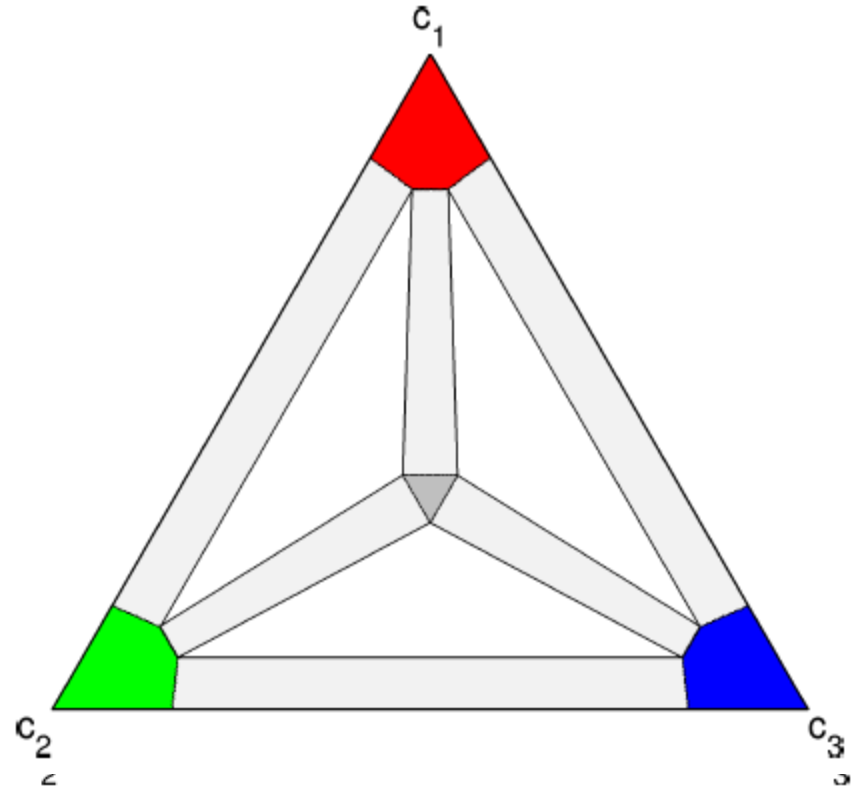
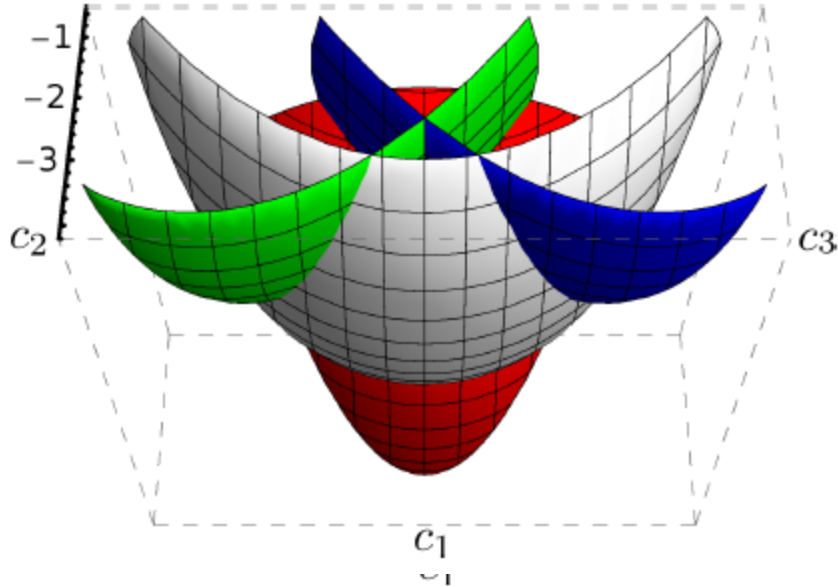


Plochy G_e fází v ternární soustavě



Ternární eutektikum

Závislost G_e fáze na T, P, X_i

↙ předpoklad: možnost separace jednotlivých příspěvků

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

[J mol⁻¹]

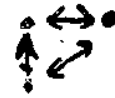
Referenční hladina
Gibbsovy energie

↘ příspěvek
id. mísení

↘ Dodatková
Gibbsova en.

↘ příspěvek mag.
vlastnosti 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
 $H^E = H_{\text{real.}}$ (0)
($H^E > 0$ voda + kys., $H^E = 0$ i. 0)

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

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

komplikace (nenabíjí složky) ← skutečnost (polární) → ionty
mřížka, tavenina

Modely:

- viz soustavy nenabíjících částic + vylepšení?

podm. zachování náboje

$$0 = \sum_k n_k z_k$$

Př.:

Taveniny soli,
(Plazma)

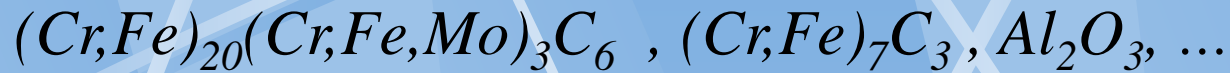
Nutné vlastnosti dodatkové funkce:

- dodatková funkce fáze nezávisí na složení nebo množství ostatních fází v soustavě $\chi^E \neq f(k_x, k_p)$

- 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 $\chi^E = \emptyset$

Další požadavky

Zákon zachování stechiometrie fáze



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

Zákon zachování celkového množství hmoty v soustavě

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

Regulární model

Regulární chování roztoka

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

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

I. Symetrický regulární model (SRM)

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

často se užívá substituce:

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

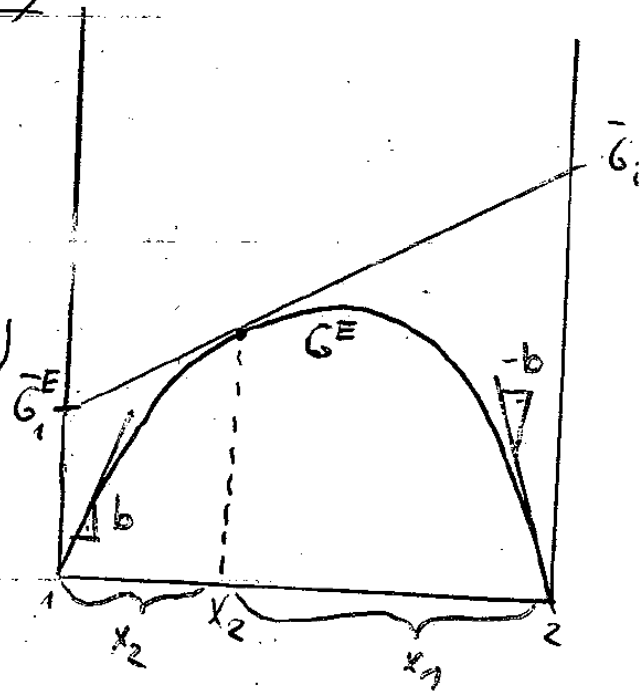
Pro aktiv. koef. platí (viz. $RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E$)

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

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

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

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



Redlich – Kisterův model

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

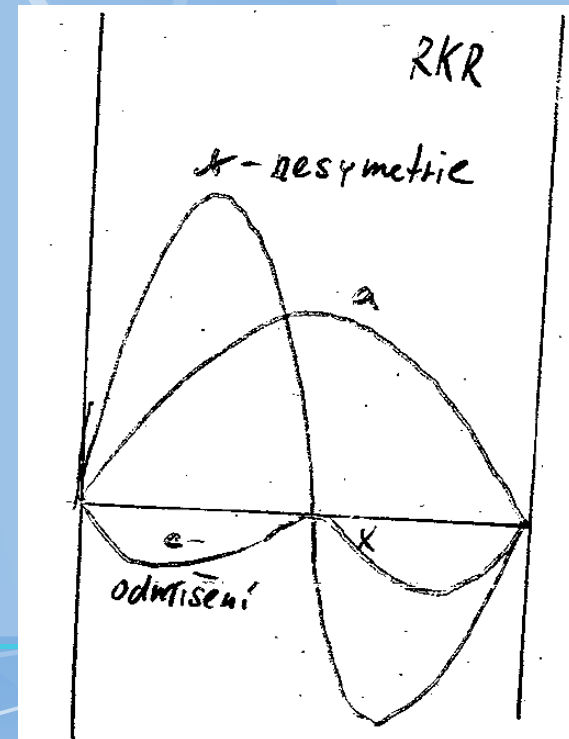
$$L_k = a + b \cdot T + T \cdot c \cdot T$$

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

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

III Modifikovaný RKR pro roztoky s asoc. částic

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

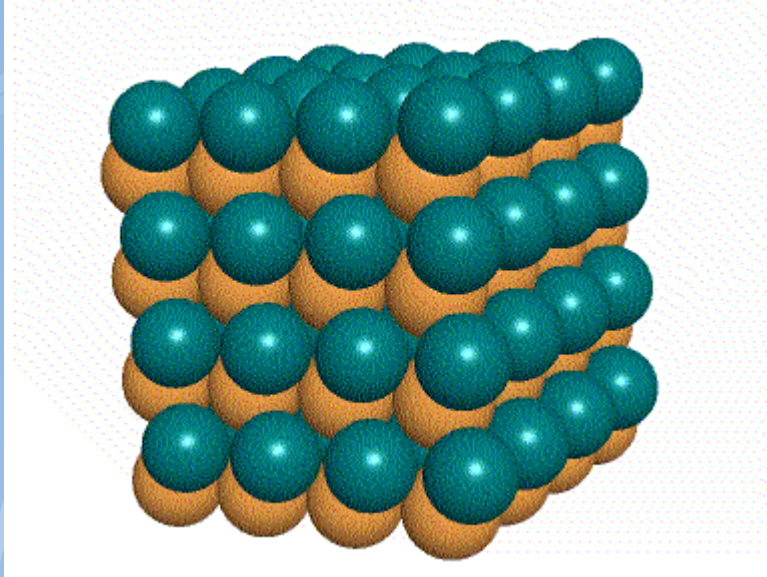


Další modely

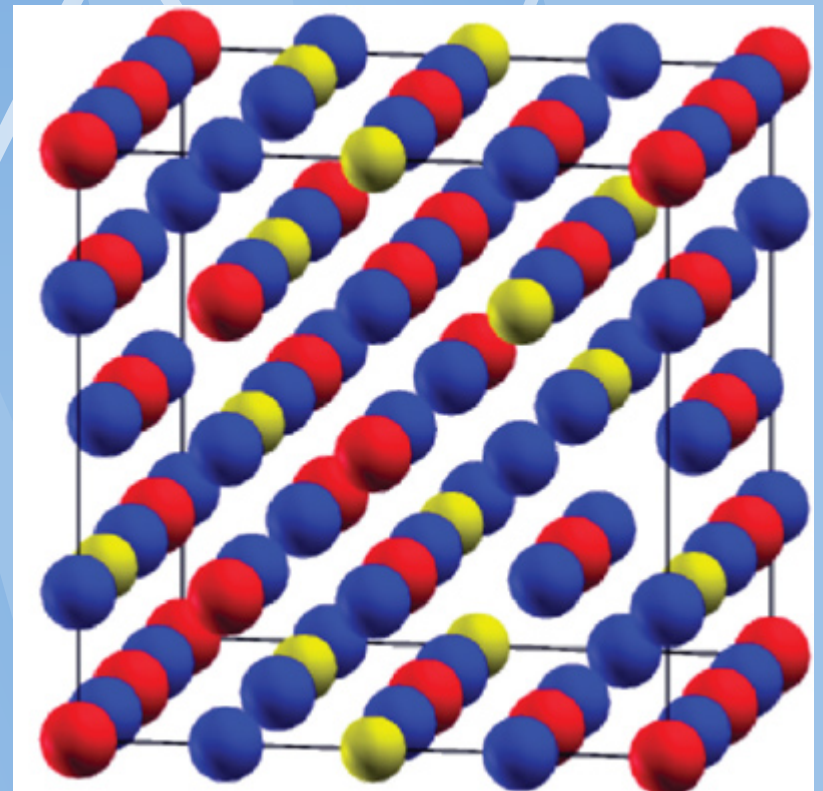
- Wohlfv rozvoj
- Van Laarova rovnice
- Satchardova –Hildebrantova r-ce (SHT)
- Flory Hugginesova r-ce (FHT)
- Willsovova r-ce (WR)
- NRTL r-ce, UNIQUVAT
- Chemické modely fuhých roztoků
-

- **Vícemřížkový model fáze**

Vícemřížkový model



CsCl



Uspořádaná fáze

Popis 5 fáz VMF Modelem v soust. Fe-Cl-Ni

$$P_f(Y) = \begin{pmatrix} {}^1y_{Fe} & \emptyset & {}^1y_{Ni} \\ \emptyset & {}^2y_{Cl} & \emptyset \\ {}^3y_{Fe} & {}^3y_{Cl} & {}^3y_{Ni} \end{pmatrix} = \text{repr.} = \begin{pmatrix} 0.4 & \emptyset & 0.6 \\ \emptyset & 1.0 & \emptyset \\ 0.3 & 0.5 & 0.2 \end{pmatrix}$$

stech.
8
4
18

$$G_{FeF} = G_{Fe:Cl:Fe} \cdot {}^1y_{Fe} \cdot {}^2y_{Cl} \cdot {}^3y_{Fe} + G_{Fe:Cl:Cl} \cdot {}^1y_{Fe} \cdot {}^2y_{Cl} \cdot {}^3y_{Cl} + \dots$$

celkem 6 členů

G hyp. struktury
Fe₈ Cl₄ Fe₁₈

$${}^1y_{Fe} = \frac{{}^1h_{Fe}}{{}^1h_{Fe} + {}^1h_{Ni}}$$

$$G_I = G(G_{Cl}^{bcc}, G_{Fe}^{fcc}) \equiv g(T) \stackrel{\text{hapt.}}{=} a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T \ln T + b \cdot \frac{1}{T} + g \cdot \frac{1}{T^2} + h \cdot \frac{1}{T^3} + j \cdot T^7 + i \cdot T^{-9}$$

$$G^{id\ mix} = RT \cdot \left[(y_{Fe} \cdot \ln^1 y_{Fe} + y_{Ni} \cdot \ln^1 y_{Ni}) \cdot 8 + (y_{Fe}^2 \cdot \ln^3 y_{Fe} + y_{Cr} \cdot \ln^3 y_{Cr} + y_{Ni} \cdot \ln^3 y_{Ni}) \cdot 18 \right]$$

$$G^E = G^{EBi} + G^{ETer.} \quad (\text{přisp. z binárních a tern. soust.})$$

G^{EBi} ↓

napt.: ... + $L_{Fe:Cr:Fe, Cr} \cdot y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^2 \cdot y_{Fe}^3 \cdot y_{Cr}^3 + \dots$

$$L_{\dots} = a + b \cdot T + c \cdot \ln T$$

$$\rightarrow = (L_{\dots}^0 + L_{\dots}^1 \cdot (y_{Fe}^2 - y_{Cr}^2)) + L_{\dots}^2 \cdot (y_{Fe}^3 - y_{Cr}^3)^2 + \dots$$

$G^{ETer.}$

... $L_{Fe, Ni: Cr: Fe} \cdot y_{Fe}^1 \cdot y_{Ni}^1 \cdot y_{Cr}^2 \cdot y_{Fe}^3$

$$\Rightarrow G^{calc} = f(Y, G, L) \quad \text{interakční parametry (fit)}$$

stožení

G.en. hypot. struktur (výpočet nebo fit)
resp. real. struktur.

Diskuse

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

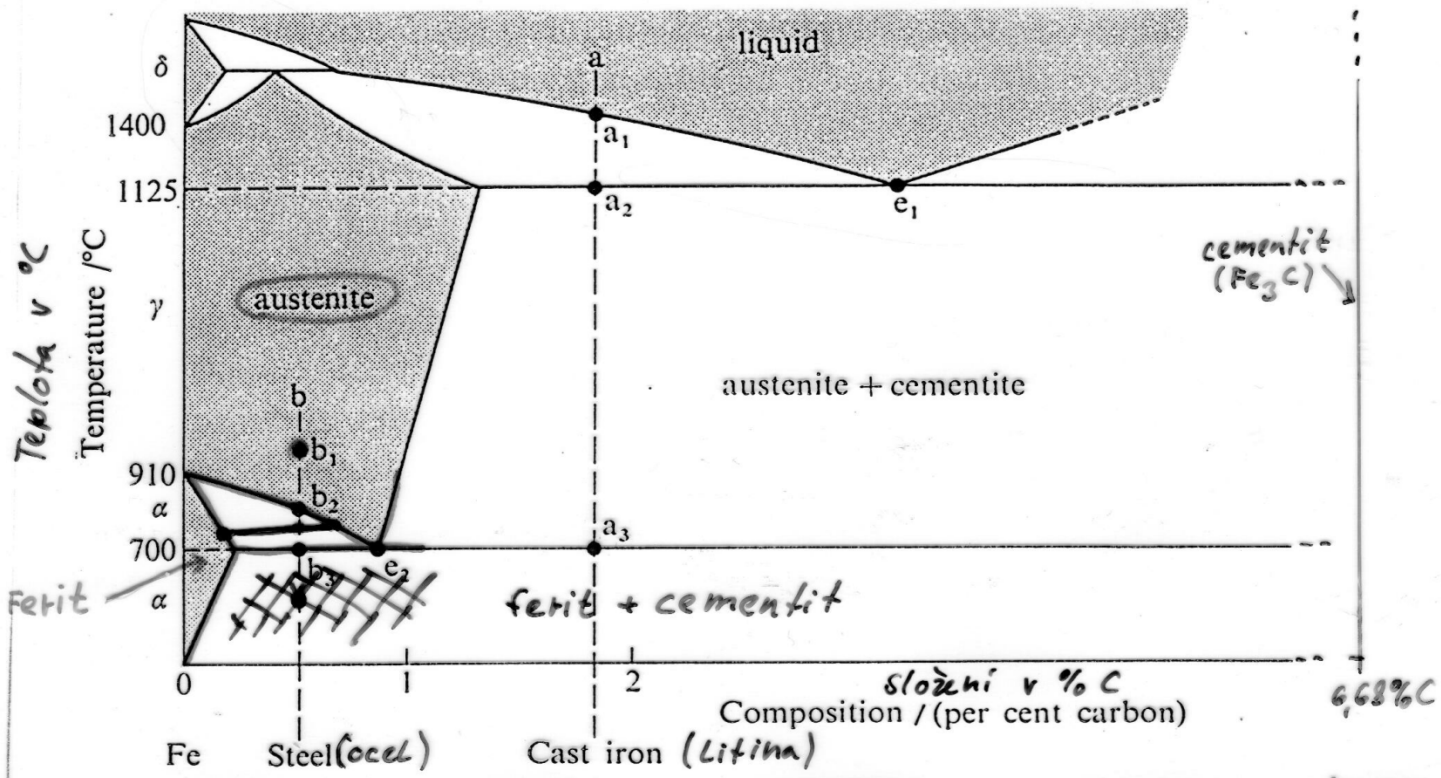


Fig. 10.12. Phase diagram for steel. (α , γ , δ denote different forms of pure iron.)-schema.

Užívaná synonyma pro fáze soustavy Fe-C

kubická plošně středěná mřížka \equiv fcc \equiv FCC-A1 \equiv γ \equiv fáze Fe- γ

kubická prostoroově středěná mřížka \equiv bcc \equiv BCC-A2 \equiv α \equiv fáze Fe- α

oblast vzniku perlitu: 