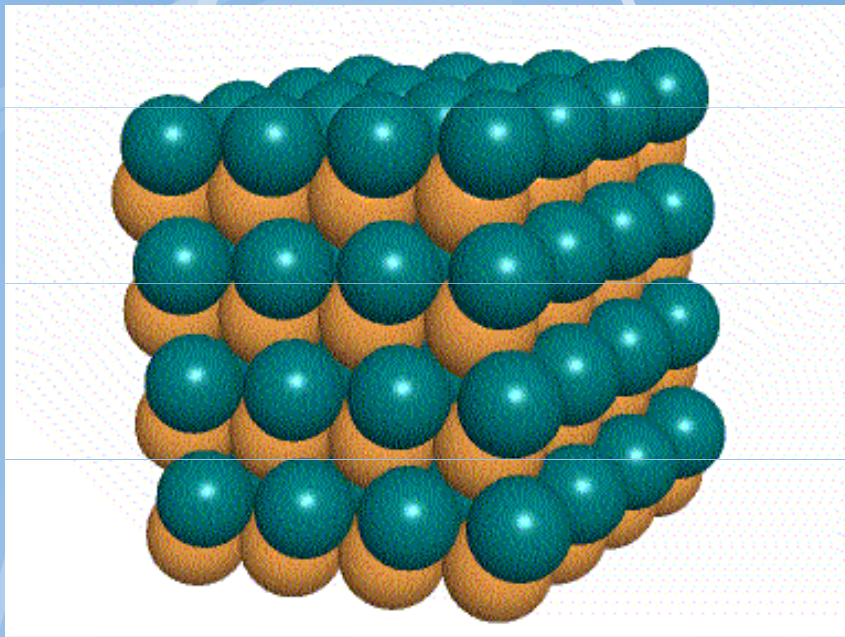
$$Q = x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{A_0 + \sum_{k=1}^n A_k (x_1 - x_2)^k}{1 + \sum_{k=1}^n B_k (x_1 - x_2)^k}$$



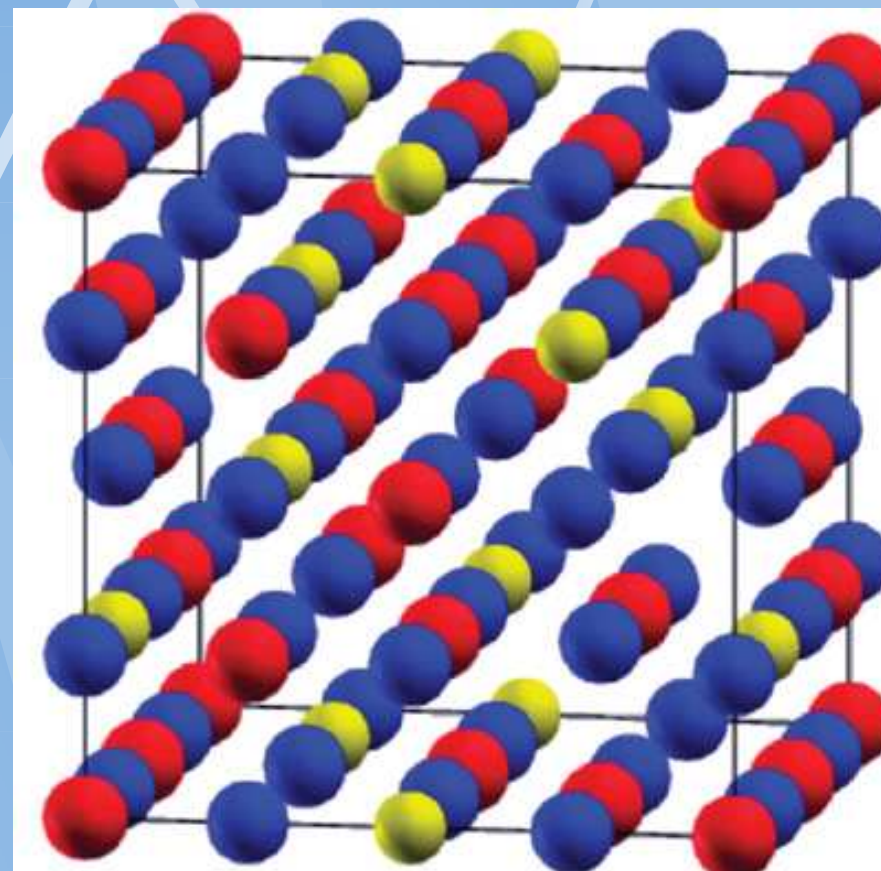
Další modely

- Wohlfüh rozvoj
 - Van Laarova rovnice
 - Satchardova –Hildebrandtova r-ce (SHT)
 - Flory Hugginesova r-ce (FHT)
 - Willsovova r-ce (WR)
 - NRTL r-ce, UNIQUVAT
 - Chemické modely fuhých roztoků
 -
-
- **Vícemřížkový model fáze**

Vícemřížkový model



CsCl



Uspořádaná fáze

Diskuse

$$\begin{aligned}
 G_m^\alpha = & y_{Fe} \cdot y_C \cdot G_{Fe:C}^\alpha + y_{Cr} \cdot y_C \cdot G_{Cr:C}^\alpha + y_{Mo} \cdot y_C \cdot G_{Mo:C}^\alpha \\
 + & y_V \cdot y_C \cdot G_{V:C}^\alpha + y_{Fe} \cdot y_{Va} \cdot G_{Fe:Va}^\alpha + y_{Cr} \cdot y_{Va} \cdot G_{Cr:Va}^\alpha \\
 + & y_{Mo} \cdot y_{Va} \cdot G_{Mo:Va}^\alpha + y_V \cdot y_{Va} \cdot G_{V:Va}^\alpha \\
 + & RT(y_{Fe} \cdot \ln y_{Fe} + y_{Cr} \cdot \ln y_{Cr} + y_{Mo} \cdot \ln y_{Mo} \\
 + & y_V \cdot \ln y_V) + c \cdot RT \cdot (y_C \cdot \ln y_C + y_{Va} \cdot \ln y_{Va}) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_{Cr} \cdot (y_C \cdot L_{Fe,Cr:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,Cr:Va}^\alpha) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_{Mo} \cdot (y_C \cdot L_{Fe,Mo:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,Mo:Va}^\alpha) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_V \cdot (y_C \cdot L_{Fe,V:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,V:Va}^\alpha) \\
 + & y_C \cdot y_{Va} \cdot (y_{Fe} \cdot L_{Fe:C,Va}^\alpha + y_{Cr} \cdot L_{Cr:C,Va}^\alpha \\
 + & y_{Mo} \cdot L_{Mo:C,Va}^\alpha + y_V \cdot L_{V:C,Va}^\alpha) + G_{mag}
 \end{aligned}$$

