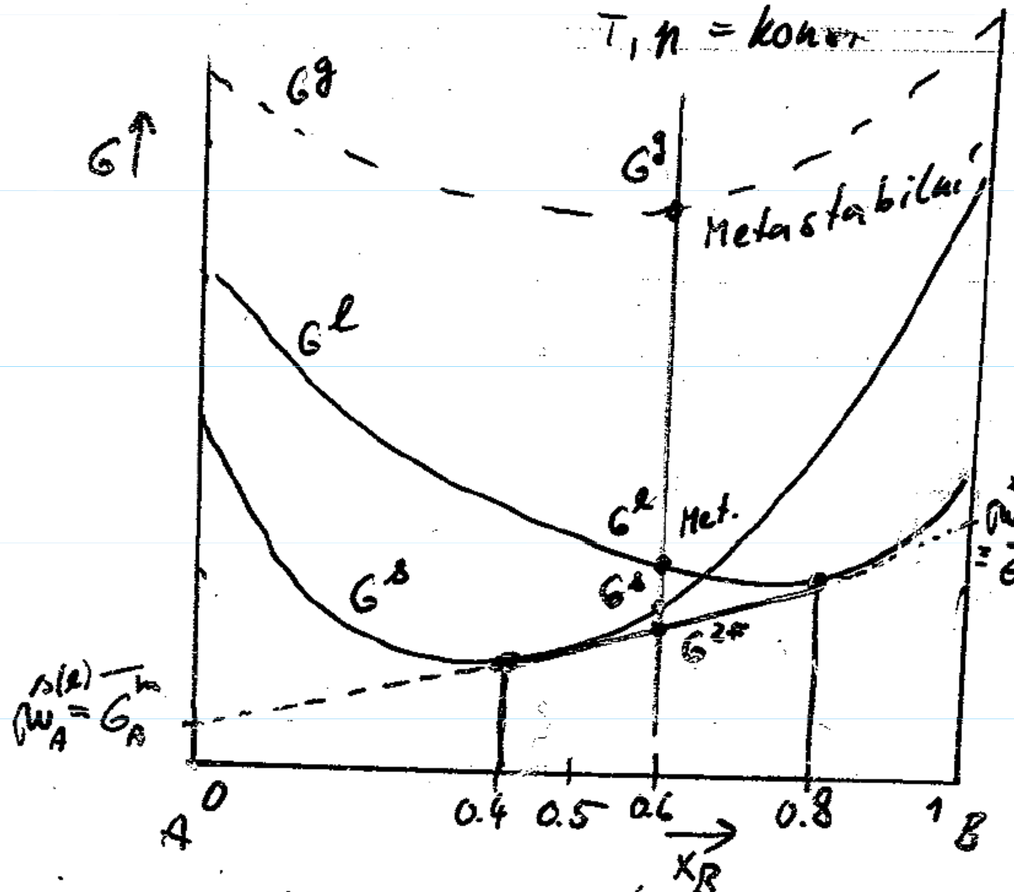
Modely popisu Gibbsovy energie fází

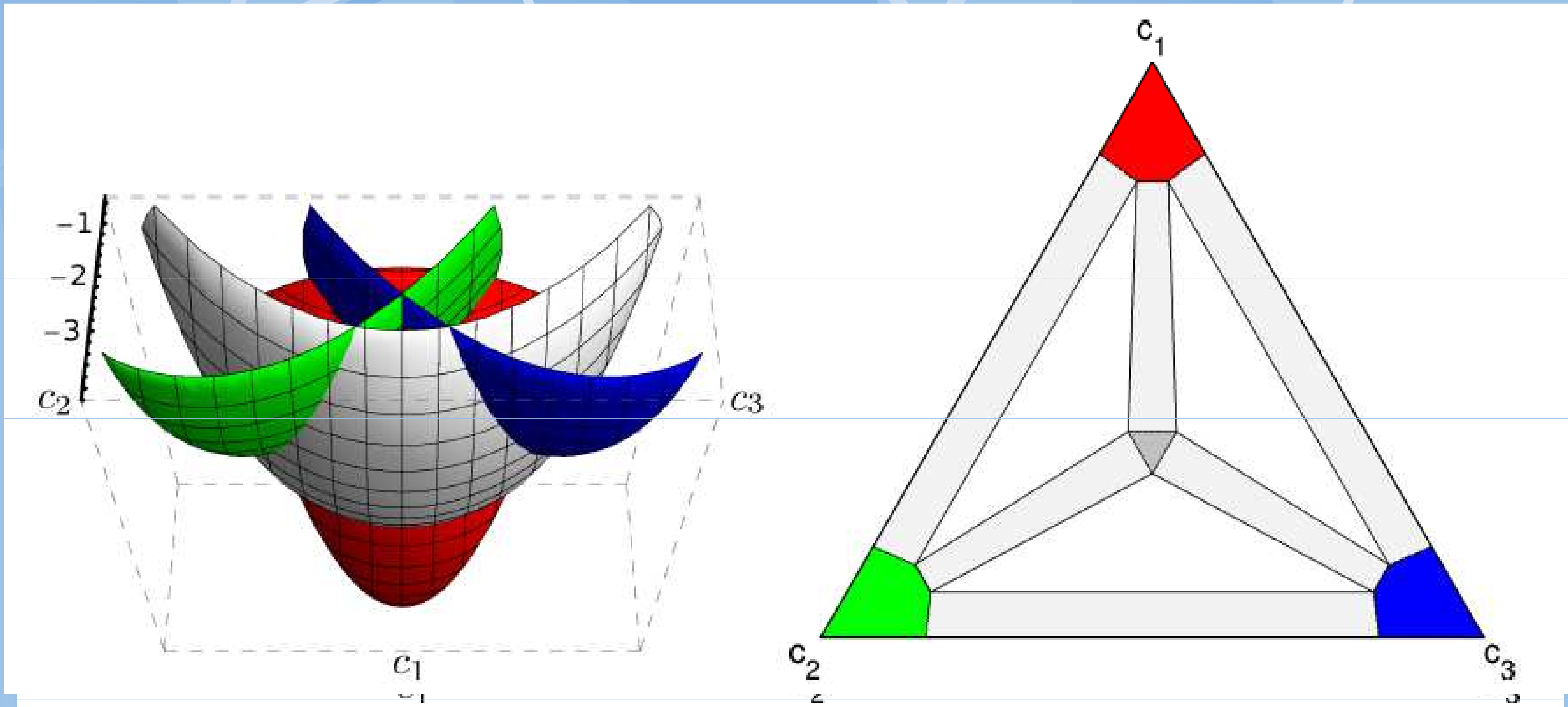


pro $x_B = 0.6$ platí:

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

V důsledku separace na 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

předpoklad: možnost separace jednotlivých příspěvků

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

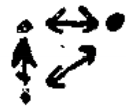
[J mol^{-1}]

Referenční hladina Gibbsovy energie

Příspěvek id. mísení < 0

Dodatková Gibbsova en.

Příspěvek mag. vlastnosti fáze (uspořádání mg. momentů)



L, A .... 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 $\quad \Delta S_{mix}^{id} > 0$ (nevratný proces)

Dodatkové funkce

dodatkové f-ce: $X^E \equiv (H^E, S^E, G^E)$ $\qquad X^E = \underset{\Theta}{X_{reál}} - X_{ideál}$

Dodatková entalpie: – lze experim. stanovit

$H^E = \underset{\Theta}{H_{real.}}$ $\qquad (H^E > 0$ voda + kys., $H^E = \emptyset$ i.$\Theta)$

Dodatková entropie: – lze získat z C_p

$S^E = \underset{\Theta}{S_{real.}} + nR\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i$ $\qquad$ – obvykle $S^E < \emptyset$

$S^E = \emptyset$ (id. Θ)

Dodatková Gibbsova energie:

$G^E = H^E - TS^E$ $\qquad$ – výpočet z H^E a S^E naráží na problém přesnosti S^E

– lépe vyjádřit vhodným modelem s empirickými parametry

Požadavky na model GE

komplikace (nenabité složky ⟵ skutečnost (polarita) ⟶ ionty mřížka, tavenina)

Modely:

- viz soustavy nenabitých částic + vylepšení?

podm. zachování náboje

$$0 = \sum_k n_k z_k$$

Př.:

Taveniny solí, ...
(Plazma)

Nutné vlastnosti dodatkové funkce:

- dodatková funkce fáze nezávisí na složení nebo množství ostatních fází v soustavě $\ {}^{f}X^E \neq f({}^{k}\vec{x}, {}^{k}p)$
- X^E pro fázi soustavy vyššího řádu pro okrajové podmínky ${}^{f}x_i = 1$ lubo ${}^{f}x_i = 0$ degraduje na X^E pro fázi podsoustavy. Pro čistou složku $X^E = \emptyset$

Další požadavky

Zákon zachování stechiometrie fáze

$(Cr,Fe)_{20}(Cr,Fe,Mo)_3C_6$, $(Cr,Fe)_7C_3$, Al_2O_3, ...

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

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

Zákon zachování celkového množství hmoty v soustavě

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

Regulární model

Regulární chování 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)

$G^E = B \cdot x_1 \cdot x_2$ B... semiemp. TP

Často se užívá substituce:

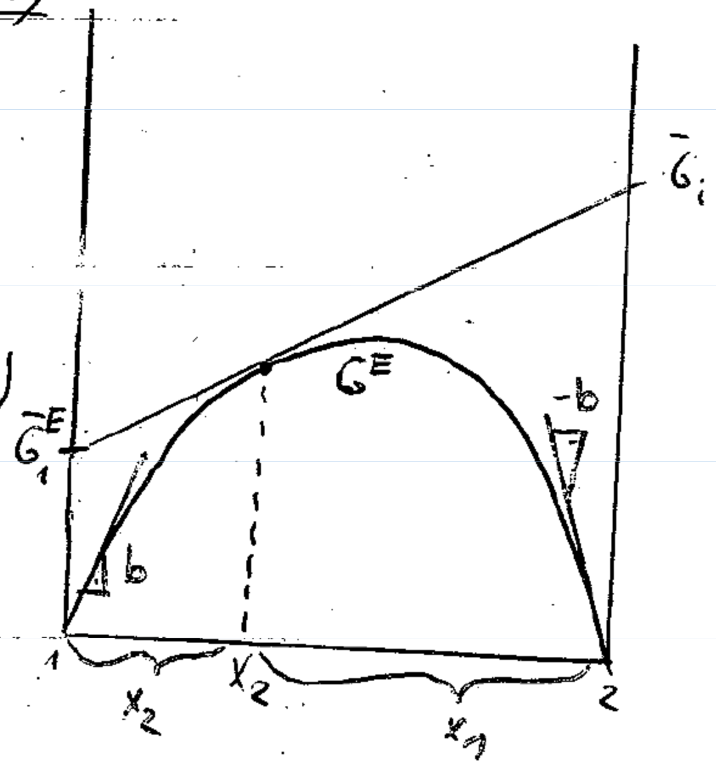
$Q = \frac{G^E}{RT}$ neboli $b = \frac{B}{RT}$ pak $Q = b \cdot x_1 \cdot x_2$

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

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

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

$\ln \gamma_1 (x_1 \to 0) = 0$



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

Redlich – Kisterův model

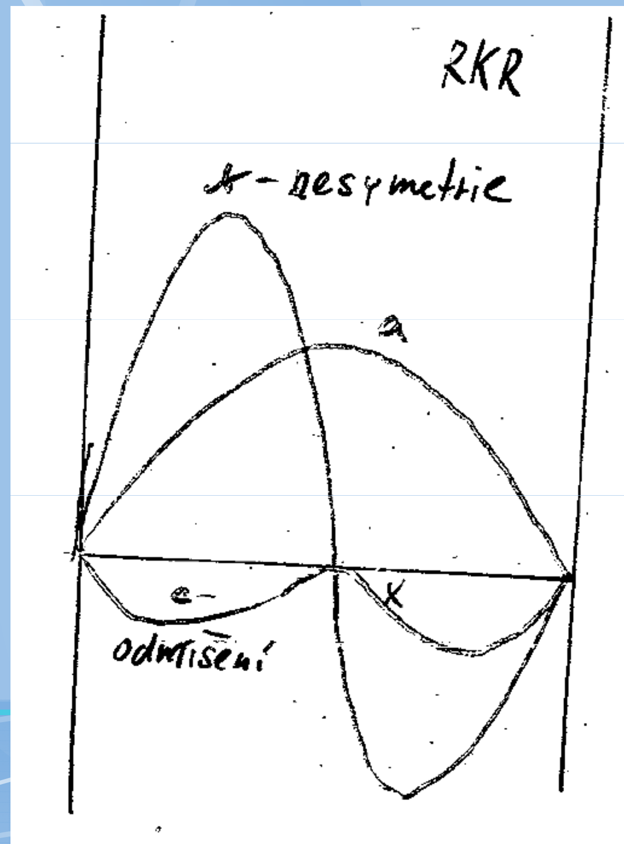
$$Q = \frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(L_0 + \sum_{k=1}^{n} L_k (x_1 - x_2)^k \right) \qquad L_k = a + b \cdot T + T \ln T$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (4x_1 - 1) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (6x_1 - 1) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (8x_1 - 1) + \dots \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (1 - 4x_2) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (1 - 6x_2) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (1 - 8x_2 + \dots \right]$$

III Modifikovaný RKR pro roztoky s asoc. částic

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



Další modely

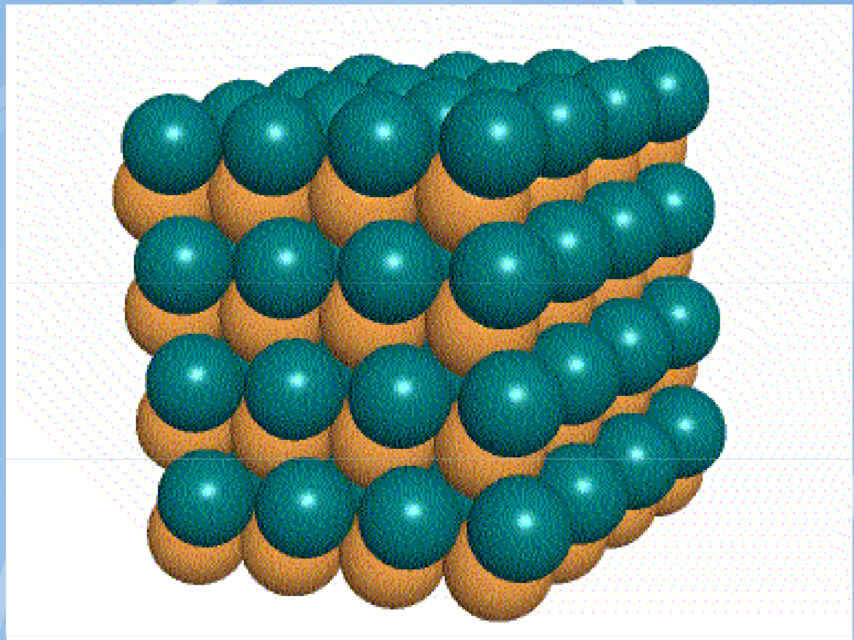
- Wohlův rozvoj
- Van Laarova rovnice
- Satchardova –Hildebrantova r-ce (SHT)
- Flory Hugginesova r-ce (FHT)
- Willsovova r-ce (WR)
- NRTL r-ce, UNIQVAT
- Chemické modely fuhých roztoků
- ….

- **Vícemřížkový model fáze**

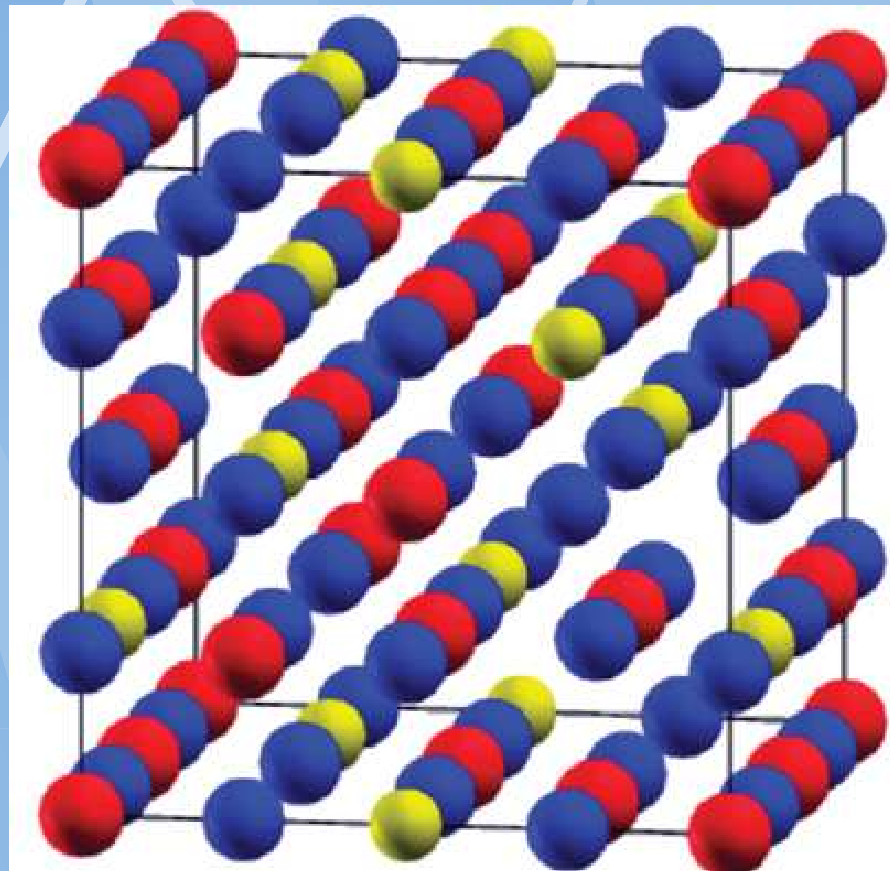
Diskuse

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

Vícemřížkový model



CsCl



Uspořádaná fáze