Termodynamika v geovedách

Edgar Hiller Slavomír Čerňanský

Zvolen 2007

Termodynamika v geovedách

Edgar Hiller Slavomír Čerňanský

Zvolen 2007

TERMODYNAMIKA V GEOVEDÁCH

Autori:

© RNDr. Edgar Hiller, PhD. © Mgr. Slavomír Čerňanský

Recenzovali:

doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc. doc. RNDr. Pavel Müller, CSc.

Vydala Technická univerzita vo Zvolene – Vydavateľstvo v roku 2007 Náklad 100 ks Vydanie prvé

Za odbornú a jazykovú stránku publikácie zodpovedajú autori.

ISBN

Obsah

Úvod

Zoznam Použitých Symbolov	
1. Matematika v Aplikovanej Termodynamike	1
1.1. Funkcia, derivácia funkcie, integrál a diferenciálne rovnice1.2. Parciálna derivácia	1 7
1.3. Niektoré dôležité všeobecné vzťahy medzi parciálnymi deriváciami pre štúdium termodynamiky	8
1.4. Exaktný (totálny) diferenciál	9
2. Plynný Stav a Zákony pre Plyny	12
 2.1. Tlak plynu 2.2. Zákony pre plyny 2.2.1. Izotermická zmena (T = konšt.), Boyleov zákon 2.2.2. Izobarická zmena (P = konšt.), Prvý Gay-Lussacov a Charlesov zákon 2.3. Izochorická zmena (V = konšt.), Druhý Gay-Lussacov zákon 2.4. Avogadrov zákon 2.3. Stavová rovnica ideálneho plynu 2.4. Stavová rovnica a vzťahy medzi P, V a T 2.5. Stavové správanie reálnych plynov 2.5.1. P-V izotermy reálnych plynov a kritický jav 2.5.2. Zákon korešpondujúcich stavov 2.6. Zmes ideálnych plynov – Daltonov zákon parciálnych tlakov 	12 13 14 15 16 16 17 19 20 23 27
3. Práca, Teplo a Prvá Veta Termodynamická	28
 3.1. Teplo a tepelná kapacita, objemová práca 3.2. Vratné (reverzibilné) a nevratné (ireverzibilné) procesy 3.3. Vnútorná energia a formulácia prvej vety termodynamickej 3.4. Zmeny vnútornej energie s teplotou 3.5. Entalpia a jej význam v chemických reakciách 3.5.1. Vplyv teploty na entalpiu 3.6. Expanzia a kompresia v špecifických podmienkach: aplikácia prvej vety termodynamickej na ideálne plyny 	28 30 32 35 36 39 41 41
4. Druhá Veta Termodynamická, Entropia, Gibbsova Voľná Energia a Podmienka Rovnováhy	45
 4.1. Entropia – Úvod a definícia 4.1.1. Termodynamický výklad entropie 4.1.2. Clausiusova nerovnosť 4.1.3. Spojená formulácia I. aII. vety termodynamickej a Maxwellove rovnice 4.2. Gibbsova voľná energia – podmienka samovoľnosti a rovnováhy procesov v sústavách 	45 45 47 50 51
4.3. Vplyv teploty a tlaku na entropiu	53

	4.4. Vplyv teploty a tlaku na Gibbsovu voľnú energiu4.5. Hodnoty entropie podľa tretej vety termodynamickej	54 58
5	. Fázové Rovnováhy a Diagramy Stability Minerálnych Asociácií	61
	5.1. Základné pojmy	61
	5.1.1. Fáza (f)	61
	5.1.2. Zložkv (c)	61
	5.1.3. Stupne voľnosti (v)	62
	5.1.4. Gibbsov fázový zákon	63
	5.2. Jednozložkové sústavy	63
	5.3. Dvojzložkové sústavy	68
	5.3.1. Sústava CaMgSi ₂ O ₆ (Diopsid; Di) – CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anortit; An) pri $P = 1$ atm	69
	5.3.2. Sústava Mg ₂ SiO ₄ – SiO ₂ pri $P = 1$ atm	73
	5.3.3. Sústava KAlSi ₃ O ₈ (K-živec; Kf) – CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anortit; An):	78
	obmedzená vzájomná miešateľnosť	
	5.3.4. Sústava NaAlSi ₃ O ₈ (Albit; Ab) – CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anortit; An)	79
	pri P = I atm: uplna vzajomna miesateľnost zloziek	00
	5.3.5. Sustava NaAlSi ₃ O ₈ (<i>Albit; Ab</i>) – KAlSi ₃ O ₈ (<i>K-zivec; Kf</i>)	82
	5.4. Vypocet univariantnych kriviek pre jednoduche sustavy a Ciapeyronova rovnica	84
6	ROZTOKY A ICH TERMODYNAMIKA	89
	6.1. Definícia roztoku	89
	6.1.1. Všeobecná teória rovnováhy a chemický potenciál	89
	6.1.2. Ideálny roztok – Raoultov a Henryho zákon	91
	Raoultov zákon	91
	Rozpustnosť plynov v kvapalinách – Henryho zákon	92
	6.2. Parciálne mólové veličiny	93
	6.2.1. Zisťovanie hodnôt parciálnych mólových veličín	95
	6.3. Termodynamika ideálnych roztokov	98
	6.4. Reálne roztoky	101
	6.4.1. Chemický potenciál v reálnych roztokoch	101
	6.4.2. Fugacita	102
	6.4.3. Aktivita	105
	6.4.4. Zníženie teploty tuhnutia	108
	6.5. Vodné roztoky – roztoky elektrolytov	110
	6.5.1. Vlastnosti vody a interakcie medzi vodou a elektrolytom	110
	6.5.2. Jednotky koncentrácie používané pre vodné roztoky a pH	113
	6.5.3. Voľba štandardného stavu pre rozpustenú látku a ďalšie konvencie	113
	6.5.4. Stredná aktivita a stredný aktivitný koeficient	115
	6.5.5. Možnosti výpočtu aktivitných koeficientov vo vodných roztokoch	119
	Debye-Hückelova rovnica a Daviesova rovnica	120
	6.6. Výpočet aktivitných koeficientov pri vysokej iónovej sile roztokov	123
	6.6.1. Vplyv tvorby iónových párov a komplexov na aktivitný koeficient	123
	6.6.2. Vplyv koncentrácie vody na aktivitný koeficient	126
	6.6.3. Vplyv solvatácie	127
	6.6.4. Jednoduché rovnice pre výpočet aktivitných koeficientov v koncentrovaných roztokoch	128
	6.6.5. Pitzerove rovnice	130
		- •

6.6.6. Roztoky elektrolytov pri vysokej teplote a tlaku	133
7. Rovnováha v Prírodných Sústavách	137
7.1. Rovnovážna konštanta	137
7.1.1. Rovnovážna konštanta pre reakcie v plynnom skupenstve	139
7.1.2. Rovnovážna konštanta pre reakcie v pevnom skupenstve	139
7.1.3. Rovnovážne konštanty pre reakcie vo vodnom roztoku	140
7.2. Závislosť rovnovážnej konštanty od teploty	142
7.3. Závislosť rovnovážnej konštanty od tlaku	147
7.4. Závislosť rovnovážnej konštanty od zloženia fáz	149
7.5. Index nasýtenia	152
7.6. Graficka reprezentácia rovnovážnej termodynamiky: diagramy rozpustnosti minerálov a stability minerálnych fáz	154
7.6.1. Typické všeobecné znaky rovnovážnych diagramov	154
7.6.2. Diagramy rozpustnosti minerálov a aktivít jednotlivých foriem vystupovania prvkov	155
7.6.3. Diagramy stability minerálnych fáz	159
7.7. Aplikácia rovnovážnej termodynamiky v petrológii: geotermobarometria	162
8. Oxidačno-Redukčné Reakcie	171
8.1. Úvod a základné pojmy	171
8.2. Elektrochemické konvencie	172
8.2.1. Potenciál vodíkovej elektródy a Eh	172
8.3. Nernstova rovnica, Eh a pε	174
8.3.1. Alternatívny spôsob vyjadrenia oxidačno-redukčných podmienok: pε	175
8.3.2. Komentár k významu meraní pε alebo Eh	177
8.4. Diagramy pε-pH	180
8.4.1. Diagramy pε-pH pre rozpustené iónové formy prvkov	180
8.4.2. Diagramy pε-pH s prítomnými pevnými fázami	185
8.5. Oxidačno-redukčné rovnováhy v magmatických sústavách	193
8.5.1. Rovnováha v silikátovej sústave s obsahom Fe	193
8.5.2. Rovnováha v sústavách s uhlíkom	197
Dodatok 1	200
DODATOK 2	202
Príloha 1	212
Príloha 2	222
Použitá Literatúra	224
REGISTER	229

Úvod

Akýkoľvek prírodný proces, ktorý prebieha v rámci Zeme, je doprevádzaný energetickými zmenami, buď zmenami v energetickej bilancii alebo transformáciou energie z jednej formy na druhú. Tavenie hornín a minerálov, ich kryštalizácia z magmatickej taveniny, metamorfné procesy, chemické zvetrávanie minerálov na zemskom povrchu, rozpúšťanie a zrážanie minerálov v prírodných vodách a pôdach, sorpcia a desorpcia vo vode rozpustených látok v pevných fázach (pôdy, sedimenty a i.) sú nevyhnutne doprevádzané zmenami v energii.

Vývoj a význam geovied (mineralógia, petrológia, geochémia a jej odvetvia, pedológia), ktoré skúmajú podmienky vzniku minerálov, hornín, vývoj chemického zloženia Zeme ako celku a jej jednotlivých sfér výrazne pokročil dopredu, keď sa začali pozorované makroskopické výsledky exaktne popisovať pomocou dobre známych fyzikálnych zákonitostí. A práve aplikácia termodynamiky získala najväčší význam pri opise geologických procesov, pretože termodynamika ako jeden z odborov fyziky sa zaoberá štúdiom energie a jej premien v akýchkoľvek fyzikálno-chemických procesoch.

Termodynamické koncepty majú široké použitie v geovedách. Napr. v mineralógii a petrológii umožňujú odhadnúť vývoj a produkty kryštalizácie z magmatickej taveniny alebo hvdrotermálneho roztoku za daných podmienok tlaku, teploty a chemického zloženia. Vzniknutá asociácia minerálov však nemusí byť stabilná, ak sa zmenia podmienky v skúmanej sústave. Prostredníctvom termodvnamiky je možné odhadnúť nové minerály, ktoré vzniknú z pôvodných minerálov. Iný príklad sa dá uviesť z hydrogeochémie, ktorá sa sústreďuje predovšetkých na pochopenie tvorby a ďalšieho vývoja chemického zloženia prírodných vôd. Aplikácia termodynamiky dokáže vysvetliť a predpovedať pozorované chemické zloženie sledovanej prírodnej vody. Úlohou geológov pracujúcich v jednotlivých geovedných odboroch je však oveľa dôležitejšie porozumieť procesom a javom, ktoré už prebehli ako tým, ktoré sa budú uplatňovať v budúcnosti. Aj takto sa dá využiť termodynamika. Napr. z pozorovanej asociácie minerálov v skúmanej hornine sa dajú vypočítať tlakovo-teplotné podmienky vzniku tejto horniny (tzv. geotermobaromatria). Podobne, z chemického zloženia a typu minerálov sa dá pomocou termodynamiky vypočítať, aké bolo približne chemické zloženie magmatickej taveniny alebo vodného roztoku, z ktorej tieto minerály kryštalizovali. Zistenie podmienok a procesov tvorby ložísk nerastných surovín alebo zloženia paleo-oceánov sú ďalšie príklady, v ktorých má termodynamika svoje významné postavenie.

Predkladaná práca je zameraná na pochopenie základných konceptov termodynamiky a následne najmä na praktickú aplikáciu teoretických poznatkov pri riešení mnohých úloh súvisiacich s reálnymi procesmi, ktoré prebiehajú v prírodných geologických sústavách. Každá kapitola obsahuje viacero podrobne vyriešených významných príkladov aplikácie termodynamiky, ktoré napomáhajú pri pochopení všeobecných termodynamických konceptov a geo-chemických procesov.

Neodmysliteľnou súčasťou práce sú prílohy, v ktorých sú uvedené bežne používané jednotky v termodynamike a hodnoty štandardných termodynamických veličín pre jednotlivé minerály a rôzne chemické reakcie. Záverečnú kapitolu tvorí zoznam použitej literatúry.

Autori budú potešení, keď predkladaná práca nebude určená len pre poslucháčov Geochémie a Environmentálnej geochémie, ale aj pre poslucháčov ďalších štúdijných geovedných odborov, ako Petrológia, Mineralógia, Hydrogeológia a Pedológia.

Autori dúfajú, že študenti vyšších ročníkov Prírodovedeckej fakulty UK, doktorandi a učitelia na všetkých stupňoch vzdelávania budú spokojní s úrovňou tejto práce a že im pomôže pri štúdiu často nie jednoduchých, ale zároveň krásnych konceptov termodynamiky, ktoré si neustále udržujú svoje významné postavenie v jednotlivých geovedných odboroch. Skromne si myslíme, že touto prácou sa dostáva do rúk všetkých potenciálnych čitateľov, od študentov, odborníkov až po laickú verejnosť, materiál, ktorý pomôže rozšíriť ich poznanie, zväčšiť dôveru k vedeckému výskumu a skvalitniť ich prácu.

Záverom autori srdečne ďakujú všetkým spolupracovníkom, ktorí sa svojími pripomienkami alebo aj iným spôsobom zúčastnili na tvorbe tejto práce.

Osobitne by autori radi poďakovali posudzovateľom, menovite Doc. RNDr. Miloslavovi Khunovi, CSc. a Doc. RNDr. Pavlovi Müllerovi, CSc. za ich odborné posúdenie tejto práce, ktoré výrazne zvýšilo jej vedeckú kvalitu.

Práca vznikla s finančnou podporou grantových úloh Univerzity Komenského v Bratislave UK č. 197/2007 a UK č. 199/2007, Ministerstva školstva SR VEGA č. 1/3462/06 a č. 1/4036/07 a KEGA 3/4183/06.

Autori

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV

a_i	aktivita <i>i</i> -tej zložky
a_{\pm}	stredná iónová aktivita
\mathring{a}_i	účinný iónový priemer
A	plocha
C_i	mólová koncentrácia <i>i</i> -tej zložky
С	počet zložiek
C_P	izobarická tepelná kapacita
$C_{\scriptscriptstyle V}$	izochorická tepelná kapacita
$C_{\mathcal{Q}}$	tepelná kapacita
C_s	špecifická tepelná kapacita
Eh	oxidačno-redukčný potenciál
F	Faradayova konštanta
F	mechanická sila
f_i	fugacita <i>i</i> -tej zložky
f	počet fáz
G	Gibbsova voľná energia
\overline{G}	mólová Gibbsova voľná energia
$G^{\scriptscriptstyle \mathrm{D}}$	dodatková voľná energia
ΔG_{f}°	štandardná zlučovacia Gibbsova
·	voľná energia
ΔG_r	Gibbsova voľná energia reakcie
Н	entalpia
\overline{H}	mólová entalpia
ΔH_f°	štandardná zlučovacia entalpia
ΔH_r	entalpia reakcie
h_i	parciálna mólová entalpia
	<i>i</i> -tej zložky
h	Henryho konštanta
Ι	iónová sila roztoku
IAP	súčin aktivít rozpustených iónov
K_D	distribučný koeficient
K_{eq}	rovnovážna konštanta
K_{sp}	konštanta rozpustnosti
K_{zd}	zdanlivá rovnovážna konštanta
k	Boltzmannova konštanta
m_i	molalita <i>i</i> -tej zložky
m_{\pm}	stredná iónová molalita
т	hmotnosť
N_a	Avogadrova konštanta
N_0	počet atómov v čase $t = 0$
N	počet atómov v danom čase <i>t</i>
n	látkové množstvo
P	tlak
P_{eq}	rovnovážny tlak
P_k	kritický tlak

P_r	redukovaný tlak
P_{ref}	referenčný tlak
рĤ	-log <i>a</i> _H
pe	-logae
0	teplo
\widetilde{R}	plynová konštanta
r	vzdialenosť
S	entropia
$S_{ m konf}$	konfiguračná entropia
\overline{S}	mólová entropia
ΔS_{c}°	štandardná zlučovacia entropia
ΔS	entropia reakcie
S.	parciálna mólová entropia
S_i	<i>i</i> -tei zložky
SI	index nasýtenia
T	termodynamická teplota
T	rovnovážna teplota
T_{eq}	kritická teplota
T_{κ}	redukovaná teplota
Tref	referenčná teplota
t (°C)	teplota v jednotkách °C
\dot{U}	vnútorná energia
V	objem
\overline{V}	mólový obiem
V_{k}	kritický objem
V_r	redukovaný objem
v_i	parciálny mólový objem
	<i>i</i> -tej zložky
v	počet stupňov voľnosti
ΔV_r	zmena objemu reakcie
ΔV_s	zmena objemu pre reakciu medzi
5	pevnými zložkami
W	objemová práca
W'	užitočná práca
	(elektrická, chemická a pod.)
W_{G}	interakčný člen vystupujúci
	v Margulesových rovniciach
X_i	mólový zlomok <i>i</i> -tej zložky
\overline{Y}	akákoľvek mólová extenzívna
	veličina
\mathcal{V}_i	akákoľvek parciálna mólová
<i>.</i>	extenzívna veličina <i>i</i> -tej zložky
ΔY_{mix}	zmena extenzívnej veličinv
	v dôsledku vzniku roztoku
Ζ	kompresibilitný faktor

Z_i	náboj iónu <i>i</i>
α	koeficient objemovej rozťažnosti
β	koeficient izotermickej
	stlačiteľnosti
eta_{ij}	interakčný člen Guggenheimovej
	rovnice
\mathcal{E}_0	permitivita vákua
Е	permitivita látky
\mathcal{E}_r	dielektrická konštanta
ϕ_i	fugacitný koeficient i-tej zložky
γ_i	aktivitný koeficient i-tej zložky
γ_{\pm}	stredný iónovo-aktivitný
	koeficient
$\gamma_i^{ m kor}$	opravený aktivitný koeficient
	<i>i</i> -tého iónu na vplyv obsahu vody
$\gamma_{\pm}^{ m solv}$	príspevok solvatácie k strednému
	iónovo-aktivitnému koeficientu
γ	Poissonov koeficient
λ_i	racionálny aktivitný koeficient
μ_i	chemický potenciál <i>i</i> -tej zložky
μ_i	štandardný chemický potenciál
	<i>i</i> -tej zložky
$\mu_{\!\pm}$	stredný iónový chemický
	potenciál
$\mu_{ m JT}$	Joule-Thompsonov koeficient
μ	integračný faktor
ρ	hustota
$ ho_k$	kritická hustota
Ω	počet všetkých možných
	mikroskopických stavov sústavy

1. MATEMATIKA V APLIKOVANEJ TERMODYNAMIKE

"V knihe prírody môže čítať len ten, kto pozná jazyk, ktorým je napísaná. A tým jazykom je matematika."

Galileo Galilei

1.1. Funkcia, derivácia funkcie, integrál a diferenciálne rovnice

Termodynamika je neoddeliteľnou súčasťou fyziky, ktorá sa od nepamäti snaží porozumieť všetkým prírodným procesom a popísať ich pomocou zákonov a matematických rovníc. Preto k štúdiu termodynamiky budeme potrebovať určitý matematický aparát, avšak, našťastie, na rozdiel od všeobecnej fyziky, ktorá pracuje s celým známym súborom matematických metód, v aplikovanej termodynamike si vystačíme len s určitými pojmami a výpočtovými metódami.

Najrozmanitejšie typy procesov, ktoré prebiehajú v prírode (od tvorby a rastu kryštálov cez rýchlosť chemických reakcií, prenosu hmoty a rôznych foriem energie až po deje v atómovom jadre) sa popisujú pomocou **diferenciálnych rovníc**. Skôr ako sa dostaneme k najjednoduchším typom diferenciálnych rovníc, s ktorými sa niekoľkokrát stretneme v ďalších kapitolách, bude dobré zoznámiť sa s funkciou, deriváciou a integrálom.

Čo sa týka funkcie f jednej premennej, v princípe ide o určitú závislosť jednej veličiny od druhej. Funkcia f býva v praxi obyčajne daná nejakou rovnicou (vzorcom) pre výpočet jej hodnôt. Zapisuje sa v tvare y = f(x), ktorý hovorí, že funkcia f je daná rovnicou y = f(x). Pritom x sa nazýva **nezávisle premenná** a y je hodnota funkcie f v bode x alebo **závisle premenná**. Ako príklad funkcie jednej premennej je závislosť tlaku P ideálneho plynu (y) od zmeny objemu V (x) pri konštantnej teplote T a konštantnom látkovom množstve n, ktorú vyjadruje Boyleov zákon (zoznámime sa s ním neskôr):

$$P = \frac{P_0 V_0}{V} \Longrightarrow y = f(x) = \frac{K}{x}$$
(1-1)

kde $P_0V_0 = K$ je konštanta (obr. 1-1).



Obr. 1-1. Závislosť tlaku ideálneho plynu P od objemu V pri konštantnej teplote T = konšt. Podľa Chiang (1991).

Ak nejaká vlastnosť (charakteristika) závisí od dvoch a viacerých nezávislých premenných, hovoríme o **funkcii viac premenných**. V prípade funkcie dvoch, resp. troch premenných obyčajne píšeme z = f(x, y), resp. u = f(x, y, z). Ako príklad funkcie dvoch

premenných (poznámka: s funkciami dvoch premenných sa budeme stretávať veľmi často) môže poslúžiť vzťah pre závislosť tlaku 1 mólu ideálneho plynu od objemu a teploty:

$$P = \frac{RT}{V}$$
 kde $V > 0, T > 0$ (1-2)

a *R* je plynová konštanta.

Ďalej sa budeme venovať dvom matematickým operáciám, derivácii a integrálu, najmä ich použitiu a významu v termodynamike.

Pre jednoduchosť sa zaoberajme hypotetickým prípadom premeny látky A na látku B, ktorá prebieha po celý čas nemennou, konštantnou rýchlosť ou. Predpokladajme, že reakcia:

$$A \rightarrow B$$

prebieha vo vodnom roztoku pri 25 °C. Nech je počiatočná koncentrácia látky $A = 0.8 \text{ mol.l}^{-1}$. Výsledok pokusu je zhrnutý v tab. 1-1.

Tabuľka 1-1. Závislosť koncentrácie reaktantu A a produktu B od času pri premene A \rightarrow B prebiehajúcej za konštantnej rýchlosti.

<i>t</i> (min)	$C_{\rm A} ({\rm mol.l}^{-1})$	$C_{\rm B}$ (mol.l ⁻¹)
0	0,800	0,000
1	0,733	0,067
3	0,601	0,199
5	0,467	0,333
8	0,267	0,533
12	0,000	0,800

Úbytok látky A je na obr. 1-2a vyznačený plnou čiarou, pribúdanie látky B bodkovane. Rýchlosť úbytku látky A (alebo rýchlosť pribúdania látky B) je daná počtom mólov látky (rozloženej alebo vytvorenej) za jednotku času. Matematicky povedané, je daná smernicou príslušnej priamky, čo je tangenta uhla, ktorý zviera daná priamka s kladnou časťou osy nezávislej premennej, ktorou je v našom prípade os času *t*. Je potrebné zdôrazniť, že veľkosť smernice závisí na jednotkách použitých pre vyjadrenie premenných. Pripomeňme, že tg uhla 0° je nula a tg uhla 90° je nekonečno a tg 180° je opäť 0. Pre tg uhla z druhého kvadrantu (90 až 180°) platí:

$$tg\alpha = -tg(180 - \alpha) \tag{1-3}$$

Pre rýchlosť pribúdania látky B napr. v čase medzi 1 a 5 minútou platí:

$$v_{\rm B} = \mathrm{tg}\,\alpha_1 = \frac{\Delta C_{\rm B}}{\Delta t} = \frac{0,333 - 0,067}{5 - 1} = 0,0665$$
 (1-4)

Samozrejme interval Δt (a tomu zodpovedajúci ΔC) je ľubovoľný. Pre dosiahnutie väčšej presnosti nevolíme interval príliš malý. Pre rýchlosť úbytku látky A v_A platí:

$$v_{\rm A} = \text{tg}\alpha_2 = \frac{\Delta C_{\rm A}}{\Delta t} = \frac{0,467 - 0,733}{5 - 1} = -0,0665$$
 (1-5)

Kladné znamienko v prvom prípade znamená rast koncentrácie látky (produktu) B s časom. Záporné znamienko v druhom prípade predstavuje pokles koncentrácie látky (reaktantu) A s časom.

Uvedený problém sa mierne skomplikuje v prípade, ak ide o nelineárnu závislosť. Ako potom definovať rýchlosť zmeny koncentrácie? Z pohľadu na obr. 1-2b je zrejmé, že rýchlosť zmeny koncentrácie $C = C_B$ je najväčšia na začiatku (v čase t = 0), s časom postupne klesá, až po dlhšom čase sa rýchlosť pribúdania látky B blíži k nule. Zamerajme našu pozornosť na priebeh reakcie medzi 3 a 6 hodinou: koncentrácia sa zmení o ΔC a čas o Δt . Fyzikálny význam pomeru $\Delta C/\Delta t$ je jasný – ide o priemernú rýchlosť pribúdania produktu B medzi treťou a šiestou hodinou. Úplne podobne je možné stanoviť priemernú rýchlosť napr. medzi

180 a 270 minútou alebo medzi 180 a 185 minútou. Rýchlosť (ide o priemernú rýchlosť v danom časovom intervale) je vždy daná priesečníkom krivky, ktorá predstavuje časovú závislosť koncentrácie vznikajúceho produktu. Za zvláštnu pozornosť stojí prípad, keď zmena nezávisle premennej Δt nadobúda veľmi malé hodnoty, povedzme prechod zo 180 na 181 minút, alebo dokonca zo 180 minút na 180 minút a jednu sekundu. Pri tomto zmenšovaní časového intervalu dochádza k tomu, že priesečník prestáva byť priesečníkom a stáva sa **dotvčnicou**. Dotvčnicou sa stane v hraničnom (limitnom) prípade, keď sa Δt blíži k nule:

$$\operatorname{tg}\alpha (v \text{ bode } t = 3 \text{ h}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta C}{\Delta t}$$
 (1-6)

Tieto extrémne malé zmeny veličín sa nazývajú diferenciály. Fyzikálny význam tejto hraničnej hodnoty označovanej ako:

$$\frac{dC}{dt} = v \tag{1-7}$$

je okamžitá rýchlosť (na rozdiel od priemernej) reakcie v. Matematický význam (prvej) derivácie závisle premennej (napr. y) podľa nezávisle premennej (napr. x), teda

Obr. 1-2. a) Lineárna závislosť koncentrácie látky od času a b) nelineárna závislosť koncentrácie látky od času. Podľa Polák & Zahradník (2000).

Druhou dôležitou matematickou operáciou je integrovanie. Na začiatok je dobré vedieť, že derivácia a integrácia predstavujú inverzné operácie. Dvojice niektorých iných inverzných operácií sú dobre známe. Napr. druhá mocnina a druhá odmocnina alebo sínus uhlu a arcus sínus uhlu. Pri postupnej aplikácii sa obidve operácie "vyrušia". Ak umocníme kladné číslo x na druhú a potom získaný výraz odmocníme, zostane pôvodné x:

$$\sqrt{x^2} = x \tag{1-8}$$

Podobne, ak zderivujeme nejakú funkciu nezávisle premennej x (povedzme f(x)), tak potom aplikáciou integrálu na zderivovanú funkciu f'(x) získame pôvodnú funkciu f(x). Uvedené operácie si môžeme zapísať takto:

1. krok: derivácia funkcie
$$f(x)$$
 podľa x je $\frac{df(x)}{dx} = f'(x)$ (1-9)

2. krok: integrácia derivovanej funkcie f'(x) je

$$\int f'(x)dx = \int \frac{df(x)}{dx}dx = \int df(x) = f(x)$$
(1-10)

Aby sme nezostali len v rovine teórie, uvedieme si príklad. Nech $f(x) = x^2$, potom prvá derivácia funkcie f(x) je f'(x) = 2x = df(x)/dx. Integrácia f'(x) prináša pôvodnú funkciu f(x), pretože $\int 2x dx = x^2$.

Tento výsledok je správny, nie je však úplný. Integrál v rovnici (1-10) nemá len jediné riešenie, teda f(x), má ich nekonečné množstvo, a to preto, že aj výraz f(x) + K, kde K je ľubovoľná konštanta, je riešením. Ale prečo? Veľmi ľahko sa dá o správnosti tohto tvrdenia presvedčiť. Je známe, že derivácia konštanty podľa ľubovoľnej premennej je vždy 0. Takže môžeme písať:

$$\frac{d[f(x)+K]}{dx} = f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$$
(1-11)

Ale teraz by mohla zaznieť jedna úplne oprávnená otázka: "Čo si počať s tak veľkým počtom riešení?" Tento problém rieši zavedenie tzv. **počiatočných** a **okrajových podmienok**, ktoré vystihujú konkrétnosť študovaného problému. Názorný príklad si urobíme neskôr pri matematickej formulácii diferenciálnej rovnice.

Pomocou tzv. **určitých integrálov** vieme vypočítať veľkosť plochy, ktorá je ohraničená osou x a funkciou f(x). Určitý integrál sa vzťahuje k veľkosti plochy vo vymedzenom intervale na osy x. Pre názornosť zvoľme interval od x = 1 do x = 4, v ktorom nás zaujíma veľkosť plochy. Zodpovedajúca plocha P je na obr. 1-3a) vyznačená. Jej veľkosť je daná určitým integrálom:

$$P = \int_{-1}^{4} f(x)dx$$
 (1-12)

Rovnicu (1-12) môžeme tiež zapísať ako:

$$P = F(4) - F(1)$$

kde $F(x)$ je neurčitý integrál (nazýva sa primitívna funkcia) funkcie $f(x)$, takže:
$$F(x) = \int f(x)dx + K$$
(1-13)



Obr. 1-3. Presný a) a približný b) výpočet plochy ohraničenej osou x a funkciou f(x) pre daný interval nezávisle premennej.

Výraz (1-12) sa môže na prvý pohľad javiť ako komplikovaný a mätúci. Avšak, skúsme si predstaviť, ako ľahko by sme úlohu týkajúcu sa výpočtu plochy zvládli v prípade, že by sa jednalo o plochu vymedzenú priamkou (obr. 1-4a,b). Pre jednoduchosť zachovajme interval, v ktorom sa o plochu zaujímame, nezmenený (teda x = 1 až x = 4). V obidvoch prípadoch opäť platí pre výpočet plochy výraz (1-12). Avšak v obidvoch posledných prípadoch dokážeme úlohu, výpočet plochy, ľahko riešiť bez akejkoľvek znalosti integrálneho počtu. V prípade obr. 1-4a ide o výpočet plochy obdĺžnika so stranami f(x) a $\Delta x = 3$. Výpočet plochy lichobežníka na obr. 1-4b nie je tiež veľmi zložitý: $\frac{[f(4) + f(1)]}{2}\Delta x$



Obr. 1-4. Zobrazenie plochy obdĺžnika a) a lichobežníka b).

Ak by sme sa uspokojili s menšou presnosťou výpočtu plochy v prípade na obr. 1-3a, dokážeme to urobiť aj bez znalosti integrálneho počtu pomocou tzv. **numerickej integrácie**. Postup numerickej integrácie je jasný z obr. 1-3b. Vyznačenú plochu na obr. 1-3a sme nahradili tromi obdĺžnikmi a výpočet ich plochy nám nerobí žiadne problémy. Výpočet bude tým dokonalejší, čím viac sa nám podarí zmenšovať rozdiel medzi vytŕčajúcimi plôškami a plôškami, ktoré sa zachovávajú zvnútra funkčnej závislosti. Pri najväčšom z obdĺžnikov na obr. 1-3b sú obidve spomenuté plôšky vyznačené čiernou farbou. Je zrejmé, že čím viacej obdĺžnikov vytvoríme, tým presnejší bude výsledok. Výsledok numerickej integrácie znázornenej na obr. 1-3b sa dá zapísať takto:

$$P' = f(x_1') \times (2-1) + f(x_2') \times (3-2) + f(x_3') \times (4-3)$$
(1-14)

kde P' vyjadruje priblíženie ku skutočnej ploche P (obr. 1-3a), jedna strana obdĺžnika je v našom prípade vždy jednotková a $f(x_i')$ je hodnota funkcie f(x) pre zvolené x z intervalu nezávisle premennej x. Rovnica (1-14) je práve takým typom výrazu, s ktorým sa stretávame v prírodných vedách veľmi často. Ak zavedieme sumačné znamienko Σ , zápis rovnice (1-14) sa zjednoduší:

$$P' = \sum_{i=1}^{3} f(x'_i) \times (x_{i+1} - x_i)$$
(1-15)

Symbol *i* predstavuje všeobecný, *i*-tý člen rady a údaj pod a nad sumačným znamienkom hovorí, odkiaľ a pokiaľ sčítavanie robíme. Z obr. 1-3b vyplýva, že čím viac obdĺžnikov zvolíme, ktoré zastupujú vyznačenú plochu na obr. 1-3a, tým viac sa *P'* bude približovať k *P*.

Diferenciálne rovnice majú dôležitú úlohu pri riešení mnohých prírodovedných a technických problémov. S ich pomocou je možné matematicky modelovať časový priebeh rôznych javov v prírode alebo je možné nimi popísať ustálený stav určitých presne definovaných sústav. Pre základné porozumenie a názornosť si spomenieme len jeden typ diferenciálnych rovníc, **obyčajné lineárne diferenciálne rovnice prvého rádu**.

Obyčajnou diferenciálnou rovnicou prvého rádu sa nazýva **rovnica, ktorá obsahuje neznámu funkciu jednej premennej a jej prvú deriváciu**. Objasníme si to na konkrétnom prípade.

Rýchlosť rozpadu rádioaktívnych nuklidov je navzájom veľmi rozdielna. Ale z matematického hľadiska je možné časový priebeh rozpadu popísať jediným výrazom, exponenciálnou funkciou. Predpokladajme, že sme schopní v momente, keď začneme sledovať rozpad, určiť počet atómov sledovaného nuklidu. Označme dobu začiatku pokusu t_0 a počet atómov N_0 . Neskôr, po uplynutí určitej doby v čase t určíme počet atómov N. Podiel zmeny počtu atómov ΔN ($\Delta N = N - N_0$) a zmeny času Δt ($\Delta t = t - t_0$) má jasný fyzikálny význam: je to rýchlosť rozpadu rádioaktívnych atómov. Z mnohých výskumov vyplýva, že táto rýchlosť je tým väčšia, čím je väčší počet atómov N, takže rýchlosť rozpadu možno napísať takto:

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = kN \tag{1-16}$$

Skutočnosť, že určitá veličina je úmerná inej veličine, vyjadrujeme rovnicou, ktorú definujeme zavedením konštanty úmernosti. V našom prípade pripadá konštante veľmi výstižné označenie rýchlostná konštanta. Tento fakt si môžeme ujasniť pomocou nasledovnej analógie. Denný zisk kina z predaja lístkov závisí jednoznačne od ceny lístkov a od počtu predaných lístkov, t.j.:

zisk = cena lístka×počet predaných lístkov

Keďže počet predaných lístkov sa mení zo dňa na deň, zisk v danom dni je potom priamo úmerný počtu predaných lístkov:

$zisk \propto počet predaných lístkov$ = K×počet predaných lístkov

kde K je konštanta úmernosti, v našom prípade cena lístka (poznámka: v celej úvahe predpokladáme, že cena lístka zostáva rovnaká). Záporné znamienko vo vzťahu (1-16) vyjadruje ubúdanie počtu pôvodných rádioaktívnych atómov s rastúcim časom. Teraz budeme pokračovať v hľadaní závislosti počtu rádioaktívnych atómov N od času t. Rovnica (1-16) predstavuje dobrú štartovnú pozíciu pre náš cieľ. Matematicky si upresníme situáciu, ak prejdeme od rozdielov ΔN a Δt k diferenciálom, ktoré sa značia dN a dt. Ak prejdeme od rozdielov k diferenciálom, je to v prípade rýchlosti prechod od priemernej rýchlosti k okamžitej rýchlosti. S výpočtom priemernej rýchlosti auta má skúsenosť každý. Rozdiel medzi **priemernou** rýchlosťou, ktorá charakterizuje jazdu napr. medzi Nitrou a Bratislavou a rýchlosťou, ktorú ukazuje tachometer niekde pri Bratislave (**okamžitá** rýchlosť) je každému asi jasný. Rovnica (1-16) nadobudne v limitnom prípade tvar:

$$-\frac{dN}{dt} = kN \tag{1-17}$$

Ako si môžeme všimnúť, táto rovnica obsahuje neznámu funkciu N a dokonca aj jej prvú deriváciu. Podľa vyššie uvedenej definície ide teda o obyčajnú diferenciálnu rovnicu prvého rádu. Môže zaznieť oprávnená otázka: "Ako z tejto rovnice nájdeme hľadanú závislosť

N = f(t)?" Ak chceme splniť náš cieľ, teda nájsť závislosť počtu rádioaktívnych atómov N od času t, musíme riešiť diferenciálnu rovnicu (1-17).

Riešiť diferenciálnu rovnicu znamená previesť jej integráciu:

$$-\int \frac{dN}{N} = k \int dt \tag{1-18}$$

a jej riešením je nekonečne veľký počet riešení v tvare:

$$-\ln N = kt + K \tag{1-19}$$

alebo po odstránení prirodzeného logaritmu:

$$N = Ke^{-kt} \tag{1-20}$$

Ale ako si poradiť s nekonečne veľkým počtom riešení diferenciálnej rovnice (1-17)? A práve na to, aby sme získali jedno riešenie slúžia **počiatočné podmienky**. Väčšinou meriame počet rádioaktívnych atómov na začiatku pokusu v momente, keď začíname sledovať rozpad, t.j. v čase t = 0 je počet atómov N_0 . Hovoríme, že sme zaviedli **počiatočnú podmienku**. Ak dosadíme túto podmienku do rovnice (1-20), dostávame hodnotu konštanty *K*:

$$K(t=0) = \frac{N}{e^{-kt}} = \frac{N_0}{e^{-0}} = N_0$$

Takže potom výsledný vzťah udávajúci závislosť rozpadu rádioaktívnych atómov N od času t má tvar exponenciálnej funkcie:

$$N_t = N_0 e^{-kt} (1-21)$$

kde N_t je počet rádioaktívnych atómov nuklidu v čase t.

1.2. Parciálna derivácia

Doteraz sme sa zaoberali funkciami jednej premennej, teda závislosťami jednej veličiny (závisle premennej) od druhej (nezávisle premennej). V prírode sa však často stretávame s prípadmi, keď je jedna sledovaná veličina, resp. charakteristika závislá od viacerých premenných, napr. koncentrácia prenášanej látky v podzemnej vode *C* závisí od času *t* a polohy v priestore *x*, *y*, *z*, t.j. C = f(x, y, z, t) alebo objem plynu *V* závisí od teploty *T* a tlaku *P*. V takomto prípade závislosť veličiny popisujeme funkciami, v ktorých vystupuje viacero premenných. Treba povedať, že to, čo sa naučíme v tejto časti predstavuje matematický základ pre štúdium termodynamiky a príbuzných oblastí tohto odboru.

Ak je n + 1 veličín viazaných jednou rovnicou, možno ktorúkoľvek z nich za určitých podmienok pre implicitne zadané funkcie pokladať za funkciu ostatných n premenných. Napr. ak sú tri veličiny x, y, z navzájom spojené jednou rovnicou, možno písať:

$$x = x(y, z) \tag{1-22}$$

$$y = y(x, z) \tag{1-23}$$

$$z = z(x, y) \tag{1-24}$$

Vzťahy medzi týmito tromi veličinami sa dajú znázorniť v pravouhlých súradniciach, pričom ich geometrickým zobrazením je plocha. Sledujme najprv, čo sa bude diať s funkciou z = z(x, y). Derivácia funkcie z podľa x je v tomto prípade definovaná ako:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = \left(\frac{dz}{dx}\right)_{y}$$
(1-25)

a nazýva sa **parciálna derivácia**. Malá zmena funkcie *z* s malou zmenou v *x* za stáleho *y*, tzv. **čiastočný diferenciál** $(dz)_y$, je daná výrazom:

$$(dz)_{y} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} dx \tag{1-26}$$

Poznámka: Parciálna derivácia funkcie z podľa premennej x je derivácia funkcie jednej premennej, ktorá vznikne zúžením funkcie z na funkciu jednej premennej x, pretože druhú premennú y považujeme za konštantnú.

Podobne ak sa mení len nezávisle premenná *y* a premenná *x* zostáva nemenná, parciálna derivácia *z* podľa *y* $(\partial z/\partial y)_x$ je definovaná rovnicou:

$$\lim_{\Delta y \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta y} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}$$
(1-27)

a extrémne malá zmena funkcie z podľa y za stáleho x -čiastočný diferenciál $(dz)_x -$ je daná vzťahom:

$$(dz)_{x} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x} dy \tag{1-28}$$

Ak sa menia obidva argumenty, x aj y, je celková zmena funkcie z – totálny diferenciál dz – daná súčtom obidvoch čiastočných diferenciálov:

$$dz = (dz)_y + (dz)_x \tag{1-29}$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x} dy$$
(1-30)

Ak je funkcia *z* závislá od *n* nezávisle premenných x_i , totálny diferenciál nadobúda všeobecný tvar:

$$dz = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x_i(j \neq i)} dx_i$$
(1-31)

Analogické vzťahy môžeme napísať aj pre argumenty x a y:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{1-32}$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$
(1-33)

1.3. Niektoré dôležité všeobecné vzťahy medzi parciálnymi deriváciami pre štúdium termodynamiky

Z definičnej rovnice parciálnej derivácie (1-25) bezprostredne vyplýva vzťah:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} = 1$$
(1-34)

Samozrejme platí to aj pre ostatné premenné x a y:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \tag{1-35}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x} = 1$$
(1-36)

Spojením rovníc (1-30), (1-32) a (1-33) dostávame:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x} dy$$
(1-37)

Roznásobením zátvorky získame:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{y} dz + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} dy + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x} dy$$
(1-38)

S prihliadnutím k rovnici (1-34) a po úprave máme:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}$$
(1-39)

Vynásobením výrazu (1-39) deriváciou $(\partial y/\partial z)_x$ dostávame:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z} + 1$$
(1-40)

Ak je nejaká funkcia *u* závislá aj na tretej premennej, povedzme *z*, tak aj premenná *z* musí byť závislá od *x* a *y*. Napr. mnohé termodynamické funkcie závisia od teploty a objemu, pričom je dobre známe, že objem je závislý na teplote a tlaku. Nech je funkcia *u* považovaná za funkciu premenných *x* a *y* a aj ako funkcia *x* a *z*, t.j. musí platiť, že z = z(x, y), potom môžeme písať pre diferenciál funkcie *u* vzťahy:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x} dy$$
(1-41)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_x dz \tag{1-42}$$

Spojením rovnice (1-42) a (1-30) dostávame:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$
(1-43)

$$du = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right] dx + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$
(1-44)

Rovnice (1-41) a (1-44) udávajú vzťah medzi tými istými diferenciálmi du, dx, dy. Preto diferenciálne koeficienty pri dx a pri dy sa musia v obidvoch rovniciach rovnať. Porovnanie rovnice (1-41) s rovnicou (1-44) vedie k ďalším dôležitým vzťahom:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{z} + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y}$$
(1-45)
$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x} = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x}$$
(1-46)

1.4. Exaktný (totálny) diferenciál

V termodynamike sa popisujú vlastnosti makroskopických sústav pomocou stavových funkcií. Tieto funkcie závisia len od počiatočného a konečného stavu daného systému a sú absolútne nezávislé na tom, akou cestou (spôsobom) bol tento stav dosiahnutý.

Funkcia u = f(x, y) je stavovou funkciou v termodynamickom zmysle vtedy, ak je platný vzťah medzi x a y vyjadrený v tvare $du = f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$ totálnym diferenciálom du. Zjednodušene povedané, ak je u stavová funkcia, potom jej diferenciál du je exaktný (totálny). To znamená, že ak ľubovoľný diferenciál du je exaktný, jeho integrácia medzi počiatočným a konečným stavom je nezávislá od spôsobu integrácie. Obr. 1-5 znázorňuje situáciu, kde sa menia hodnoty premenných x a y zo stavu (x, y) do stavu (x + dx, y + dy). Tento prechod sa dá uskutočniť dvoma spôsobmi. Každý spôsob má dve štádiá. Prvý spôsob prechodu je cez stav (x, y + dy), avšak druhý spôsob prechodu ide cez stav (x + dx, y). Zmena v *u*, t.j. Δu prvým spôsobom je daná vzťahom:

$$\Delta u_{(1)} = \int_{u(x,y)}^{u(x,y+dy)} \frac{u(x+dx,y+dy)}{u(x,y+dy)}$$
(1-47)

Zmena v *u* druhým spôsobom je vyjadrená:

$$\Delta u_{(2)} = \int_{u(x,y)}^{u(x+dx,y)} du + \int_{u(x+dx,y)}^{u(x+dx,y+dy)} du$$
(1-48)

Keďže funkcia *u* je stavovou funkciou, je jedno akým spôsobom sa zmena udeje, takže $\Delta u_{(1)} = \Delta u_{(2)}$. Uvedená podmienka pre exaktnosť sa dá odvodiť zo základnej rovnice (1-41). Detaily odvodenia tu nie sú uvedené, pretože to by presahovalo možnosti tejto práce, avšak my si na tomto mieste vysvetlíme dôsledok. Začneme tým, že rovnicu (1-41) zjednodušíme pomocou substitúcie $M = (\partial u/\partial x)_y$ a $N = (\partial u/\partial y)_x$, pričom dostaneme:

$$du = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$
(1-49)

Integráciou tejto rovnice v intervale u(x, y) a u(x + dx, y + dy) a porovnaním výsledných rovníc by sa dalo ukázať, že aby obidva spôsoby integrácie boli ekvivalentné, musí platiť nasledujúca podmienka:



Obr. 1-5. Dva možné spôsoby prechodu sústavy zo stavu (x, y) do stavu (x + dx, y + dy). Upravené podľa Fletcher (1993).

Z toho vyplýva, že okrem podmienky spojitosti funkcie v určitom intervale musí splňať tiež podmienku rovnosti druhých zmiešaných derivácií. Ak sa dá pre akúkoľvek reálnu funkciu *u* dokázať podmienka rovnosti, potom funkcia M(x, y)dx + N(x, y)dy je exaktná a *du* sa dá integrovať bez presne definovaného spôsobu a *u* je stavová funkcia. Avšak, ak funkcia M(x, y)dx + N(x, y)dy nie je exaktná, je vždy možné nájsť určitý opravný faktor, s ktorým po vynásobení M(x, y) a N(x, y) sa stáva výsledná funkcia exaktnou. Takže bude existovať opravný faktor μ , ktorý zabezpečí, že platí nasledujúci vzťah:

$$\left\{\frac{\partial \left[\mu(x, y)M(x, y)\right]}{\partial y}\right\}_{x} = \left\{\frac{\partial \left[\mu(x, y)N(x, y)\right]}{\partial x}\right\}_{y}$$
(1-51)

Takýto opravný faktor sa nazýva integračný faktor. Napr. nasledujúca rovnica:

$$(x - xy^{2})dx + (y - x^{2}y)dy = 0$$
 (1-52)
je exaktná, pretože $M(x, y) = x - xy^{2}, N(x, y) = y - x^{2}y$ a:

$$\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y}\right]_{x} = \left[\frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right]_{y} = -2xy$$
(1-53)

Na druhej strane, rovnica:

$$ydx + 2x\ln xdy = 0 \tag{1-54}$$

nie je exaktná, pretože M(x, y) = y, $N(x, y) = 2x \ln x$ a:

$$\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y}\right]_{x} \neq \left[\frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right]_{y} \Longrightarrow 1 \neq 2(1+\ln x)$$
(1-55)

Avšak, po vynásobení rovnice (1-54) faktorom y/x, získaná rovnica:

$$\frac{y^2}{x}dx + 2y\ln xdy = 0$$
 (1-56)

je exaktná, keďže $M(x, y) = (y^2)/x$, $N(x, y) = 2y \ln x$ a: $\begin{bmatrix} \partial M(x, y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \partial N(x, y) \end{bmatrix}$

$$\left[\frac{\partial M(x,y)}{\partial y}\right]_{x} = \left[\frac{\partial N(x,y)}{\partial x}\right]_{y} = \frac{2y}{x}$$
(1-57)

Nájsť integračné faktory pre reálne funkcie môže byť mnohokrát ťažké. Hlavný krok v rozvoji termodynamickej teórie bol sústredený na nájdenie integračného faktora pre prácu, ktorá, ako uvidíme neskôr nemá exaktný diferenciál.

Nakoniec si ešte uvedieme derivovanie a integrovanie niektorých základných funkcií, s ktorými sa často stretávame v termodynamike (tab. 1-2).

Funkcia f(x)	Derivácia funkcie <i>f</i> (<i>x</i>)	Integrácia funkcie <i>f</i> (<i>x</i>)
x ⁿ	$n.x^{n-1}$	$x^{n+1}/(n+1) + C$
sinx	cosx	$-\cos x + C$
cosx	-sinx	$\sin x + C$
e^x	e ^x	$e^{x} + C$
lnx	$1/x \ (x > 0)$	$x.\ln x - x$
1/x	$-1/x^2$	$\ln x + C$

Tabuľka 1-2. Derivácia a integrácia niektorých základných funkcií.

Poznámka: derivácia akejkoľvek konštanty podľa ľubovolnej nezávisle premennej je vždy 0!

2. PLYNNÝ STAV A ZÁKONY PRE PLYNY

Za určitých podmienok tlaku a teploty sa hmota vyskytuje v jednom z troch skupenských stavov: pevnom, kvapalnom alebo plynnom. Napr. voda sa v pevnom skupenstve nachádza vo forme ľadu, v kvapalnom skupenstve ako voda a v plynnom stave v podobe vodnej pary. Fyzikálne vlastnosti nejakej látky veľmi často závisia od jej skupenského stavu. Plyny sú v mnohých smeroch oveľa jednoduchšie ako kvapaliny alebo pevné látky. Pohyb molekúl v plyne je náhodný a príťažlivé sily medzi molekulami sú tak slabé, že každá molekula sa voľne pohybuje nezávisle od ostatných molekúl. Plyn sa riadi oveľa jednoduchšími zákonmi ako kvapalina alebo pevná látka.

V geologických sústavách za vysokých teplôt a tlakov sú plyny menej dôležité ako pevné látky, roztoky elektrolytov alebo kvapalné taveniny. Napriek tomu, mnohé vlastnosti pevných a kvapalných látok sa dajú vyvodiť z vlastností plynnej fázy, s ktorou sú v rovnováhe. Táto skutočnosť má veľký význam, pretože vlastnosti plynov sú ľahšie merateľné ako vlastnosti pevných a kvapalných látok. Z tohto dôvodu zohráva štúdium plynov základnú úlohu v rozvoji a aplikácii termodynamickej teórie.

Na začiatok je vhodné povedať, že vlastnosti akejkoľvek látky sa rozdeľujú na **extenzívne** a **intenzívne**. Extenzívne sú tie vlastnosti látok, ktoré závisia od množstva a patria k nim napr. hmotnosť, objem, látkové množstvo, energia. Hodnoty rovnakej extenzívnej vlastnosti sa dajú sčítavať. Napr. ak máme v jednej miske 1 g NaCl a v druhej 3 g NaCl, potom spolu budú mať hmotnosť danú súčtom hmotností NaCl v obidvoch miskách, teda 4 g. Intenzívne vlastnosti závisia od povahy látok, ale nie od ich množstva. Teplota, tlak, hustota, viskozita, elektrická vodivosť, mólová koncentrácia sú typické intenzívne vlastnosti, ktoré sa nedajú sčítavať. Predpokladajme napr., že máme dve nádobky naplnené vodou s rovnakou teplotou, povedzme 25 °C. Keď vodu z nádobiek prelejeme do jednej nádobky, teplota väčšieho množstva vody nebude 50 °C, ale zostane nezmenená, t.j. 25 °C. Pomer dvoch ľubovoľných extenzívnych vlastností udáva intenzívnu vlastnosť. Napr. ide o hustotu ρ (ρ = hmotnosť/objem), mólovú koncentráciu C (C = látkové množstvo/objem) alebo mólový objem V_m (V_m = objem/látkové množstvo).

2.1. Tlak plynu

Jednou z ľahko merateľných vlastností plynu je jeho **tlak**. Plyny vyvolávajú tlak na akúkoľvek plochu, s ktorou prichádzajú do styku, pretože molekuly plynu sú v neustálom pohybe a narážajú na túto plochu.

Na meranie atmosférického tlaku sa používa jednoduchý prístroj, **barometer**. Jednoduchý barometer pozostáva z dlhej sklenenej trubice, ktorá je na jednom konci uzavretá, vyplnená ortuťou a opatrne vložená do nádobky s ortuťou. Časť ortute v trubici vytečie do nádobky, pričom sa vo vrchnej časti trubice vytvorí vákuum. Výška ortuťového stĺpca sa potom mení podľa meniaceho sa atmosférického tlaku. **Štandardný atmosférický tlak** (1 atm) sa rovná tlaku, ktorý udržuje ortuťový stĺpce vo výške 760 mm pri teplote 0 °C pri hladine mora. Výška ortuťového stĺpca sa tiež udávala v jednotkách *torr*, podľa vynálezcu ortuťového barometra Evangelistu Torricelliho (1643). Prepočet medzi jednotlivými jednotkami tlaku je nasledujúci:

Ďalšou často používanou jednotkou tlaku v termodynamických výpočtoch aplikovaných na reálne sústavy je **bar** (= 10^5 N.m⁻² = 10^5 Pa), ktorá predstavuje silu na 1 cm², ktorú by v zemskom gravitačnom poli vyvinulo teleso s hmotnosťou 1,01972 kg.

PRÍKLAD 2-1. VÝPOČET HĹBKY Z TLAKU HORNINOVÉHO TELESA

Máme vypočítať v akej hĺbke granitového telesa bude litostatický tlak rovný 2000 bar, pričom vieme, že priemerná hustota žuly je 2,667 g.cm⁻³.

Riešenie: pretože tlak 1 bar vyjadruje silu na 1 cm², ktorú vyvoláva teleso s hmotnosťou m = 1,01972 kg, tak 2000 bar musí predstavovať tlak na plochu 1 cm² vyvolaný telesom s m = 2039,44 kg. To znamená, že tento litostatický tlak spôsobený granitovým telesom bude v hĺbke:

$$h = \frac{m}{\rho} = \frac{2039,44 \times 10^3}{2,667} = 764694 \,\mathrm{cm} = 7646,94 \,\mathrm{m}$$

2.2. Zákony pre plyny

Zákony pre plyny popisujú makroskopické správanie plynných zložiek a majú veľmi dôležitú úlohu pre vývoj mnohých ďalších myšlienok v chemických disciplínach. Tri stavové veličiny tlak P, objem V a teplota T a látkové množstvo plynu n pripúšťajú existenciu štyroch špecifických zmien. Pri nízkych tlakoch a vysokých teplotách sa všetky plyny riadia podľa nasledujúcich štyroch zákonov.

2.2.1. lzotermická zmena (T = konšt.), Boyleov zákon

Robert Boyle skúmal vzťah medzi tlakom P a objemom V plynu a zistil, že keď je teplota udržovaná na konštantnej hodnote, tak objem V daného množstva plynu klesá s rastúcim celkovým tlakom P. Výsledky niekoľkých meraní sú udané v tab. 2-1.

P (mmHg)	724	869	951	998	1230	1893
V	1,50	1,33	1,22	1,16	0,94	0,61
P ×V	$1,09 \times 10^{3}$	$1,16 \times 10^{3}$	$1,16 \times 10^{3}$	$1,16 \times 10^{3}$	$1,20 \times 10^{3}$	$1,20 \times 10^{3}$

Tabuľka 2-1. Závislosť objemu plynu V od tlaku P. Podľa Chiang (1991).

Matematickým jazykom by sme Boyleove výsledky mohli vyjadriť takto: **pri konštantnej teplote je objem daného množstva plynu nepriamo úmerný tlaku**. Matematický zápis tohto záveru má potom tvar:

$$V \propto \frac{1}{P} \tag{2-1}$$

kde symbol ∞ predstavuje úmernosť k nejakému argumentu. Aby sme zamenili znamienko ∞ za rovná sa (=), musíme napísať:

$$V = k_1 \frac{1}{P} \tag{2-2}$$

kde k_1 je konštanta úmernosti. Rovnicu (2-2) môžeme upraviť aj takto:

$$PV = k_1 \tag{2-3}$$

Rovnica (2-3) je len ďalšou formou zápisu Boyleovho zákona, ktorá hovorí, že súčin tlaku a objemu plynu pri konštantnej teplote je konštantou. Treba ale upozorniť, že vcelku dobre vyhovuje pre mnohé plyny len za miernych tlakov, avšak skutočné správanie plynov, a to zvlášť za vyšších tlakov, sa od neho môže značne odchyľovať.

Obr. 2-1 znázorňuje dva bežné spôsoby grafického vyjadrenia Boyleovho zákona. Napriek tomu, že jednotlivé hodnoty tlaku a objemu sa môžu značne meniť pre dané množstvo plynu, pokiaľ je však teplota a množstvo daného plynu konštantné, súčin tlaku a

objemu sa vždy rovná tej istej konštante. Z tohto dôvodu je možné pri konštantnej teplote pre dané množstvo plynu pri dvoch odlišných stavoch (1 a 2) napísať vzťah:

$$P_1 V_1 = k_1 = P_2 V_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$
(2-4)

alebo:

Bežnou aplikáciou Boyleovho zákona v tvare rovnice (2-4) je výpočet zmeny objemu plynu so zmenou tlaku alebo opačne.



Obr. 2-1. a) Zmena objemu ideálneho plynu *V* s tlakom *P* pri konštantnej teplote *T* (Izoterma) a b) linearizovaný tvar vzťahu medzi tlakom a objemom plynu. Upravené podľa Chiang (1991).

2.2.2. Izobarická zmena (P = konšt.), Prvý Gay-Lussacov a Charlesov zákon

Boyleov zákon závisí od teploty, ktorá zostáva konštantná. Predpokladajme, že teplota sa mení. Ako potom zmena v teplote ovplyvní objem a tlak plynu? Sledujme najprv vplyv teploty na objem plynu pri konštantnom tlaku. Prvé podrobné experimentálne práce o tomto probléme uverejnil Joseph Gay-Lussac v rokoch 1802 až 1808. Zistil, že pri konštantnom tlaku sa objem plynu zväčšuje, ak sa zahreje a zmenší sa po ochladení, t.j. znížení teploty (obr. 2-2a). Pri sledovaní zmien objemu plynu so zmenou teploty pri rôznych konštantných tlakoch bol pozorovaný jeden veľmi zaujímavý jav. Grafickým vyjadrením tejto závislosti je priamka. Ak túto priamku predĺžime až do bodu, v ktorom je objem nulový, získame priesečník s teplotnou osou v bode -273,15 °C. Pri akomkoľvek tlaku získame zakaždým priamku (samozrejme s odlišným sklonom), avšak po jej extrapolácii do V = 0 dostávame ten istý priesečník s osou teploty v bode -273,15 °C (obr. 2-2b).

Význam takéhoto správania plynov si uvedomil Lord Kelvin v roku 1848. Vlastne zistil jednu fantastickú vec, že teplota –273,15 °C je **teoreticky najnižšia dosiahnuteľná teplota**, ktorá sa nazýva **teplota absolútnej nuly, 0 K**. Za dolný bod novej teplotnej stupnice zvolil teplotu absolútnej nuly a vytvoril tzv. **Kelvinovu teplotnú stupnicu**. Treba poznamenať, že pojem teploty sa zaviedol do fyziky skôr, ako sa zistilo, čo je skutočnou príčinou teplotných javov a vzniklo viacero spôsobov merania teploty (t.j. rôznych teplotných stupníc). Najviac rozšírená bola a stále je **Celziova teplotná stupnica**, ktorá bodu tuhnutia vody prisudzuje 0 °C a bodu varu 100 °C. Takto definovaná jednotka pre meranie teploty je totožná s 1 K (K = kelvin), pretože Kelvinova stupnica je tiež stostupňovou škálou. Jediným rozdielom medzi Kelvinovou a Celziovou stupnicou je v tom, že nulový bod je posunutý:

Absolútna nula	0 K = -273,15 °C	
Bod tuhnutia vody	273,15 K = 0 °C	
Bod varu vody	373,15 K = 100 °C	
Vzťah medzi absolútnou a Celziovou teplotou je	vyjadrený rovnicou:	
$T(\mathbf{K}) = t(^{\circ}\mathbf{C}) +$	- 273,15 °C	(2-5)



Obr. 2-2. a) Zmena objemu ideálneho plynu V s teplotou T pri konštantnom tlaku (Izobara). Každá z izobár predstavuje uvedenú zmenu pre určitý tlak. Tlak sa zväčšuje od P_1 k P_3 . b) Keď sa znázornené izobary extrapolujú do nulového objemu, všetky sa pretínajú v jednom bode, ktorý reprezentuje teplotu absolútnej nuly -273,15 °C = 0 K. Upravené podľa Chiang (1991).

Závislosť objemu plynu od teploty je daná vzťahmi:

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T$$

$$\frac{V}{T} = k_2$$
(2-6)

kde k_2 je konštanta úmernosti. Rovnica (2-6) predstavuje matematické vyjadrenie prvého Gay-Lussacovho alebo tiež Charlesovho zákona. Prvý Gay-Lussacov zákon hovorí, že pri konštantnom tlaku je objem daného množstva plynu priamo úmerný absolútnej teplote plynu. Podobne ako v prípade Boyleovho zákona, môžeme porovnať dva rozdielne stavy (1 a 2) daného množstva plynu pri konštantnom tlaku podľa rovnice:

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$
(2-7)

alebo:

2.2.3. Izochorická zmena (V = konšt.), Druhý Gay-Lussacov zákon

Izochorická zmena reprezentuje závislosť tlaku plynu od teploty pri konštantnom objeme, ktorá je vyjadrená nasledovne:

P
$$\propto T$$

 $P = k_3 T$
Hebo:
 $\frac{P}{T} = k_3$
(2-8)

al

Slovami je možné druhý Gay-Lussacov vyjadriť ako: pri konštantnom objeme je tlak daného množstva plynu priamo úmerný absolútnej teplote plynu (obr. 2-3). Pre dva odlišné stavy plynu 1 a 2 za konštantného objemu musí platiť:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{2-9}$$



Obr. 2-3. Zmena tlaku ideálneho plynu P s teplotou T pri konštantnom objeme V = konšt. (Izochora). Upravené podľa Moore (1979).

2.2.4. Avogadrov zákon

Práca talianskeho vedca Amadea Avogadra doplnila štúdie autorov Boyle, Charles a Gay-Lussac. V roku 1811 publikoval hypotézu, že pri rovnakej teplote a tlaku, rovnaké objemy rôznych plynov obsahujú rovnaký počet molekúl (alebo atómov, ak je plyn monoatómový). Z toho vyplýva, že objem plynu musí byť priamo úmerný počtu prítomných molekúl, takže:

$$V \propto n$$

$$V = k_4 n \tag{2-10}$$

kde *n* udáva počet mólov a k_4 je konštanta úmernosti. Rovnica (2-10) je matematickým vyjadrením Avogadrovho zákona, ktorý hovorí, že **pri konštantnom tlaku a teplote je objem plynu priamo úmerný počtu mólov prítomného plynu**.

2.3. Stavová rovnica ideálneho plynu

Ktorékoľvek dve z troch premenných P, V a T stačia k jednoznačnému určeniu stavu daného množstva plynu, a tým taktiež k určeniu hodnoty tretej premennej. Rovnica (2-3) vyjadruje zmenu objemu V v závislosti od tlaku P pri konštantnej teplote T a konštantnom látkovom množstve n (Boyleov zákon). Obdobne rovnica (2-6) je vyjadrením zmeny objemu V s teplotou T za konštantného tlaku P a látkového množstva n (Charlesov zákon) a rovnica (2-10) udáva zmenu objemu plynu V so zmenou jeho látkového množstva n (Avogadrov zákon). Uvedené rovnice (2-3), (2-6) a (2-10) zákonov pre plyny je možné ľahko spojiť do jediného vzťahu:

Boyleov zákon:
$$V \propto \frac{1}{P}$$
 (konštantná *T* a konštantné *n*)
Charlesov zákon: $V \propto T$ (konštantný *P* a konštantné *n*)
Avogadrov zákon: $V \propto n$ (konštantná *T* a konštantný *P*)
 $V \propto \frac{nT}{P} \Longrightarrow V = \frac{knT}{P}$ (2-11)

Teraz pôjde o to, aby sme zistili akú hodnotu má konštanta k na pravej strane rovnice (2-11). Podľa tejto rovnice má súčin PV delený teplotou T vždy rovnakú hodnotu, nech je stav daného množstva plynu akýkoľvek. To však znamená, že ak zistíme hodnoty P, V a T pre jediný, ľubovoľne zvolený stav plynu, môžeme z nich vypočítať hodnotu hľadanej konštanty. Za taký referenčný stav si zvoľme stav ideálneho plynu pri tlaku $P_0 = 101325$ Pa a za teploty $T_0 = 273,15$ K. Za týchto podmienok má ideálny plyn molárny objem $V_0/n = 0,002241383$ m³.mol⁻¹, čo je hodnota, ktorá podľa Avogadrovho zákona platí pre všetky ideálne správajúce sa plyny. Ak dosadíme hodnoty *P*, *V* a *T* zistené pre dané látkové množstvo *n* ideálneho plynu, ktorý je v uvedenom referenčnom stave, do rovnice (2-11), dostaneme:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{(101325 \text{Pa})(0.02241383 \text{m}^3 \text{mol}^{-1}).n}{273.15 \text{K}} = n.8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

a teda:

$$\frac{PV}{T} = nR$$

Konštanta *R* sa nazýva **mólová plynová konštanta**. Poslednú rovnicu píšeme najčastejšie v tvare:

$$PV = nRT \tag{2-12}$$

Rovnica (2-12) sa nazýva **stavová rovnica ideálneho plynu** a predstavuje jeden z najvýznamnejších fyzikálno-chemických vzťahov.

Ideálny plyn predstavuje hypotetický plyn, ktorého tlakovo-teplotno-objemové správanie môžeme presne vystihnúť stavovou rovnicou ideálneho plynu. Medzi molekulami ideálneho plynu nepôsobia príťažlivé ani odpudivé sily a ich objem je zanedbateľný v porovnaní s objemom sústavy. Napriek tomu, že v prírode neexistuje ideálny plyn, rozdiely v správaní reálnych plynov v určitom intervale teplôt a tlakov neovplyvňujú nijak výrazne výpočty.

V plyne často dochádza k zmenám v hodnotách P, T, V a n, to znamená, že z počiatočného stavu 1 (P_1 , T_1 , V_1 a n_1) sa nejakým procesom môže dostať do nového, konečného stavu 2 (P_2 , T_2 , V_2 a n_2). Na výpočet zmien niektorej z uvedených veličín sa používa modifikovaný tvar stavovej rovnice ideálneho plynu, ktorý si veľmi ľahko odvodíme nasledujúcim spôsobom:

 $R = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1}$ (počiatočný stav; pred zmenou) $R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$ (konečný stav; po zmene)

a:

takže:

Látkové množstvo plynu sa obyčajne nemení, t.j. $n_1 = n_2$, takže rovnica nadobúda tvar:

 $\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$
(2-13)

2.4. Stavová rovnica a vzťahy medzi P, V a T

Ak zvolíme tlak P a objem V za nezávisle premenné, je teplota daného látkového množstva plynu n čistej látky nejakou funkciou P a V. Môžeme teda písať:

$$T = f(P, V_m) \tag{2-14}$$

kde $V_m = V/n$. Pre ktorúkoľvek pevne určenú hodnotu *T* sa táto rovnica stáva rovnicou izotermy danej látky. Stav látky, ktorá je v tepelnej rovnováhe, možno určiť udaním hodnôt dvoch z týchto troch premenných: tlaku, molárneho objemu a teploty. Hodnotu tretej premennej je možné potom vypočítať riešením rovnice (2-14). Táto rovnica je však len všeobecným tvarom stavovej rovnice. Ak nám nepôjde o to, aby sme formou jej zápisu vyjadrili, ktoré dve veličiny sú zvolené za nezávisle premenné, môžeme túto rovnicu

všeobecne napísať takto: $g(P, V_m, T) = 0$; napr. pre 1 mól ideálneho plynu by sme napísali: $(PV_m - RT = 0)$.

Graficky možno uvedené závislosti vyjadriť tak, že každému rovnovážnemu stavu čistej tekutiny (t.j. plynu alebo kvapaline), danému trojicou hodnôt P, V_m , T, priradíme v trojrozmernom diagrame bod, ktorého súradnice predstavuje práve táto trojica hodnôt P, V_m , T. Body reprezentujúce všetky možné stavy danej látky vypĺňajú spojitú plochu (obr. 2-4a). Krivky spájajúce body o rovnakej teplote sa nazývajú **izotermy**; obr. 2-4b ilustruje ich priemet do roviny PV. Krivky spájajúce body s rovnakou hodnotou objemu sa nazývajú **izochory**; ich priemet do roviny PT ukazuje obr. 2-4c. Pre iný ako ideálny plyn by však izochory neboli priamkami. Krivky spájajúce body o rovnakej hodnote tlaku voláme **izobary** (obr. 2-2a).



Obr. 2-4. a) Plocha *PVT* pre ideálny plyn. Plne vyznačené čiary sú izotermy, prerušované sú izobary a bodkované izochory. b) Priemet plochy *PVT* do roviny *PV*, na ktorej je dobre vidieť tvar izoteriem. c) Priemet plochy *PVT* do roviny *PT*, na ktorej je vidieť tvar izochór. Prevzaté z Moore (1979).

Smernica izobary pre určitý zvolený tlak vystihuje, ako veľa sa pri tomto konštantnom tlaku mení objem s teplotou. Táto smernica sa preto zapisuje ako $(\partial V/\partial T)_P$. Je to **parciálna derivácia**, pretože objem je funkciou dvoch premenných, *T* a *P*. Relatívny nárast objemu s teplotou vystihuje koeficient α , zvaný **objemová rozťažnosť** a je definovaný rovnicou:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \tag{2-15}$$

Všimnite si, že koeficient α má rozmer prevrátenej hodnoty teploty (K⁻¹).

Podobne smernica izotermy pre určitú teplotu vystihuje, ako veľa sa pri tejto teplote mení objem v závislosti na tlaku. Túto smernicu možno použiť na výpočet koeficientu **izotermickej stlačiteľnosti** β , ktorý je definovaný rovnicou:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$
(2-16)

Záporné znamienko je tu preto, aby koeficient β mal kladnú hodnotu; výraz $(\partial V/\partial P)_T$ má totiž vždy zápornú hodnotu, pretože zvýšenie tlaku vyvoláva zmenšenie objemu. Koeficient β má rozmer prevrátenej hodnoty tlaku (Pa⁻¹).

2.5. Stavové správanie reálnych plynov

Zo stavovej rovnice ideálneho plynu (2-12) vyplýva, že závislosť objemu od tlaku má tvar hyperboly. Takéto správanie väčšiny plynov je pozorované len pri vysokých teplotách a tlakoch pod 10 atm (10^6 Pa). V oblasti nižších teplôt sa plyny prestávajú správať ideálne, ako to popisuje stavová rovnica ideálneho plynu.

Až doteraz sme predpokladali, že molekuly prítomné v plyne sa nepriťahujú a ani neodpudzujú a okrem toho sme predpokladali, že objem molekúl plynu je zanedbateľne malý v porovnaní s objemom celej sústavy. V skutočnosti však vieme, že plyny sa dajú skvapaľňovať a to by bez existencie medzimolekulových príťažlivých síl nebolo možné.

Stavová rovnica ideálneho plynu (2-12) vystihuje stavové správanie reálnych plynov len v prvom priblížení. Odchýlky reálnych plynov od ideálneho správania možno najlepšie ukázať pomocou rovnice:

$$PV = ZnRT \tag{2-17}$$

kde Z je tzv. **kompresibilitný faktor**. Tento faktor sa rovná hodnote výrazu PV/nRT, takže pre ideálny plyn je Z = 1 a ostatné plyny majú tým väčšie odchýlky od ideálneho správania, čím viac sa ich faktor líši od jednotky. Samozrejme odchýlka daného plynu od ideálneho správania závisí na teplote a tlaku, takže faktor Z je funkciou T a P. Krivky závislosti Z-P (pri T = konšt.) sú pre niekoľko plynov ukázané na obr. 2-5. Tieto krivky boli získané experimentálne, a to tak, že u každej látky bol meraný jej objem pri rôznych tlakoch, avšak vždy pri rovnakej teplote.

Neideálne správanie plynov matematicky vystihuje modifikovaná stavová rovnica ideálneho plynu, ktorá už obsahuje vplyv pôsobenia medzimolekulových síl a konečného objemu molekúl. Takúto rovnicu prvýkrát odvodil holandský fyzik Johannes Diderick van der Waals v roku 1873. Pri korigovaní stavovej rovnice ideálneho plynu na vlastný objem molekúl sa vychádza z toho, že pri kompresii sa zmenšuje len voľný objem, čo je celkový objem sústavy V zmenšený o nestlačiteľný vlastný objem molekúl plynu b. Preto sa v stavovej rovnici (2-12) namiesto objemu V uplatní len voľný objem (V - nb). Člen nb predstavuje teda objem, ktorý v sústave zaberá n mólov plynu. Pri korekcii na medzimolekulové príťažlivé sily sa vyšlo z predstavy, že molekuly v povrchovej vrstve plynu (pri stene nádoby) sú vťahované do plynu určitou silou, tzv. **vnútorný tlak**, takže skutočne nameraný tlak je menší ako tlak ideálneho plynu, pričom vnútorný tlak je nepriamo úmerný druhej mocnine objemu ($P_{vnút.} = an^2/V^2$). Na základe tejto úvahy van der Waals predpokladal, že tlak vyvolaný ideálnym plynom P_{ideal} je daný súčtom skutočne pozorovaného tlaku P_{real} a vnútorného tlaku $P_{vnút.}$ ($P_{ideal} = P_{real} + an^2/V^2$). Dosadením korigovaného tlaku a korigovaného objemu do stavovej rovnice ideálneho plynu (2-12) dostaneme **van der Waalsovu rovnicu**:

$$\begin{pmatrix} P + \frac{an^2}{V^2} \end{pmatrix} (V - nb) = nRT$$
Korekcia
na tlak
Korekcia
na objem
(2-18)

kde *a* a *b* sú konštanty, ktoré závisia od vlastností plynu, pričom *a* má rozmer atm.dm⁶.mol⁻², resp. Pa.m⁶.mol⁻² a vyjadruje mieru priťahovania jednej molekuly k druhej. Konštanta *b* je vyjadrená v m³.mol⁻¹. Hodnoty konštánt *a* a *b* van der Waalsovej rovnice pre niektoré plyny a látky sú uvedené v tab. 2-2. Stavová rovnica ideálneho plynu (2-12) ukazuje, že pri teplote 0 K a akomkoľvek tlaku je objem plynu rovný 0. Korekcia na objem zamedzuje, aby bolo toto nelogické tvrdenie pravdivé.



Obr. 2-5. Závislosť kompresibiltného faktora Z (= PV_m/RT) od tlaku P pri teplote 400 °C pre O₂, CO₂ a H₂O. Prevzaté z Nordstrom & Munoz (1994).

Okrem Van der Waalsovej rovnice boli navrhnuté ďalšie stavové rovnice, ktoré v mnohých aspektoch lepšie vystihujú pozorované správanie reálnych plynov. Často používaná stavová rovnica pre reálne plyny v geologických disciplínach je **Redlich-Kwongova stavová rovnica**, ktorá má tvar:

$$P(V - nb) + \left[\frac{na(V - nb)}{T^{1/2}V(V + nb)}\right] = nRT$$
(2-19)

Ukázalo sa, že Redlich-Kwongova rovnica a jej rôzne modifikácie dokážu veľmi dobre popísať pozorované správanie vodnej pary a oxidu uhličitého pri zvýšených teplotách a tlakoch, ktoré sú bežné v zemskej kôre (Bottinga & Richet 1981; Bowers & Helgeson 1983; Halbach & Chatterjee 1982; Kerrick & Jacobs 1981). Rozdiel medzi pozorovaným a vypočítaným objemom plynu pomocou týchto rovníc pre tlaky menšie ako 1000 MPa (~ 10 kbar) môže byť veľmi malý, v rámci 1% z nameraných hodnôt.

2.5.1. P-V izotermy reálnych plynov a kritický jav

Jav, ktorý nemôže nastať pri ideálnom plyne, je jeho skvapaľňovanie. Pri danej teplote je možné nájsť určitý tlak, pri ktorom dochádza k skvapaľňovaniu plynu. Po zvýšení teploty nad určitú hodnotu bude dosiahnutý **kritický bod**, pri ktorom sa plyn už nedá skvapalniť ani za veľmi vysokých tlakov. Tento bod je charakterizovaný kritickými konštantami, ktoré definujú stav sústavy v kritickom bode a sú to tieto:

- □ Kritická teplota T_k je to najvyššia možná teplota, pri ktorej sa dá plyn skvapalniť pomocou tlaku
- **\Box** Kritický tlak P_k je to tlak, ktorý vyvolá skvapalnenie plynu pri kritickej teplote
- **\Box** Kritický objem V_k je to objem daného množstva plynu v kritickom bode
- □ **Kritická hustota** ρ_k je to hustota plynu v jeho kritickom bode; hustota plynu a jeho kvapalnej fázy je rovnaká v kritickom bode.

Oblasť nad kritickým bodom sa nazýva **superkritická oblasť**. V superkritickej oblasti sú plynné a kvapalné fázy danej zložky homogénne a označujú sa pojmom **superkritické fluidum**. Tento jav je experimentálne pozorovaný, termodynamika ho nepredpovedá. Uvedený jav je znázornený na obr. 2-6 v diagrame závislosti objemu od tlaku.

Tabuľka 2-2. Konštanty van der Waalsovej rovnice pre niektoré látky. Upravené podľa Brdička & Dvořák (1977) a Moore (1979).

	a		b
Plyn	$(atm.dm^6.mol^{-2})$	$(Pa.m^6.mol^{-2})$	$(dm^3.mol^{-1})$
Vodík, H ₂	0,245	0,0248	0,0266
Hélium, He	0,034	0,0034	0,0237
Dusík, N ₂	1,380	0,1400	0,0394
Kyslík, O ₂	1,320	0,1340	0,0318
CO	1,490	0,1510	0,0400
CO_2	3,592	0,3650	0,0428
Amoniak, NH3	4,000	0,4100	0,0360
Etán, C ₂ H ₄	4,500	0,4600	0,0560
H_2O	5,464	0,5530	0,0305
SO_2	6,700	0,6800	0,0560
Benzén	18,000	-	0,1154

Na pochopenie procesov, ktoré prebiehajú nad kritickým bodom uvažujme s kompresiou 1 mólu vodnej pary nad a pod kritickým bodom. Predstavme si, že voda sa nachádza v bode x pri tlaku 10 MPa a teplote 340 °C (obr. 2-6). Za týchto podmienok je voda prítomná vo forme plynu, vodnej pary. Ak zvýšime tlak z 10 MPa na 14,5 MPa pri zachovaní konštantnej teploty, objem klesne popri izoterme 340 °C z 320 cm³ na 190 cm³, až kým nedosiahne bod, kedy začína vodná para kondenzovať na kvapalnú vodu (tento bod je daný priesečníkom izotermy s krivkou varu). V tomto bode dochádza k abnormálnemu zmenšeniu molárneho objemu na $\sim 25 \text{ cm}^3$ bezo zmeny tlaku; táto časť krivky zodpovedá premene plynu na kvapalinu. Akonáhle je tento dej ukončený a všetka prítomná para skondenzovala, dochádza na izoterme k ďalšiemu zlomu a jej prudký vzostup na krivke už vyjadruje kompresiu kvapalnej vody. Keďže kvapaliny sú takmer nestlačiteľné, výrazným zvýšením tlaku už prakticky nedochádza k ďalšiemu zmenšovaniu objemu. Ak uskutočníme kompresiu vodnej pary z bodu y (t = 400 °C a P = 15 MPa), výsledky budú značne odlišné (obr. 2-6). V tomto prípade sa objem vodnej pary zmenšuje popri izoterme pri 400 °C, ktorá sa však s krivkou varu nepretína v žiadnom bode a vodná para nepodlieha tak výraznému poklesu molárneho objemu ako v prípade skvapalnenia vodnej pary. Hoci objem vodnej pary sa spojite zmenšuje s rastúcim tlakom, v žiadnom prípade nemôže prebehnúť skvapalnenie vodnej parv, pretože táto izoterma leží v oblasti nad kritickým bodom a vodná para sa správa ako fluidum. Prechod z oblasti pod kritickým bodom do superkritickej oblasti sa dá vo vhodných podmienkach experimentálne pozorovať a zodpovedá vymiznutiu meniskusu, ktorý oddeľuje kvapalinu od pary. Kritické konštanty T_k , P_k , $(V_m)_k$ niektorých dôležitých plynov spolu s kritickým kompresibilitným faktorom Z_k sú uvedené v tab. 2-3.



Obr. 2-6. Vzťah medzi objemom a tlakom pre vodu s príslušnými izotermami. Kvapalná voda je v rovnováhe s vodnou parou v oblasti pod krivkou varu (bodkovaná krivka). Superkritické fluidum existuje v oblasti nad kritickým bodom Pk. Upravené podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Z matematického hľadiska je kritický bod charakteristický tým, že prvá a druhá derivácia tlaku podľa objemu sa rovná 0:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$$
(2-20)

Na popis vlastností fluida v jeho kritickom bode môžeme použiť napr. van der Waalsovu rovnicu. Vyjadrením tlaku z rovnice (2-18) pre 1 mól fluidnej fázy pomocou kritických konštánt dostaneme:

$$P_{k} = \frac{RT_{k}}{V_{k} - b} - \frac{a}{V_{k}^{2}}$$
(2-21)

(2-23)

Derivovaním tlaku, ktorý je vyjadrený rovnicou (2-21) podľa objemu získame:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T} = 0 = \frac{-RT_{k}}{\left(V_{k} - b\right)^{2}} + \frac{2a}{V_{k}^{3}}$$

$$\left(\frac{\partial^{2}P}{\partial V^{2}}\right)_{T} = 0 = \frac{2RT_{k}}{\left(V_{k} - b\right)^{3}} - \frac{6a}{V_{k}^{4}}$$
(2-23)

Riešením sústavy týchto troch rovníc o troch neznámych môžeme vyjadriť kritické konštanty:

$$V_k = 3b$$
 $P_k = \frac{a}{27b^2}$ $T_k = \frac{8a}{27bR}$ (2-24)

alebo naopak:

$$a = 3P_k V_k^2$$
 $b = \frac{V_k}{3}$ $R = \frac{8P_k V_k}{3T_k}$ (2-25)

Týmto spôsobom je možné zistiť konštanty a a b z nameraných kritických veličín. Spojením vzťahov (2-24) sa konštanty *a* a *b* eliminujú a získame:

$$\frac{P_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375 = Z_k \tag{2-26}$$

Z tejto rovnice vyplýva, že kompresibilitný faktor pre všetky fluidá nachádzajúce sa v ich zodpovedajúcich kritických bodoch je rovnaký. Experimentálne stanovené hodnoty Z_k pre väčšinu plynov potvrdzujú tento výsledok (tab. 2-3), hoci tieto namerané hodnoty sú zvyčajne nižšie ako 3/8, avšak relatívne rovnaké. Na druhej strane, existuje niekoľko výnimiek z tohto pravidla.

Látka	T_k	P_k	$(V_m)_k$	
	(K)	$(10^{5} Pa)$	$(10^{-6} \text{m}^3.\text{mol}^{-1})$	Z_k
H ₂ O	647,3	220,4	56,0	0,229
CO_2	304,2	73,7	94,2	0,274
CO	134,0	35,1	90,0	0,284
CH_4	190,6	46,0	99,0	0,288
H_2S	373,2	89,3	98,5	0,284
SO_2	430,8	78,8	122,0	0,268
HF	461,0	65,0	69,0	0,120
HCl	324,6	83,1	81,0	0,249
NH ₃	405,6	113,7	72,5	0,244
H_2	33,2	13,0	65,0	0,305
O_2	154,3	50,4	74,4	0,292
N_2	150,8	48,7	74,9	0,291

Tabuľka 2-3. Kritické konštanty a kritický kompresibilitný faktor pre vybrané plyny. Prevzaté z Brdička & Dvořák (1977), Moore (1979) a Reid et al. (1977).

2.5.2. Zákon korešpondujúcich stavov

Približne rovnaká hodnota kritického kompresibilitného faktora Z_k pre mnohé plyny naznačuje, že existuje určitá možnosť ako sa dajú predpovedať vlastnosti jednej reálnej sústavy zo známych vlastností druhej reálnej sústavy. Ak teraz dosadíme do van der Waalsovej rovnice (2-18) napísanej pre 1 mól reálneho plynu (n = 1) rovnice pre konštanty a, b a R (2-25) odvodené v predchádzajúcej časti, prevedieme ju na tvar:

$$\left(P + 3P_{k}\frac{V_{k}^{2}}{V^{2}}\right)\left(V - \frac{V_{k}}{3}\right) = \frac{8P_{k}V_{k}T}{3T_{k}}$$
(2-27)

a po úprave:

$$\left(\frac{P}{P_{k}} + 3\frac{V_{k}^{2}}{V^{2}}\right)\left(\frac{V}{V_{k}} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T}{3T_{k}}$$
(2-28)

V takto upravenej rovnici môžeme za premenné považovať pomery P/P_k , V/V_k a T/T_k , ktoré vyjadrujú tlak, objem a teplotu ako podiel z kritických konštánt a nazývajú sa **redukované premenné**: redukovaný tlak P_r , redukovaný objem V_r a redukovaná teplota T_r . Van der Waalsova stavová rovnica vyjadrená pomocou redukovaných premenných má tvar:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$
(2-29)

Týmto spôsobom sa nám podarilo odstrániť všetky konštanty, ktoré sa získavajú empiricky a dostali sme rovnicu so všeobecnou platnosťou pre všetky plyny a fluidné fázy. K tejto rovnici sa dopracoval už v r. 1881 van der Waals a ukázal, že ak sa vyjadruje stav plynu pomocou redukovaných premenných P_r , V_r a T_r , správanie všetkých plynov – najmä v oblasti nižších tlakov – môže veľmi dobre vyhovovať jednej stavovej rovnici, napr. rovnici (2-29). Toto je v princípe zákon korešpondujúcich stavov. Ak by tento zákon platil úplne presne, tak kritický kompresibilitný faktor Z_k by musel mať pre všetky plyny úplne rovnakú hodnotu. My však vieme, že v skutočnosti sú hodnoty Z_k mierne odlišné pre rozdielne plyny (tab. 2-3). K plynom, ktoré majú najväčšie odchýlky v Z_k patrí amoniak NH₃ (0,244), voda H₂O (0,229) a kyslé halogénové látky, napr. chlórovodík HCl (0,249) a fluórovodík HF (0,120). Napriek tomu, v určitom intervale tlakov má zákon korešpondujúcich stavov pre mnohé plyny veľmi presnú platnosť, ako si môžeme všimnúť z obr. 2-7, na ktorom je vynesená závislosť kompresibilitných faktorov pre 10 plynov od redukovaného tlaku P_r . Je vidieť, že kompresibilitné faktory rôznych plynov sú rovnaké pre daný redukovaný tlak P_r a teplotu T_r a ležia na jednej izoterme. Detailné štatistické teórie plynov ukázali, že zákon korešpondujúcich stavov najpresnejšie platí len pre plyny, ktorých molekuly majú tvar symetrických gúľ alebo sú bez prednostnej orientácie.



Obr. 2-7. Kompresibilitný faktor ako funkcia redukovaných stavových premenných. Prevzaté z Moore (1979).

Napriek viacerým problémom má zákon korešpondujúcich stavov významné postavenie pri odhade kompresibilitných faktorov plynov, najmä ak sa do úvahy vždy zoberú jeho obmedzenia. Zo zákona korešpondujúcich stavov priamo vyplýva, že ak je kompresibilitný faktor vynesený ako funkcia redukovaného tlaku a redukovanej teploty, vystihuje správanie všetkých reálnych plynov. Na obr. 2-8 je znázornený tzv. **generalizovaný kompresibilitný diagram**, na ktorom je graficky vynesená funkcia $Z = Z(P_r, T_r)$. Pre väčšinu nepolárnych molekúl je presnosť odčítanej hodnoty Z z tohto diagramu veľmi dobrá a leží v intervale ±5% z nameranej hodnoty Z. Treba však upozorniť, že tento diagram je absolútne nepoužiteľný pre najdôležitejší plyn v geochemických procesoch, pre H₂O. Obr. 2-9 znázorňuje závislosť kompresibilitného faktora Z od redukovaného tlaku a pre tri redukované teploty, avšak do oveľa širšieho intervalu redukovaných tlakov. Čierne krúžky predstavujú namerané hodnoty Z pre H₂O. Je vidieť, že zhoda medzi pozorovanými a odčítanými hodnotami Z podľa zákona




korešpondujúcich stavov je malá. Z toho vyplýva, že akákoľvek stavová rovnica pre H_2O založená na zákone korešpondujúcich stavov, ktorú by sme chceli použiť na výpočet konštánt, napr. *a* a *b* vo van der Waalsovej rovnici bude zdrojom veľkých chýb.



Obr. 2-9. Porovnanie experimentálne stanovených kompresibilitných faktorov pre H₂O pri redukovaných teplotách 1,00, 1,25 a 1,50 (čierne krúžky) a odhadnutých kompresibilitných faktorov na základe zákona korešpondujúcich stavov a obr. 2-8 (súvislé krivky). Prevzaté z Nordstrom & Munoz (1994).

PRÍKLAD 2-2. Výpočet objemu plynu za danej teploty a tlaku na základe zákona korešpondujúcich stavov.

Naším cieľom je vypočítať objem 1 mólu CO₂ pri tlaku 16,2 MPa a teplote 122,7 °C, pričom k dispozícii máme hodnoty kritických konštánt pre CO₂ $P_k = 7,37 \times 10^6$ Pa a $T_k = 304,2$ K (tab. 2-3).

Riešenie: Najprv upravíme jednotky tlaku – 16,2 MPa = $16,2 \times 10^6$ Pa a 122,7 °C = 395,85 K. Teraz vypočítame redukovaný tlak P_r a redukovanú teplotu T_r :

$$P_r = \frac{P}{P_k} = \frac{16,2 \times 10^6}{7,37 \times 10^6} = 2,20$$
$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{395,85}{304,2} = 1,30$$

Odčítaním z generalizovaného kompresibilitného diagramu (obr. 2-8) zistíme, že Z = 0,67. A objem CO₂ za daných podmienok vypočítame podľa rovnice (2-17):

$$PV = ZnRT \Rightarrow V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.67.1.8,314.395,85}{16,2 \times 106} = 1,36 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 136 \text{ cm}^3$$

2.6. Zmes ideálnych plynov – Daltonov zákon parciálnych tlakov

V reálnych prírodných sústavách je vždy prítomná zmes viacerých plynov. Z tohto dôvodu je potrebné zaujímať sa o to, ako súvisí tlak zmesi plynov s tlakmi jednotlivých zložiek prítomných v takejto zmesi.

Zmes môžeme jednoznačne charakterizovať tým, že udáme látkové množstvá jednotlivých zložiek prítomných v zmesi, teda $n_1, n_2, ..., n_i, ..., n_k$. Celkové látkové množstvo všetkých zložiek je dané vzťahom:

$$n = \sum_{i=1}^{i=k} n_i$$
 (2-30)

Zloženie zmesi možno najlepšie vyjadriť tak, že sa pre každú zložku vyjadrí jej **mólový** zlomok X_i , čo je veličina definovaná vzťahom:

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$
(2-31)

Iným spôsobom vyjadrenia zloženia zmesi, je zadanie **mólovej koncentrácie** zložiek C_i , čo je veličina definovaná výrazom:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \tag{2-32}$$

Najpoužívanejšou jednotkou mólovej koncentrácie v praxi je mol.dm⁻³.

Celkový tlak ideálnej plynnej zmesi je daný súčtom tzv. **parciálnych** (čiastkových) tlakov P_i jednotlivých plynných zložiek, teda:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_k = \sum P_i$$
(2-33)

Parciálny tlak P_i sa definuje ako tlak, ktorým by daná plynná látka pôsobila na steny sústavy, keby bola v celom objeme obsadeným zmesou plynov prítomná samostatne.

V prípade, že každá zložka plynnej zmesi sa sama o sebe správa ako ideálny plyn a zmes ako celok spĺňa podmienku (2-33), hovoríme o zmesi ideálnych plynov. Pre takú zmes platí:

$$P = RT(C_1 + C_2 + \dots + C_k) = RT\sum_{i} C_i = \frac{RT}{V}\sum_{i} n_i$$
(2-34)

a pretože súčasne platí:

$$P_i = \frac{RT}{V} n_i \tag{2-35}$$

dostaneme porovnaním obidvoch výrazov:

$$P_i = X_i P \tag{2-36}$$

Parciálny tlak každej zložky v zmesi ideálnych plynov je teda rovný mólovému zlomku tejto zložky násobený celkovým tlakom zmesi.

3. PRÁCA, TEPLO A PRVÁ VETA TERMODYNAMICKÁ

3.1. Teplo a tepelná kapacita, objemová práca

Keby sme vložili kus kovu o hmotnosti m_2 a teplote T_2 do izolovanej nádoby obsahujúcej vodu o hmotnosti m_1 a teplote T_1 , pričom by sme predpokladali, že sú splnené tieto podmienky: (1) sústava je dokonale izolovaná od okolia, (2) na nádobe sa neprejavia žiadne alebo len zanedbateľne malé zmeny, (3) v sústave nedochádza pri žiadnej látke ku zmenám, tak pri presnom dodržaní týchto podmienok sústava nakoniec nadobudne novú teplotu T, ktorá leží medzi hodnotami T_1 a T_2 a bude spĺňať rovnicu:

$$c_{s2}m_2(T_2 - T) = c_{s1}m_1(T - T_1)$$
(3-1)

kde c_{s2} je špecifická tepelná kapacita kovu a $c_{s2}m_2$ (= C_{Q2}) je tepelná kapacita celého použitého kovu. Symboly c_{s1} a $c_{s1}m_1$ (= C_{Q1}) označujú tie isté veličiny pre vodu. Špecifická tepelná kapacita c_s (J.K⁻¹.g⁻¹) udáva množstvo tepla, ktoré musí prijať jednogramové množstvo látky, aby sa jej teplota zvýšila o 1 °C. Tepelná kapacita C_Q (J.K⁻¹) je definovaná ako teplo, ktoré musí prijať dané množstvo látky, aby sa jej teplota zvýšila o jeden celziový stupeň.

Rovnica (3-1) vyjadruje vlastne určitý zákon zachovania energie. Za obmedzujúcich podmienok uvažovaného experimentu je totižto prípustné predpokladať, že teplo zostáva čo do množstva zachované, tzn. prechádza len z teplejšej látky do chladnejšej, až kým sa teploty obidvoch látok nevyrovnajú. Celkové prevedené teplo je pritom dané výrazom:

$$Q = C_{Q2}(T_2 - T) = C_{Q1}(T - T_1)$$
(3-2)

Skúsme si ešte pár slovami vyjadriť, čo sa skrýva za pojmom teplo z mikrofyzikálneho pohľadu. Ak by sme dali do kontaktu skúmanú sústavu (náš kus kovu), v ktorom sa atómy a molekuly pohybujú intenzívnejšie s druhou sústavou (izolovaná nádoba s vodou), pričom $T_2 > T_1$, následkom vzájomných zrážok týchto častíc sa prenesie časť energie zo skúmanej sústavy do sústavy pozostávajúcej z vody. V dôsledku takejto mikrofyzikálnej interakcie sa energia skúmanej sústavy zmenší a energia druhej sústavy sa zväčší a takáto energia sa nazýva teplo. Teplo ja teda určitá časť energie sústavy, ktorú si môže sústava vymieňať s okolím prostredníctvom mikrofyzikálnej interakcie.

Pri doterajších úvahách sme sa obmedzili na jednoduchý prípad, kedy je sústava izolovaná a okrem toho je zabránené, aby bola v akejkoľvek interakcii s okolím. Keby totiž toto posledné obmedzenie neplatilo, mohla by buď sústava konaním práce pôsobiť na okolie, alebo by okolie konaním práce mohlo pôsobiť na sústavu (inými slovami: buď by sústava odovzdávala prácu do okolia, alebo okolie by odovzdávalo prácu sústave). Takže v určitých prípadoch by sa mohlo stať, že len časť tepla dodaného látke by sa využilo k zvýšeniu jej teploty, pričom zvyšná časť by sa spotrebovala na prácu, ktorú látka koná v súvislosti so zväčšením svojho objemu. Z tohto je vidieť, že množstvo tepla, ktoré musí byť látke dodané na určité zvýšenie jej teploty, závisí na presných podmienkach deja, ktorým sa požadovaná zmena uskutoční.

V termodynamike sa budeme neustále stretávať s tzv. **objemovou prácou**. Predstavme si ideálny plyn vo valci s piestom (obr. 3-1). Z fyziky vieme, že práca je definovaná ako dráhový účinok sily *F*:

$$dW = Fdr \tag{3-3}$$

kde *dr* predstavuje vzdialenosť, o ktorú sa posunula sústava v smere pôsobenia sily *F*. Tlak *P* pôsobiaci na piest o ploche *A* je:

$$P = \frac{F}{A} \tag{3-4}$$

Ak sa piest účinkom vonkajšej sily *F* posunie v smere jej pôsobenia o vzdialenosť *dr*, je práca vykonaná touto silou daná výrazom:

$$dW = PAdr = PdV \tag{3-5}$$

V termodynamických úvahách sústreďujeme našu pozornosť na sústavu a na jej okolie. Hovoríme preto o práci **dodanej sústave** a o práci **odovzdanej sústavou** do okolia. Podľa medzinárodnej konvencie potom označujeme prácu dodanú sústave ako **kladnú** a prácu odovzdanú sústavou do okolia (t.j. vykonanú prácu sústavou) ako **zápornú**. Preto pre objemovú prácu píšeme:

$$dW = -PdV \tag{3-6}$$

Pri stlačení sústavy má zmena objemu dV zápornú hodnotu (tlak P je pochopiteľne kladný), takže práca, ktorú sústava pri svojom stlačení pôsobením vonkajšieho tlaku od okolia prijme, bude v súlade s konvenciou kladná.

Ak je tlak v priebehu celej konečne veľkej expanzii z objemu V_1 na objem V_2 (obr. 3-1) udržovaný na konštantnej hodnote, môžeme prácu, ktorú sústava pri tejto expanzii vykonala, vypočítať integrovaním rovnice (3-6):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$
(3-7)

Ak sa pri zmene objemu mení zároveň aj tlak, potom tlak nie je možné vyňať pred integrál ako v prípade zmeny objemu za konštantného tlaku (3-7), ale je potrebné poznať ako závisí tlak plynu od objemu. Tvar tejto závislosti závisí od povahy procesu.



Obr. 3-1. Valec s piestom, ktorý je vyplnený ideálnym plynom ako pomôcka na definíciu objemovej práce.

Ak sa konečne veľká zmena objemu sústavy uskutočňuje takým spôsobom, že poznáme hodnotu tlaku pre každý jednotlivý stav, ktorým sústava v priebehu expanzie alebo kompresie prechádza, môžeme priebeh celého deja vyniesť do grafu so súradnicami *P-V*. Získame tzv. **indikátorový diagram** (obr. 3-2a). Práca, ktorú sústava vykonala pri uvažovanom deji sa rovná ploche pod krivkou. Zároveň si môžeme všimnúť, že práca, ktorú sústava vykoná pri svojom prechode zo stavu A do stavu B, závisí od toho, po akej ceste sa prechod uskutoční. Porovnajme napríklad dve alternatívne cesty z bodu A do bodu B, ktoré sú vyznačené na obr. 3-2b. Pri prechode po ceste ACB vykoná sústava väčšiu prácu ako pri prechode po ceste ADB, pretože plocha pod krivkou ACB je zreteľne väčšia. Ak budeme zo stavu A do stavu B postupovať po ceste ACB a potom sa vrátime späť do stavu A po ceste BDA, zrealizujeme **cyklický dej**. Pretože pri kompresii po ceste BDA sústava nekoná, ale naopak prijíma prácu,

ktorej hodnota je rovná ploche pod krivkou BDA, je výsledná práca, ktorú sústava vykoná počas cyklického deja, rovná ploche ohraničenej obidvoma krivkami, ACB a BDA.



Obr. 3-2. Indikátorové diagramy pre prácu *PV*. a) Všeobecný dej, pri ktorom sústava prechádza zo stavu A do stavu B. b) Cyklický dej, pri ktorom sa sústava z počiatočného stavu A cez stavy C, B a D vracia späť do pôvodného stavu A. Prevzaté z Moore (1979).

3.2. Vratné (reverzibilné) a nevratné (ireverzibilné) procesy

Práca vykonaná sústavou, resp. prijatá sústavou od okolia pri izotermickej expanzii, resp. kompresii (teplota sa v celom priebehu procesu udržuje konštantná) závisí od spôsobu, ktorým tieto procesy boli uskutočnené. V skutočnom svete tieto procesy prebiehajú len určitým smerom s konečnou rýchlosťou. Vtedy hovoríme, že sú to **nevratné procesy**, ktoré sú charakteristické tým, že prebiehajú nerovnovážne. Na druhej strane v termodynamike pracujeme s predstavou tzv. **rovnovážnych procesov**, ktoré prebiehajú nekonečne pomaly a teda aj keď sa reálne nedajú uskutočniť, vieme mnohé geologické a ďalšie procesy prinajmenšom čo najlepšie priblížiť predstave rovnovážnych procesov. Pri rovnovážnych procesoch sa predpokladá, že hnacie sily sa rovnajú silám odporu. Napr. pri rovnovážnej expanzii ideálneho plynu tlak, ktorým ideálny plyn pôsobí na piest, sa rovná tlaku (odporu), ktorým okolie bráni v pohybe piestu. Keď v akomkoľvek okamihu obrátime proces rovnovážnej expanzie (kompresia), tak rovnovážna kompresia vráti sústavu aj okolie po tej istej ceste do pôvodného stavu a teda tieto procesy sú nielen rovnovážne, ale aj **vratné**.

Majme sústavu, ktorá sa skladá z 1 mólu ideálneho plynu s objemom V vo valci s pohyblivým piestom pod tlakom P. Valec je umiestnený v termostate s teplotou T (obr. 3-3). Vonkajší tlak teraz zmenšíme na polovicu, takže objem plynu sa zväčší dvojnásobne a prebehne izotermicko-izobarická expanzia, pričom:

$$P,V,T \rightarrow \frac{1}{2}P,2V,T$$

Vykonaná práca pri tomto procese bude daná:

$$-W = \frac{1}{2}P\Delta V = \frac{1}{2}P(2V - V) \Longrightarrow \frac{1}{2}PV = \frac{1}{2}RT$$
(3-8)

Keby sme chceli izobaricky komprimovať plyn na pôvodný objem *V*, museli by sme použiť tlak *P* a vynaložená práca by bola:

$$W = P\Delta V = PV = RT \tag{3-9}$$



Obr. 3-3. lzotermicko-izobarická expanzia ideálneho plynu. Upravené podľa Brdička & Dvořák (1977).

Vidíme, že práca vynaložená pri kompresii je dvakrát väčšia ako práca získaná expanziou. Izotermickú expanziu a kompresiu však môžeme uskutočniť aj takým spôsobom, že práca získaná pri expanzii sa rovná presne práci vynaloženej pri kompresii. Je to práve spomenutý vratný (reverzibilný) proces, ktorého podmienkou je, aby v každom jeho štádiu bol vonkajší tlak presne rovný vnútornému tlaku plynu vo valci. Toto je možné dosiahnuť len veľmi pomalým zmenšovaním tlaku pri expanzii a zväčšovaním tlaku pri kompresii (v limitnom prípade nekonečne pomaly). Vonkajší tlak počas vratného procesu sa môže líšiť od tlaku plynu vo valci len o nekonečne malú hodnotu, pričom pri expanzii sa vonkajší tlak udržuje na hodnote P - dP a pri kompresii na hodnote P + dP. Výsledná práca sa rovná súčtu všetkých elementárnych prác -dW = PdV pri postupných malých zmenách objemu o dV. Graficky je táto vratná izotermická expanzia, resp. kompresia znázornená na obr. 3-4. Element práce -dW je zobrazený malou plochou, ktorej šírka je dV a výška P. Celková práca pri zmene objemu z V_1 na V_2 a zmene tlaku z P_1 na P_2 je daná súčtom všetkých elementov práce od V_1 do V_2 . Táto celková práca zodpovedá ploche na diagrame P-V ohraničenej izotermou v intervale od V_1 do V_2 .

Pretože podľa stavovej rovnice ideálneho plynu (2-12) počas celého deja platí P = nRT/V, môžeme písať:

$$-W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$
(3-10)

Práca vykonaná pri takto uskutočnenej vratnej izotermickej expanzii je maximálna a je aj rovnako veľká ako práca potrebná pre vratnú izotermickú kompresiu medzi týmito objemami. Maximálna práca, ktorú je možné získať pri vratnom uskutočnení izotermickej expanzie je dôsledkom skutočnosti, že pri vratnom uskutočnení expanduje sústava v každom štádiu oproti najväčšiemu možnému vonkajšiemu tlaku, keďže vonkajší tlak musí byť stále v rovnováhe s tlakom plynu vo vnútri valca a nemôže v žiadnom štádiu procesu poklesnúť pod okamžitú hodnotu tlaku plynu vo valci.

V prípade reverzibilnej izotermickej expanzie 1 mólu ideálneho plynu bude množstvo vykonanej práce podľa vzťahu (3-10) (ak uvažujeme, že konečný tlak P_2 je polovičný vzhľadom k počiatočnému tlaku P_1):

$$-W = RT \ln \frac{P}{\frac{1}{2}P} = RT \ln 2 = 0,693RT$$
(3-11)

a množstvo práce dodané sústave od okolia na kompresiu bude rovnaké, avšak s opačným znamienkom:



Obr. 3-4. Grafické znázornenie priebehu izotermickej vratnej expanzie a kompresie ideálneho plynu a zodpovedajúcej objemovej práce. Prevzaté z Brdička & Dvořák (1977).

3.3. Vnútorná energia a formulácia prvej vety termodynamickej

Hermann von Helmholtz vo svojej práci "O zachovaní sily" (1847) zovšeobecnil zákon zachovania energie na všetky druhy energie, ktorý je možné aplikovať na všetky prírodné javy. Každej sústave pripísal určitý obsah energie U. Energia U môže mať rôzny charakter (napr. charakter kinetickej energie pohybujúcich sa molekúl plynu), avšak nikdy sa do nej nepočíta potenciálna a kinetická energia, ktorá súvisí s polohou a pohybom sústavy ako celku v priestore. Takto vymedzená energia U sa nazýva **vnútorná energia**. Predstavme si ľubovoľnú uzavretú sústavu, t.j. sústavu, ktorej steny sú takého charakteru, že zabraňujú prenikaniu látok z okolia do vnútra sústavy a zo sústavy do okolia. Predpokladajme, že v takejto sústave prebieha dej, ktorého výsledkom je prechod sústavy z počiatočného stavu A do nového stavu B. Ak jedinou formou interakcie sústavy s okolím je to, že sústava prijíma z okolia teplo Q a prácu W, zmení sa vnútorná energia U pri uvedenom deji, pre ktorú platí:

$$\Delta U = U_{\rm B} - U_{\rm A} = Q + W \tag{3-13}$$

Teraz si predstavme, že uzavretej sústave dodávame určité množstvo tepla Q, pričom budeme predpokladať, že časť tohto tepla sa spotrebuje na zvýšenie teploty sústavy (t.j. na zvýšenie vnútornej energie sústavy o ΔU) a časť na vykonanie práce sústavou -W, ktorá súvisí so zväčšovaním objemu sústavy s rastúcou teplotou. To znamená, že množstvo dodaného tepla Q sústave bude dané súčtom energie, o ktorú sa zvýšila vnútorná energia sústavy a práce odovzdanou sústavou do okolia -W:

$$Q = \Delta U + (-W) \Leftrightarrow \Delta U = Q + W \tag{3-14}$$

Vidíme, že sme sa dopracovali k rovnakému výsledku, aký uvádza rovnica (3-13). Pre diferenciálnu zmenu prechádza rovnica (3-14) na tvar:

$$dU = dQ + dW \tag{3-15}$$

Vnútorná energia je len funkciou stavu a je určená stavovými premennými, napr. *P*, *V* a *T*. Veličiny, ktoré podobne ako vnútorná energia závisia len od stavu sústavy, sa nazývajú

stavové funkcie alebo termodynamické potenciály. Patria k nim aj nám už dobre známe veličiny ako objem V, tlak P a teplota T. Ak sa zmení stav sústavy, zmenia sa aj číselné hodnoty stavových veličín, a to nezávisle od toho, akým spôsobom sa sústava dostala z počiatočného do konečného stavu. Napr. 1 mól čistej vody bude mať pri teplote 4 °C a tlaku 101325 Pa objem 18 cm³ bez ohľadu na to, či sme vodu pri tomto tlaku na uvedenú teplotu zohriali z 0 °C alebo ochladili z 90 °C. Zmeny stavových veličín dokážeme merať, avšak nevieme určiť žiadnym spôsobom absolútne hodnoty stavových funkcií, teda ani hodnotu vnútornej energie.

Merajú sa hodnoty tepla Q a práce W, teda **procesových veličín**, ktorých hodnoty závisia nielen od stavu sústavy, ale aj od spôsobu, akým sústava svoj stav mení. Teplo a práca môžu nadobúdať rôzne hodnoty podľa toho, akým spôsobom sa sústava dostane zo stavu A do stavu B, avšak súčet obidvoch hodnôt ($Q + W = \Delta U$) je vždy rovnaký a na spôsobe prechodu nezávislý. Napr. pri procese 1 (obr. 3-5) sústava prechádza z počiatočného stavu A do konečného stavu B tak, že energia vymenená vo forme tepla Q_1 sa rovná energii, ktorú sústava vymení s okolím vykonaním práce W_1 ($Q_1 = W_1$). Podľa prvej vety termodynamiky (3-14) platí $\Delta U_1 = Q_1 + W_1$. Pri procese 2 sústava prechádza zo stavu A do konečného stavu B tak, že $Q_2 > W_2$, avšak zmena vnútornej energie $\Delta U_2 = Q_2 + W_2$ je rovnaká ako pri procese 1, pretože pri obidvoch procesoch sú počiatočné a konečné stavy rovnaké, teda $\Delta U_1 = \Delta U_2$. Keby tomu tak nebolo, bolo by možné prevedením uzavretej sústavy zo stavu A do stavu B po jednej ceste a jej navrátením zo stavu B do stavu A po inej ceste dosiahnuť čistý prírastok jej energie, čo by bolo v rozpore s princípom zachovania energie.



Obr. 3-5. Grafické znázornenie stavovej veličiny – vnútornej energie U a jej vzťah k procesovým veličinám – k teplu Q a objemovej práci W.

Z prvej vety termodynamickej vyplýva ešte jedna dôležitá skutočnosť. Ak sa má energia sústavy zmeniť, potom podľa zákona zachovania energie k tomu môže prísť jedine tak, že sústava prijme kladné množstvo energie od svojho okolia (potom $\Delta U_{\text{súst}} > 0$) alebo sústava kladné množstvo energie počas deja stratí a odovzdá svojmu okoliu ($\Delta U_{\text{súst}} < 0$), takže platí:

$$\Delta U_{\rm súst} = -\Delta U_{\rm okolie} \tag{3-16}$$

Rovnosť (3-15) hovorí, že ak v sústave dochádza k energetickej zmene $\Delta U_{súst}$, potom aj v okolí sa musí prejaviť čo do veľkosti rovnaká energetická zmena, ale s opačným

znamienkom - ΔU_{okolie} . Prírastok energie na jednom mieste sa zákonite musí prejaviť úbytkom energie na inom mieste.

Alternatívnou formou matematického zápisu prvej vety termodynamiky pre uzavretú sústavu je:

$$\oint dU = 0 \tag{3-17}$$

Tento integrál vyjadruje skutočnosť, že v akomkoľvek cyklickom deji, ktorým uzavretá sústava prechádza, sa neprejaví žiadna zmena vnútornej energie. Dá sa aj povedať, že ak sústava prechádza zo stavu A do stavu B a potom späť zo stavu B do pôvodného stavu A, nedochádza k zmene vnútornej energie, čo je dôsledok zákona zachovania energie.

PRÍKLAD 3-1. STAVOVÉ A PROCESOVÉ VELIČINY

Máme dokázať na základe podmienky rovnosti druhých zmiešaných derivácií, či je objem *V* 1 mólu ideálneho plynu a objemová práca *W* stavová alebo procesová veličina.

Riešenie: začneme s objemom V, ktorý je závislý na teplote T a tlaku P, takže pre zmenu v objeme môžeme písať:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

Ak má byť celkový diferenciál dV exaktný a teda objem stavová veličina musí platiť podmienka rovnosti (1-50):

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T$$

Zo stavovej rovnice (2-12) pre objem 1 mólu ideálneho plynu vyplýva:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Deriváciou objemu V, ktorý je vyjadrený zo stavovej rovnice ideálneho plynu (2-12), podľa P a T dostaneme:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$
 a $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$

Teraz, keď zderivujeme uvedené vzťahy získané predchádzajúcou deriváciou podľa *T* a *P*, tak zistíme, že:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{P^2}\right)\right]_P = -\frac{R}{P^2} \quad \text{a} \quad \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{R}{P}\right)\right]_T = -\frac{R}{P^2}$$

obidve druhé derivácie sú rovnaké, teda platí podmienka rovnosti (1-50) a diferenciál dV je exaktný. Z existencie exaktného diferenciálu vyplýva, že objem V je stavová veličina.

Objemová práca je daná rovnicou (3-6):

$$dW = -PdV$$

Najprv za dV dosadíme exaktný diferenciál, pričom dostaneme:

$$dW = -P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right]$$

Za diferenciálne kvocienty $(\partial V/\partial P)_T$ a $(\partial V/\partial T)_P$ môžeme dosadiť $-RT/P^2$ a R/P, takže:

$$dW = -P\left[\left(-\frac{RT}{P^2}\right)dP + \left(\frac{R}{P}\right)dT\right]$$

Po úprave uvedeného výrazu získame:

$$dW = \left(\frac{RT}{P}\right)dP - RdT$$

Pre druhé derivácie dostávame:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_{P} = \frac{R}{P} \quad \text{a} \quad \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(-R\right)\right]_{T} = 0$$

Je zrejmé, že druhé zmiešané derivácie sa nerovnajú, takže podmienka rovnosti (1-50) neplatí a dW nie je exaktný diferenciál. Z neexistencie exaktného diferenciálu vyplýva, že objemová práca nie je stavová veličina.

3.4. Zmeny vnútornej energie s teplotou

Keďže vnútorná energia sústavy sa nedá priamo merať, je vhodné nájsť takú rovnicu pre túto stavovú veličinu, v ktorej budú prítomné určité priamo merateľné vlastnosti, napr. P, V a T. Pre jednoduchú stlačiteľnú sústavu je vnútorná energia závislá od dvoch ďalších stavových intenzívnych premenných. Uvažujme, že vnútorná energia U je funkciou teploty a objemu U = U(T, V). Keďže vnútorná energia je stavová veličina, môžeme napísať totálny diferenciál dU:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$$
(3-18)

Druhý člen diferenciálu dU (3-18), $(\partial U/\partial V)_T$ predstavuje tzv. vnútorný tlak. Vyplýva to z toho, že $\partial U/\partial r$ – čo je derivácia energie podľa vzdialenosti – vyjadruje silu, takže derivácia energie podľa objemu $\partial U/\partial V$ predstavuje silu na jednotku plochy a teda tlak. Ukázalo sa, že $(\partial U/\partial V)_T$ je približne rovný 0 pri nízkych tlakoch, takže druhý člen diferenciálu (3-18) je pre zložky s približne ideálnym správaním rovný 0. Porovnaním vzťahu (3-18) s prvou vetou termodynamiky (3-15) dostaneme:

$$dU = dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT$$
(3-19)

Z rovnice (3-19) vyplýva veľmi dôležitý záver, že zmena vnútornej energie plynu pri konštantnom objeme je určená len množstvom prijatého tepla od okolia alebo množstvom tepla odovzdaného do okolia. Parciálnej derivácii $(\partial U/\partial T)_V$ je potom možné pripísať fyzikálny význam – je to množstvo tepla, ktoré je potrebné dodať na to, aby sa dané množstvo plynu zahrialo o jeden stupeň pri konštantnom objeme a nazýva sa tepelná kapacita pri konštantnom objeme C_V (t.j. izochorická tepelná kapacita):

$$C_{V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V}$$
(3-20)

Dosadením (3-20) do vzťahu (3-19) pre zmenu vnútornej energie so zmenou teploty pri V = konšt. platí:

$$dU = C_V dT \tag{3-21}$$

Keďže vnútorná energia U zložky sa vzťahuje k jej množstvu, ktoré sa udáva v jednotkách kg alebo mol, hodnoty C_v tabelované v literatúre majú jednotky J.K⁻¹.kg⁻¹ alebo J.K⁻¹.mol⁻¹.

Pri izotermickej expanzii stráca sústava časť svojej vnútornej energie tým, že odovzdáva objemovú prácu do okolia, takže súčasne musí od okolia získať ekvivalentné množstvo tepla, aby sa jej teplota udržovala na konštantnej teplote. Potom $\Delta U = W + Q = 0$ a: -W = Q (izoterma) (3-22) Ak sa zabráni výmene tepla s okolím (Q = 0), nazývajú sa zmeny stavu sústavy **adiabatické**. Napr. pri adiabatickej expanzii sa plyn ochladí a jeho vnútorná energia podľa (3-14) klesne o hodnotu ekvivalentnú práci, ktorú vykonal:

$$-W = -\Delta U \quad \text{(adiabata)} \tag{3-23}$$

Pri adiabatickej kompresii sa plyn ohreje a jeho vnútorná energia sa zvýši o množstvo práce potrebnej na kompresiu plynu, $W = \Delta U$.

3.5. Entalpia a jej význam v chemických reakciách

Teraz si zavedieme novú stavovú funkciu, ktorá ako uvidíme neskôr má veľký význam pri výpočtoch energetických zmien rozličných chemických reakcií prebiehajúcich v prírode. Ak je v priebehu procesu udržovaný konštantný tlak (prírodné procesy, ktoré prebiehajú na zemskom povrchu) a ak sa nekoná iná ako objemová práca $P\Delta V$, potom platí:

 $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = Q - P(V_2 - V_1)$ (3-24)

resp. po úprave:

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_P$$
(3-25)

kde teplo Q_P je teplo prijaté sústavou za konštantného tlaku. Ak teraz zavedieme novú funkciu, zvanú **entalpia** *H*, definičnou rovnicou v tvare:

$$H = U + PV \tag{3-26}$$

môžeme rovnicu (3-25) prepísať takto:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_P \tag{3-27}$$

Prírastok entalpie je tak rovný teplu, ktoré sústava prijala za konštantného tlaku, pokiaľ sa pritom nekonala iná práca len objemová $P\Delta V$. Podobne ako vnútorná energia U aj entalpia H je stavová veličina a závisí od P, T a V. S definíciou entalpie úzko súvisí izobarická tepelná kapacita C_P , ktorá udáva nárast entalpie pri izobarickom zvýšení teploty o 1 kelvin alebo 1 °C a je definovaná nasledovne:

$$C_{P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P} = \left(\frac{\partial Q_{P}}{\partial T}\right)_{P}$$
(3-28)

Hodnoty C_P rôznych zložiek pri danej teplote sú tabelované a udávajú sa v rovnakých jednotkách ako C_V . Vo výskume prírodných procesov má najväčší význam práve izobarická tepelná kapacita, pretože v prírodných sústavách veľmi často dochádza k objemovým zmenám, takže objem nie je konštantný.

Izobarická a izochorická tepelná kapacita majú odlišné hodnoty pre tú istú zložku a izobarická tepelná kapacita C_P je obyčajne väčšia ako izochorická tepelná kapacita C_V . Súvisí to s tým, že za konštantného tlaku sa časť sústavou prijatého tepla môže spotrebovať na objemovú prácu, ktorú sústava koná v súvislosti so zväčšovaním objemu, pričom za konštantného objemu sa všetko prijaté teplo využije k zvýšeniu teploty sústavy. Dá sa ľahko ukázať, že rozdiel medzi C_P a C_V pre ideálne sústavy sa rovná plynovej konštante R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹, teda platí:

$$C_P - C_V = nR \tag{3-29}$$

Pre reálne sústavy je tento rozdiel vyjadrený vzťahom:

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\beta} \tag{3-30}$$

Keďže veličiny vystupujúce na pravej strane vzťahov (3-29) a (3-30) sú vždy kladné, tak C_P je vždy väčšia ako C_V pre danú zložku. Zo vzťahu (3-30) tiež vyplýva, že rozdiel medzi C_P a C_V pre reálne sústavy závisí od teploty a tlaku. Rovnica (3-30) poskytuje jednoduchú metódu pre výpočet C_V z C_P , pretože koeficient objemovej rozťažnosti α , izotermickej stlačiteľnosti β a objem sú oveľa ľahšie merateľné veličiny ako izochorická tepelná kapacita C_V .

Význam rovnice (3-25) pre prax spočíva v meraní reakčných tepiel, ktoré sprevádzajú chemické reakcie prebiehajúce za konštantného tlaku. Meranie reakčných tepiel za konštantného tlaku sa realizuje v zariadení, ktoré sa volá kalorimeter. Štúdium tepelných javov, ktoré sa uplatňujú v chemických reakciách a rôznych procesoch (rozpúšťanie a zrážanie minerálov, skupenské premeny – kryštalizácia, tavenie a vyparovanie, atď.) je samostatný obor, ktorý sa nazýva **termochémia**.

Reakčná nádoba má charakter termodynamickej sústavy. Pokiaľ dochádza k prenosu tepla pri reakcii, ktorá prebieha za konštantného objemu, sústava neprijíma a ani nekoná prácu, potom prenesené teplo Q_V je rovné zmene vnútornej energie, ako to vyplýva z rovnice (3-14):

 $\Delta U = Q_V$

Táto podmienka je výborne splnená pri uskutočnení reakcie v kalorimetrickej bombe.

Druhou z významných podmienok je konštantnosť tlaku. Táto podmienka je splnená pri každej reakcii alebo procese, ktorý prebieha v bežnom laboratórnom usporiadaní alebo na zemskom povrchu, keď na sústavu pôsobí prakticky konštantný atmosférický tlak. Ako sme ukázali, v takom prípade platí, že:

$$\Delta H = Q_P$$

Ak všetky východzie látky (reaktanty) i produkty danej reakcie sú kvapaliny alebo tuhé látky, zmení sa hodnota súčinu $P\Delta V$ v priebehu reakcie len nepatrne – aspoň vtedy, keď je tlak dostatočne nízky (okolo 0,1 MPa). V takých prípadoch je hodnota $P\Delta V$ v porovnaní s hodnotami ΔU alebo ΔH tak malá, že ju možno väčšinou zanedbať a potom môžeme písať $Q_V = Q_P$.

Príklad 3-2. Výpočet zlučovacieho tepla za konštantného tlaku (entalpie) z kalorimetrických meraní

V kalorimetri zreaguje 23 g sodíka (Na) s kyslíkom podľa reakcie:

$$4Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(s)$$

Akú hodnotu má zlučovacie teplo ΔH_f° (Na₂O), keď teplota kalorimetra pred reakciou bola 20 °C a po reakcii 29,9 °C? Tepelná kapacita kalorimetra $C_{\text{kalor.}}$ zodpovedá tepelnej kapacite 5-tich kg vody, pričom $C_{\text{H}_2\text{O}} = 75,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Riešenie: najprv potrebujeme poznať počet mólov vody:

$$n_{\rm H_2O} = \frac{m_{\rm H_2O}}{M_{\rm H_2O}} = \frac{5000 \text{g}}{18 \text{g.mol}^{-1}} = 277,77 \text{ mol}$$

Tepelná kapacita kalorimetra je potom daná:

$$C_{\text{kalor.}} = C_{\text{H,O}} \times n_{\text{H,O}} = 75,3 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 277,77 \text{mol} = 20917 \text{ J.K}^{-1}$$

Zlučovacie teplo ΔH_f° (Na₂O) je dané:

$$dH_{f}^{\circ} = C_{\text{kalor.}} dT \Longrightarrow \Delta H_{f}^{\circ} (\text{Na}_{2}\text{O}) = C_{\text{kalor.}} (T_{2} - T_{1}) = 20917(9,9) = 207,8 \text{ kJ}$$

Táto zmena entalpie zodpovedá 0,5 mol Na₂O. Takže zlučovacie teplo 1 mólu Na₂O má potom hodnotu $414,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Reakcie sprevádzané spotrebou tepla Q_P (pre ktoré platí $\Delta H > 0$) nazývame **endotermické**; ak platí, že $\Delta H < 0$, hovoríme o **exotermickej** reakcii, t.j. reakcii, pri ktorej sa teplo uvoľňuje.

Reakčné entalpie sú v literatúre tabelované pre veľké množstvo reakcií. To má často významné praktické dôsledky. Samozrejme hodnota reakčnej entalpie závisí na podmienkach, pri ktorých bola zmeraná. Prenos informácií sa uľahčí, ak používame štandardné zmeny entalpie, ktoré zodpovedajú procesom (reakciám), pri ktorých reaktanty a produkty sú v

štandardných stavoch. Štandardný stav látky je taký jej stav, v ktorom je najstabilnejšou formou za presne určeného tlaku a teploty. Za štandardný tlak sa zvyčajne berie tlak 101325 Pa (= 1 atm \approx 1 bar) a referenčná teplota 298,15 K sa najčastejšie chápe ako štandardná teplota. Chemickým prvkom, ktoré sú práve v týchto štandardných stavoch, sa podľa konvencie pripisuje nulová hodnota entalpie. Ďalej sa definuje štandardné zlučovacie teplo ΔH_f° . Štandardné zlučovacie teplo ktorejkoľvek zlúčeniny ΔH_f° je veličina definovaná ako ΔH takej reakcie, pri ktorej by 1 mol tejto zlúčeniny vznikol priamym zlúčením z prvkov v štandardných stavoch. Pre ilustráciu sa zaoberajme tvorbou kvapalnej vody z prvkov, t.j. reakciou vodíka s kyslíkom:

 $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_f^\circ = -285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (3-31) Teplo sa uvoľňuje pri tejto reakcii do okolia a preto dochádza k poklesu v entalpii (vyjadrené záporným znamienkom). Reakcia, ktorá súvisí s tvorbou kvapalnej vody, je vznik vodnej pary z prvkov:

 $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H_r^{\circ} = -241,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (3-32)

Tu sme prednostne použili index r, ktorý označuje reakciu, namiesto f, pretože vodná para nie je najstabilnejšou formou H₂O pri 25 °C. Keď zoberieme do úvahy, že entalpia je stavová veličina, môžeme vypočítať z týchto dvoch reakcií (3-31) a (3-32) aj neznámu hodnotu zmeny v entalpii pre kondenzáciu 1 mólu H₂O, teda pre reakciu:

 $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta H^{\circ}_{r,kond} = ? kJ.mol^{-1}$ (3-33) Reakciu (3-33) získame veľmi ľahko z reakcií (3-31) a (3-32). Stačí, keď od reakcie (3-31) odčítame reakciu (3-32), pretože týmto spôsobom získame želanú reakciu kondenzácie vodnej pary na kvapalnú vodu (3-33). Pre príslušné entalpie musí platiť rovnaký postup:

$$\Delta H_{r,kond}^{o} = \Delta H_{f}^{o} - \Delta H_{r}^{o} = -285,83 - (-241,81) = -44,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tento postup sa veľmi často používa a predstavuje aplikáciu tzv. **Hessovho zákona**, ktorý sa dá formulovať nasledovne: entalpická zmena danej chemickej reakcie je nezávislá od toho, či daná chemická reakcia prebieha v jednom alebo vo viacerých krokoch; vždy je rovnaká.

Štandardné zlučovacie teplá poskytujú veľmi cenné informácie. Ak nájdeme pre reaktanty a produkty študovanej reakcie hodnoty ΔH_f° v literatúre, potom zmena entalpie študovanej reakcie ΔH_r° sa získa jednoduchou aritmetikou z rovnice:

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_P v_P \Delta H_{f,P}^{\circ} - \sum_R v_R \Delta H_{f,R}^{\circ}$$
(3-34)

kde v_P a v_R sú stechiometrické koeficienty príslušných produktov a reaktantov. Tento postup výpočtu sa rovnako uplatňuje aj pre všetky ďalšie stavové veličiny.

PRÍKLAD 3-3. Výpočet reakčnej entalpie v štandardných podmienkach z tabelovaných hodnôt štandardných zlučovacích tepiel

Máme za úlohu vypočítať izobarické teplo ΔH_r° , ktoré sa uvoľní alebo spotrebuje v priebehu oxidácie Fe-olivínu (fayalit) na zemskom povrchu v štandardných podmienkach. Oxidácia fayalitu sa riadi podľa reakcie:

 $3Fe_2SiO_4(fayalit) + O_2(g) = 2Fe_3O_4(magnetit) + 3SiO_2(kremeň)$

a štandardné zlučovacie teplá zodpovedajúcich minerálnych fáz sú: ΔH_f° (fayalit) = -1479,46 kJ.mol⁻¹, ΔH_f° (magnetit) = -1118,17 kJ.mol⁻¹ a ΔH_f° (kremeň) = -910,65 kJ.mol⁻¹.

Riešenie: zodpovedajúce hodnoty štandardných zlučovacích tepiel môžeme dosadiť priamo do vzťahu (3-34):

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_P v_P \Delta H_{f,P}^{\circ} - \sum_R v_R \Delta H_{f,R}^{\circ}$$

Pre študovanú reakciu dostaneme:

 $\Delta H_r^{\circ} = (2 \times \Delta H_f^{\circ} (\text{magnetit}) + 3 \times \Delta H_f^{\circ} (\text{kreme}\check{n})) - 3 \times \Delta H_f^{\circ} (\text{fayalit})$

$$\Delta H_r^{\circ} = (2 \times (-1118, 17) + 3 \times (-910, 65)) - 3 \times (-1479, 46) = -529,9 \text{ kJ}$$

S kyslíkom vo výpočte nemusíme uvažovať, pretože štandardné zlučovacie teplo prvkov v štandardnom stave sa rovná 0. Pre túto reakciu platí, že $\Delta H_r^{\circ} < 0$, t.j. ide o exotermickú reakciu, pri ktorej sa teplo uvoľňuje do okolia (ako teplo pri konštantnom tlaku). Môžeme tiež povedať, že produkty (magnetit + kremeň) majú nižší obsah energie ako reaktanty (fayalit) v daných podmienkach.

3.5.1. Vplyv teploty na entalpiu

Tabelované hodnoty termodynamických stavových veličín pre jednotlivé minerály a iónové formy prvkov sú najčastejšie uvádzané pri štandardnej teplote a štandardnom tlaku. Keďže mnohé dôležité geologické procesy prebiehajú v iných teplotno-tlakových podmienkach a entalpia, ako aj ďalšie dôležité stavové veličiny (entropia, Gibbsova voľná energia) závisia od vonkajších podmienok, t.j. od teploty a tlaku, je potrebné poznať spôsob výpočtu vplyvu teploty a tlaku na uvedené stavové veličiny. Najprv sa budeme venovať vplyvu teploty na entalpiu. Z definície izobarickej tepelnej kapacity (3-28) vyplýva:

$$dH = C_P dT \tag{3-35}$$

Pre celkovú zmenu reakčnej entalpie môžeme túto rovnicu prepísať na tvar:

$$d\Delta H_r = \Delta C_P dT \tag{3-36}$$

Ak sa dá predpokladať, že izobarická tepelná kapacita C_P je konštantná v určitom intervale teplôt, potom výpočet reakčnej entalpie pri inej teplote je jednoduchý:

$$\Delta H_{r(T)} - \Delta H_r^{\circ} = \Delta C_P \int_{T_{ref}}^{T} dT = \Delta C_P (T - T_{ref})$$
(3-37)

kde $\Delta H_{r(T)}$ je zmena reakčnej entalpie pri sledovanej teplote T a ΔH_r° je zmena reakčnej entalpie pri štandardnej teplote T_{ref} , najčastejšie 298,15 K. Treba však povedať, že tepelné kapacity látok C_P sú závislé od teploty (obr. 3-6) a preto táto závislosť $C_P = f(T)$ sa pri výpočte reakčného tepla musí vziať do úvahy. Táto závislosť sa získa detailným premeraním hodnôt C_P pri rôznych teplotách a získané hodnoty sa spracujú vhodnou štatistickou metódou, ktorej výsledkom sú potom koeficienty mocninového rozvoja funkcie, napr. v tvare:

$$C_{P} = a + bT + cT^{2} + dT^{3} \dots$$
 (3-38)



Obr. 3-6. Izobarická tepelná kapacita grosuláru. Experimentálne výsledky sú vyznačené čiernym krúžkom a súvislá krivka predstavuje vypočítané tepelné kapacity podľa rovnice (3-40). Prevzaté a upravené podľa Thiéblot et al. (1999).

Záleží od tvaru študovanej závislosti $C_P(T)$ a na presnosti merania, koľko členov tohto rozvoja sa použije. Veľmi často sa použijú len koeficienty *a*, *b*, *c*, ktoré poskytujú v teplotnom rozpätí od 273 do 1500 K vypočítané hodnoty C_P nelíšiace sa od experimentálne nameraných hodnôt o viac ako 0,5%. V širšom teplotnom intervale však mnohokrát vyhovujú experimentálnym meraniam iné typy rovníc. Pri termodynamických výpočtoch minerálnych reakcií sa veľmi často používa Maier-Kelleyho rovnica (1932):

$$C_P = a + bT - \frac{c}{T^2} \tag{3-39}$$

alebo Haas-Fisherov vzťah (1976):

$$C_{P} = a + 2bT + \frac{c}{T^{2}} + fT^{2} + \frac{g}{\sqrt{T}}$$
(3-40)

Z obr. 3-6, ktorý znázorňuje závislosť izobarickej tepelnej kapacity grosuláru od teploty, je vidieť, že Haas-Fisherov vzťah (súvislá krivka) veľmi dobre vyhovuje nameranej závislosti. Z rovnice (3-35) môžeme potom jednoduchým spôsobom vypočítať vplyv teploty na entalpiu pri konštantnom tlaku. Ak teplotná závislosť C_P vyhovuje Maier-Kelleyho rovnici (3-39), integráciou (3-35) dostaneme:

$$H_{(T)} - H^{\circ} = \int_{T_{ref}}^{T} C_{P} dT = \int_{T_{ref}}^{T} (a + bT - \frac{c}{T^{2}}) dT$$
(3-41)

$$H_{(T)} - H^{\circ} = a(T - T_{ref}) + \frac{b}{2}(T^{2} - T_{ref}^{2}) + c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$$
(3-42)

Pre zmenu reakčnej entalpie je možné napísať obdobné vzťahy:

$$\Delta H_{r(T)} - \Delta H_r^{\circ} = \int_{T_{ref}}^{T} \Delta C_P dT = \int_{T_{ref}}^{T} (\Delta a + \Delta bT - \frac{\Delta c}{T^2}) dT$$
(3-43)

$$\Delta H_{r(T)} - \Delta H_r^{o} = \Delta a (T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - T_{ref}^2) + \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$$
(3-44)

pričom zmena izobarickej tepelnej kapacity je daná rovnicou (3-34) prepísanou pre C_P :

$$\Delta C_{P} = \sum_{P} v_{P} C_{P(P)} - \sum_{R} v_{R} C_{P(R)}$$
(3-45)

Rovnako sa počítajú aj koeficienty a, b, c, atď.

PRÍKLAD 3-4. ZHODNOTENIE VPLYVU TEPLOTY NA ZMENU ENTALPIE PO ZAHRIATÍ MINERÁLU

Máme vypočítať:

a) zmenu entalpie 1 mólu kryštálu α -kremeňa, ktorého teplota sa izobaricky zvýši z 25 na 300 °C, ak teplotná závislosť tepelnej kapacity α -kremeňa sa dá vyjadriť pomocou vzťahu (3-39), pričom a = 44,603; b = 0,037754 a c = 1001800

b) zmenu entalpie pre reakciu vzniku α -kremeňa z prvkov pri teplote 571 °C (= 844 K):

$$Si(s) + O_2(g) \rightarrow \alpha - SiO_2(s)$$
 $\Delta H_f^\circ = -910,65 \text{ kJ.mol}^\circ$

kde zmena izobarickej tepelnej kapacity pre reakciu vzniku α-kremeňa je vyjadrená rovnicou:

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT - \frac{\Delta c}{T^2} + \frac{\Delta d}{\sqrt{T}}$$
(3-46)

a $\Delta a = -35,493$; $\Delta b = 0,037907$; $\Delta c = 1354500$ a $\Delta d = 599,3$.

Riešenie:

a) najprv premeníme teplotu na kelviny, takže $T_{ref} = 298,15$ K a T = 573,15 K. Na riešenie tohto problému musíme použiť rovnicu (3-35), do ktorej dosadíme výraz pre teplotnú závislosť tepelnej kapacity:

$$dH = C_P dT \Longrightarrow dH = (a + bT - cT^{-2})dT$$

Aby sme dostali konečne veľkú zmenu entalpie musíme danú rovnicu integrovať v intervale teplôt T_{ref} a *T*:

$$H_{T} - H^{\circ} = \int_{T_{ref}}^{T} \left(a + bT - cT^{-2} \right) dT = a \int_{298}^{573} dT + b \int_{298}^{573} T dT - c \int_{298}^{573} T^{-2} dT$$

Po integrácii a dosadení príslušných hodnôt *a*, *b* a *c* dostávame:

$$H_T - H^\circ = \left[aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{T}\right]_{298}^{5/3} = a(573 - 298) + \frac{b}{2}(573^2 - 298^2) + c\left(\frac{1}{573} - \frac{1}{298}\right) = 15,20 \,\text{kJ}$$

b) na výpočet reakčnej entalpie vzniku α -kremeňa z prvkov využijeme rovnicu (3-43), avšak za ΔC_P dosadíme vzťah (3-46):

$$\Delta H_{r(T)} - \Delta H_r^{\circ} = \int_{T_{ref}}^T \Delta C_P dT = \int_{T_{ref}}^T (\Delta a + \Delta bT - \frac{\Delta c}{T^2} + \frac{\Delta d}{\sqrt{T}}) dT$$

Integrovaním tejto rovnice získame:

$$\Delta H_{r(T)} - \Delta H_r^{\circ} = \Delta a(T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + 2\Delta d \left(\sqrt{T} - \sqrt{T_{ref}}\right)$$

Za ΔH_r° dosadíme štandardné zlučovacie teplo ΔH_f° vzniku α -kremeňa. Po dosadení príslušných hodnôt jednotlivých koeficientov a teplôt zistíme, že:

$$\Delta H_{r(T)} = -910,65 + 3,629 = -907,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

zmena reakčnej entalpie pri teplote 571 °C (= 844 K) je $-907,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Je to súčasne aj zlučovacie teplo, pretože sledovaná reakcia predstavuje vznik minerálu priamo zlúčením čistých prvkov.

3.5.2. Vplyv tlaku na entalpiu

Nebudeme sa venovať odvodeniu vzťahu pre izotermickú zmenu entalpie s tlakom. Pre naše účely postačuje vedieť, že uvedená zmena sa dá vypočítať z nasledovnej rovnice:

$$H_{(P)} - H^{\circ} = \Delta H = \int_{P_{ref}}^{P} V(1 - \alpha T) dP$$
 (3-47)

kde P_{ref} predstavuje štandardný tlak P = 101325 Pa (≈ 1 bar).

3.6. Expanzia a kompresia v špecifických podmienkach: aplikácia prvej vety termodynamickej na ideálne plyny

Izotermická vratná zmena objemu alebo tlaku. Pri akejkoľvek izotermickej stavovej zmene ideálneho plynu zostáva jeho vnútorná energia konštantná. Už vieme, že vnútorná energia je funkciou *T*, *V* alebo *T*, *P*. Ak *U* je funkciou *T* a *V*, celkovú diferenciálnu zmenu vnútornej energie môžeme vyjadriť totálnym diferenciálom:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$$
(3-18)

A tiež už vieme, že pri izotermickom deji je T = konšt., t.j. dT = 0 a ako ukázali Jouleove pokusy aj $(\partial U/\partial V)_T = 0$, takže z diferenciálu (3-18) vyplýva, že:

$$dU = 0 = dQ + dW \Longrightarrow dQ = -dW = PdV$$
(3-48)

Za tlak P môžeme dosadiť zo stavovej rovnice ideálneho plynu:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Pre vratný prechod zo stavu 1 do stavu 2 možno napísať:

$$\int_{1}^{2} dQ = -\int_{1}^{2} dW = \int_{1}^{2} nRT \frac{dV}{V}$$

Po integrácii dostávame vzťah:

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$
(3-10)

Keďže objemová zmena je uskutočňovaná vratne, má tlak plynu v každom okamihu svoju rovnovážnu hodnotu nRT/V a vykonaná práca -W daná rovnicou (3-10), je maximálnou prácou, ktorú môže plyn pri expanzii z objemu V_1 na objem V_2 vôbec vykonať. Ak ide o kompresiu, dodaná práca W vyjadrená z tej istej rovnice predstavuje minimálnu prácu, ktorá je potrebná k danej kompresii. Naviac táto rovnica ukazuje, že na kompresiu ideálneho plynu z tlaku 1 MPa na tlak 10 MPa je treba vynaložiť rovnakú prácu ako na jeho kompresiu z 0,1 MPa na tlak 1 MPa.

Adiabatická vratná zmena objemu alebo tlaku. Pri adiabatickom procese je zabránené výmene energie vo forme tepla Q medzi sústavou a okolím. V takomto prípade je dQ = 0, takže dU = dW = -PdV. Pre ideálny plyn platí, že $dU = C_V dT$, takže je možné písať:

$$dW = C_V dT \tag{3-49}$$

Pre konečne veľkú zmenu je potom:

$$W = \int_{1}^{2} C_{\nu} dT \tag{3-50}$$

Rovnicu (3-49) môžeme písať aj v takomto tvare:

$$-PdV = C_V dT \tag{3-51}$$

z ktorej po dosadení zo stavovej rovnice ideálneho plynu a po úprave dostaneme:

$$C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \tag{3-52}$$

Integráciou v intervale od T_1 do T_2 a od V_1 do V_2 , t.j. v medziach daných počiatočným stavom (T_1, V_1) a konečným stavom (T_2, V_2) , dostávame:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$
(3-53)

Pri tejto integrácii sme predpokladali, že C_{ν} je nezávislá od teploty. Za *nR* môžeme dosadiť $C_{P} - C_{\nu}$ (3-29), pričom podiel tepelných kapacít C_{P}/C_{ν} vyjadríme tzv. Poissonovým koeficientom γ a potom malou úpravou dostávame:

$$(\gamma - 1)\ln\frac{V_2}{V_1} + \ln\frac{T_2}{T_1} = 0$$
 (3-54)

alebo po odlogaritmovaní:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1}$$
(3-55)

Zo stavovej rovnice ideálneho plynu vyplýva, že:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$$

 $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$

Dosadením posledného vzťahu do rovnice (3-55) získame:

alebo:

(3-56)

 $PV^{\gamma} = kon \check{s}t.$ (3-57)Vzťah (3-57) sa nazýva Poissonova rovnica. Spomínate si ešte na Boyleov zákon? Pre izotermický proces, na ktorom sa zúčastňuje ideálny plyn platí rovnica PV = konšt. Závislosti P-V vvjadrené rovnicou izotermy (2-3) a adiabaty (3-57) sú vvnesené do grafu na obr. 3-7. Je vidieť, že danému tlaku zodpovedá v adiabatickom prípade menší prírastok objemu ako v prípade izotermickom, pretože pri adiabatickej expanzii súčasne klesá teplota. Keďže adiabata je strmšia ako izoterma, tak objemová práca vykonaná pri adiabatickej vratnej expanzii je menšia ako pri izotermickej vratnej expanzii pri rovnakej zmene objemu. Ľahko sa dá o tom presvedčiť na jednoduchom príklade. Uvažujme expanziu 1 mólu ideálneho plynu, pričom dochádza k desaťnásobnému zväčšeniu objemu, t.j. $V_2/V_1 = 10$. Počiatočná teplota plynu je $T_1 = 300$ K a koeficient $\gamma = 5/3$. Objemová práca získaná izotermickou vratnou expanziou bude podľa (3-10) $-W_{iz} = RT_1 \ln(V_2/V_1) = 5740$ J. Pri adiabatickej vratnej expanzii sa plyn ochladí na teplotu $T_2 = T_1 (V_2/V_1)^{\gamma-1} = 64,6$ K. Objemová práca, ktorú koná ideálny plyn pri adiabatickej vratnej expanzii je daná vzťahom (3-50), teda - $W_{ad} = C_V(T_1 - T_2) = 2955$ J. Pri izotermickej vratnej expanzii konal prácu plyn na úkor tepla, ktoré získal z okolia a pri adiabatickej vratnej expanzii na úkor svojej vnútornej energie a vďaka strate časti energie sa ochladil o 235,4 °C.



Obr. 3-7. Izotermická a adiabatická vratná expanzia ideálneho plynu vychádzajúca z rovnakého počiatočného stavu. Pre danú hodnotu tlaku sa objem plynu pri izotermickej expanzii zväčší viac ako pri adiabatickej expanzii.

Izoentalpická zmena teploty pri expanzii plynu (Joule-Thomsonov efekt). V pôvodnom experimente, ktorý nebol uskutočnený v laboratóriu, ale v pivovare, Joule a Thomson (Lord Kelvin) merali zmenu teploty, ktorá sprevádza expanziu plynu voči konštantnému tlaku a v adiabatických podmienkach (Q = 0). Z prvej vety termodynamiky (3-13) v takom prípade nevyhnutne vyplýva:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$
(3-58)

Vzťah (3-58) môžeme napísať aj týmto spôsobom:

$$U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = 0 (3-59)$$

Táto rovnica jednoznačne ukazuje, že sa jedná o proces prebiehajúci za konštantnej entalpie $\Delta H = 0$. Hovoríme, že expanzia je **izoentalpická**. Zmenu teploty plynu so zmenou tlaku pri izoentalpickej expanzii, Joule a Thomson vyjadrili v súčasnosti nazvaným Joule-Thomsonovým koeficientom:

$$\mu_{\rm JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H} \tag{3-60}$$

Kladné hodnoty μ_{JT} vyjadrujú skutočnosť, že pri expanzii sa plyny ochladzujú. Pri bežných teplotách a tlakoch sa všetky plyny ochladzujú ($\mu_{\text{JT}} > 0$) počas expanzie. Na obr. 3-8 sú znázornené hodnoty Joule-Thomsonovho koeficientu pre oxid uhličitý pre jednotlivé tlaky a teploty. Výnimku tvorí vodík a hélium. Pre väčšinu plynov existuje oblasť *P* a *T*, v ktorej sa plyny expanziou neochladzujú a ani neohrievajú. V izobarickom reze sa táto oblasť nazýva **inverzná teplota** a $\mu_{\text{JT}} = 0$. Nad touto teplotou sa plyny počas expanzie zohrievajú ($\mu_{\text{JT}} < 0$). Inverzná teplota je pre vodík veľmi nízka (193 K), čo vysvetľuje jeho zahrievanie pri expanzii v bežných teplotných podmienkach.



Obr. 3-8. Joule-Thomsonov koeficient μ_{JT} pre oxid uhličitý ako funkcia tlaku a teploty.

4. DRUHÁ VETA TERMODYNAMICKÁ, ENTROPIA, GIBBSOVA VOĽNÁ ENERGIA A PODMIENKA ROVNOVÁHY

4.1. Entropia – Úvod a definícia

Druhá veta termodynamická je jedným z najfantastickejších empirických zákonov všetkých vedných odborov. Dá sa priamo použiť na väčšinu fyzikálno-chemických procesov, ba dokonca niektorí autori sa snažili tento zákon použiť na vysvetlenie biologickej evolúcie a ekonomických teórií. Druhá veta vychádza z nájdenia stavovej funkcie, ktorá popisuje tendenciu všetkých procesov prebiehať určitým smerom. Napr. voda vždy prúdi z oblasti s vyšším tlakom do oblasti s nižším tlakom, horniny sa vždy posúvajú z oblasti s vyšším gravitačným potenciálom do oblasti s nižším gravitačným potenciálom, difúzia rozpustených látok v roztoku vždy prebieha z oblasti s vyššou koncentráciou rozpustených látok do oblasti s nižším telesa teplejšieho na chladnejšie. V prírode sú všetky procesy jednosmerné a druhá veta termodynamická vyjadruje túto tendenciu.

Základom druhej vety termodynamickej je nová stavová funkcia, ktorú Clausius nazval **entropia** a pochádza z gréckeho slova s významom premena alebo smer premeny. Entropia je vlastne mierou tendencie pre samovoľné prúdenie tepla a v kombinácii s prvou vetou termodynamickou tvorí mnohotvárny svet rovníc, ktoré vedia popísať samovoľný smer chemických reakcií.

Dozvedeli sme sa, že prvá veta termodynamická sa zaoberá ekvivalenciou rôznych foriem energie. Veta druhá sa týka špeciálneho postavenia tepla medzi rôznymi formami energie. Zatiaľ, čo mechanickú energiu je možné premeniť na teplo bez akéhokoľvek obmedzenia, opačne tomu tak nie je. Z tohoto hľadiska sa teplo pokladá za menej hodnotnú formu energie.

4.1.1. Termodynamický výklad entropie

Prvá veta termodynamická nevie vysvetliť prečo prírodné deje prebiehajú samovoľne len jedným smerom. Napr. prečo teplo samovoľne prechádza z teplejšieho telesa na chladnejšie a prečo nikdy nepozorujeme opačný proces, t.j. prechod tepla z chladnejšieho telesa na teplejšie?

Jedna z prvých formulácií druhej vety termodynamickej, ktorú vyslovil Rudolph Clausius hovorí, že neexistuje žiadny dej, ktorým by sa dalo prevádzať teplo z chladnejšieho telesa na teplejšie. Uvedená formulácia zdôrazňuje samozrejmú skutočnosť, že teplo vždy prúdi z teplejšieho telesa k chladnejšiemu, aj keď podľa prvej vety termodynamickej existuje i opačná možnosť. Všetka vedecká práca na druhej vete termodynamickej v 19. storočí súvisela predovšetkým s vysvetlením fungovania motorov, buď hypotetických alebo skutočných. Veľký záujem okolo zvyšovania účinnosti motorov viedol k ďalšej už historickej formulácii druhej vety termodynamickej vyslovenej Thomsonom, ktorá hovorí, že neexistuje taký proces, ktorým by sa dalo ekvivalentne premieňať teplo na prácu. Clausiusova formulácia zdôrazňuje jednosmerný charakter samovoľných dejov, zatiaľ čo Thomsonova formulácia zvýrazňuje predstavu degradácie energie, keď je prevedená vo forme tepla, t.j. nie všetko absorbované teplo sústavou sa premení na prácu. Vzájomná zameniteľnosť tepla a práce je teda nesúmerná. Každé zariadenie stráca energiu počas premeny tepla na prácu a tieto nevyhnutné straty zabraňujú, aby sa dal skonštruovať motor so 100% účinnosťou. Časť energie sa vždy "stratí" a preto sa nemôže zúžitkovať na prácu. Tento záver samozrejme nie je vôbec želateľný, ak je naším cieľom zostrojiť čo najlepšie motory a práve druhá veta termodynamická nevyvrátiteľne ukazuje, že ide o základný zákon prírody, napriek pokračujúcemu úsiliu dokázať opak.

Predstavme si teraz izolovanú sústavu uzavretú pevnými, nepohyblivými stenami. Energia bude prechádzať zo sústavy do okolia vtedy, keď sústava expanduje voči nižšiemu tlaku okolia (obr. 4-1). Množstvo odovzdanej práce sústavou okoliu je priamo úmerné objemovej zmene sústavy, $W \propto -\Delta V$. Tlak udáva veľkosť úmernosti, čím dostávame náš známy výraz pre objemovú prácu $W = -P\Delta V$.



Obr. 4-1. Ak $P_1 > P_2$, sústava expanduje, koná objemovú prácu $W = -P_2 \Delta V$ a odovzdá ju okoliu.

Expanzia sa dá uskutočniť vratne alebo nevratne (obr. 4-2). Nevratná (ireverzibilná) expanzia môže prebiehať, povedzme ako kombinácia izotermických a izobarických krokov. Počas kroku, v ktorom prebieha izotermická expanzia musí sústava prijať teplo od okolia $(Q^{\text{súst}} > 0)$ a v priebehu izobarického ochladenia, sústava musí odovzdať teplo do okolia $(Q^{\text{súst}} < 0)$. Celkovú prácu vykonanú sústavou pri tomto nevratnom deji vieme vypočítať ako súčet prác v jednotlivých krokoch *j*:

$$W_{\rm ir,total} = -\sum P_j \Delta V_j \tag{4-1}$$



teplota T

Obr. 4-2. Množstvo vykonanej objemovej práce sústavou pri nevratnej expanzii $W_{ir,total}$ a pri vratnej expanzii W_{rev} .

Ak by sme teraz jednotlivé kroky robili tak, že by boli nekonečne malé, potom je zrejmé, že od rozdielov ΔT a ΔP musíme prejsť k diferenciálom dT a dP a dej bude prebiehať reverzibilne. A keďže jednotlivé kroky sú nekonečne malé, tak aj vymenené teplo medzi sústavou a okolím je nekonečne malé a blíži sa k 0, $Q \rightarrow 0$. Z prvej vety termodynamickej potom vyplýva, že $\Delta U = W_{rev}$, pretože Q = 0. No ale ešte vidíme jednu zaujímavú vec. Takáto

práca už prestáva závisieť od spôsobu prechodu sústavy, pretože sme zvolili jediný spôsob prechodu sústavy. A keďže jednotlivé kroky sa stali nekonečne malými, celkovú reverzibilnú prácu pri prechode sústavy z počiatočného stavu 1 do konečného stavu 2 počítame pomocou integrálu, takže:

$$W_{\rm rev} = -\int_{1}^{2} P dV \tag{4-2}$$

Pretože v prípade reverzibilného procesu sa nevymenilo žiadne teplo, všetka energia sústavy je použiteľná na konanie práce.

Teraz majme sústavu, ktorá je od svojho okolia oddelená nepohyblivou diatermickou stenou (teplo sa vymieňa, ale práca nie; obr. 4-3).



Obr. 4-3. Ak $T^{sust} > T^{okolie}$, sústava časť svojej energie stráca a odovzdá ju okoliu vo forme tepla Q.

Ak teplo prechádza zo sústavy do okolia v nekonečne malých množstvách (dQ), berúc do úvahy, že teplota sústavy a jej okolia sa líši len o malú hodnotu, tak prevod tepla je možné uskutočniť vratne. Tento prevod energie je úplne analogický k predchádzajúcemu prípadu tlakového rozdielu, akurát namiesto práce sa vymieňa teplo a zmena entropie je analogická objemovej zmene, takže namiesto $W \propto -\Delta V$ máme $Q_{rev}^{súst} \propto \Delta S^{súst}$. Keďže vyššie teploty spôsobujú väčší prevod tepla, tak teplota *T* určuje veľkosť úmernosti medzi výmenou tepla a zmenou entropie, t.j. $dQ_{rev}^{súst} = TdS^{súst}$. Všeobecne pre zmenu entropie sústavy alebo jej okolia v prípade reverzibilnej výmeny tepla platí rovnica:

$$dS = \frac{dQ_{\rm rev}}{T} \tag{4-3}$$

Vidíme, že stavovú veličinu sme dostali vydelením procesovej veličiny teplotou. V tomto prípade je teplota integračným faktorom (pozri podkap. 1.4). Obdobne objem je tiež stavová funkcia, ktorej diferenciál je daný podielom procesovej veličiny - práce *W* a tlaku *P*:

$$dV = -\frac{dW_{\rm rev}}{P} \tag{4-4}$$

Obidve rovnice zvýrazňujú vzťah medzi energetickými zmenami vo forme práce alebo tepla a príslušnými zmenami v objeme (energia/tlak) alebo v entropii (energia/teplota). Dodané množstvo práce, resp. tepla sústave s nižším tlakom, resp. s nižšou teplotou vyvolá väčšiu zmenu v objeme, resp. v entropii.

4.1.2. Clausiusova nerovnosť

Vratnosť zabezpečuje to, že výmena energie medzi sústavou a jej okolím sa dá obrátiť bez toho, aby sa zmenil stav okolia. V každom štádiu procesu je sústava so svojím okolím v rovnováhe. Vratnosť je teoretická konštrukcia, avšak v mnohých sústavách sa k nej dá priblížiť, takže je to veľmi účelná predstava. Podľa zákona o zachovaní energie musí v

prípade vratnej (reverzibilnej) výmeny tepla medzi sústavou a okolím platiť, že úbytok energie v sústave sa musí prejaviť prírastkom energie v okolí, teda:

$$dQ_{\rm rev}^{\rm súst} = -dQ_{\rm rev}^{\rm okolie} \tag{4-6}$$

alebo:

$$dQ_{\rm rev}^{\rm súst} / T = -dQ_{\rm rev}^{\rm okolie} / T$$
(4-7)

Porovnaním s rovnicou (4-3) dostaneme:

$$dS^{\text{súst}} = -dS^{\text{okolie}} \tag{4-8}$$

Z definície sústavy a okolia vyplýva, že spolu tvoria jedinú izolovanú sústavu – vesmír, takže pre akýkoľvek vratný dej platí:

$$dS^{\text{vesmir}} = dS^{\text{súst}} + dS^{\text{okolie}} = 0$$
(4-9)

A čo, ak sa výmena tepla uskutoční nevratne? V tomto prípade by sa proces nedal obrátiť bez zmeny v stave okolia. Pretože v prípade vratného procesu nedochádza k žiadnej zmene stavu okolia, tak zákonite zmena v stave okolia počas nevratného deja musí byť väčšia ako v priebehu vratného deja. Z pohľadu sústavy je preto $dQ_{\text{rev}}^{\text{súst}} < dQ_{\text{rev}}^{\text{súst}}$ (všeobecne, pre akýkoľvek proces, vratný alebo nevratný $dQ^{\text{súst}} \leq dQ_{\text{rev}}^{\text{súst}}$; pozn. k obdobnému vzťahu sme dospeli aj v prípade práce $dW \leq dW_{\text{rev}}$). Z toho vyplýva, že:

$$dQ_{\rm irev}^{\rm súst} / T < dQ_{\rm rev}^{\rm súst} / T$$
(4-10)

$$dQ_{\rm irev}^{\rm súst} / T < dS^{\rm súst}$$
(4-11)

Všeobecne pre akýkoľvek proces bude platiť:

$$\frac{dQ^{\text{súst}}}{T} \le dS^{\text{súst}} \tag{4-12}$$

kde symbol "<" sa týka nevratného procesu a symbol "=" platí pre vratné procesy. Pretože *S* je stavová funkcia, musí pre vratný cyklický dej, keď sústava prechádza z počiatočného stavu A do konečného stavu B a potom späť zo stavu B do stavu A platiť podmienka:

$$\oint dS^{\text{súst}} = 0 = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}^{\text{súst}}}{T}$$
(4-13)

S prihliadnutím k výrazu (4-12) musí všeobecne platiť:

$$\oint \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} \le 0 \tag{4-14}$$

Ak cyklický dej uskutočníme takým spôsobom, že sústava prejde z počiatočného stavu A do konečného stavu B ľubovolným dejom, ktorý môže byť vratný alebo aj nevratný a potom sa vrátime do počiatočného stavu A vratným procesom, môžeme napísať:

$$\oint \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} = \int_{A}^{B} \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} + \int_{B}^{A} \frac{dQ^{\text{súst}}_{\text{rev}}}{T}$$
(4-15)

Druhý člen na pravej strane rovnice sa dá napísať takto:

$$\int_{B}^{A} \frac{dQ_{rev}^{súst}}{T} = -\int_{A}^{B} dS^{súst} = -\Delta S^{súst}$$
(4-16)

čím dostaneme:

$$\oint \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} = \int_{A}^{B} \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} - \Delta S^{\text{súst}}$$
(4-17)

Spojením rovnice (4-14) so vzťahom (4-17) získame:

$$\int_{A}^{B} \frac{dQ^{\text{súst}}}{T} - \Delta S^{\text{súst}} \le 0$$
(4-18)

alebo:

$$\Delta S^{\text{súst}} \ge \int_{A}^{B} \frac{dQ^{\text{súst}}}{T}$$
(4-19)

Táto nerovnica sa nazýva **Clausiusova nerovnosť**. Pre izolovanú sústavu platí, že $dQ^{súst} = 0$, a pretože celý vesmír je možné považovať za izolovaný systém, tak Clausiusova nerovnosť vedie k dôležitému poznatku:

$$\Delta S^{\text{vesmir}} \ge 0 \tag{4-20}$$

Takto sme dokázali, že pokiaľ sa prechod v izolovanej sústave uskutočnil nevratne, je entropia konečného stavu vyššia ako entropia počiatočného stavu, t.j. $\Delta S^{\text{súst}} = S_{\text{B}} - S_{\text{A}} > 0$.

Pretože všetky deje, ktoré prebiehajú v prírode sú nevratné, je možné povedať, že akákoľvek premena, ktorá v prírode nastáva samovoľne je sprevádzaná nárastom entropie. Týmto spôsobom sa nám podarilo nájsť určitý vzťah medzi entropiou a samovoľnosťou dejov a preto druhú vetu termodynamickú je možné formulovať nasledovne: Entropia vesmíru neustále narastá pri samovoľných dejoch a zostáva nezmenená v rovnovážnych procesoch:

Samovoľný dej:
$$\Delta S^{\text{vesmír}} = \Delta S^{\text{súst}} + \Delta S^{\text{okolie}} > 0$$
 (4-21)

Rovnovážny dej:
$$\Delta S^{\text{vesmír}} = \Delta S^{\text{súst}} + \Delta S^{\text{okolie}} = 0$$
 (4-22)

Podľa druhej vety termodynamickej pre samovoľný dej musí byť $\Delta S^{\text{vesmír}}$ väčšia ako nula, ale takéto obmedzenie neplatí pre $\Delta S^{\text{súst}}$ alebo ΔS^{okolie} . Buď $\Delta S^{\text{súst}}$ alebo ΔS^{okolie} môže byť menšia ako nula, pokiaľ ich súčet je väčší ako 0. Pre rovnovážny dej $\Delta S^{\text{vesmír}}$ sa musí rovnať 0. V tomto prípade $\Delta S^{\text{súst}}$ a ΔS^{okolie} musí byť čo do veľkosti rovnaká, avšak s opačným znamienkom.

PRÍKLAD 4-1. ENTROPIA VO VRATNÝCH A NEVRATNÝCH PROCESOCH

Predstavme si sústavu, ktorá pozostáva z freónu prúdiaceho v potrubí a predpokladajme, že sa jedná o uzavretú sústavu, t.j. s okolím si môže vymieňať teplo a konať prácu, ale nemôže dochádzať k výmene hmoty. Predpokladajme ešte, že táto sústava je súčasťou klimatizácie, ktorá udržuje v izbe teplotu 20 °C alebo 293 K a von odvádza vzduch pri teplote 30 °C, resp. 303 K. Nech výparné teplo chladiacej kvapaliny (energia potrebná na premenu kvapalného skupenstva na plyn) je 1000 J. V priebehu odparovania bude teplo Q absorbované chladiacou kvapalinou 1000 J. Naopak, v priebehu spätnej kondenzácie chladiacej kvapaliny sústava vydá teplo –1000 J. Minimálna zmena v entropii počas týchto premien sa dá veľmi ľahko spočítať podľa rovnice (4-3):

Vyparovanie:
$$\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q}{T} = 1000/293 = 3,413 \text{ J.K}^{-1}$$

Kondenzácia:
$$\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q}{T} = -1000/303 = -3,300 \text{ J.K}^{-1}$$

Celková minimálna zmena v entropii tohto cyklu je daná súčtom zmien v entropii oboch čiastkových procesov, t.j. $3,413 - 3,300 = 0,113 \text{ J.K}^{-1}$. V tomto prípade sa však jedná o "reálny" nevratný proces, takže podľa Clausiusovej nerovnosti zmena v entropii musí byť väčšia ako sme získali týmto jednoduchým výpočtom. Keby sme zrealizovali vyparovanie a kondenzáciu izotermicky pri rovnovážnej teplote kondenzácie, t.j. vratne, potom by získaný výsledok udával presnú zmenu v entropii. V takomto vratnom procese, kde sa neustále udržuje rovnovážny stav, by sa však vôbec po vykonaní celého cyklu neprejavila zmena v entropii. Samozrejme nedosiahol by sa tak ani výsledný efekt – ochladenie vzduchu, takže z praktického hľadiska to nemá vôbec zmysel. Napriek tomu je však pre účely

termodynamických výpočtov užitočné uvažovať s vratnými procesmi, pomocou ktorých vieme získať presné riešenie uvažovaného problému.

4.1.3. Spojená formulácia I. a II. vety termodynamickej a Maxwellove rovnice

Dosadením rovnice (4-3) do rovnice vyjadrujúcej I. vetu termodynamiky dU = dQ + dW, pričom jedinou vykonanou prácou je objemová, dostávame:

$$dU = TdS - PdV \tag{4-23}$$

Rovnica (4-23) sa označuje ako **spojená formulácia prvej a druhej vety termodynamickej**. Tento vzťah platí pre vratnú zmenu akejkoľvek sústavy s konštantným zložením, v ktorej nedochádza k výmene inej práce ako objemovej. Z diferenciálu (4-23) tiež vyplýva, že vnútorná energia je funkciou S a V, teda U = U(S, V). Keďže U je stavová veličina a U = U(S, V), môžeme napísať:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} dV$$
(4-24)

Porovnaním tohto diferenciálu s pravou stranou rovnice (4-23) dostaneme nové definičné rovnice pre teplotu a tlak:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} = T \tag{4-25}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} = -P \tag{4-26}$$

Tieto matematické postupy môžeme interpretovať nasledovne: ak S a V sú zvolené za nezávisle premenné, potom U je **charakteristická funkcia**. Väčšina geologických a ďalších procesov prebieha skôr pri určitej hodnote tlaku P a teploty T. Neskôr nájdeme charakteristickú funkciu pre tlak a teplotu.

Pretože vnútorná energia je stavová veličina, tak diferenciál dU (4-23) je exaktný (totálny), pričom musí spĺňať podmienku (1-50). Ak potom použijeme podmienku (1-50) na diferenciál dU definovaný rovnicou (4-23), dostaneme veľmi užitočné vzťahy medzi parciálnymi kvocientami, ktoré sú známe pod pojmom **Maxwellove vzťahy**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V} \tag{4-27}$$

Obdobný postup môžeme aplikovať aj na entalpiu *H*, ktorá je definovaná vzťahom:

$$H = U + PV \tag{3-26}$$

V diferenciálnom tvare a po dosadení za dU = dQ + dW: dH = dU + d(PV) = dQ + dW + d(PV) (4-28)

Po ďalšej úprave, keď za dQ dosadíme TdS a za dW = -PdV, dostaneme: dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP (4-29)

Z diferenciálu (4-29) si možno všimnúť, že entalpia je charakteristickou funkciou S a P, takže diferenciál dH môžeme písať nasledovne:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \tag{4-30}$$

Porovnaním pravých strán v (4-29) a (4-30) zistíme, že:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \tag{4-31}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S} = V \tag{4-32}$$

Použitím podmienky rovnosti (1-50) na diferenciál dH (4-29) získame ďalší Maxwellov vzťah:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P} \tag{4-33}$$

4.2. Gibbsova voľná energia – podmienka samovoľnosti a rovnováhy procesov v sústavách

Väčšina prírodných procesov, či už simulovaných v laboratóriu alebo vyskytujúcich sa v jednotlivých geosférach prebieha približne za konštantnej teploty a tlaku. Preto teraz budeme hľadať charakteristickú funkciu, ktorá spĺňa podmienku P, T = konšt.

Pozrime sa na rovnicu spojenej prvej a druhej vety termodynamickej:

$$dU = TdS - PdV \tag{4-23}$$
napr. takto:

a prehoďme v nej poradie členov, napr. takto

$$-PdV = dU - TdS \tag{4-34}$$

Ak sa na to pozrieme s trochou predstavivosti, môžeme konštatovať, že výraz dU - TdS predstavuje množstvo vnútornej energie sústavy využiteľnej na konanie práce; ide o tzv. **voľnú energiu**. Rovnica (4-23) sa o trochu zjednoduší v špeciálnych prípadoch. Za člen TdS môžeme dosadiť:

$$TdS = d(TS) - SdT \tag{4-35}$$

a za člen *PdV*:

$$PdV = d(PV) - VdP \tag{4-36}$$

V prípade, že sa sústava zúčastní vratného deja za stálej teploty a tlaku, dT = 0 a dP = 0, vzťahy (4-35) a (4-36) nadobudnú tvar:

$$TdS = d(TS) \tag{4-37}$$

$$PdV = d(PV) \tag{4-38}$$

V rovnici dU = dQ + dW udáva dW celkovú prácu, ktorú sústava koná. Túto prácu je možné rozlíšiť na prácu objemovú dW_{obj} a na prácu zvanú užitočná dW', do ktorej sú zahrnuté všetky ostatné druhy práce (napr. práca elektrická, povrchová, chemická atď.):

$$dW' = dW - dW_{\rm obj} = dW + PdV \tag{4-39}$$

Potom pre vnútornú energiu sústavy, v ktorej prebieha vratný proces možno písať:

$$dU = TdS - PdV + dW' \tag{4-40}$$

Dosadením vzťahov (4-37) a (4-38) do (4-40) vyplynie:

$$-dW'_{\rm rev} = dU - d(TS) + d(PV) = d(U - TS + PV)$$
(4-41)

a pre konečne veľkú zmenu dostávame vzťah:

$$W'_{rev} = \Delta(U - TS + PV)$$
 (reverzibilný dej, $T, P = \text{konšt.}$) (4-42)

Z rovníc (4-41) a (4-42) je vidieť, že existuje ďalšia stavová veličina (U - TS + PV), ktorej úbytok udáva maximálnu užitočnú prácu vykonanú sústavou pri vratnom deji za stálej teploty a tlaku. Táto funkcia sa nazýva Gibbsova voľná energia a označuje sa písmenom G. Je definovaná rovnicou:

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{U} + \boldsymbol{P}\boldsymbol{V} - \boldsymbol{T}\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T}\boldsymbol{S} \tag{4-43}$$

Derivovaním definičnej rovnice (4-43) dostávame:

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

a po úprave:

$$dG = VdP - SdT \tag{4-44}$$

Môžeme povedať, že Gibbsova voľná energia predstavuje energiu využiteľnú na konanie užitočnej (neobjemovej) práce, akou je napr. chemická práca. Pretože Gibbsova voľná energia

je stavová veličina, diferenciál (4-44) je exaktný, ktorý ukazuje, že G je charakteristická funkcia tlaku P a teploty T. Ak G = G(P, T), môžeme pre dG napísať:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$
(4-45)

Porovnaním obidvoch diferenciálov zistíme, že zmena G s tlakom, resp. teplotou je daná nasledovne:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{4-46}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \tag{4-47}$$

Z diferenciálu dG (4-44) priamo vyplýva:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T}$$
(4-48)

Jedným z najväčších úspechov klasickej termodynamiky je jej schopnosť predpovedať smer, ktorým bude uvažovaný proces prebiehať za daných podmienok a konečný stav rovnováhy samovoľného procesu. Smer a dosiahnutie rovnováhy pre samovoľný proces, ktorý sa uplatňuje v sústave za P, T = konšt., sa dá určiť práve z hodnoty Gibbsovej voľnej energie. Uvažujme s celkovým diferenciálom tejto funkcie:

dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT(4-49) Pri konštantnej teplote a tlaku prechádza na tvar, pričom dU = dQ + dW a dW = -PdV: dG = dQ - PdV + PdV - TdS = dQ - TdS(4-50)

Pretože podľa vzťahu (4-12) je $dQ \le TdS$, musí pre akúkoľvek zmenu nezávisle premenných platiť:

 $dG \le 0$ (pri *T* a *P* = konšt. a pri výmene objemovej práce) (4-51) Výraz (4-51) je hľadaný vzťah, ktorý vyjadruje smer, ktorým bude prebiehať uvažovaný proces alebo chemická reakcia za daných teplotno-tlakových podmienok. Podobne ako pri entalpii sa definuje štandardná zlučovacia voľná energia zložky ΔG_f , ktorá sa dá vypočítať z nameraných hodnôt zlučovacieho tepla a entropie pomocou definičnej rovnice (4-43) prepísanej na tvar:

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T \Delta S_f^{\circ} \tag{4-52}$$

V literatúre je možné niekedy priamo nájsť štandardné zlučovacie voľné energie zložiek. Zmena voľnej energie reakcie v štandardných podmienkach ΔG_r° sa potom počíta zo štandardných zlučovacích voľných energií zložiek podľa vzťahu:

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum_P v_P \Delta G_{f,P}^{\circ} - \sum_R v_R \Delta G_{f,R}^{\circ}$$
(4-53)

kde v_P a v_R sú stechiometrické koeficienty príslušných produktov a reaktantov.

Teraz môžeme zosumarizovať podmienku pre samovoľný priebeh reakcií (resp. procesov) a pre rovnováhu za danej teploty a tlaku do nasledovných bodov:

- produkty a reaktanty sú v rovnovážnom stave, keď ich príslušné Gibbsove voľné energie sú rovnaké a teda $\Delta G_r = 0$
- reakcia bude samovoľne prebiehať v smere poklesu Gibbsovej voľnej energie za danej teploty a tlaku, t.j. $\Delta G_r < 0$

Clausiusovu nerovnosť (4-12) by sme mohli použiť aj na vnútornú energiu U, entalpiu H a entropiu S, avšak tieto veličiny sa nepoužívajú v geochémii ako kritérium samovoľnosti procesov, pretože dodržať podmienku konštantnosti vnútornej energie, entropie a objemu je v prírode nemožné. Rovnice pre U, H a S, ktoré predstavujú podmienku rovnováhy a samovoľnosti procesov majú tento tvar:

 $dU \le 0 \quad (\text{pri } S \text{ a } V = \text{konšt.})$ $dH \le 0 \quad (\text{pri } S \text{ a } P = \text{konšt.})$ $dS \ge 0 \quad (\text{pri } U \text{ a } V = \text{konšt.})$

4.3. Vplyv teploty a tlaku na entropiu

Pri konštantom tlaku môžeme pre zmenu entropie písať:

$$dS = \frac{dQ_P}{T} = \frac{dH}{T} \tag{4-57}$$

Pretože entalpia závisí od teploty podľa rovnice (3-35), jej dosadením do rovnice (4-57) dostaneme všeobecnú závislosť entropie od teploty:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT \tag{4-58}$$

alebo:

$$\Delta S = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{C_P}{T} dT \tag{4-59}$$

Výsledný tvar rovnice (4-59) po integrácii závisí od zvolenej rovnice, ktorá vyjadruje vplyv teploty na izobarickú tepelnú kapacitu.

Pri odvodení vplyvu tlaku na entropiu si pomôžeme Maxwellovým vzťahom (4-48):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F$$

Použitím definičného vzťahu pre koeficient objemovej rozťažnosti α (2-15), rovnica (4-48) prejde na tvar:

$$dS = -V\alpha dP \tag{4-60}$$

alebo:

$$\Delta S = -\int_{P_{ref}}^{P} V \alpha dP \tag{4-61}$$

Takisto, výsledný tvar tejto rovnice po integrácii závisí od zvolenej rovnice, ktorá popisuje závislosť $Va \alpha$ od tlaku. Integrácia obidvoch rovníc (4-59) a (4-61) sa výrazne zjednoduší za predpokladu, že C_P , $Va \alpha$ nezávisí od teploty a tlaku, pričom v takom prípade C_P , $Va \alpha$ prejdú pred integrál. V prípade nestlačiteľnej sústavy je $\alpha = 0$, čo predstavuje ďalšie zjednodušenie riešenia rovnice (4-61).

PRÍKLAD 4-2. ZMENA ENTALPIE A ENTROPIE 1 MÓLU VODY

Tepelná kapacita vodnej pary je vyjadrená teplotnou závislosťou: $C_P = a + bT + cT^2$, kde $a = 36,37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $b = -7,84.10^{-3} \text{ J.K}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ a $c = 9,08.10^{-6} \text{ J.K}^{-3}.\text{mol}^{-1}$ a výparné teplo vody pri 100 °C je $\Delta H_{\text{výp}} = 40,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Máme vypočítať zmeny entalpie a entropie, keď 1 mól kvapalnej vody pri 100 °C a tlaku 1 atm prechádza na paru, pričom teplota a tlak sa zvýši na 200 °C a 3 atm. Pre zjednodušenie budeme predpokladať, že para sa správa ako ideálny plyn.

Riešenie: máme vypočítať zmenu v entalpii a entropii, ktorá sprevádza tri procesy: 1. fázovú premenu kvapalnej vody na paru pri 100 °C, 2. izobarické zvýšenie teploty zo 100 na 200 °C a 3. izotermické zvýšenie tlaku z 1 atm na 3 atm. Keďže entalpia a entropia sú stavové veličiny, môžeme počítať tieto tri procesy oddelene a celková zmena entalpie a entropie bude daná súčtom zmien entalpie a entropie v jednotlivých procesoch:

- 1. **Premena vody na paru pri 100** °C. Nemusíme ju počítať, pretože ju máme v zadaní príkladu, $\Delta H_{vyp} = 40,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Zmena entropie pri P = konšt. je daná vzťahom $\Delta S_1 = \Delta H_{vyp}/T = 40,60 \times 10^3/373,15 = 109 \text{ J.K}^{-1}$.
- 2. **Izobarické zvýšenie teploty pary zo 100 na 200** °C (z 373,15 na 473,15 K). Pretože tepelná kapacita závisí na teplote, výraz pre teplotnú závislosť *C_P* musíme dosadiť do rovnice (3-35) a integrovať v intervale teplôt od 373,15 do 473,15 K:

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{373}^{473} \left(a + bT + cT^2\right) dT = \left[aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3\right]_{373}^{473}$$

Dosadením známych hodnôt konštánt *a*, *b*, *c* a teplôt zistíme, že: $\Delta H_2 = (17,20 - 0,88 + 0,32) - (13,57 - 0,55 + 0,16) = 3,469$ kJ. Zmena v entropii je daná rovnicou (4-59):

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = \int_{373}^{473} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT = \left[a \ln T + bT + \frac{c}{2} T^2 \right]_{373}^{473}$$

a teda $\Delta S_2 = (224,01 - 3,71 + 1,02) - (215,37 - 2,93 + 0,63) = 8,24 \text{ J.K}^{-1}$.

3. **Izotermické zvýšenie tlaku z 1 atm na 3 atm (z 0,1 MPa na 0,3 MPa).** Na zistenie zmeny entalpie s tlakom použijeme rovnicu (3-47):

$$d(\Delta H) = V(1 - \alpha T)dP$$

Keďže predpokladáme, že vodná para sa správa ideálne, môžeme za objemovú rozťažnosť α dosadiť 1/*T*. Ak to urobíme, potom celý výraz ide k nule a teda zmena tlaku nie je v prípade ideálneho plynu sprevádzaná zmenou entalpie, takže $\Delta H_3 = 0$ kJ. Závislosť entropie od tlaku je daná rovnicou (4-61):

$$\Delta S_3 = -\int_{P_1}^{P_2} V \alpha dP$$

V prípade ideálneho plynu je $\alpha = 1/T$ a V = RT/P. Dosadením do rovnice (4-61) za V a α dostaneme:

$$\Delta S_3 = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} \frac{1}{T} dP = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{R}{P} dP = -R \left[\ln P \right]_{0,1}^{0,3} = -8,314 \ln \frac{0,3}{0,1} = -9,13 \, \text{J.K}^{-1}$$

Celková zmena entalpie a entropie je potom daná súčtom entalpických zmien v procesoch 1, 2 a 3:

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 40,60 + 3,47 + 0 = 44,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 109 + 8,24 - 9,13 = 108,11 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

4.4. Vplyv teploty a tlaku na Gibbsovu voľnú energiu

Mnohé geochemické procesy, od vzniku magmatických tavenín, cez kryštalizáciu minerálov z tavenín, metamorfózu hornín, skupenské premeny, tvorbu hydrotermálnych fluíd a geotermálnych vôd až po zvetrávanie minerálov na zemskom povrchu doprevádzané ďalšími dôležitými reakciami, prebiehajú v úplne odlišných podmienkach teploty a tlaku v porovnaní so štandardnými podmienkami. Aby sme vedeli predpovedať smer priebehu týchto procesov, stabilitu pôvodných a novovznikajúcich minerálov a posun rovnováhy v iných podmienkach ako štandardných, musíme poznať vplyv teploty a tlaku na zmenu Gibbsovej voľnej energie sledovaného procesu.

Pri výpočte vplyvu teploty a tlaku na Gibbsovu voľnú energiu reakcie vychádzame z totálneho diferenciálu (4-44):

$$d(\Delta G_r) = \Delta V_r dP - \Delta S_r dT$$

kde ΔV_r je zmena objemu danej reakcie a ΔS_r je zmena entropie reakcie. Porovnaním totálnych diferenciálov dG (4-44) a (4-45) dostaneme pre zmenu voľnej energie reakcie s teplotou vzťah:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S_r \Longrightarrow d(\Delta G_r) = -\Delta S_r dT$$

alebo:

$$\int_{T_{ref}}^{T} d(\Delta G_r) = \Delta G_{r,T} - \Delta G_{r,T_{ref}} = -\int_{T_{ref}}^{T} \Delta S_r dT$$
(4-62)

 $\Delta G_{r,T_{ref}}$ predstavuje zmenu voľnej energie reakcie pri referenčnej teplote (pozn. najčastejšie sa za referenčnú teplotu považuje štandardná, t.j. 298,15 K). Aby sme vedeli vyriešiť tento integrál, musíme vyjadriť vplyv teploty na entropiu reakcie pomocou vzťahu (4-58):

$$\int_{T_{ref}}^{T} d(\Delta S_r) = \Delta S_{r,T} - \Delta S_{r,T_{ref}} = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta C_{P,r}}{T} dT$$

Po dosadení do rovnice (4-62) dostaneme:

$$\Delta G_{r,T} - \Delta G_{r,T_{ref}} = -\int_{T_{ref}}^{T} \left[\Delta S_{r,T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta C_{P,r}}{T} dT \right] dT$$
(4-63)

Riešenie uvedeného dvojitého integrálu závisí od zvolenej rovnice, ktorá vyjadruje závislosť izobarickej tepelnej kapacity reakcie $\Delta C_{P,r}$ od teploty. Ak teplotná závislosť $\Delta C_{P,r}$ danej zložky vyhovuje Maier-Kelleyho rovnici, ktorá má tvar:

$$\Delta C_{P,r} = \Delta a_r + \Delta b_r T - \frac{\Delta c_r}{T^2}, \qquad (3-39)$$

zmena voľnej energie reakcie s teplotou $\Delta G_{r,T}$ sa vypočíta nasledovne:

$$\Delta G_{r,T} - \Delta G_{r,T_{ref}} = -\Delta T \left[\Delta S_{r,T_{ref}} - \Delta a_r + \frac{\Delta b_r}{2} \Delta T - \frac{\Delta c_r}{2T} \frac{\Delta T}{T_{ref}^2} \right] - \Delta a_r T \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (4-64)$$

kde ΔT je rozdiel $T - T_{ref}$. V prípade, že teplotná závislosť $\Delta C_{P,r}$ je vyjadrená pomocou polynómu s piatimi členmi podľa Haas & Fisher (1976):

$$\Delta C_{P,r} = \Delta a_r + 2\Delta b_r T + \frac{\Delta c_r}{T^2} + \Delta f_r T^2 + \frac{\Delta g_r}{\sqrt{T}}, \qquad (3-40)$$

výsledný vzťah pre výpočet $\Delta G_{r,T}$ bude mať tvar:

$$\Delta G_{r,T} - \Delta G_{r,T_{ref}} = \Delta a_r (T - T \ln T) - \Delta b_r T^2 - \frac{\Delta c_r}{2T} - \frac{\Delta f_r T^3}{6} + 4\Delta g_r \sqrt{T} - \Delta a_r T_{ref}$$
$$- \Delta b_r T_{ref}^2 + \frac{\Delta c_r}{T_{ref}} - \frac{\Delta f_r}{3} T_{ref}^3 - 2\Delta g_r \sqrt{T_{ref}} - T\Delta S_{r,T_{ref}} + \Delta a_r T \ln T_{ref} + 2\Delta b_r T T_{ref} \qquad (4-65)$$
$$- \frac{\Delta c_r T}{2T_{ref}^2} + \frac{\Delta f_r}{2} T T_{ref}^2 - \frac{2\Delta g_r T}{\sqrt{T_{ref}}} + T_{ref} \Delta S_{r,T_{ref}}$$

Ak nie je známa hodnota tepelnej kapacity danej zložky alebo fázy a teplotná závislosť C_P , potom nutne musíme predpokladať, že $\Delta C_{P,r} = 0$ a dvojitý integrál v rovnici (4-63) sa zjednoduší na rovnicu:

$$\Delta G_{r,T} - \Delta G_{r,T_{ref}} = -\Delta S_{r,T_{ref}} \left(T - T_{ref}\right) \tag{4-66}$$

Ukazuje sa, že zanedbanie teplotnej závislosti $\Delta C_{P,r}$ vo výpočte voľnej energie reakcie niekedy nespôsobí veľkú odchýlku od vypočítanej hodnoty $\Delta G_{r,T}$ podľa rovníc (4-64) a (4-65), v ktorých je zahrnutý vplyv teploty na izobarickú tepelnú kapacitu. Na druhej strane,

v prípade mnohých reakcií medzi minerálmi pri vyšších teplotách môžu členy v rovniciach (4-64) a (4-65) vyjadrujúce vplyv teploty na $\Delta C_{P,r}$ predstavovať desiatky kJ a teda významne prispievajú k hodnote voľnej energie reakcie. Z tohto dôvodu vyplýva, že ak sú známe hodnoty C_P sledovaných zložiek alebo fáz reakcie, je potrebné zahrnúť ich do výpočtu voľnej energie.

Úplne rovnaký výraz pre závislosť Gibbsovej voľnej energie reakcie od teploty sa dá odvodiť aj nasledovným spôsobom. Definičná rovnica pre zmenu voľnej energie reakcie je:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S$$

Vplyv teploty na entalpiu a entropiu reakcie je daný rovnicami:

$$d(\Delta H_r) = \Delta C_{P,r} dT \tag{3-35}$$

$$d(\Delta S_r) = \frac{\Delta C_{P,r}}{T} dT$$
(4-58)

Po dosadení do definičnej rovnice a malej úprave dostávame:

$$\Delta G_{r,T} = \Delta H_{r,T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T} \Delta C_{P,r} dT - T \left(\Delta S_{r,T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta C_{P,r}}{T} dT \right)$$
(4-67)

Hlavný rozdiel medzi rovnicami (4-65), resp. (4-64) a rovnicou (4-67) je v tom, že pre riešenie rovníc (4-65), resp. (4-64) potrebujeme poznať zmenu voľnej energie reakcie pri referenčnej teplote, zatiaľ čo riešenie rovnice (4-67) vyžaduje zmenu reakčnej entalpie. K presnému riešeniu každej z uvedených rovníc je ešte potrebné poznať zmenu reakčnej entropie pri referenčnej teplote a hodnoty koeficientov pre všetky fázy danej reakcie, ktoré vystupujú vo vzťahoch vyjadrujúcich teplotnú závislosť izobarickej tepelnej kapacity. Integrácia rovnice (4-67) vedie k takým istým vzťahom ako integrácia rovnice (4-63). Na obr. 4-4 je graficky znázornený vplyv teploty na Gibbsovu voľnú energiu danej zložky *i* pri konštantnom tlaku. Zanedbaním vplyvu teploty na izobarickú tepelnú kapacitu reakcie a teda na reakčnú entropiu a entalpiu sa rovnica (4-67) výrazne zjednoduší na:

$$\Delta G_{r,T} \approx \Delta H_{r,T_{ref}} - T\Delta S_{r,T_{ref}}$$
(4-68)



Obr. 4-4. Zmena voľnej energie *G* a entalpie *H* čistej látky so zmenou teploty pri konštantnom tlaku. Keď sa teplota blíži k 0 K, smernice uvedených závislostí sú rovné nule, takže aj $C_P \rightarrow 0$ a $S \rightarrow 0$ a voľná energia sa rovná entalpii. Upravené podľa Moore (1979).

Ako vyplýva z porovnania totálnych diferenciálov dG (4-44) a (4-45), zmena voľnej energie reakcie s tlakom pri konštantnej teplote je daná nasledovne:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial P}\right)_T = \Delta V_r$$

Zmenu ΔG_r s tlakom nájdeme riešením integrálu:

$$\int_{P_{ref}}^{P} d(\Delta G_r) = \Delta G_{r,P} - \Delta G_{r,P_{ref}} = \int_{P_{ref}}^{P} \Delta V_r dP$$
(4-69)

Aby sme mohli v tejto rovnici uvedenú integráciu urobiť, musíme poznať zmenu objemu reakcie ΔV_r s tlakom a teplotou. V reakciách, v ktorých sú prítomné plynné alebo kvapalné látky, je vplyv tlaku a teploty na zmenu objemu veľmi výrazný. Tu sa však obmedzíme na riešenie rovnice (4-68) pre také reakcie, v ktorých sú prítomné iba pevné, relatívne nestlačiteľné látky. Keďže zmena objemu minerálnych fáz s tlakom a teplotou je väčšinou malá aj v širšom intervale tlakov a teplôt, môžeme zmenu objemu reakcie považovať za konštantnú, takže riešenie integrálu (4-68) sa výrazne zjednoduší, pričom pre zmenu voľnej energie s tlakom dostaneme:

$$\Delta G_{r,P} - \Delta G_{r,P_{ef}} = \Delta V_r (P - P_{ref}) \tag{4-70}$$

Pri aplikáciách v petrológii a mineralógii sa za referenčný tlak P_{ref} považuje štandardný tlak s približnou hodnotou 0,1 MPa, resp. 1 bar. Neskôr si na príklade ukážeme ako riešiť integrál (4-68), keď v sledovanej reakcii je prítomná aj zložka (napr. voda), ktorej objem výrazne závisí od tlaku.

Sčítaním rovníc (4-68) a (4-70) dostaneme zjednodušenú rovnicu pre približný výpočet zmeny voľnej energie reakcie pri rôznych *P*-*T* podmienkach:

$$\Delta G_{r,P,T} \approx \Delta H_{r,T_{ref}} - T\Delta S_{r,T_{ref}} + \Delta V_r (P - P_{ref})$$
(4-71)

V nasledujúcom príklade uvidíme, že v niektorých prípadoch je možné zanedbať vplyv teploty na reakčnú entropiu a entalpiu a pracovať so zjednodušenou rovnicou (4-71).

Príklad 4-3. Určenie smeru priebehu minerálnej reakcie a stability minerálnej asociácie pri zmene tlakovo-teplotných podmienok

Našou úlohou je zhodnotiť smer priebehu minerálnej reakcie a stabilitu minerálov, keď dochádza k zmene tlaku a teploty pre nasledovnú reakciu:

 $jadeit + kremeň \leftrightarrow albit$

a pri týchto podmienkach:

- a) štandardná teplota 298 K a štandardný tlak 1 bar (= 10^5 Pa),
- b) teplota 800 K a tlak 20 kbar (= 20 MPa),
- c) teplota 800 K a tlak 5 kbar (= 5 MPa).

Táto reakcia je charakteristická pre tzv. fáciu modrých bridlíc, kedy pri vysokom tlaku dochádza k rozpadu albitu za vzniku vysokotlakového klinopyroxénu jadeitu (Putiš 2004). Vplyv teploty na izobarickú tepelnú kapacitu reakcie v tomto prípade vystihuje Haas-Fisherov polynóm (3-40), pričom hodnoty koeficientov pre danú reakciu sú:

$$\Delta a_r = 325,67$$

 $2\Delta b_r = -0,19460$
 $\Delta c_r = 6,4151 \times 10^6$
 $\Delta f_r = 3,6590 \times 10^{-5}$
 $\Delta g_r = -5918,9$

Zmeny stavových premenných za štandardných podmienok sú:

$$\Delta H_r = 15860 \text{ J}$$

 $\Delta S_r = 51,47 \text{ J.K}^{-1}$
 $\Delta V_r = 1,7342 \text{ J.bar}^{-1}$

Riešenie:

a) za štandardných podmienok vypočítame zmenu voľnej energie reakcie priamo z definičnej rovnice (4-43):

$$\Delta G_{r,T_{ref},P_{ref}} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} = 15860 - (298 \times 51,47) = 522 \,\mathrm{J}$$

Zmena voľnej energie je kladná, takže v štandardných podmienkach je stabilnejšou asociáciou jadeit + kremeň a albit sa bude rozpadať.

b) Zmena voľnej energie reakcie pri T = 800 K a P = 20 kbar bude daná súčtom:

$$\Delta G_{r,(800,20)} = \Delta G_{800} + \Delta G_{20}$$

Vplyv teploty na zmenu voľnej energie reakcie môžeme vypočítať z rovnice (4-65), v ktorej už je obsiahnutý vplyv teploty na reakčnú entalpiu a entropiu. Po dosadení príslušných hodnôt koeficientov dostávame:

$$\Delta G_{800} = -\int_{298}^{800} \Delta S_r dT = -24,82 \,\mathrm{kJ}$$

Výpočet zmeny voľnej energie reakcie s tlakom je jednoduchý, pretože objem pevných zložiek sa s tlakom výrazne nemení, takže:

$$\Delta G_{20} = \Delta V_r \int_{1\text{bar}}^{20} dP = \Delta V_r \times 19999 = 34,68 \text{ kJ}$$

Po dosadení zistených hodnôt do vzťahu pre celkovú zmenu voľnej energie reakcie zistíme:

 $\Delta G_{r,(800,20)} = \Delta G_{800} + \Delta G_{20} = -24,82 + 34,68 = 9,86 \,\text{kJ}$

Kladná hodnota voľnej energie reakcie pri T = 800 K a P = 20 kbar ukazuje, že stabilnejšou asociáciou bude jadeit + kremeň vzhľadom k albitu a albit sa bude rozpadať, čo súhlasí s terénnymi pozorovaniami. Teraz zopakujeme výpočet za predpokladu, že $\Delta C_{P,r} = 0$. V tomto prípade môžeme použiť zjednodušenú rovnicu (4-71), pričom dostaneme:

$$\Delta G_{r}$$
 (800 20) = 15860 - (800 × 51,47) + 1,7342(20000 - 1) = 9,36 kJ

Uvedený približný výpočet voľnej energie reakcie sa od presného riešenia líši len o 0,5 kJ, takže zanedbanie vplyvu izobarickej tepelnej kapacity nespôsobí výraznú odchýlku od presne vypočítanej hodnoty voľnej energie reakcie pri teplote 800 K.

c) Pri výpočte zmeny voľnej energie reakcie pre T = 800 K a P = 5 kbar budeme postupovať úplne rovnako ako v bode b). Zistíme, že $\Delta G_{r,(800, 5)} = -16,15$ kJ a teda v týchto teplotnotlakových podmienkach bude stabilnejšou fázou albit a reakcia bude samovoľne prebiehať zľava doprava. Zanedbaním vplyvu izobarickej tepelnej kapacity a použitím rovnice (4-71) zistíme, že:

$$\Delta G_{r,(800,5)} = 15860 - (800 \times 51,47) + 1,7342(5000 - 1) = -16,65 \text{ kJ}$$

4.5. Hodnoty entropie podľa tretej vety termodynamickej

Entropia definovaná pomocou štatistickej fyziky je daná rovnicou:

$$S = k \ln \Omega$$

(4-72)

kde Ω je počet všetkých možných mikroskopických stavov sústavy (pozri Dodatok 1). Ak existuje taký stav, že $\Omega = 1$, potom entropia sústavy je rovná 0. Táto podmienka je splnená v prípade ideálne kryštalickej čistej látky pri teplote 0 K, pretože všetky atómy sú pravidelne usporiadané a majú najnižšiu možnú energiu. Nernst v r. 1906 teoreticky odvodil, že pre akúkoľvek chemickú reakciu medzi viacerými zložkami pri teplote 0 K sa blíži zmena reakčnej entropie k nule (**Nernstov tepelný teorém**). Neskôr bol tento teorém potvrdený veľkým počtom experimentálnych meraní, z ktorých vyplýva formulácia III. vety termodynamickej: entropia ideálneho kryštálu čistej látky alebo prvku je pri teplote absolútnej nuly nulová. Praktický dôsledok tretej vety termodynamickej je, že vieme stanoviť absolútne hodnoty entropie látok a prvkov na rozdiel od termodynamických veličín U, H a G, pre ktoré poznáme len ich zmeny. Vráťme sa k rovnici, ktorá vyjadruje vplyv teploty na entropiu akejkoľvek látky:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1=0}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$
(4-59)

Pretože entropia látky pri teplote absolútnej nuly je nulová ($S_{T_1} = 0$), uvedenú rovnicu môžeme prepísať na tvar:

$$\Delta S = S_{T_2} = \int_{0}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$
(4-73)

Rovnica (4-73) udáva hodnotu entropie, ktorá zodpovedá absolútnej hodnote entropie látky pri zvolenej teplote. K tomu, aby sme mohli výpočet urobiť, musíme poznať hodnoty tepelnej kapacity až do veľmi nízkych teplôt. Pokiaľ nepoznáme empirickú rovnicu vyjadrujúcu závislosť tepelnej kapacity na teplote, robí sa integrácia graficky, premeriavaním plôch pod krivkou teplotnej závislosti tepelnej kapacity. Na obr. 4-5 sú znázornené závislosti izobarickej tepelnej kapacity medi a uhlíka od teploty, ktoré ukazujú, že tepelné kapacity sú rovné nule pri teplote absolútnej nuly. Vynesením závislosti C_P/T od T a integráciou získanej plochy pod krivkou v intervale teplôt od $T_1 = 0$ K do T_2 získame priamo hodnotu entropie pri teplote T_2 , pretože entropia pri $T_1 = 0$ K je rovná nule, ako vyplýva z tretej vety termodynamickej.



Obr. 4-5. Závislosť izobarickej tepelnej kapacity medi a uhlíka od teploty (podľa Mahan 1964 in Fletcher 1993).

Štatistická fyzika ukázala, že tretia veta termodynamická vyjadruje len tzv. kalorimetrické príspevky k hodnote absolútnej entropie, ktoré sú dané rovnicou (4-73). Existujú však prípady, keď atómy v kryštalickej látke môžu aj pri teplote absolútnej nuly mať

viac ako jedno geometrické usporiadanie, takže $\Omega > 1$. Hovoríme, že látka má pri teplote absolútnej nuly určitú reziduálnu entropiu. Jeden takýto dôležitý typ reziduálnej entropie sa nazýva **konfiguračná entropia** S_{konf} , ktorú vykazujú mnohé bežné horninotvorné minerály, napr. živce, amfiboly a sľudy. Je spôsobená tým, že kryštalograficky príbuzné pozície môžu byť obsadzované viac ako jedným druhom atómov, pričom dochádza k zvýšeniu počtu mikroskopických usporiadaní atómov. Počet všetkých možných usporiadaní atómov je úmerný mólovým zlomkom atómov, ktoré obsadzujú kryštalograficky príbuzné pozície a konfiguračná entropia je potom daná rovnicou:

$$S_{\text{konf}} = -R \sum_{j} m_{j} \sum X_{ij} \ln X_{ij}$$
(4-74)

kde m_i je celkový počet atómov, ktorý obsadzuje kryštalografickú pozíciu *j* a X_{ij} je mólový zlomok jedného typu atómov *i* na pozícii *j*. Odvodenie rovnice (4-74) sa dá nájsť v práci Ulbrich & Waldbaum (1976). Hoci, napr. nízkoteplotný albit a vysokoteplotný albit má približne rovnakú hodnotu izobarickej tepelnej kapacity aj v širšom intervale teplôt, rozdiel medzi nimi sa ukazuje v konfiguračnej entropii. Obidva živce majú rovnaké zloženie, NaAlSi₃O₈, ale rozdielne usporiadanie atómov Al a Si. V nízkoteplotnom albite obsadzujú atómy Al a Si kryštalograficky odlišné tetraedrické pozície, zatiaľ čo vo vysokoteplotnom albite sú tieto atómy náhodne rozložené v kryštalograficky príbuzných tetraedrických pozíciách a preto vysokoteplotný albit bude mať určitú konfiguračnú entropiu. Podľa chemického vzorca bude počet atómov $m_j = 4$ (1 atóm Al + 3 atómy Si) a teda mólové zlomky sú nasledujúce, $X_{Al} = \frac{1}{4} = 0.25$ a $X_{Si} = \frac{3}{4} = 0.75$. Dosadením do rovnice (4-74) dostaneme: $S_{konf} = -R \times 4(0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75) = 18,70 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Pre porovnanie, maximálna konfiguračná entropia minerálu jarosit ($(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) je približne 15,2 J.K⁻¹.mol⁻¹ (Majzlan et al. 2004).

Fázové premeny, ktoré sa uplatňujú pre niektoré látky pri nízkej teplote tiež prispievajú k reziduálnej entropii. Príspevok k celkovej hodnote absolútnej entropie určitej látky, ktorá podlieha takejto fázovej premene je daný podielom $\Delta H_P/T_P$, pričom ΔH_P je zmena entalpie, ktorá sa prejaví pri fázovej premene a T_P je teplota. Všeobecne, celkovú entropiu látky potom môžeme vyjadriť rovnicou:

$$\Delta S = S_{T_2} = \int_{0}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT + S_{\text{konf}} + \Delta S_P$$
(4-75)

kde ΔS_P predstavuje zmenu entropie fázovej premeny.

5. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY A DIAGRAMY STABILITY MINERÁLNYCH Asociácií

Kritérium pre rovnováhu a stabilitu, ktorému sa venuje predchádzajúca kapitola 4 [rovnica (4-51)], sa dá zobraziť graficky. Ako sme videli a ešte uvidíme neskôr, pre sústavu s nemenným chemickým zložením sú práve teplota a tlak základné veličiny, ktoré určujú stav sústavy. V diagrame, kde tlak P sa zvyčajne vynáša na os-y a teplota T na os-x je možné predpokladať, že v určitom intervale P a T bude jeden stav sústavy stabilnejší a v inom intervale P a T bude stabilnejší iný stav sústavy, pričom medzi dvomi odlišnými stavmi sústavy bude určitá hranica. Naprieč touto hranicou, rozdiel vo voľnej energii dvoch stavov ΔG bude mať opačné znamienko, pretože voľnú energiu stabilnejšieho stavu sústavy v jej stabilitnom poli prevyšuje voľná energia menej stabilného stavu sústavy. Fázový diagram, resp. diagram stability zobrazuje stabilitu stavov sústavy v závislosti od zmeny tlaku, teploty a ďalších premenných.

V petrológii a mineralógii majú fázové diagramy významné postavenie, pretože poskytujú poznatky o stabilite jednotlivých minerálov a minerálnych asociácií v rôznych podmienkach tlaku, teploty a chemického zloženia, pomáhajú určiť hodnoty tlaku a teploty, pri ktorých sú magmatické a metamorfované horniny v rovnovážnom stave a dávajú určité informácie o podmienkach vzniku magmatických tavenín.

Kapitola 5 sa venuje úvodu do problematiky fázových diagramov. Najprv si zadefinujeme základné pojmy, s ktorými sa pracuje v oblasti fázových rovnováh. Ďalej sa naučíme čítať a interpretovať fázové diagramy jednoduchých sústav, ktoré obsahujú jednu alebo viacej zložiek (minerálov) a budeme sa zaoberať výpočtom jednoduchých diagramov stability minerálov alebo ich asociácií za predpokladu, že ich chemické zloženie sa nemení.

5.1. Základné pojmy

5.1.1. Fáza (f)

Fáza predstavuje **časť** sústavy, ktorá je fyzikálne a chemicky homogénna (vo všetkých častiach má rovnaké chemické zloženie a fyzikálno-chemické vlastnosti), je ohraničená určitým rozhraním od ostatných fáz a od ostatných fáz sa dá mechanicky oddeliť. Fázy môžu byť plynné, kvapalné a pevné. Napr. jednotlivé minerály v horninách sú pevné kryštalické fázy, zatiaľ čo sklo je pevná amorfná fáza bez presne určeného usporiadania atómov. Kryštalické zrná olivínu a plagioklasu v bazalte sú dve mechanicky oddeliteľné a odlišné pevné fázy. Aj homogénny pevný roztok plagioklasu, ktorý sa skladá z 2 zložiek, anortitu (CaAl₂Si₂O₈) a albitu (NaAlSi₃O₈), je jedna fáza, pretože tieto dva koncové členy sa nedajú mechanicky separovať.

5.1.2. Zložky (c)

Chemické zloženie sústavy je možné veľmi jednoducho popísať pomocou zložiek, ktoré sú v nej prítomné. Bežný význam slova zložka je však pri tomto spôsobe použitia trochu zúžený. Náš popis sústavy by mal totiž vyhovovať požiadavke akejsi "hospodárnosti" a preto zložky predstavujú najmenší počet chemických zložiek, ktorý ešte dovoľuje jednoznačne vyjadriť zloženie každej fázy sústavy.

Napr. ak jedinou reakciou prebiehajúcou v sústave je premena aragonitu na kalcit, na vyjadrenie zloženia obidvoch prítomných fáz postačuje jediná zložka, CaCO₃. Ale, ak študujeme zrážanie kalcitu z vody, musíme zobrať do úvahy, že CaCO₃ pozostáva z dvoch
zložiek, Ca^{2+} a CO_3^{2-} . Na určenie počtu zložiek v sústave existuje elegantné pravidlo, ktoré má tvar:

$$c = f - r \tag{5-1}$$

kde f je počet fáz a r je počet všetkých možných nezávislých chemických reakcií medzi fázami. Napr. v sústave aragonit \leftrightarrow kalcit je počet fáz f = 2, r = 1 (reakcia premeny), takže počet zložiek c = 1. Uvažujme iný príklad, disociáciu kyseliny uhličitej (H₂CO₃) vo vode. V tomto prípade dostávame 6 fáz: H₂O, H⁺, OH⁻, H₂CO₃, HCO₃⁻ a CO₃²⁻. Medzi týmito fázami môžu prebiehať tri reakcie:

$$H^{+} + CO_{3}^{2-} \leftrightarrow HCO_{3}^{-}$$
$$H^{+} + HCO_{3}^{-} \leftrightarrow H_{2}CO_{3}$$
$$H^{+} + OH^{-} \leftrightarrow H_{2}O$$

Dosadením do rovnice (5-1) dostávame, že c = 6 - 3 = 3, takže na presný popis tejto sústavy potrebujeme tri zložky, $CO_3^{2^-}$, H⁺ a OH⁻. Podobne, ak uvažovanou sústavou pri štandardnom tlaku a teplote menej ako 1150 °C je kryštál draselného živca (KAlSi₃O₈), potom na presné vyjadrenie chemického zloženia postačuje jedna zložka. Avšak, pri teplote 1150 °C už dochádza k taveniu draselného živca a vzniká tavenina SiO₂ a kryštalický leucit, KAlSi₂O₆. Na vyjadrenie chemického zloženia sú potrebné dve zložky, a to KAlSi₂O₆ a SiO₂.

Najpriamejšou cestou na stanovenie počtu zložiek je grafický prístup. Ak sa dajú všetky fázy znázorniť na jednu priamku (t.j. do jednorozmerného diagramu), ide o dvojzložkovú sústavu. Príkladom môže byť hydratácia korundu (Al₂O₃) za vzniku boehmitu (AlO(OH)) alebo gibbsitu (Al(OH)₃). Takáto sústava by obsahovala 4 fázy (korund, boehmit, gibbsit, voda), ale aj tak ide o dvojzložkovú sústavu, pretože všetky fázy môžu byť vyjadrené v jednorozmernom diagrame, ako je to znázornené na obr. 5-1.

korund	boehmit	gibbsit	voda
Al ₂ O ₃	AIO(OH)	AI(OH)	H₂O

Obr. 5-1. Grafické zobrazenie dvojzložkovej sústavy Al₂O₃ - H₂O.

Ak sa dá sústava zobraziť v dvojrozmernom diagrame, ide o trojzložkovú sústavu. Na obr. 5-2 je ternárny (trojuholníkový) diagram znázorňujúci sústavu Al₂O₃ - H₂O - SiO₂. Grafický prístup má svoje obmedzenie pri štvorzložkovej sústave, vďaka ťažkostiam pri znázornení viac ako troch rozmerov. Štvorzložkovú sústavu je možné znázorniť do trojrozmerného diagramu v tvare ihlanu s trojuholníkovou podstavou.

5.1.3. Stupne voľnosti (v)

Stupne voľnosti je možné definovať dvomi spôsobmi, ktoré sú ekvivalentné:

- je to počet intenzívnych stavových premenných, ktoré je možné nezávisle zmeniť bez zmeny počtu fáz v sústave,
- alebo ako počet intenzívnych stavových premenných, ktoré musia byť presne určené na charakterizáciu rovnovážneho stavu sústavy.

Presné vysvetlenie pojmu stupne voľnosti je podané v podkapitole 5.2, ktorá sa venuje jednozložkovým sústavám.



Obr. 5-2. Fázový diagram pre trojzložkovú sústavu $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Hoci v tomto diagrame je prítomných ďalších 13 fáz (*a*-andaluzit, *k*-kyanit, *s*-sillimanit (polymorfné modifikácie Al_2SiO_5); *ka*-kaolinit, *ha*-halloyzit, *di*-dickit, *na*-nakrit (polymorfné modifikácie $Al_2Si_2O_5(OH)_4$); *g*-gibbsit, *by*-bayerit, *n*-nostrandit (polymorfné modifikácie $Al(OH)_3$); *d*-diaspor, *bo*-boehmit (polymorfné modifikácie AlO(OH); *p*-pyrofylit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), ide o trojzložkovú sústavu, pretože ostatné minerálne fázy je možné vytvoriť ich kombináciou.

5.1.4. Gibbsov fázový zákon

Gibbsov fázový zákon je vyjadrením všeobecného vzťahu, ktorý platí medzi počtom stupňov voľnosti sústavy v, počtom fáz f a počtom zložiek c. Tento vzťah má vždy rovnaký tvar:

$$v = c - f + 2$$
 (5-2)

Gibbsov fázový zákon má niekoľko obmedzení:

- a) dá sa použiť len na sústavy v rovnováhe,
- b) fázový zákon neudáva druh zložiek alebo množstvá jednotlivých fáz, ale len ich počet,
- c) ak sa sústava neriadi podľa Gibbsovho fázového zákona, nemôže byť v rovnováhe,
- d) známy počet zložiek v sústave jednoznačne určuje počet fáz a počet stupňov voľnosti ako c + 2. Keď že počet stupňov voľnosti nemôže byť menší ako 0, hodnota c + 2 udáva najvyšší možný počet fáz, ktoré sa vyskytujú v rovnováhe.

Číslo 2 vo vzťahu (5-2) predstavuje intenzívne premenné, teplotu T a tlak P. Ak je hodnota T (alebo P) presne určená alebo konštantná, fázový zákon nadobúda modifikovaný tvar:

$$v = c - f + 1 \tag{5-3}$$

5.2. Jednozložkové sústavy

Podľa fázového pravidla (5-2) pre jednozložkovú sústavu (c = 1) platí v = 3 - f, takže môžu nastať tri rôzne prípady:

f=1; v=2 (divariantná sústava) f=2; v=1 (univariantná sústava) f=3; v=0 (invariantná sústava)

Ako príklad jednozložkovej sústavy poslúži sústava, ktorá pozostáva z SiO₂ (obr. 5-3). Všetky zákonitosti, ktoré platia pre túto zvolenú sústavu sú rovnako platné aj pre všetky iné jednozložkové sústavy. Pri zobrazení tejto jednozložkovej sústavy vystačíme s dvoma súradnicami, teda s plošným zobrazením, pretože chemické zloženie jednotlivých fáz je rovnaké. Na vodorovnú súradnicu sa obyčajne vynáša teplota T a na zvislú súradnicu tlak P. P-T fázový diagram obsahuje tri polia, ktoré predstavujú existenciu troch fáz SiO₂, coesitu, nízkoteplotného kremeňa (α-kremeň) a vysokoteplotného kremeňa (β-kremeň). V bode A na obr. 5-3 je jedinou stabilnou fázou v tejto jednozložkovej sústave len α -kremeň a oblasť, v ktorej je prítomná len jedna stabilná fáza sa nazýva divariantné pole a geometrickým miestom zobrazenia takejto sústavy (v tomto prípade uvažujeme len s existenciou jednej fázy danej zložky) je celá plocha a sústava charakterizovaná dvoma súradnicami, t.j. tlakom a teplotou. Ak budeme meniť tlak a teplotu takým spôsobom, aby bod A neprekročil hranice vymedzujúce oblasť existencie a stability príslušnej fázy α -kremeňa, nedôjde v sústave k fázovej premene. Inými slovami, v tomto bode môžeme nezávisle meniť obidve intenzívne premenné, teplotu a tlak (na obr. 5-3 to je znázornené šípkami vychádzajúcimi z bodu A) a aj tak by v sústave zostala len jediná fáza, a to α-kremeň. Aby sme presne vedeli, kde v stabilitnom poli α-kremeňa je bod A, musia byť jednoznačne určené hodnoty obidvoch premenných, teploty a tlaku. Hovoríme, že sústava má 2 stupne voľnosti alebo sústava je divariantná.



Obr. 5-3. Fázový diagram pre jednozložkovú sústavu SiO₂. Upravené podľa Luth (1999).

Predstavme si teraz, že v tejto jednozložkovej sústave budú prítomné 2 fázy, ktoré sú v rovnováhe (koexistujú), α -kremeň a β -kremeň. Situácia v sústave sa rapídne zmení a v prvom rade klesá počet stupňov voľnosti na hodnotu v = 1 a geometrickým miestom bodov predstavujúcich takéto sústavy bude krivka. Tento stav je znázornený bodom B, ktorý udáva rovnovážnu existenciu (koexistenciu) dvoch fáz, α -kremeňa a β -kremeňa (obr. 5-3). Ak zmeníme jednu hodnotu premennej, napr. teplotu a chceme, aby žiadna z dvoch rovnovážnych fáz nevymizla, musí sa súčasne zmeniť aj tlak sústavy a to takým spôsobom, aby bod B zobrazujúci danú sústavu nevybočil z krivky odpovedajúcej fázovej rovnováhe. To znamená, že k jednoznačnému určeniu rovnovážnej existencie oboch fáz treba zadať iba jednu premennú. Zmena v teplote *T* o hodnotu *x* vyžaduje súčasne príslušnú zmenu v tlaku *P* o takú hodnotu *y*, aby sa zachovala rovnovážna existencia oboch fáz, α -kremeňa a β -kremeňa. Z tohto dôvodu len jedna z nich môže byť nezávisle premennou a druhá musí byť zákonite

závisle premennou. Krivka, ktorá predstavuje rovnovážnu existenciu dvoch fáz alebo asociácií sa nazýva **univariantná krivka**.

V prípade, že koexistujú všetky tri fázy SiO₂ (bod C), sústava je **invariantná**, to znamená, že nemá žiadny stupeň voľnosti, v = 0 a vo fázovom diagrame je rovnováha troch fáz jednej zložky reprezentovaná **trojným bodom**. Je to bod charakteristický pre danú látku a podmienka rovnováhy troch fáz jednoznačne určuje teplotu a príslušný tlak zodpovedajúci tomuto bodu. Akonáhle zmeníme nepatrne ktorúkoľvek z premenných, vytratí sa prinajmenšom jedna z rovnovážnych fáz.

Teraz si ukážeme ako sa dá využiť kritérium pre rovnováhu a stabilitu za danej teploty a tlaku definované vzťahom (4-51) v odvodení jednozložkového fázového diagramu pre SiO₂. Pre zopakovanie si povieme, že keď prebieha reakcia medzi dvomi fázami, napr. α -kremeň $\leftrightarrow \beta$ -kremeň a má byť medzi nimi rovnovážny stav, tak zmena voľnej energie tejto premeny pri danom *P* a *T* musí byť rovná 0, teda $\Delta G = \overline{G}_{\beta} - \overline{G}_{\alpha} = 0$, resp. mólové voľné energie obidvoch fáz musia byť v rovnováhe rovnaké. V prípade, že $\Delta G < 0$ pre vyššie uvedenú premenu, tak stabilnejšia fáza je β -kremeň, pretože má za daných podmienok *P* a *T* nižšiu mólovú voľnú energiu. Na lepšie pochopenie sa budeme zaoberať vzťahom medzi α - a β -kremeňom. Závislosť mólovej voľnej energie α -kremeňa \overline{G}_{α} a β -kremeňa \overline{G}_{β} od teploty bude daná rovnicou (4-47):

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial T}\right)_{P} = -\overline{S} \tag{4-47}$$

Keďže mólová entropia α- a β-kremeňa je kladná, smernice kriviek v rovine \overline{G} -*T* sú záporné (obr. 5-4a). Z obr. 5-4a je vidieť, že pri určitej teplote, napr. $T_{\rm B}$ a danom tlaku sa obidve závislosti pretínajú, pričom $\overline{G}_{\alpha} = \overline{G}_{\beta}$. Pretože pri $T_{\rm B}$ je mólová voľná energia α-kremeňa rovnaká ako pre β-kremeň a ich rozdiel je rovný 0, musí táto teplota predstavovať teplotu, pri ktorej obidve fázy koexistujú a zhoduje sa s teplotou na univariantnej krivke (bod B; obr. 5-3) pri uvažovanom konštantnom tlaku. Zároveň si možno všimnúť, že pri $T > T_{\rm B}$ sa stabilnejšou fázou stáva β-kremeň, pretože $\overline{G}_{\beta} < \overline{G}_{\alpha}$.

Závislosť mólovej voľnej energie α -kremeňa \overline{G}_{α} a β -kremeňa \overline{G}_{β} od tlaku pri konštantnej teplote je daná vzťahom (4-46):

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} \tag{4-46}$$

Mólové objemy látok sú vždy kladné, takže smernice kriviek v rovine \overline{G} -*P* sú kladné. Ako v prípade teploty, tlak $P_{\rm B}$ (obr. 5-4b), v ktorom sa pretínajú obidve krivky a teda $\overline{G}_{\alpha} = \overline{G}_{\beta}$, udáva tlak, pri ktorom obidve fázy koexistujú (sú v rovnováhe) za danej konštantnej teploty a v uvažovanom prípade sa zhoduje s bodom B na univariantnej krivke v obr. 5-3. Zo závislostí uvedených na obr. 5-4a,b môžeme posúdiť relatívnu stabilitu týchto dvoch fáz v rozličných *P*-*T* podmienkach. Za nízkej teploty a relatívne vyššieho tlaku je stabilnejšou fázou jednozložkovej SiO₂ sústavy α -kremeň a β -kremeň je stabilný pri nižšom tlaku a pri vyššej teplote.

Ak rozšírime fázový diagram pre SiO₂ znázornený na obr. 5-3 do vyšších tlakov a teplôt, získame celkový prehľad všetkých možných fáz bezvodého SiO₂, ktoré sa môžu vyskytovať v prírodných podmienkach na Zemi (obr. 5-5). Jednotlivé polymorfné modifikácie SiO₂ sa bežne vyskytujú v zemskej kôre a na základe ich prítomnosti sa dá odhadnúť tlak a teplota kryštalizácie. Tridymit a cristobalit vznikajú len vo vulkanickom prostredí vysokej teploty a nízkeho tlaku. Vysoko-tlaková polymorfná modifikácia SiO₂, coesit, je prítomná v horninách zemskej kôry zriedkavo, avšak spolu so stišovitom sa môže vyskytovať



Obr. 5-4. Závislosť mólovej Gibbsovej voľnej energie α - a β -kremeňa od a) teploty a b) tlaku. Prevzaté z Luth (1999).

v horninách, ktoré vznikli dopadom meteoritov obohatených o SiO₂, nakoľko dopadom sa na krátky čas tvorí vysoký tlak. Tlak, ktorý prevažuje v plášti, vytvára vhodné podmienky pre stabilitu coesitu a stišovitu, avšak nízka aktivita SiO₂ vo väčšine plášťových tavenín zabraňuje kryštalizácii akýchkoľvek polymorfných modifikácií SiO₂. Z obr. 5-5 vidíme, že od určitej teploty a tlaku sa tvorí tavenina, ktorá je od stabilitných polí kryštalických fáz SiO₂ oddelená univariantnými krivkami rôzneho sklonu. Takáto univariantná krivka sa nazýva **krivka** tavenia a pre pevné fázy má kladný sklon, t.j. s rastúcim tlakom sa zvyšuje teplota tavenia kryštalickej fázy.



Obr. 5-5. Stabilitné polia kryštalických polymorfných modifikácií SiO₂. Upravené podľa Swamy et al. (1994).

Nakoľko tavenie a kryštalizácia sú základné procesy v genéze magmatických hornín, vysvetlíme si podrobnejšie uvedený jav z termodynamického hľadiska. V tej oblasti P a T, kde sú stabilnejšie kryštalické fázy sú ich voľné energie nižšie ako voľná energia taveniny, $G_k < G_t$. Naopak, v oblasti P a T, kde je stabilnou fázou tavenina platí, že $G_k > G_t$. Pre akékoľvek hodnoty P a T ležiace priamo na krivke tavenia, ktorá oddeľuje tieto dve stabilitné polia, kryštalické fázy a tavenina koexistujú v rovnovážnom stave a ich voľné energie sú rovnaké, $G_k = G_t$. Sklon krivky tavenia vo fázovom diagrame *P*-*T* sa dá vysvetliť nasledovne. Majme sústavu, v ktorej kryštalická fáza a tavenina sú v rovnovážnom stave (obr. 5-6). Mólový objem a entropia týchto dvoch fáz sú rozdielne, pričom $V_k < V_t$ a $S_k < S_t$. Kvalitatívny odhad posunu rovnováhy pri zmene P a T sa dá urobiť použitím známeho LeChatelierovho princípu, ktorý hovorí, že ak sa objaví zmena v stave sústavy, sústava bude reagovať na túto zmenu takým spôsobom, aby čo najviac zmenšila vplyv tejto zmeny. Stavy s menším mólovým objemom sú stabilnejšie pri vyššom tlaku P, pretože keď rastie tlak na akúkoľvek fázu, jej objem sa bude zmenšovať, aby čo najviac zmiernil vplyv rastúceho tlaku. To znamená, že ak sa zvýši tlak o hodnotu +dP na sústavu, v ktorej je pôvodne kryštalická fáza a tavenina v rovnováhe, rozdiel v mólových objemoch týchto dvoch fáz určuje, že stav s menším objemom – kryštalická fáza – sa stáva stabilný. Na druhej strane, menej usporiadané stavy s vyššou entropiou sú stabilnejšie pri vyššej teplote, pretože keď sa zvýši teplota, tak bude rásť neusporiadanosť sústavy a teda aj jej entropia. To znamená, že zvýšenie teploty o +dT spôsobí zvýšenie stability taveniny, stav s vyššou entropiou. Pretože kryštalická fáza sa stáva stabilná pri vyšších tlakoch, ale tavenina naopak pri vyšších teplotách, sklon krivky tavenia môže byť len kladný v priestore P-T. Inak povedané, zvýšenie tlaku spôsobuje nárast teploty tavenia.



Obr. 5-6. Schématické znázornenie fázového diagramu pre kryštalickú fázu a jej taveninu. Krivka tavenia s kladným sklonom znamená, že s rastúcim tlakom sa zvyšuje teplota tavenia a že stabilitné pole hustejšej kryštalickej fázy s menším mólovým objemom sa rozširuje s rastúcim tlakom v porovnaní so stabilitným poľom taveniny.

V magmatických sústavách sú väčšinou prítomné aj viaceré prchavé zložky, najmä voda, ktorá výrazne ovplyvňuje stabilitu jednotlivých fáz a ich tavenie. Obr. 5-7 znázorňuje vplyv prítomnosti rôzneho obsahu vody na tavenie albitu. V neprítomnosti vody sa suchý albit

taví podľa priamky s kladným sklonom (obr. 5-7). Prítomnosť vody v sústave spôsobí výrazné zníženie teploty tavenia albitu približne o 300 °C pri parciálnom tlaku vody $P_{\rm H_2O} = 2$ kbar a o 500 °C pri $P_{\rm H_2O} = 10$ kbar v porovnaní s teplotou tavenia suchého albitu. Podobný jav zníženia teploty kryštalizácie (tavenia) je možné pozorovať aj v bežnom živote ľudí. Každý majiteľ auta používa v zime namiesto čistej vody do chladiča nemrznúcu zmes vody a etylénglykolu, aby zabránil zamrznutiu vody v chladiči. Etylénglykol vo vode spôsobuje zníženie teploty mrznutia (topenia) vody. Zníženie teploty tavenia s rastúcim tlakom $P_{\rm H_2O}$ je bežný jav v silikátových taveninách. Obr. 5-7 ilustruje účinok dekompresie (zníženia tlaku) na stúpajúcu vodou nasýtenú taveninu. Napr. vodou nasýtená tavenina, ktorá je pri P = 3 kbar a t = 850 °C sa bude riadiť podľa adiabatickej dekompresnej krivky, čo povedie len k malému zníženiu teploty. Ku kryštalizácii bude dochádzať pri P < 2 kbar. Predpokladajme, že v sústave je dostatočné množstvo vody pre nasýtenie taveniny vodou pri P = 5 kbar. V tejto sústave je parciálny tlak vody $P_{\rm H_2O} = 5$ kbar a preto pri P > 5 kbar bude mať krivka tavenia kladný sklon.



Obr. 5-7. Tavenie albitu v prítomnosti vody a bez vody. Tavenie suchého albitu predstavuje priamka so strmým kladným sklonom (označená ako Ab/L). Na druhej strane, krivka tavenia albitu v prítomnosti vody s parciálnym tlakom $P_{H_{2}O} = 5$ kbar má záporný sklon, avšak jej sklon sa mení na kladný vo vodou-nedosýtenej oblasti nad 5 kbar, kde $P_{H_{2}O} < P$. Pre sústavu albit-voda, v ktorej je parciálny tlak vody $P_{H_{2}O} = 8$ kbar má krivka tavenia záporný sklon až do tlaku P = 8 kbar (krivka vyznačená dlhými čiarkami) a potom pri $P_{H_{2}O} < P$ nadobúda kladný sklon. Vodou-nedosýtená časť krivky tavenia v sústave albit-voda pri $P_{H_{2}O} < P$ adobúda kladný sklon. Vodou-nedosýtená časť krivky tavenia v sústave albit-voda pri $P_{H_{2}O} = 2$ kbar je znázornená krátkymi čiarkami. Podľa Boettcher et al. (1982) a Burnham & Davis (1974).

5.3. Dvojzložkové sústavy

Grafické znázornenie fázových premien pre sústavu pozostávajúcu z jednej zložky môže byť vhodne vyjadrené dvomi intenzívnymi premennými – tlakom P a teplotou T (pozri

podkapitolu 5.2). V jednozložkovej sústave je zloženie všetkých fáz presne určené, nedochádza k zmene ich zloženia. V dvojzložkových (alebo viaczložkových) sústavách, keď fázové vzťahy chceme zobraziť v dvojrozmernom diagrame, musíme urobiť výber, ktorá intenzívna premenná bude udržovaná na konštantnej hodnote. Všeobecne, všetky fázy prítomné v horninotvorných sústavách majú premenlivé zloženie, takže väčšina dvojzložkových diagramov zobrazuje podiel dvoch zložiek na osi *x* vo forme hmotnostných alebo mólových zlomkov. Na vertikálnu os (os *y*) môžeme vynášať tlak *P*, pričom teplotu *T* považujeme za konštantnú (tzv. izotermický *P-X* diagram) alebo vynesieme *T* s *P* = konšt. (tzv. izobarický *T-X* diagram). Pre pochopenie a naučenie sa čítať z takýchto grafov si vyberieme niekoľko odlišných dvojzložkových sústav, ktoré predstavujú jednoduché modely magmatických tavenín.

5.3.1. Sústava CaMgSi₂O₆ (diopsid; Di) – CaAl₂Si₂O₈ (anortit; An) pri P = 1 atm

Ide o dvojzložkovú sústavu, v ktorej zložky diopsid a anortit sú v tavenine neobmedzene miešateľné vo všetkých pomeroch, avšak po kryštalizácii taveniny dochádza k ich odmiešaniu a tuhnú ako čisté kryštály diopsidu a anortitu. Dvojzložkovú sústavu CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈ prvýkrát vysvetlil vynikajúci petrológ N.L. Bowen. Dokonale nám poslúži k dvom cieľom: (1) uvedie nás do problematiky ako vôbec pochopiť a správne čítať dvojzložkové (binárne) fázové diagramy a (2) ako ukážka niektorých základných konceptov rovnovážneho tavenia a kryštalizácie v jednoduchom modeli "bazaltovej" magmy, v ktorej kryštalizuje plagioklas (anortit) a pyroxén (diopsid). Pre stručnosť sa zložka CaMgSi₂O₆ označuje skratkou Di a CaAl₂Si₂O₈ ako An.

Znázornenie tejto sústavy do dvojrozmerného izobarického T-X diagramu sa dá urobiť pomocou znalosti o znížení teploty tuhnutia (alebo tavenia), keď sa k jednej zložke pridá druhá zložka. Na obr. 5-8, T_k predstavuje teplotu tuhnutia alebo kryštalizácie taveniny čistého diopsidu-CaMgSi₂O₆ (resp. teplotu tavenia kryštálov diopsidu) v jednozložkovej sústave. Predstavme si teraz, že pri teplote T_k , kedy tavenina a kryštály diopsidu koexistujú v rovnováhe, pridáme druhú zložku, ktorá sa rozpustí v tavenine a zároveň nevytvára tuhý roztok s diopsidom, napr. CaAl₂Si₂O₈. Pridanie druhej zložky zapríčiní zriedenie taveniny a zníži teplotu kryštalizácie teraz už dvojzložkovej sústavy na T_{kz} (obr. 5-8). Pri teplote T_k sa kryštály diopsidu tavia a sústava sa skladá len z dvojzložkovej taveniny (čierny krúžok na obr. 5-8). Pri teplote T_{kz} (biely krúžok na obr. 5-8) obsahuje tavenina pridané množstvo druhej zložky (CaAl₂Si₂O₈) a zostatkové množstvo CaMgSi₂O₆ a je v rovnováhe s kryštálmi čistého diopsidu (biely štvorček na obr. 5-8). Ďalším pridaním druhej zložky dochádza k postupnému znižovaniu teploty tuhnutia, pričom zloženie taveniny sa posúva ďalej doprava po klesajúcej krivke. Táto krivka, ktorá predstavuje geometrické miesto bodov zníženej teplotv tuhnutia (alebo tavenia) po ďalšom pridaní druhej zložky do taveniny, sa nazýva liquidus alebo krivka liquidu.

Obr. 5-8 je časťou ľavej strany obr. 5-9, ktorý predstavuje kompletný *T-X* fázový diagram sústavy CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈ pri danom tlaku P = 1 atm. Na osi y na ľavej strane obr. 5-9 je vynesená teplota kryštalizácie čistej taveniny pozostávajúcej len z CaMgSi₂O₆ pri 1392 °C a na pravej strane je vynesená teplota kryštalizácie čistej anortitovej taveniny (CaAl₂Si₂O₈) pri 1553 °C. Medzi týmito dvomi čistými koncovými členmi, taveniny pozostávajúce zo zmesi týchto dvoch zložiek tuhnú pri klesajúcich teplotách, ako je to v obr. 5-9 vyznačené dvomi klesajúcimi krivkami liquida v opačných smeroch, ktoré sa pretínajú v bode E, zvanom **eutektický bod**. Pri teplotách, ktoré sú vyššie ako teploty na krivkách liquida sú zmesi týchto dvoch zložiek úplne roztavené (tavenina neobsahuje kryštály).



Obr. 5-8. Zníženie teploty tavenia diopsidu v dôsledku pridania druhej zložky do sústavy. Upravené podľa Best & Christiansen (2001).

Aby sme lepšie porozumeli fázovým vzťahom v tomto dvojzložkovom diagrame, zvlášť v dvojfázových poliach Tavenina + diopsid a Tavenina + anortit, je potrebné oboznámiť sa s ďalšími výrazmi a ďalším pravidlom. Izopleta je čiara konštantného zloženia. Na obr. 5-9 je znázornená ako vertikálna čiara prechádzajúca osou x pri An₉₀ a predstavuje 90 hmot. % CaAl₂Si₂O₈ a 10 hmot. % CaMgSi₂O₆. Izoterma je čiara konštantnej teploty; na obr. 5-9 je to konkrétne horizontálna čiara prechádzajúca osou v pri teplote 1400 °C. Priesečník izoplety a izotermy je bodom (čierny trojuholník), ktorý udáva teplotu (1400 °C v našom prípade) a celkové chemické zloženie (An₉₀ a Di₁₀) sústavy, ktorá sa skladá z dvoch fáz, taveniny a kryštálov čistého anortitu. Avšak, zatiaľ nevieme zodpovedať nasledujúce otázky: (1) aké je chemické zloženie taveniny a (2) aký je vzájomný podiel taveniny a kryštálov anortitu v tejto dvojzložkovej a dvojfázovej sústave? Všimnite si, že izoterma pretína krivku liquidu v bode L (otvorený krúžok) a tiež pretína izopletu až do čistého anortitu (An_{100}) v bode S (čierny štvorček). Úsečka spájajúca body L a S spája dve stabilne koexistujúce fázy v bodoch, ktoré predstavujú ich zloženie vzhľadom k zložkám prítomným v sústave. Bod S jednoznačne vyjadruje zloženie kryštálov anortitu, CaAl₂Si₂O₈. Bod L vyjadruje zloženie koexistujúcej taveniny pri teplote 1400 °C, ktoré zistíme vynesením izoplety z bodu L k osi x, v tomto prípade odčítame, že zloženie koexistujúcej taveniny je 62 hmot. % An a 38 hmot. % Di (An₆₂ a Di₃₈). To znamená, že liquidus, resp. krivka liquida je geometrickým miestom bodov udávajúcich zloženie taveniny koexistujúcej s tuhou fázou (alebo fázami) pri danej teplote T. Práve stanovené zloženie kryštálov a taveniny je analogické mineralogickému zloženiu horniny.

Zastúpenie týchto dvoch fáz (taveniny a kryštálov anortitu) za daných podmienok, teda pri t = 1400 °C a P = 1 atm vieme určiť použitím **pákového pravidla**. Úsečku medzi bodom L a S môžeme pri troche predstavivosti považovať za analógiu k mechanickej páke, na ktorej sú zavesené závažia S a L, pričom čierny trojuholník predstavuje oporný nosník tejto páky (obr. 5-10). Pre rovnováhu (páka je v horizontálnej polohe) musí platiť, že hmotnostný podiel tuhej fázy (kryštálov) S vynásobený dĺžkou pravého ramena páky y sa musí rovnať hmotnostnému podielu taveniny L vynásobenému dĺžkou ľavého ramena páky x:

$$Sy = Lx \tag{5-4}$$

Pretože S + L = 1, tak možno napísať, že Sy = (1 - S)x = x - Sx alebo:

$$S = \frac{x}{(y+x)}$$
(5-5)



Obr. 5-9. Dvojzložková (binárna) sústava CaMgSi₂O₆(Di)-CaAl₂Si₂O₈(An) pri P = 1 atm. Prevzaté a upravené podľa Best & Christiansen (2001).

Vzťah (5-5) je matematickým vyjadrením pákového pravidla. Ak teda chceme poznať zastúpenie taveniny a kryštálov anortitu, stačí vo fázovom diagrame (obr. 5-9) zmerať vzdialenosti x a y od čierneho trojuholníka a dosadiť do vzťahu (5-5). V našom prípade dostaneme číslo 0,72, ktoré udáva váhový podiel kryštálov anortitu v sústave pri 1400 °C, ktorej celkové zloženie je An₉₀. Tento podiel vynásobený 100 predstavuje hmotnostné percentá kryštálov, teda 72% a zostávajúcich 28% pripadá na taveninu.



Obr. 5-10. Pákové pravidlo na určenie váhového podielu kvapalnej (tavenina) a pevnej fázy (kryštály) pri danej teplote a celkovom chemickom zložení uvažovanej sústavy.

Sledujme ďalej dráhu kryštalizácie taveniny pri zložení An₉₀ z oblasti nad krivkou liquida. Ako dochádza k chladnutiu taveniny, prvé kryštály čistého anortitu sa začnú objavovať pri 1520 °C (vtedy, keď izopleta na obr. 5-9 pretne krivku liquida na pravej strane diagramu). S ďalším poklesom teploty a keď prevláda rovnovážny stav, kryštalizuje čoraz viac anortitu a zostávajúca **reziduálna tavenina** obsahuje čoraz viac diopsidu (pohybujeme sa po po pravej krivke liquida na obr. 5-9 smerom doľava). Zloženie tejto čoraz viac obohatenej reziduálnej taveniny o diopsid spolu so zmenou zastúpenia taveniny a anortitových kryštálov sa dá sledovať pomocou grafického znázornenia rady časti izoteriem spájajúcich body S a L a izoplet a použitia pákového pravidla, takisto ako sme to urobili v predchádzajúcom prípade. Pri 1274 °C zostáva teplota sústavy po určitý čas konštantná, až pokiaľ všetka tavenina nevykryštalizuje na čistý anortit a diopsid v pomere 90/10 a volá sa **eutektická teplota** T_e . Eutektický bod E je jediným invariantným bodom v izobarickom dvojzložkovom diagrame. Pre P = konšt. z fázového pravidla (5-3) vyplýva, že v = 1 + c - f

= 1 + 2 - 3 = 0. To znamená, že v eutektickom bode tejto sústavy má každá intenzívna premenná presne definovanú veľkosť: P = 1 atm, t = 1274 °C (resp. T = 1547 K) a zloženie všetkých troch koexistujúcich fáz, tavenina $X_L = An_{42}(Di_{58})$ a kryštály čistého anortitu a diopsidu. Eutektický bod leží na spojnici štyroch stabilitných polí:

- 1. Tavenina
- 2. Kryštály čistého diopsidu a anortitu pod izotermou 1274 °C
- Tavenina + kryštály diopsidu, trojuholníková oblasť na ľavej strane diagramu od bodu E (obr. 5-9)
- 4. Tavenina + kryštály anortitu, trojuholníková oblasť na pravej strane diagramu od bodu E (obr. 5-9).

Liquidus, resp. krivka liquida zároveň vyjadruje aj **stupeň nasýtenia**, je tzv. **saturačnou čiarou**. Pri teplote napr. 1350 °C na obr. 5-9, taveniny, ktorých zloženie sa nachádza medzi $An_{20}(Di_{80})$ a $An_{55}(Di_{45})$ sú nedosýtené ktoroukoľvek kryštalickou fázou a teda žiadne kryštály nekoexistujú s týmito taveninami, pretože ich koncentrácie neprekročili ich rozpustnosť (aktivity < 1). Na druhej strane, taveniny viacej obohatené o CaAl₂Si₂O₈ ako An₅₅ sú presýtené o túto zložku a kryštály anortitu koexistujú v rovnováhe s týmito taveninami.

Podrobne vysvetlená dvojzložková sústava CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈ je príkladom veľmi zjednodušeného modelu kryštalizácie čadičových magiem. Z magiem s relatívne vysokým obsahom anortitu najprv vypadávajú kryštály anortitu, akonáhle dosiahne teplota tuhnutia niektorú z hodnôt na krivke liquida. Po kryštalizácii vápenatého plagioklasu, keď dosiahne teplotu 1274 °C v eutektickom bode E, začne kryštalizovať pyroxén obohatený o diopsid. Čadiče vzniknuté týmto spôsobom môžu často obsahovať vysokoteplotné fenokrysty (výrastlice) plagioklasov v jemnejšej prevažne pyroxény obsahujúcej matrici. Čadičové magmy, ktoré obsahujú viacej diopsidu (CaMgSi₂O₆) majú fenokrysty pyroxénov a plagioklas tvorí len jemnozrnejšiu matricu čadiča.

Takisto ako v prípade jednozložkových sústav, fázové diagramy dvojzložkových sústav je možné zostaviť z analýzy závislosti voľnej energie od *P*, *T* a zloženia a použitím kritérií pre rovnováhu (dve fázy koexistujú v rovnováhe za daných podmienok *P*, *T*, *X*, ak ich voľné energie sa rovnajú) a stabilitu (najstabilnejšou fázou je tá, ktorá má minimum voľnej energie za daných podmienok). Preto na základe série vypočítaných *G*-*X* diagramov pre rôzne teploty možno zistiť, ktoré z fáz budú stabilné v závislosti od teploty *T* a zloženia *X*. Postup, akým je možné zostrojiť *T*-*X* diagram pre sústavu CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈ na základe výpočtov a analýzy *G*-*X* diagramov pre rôzne teploty za *P* = konšt. znázorňuje obr. 5-11.

Voľná energia mechanickej zmesi kryštálov diopsidu a anortitu je daná súčtom voľnej energie diopsidu G_{Di} a anortitu G_{An} a na obr. 5-11 je znázornená priamkou. Na druhej strane, *G* akéhokoľvek roztoku, je jedno, či vo forme taveniny alebo tuhého roztoku má v grafickom vyjadrení tvar krivky (obr. 5-11). Pri T_1 , napr. 1600 °C, teda nad teplotou krivky liquida, tavenina akéhokoľvek zloženia medzi dvoma koncovými členmi CaMgSi₂O₆ (Di) a CaAl₂Si₂O₈ (An) má nižšiu *G* ako zmes kryštálov diopsidu a anortitu, takže tavenina je stabilnejšia fáza v porovnaní so zmesou kryštálov. Naopak, pri T_5 , napr. pod eutektickou teplotou 1274 °C má zmes kryštálov nižšiu *G* ako tavenina (obr. 5-11). Pri T_2 (1400 °C) sa hodnota *G* taveniny i zmesi kryštálov zákonite zvýši (čo vyplýva zo vzťahu dG/dT = -S, keďže entropia sa pri poklese teploty znižuje), no v prípade taveniny o trochu viac, takže *G* taveniny CaAl₂Si₂O₈ je vyššia ako anortitových kryštálov, hoci *G* taveniny ostáva stále nižšia ako *G* kryštálov diopsidu. Vidíme, že pri T_2 sa priamka pretína s krivkou taveniny pri určitom zložení taveniny a že $G_{An}^{tavenina} = G_{An}^{kryštály}$. Táto rovnosť znamená, že tavenina na krivke liquida pri T_2 vo fázovom diagrame T-X je v rovnováhe s kryštálmi čistého anortitu. S ďalším poklesom teploty pod T_2 , bod dotyčnice sa posúva pozdĺž krivky taveniny smerom k väčším



koncentráciám Di, pretože krivka taveniny sa posúva smerom nahor rýchlejšie ako priamka pre *G* zmesi kryštálov a pri nejakej teplote $T < T_2$, ale súčasne vyššej ako T_3 sa ľavý koniec krivky pretína s $G_{\text{Di}}^{\text{kryštály}}$ a teda pri teplote tavenia kryštálov čistého diopsidu. Pri ďalšom poklese teploty pod T_3 sa body dotyčníc k sebe približujú a nakoniec pri $T = T_e$ (1274 °C) splynú do jedného bodu, pretože Gibbsova voľná energia An je vo všetkých troch koexistujúcich fázach rovnaká, rovnako aj G_{Di} je tá istá vo všetkých troch fázach, hoci má inú hodnotu ako G_{An} .

Obr. 5-11. Séria *G-X* diagramov pre dvojzložkovú sústavu CaMgSi₂O₆(Di)-CaAl₂Si₂O₈(An) pri P = 1 atm. Horných 5 diagramov ukazuje ako sa mení *G* jednotlivých fáz so zmenou teploty *T* a zloženia *X* pri P = konšt. Spodný diagram je zobrazením stability a rovnovážnych asociácií jednotlivých fáz. Podľa Best & Christiansen (2001).

5.3.2. Sústava $Mg_2SiO_4 - SiO_2$ pri P = 1 atm

Diagram stability tejto dvojzložkovej sústavy (obr. 5-12) má tiež eutektický bod E, podobne ako v sústave CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈. Taveniny, ktoré obsahujú 61-70% SiO₂, kryštalizujú obdobným spôsobom ako taveniny v predchádzajúcej sústave. Sústava Mg₂SiO₄-SiO₂ poskytuje dobrý základ pre objasnenie vzniku a vývoja magmy, vysvetľuje inkompatibilitu medzi fázami, nemiešateľnosť tavenín, rozdiel medzi rovnovážnou a frakčnou kryštalizáciou a inkongruentné tavenie.



Obr. 5-12. Dvojzložková sústava Mg_2SiO_4 -SiO₂ pri tlaku 1 atm. Stabilitné polia, ktoré obsahujú taveninu (silikátovú taveninu) a kryštalickú fázu sú označené písmenom T + príslušná kryštalická fáza. Stabilitné polia obsahujúce dve kryštalické fázy sú označené napr. Fo + En. Fo – forsterit; En – enstatit; Cr – cristobalit; Tr – tridymit a T – tavenina. Čistý forsterit obsahuje 42,7 hmot. % SiO₂, čistý enstatit 59,85 hmot. %, bod R približne 61 hmot. % a bod E približne 65 hmot. % SiO₂. Spodná časť obrázku predstavuje zväčšenú a čiastočne skreslenú oblasť fázového diagramu v okolí peritektického reakčného bodu R. Podľa Bowen & Anderson (1914 in Best & Christiansen 2001).

Inkompatibilita medzi fázami. Z výskumov magmatických hornín vyplýva, že niektoré minerály sa nikdy nenachádzajú spolu, a ak áno, tak len za výnimočných okolností. Existujú dve príčiny uvedeného javu. Vďaka spôsobu vzniku a následného vývoja prírodných magmatických tavenín, minerály, kryštalizujú pri ktoré vvsokej teplote z málo diferencovaných tavenín len zriedkavo, ak vôbec, koexistujú s minerálmi, ktoré kryštalizujú pri najnižších teplotách z vysoko diferencovaných tavenín. Z tohto dôvodu je veľmi malá pravdepodobnosť, že napr. vysokoteplotný forsterit (Mg-olivín) a nízko-teplotný albit budú prítomné v jednej asociácii, aj keď v princípe môžu tvoriť termodynamicky stabilnú, rovnovážnu asociáciu. Na druhej strane, nefelín-kremeň a forsterit-kremeň sú minerálne asociácie, ktoré sú termodynamicky nestabilné. V prírode by sa mohli vyskytovať také magmatické horniny, ktoré obsahujú Mg-olivín a kremeň. avšak je viac-menej pravdepodobné, že jeden alebo obidva minerály budú rozrušené alebo čiastočne resorbované, čo poukazuje na nerovnovážny stav. Sústava Mg₂SiO₄-SiO₂ potvrdzuje, že forsterit a kremeň nemôžu byť v rovnováhe pri P = 1 atm (resp. v tomto prípade pri akomkoľvek tlaku), avšak prednostne reagujú za vzniku stabilnejšieho enstatitu.

Uvažujme s kryštalizáciou taveniny, ktorá začína chladnúť z teploty 1900 °C a obsahuje 50 hmot. % SiO₂, čo je typický obsah SiO₂ pre bazalty. Izopleta pri 50 hmot. % pretína krivku liquida pri teplote ~1815 °C a pri tejto teplote začína kryštalizovať minerál forsterit. Po ďalšom ochladení na 1558 °C, z pákového pravidla zistíme, že v rovnováhe sa sústava skladá zo 60 hmot. % kryštálov forsteritu a 40 hmot. % taveniny. Pri teplote 1556 °C sa táto sústava

nachádza pod krivkou solidu a pozostáva z kryštálov forsteritu (58 hmot. %) a kryštálov enstatitu (42 hmot. %). Pri teplote 1557 °C existuje rovnovážna asociácia kryštálov forsteritu a enstatitu spolu s taveninou, bod R (obr. 5-12), ktorá je obohatená o SiO₂ (približne 61 hmot. %) v porovnaní s kryštálmi enstatitu (58,95 hmot. %). Zníženie podielu kryštálov forsteritu o 2 hmot. % medzi teplotami 1558 °C a 1556 °C je spôsobené resorpciou (pohltením) alebo rozpustením v tavenine pri teplote 1557 °C podľa reakcie:

$$\begin{array}{ll} Mg_2SiO_4 + SiO_2 \leftrightarrow 2MgSiO_3 + latentné teplo \\ forsterit v tavenine enstatit \end{array}$$
(5-a)

Toto je ukážka reakcie, v ktorej kryštály s jedným chemickým zložením reagujú s taveninou iného chemického zloženia za vzniku kryštálov s tretím, odlišným chemickým zložením. Pri teplote 1557 °C je izobarická rovnováha v tejto dvojzložkovej sústave s tromi prítomnými fázami (forsterit, enstatit a tavenina R) invariantná. Bod R na krivke liquida sa nazýva **peritektický bod**.

Kryštalizácia taveniny, ktorá obsahuje 59,85 hmot. % SiO₂ a 40,15 hmot. % MgO – chemické zloženie enstatitu – znázorňuje, čo sa udeje s rovnováhou pevná fáza (kryštály) – tavenina v peritektickom bode R. Pri chladnutí taveniny s uvedeným zložením začína forsterit kryštalizovať pri ~1600 °C a ďalej kryštalizuje do stavu, keď pri 1557 °C dochádza k jeho resorpcii (pohlteniu) v tavenine R, pričom pri teplote 1557 °C sa jedinou prítomnou fázou v sústave stáva enstatit. Takýto práve spomenutý typ reakcií je bežný v prirodzených taveninách a je faktorom, ktorý prispieva k rozmanitosti v chemickom zložení magmatických hornín.

Rovnovážna a frakčná kryštalizácia. Prirodzené magmy kryštalizujú medzi dvomi ideálnymi koncovými spôsobmi kryštalizácie:

- I. **dokonalá rovnovážna kryštalizácia**, v ktorej kryštály neustále reagujú s taveninou a sú v úplnej rovnováhe s taveninou pri zmene *P*-*T*-*X* podmienok. Reakcie medzi taveninou a kryštálmi sú vratné v každom štádiu procesu.
- II. Dokonalá frakčná kryštalizácia je prípad, keď vzniknuté kryštály sú ihneď alebo čo možno najskôr po vzniku oddelené od zvyškovej taveniny, takže nemôže dochádzať k reakciám medzi kryštálmi a taveninou pri zmene *P-T-X* podmienok. Sú to nevratné procesy.

Dokonalá rovnovážna kryštalizácia sa môže uplatniť len vo veľmi obmedzených podmienkach. Pri akýchkoľvek *P-T* podmienkach, každá fáza musí byť homogénna a musí mať rovnaké chemické zloženie. Rýchlosť zmien v intenzívnych premenných musí byť nižšia ako rýchlosť najpomalších procesov, aby magma mala dostatok času vysporiadať sa s týmito zmenami. Zmeny v intenzívnych premenných sú reverzibilné v každom štádiu a pôvodný rovnovážny stav, ktorý je charakterizovaný jedným typom taveniny a chemickým zložením kryštálov, sa dá znovu obnoviť. Nemôže dochádzať k žiadnej separácii jednotlivých fáz. Celkové zloženie sústavy sa nemôže zmeniť a počiatočné zloženie sústavy musí zostať zachované, takže ide o uzavretú sústavu. Každá časť je v kontakte s každou ďalšou časťou sústavy. Tento ideálny, vratný proces rovnovážnej kryštalizácie sa uplatňuje len za výnimočných okolností, najmä v hlbinných magmatických sústavách. Príkladom takejto kryštalizácie môže byť kryštalizácia magmy s obsahom 50 a 59,85 hmot. % SiO₂ (obr. 5-12).

Frakčná kryštalizácia je výrazne odlišný proces. Uplatňuje sa do rôznej miery vo všetkých magmatických taveninách, pretože reakcie medzi kryštálmi a taveninou sú neúplné v dôsledku pomalého priebehu. V ideálnom prípade nedochádza k žiadnym reakciám medzi taveninou a kryštálmi, ktoré vykryštalizujú v priebehu meniacich sa stavov sústavy. Aby sa zabránilo reakcii, musí prebehnúť **separácia**, **izolácia** alebo **frakcionácia** taveniny od kryštálov. Uvedená frakcionácia môže prebehnúť tromi nasledujúcimi spôsobmi:

1. ako separácia všetkých kryštálov a taveniny v dôsledku rozdielov v ich hustotách alebo iných dynamických procesov v magme.

- 2. Kryštály a tavenina navzájom nereagujú, pretože rýchlosť reakcie je zanedbateľne nízka.
- 3. Príčinou frakcionácie môže byť tvorba ochrannej vrstvy iného zloženia na pôvodnom kryštály, v dôsledku čoho dochádza k účinnej separácii kryštálu od taveniny a zabráneniu akejkoľvek reakcie medzi nimi. Toto je bežný spôsob frakcionácie kryštálov od koexistujúcej taveniny v magmách. V bazaltickej tavenine, ktorá je simulovaná pomocou sústavy Mg₂SiO₄-SiO₂, môže dochádzať na rozhraní medzi taveninou a forsteritom ku vzniku stabilného enstatitu, tvoriac tak reakčný lem na metastabilnom forsterite v peritektickom bode R. Toto prerastanie môže vzniknúť v priebehu relatívne rýchlych zmien v intenzívnych premenných, takže tavenina sa snaží zachovať svoje pôvodné zloženie kryštalizáciou novej skôr ako dôide k odstráneniu metastabilných stabilnej fázy kryštálov prostredníctvom reakcie s taveninou.

Frakčná kryštalizácia sa dá dobre znázorniť pomocou sústavy Mg₂SiO₄-SiO₂. Uvažujme znova taveninu, ktorá obsahuje 50 hmot. % SiO2 (obr. 5-12). Pri 1815 °C začína kryštalizovať forsterit, pričom utuhnuté kryštály sú ihneď oddelené od taveniny spôsobom 1 alebo 2. Výsledkom je, že celkové chemické zloženie sústavy udáva tavenina, ktorá sa obohacuje o SiO₂, pretože sústava stráca informácie o svojom pôvodnom zložení. Ďalším ochladzovaním vznikajú nové kryštály forsteritu, ktoré sa ihneď oddeľujú od zostávajúceho podielu taveniny. Nakoniec s pokračujúcou frakcionáciou, zvyšková tavenina - možno ju považovať za celú sústavu, ktorá stratila informácie o utuhnutých kryštáloch forsteritu dosiahne peritektický bod R pri 1557 °C. V tomto prípade môže byť proces frakcionácie pri poklese teploty sprevádzaný vznikom reakčných lemov stabilného enstatitu okolo predtým utuhnutých kryštálov forsteritu. Pokračujúce ochladzovanie vedie k ďalšej kryštalizácii enstatitu, ktorý je oddelený od sústavy. Nakoniec, zvyšková tavenina dosiahne eutektický bod E pri 1543 °C, v ktorom kryštalizuje enstatit a kristobalit (polymorfná modifikácia SiO₂) stabilná pri tejto teplote). Kryštalizácia je úplná. Ako vidieť, medzi rovnovážnou a frakčnou kryštalizáciou sú podstatné rozdiely:

- a) pre vyššie uvažované zloženie (50 hmot. % SiO₂), zvyšková tavenina neutuhla v peritektickom bode R ako v prípade rovnovážnej kryštalizácie.
- b) Rozsah teplôt pri ktorom dochádza k frakcionácii je väčší ako v prípade rovnovážnej kryštalizácie.
- c) Chemické zloženie vznikajúcich zvyškových tavenín znázornených pomocou variačného diagramu je rozmanitejšie pri frakčnej kryštalizácii ako pri rovnovážnej kryštalizácii (obr. 5-13). Avšak, pri obidvoch spôsoboch kryštalizácie sú zvyškové taveniny obohatené o SiO₂ a ochudobnené o MgO vzhľadom k pôvodným taveninám.
- d) Kryštalické produkty frakčnej kryštalizácie majú tiež rozmanitejšie chemické zloženie ako produkty rovnovážnej kryštalizácie (obr. 5-13). Výsledná minerálna asociácia vzniknutá rovnovážnou kryštalizáciou – forsterit + enstatit – sa nachádza v takom pomere, aby celkové chemické zloženie bolo rovnaké ako zloženie pôvodnej taveniny, teda 50 hmot. % SiO₂. Na druhej strane, frakčnou kryštalizáciou vzniká nová kryštalická fáza cristobalit. Výsledná hornina, ktorá sa skladá z asociácie cristobalit + enstatit je presýtená s SiO₂, zatiaľ čo skôr vzniknuté kryštály forsteritu poukazujú na nedosýtenie sústavy s SiO₂.

V modelovej sústave Mg_2SiO_4 -SiO_2 tvorí forsterit a enstatit **reakčný pár**, ktorý vzniká okolo peritektického bodu R. V skutočných magmatických taveninách, ktoré obsahujú ďalšie zložky, je možné pozorovať reakčný pár olivínu a ortopyroxénu ako reakčný lem ortopyroxénu na olivíne v rámci jedného kryštalického zrna. Vo väčšom merítku sa dá tento reakčný pár pozorovať vo vrstvách olivíno-nosnej horniny, ktorá je pokrytá horninou s vysokým obsahom ortopyroxénov vo vrstevnatej mafickej intrúzii (ľavá časť spodného

diagramu na obr. 5-13). Reakciou medzi klinopyroxénom a taveninou vo vápenatoalkalických magmách dochádza ku vzniku amfibolu. Neúplné reakcie takéhoto druhu v dioritických horninách vedú ku vzniku reakčných lemov amfibolu okolo xenomorfného, nestabilného klinopyroxénu. Pri nižšej teplote môže amfibol reagovať s viac frakcionovanou magmou za vzniku biotitu. Dva a viaceré reakčné páry môžu vzniknúť vo frakcionovaných magmách s mnohými zložkami a tvoria tzv. **nespojitý reakčný rad**. V magmatických taveninách sa môže objaviť viacero reakčných radov, čo závisí od ich celkového chemického zloženia a zmien intenzívnych premenných.



Obr. 5-13. Kryštály a taveniny, ktoré sa tvoria v priebehu rovnovážnej kryštalizácie (vrchná časť obrázku) a frakčnej kryštalizácie (spodná časť obrázku) pôvodnej taveniny obsahujúcej 50 hmot. % $SiO_2 v dvojzložkovej sústave Mg_2SiO_4-SiO_2$ pri tlaku 1 bar. Počas rovnovážnej kryštalizácie kryštalizuje v rannom štádiu ochladzovania forsterit a konečné produkty sú forsterit + enstatit v pomere, ktorý má celkové chemické zloženie presne 50 hmot. % SiO_2 . Počas frakčnej kryštalizácie v smere klesajúcej teploty sú produkty kryštalizácie (v tomto prípade znázornené v hypotetickej gravitačnej sekvencii) forsterit, potom enstatit a nakoniec enstatit + cristobalit. Podľa Best & Christiansen (2001).

Inkongruentné tavenie. Kryštalizácia taveniny, ktorá obsahuje 59,85 hmot. % SiO₂ a 40,15 hmot. % MgO – chemické zloženie enstatitu – vysvetlená vyššie bola ukážkou princípu reakčných vzťahov v chladnúcej tavenine. Ak teraz obrátime proces chladnutia a kryštály enstatitu zahrejeme pri P = 1 atm, zistíme, že tavenie bude prebiehať neočakávaným spôsobom. Na rozdiel od bežného kongruentného topenia ľadu na kvapalnú vodu, inkongruentné tavenie enstatitu pri jeho teplote tavenia 1557 °C vedie ku vzniku taveniny mierne obohatenej o SiO₂ a kryštálov forsteritu (obr. 5-12 a reakcia 5-a). S rastúcou teplotou sa taví aj forsterit v silikátovej tavenine, až nakoniec pri 1600 °C prebehne úplné tavenie, ktoré vedie ku vzniku taveniny s rovnakým chemickým zložením ako mal pôvodne

enstatit. Na rozdiel od iných hypoteticky čistých minerálov, ako albit, forsterit a diopsid, ktoré majú presne definovanú teplotu tavenia pre daný tlak, čistý enstatit má určitý rozsah teplôt tavenia, v ktorom silikátová tavenina koexistujúca s ďalšími kryštálmi má odlišné chemické zloženie v porovnaní s pôvodným zložením pevnej fázy. Neskôr uvidíme, že všetky pevné roztoky sa tiež tavia inkongruentne. Správanie podľa inkongruentného tavenia minerálov má veľký význam nielen v konkrétnych magmatických sústavách, ale tiež pre celú Zem. Inkongruentné tavenie je základná príčina diferenciácie Zeme na zemský plášť obohatený o Mg a zemskú kôru obohatenú o Si a ochudobnenú o Mg v celej geologickej histórii vývoja Zeme.

Nemiešateľnosť tavenín. V sústave Mg₂SiO₄-SiO₂ sa homogénna tavenina so zložením v intervale 70-100 hmot. % SiO₂ rozdelí po ochladení pod teplotu krivky **solvusu** na dve stabilné navzájom nemiešateľné taveniny (na obr. 5-12 je solvus znázornený čiarkovanou krivkou v tvare zvona). Napr. tavenina pri teplote 2000 °C, ktorá obsahuje 80 hmot. % SiO₂ sa rozdelí na dve taveniny pri teplote 1900 °C. Jedna tavenina obsahuje 72 hmot. % SiO₂ a druhá 96 hmot. % SiO₂. Tavenina s vyšším obsahom SiO₂ a tvoriaca menší podiel bude prítomná vo forme kvapiek v tavenine s nižším obsahom SiO₂ a vyšším podielom. V dôsledku rozdielnej hustoty sa môžu tieto dve taveniny oddeľovať, pričom vytvoria odlišné vrstvy. Po ochladení týchto tavenín pod teplotu 1700 °C dochádza ku kryštalizácii cristobalitu, avšak vo výrazne rozdielnom pomere, ktorý možno určiť z pákového pravidla. Typická vlastnosť nemiešateľných tavenín je teda, že kryštalické fázy v rovnováhe sú síce tie isté, avšak v odlišných vzájomných pomeroch.

Pretože takmer všetky magmatické horniny obsahujú minerály zo skupiny živcov, v ďalšej časti sa budeme venovať trom dvojzložkovým sústavám, draselný K-živec-anortit, albit-anortit a K-živec-albit. V obidvoch predchádzajúcich dvojzložkových sústavách (podkapitola 5.3.1 a 5.3.2) mali kryštalické fázy presne definované zloženie bez toho, aby sa tvorili akékoľvek pevné roztoky medzi uvažovanými zložkami. Na druhej strane, v sústave albit-anortit dochádza k tvorbe pevných roztokov medzi zložkami koncových členov (albit a anortit) v akomkoľvek vzájomnom pomere, pretože sú navzájom neobmedzene miešateľné. V sústavách draselný K-živec-anortit a K-živec-albit majú tieto zložky obmedzenú vzájomnú miešateľnosť.

5.3.3. Sústava KAlSi $_{3}O_{8}$ (K-živec; Kf) – CaAl $_{2}Si_{2}O_{8}$ (anortit; An): obmedzená vzájomná miešateľnosť

Táto sústava (obr. 5-14) pripomína sústavu CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈, avšak v tomto prípade existuje obmedzená miešateľnosť medzi K-živcom a Ca-živcom pri určitých nízkych váhových percentách. Stabilitné pole s označením Kf_{SS} v tvare úzkeho klinu sa nachádza v ľavej časti fázového diagramu a podobné stabilitné pole označené ako An_{SS} leží v pravej časti diagramu. Nad izotermou prechádzajúcou eutektickým bodom je krivka solidu, ktorá oddeľuje polia stability kryštalických fáz od polí stability dvoch fáz, tavenina + Kf_{SS} (T + Kf_{SS}) a tavenina + An_{SS} (T + An_{SS}). Solidus konverguje s osou teploty pri teplotách tavenia čistého anortitu a K-živca. Pre magmatickú sústavu s celkovým zložením An₇₀Kf₃₀ pri 950 °C, izoterma spájajúca liquidus a solidus ukazuje, že kryštály so zložením An₉₆Kf₄ sú v rovnováhe s taveninou so zložením An₂₁Kf₇₉. Pákovým pravidlom stanovíme, že 64 hmot. % tejto sústavy tvoria kryštály a 36 hmot. % pri 850 °C na približne 2 hmot. % pri 1100 °C.



Obr. 5-14. Vodou nasýtená sústava KAlSi₃O₈(Kf)-CaAl₂Si₂O₈(An) pri tlaku 5 kbar. Pri tlaku 1 bar je táto sústava rozšírená o stabilitné pole leucitu, ktorý sa rozpadá pri vysokom tlaku a v sústave s prítomnou vodou, ako v tomto prípade. Podľa Yoder et al. (1957 in Best & Christiansen 2001).

5.3.4. Sústava NaAlSi₃O₈ (albit; Ab) – CaAl₂Si₂O₈ (anortit; An) pri P = 1 atm: úplná vzájomná miešateľnosť zložiek

Vďaka dokonalej (neobmedzenej) miešateľnosti albitu a anortitu v kvapalnej aj pevnej fáze, má liquidus a solidus povahu jednoduchých kriviek, ktoré sa pretínajú pri teplote tavenia (alebo tuhnutia) čistého albitu a čistého anortitu (obr. 5-15). Vo vnútri univariantného dvojfázoveho poľa T + Pl_{SS} (tavenina + pevný roztok), určitá definovaná teplota *T* presne určuje rovnovážne zloženie taveniny a kryštálov, ktoré sa dá zistiť z priesečníkov izotermy s krivkou liquida (biely krúžok) a krivkou solida (čierny štvorček). Podobne, aj zloženie jednej z fáz presne vymedzuje zloženie druhej fázy a hodnotu teploty. Zastúpenie kryštálov a taveniny pri danej teplote *T* závisí od celkového zloženia univariantnej sústavy a dá sa určiť z pákového pravidla. Pri danej teplote *T* vo vnútri univariantného dvojfázového poľa T + Pl_{SS}, utuhnuté kryštály obsahujú viac anortitovej zložky ako koexistujúca tavenina, ktorá obsahuje viac albitovej zložky. Napr. prvé kryštály, ktoré vznikajú tuhnutím taveniny so zložením An₄₀ pri 1425 °C, majú zloženie An₇₈(Ab₂₂). Postup kryštalizácie môže byť graficky znázornený sériou izoteriem pri klesajúcej teplote. S poklesom teploty, tuhne čoraz viacej taveniny a zvyšná časť taveniny obsahuje čoraz viac albitu.

Akýkoľvek plagioklasový pevný roztok, ktorého zloženie leží medzi čistými koncovými zložkami Ab a An sa taví inkongruentne s rastúcou teplotou, čo vedie k tomu, že tavenina obsahuje viacej albitu a kryštály viac anortitu ako pôvodný pevný roztok. Napr. tavením kryštálov o zložení An₄₀(Ab₆₀) vzniká tavenina so zložením An₈(Ab₉₂). S rastom teploty postupuje tavenie, pričom vzniká na úkor kryštálov tavenina a zároveň dochádza k obohacovaniu kryštálov a taveniny o anortit. Pri teplote 1425 °C sa tavia posledné kryštály so zložením An₇₈(Ab₂₂) a vzniká tavenina s pôvodným zložením plagioklasového pevného roztoku, An₄₀(Ab₆₀). Môže sa zdať paradoxné, že v uzavretej sústave sa postupnou kryštalizáciou tavenina a vznikajúce kryštály obohacujú o albit a postupným tavením sa obohacujú o anortit. Dochádza k tomu preto, že zastúpenie taveniny a pevného roztoku sa zhodne a spojite mení so súčasnými spojitými zmenami v ich zložení ako sa mení teplota. Tento jav sa dá ukázať pomocou nasledovnej reakcie, ktorá je ukážkou hmotnostnej bilancie pre sústavu s celkovým zložením An₄₀:

72,9 hmot. % taveniny s $An_{29,2}$ + 27,1 hmot. % kryštálov s $An_{70,3}$ pri 1387 °C 80,6 hmot. % taveniny s $An_{32,3}$ + 19,4 hmot. % kryštálov s $An_{73,6}$ pri 1400 °C



Obr. 5-15. Dvojzložková sústava NaAlSi₃O₈(Ab)-CaAl₂Si₂O₈(An) pri P = 1 bar. Podľa Best & Christiansen (2001) a Rieder & Povondra (1997).

Rovnováhu medzi tvoriacimi sa kryštálmi a taveninou v sústave NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ možno vyjadriť výmennou reakciou:

 $Na^{+}Si^{4+} = Ca^{2+}Al^{3+}$ (5-b)

Aby prebehla výmena, musia tieto ióny migrovať (prostredníctvom difúzie) cez fázové rozhranie medzi taveninou a už vzniknutými kryštálmi. V reálnych prírodných podmienkach sa však rovnováha dá málokedy dodržať. V magmatických horninách sa len zriedkavo vyskytujú dokonale homogénne kryštály plagioklasov s rovnakým zložením vo všetkých smeroch. Oveľa bežnejší je výskyt tzv. **zonálnych plagioklasov**, ktorých zloženie je nehomogénne a mení sa od okrajov kryštálov smerom do ich stredu. Je to spôsobené neúplným a nerovnovážnym priebehom reakcií medzi taveninou a novo-vzniknutými kryštálmi v priebehu frakčnej kryštalizácie. Skôr ako môže prebehnúť úplná reakcia s taveninou prostredníctvom pomalých difúznych procesov, kryštalizujú ďalšie kryštály s odlišným zložením. Takže predtým ako tavenina môže reagovať s novými utuhnutými kryštálmi, meniace podmienky zabránia ďalšej reakcii. S postupom kryštalizácie, tavenina nemá nikdy dostatok času, aby dosiahla rovnováhu s kryštálmi a výsledkom je tvorba zonality kryštálov.

Počas frakčnej kryštalizácie taveniny, povedzme so zložením $An_{40}(Ab_{60})$ (obr. 5-16a), každý zostávajúci podiel taveniny, oddelený od utuhnutých kryštálov v predchádzajúcom štádiu, sa stáva úplne novou sústavou. Keďže výmenná reakcia neprebieha dokonale do rovnováhy, tavenina sa obohacuje o Na⁺Si⁴⁺ a ochudobňuje o Ca²⁺Al³⁺. Teoreticky by nakoniec takouto úplnou frakčnou kryštalizáciou vznikla tavenina so zložením NaAlSi₃O₈ a jej utuhnutím by sa tvorili kryštály čistého albitu (An₀). Z toho vyplýva, že kryštály plagioklasov majú v tomto hypotetickom príklade zloženie v rozpätí od An₇₈ do An₀. Oddeľujúce sa taveniny a tvoriace sa kryštály z príslušných tavenín sú teda čoraz viac obohatené o sodík a kremík. Je potrebné zdôrazniť, že nerovnovážna frakčná kryštalizácia výrazne zväčšuje rozpätie teplôt, pri ktorých sa tvoria kryštály a rozširuje možný rozsah zloženia tavenín a pevných roztokov (obr. 5-16a) v porovnaní s rovnovážnou kryštalizáciou (obr. 5-16b).



Obr. 5-16. a) Frakčná kryštalizácia modelovej plagioklasovej magmy so zložením An₄₀(Ab₆₀). Rozpätie zloženia taveniny a kryštálov (pevný roztok), ktoré v takomto prípade môže mať tavenina a pevný roztok je vyznačené dvojitou, resp. hrubou čiarou pozdĺž krivky liquida a krivky solida. b) Rovnovážna kryštalizácia v modelovej plagioklasovej magme so zložením An₄₀(Ab₆₀). Výsledné produkty rovnovážnej kryštalizácie sú kryštály s homogénnym zložením An₄₀(Ab₆₀). Prevzaté z Best & Christiansen (2001) a Rieder & Povondra (1997).

Vplyv ďalších činiteľov na dvojzložkovú sústavu albit-anortit. Zvýšením tlaku P v sústave Ab-An dochádza k rastu teplôt krivky liquida a solida len o niekoľko °C na 1 kbar zvýšeného tlaku. Na druhej strane, pridanie ďalšej zložky do tejto sústavy, najmä vody, zapríčiňuje zníženie teplôt kriviek liquida a solida rádovo o stovky °C (obr. 5-17). Pridanie CaMgSi₂O₆ (Di) zatláča anortitové zloženie, avšak nie albitové, takže už malá zmena v teplote vedie k veľkým zmenám v rovnovážnom zložení koexistujúcej taveniny a kryštálov (alebo pevného roztoku). Prítomná voda nielenže zatláča teplotu kriviek liquida a solida do nižších teplôt, ale v skutočných mnohozložkových magmách zvyšuje stabilitu vápenatého plagioklasu. Napr. v bazaltových magmách subdukčných zón, ktoré sú zvyčajne obohatené o vodu, kryštalizujú plagioklasy anortitového zloženia až do obsahu An₉₀₋₉₅, zatiaľ čo v bazaltových magmách stredooceánskych chrbátov ochudobnených o vodu sa tvoria plagioklasy s menším obsahom anortitovej zložky (Johnson et al. 1994).



Obr. 5-17. Vplyv prítomnosti vody a iných zložiek na teplotu kryštalizácie čistého albitu, anortitu a ich dvojzložkových pevných roztokov.

5.3.5. Sústava NaAlSi₃O₈ (albit; Ab) – KAlSi₃O₈ (K-živec; Kf)

V neprítomnosti vody alebo len v prítomnosti malého množstva vody za jej nízkeho parciálneho tlaku je uvedená sústava komplikovanejšia, pretože v nej vystupuje stabilitné pole leucitu (KAlSi₂O₆), ktorého zloženie sa nedá vyjadriť pomocou zložiek albit a draselný živec. Avšak, pri hodnotách parciálneho tlaku vody medzi 0,2-0,3 GPa, v prostredí nasýtenom vodou sa stabilitné pole leucitu vytráca a sústava sa stáva dvojzložkovou (obr. 5-18a). Solidus a liquidus vytvára pretiahnutú osmičku so spoločným minimom, ktoré reprezentuje zloženie zvyškovej taveniny. Toto minimum nápadne pripomína eutektikum, ku ktorému smeruje zloženie zvyškovej taveniny a kde dochádza k tvorbe pevného roztoku so zložením približne Kf₃₀. Pri $P_{\rm H_2O} = 0,3$ GPa sa utuhnutím taveniny tvorí homogénny pevný roztok (Af_{SS}). Ďalším ochladzovaním vzniknutého pevného roztoku môže prísť k situácii, keď jeho izopleta pretne konvexne stúpajúcu krivku tzv. **solvus**, pod ktorou, za rovnovážnych podmienok, sa odmiešava príslušný homogénny pevný roztok (tzv. exsolúcia) za vzniku dvoch stabilných pevných roztokov (Ab_{SS} a Kf_{SS}). Napr. pri 600 °C sa pôvodný homogénny pevný roztok so

zložením Kf₆₀ odmieša na pevný roztok obohatený o K-živec so zložením Kf₆₈ a na pevný roztok obohatený o albit so zložením Kf₂₁ (obr. 5-18a). Pákovým pravidlom možno stanoviť, že vzájomný podiel obidvoch pevných roztokov je nasledujúci: 83 hmot. % tvorí pevný roztok Kf₆₈ a 17 hmot. % pevný roztok Kf₂₁. Tieto dva pevné roztoky vytvorené exsolúciou sa obyčajne oddeľujú vo vnútri pôvodného kryštálu vo forme tenkých rovnobežných lamiel, pričom tvoria zrast, ktorý sa nazýva **pertit** (obr. 5-19a). Pri nižších teplotách sa vzájomná miešateľnosť zložiek znižuje, takže solvus sa rozširuje pozdĺž osi zloženia. Napr. pri teplote 500 °C koexistujú v rovnováhe pevné roztoky so zložením Kf₇₅ a Kf₈. Pertitické zrasty vo vulkanických horninách sú obyčajne ťažko rozoznateľné dokonca aj pod mikroskopom, pretože magmy chladnú tak rýchlo, že difúziou kontrolovaná exsolúcia nestihne vytvárať pozorovateľné lamely, pričom tieto veľmi jemné kryptopertitické zrasty sa dajú zistiť len pomocou röntgenovej difraktometrie. Pertity sú bežne pozorovateľné v pomaly chladnúcich plutonických horninách.



Obr. 5-18. a) Dvojzložková sústava NaAlSi₃O₈(albit)-KAlSi₃O₈(ortoklas) v prítomnosti vody pri tlaku $P_{H_{2O}} = 0,3$ GPa. Granitové magmy kryštalizujúce podľa tohto fázového diagramu vytvárajú hypersolvnú textúru. b) Dvojzložková sústava NaAlSi₃O₈(albit)-KAlSi₃O₈(ortoklas) v prítomnosti vody pri tlaku $P_{H_{2O}} = 0,5$ GPa. Granitové magmy kryštalizujúce podľa tohto fázového diagramu vytvárajú subsolvnú textúru. Upravené podľa Morse (1970).

Pri vyšších parciálnych tlakoch vody, napr. 0,5 GPa, v prostredí nasýtenom vodou dochádza k zníženiu teplôt na krivke solida až o toľko, že pretína solvus, pričom sa vytvára izotermická hraničná čiara medzi stabilitnými poliami dvoch pevných roztokov a dvoma poliami koexistencie taveniny s pevnými roztokmi (obr. 5-18b). V tomto prípade je minimum prítomné na krivke liquida eutektický bod. Z tavenín, ktorých zloženie sa nachádza v intervale

 Kf_{19} - Kf_{52} a tuhnú za rovnovážnych podmienok, ako aj z tavenín akéhokoľvek zloženia, ktoré podliehajú úplnej frakčnej kryštalizácii, vznikajú nakoniec dva pevné roztoky so zložením Kf_{19} a Kf_{52} .

Na základe rozdielnych fázových vzťahov znázornených na obr. 5-18a,b, Tuttle & Bowen (1958 in Best & Christiansen, 2001) rozdelili granity do dvoch textúrnych skupín. **Hypersolvné granity** a niektoré syenity tuhnú z relatívne bezvodých magiem, ktorých správanie sa riadi podľa fázového diagramu na obr. 5-18a, pričom hlavné živce majú pertitickú štruktúru (obr. 5-19a). Prítomné mafické minerály sú zvyčajne bezvodé. **Subsolvné granity** a ďalšie svetlé horniny majú dva odlišné živce, ktoré kryštalizujú priamo z magmy (obr. 5-19b). Sprievodné mafické minerály sú najmä zo skupiny vodnatých amfibolov a biotit.



Obr. 5-19. Textúrne typy granitov, ktoré vznikli pri rozdielnom parciálnom tlaku vody počas kryštalizácie. a) Hypersolvný granit s pertitmi, ktoré vznikli rozpadom pôvodného homogénneho alkalického živca a bezvodými mafickými minerálmi (olivín a pyroxény). b) Subsolvný granit s dvomi typmi živcov priamo vykryštalizovanými z taveniny, myrmekitmi a hydratovanými mafickými minerálmi (amfiboly a biotit). Myrmekit predstavuje červíkovité prerastanie kremeňa a sodného živca.

5.4. Výpočet univariantných kriviek pre jednoduché sústavy a Clapeyronova rovnica

Dôležitou úlohou vo výskume *P-T* podmienok vzniku magmatických a metamorfovaných hornín je vedieť určiť posun fázovej rovnováhy pri zmene tlaku a teploty. V tejto podkapitole sa naučíme ako vypočítať zmenu tlaku, resp. teploty určitej rovnovážnej asociácie minerálov, keď sa zmení druhá intenzívna premenná (teplota, resp. tlak), pričom sa zachová rovnovážna asociácia. To znamená, že budeme vedieť vypočítať sklon univariantnej krivky v *P-T* diagrame pre jednoduché sústavy, ktoré pozostávajú z čistých minerálov.

Princíp výpočtu univariantnej krivky určitej sústavy spočíva v hľadaní závislosti voľnej energie reakcie od tlaku a teploty a následne v aplikácii rovnovážnej podmienky, t.j. že zmena voľnej energie sa rovná 0. Vráťme sa k príkladu 4-3 z podkapitoly 4.4. V uvedenom príklade sme sa zaoberali reakciou medzi minerálmi jadeit + kremeň \leftrightarrow albit a na základe výpočtu závislosti voľnej energie reakcie od tlaku a teploty sme zistili, že napr. pri teplote 800 K a tlaku 20 kbar bude stabilnejšou asociáciou jadeit + kremeň vzhľadom k albitu, avšak pri izotermickom znížení tlaku na 5 kbar je stabilný albit. Z uvedeného výsledku vyplýva, že pri teplote 800 K bude univariantná krivka prechádzať bodom niekde medzi tlakom 5 a 20 kbar, takže v princípe potrebujeme vypočítať hodnotu rovnovážneho tlaku P_{eq} pre zvolenú teplotu T = 800 K.

Predpokladajme najprv, že izobarická tepelná kapacita reakcie nezávisí od teploty, teda $\Delta C_{P,r} = 0$ a reakčná entropia a entalpia sú tiež nezávislé od teploty. Zmenu voľnej energie reakcie so zmenou tlaku a teploty môžeme vyjadriť zjednodušenou rovnicou (4-71), pričom v rovnováhe musí platiť:

$$\Delta G_{r,P,T} \approx \Delta H_{r,T_{ref}} - T_{eq} \Delta S_{r,T_{ref}} + \Delta V_r (P_{eq} - P_{ref}) = 0$$
(5-6)

kde T_{eq} je rovnovážna teplota, P_{eq} je rovnovážny tlak a P_{ref} je referenčný tlak o veľkosti 1 bar. Úpravou rovnice (5-6) získame vzťah pre výpočet rovnovážneho tlaku:

$$P_{eq} = T_{eq} \left(\frac{\Delta S_{r,T_{ref}}}{\Delta V_r} \right) - \left[\left(\frac{\Delta H_{r,T_{ref}}}{\Delta V_r} \right) - 1 \right]$$
(5-7)

Podiel $\Delta S_{r,T_{ref}} / \Delta V_r$ je sklon univariantnej krivky v *P*-*T* diagrame. Tento vzťah predstavuje rovnicu priamky v *P*-*T* diagrame a preto univariantné krivky, ktoré popisujú rovnováhu medzi pevnými fázami sú priamky za predpokladu, že sa neuvažuje s vplyvom teploty na reakčnú entropiu a entalpiu. Dosadením tabelovaných hodnôt pre uvedenú reakciu z príkladu 4-3 dostávame konkrétnu rovnicu priamky pre výpočet univariantnej rovnováhy jadeit + kremeň \leftrightarrow albit v tvare:

$$P_{ea} = 29,68T_{ea} - 9145$$

K znázorneniu univariantnej krivky postačuje vypočítať rovnovážny tlak pre dve zvolené hodnoty teploty, napr. pre 800 a 400 K:

$$P_{eq(800)} = 29,68 \times 800 - 9145 = 14599$$
 bar = 14,60 kbar
 $P_{eq(400)} = 29,68 \times 400 - 9145 = 2727$ bar = 2,73 kbar

Vypočítaná univariantná rovnováha je uvedená na obr. 5-20.

V prípade, že teraz budeme uvažovať s vplyvom teploty na reakčnú entropiu a entalpiu, tak pre zvolenú teplotu najprv musíme vypočítať zmenu reakčnej entropie a entalpie a zistené hodnoty dosadiť do rovnice (5-7) namiesto $\Delta S_{r,T_{ref}}$ a $\Delta H_{r,T_{ref}}$. Ak vplyv teploty na izobarickú tepelnú kapacitu vystihuje Haas-Fisherov polynóm (3-40), potom vypočítame zmenu reakčnej entropie a entalpie integrovaním nasledovných vzťahov:

$$\Delta S_{r,T} - \Delta S_{r,T_{ref}} = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta C_{P,r}}{T} dT = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{\Delta a_r + 2\Delta b_r T + \Delta c_r / T^2 + \Delta f_r T^2 + \Delta g_r / \sqrt{T}}{T} dT \quad (5-8)$$

$$\Delta H_{r,T} - \Delta H_{r,T_{ref}} = \int_{T_{ref}}^{T} \Delta C_{P,r} dT = \int_{T_{ref}}^{T} (\Delta a_r + 2\Delta b_r T + \frac{\Delta c_r}{T^2} + \Delta f_r T^2 + \frac{\Delta g_r}{\sqrt{T}}) dT \qquad (5-9)$$

Po integrácii sa získajú jednoduché, ale pomerne rozsiahle algebraické vzťahy (tab. 5-1), do ktorých po dosadení príslušných koeficientov a štandardných zmien entropie a entalpie pre reakciu jadeit + kremeň \leftrightarrow albit z príkladu 4-3 a napr. teploty 800 K dostávame pre zmenu reakčnej entropie $\Delta S_{r,T} = 50,20$ J.K⁻¹ a zmenu reakčnej entalpie $\Delta H_{r,T} = 14673$ J. Dosadením vypočítaných hodnôt do rovnice (5-7) a teploty 800 K zistíme, že $P_{eq(800)} = 14,70$ kbar. Pre inú zvolenú hodnotu teploty, napr. 400 K musíme znovu zopakovať celý výpočet, pričom by sme zistili, že $P_{eq(400)} = 2,80$ kbar. Porovnaním vypočítaných hodnôt P_{eq} pre obidve teploty podľa presného výpočtu s vypočítanými P_{eq} bez uvažovania s vplyvom izobarickej tepelnej kapacity si môžeme všimnúť, že predchádzajúci jednoduchý výpočet univariantnej rovnováhy poskytuje relatívne presné výsledky (obr. 5-20).



Obr. 5-20. Univariantná krivka pre reakciu jadeit + kremeň \leftrightarrow albit vypočítaná z príslušných termodynamických veličín uvedených v príklade 4-3. Súvislá čiara predstavuje univariantnú krivku vypočítanú za predpokladu, že $\Delta C_{P,r} = 0$. Bodkovaná čiara je univariantná krivka, pre výpočet ktorej bol zohľadnený vplyv teploty na reakčnú entropiu a entalpiu, $\Delta C_{P,r} = f(T)$. Aj pri tomto rozlíšení si možno všimnúť jemné zakrivenie tejto univariantnej krivky, zatiaľ čo univariantná krivka pre $\Delta C_{P,r} = 0$ je priamka.

Tab. 5-1. Rovnice pre výpočet reakčnej entropie a entalpie získané po integrácii rovníc (5-8) a (5-9) uvedených v texte.

Ak izobarická tepelná kapacita závisí od teploty podľa vzťahu Haas & Fisher (1976):

$$\Delta C_{P,r} = \Delta a_r + 2\Delta b_r T + \frac{\Delta c_r}{T^2} + \Delta f_r T^2 + \frac{\Delta g_r}{\sqrt{T}}$$

$$\Delta S_{r,T} = \Delta a_r \ln T + 2\Delta b_r T - \frac{\Delta c_r}{2T^2} + \frac{\Delta f_r}{2} T^2 - \frac{2\Delta g_r}{\sqrt{T}} + \Delta S_{r,T_{ref}} - \Delta a_r \ln T_{ref} - 2\Delta b_r T_{ref} + \frac{\Delta c_r}{2T_{ref}^2}$$

$$-\frac{\Delta f_r}{2} T_{ref}^2 + \frac{2\Delta g_r}{\sqrt{T_{ref}}}$$

$$\Delta H_{r,T} = \Delta a_r T + \Delta b_r T^2 - \frac{\Delta c_r}{T} + \frac{\Delta f_r}{3} T^3 + 2\Delta g_r \sqrt{T} + \Delta H_{r,T_{ref}} - \Delta a_r T_{ref} - \Delta b_r T_{ref}^2 + \frac{\Delta c_r}{T_{ref}}$$

$$-\frac{\Delta f_r}{3} T_{ref}^3 - 2\Delta g_r \sqrt{T_{ref}}$$

Sklon univariantnej krivky pre akýkoľvek typ reakcie sa dá vypočítať z podmienky pre rovnováhu medzi reagujúcimi fázami:

$$d(\Delta G) = \Delta V dP - \Delta S dT = 0$$

Po úprave zistíme, že:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \tag{5-10}$$

Tento dôležitý vzťah sa nazýva **Clapeyronova rovnica** a má absolútne všeobecnú platnosť, pretože pri jej odvodení sme nemuseli použiť žiadne zjednodušenia alebo obmedzenia. Pretože ΔV , ΔS , resp. ΔH závisia od teploty a tlaku, tak pomer dP/dT udáva okamžitý sklon

univariantnej krivky pre dané hodnoty *P* a *T*. V mnohých prípadoch, a zvlášť to platí pre tuhé látky, je závislosť ΔV a ΔS na teplote a tlaku tak malá, že s ňou nemusíme vôbec uvažovať a sklon univariantnej krivky bude približne konštantný v uvažovanom intervale teploty a tlaku. Pretože $\Delta S = \Delta H/T$, Clapeyronovu rovnicu možno vyjadriť aj v tvare:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{5-11}$$

Príklad 5-1. Použitie Clapeyronovej rovnice pre výpočet univariantnej rovnováhy fázovej premeny grafit ↔ diamant

Pri teplote 25 °C prebieha fázová premena grafitu na diamant až pri tlaku 1600 MPa. Pomocou údajov nameraných v štandardných podmienkach (298 K a 0,1 MPa) máme vypočítať tlak, pri ktorom bude prebiehať fázová premena, ak je teplota 1000 °C. Termodynamické veličiny pre grafit a diamant v štandardných podmienkach sú nasledovné:

	Grafit	Diamant
α (K ⁻¹)	1,05×10 ⁻⁵	7,5×10 ⁻⁶
β (MPa ⁻¹)	$3,08 \times 10^{-5}$	2,27×10 ⁻⁶
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,74	2,38
V° (cm ³ .mol ⁻¹)	5,2982	3,417

Riešenie: Na určenie sklonu fázového rozhrania medzi grafitom a diamantom môžeme použiť Clapeyronovu rovnicu (5-10). Najprv vypočítame objemy grafitu a diamantu pri tlaku 1600 MPa podľa rovnice:

$$V = V^{\circ}(1 - \beta \Delta P) \tag{5-12}$$

kde ΔP je rozdiel medzi záujmovým tlakom (v tomto prípade 1600 MPa) a referenčným tlakom P_{ref} (tu 0,1 MPa). Rovnica (5-12) sa dá získať integráciou definičnej rovnice pre koeficient izotermickej stlačiteľnosti β (2-16). Dosadením známych hodnôt dostaneme molárne objemy grafitu a diamantu, $\Delta V_{graf} = 5,037$ a $\Delta V_{dm} = 3,405$ a $\Delta V_r = \Delta V_{dm} - \Delta V_{graf} = -1,6325$ cm³.mol⁻¹.

Teraz potrebujeme vypočítať $\Delta S = S_P - S^\circ$ pri tlaku 1600 MPa. Závislosť entropie od tlaku je vyjadrená rovnicou (4-61):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V \tag{4-61}$$

Po integrácii rovnice (4-61) získame požadovanú závislosť:

$$\Delta S = -\int_{P_{ref}}^{P} \alpha V dP \Leftrightarrow S_P = S^{\circ} + \int_{P_{ref}}^{P} - \alpha V dP$$

Teraz musíme vyjadriť objem V ako funkciu tlaku, takže rovnicu $V = V'(1 - \beta \Delta P)$ dosadíme do predchádzajúcej rovnice a integrujeme:

$$S_{P} = S^{\circ} + \int_{P_{ref}}^{P} -\alpha V^{\circ} (1 - \beta P) dP = S^{\circ} - \alpha V^{\circ} \left[\Delta P - \frac{\beta}{2} (P^{2} - P_{ref}^{2}) \right]$$
(5-13)

Referenčný tlak P_{ref} je zanedbateľne malý v porovnaní s tlakom P, takže posledná rovnica sa zjednoduší na:

$$S_{P} = S^{\circ} - \alpha V^{\circ} \left[\Delta P - \frac{\beta}{2} P^{2} \right]$$
(5-14)

Pre grafit dostaneme hodnotu $S_{P,\text{graf}} = 5,66 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ a pre diamant 2,34 J.K⁻¹.mol⁻¹, takže zmena entropie v priebehu fázovej premeny bude $\Delta S_r = S_{P,\text{dm}} - S_{P,\text{graf}} = -3,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Dosadením do Clapeyronovej rovnice dostávame sklon univariantnej krivky, na ktorej je grafit a diamant v rovnováhe:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_r}{\Delta V_r} = \frac{-3,322}{-1,63} = 2,035 \text{ J.K}^{-1}.\text{cm}^{-3}$$

Teraz chceme vedieť, aký tlak je potrebný na to, aby prebehla fázová premena pri teplote 1000 °C. Vidíme, že dP = 2,035dT. Po integrácii v intervale P_{1000} a P_{25} a $T_2 = 1000$ °C (1273,15 K) a $T_1 = 25$ °C (298,15 K) získame:

$$P_{1000} = P_{25} + 2,035 \times (T_2 - T_1)$$

a po dosadení vychádza, že tlak potrebný na prebehnutie fázovej premeny grafitu na diamant pri 1000°C má hodnotu 3584 MPa. Vypočítaná univariantná krivka fázového rozhrania (súvislá čiara) je porovnaná s experimentálne určeným fázovým rozhraním (čiarkovaná krivka) na obr. 5-21. Zakrivenie na pozorovanom fázovom rozhraní súvisí s tým, že ΔS_r a ΔV_r sú závislé na teplote a tlaku. Presnejší výpočet objemových zmien reakcie by sa dal urobiť z úvahy, že β závisí od tlaku.



Obr. 5-21. Vypočítaná univariantná krivka (súvislá čiara) pre fázovú premenu grafit ↔ diamant a experimentálne stanovené fázové rozhranie (čiarkovaná krivka). Podľa White (2003).

6. ROZTOKY A ICH TERMODYNAMIKA

V predchádzajúcich dvoch kapitolách sme zadefinovali tie termodynamické veličiny, ktoré nám umožnili predpovedať podmienky, za ktorých sa môže dosiahnuť rovnovážny stav medzi reagujúcimi minerálmi. Napr. vedeli sme vypočítať pre zvolenú teplotu a tlak, pri ktorom je minerálna asociácia jadeit + kremeň v rovnováhe s albitom. Tieto výpočty sme realizovali za predpokladu, že minerály v tejto reakcii majú presne definované a nemeniteľné chemické zloženie. V skutočnosti však jadeit a albit majú premenlivé chemické zloženie, tvoria pevné roztoky, pričom časť Na v týchto mineráloch je zastúpená Ca a časť Al katiónmi Fe³⁺. Ako uvidíme neskôr, rovnovážny tlak a teplota minerálnych reakcií závisí od chemického zloženia zúčastnených minerálov. Aby sme vedeli popísať túto závislosť, potrebujeme zadefinovať nové veličiny a to je cieľom nasledovnej kapitoly. Podobne aj voda sa v prírode nevyskytuje ako chemicky čistá zložka, ale obsahuje mnoho rozpustených zlúčenín, ktoré výrazne ovplyvňujú jej fyzikálno-chemické vlastnosti. Napr. teplota zamízania vody s určitým množstvom rozpusteného NaCl je nižšia ako čistej vody. Tento jav sa využíva pri posýpaní chodníkov a ciest soľou v zimnom období, pretože pridanie soli spôsobí zníženie teploty zamízania vody a teda roztápanie ľadu a snehu.

6.1. Definícia roztoku

Za roztok považujeme sústavu zloženú z dvoch alebo viac druhov častíc, ktorá je čo do chemických a fyzikálnych vlastností vo všetkých častiach dokonale rovnaká, pričom pomerné zastúpenie (koncentrácia) jednotlivých druhov častíc (jednotlivých zložiek) v takejto homogénnej sústave možno spojite meniť prinajmenšom v určitom rozpätí. Napr. plyny, ktoré sa miešajú vo všetkých pomeroch, vytvárajú vždy homogénnu zmes (okrem extrémne vysokých tlakov), ktorú možno označiť za **plynný roztok**. Ak zmiešame dve rôzne kvapaliny, vytvárajú niekedy **kvapalný roztok**, nech sú v akomkoľvek pomere (voda - etanol), niekedy sa kvapaliny navzájom rozpúšťajú len čiastočne, takže podľa okolností získame dve kvapalné vrstvy, ktoré sa už vzájomne nemiešajú (voda a fenol) alebo sa prakticky vôbec nemiešajú. Podobne vznikajú kvapalné roztoky rozpúšťaním plynov, kvapalín alebo pevných látok v kvapalinách a **pevné roztoky** rozpúšťaním plynov, kvapalín a pevných látok v pevných látkach.

Vo všetkých týchto roztokoch sa látka, ktorá je v nadbytku vzhľadom k ostatným, označuje ako **rozpúšťadlo**, v ktorom sú homogénne rozptýlené najmenšie častice ostatných látok.

Roztoky sa od čisto mechanických zmesí odlišujú. Napr. rozomletím kryštálov albitu (NaAlSi₃O₈) a anortitu (CaAl₂Si₂O₈) na jemný prášok a ich zmiešaním vznikne len mechanická zmes, ale nie pevný "plagioklasový" roztok. Gibbsova voľná energia tejto mechanickej zmesi je daná súčtom voľných energií jednotlivých zložiek. Avšak, keby sme zohriali zmes anortit - albit na dostatočne vysokú teplotu, aby sa roztavili, dochádzalo by k preusporiadaniu atómov a vytvoril by sa skutočný roztok. Pretože preusporiadanie atómov je samovoľný fyzikálny proces, musí sa to prejaviť poklesom Gibbsovej voľnej energie. Takýto roztok bude stabilný v štandardných podmienkach pri tlaku 101325 Pa a teplote 25 °C. Dôsledok je, že roztok má nižšiu Gibbsovu voľnú energiu ako mechanická zmes.

6.1.1. Všeobecná teória rovnováhy a chemický potenciál

Za konštantnej teploty a konštantného tlaku prebieha každý samovoľný proces v sústave tak, aby mala sústava minimum voľnej energie ($\Delta G \leq 0$), teda sústava prechádza zo stavu s vyššou voľnou energiou do stavu s nižšou voľnou energiou. Môžeme povedať, že Gibbsova

voľná energia je termodynamickým potenciálom (potenciál = je to možnosť alebo schopnosť niečo urobiť alebo vyjadriť), ktorý vyjadruje mieru samovoľnosti ľubovolného procesu prebiehajúceho v sústave za podmienok T, P = konšt.

Ak sústava obsahovala v niektorej fáze len jednu zložku, tak na jej jednoznačné určenie stavu nám postačovali dve z troch stavových premenných, napr. teplota a tlak.

Situácia sa začína komplikovať vtedy, ak sústava obsahuje v niektorej fáze viac ako jednu zložku (napr. minerálne pevné roztoky), pretože jej stav už nemôžeme určiť bez toho, aby sme nejakým spôsobom nevyjadrili aj zloženie tejto fázy. Vedľa premenných *P*, *V* a *T* budeme musieť zaviesť ďalšie premenné, ktoré dokážu vyjadriť množstvá jednotlivých zložiek v sústave. Týmito premennými budú **látkové množstvá** jednotlivých zložiek (t.j. zložiek 1, 2, 3, ..., *i*) v uvažovanej fáze, ktoré sa označujú n_1 , n_2 , n_3 , ..., n_i a vyjadrujú sa v jednotkách mol.

Z toho však vyplýva, že každá termodynamická funkcia bude závisieť nielen od P, V a T, ale tiež od všetkých týchto látkových množstiev n_i . Takže, napr. celková zmena Gibbsovej voľnej energie bude potom vyjadrená totálnym diferenciálom v tvare:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i$$
(6-1)

Parciálny diferenciálny kvocient $(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ zaviedol Gibbs a nazval ho **chemický potenciál** s označením μ . Takže platí:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \tag{6-2}$$

Chemický potenciál definovaný vzťahom (6-2) vyjadruje, ako by sa zmenila Gibbsova voľná energia sledovanej fázy pri zmene látkového množstva zložky *i* prítomnej v uvažovanej fáze, uskutočnenej takým spôsobom, aby teplota, tlak a látkové množstvá všetkých ostatných zložiek zostali konštantné. Inými slovami, chemické potenciály zložiek teda vystihujú závislosť Gibbsovej voľnej energie danej fázy od zmien jej zloženia. Rovnicu (6-1) môžeme teda prepísať na tvar:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \tag{6-3}$$

Toto je všeobecná rovnica, ktorá vyjadruje zmenu termodynamickej stavovej funkcie s látkovým množstvom rôznych zložiek a teda platí pre otvorenú sústavu. V otvorenej sústave môžeme zmeniť zastúpenie ktorejkoľvek zložky *i* jednoducho tak, že pridáme množstvo dn_i tejto zložky. Za podmienok *T*, *P* = konšt. prejde rovnica (6-3) na tvar:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (T, P = \text{konšt.})$$
(6-4)

Takáto rovnica platí pre každú zložku viacfázovej sústavy, v ktorej môžu látkové množstvá jednotlivých zložiek prechádzať z jednej fázy do druhej. V prípade, že by fáza bola uzavretá, takže by jej hraničné plochy nedovoľovali prenos hmoty, platilo by:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (T, P = \text{konšt., uzavretá fáza})$$
(6-5)

Predstavme si teraz jednoduchú sústavu, ktorá obsahuje dve fázy α a β , pričom malé množstvo zložky *i* prechádza z fázy β do fázy α za podmienok konštantného tlaku, konštantnej teploty a konštantných látkových množstiev ostatných zložiek prítomných vo fáze α a β . Príkladom takéhoto procesu môže byť prestup olova Pb z hydrotermálneho roztoku do vylučujúceho sa sulfidu olova. Zmenu Gibbsovej voľnej energie so zmenou látkového množstva zložky *i* vo fáze α označíme dG^{α} a vo fáze β ako dG^{β} . Celková zmena Gibbsovej voľnej energie tohto prechodu dG je potom daná súčtom jej zmien vo fáze α a β :

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$
(6-6)

Keďže prechod *i*-tej zložky prebieha pri konštantných podmienkach, úbytok *i*-tej zložky vo fáze β sa musí rovnať prírastku tejto zložky vo fáze α , t.j. $dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta}$ a:

$$dG = \left(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}\right) dn_i \tag{6-7}$$

V rovnováhe, dG = 0 a preto:

 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \tag{6-8}$

Rovnica (6-8) udáva ďalšiu všeobecnú podmienku pre sústavu v rovnováhe: uvažovaná sústava je v rovnováhe, ak sú chemické potenciály ľubovolnej zložky vo všetkých fázach rovnaké.

Rovnováha je stav, do ktorého sa snažia samovoľne dostať všetky sústavy. Gibbsova voľná energia je chemickou energiou poháňajúcou tento samovoľný prechod. Z tohto hľadiska, môžeme rozdiely v chemických potenciáloch považovať za hnacie sily prechodu zložiek medzi fázami. Chemický potenciál je hnacou silou chemických reakcií, pričom reakcia prestane prebiehať práve vtedy, keď chemický potenciál dosiahne najnižšiu hodnotu. V našom vyššie spomínanom príklade s Pb, samovoľný prechod Pb medzi hydrotermálnym roztokom a sulfidom bude prebiehať dovtedy, až kým chemické potenciály olova v roztoku a v sulfide nebudú rovnaké. Keď sa vyrovnajú, už nebude existovať žiadna sila, ktorá by poháňala tento prechod.

6.1.2. Ideálny roztok - Raoultov a Henryho zákon

Zistili sme, že pojem ideálneho plynu, hoci akokoľvek sa nám môže zdať nereálny, zohral významnú úlohu v úvahách, ktoré sa týkali termodynamiky plynov a pár. Bolo by zrejme veľmi užitočné nájsť nejaký podobný pojem, ktorý by mohol slúžiť ako určité vodítko v teórii roztokov. A taká možnosť tu je. Ide o **ideálny roztok**, ktorý sa definuje ako **roztok**, v **ktorom nepôsobia žiadne sily medzi molekulami prítomných zložiek**.

Dôležitou veličinou v teórii roztokov je **tlak pár zložky nad roztokom**. Tento parciálny tlak pár vyjadruje snahu častíc daného druhu uniknúť z roztoku do plynnej fázy. Snaha zložky uniknúť z roztoku je však priamym odrazom fyzikálnych pomerov vo vnútri roztoku, takže na základe skúmania týchto únikových tendencií alebo parciálnych tlakov pár v závislosti od teploty, tlaku a koncentrácií si nakoniec môžeme urobiť dobrý obraz o vlastnostiach roztoku. Tu sa môžeme oprieť o určitú analógiu medzi roztokom a jeho molekulami na jednej strane a reštauráciou a jej zákazníkmi na druhej strane. Ak je reštaurácia dobrá (jedlo, služby, prostredie, ceny a pod.), zákazníci nemajú sklon opúšťať takýto podnik.

Raoultov zákon

Pri práci s roztokmi 1,2-dibrómetánu a 1,2-dibrómpropánu si Raoult všimol, že tlak pár zložiek nad roztokom je úmerný mólovým zlomkom týchto zložiek. Matematicky vyjadrené pre zložku *i*:

$$P_i = X_i P_i^{\circ} \tag{6-9}$$

kde P_i je parciálny tlak pár zložky *i* nad roztokom, X_i je mólový zlomok *i*-tej zložky v roztoku a P_i° je tlak pár zložky *i* nad čistou zložkou *i* za štandardných podmienok. Táto rovnica je známa ako **Raoultov zákon**. Pre ideálne plyny platí, že súčet parciálnych tlakov pár *i*-tých zložiek sa rovná celkovému tlaku pár nad roztokom ($\sum P_i = P_{tot}$), takže pre tlak pár *i*-tej zložky nad roztokom platí vzťah:

$$P_i = X_i P_{\text{tot}} \tag{6-10}$$

Raoultov zákon platí úplne presne len pre ideálne roztoky. Na obr. 6-1 je vynesený tlak pár sústavy 1,2-dibrómetán - 1,2-dibrómpropán voči jej zloženiu. Je vidieť, že experimentálne výsledky sa prakticky kryjú s teoretickými krivkami vypočítanými podľa rovníc (6-9) a (6-10). V tomto prípade je dosiahnutá výborná zhoda s Raoultovým zákonom.



Obr. 6-1. Celkový tlak pár P_{total} a parciálne tlaky pár nad roztokom P_A a P_B sústavy 1,2-dibrómpropán-1,2-dibrómetán v závislosti od zloženia roztoku. Tento roztok plne vyhovuje Raoultovmu zákonu (6-10). Podľa Moore (1979).

Rozpustnosť plynov v kvapalinách - Henryho zákon

Predstavme si roztok zložky B (ktorú môžeme považovať za rozpustenú látku) v zložke A (predstavujúca rozpúšťadlo). Ak je roztok dostatočne zriedený, ustália sa v ňom nakoniec také podmienky, za ktorých je každá molekula zložky B prakticky úplne obklopená molekulami zložky A. Rozpustená látka B je teda všade v roztoku v rovnakom prostredí, aj keď pri vyšších koncentráciách môžu spolu zložky A a B tvoriť roztoky, ktoré majú veľmi ďaleko od ideálnosti. V takomto veľmi zriedenom roztoku je snaha zložky B uniknúť z jej všade rovnakého okolia priamo úmerná jej mólovému zlomku. Môžeme teda napísať:

$$P_{\rm B} = h_{\rm B} X_{\rm B} \tag{6-11}$$

kde $h_{\rm B}$ je Henryho konštanta závislá od teploty. Podľa tohto vzťahu, ktorý empiricky odvodil Henry, je rozpustnosť plynu v kvapaline za konštantnej teploty priamo úmerná tlaku tohto plynu v priestore nad kvapalinou.

Henryho zákon (6-11) platí nielen pre sústavy plyn-kvapalina, ale tiež pre rôzne veľmi zriedené roztoky a pre všetky roztoky v limitnom prípade, tzv. nekonečného zriedenia. Čím viac je roztok zriedený, tým viac sa správanie rozpustenej látky B blíži k tomu, ako to vystihuje Henryho zákon (6-11). Henryho zákon je teda **limitný zákon**, ktorý platí pre všetky rozpustené látky pri mimoriadne veľkých zriedeniach, t.j. v limite pre $X_B \rightarrow 0$.

Naopak, správanie rozpúšťadla sa s rastúcim zriedením roztoku stále viac blíži k správaniu, ktoré je vyjadrené Raoultovým zákonom. Pri mimoriadne veľkých zriedeniach, t.j. v limite pre $X_A \rightarrow 1$, sa všetky rozpúšťadla riadia Raoultovým zákonom ako zákonom limitným.

Obr. 6-2 znázorňuje sústavu voda-dioxán s kladnou odchýlkou od Raoultovho zákona. Zložky v roztoku majú väčšiu snahu uniknúť do plynnej fázy ako tie isté zložky v stave

čistých kvapalín. Tento jav sa pripisuje tomu, že príťažlivé sily medzi nerovnakými molekulami sú menšie ako príťažlivé sily pôsobiace medzi rovnakými molekulami. Možno si všimnúť, že správanie rozpúšťadla sa riadi Raoultovým zákonom len vtedy, ak je roztok veľmi zriedený (ak je za rozpúšťadlo považovaná voda, tak Raoultov zákon platí, keď $X_{\rm B} < 0,08$; ak je za rozpúšťadlo považovaný dioxán, tak Raoultov zákon platí, keď $X_{\rm A} < 0,05$). Úniková tendencia rozpustenej zložky (v našom prípade dioxánu z vodného roztoku alebo vody z dioxánového roztoku) je vyjadrená Henryho zákonom. Obr. 6-2 znázorňuje aj smernice ku krivkám $P_{\rm B}$ a $P_{\rm A}$, ktoré udávajú Henryho konštanty vody a dioxánu pri nekonečne veľkom zriedení zložiek (bodko-čiarkované priamky).



Obr. 6-2. Tlak pár H₂O (P_A) a dioxánu C₄H₈O₂ (P_B) v dvojzložkovom roztoku voda-dioxán pri teplote 35 °C v závislosti od zloženia roztoku. Je to roztok, ktorý má kladnú odchýlku od Raoultovho zákona. Správanie rozpúšťadla sa riadi Raoultovým zákonom len vtedy, ak je roztok veľmi zriedený (ak je za rozpúšťadlo považovaná voda, tak Raoultov zákon platí, keď $X_B < 0,08$ (šedá plocha zakreslená naľavo); ak je za rozpúšťadlo považovaný dioxán, tak Raoultov zákon platí, keď $X_A < 0,05$ – šedá plocha vpravo). Bodko-čiarkované čiary predstavujú smernice ku krivkám a udávajú Henryho konštanty pri nekonečne veľkom zriedení. Prevzaté a upravené podľa Nordstrom & Munoz (1994).

6.2. Parciálne mólové veličiny

S jednou parciálnou mólovou veličinou sme sa už zoznámili v podkapitole 6.1.1, s chemickým potenciálom μ . Predstavme si teraz roztok, ktorý sa skladá z dvoch zložiek A a B s látkovými množstvami n_A a n_B . Predpokladajme, že objem roztoku V je tak veľký, že dodatočné pridanie jedného mólu zložky A alebo B nezmení výrazne koncentráciu zložiek. Pridajme teda 1 mól zložky A do tohto veľkého množstva roztoku a zmerajme o koľko sa tým za T, P = konšt. zväčší objem roztoku. Toto zväčšenie objemu pripadajúce na 1 mól zložky A sa nazýva **parciálny mólový objem zložky A** v roztoku za daného tlaku a teploty a zloženia. Označuje sa symbolom v_A . Vyjadruje, ako sa zmení objem roztoku s látkovým množstvom zložky A pri konštantnej teplote, konštantnom tlaku a konštantnom látkovom množstve zložky B a preto sa definuje výrazom:

$$v_{\rm A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm A}}\right)_{T,P,n_{\rm B}} \tag{6-12}$$

pričom:
$$V = \sum_{i} n_i v_i$$

Napr. parciálne mólové objemy čistého albitu a anortitu ako koncové členy pre vznik skutočných pevných roztokov plagioklasov sú rozdielne. Ak by sme zadefinovali parciálny mólový objem albitu v plagioklase v_{Ab}^{Pl} , potom by vyjadroval zmenu objemu plagioklasu po pridaní alebo odobratí určitého množstva albitu. V prípade čistej zložky sa parciálna derivácia v rovnici (6-12) rovná hodnote *V* vydelenej celkovým počtom mólov tejto zložky v sústave. Na obr. 6-3 je znázornený objem čistého diopsidu (CaMgSi₂O₆) pri 25 °C a 1 bar v závislosti od počtu mólov. Parciálny mólový objem diopsidu je teda:

(6-13)

$$v_{\rm di} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm di}}\right)_{T,P}$$

a rovná sa smernici priamky. Táto smernica v ľubovolnom bode je daná podielom objemu diopsidu a jeho látkového množstva, v tomto prípade $v_{di} = 66,09 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$.



Obr. 6-3. Závislosť objemu diopsidu (CaMgSi₂O₆) od počtu mólov. Parciálny mólový objem diopsidu v_{di} je daný smernicou priamky pri *P*, *T* = konšt – v tomto prípade pri *T* = 298,15 K a *P* = 1 bar.

Ak by sme do roztoku pridali malé množstvá zložiek A a B o určitom látkovom množstve dn_A a dn_B , došlo by tým za konštantnej teploty a tlaku k zväčšeniu objemu roztoku o dV, pre ktoré platí:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm A}}\right)_{n_{\rm B}} dn_{\rm A} + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm B}}\right)_{n_{\rm A}} dn_{\rm B}$$
(6-14)

čo možno s použitím rovnice (6-12) prepísať na tvar:

$$dV = v_{\rm A} dn_{\rm A} + v_{\rm B} dn_{\rm B} \tag{6-15}$$

Tento výraz sa dá integrovať, pričom fyzikálne tejto integrácii zodpovedá zväčšovanie objemu roztoku bez zmeny jeho zloženia tak, že v_A a v_B by zostali konštantné. Výsledok integrácie je veľmi jednoduchý:

$$V = n_{\rm A} v_{\rm A} + n_{\rm B} v_{\rm B} \tag{6-16}$$

Ako ukazuje táto rovnica, objem roztoku V je rovný súčtu látkového množstva zložky A vynásobeného parciálnym mólovým objemom zložky A a látkového množstva zložky B vynásobeného parciálnym mólovým objemom zložky B. Deriváciou rovnice (6-16) dostaneme:

$$dV = v_{\rm A} dn_{\rm A} + n_{\rm A} dv_{\rm A} + v_{\rm B} dn_{\rm B} + n_{\rm B} dv_{\rm B}$$
(6-17)

Porovnanie rovnice (6-17) s rovnicou (6-15) ukazuje, že musí platiť:

$$n_{\rm A}dv_{\rm A} + n_{\rm B}dv_{\rm B} = 0 \tag{6-18}$$

alebo po úprave:

$$dv_{\rm A} = -\frac{n_{\rm B}}{n_{\rm A}} dv_{\rm B} = \frac{X_{\rm B}}{X_{\rm B} - 1} dv_{\rm B}$$
(6-19)

kde $X_{\rm B}$ je mólový zlomok zložky B v roztoku A + B definovaný ako $X_{\rm B} = n_{\rm B}/(n_{\rm B} + n_{\rm A})$. Rovnica (6-19) je jeden z príkladov Gibbs-Duhemovej rovnice. Hovorí o tom, že parciálne mólové objemy sa nemôžu meniť nezávisle od seba: ak teda zmena v zložení spôsobí zmenu v objeme $v_{\rm B}$, potom dochádza následne aj k zmene $v_{\rm A}$.

Všetky vyššie uvedené vzťahy týkajúce sa parciálnych mólových objemov rovnako platia aj pre ktorúkoľvek inú parciálnu mólovú veličinu, napr. pre parciálnu mólovú entalpiu h_A , entropiu s_A a voľnú energiu μ_A .

6.2.1. Zisťovanie hodnôt parciálnych mólových veličín

Spôsoby zisťovania parciálnych mólových veličín si ukážeme na príklade parciálneho mólového objemu. Metódy pre nájdenie hodnôt h_A , s_A a μ_A sú totižto úplne rovnaké. Najlepšia metóda na nájdenie hodnôt parciálnych mólových objemov je metóda úsekov na súradniciach.

Urobme nasledovný pokus. Pripravíme sériu 20 roztokov etanol-voda s premenlivým zložením od čistej vody až po čistý etanol. Potom prepočítame pomocou hustoty vody a etanolu pri 25 °C objemy použitej vody a etanolu pre každý roztok na ich látkové množstvá a látkové množstvá prepočítame na mólové zlomky. Nakoniec, vydelíme zmerané objemy celkovým počtom mólov prítomných v každom roztoku a vynesieme výsledky do diagramu. Získame diagram závislosti mólového objemu roztoku od mólového zlomku etanolu v roztoku $X_{\rm Et}$. Výsledný graf je znázornený na obr. 6-4. Tieto údaje sa dajú použiť na zistenie parciálnych mólových objemov vody a etanolu pre ľubovoľné zloženie roztoku. Označme vodu ako zložku 1 a etanol ako zložku 2. Podľa rovnice (6-16) je celkový objem roztoku daný vzťahom:

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 \tag{6-20}$$

Ak vydelíme obidve strany rovnice (6-20) súčtom $n_1 + n_2$ dostaneme:

$$\overline{V} = X_1 v_1 + X_2 v_2 \tag{6-21}$$

Pretože platí $X_1 + X_2 = 1$, môžeme rovnicu (6-21) prepísať na tvar:

$$\overline{V} = (1 - X_2)v_1 + X_2v_2 \tag{6-22}$$

Na obr. 6-4 môžeme vidieť dotyčnicu ku krivke mólového objemu v bode zodpovedajúcemu zloženiu roztoku X_2' . Ľubovoľnú dotyčnicu je možné vyjadriť rovnicou priamky, kde súradnica *x* zodpovedá X_2 a súradnica *y* mólovému objemu roztoku \overline{V} :

$$\overline{V} = \left(\frac{d\overline{V}}{dX_2}\right) X_2 + \text{konštanta}$$
(6-23)

Deriváciou rovnice (6-22) podľa X_2 , dostaneme:

$$\frac{dV}{dX_2} = v_2 - v_1 \tag{6-24}$$

Je logické, že mólový objem roztoku \overline{V} v každom bode X_2 , ktorý je určený smernicou dotyčnice sa musí rovnať meranému mólovému objemu roztoku v tomto bode. To znamená, že pravé strany rovníc (6-22) a (6-23) sa musia rovnať, čo umožňuje vypočítať konštantu vystupujúcu v rovnici priamky (6-23). Výsledkom je, že konštanta sa rovná v_1 a rovnica priamky (6-23) bude mať tvar:

$$\overline{V} = (v_2 - v_1)X_2 + v_1 \tag{6-25}$$

Priesečník dotyčnice ku krivke v bode $X_2 = 0$ sa rovná parciálnemu mólovému objemu zložky 1 v bode X_2' . Ak by sme rovnicu (6-22) prepísali vo vzťahu k X_1 , tak by sme zistili, že priesečník tej istej dotyčnice v bode $X_1 = 0$ je rovný parciálnemu mólovému objemu zložky 2 v bode X_2' .



Obr. 6-4. Grafická metóda na stanovenie parciálnych mólových veličín pomocou dvojzložkového roztoku etanol-voda ako príklad. Zakrivenie závislosti je zväčšené kvôli vysvetleniu. Mólové objemy čistej H₂O a čistého etanolu sú 18,02 a 58,26 ml.mol⁻¹. Parciálne mólové objemy H₂O a etanolu v_{H_2O} a etanolu v_{H_2O} a v_{Et} pre zloženie roztoku X_2 ´ sú dané priesečníkmi v X_{H_2O} = 1 a X_{Et} = 1 dotyčnice v bode X_2 ´ ku krivke.

Obr. 6-5 ukazuje, ako sa parciálne mólové objemy obidvoch zložiek v roztokoch vodaetanol menia so zložením týchto roztokov. Všimnite si porovnaním s obr. 6-4, že parciálne mólové objemy čistých fáz sa rovnajú mólovým objemom čistej vody a čistého etanolu. Okrem toho si možno všimnúť, že smernice obidvoch kriviek majú opačné znamienko. Keď je smernica závislosti v_{Et} vs. X_{Et} záporná, potom smernica závislosti $v_{\text{H}_2\text{O}}$ vs. $X_{\text{H}_2\text{O}}$ je kladná a naopak. Toto je grafické vyjadrenie Gibbs-Duhemovej rovnice pre parciálne mólové objemy. Ak rovnicu (6-18) vydelíme súčtom $n_1 + n_2$, dostávame:

$$X_1 dv_1 + X_2 dv_2 = 0 (6-26)$$

z ktorej vyplýva, že parciálne mólové objemy vody a etanolu nie sú nezávislé.

Parciálne mólové objemy zložiek, ktoré tvoria roztok sa dá vyjadriť aj výpočtom (analyticky), ak poznáme závislosť mólového objemu roztoku od jeho zloženia.

Príklad 6-1. Určenie hodnôt parciálnych mólových objemov zložiek v závislosti od zloženia roztoku

Mali by sme nájsť závislosť parciálnych mólových objemov vody a etanolu od zloženia roztoku v sústave etanol(2)-voda(1) pri 20 °C a 1 bar. Závislosť mólového objemu roztoku od jeho zloženia je daná touto empirickou rovnicou:

$$\overline{V} = v_2^{\circ} + AX_1 + BX_1^2 + CX_1^3 + DX_1^4$$
(6-27)

kde X_1 je mólový zlomok vody v roztoku a v_2° je parciálny mólový objem čistého etanolu a konštanty A, B, C a D majú hodnoty:

$$v_2 = 58,26 \text{ ml.mol}^{-1}$$

 $A = -32,64 \quad B = -42,98 \quad C = +58,77 \quad D = -23,45$

Riešenie: podľa rovnice (6-23) upravenej pre zložku 2 (etanol) platí:

$$v_2 = \overline{V} - \left(\frac{d\overline{V}}{dX_1}\right) X_1 \tag{6-28}$$

pričom derivácia $(d\overline{V}/dX_1)$ rovnice (6-27) bude:

$$\left(\frac{d\overline{V}}{dX_1}\right) = A + 2BX_1 + 3CX_1^2 + 4DX_1^3$$

a:

$$-\left(\frac{d\overline{V}}{dX_{1}}\right)X_{1} = -AX_{1} - 2BX_{1}^{2} - 3CX_{1}^{3} - 4DX_{1}^{4}$$

Takže parciálny mólový objem etanolu v_2 pre akékoľvek zloženie roztoku etanol-voda sa dá vypočítať ako:

$$v_2 = \overline{V} - \left(\frac{d\overline{V}}{dX_1}\right) X_1 = v_2^\circ - BX_1^2 - 2CX_1^3 - 3DX_1^4$$
(6-30)

Po dosadení príslušných hodnôt konštánt *B*, *C* a *D* do rovnice (6-30) získame kvantitatívny vzťah pre výpočet parciálneho mólového objemu etanolu pre akékoľvek zloženie roztoku etanol-voda:

$$v_2 = 58,26 + 42,98X_1^2 - 117,54X_1^3 + 70,35X_1^4$$
(6-31)

Napr. parciálny mólový objem etanolu v roztoku, ktorý obsahuje 10 mol.% etanolu ($X_2 = 0,1$) a 90 mol.% vody ($X_1 = 0,9$) bude:

$$v_2^{0,1} = 58,26 + 42,98 \times (0,9)^2 - 117,54 \times (0,9)^3 + 70,35 \times (0,9)^4 = 53,54 \text{ ml.mol}^{-1}$$

Môžeme si všimnúť, že uvedená vypočítaná hodnota sa pomerne dobre zhoduje s hodnotou parciálneho mólového objemu etanolu, odčítanej z obr. 6-5.

Z úvahy, že $X_1 = 1 - X_2$ by sme rovnakými krokmi dospeli ku vzťahu pre výpočet parciálneho mólového objemu vody v_1 , ktorý má nasledovný tvar:

$$v_1 = 18,02 - 39,53X_2^2 - 70,06X_2^3 + 70,35X_2^4$$
(6-32)

Potom, napr. pre $X_2 = 0,1$ bude parciálny mólový objem vody $v_1^{0,1} = 17,60$ ml.mol⁻¹.



Obr. 6-5. Zmena parciálnych mólových objemov pre etanol a vodu v závislosti od meniaceho sa zloženia roztoku etanol–voda.
6.3. Termodynamika ideálnych roztokov

Vznik roztoku z dvoch alebo viacerých zložiek môžeme považovať za proces pozostávajúci z dvoch krokov. Prvý krok predstavuje vytvorenie mechanickej zmesi daných zložiek so zvoleným podielom a druhý krok je homogenizácia (napr. ich zohriatie nad teplotu tavenia) za vzniku skutočného roztoku. Akákoľvek extenzívna veličina \overline{Y} pre roztok je daná súčtom mólových hodnôt tejto extenzívnej veličiny pre čisté zložky y_i° a jej zmeny, ktorá súvisí s miešaním (za vzniku roztoku):

$$\overline{\overline{Y}} = \sum_{i} X_{i} y_{i}^{o} + \Delta Y_{mix}$$
(6-33)

kde ΔY_{mix} je zmena extenzívnej veličiny \overline{Y} , ktorá je dôsledkom vzniku roztoku. Napr. pre mólový objem roztoku platí:

$$\overline{V} = \sum_{i} X_{i} v_{i}^{\circ} + \Delta V_{mix}$$
(6-34)

Prvý člen na pravej strane rovnice (6-34) vyjadruje objem čistých východzích látok a druhý člen vyjadruje zmenu objemu doprevádzajúcu vznik roztoku. Napr. ak by sme zmiešali 100 ml etanolu a 100 ml vody, objem výsledného roztoku by bol 193 ml. V tomto prípade je hodnota prvého člena 200 ml a hodnota druhého člena -7 ml.

Pri odvodení termodynamických zákonov pre ideálne roztoky sa vychádza z Raoultovho zákona (6-9), ktorý je základom pre definovanie ideálneho roztoku. Budeme hľadať vzťah, ktorý umožní vypočítať chemický potenciál *i*-tej zložky v roztoku z jej množstva, resp. koncentrácie. Izotermická zmena voľnej energie G s tlakom je daná vzťahom (4-46):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{4-46}$$

Výmenou G a V za príslušné mólové veličiny dostaneme:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v$$
(6-35)

Pre ideálny plyn je možné písať:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,\text{id}} = \frac{RT}{P} \tag{6-36}$$

Integráciou obidvoch strán rovnice (6-36) podľa tlaku v intervale P° až P dostávame:

$$\mu^{P} - \mu^{P^{\circ}} = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} \tag{6-37}$$

kde $\mu^{P^{\circ}}$ je chemický potenciál čistého plynu pri určitom štandardnom (zvolenom) tlaku P° . Ide o štandardný chemický potenciál, ktorý sa označuje μ_i° . Ak označíme P° tlak pár čistej zložky *i* a *P* tlak pár zložky *i* v ideálnom roztoku, potom môžeme využiť Raoultov zákon (6-9) a v rovnici (6-37) dosadiť X_i namiesto P/P° , čím získame vzťah platný pre chemický potenciál *i*-tej zložky v ideálnom roztoku:

$$\mu_{i,\text{id}} = \mu_i^{\text{o}} + RT \ln X_i \tag{6-38}$$

Neskôr budeme vedieť zovšeobecniť túto rovnicu tak, aby platila aj pre reálne roztoky. Rovnica (6-38) je jedna z najvýznamnejších rovníc, pretože vyjadruje vzťah medzi chemickým potenciálom zložky *i* a jej koncentráciou v sústave. Keď prepíšeme rovnicu (6-33) pre voľnú energiu ideálneho roztoku a vyjadríme z nej ΔG_{mix} , dostaneme:

$$\Delta G_{mix}^{id} = \overline{G} - \sum_{i} \mu_i^{\circ} X_i = \sum_{i} \mu_i X_i - \sum_{i} \mu_i^{\circ} X_i$$
(6-39)

Dosadením rovnice (6-38) pre chemický potenciál zložky *i* v ideálnom roztoku do rovnice (6-39) získame:

$$\Delta G_{mix}^{id} = RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i}$$
(6-40)

Rozoberme si prípad zmiešavania dvoch zložiek za vzniku roztoku. Pre dvojzložkovú sústavu, $X_1 = (1 - X_2)$, takže rovnicu (6-40) môžeme vyjadriť takto:

$$\Delta G_{mix}^{id} = RT[(1 - X_2)\ln(1 - X_2) + X_2\ln X_2]$$
(6-41)

Pretože X_2 je menšie ako 1, voľná energia zmiešavania je záporná, ako je to možné vidieť na obr. 6-6. Toto potvrdzuje bežne pozorovanú skutočnosť, že proces zmiešavania za vzniku roztoku je samovoľný, zatiaľ čo odmiešavanie zložiek nie je samovoľný dej. Krivky sú symetrické podľa X a minimum sa objavuje pri $X_2 = 0.5$.



Obr. 6-6. Voľná energia, entropia a entalpia zmiešavania pre ideálny roztok.

Všeobecne teda pre Gibbsovu voľnú energiu ideálneho roztoku môžeme napísať vzťah:

$$\overline{G}_{id} = \sum_{i} \mu_i^{o} X_i + RT \sum_{i} X_i \ln X_i$$
(6-42)

Obr. 6-7 znázorňuje závislosť mólovej voľnej energie ideálneho dvojzložkového roztoku od jeho zloženia pre zvolený tlak a teplotu.

Pre entropiu ideálneho roztoku platia nasledujúce rovnice:

$$\Delta S_{mix}^{id} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}^{id}}{\partial T}\right)_{P}$$
(6-43)

Z uvedeného vzťahu vyplýva, že:

$$\Delta S_{mix}^{id} = -R \sum_{i} X_{i} \ln X_{i}$$
(6-44)

Rovnica (6-44) ukazuje, že entropia súvisiaca so vznikom ideálneho roztoku je kladná (obr. 6-6). Toto znova potvrdzuje bežne pozorovanú skutočnosť, že proces zmiešavania za

vzniku roztoku je samovoľný, pretože keď zmiešame napr. dve zložky, počet možných usporiadaní sústavy sa zvyšuje. Pre entropiu ideálneho roztoku potom platí:

$$\overline{S}_{id} = \sum_{i} s_i^{\circ} X_i - R \sum_{i} X_i \ln X_i$$
(6-45)

Zmena entalpie doprevádzajúca vznik roztoku ΔH_{mix} predstavuje množstvo tepla na 1 mól, ktoré sa spotrebuje alebo uvoľní v priebehu miešania zložiek za vzniku roztoku. Pre ideálny roztok bude platiť:

$$\Delta G_{mix}^{id} = \Delta H_{mix}^{id} - T\Delta S_{mix}^{id}$$
(6-46)

takže zmena entalpie doprevádzajúca vznik ideálneho roztoku ΔH_{mix}^{id} je daná rovnicou:

$$\Delta H_{mix}^{id} = \Delta G_{mix}^{id} + T \Delta S_{mix}^{id}$$
(6-47)

Dosadením rovníc (6-40) a (6-44) do rovnice (6-47) dostaneme:

$$\Delta H_{mix}^{id} = RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i} - RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i} = 0$$
(6-48)

Z uvedenej rovnice vyplýva, že vznik ideálneho roztoku pri konštantnej teplote a tlaku nie je doprevádzaný so spotrebovaním alebo uvoľnením tepla a mólová entalpia ideálneho roztoku je vyjadrená rovnicou:

$$\overline{H}_{id} = \sum_{i} h_i^{\circ} X_i \tag{6-49}$$



Obr. 6-7. Mólová voľná energia pre ideálny dvojzložkový roztok vypočítaná podľa rovnice (6-42). Symboly μ_1° a μ_2° sú chemické potenciály čistých zložiek 1 a 2. Parabola vyjadruje mólovú voľnú energiu dvojzložkových roztokov. Pri akomkoľvek zložení roztoku (napr. X_2') sú chemické potenciály zložiek 1 a 2 dané priesečníkom dotyčnice ku krivke v bode X_2' s vertikálnou súradnicou (označené symbolmi μ_1' a μ_2').

Úpravou rovnice (6-34) dostaneme rovnicu pre výpočet zmeny objemu, ktorá sa prejaví pri vzniku roztoku:

$$\Delta V_{mix}^{id} = \overline{V} - \sum_{i} v_i^{o} X_i = \sum_{i} v_i X_i - \sum_{i} v_i^{o} X_i$$
(6-50)

kde v_i je parciálny mólový objem zložky *i* pre jej mólový zlomok X_i v ideálnom roztoku.

Zmena objemu súvisiaca so vznikom ideálneho roztoku sa vzťahuje ku zmene voľnej energie pomocou rovnice (4-46):

$$\Delta V_{mix}^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}^{id}}{\partial P}\right)_T$$
(6-51)

Dosadením rovnice (6-40) pre ΔG_{mix}^{id} získame:

$$\Delta V_{mix}^{id} = \left(\frac{\partial RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i}}{\partial P}\right)_{T} = 0$$
(6-52)

Takže, pri konštantnej teplote a tlaku sa dá pripraviť ideálny roztok z čistých zložiek bez zmeny v celkovom objeme roztoku.

6.4. Reálne roztoky

6.4.1. Chemický potenciál v reálnych roztokoch

Sledujme správanie reálneho roztoku z hľadiska Raoultovho a Henryho zákona. Obr. 6-8 znázorňuje zmeny chemického potenciálu so zmenou zloženia hypotetického reálneho roztoku. V takomto diagrame môžeme vyčleniť 3 oblasti, v ktorých sa chemický potenciál správa odlišne.

V prvej oblasti je mólový zlomok zložky *i* X_i blízky jednej a platí Raoultov zákon. V tomto prípade je množstvo rozpustenej zložky v rozpúšťadle *i* zanedbateľne malé, takže pôsobenie molekúl rozpustenej zložky výrazne neovplyvňuje termodynamické vlastnosti roztoku a roztok sa správa ideálne. V tejto oblasti je možné vyjadriť chemický potenciál zložky *i* μ_i pomocou rovnice (6-38):

$$\mu_{i \, \text{id}} = \mu_i^{\text{o}} + RT \ln X_i \tag{6-38}$$

Na druhom konci diagramu (obr. 6-8) je oblasť, v ktorej je mólový zlomok X_i veľmi malý. V tomto prípade je vzájomné pôsobenie medzi dvomi molekulami zložky *i* veľmi zriedkavé. Správanie chemického potenciálu μ_i je určované vzájomným pôsobením medzi molekulami zložky *i* a molekulami rozpúšťadla. Správanie μ_i nie je ideálne, no napriek tomu je lineárnou funkciou ln X_i . Je to oblasť platnosti Henryho zákona. Závislosť chemického potenciálu od zloženia je v tejto oblasti vyjadrená ako:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln h_i X_i \tag{6-53}$$

kde h_i je Henryho konštanta pre zložku *i*. Rovnicu (6-53) je možné upraviť na tvar:

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{o} + RT \ln X_{i} + RT \ln h_{i}$$
(6-54)

Pri konštantnej teplote a tlaku hodnota h_i nezávisí od zloženia a možno ju chápať ako príspevok k štandardnému chemickému potenciálu μ_i° . Nezávislosťou Henryho konštanty od zloženia rozumieme, že nezávisí od X_i , mólového zlomku uvažovanej zložky. Na druhej strane, Henryho konštanta bude závisieť od pôvodu roztoku. Napr. ak Na je našou uvažovanou zložkou, h_{Na} nebude mať takú istú hodnotu v elektrolytickom roztoku ako v silikátovej tavenine. Zo vzťahu (6-54) môžeme definovať nový parameter μ^* ako:

$$\mu_i^* = \mu_i^{\rm o} + RT \ln h_i \tag{6-55}$$

Dosadením (6-55) do rovnice (6-54) dostávame:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \tag{6-56}$$

Keď vynesieme chemický potenciál zložky *i* oproti $\ln X_i$ v oblasti veľmi zriedených roztokov, chemický potenciál zložky *i* je daný priamkou so smernicou *RT* a priesečníkom μ_i^* (priesečník je v bode $X_i = 1$, a teda $\ln X_i = 0$ a $\mu_i = \mu_i^*$). Z toho vyplýva, že μ_i^* sa dá získať

extrapoláciou smernice priamky do bodu $X_i = 1$. Parameter μ^* môžeme považovať za chemický potenciál v určitom štandardnom stave v oblasti platnosti Henryho zákona v bode X = 1. Napr. ak zložka *i* predstavuje malé množstvo Cu²⁺ substituované v oktaedrickej vrstvičke biotitu, potom μ^*_{Cu-bi} predstavuje chemický potenciál hypotetického Cu-biotitu, KCu₃Si₃AlO₁₀(OH)₂.

Tretia oblasť diagramu je oblasťou správania sa reálneho roztoku medzi oblasťami platnosti Henryho a Raoultovho zákona. V tejto oblasti chemický potenciál μ_i nie je priamo úmerný zloženiu roztoku ln X_i . Na vysvetlenie tejto oblasti je potrebné zaviesť nové veličiny, tzv. **fugacita** *f* a **aktivita** *a*.

6.4.2. Fugacita

V oblasti stredných koncentrácií je zvyčajne parciálny tlak pár *i*-tej zložky nad roztokom nelineárne závislý od mólového zlomku *i*-tej zložky v roztoku (obr. 6-8). Dôsledkom je nemožnosť určenia chemického potenciálu *i*-tej zložky podľa rovnice (6-38), pretože uvedený vzťah bol odvodený za predpokladu, že parciálny tlak je priamo úmerný mólovému zlomku. Aby sme sa vysporiadali s problémom vysvetlenia reálnych sústav, je zvykom porovnávať vlastnosti uvažovanej sústavy s vlastnosťami ideálnej sústavy. Aby bol jednoduchý tvar výrazu pre chemický potenciál ideálnej sústavy zachovaný aj pre reálnu sústavu, zaviedol fyzikálny chemik G.N. Lewis (1901) hypotetický parciálny tlak, ktorý sa nazýva fugacita *f*. Fugacitu možno chápať ako skutočnú mieru snahy reálneho plynu (resp. zložky) "uniknúť" z roztoku. Je definovaná rovnicou:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \tag{6-57}$$

kde f je fugacita v určitom (zvolenom) štandardnom stave. Výber štandardného stavu môže byť ľubovoľný, ale v takom prípade štandardný stav pre μ ° a f° musí byť rovnaký.



Obr. 6-8. Schématické znázornenie závislosti chemického potenciálu zložky *i* od zloženia roztoku ln X_i . Symbol μ_i° je chemický potenciál čistej zložky *i* pri danom tlaku a teplote. Upravené podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Ak by sme za štandardný stav vybrali čistú zložku, potom f sa rovná P, pričom môžeme zvoliť aj iný štandardný stav, v ktorom f sa nebude rovnať P. Pri dostatočne malých tlakoch sa každý plyn správa ako ideálny, takže:

$$\lim_{P \to 0} \frac{f_i}{P_i} = 1 \tag{6-58}$$

To znamená, že pri dostatočne malých tlakoch je fugacita totožná s tlakom. Pri vyšších tlakoch sú odchýlky správania reálneho plynu od správania ideálneho plynu už značne veľké a fugacita sa odlišuje od tlaku o tzv. **fugacitný koeficient** ϕ :

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} \Longrightarrow f_i = P_i \phi_i \tag{6-59}$$

Fugacitný koeficient vyjadruje rozdiel v tlaku reálneho plynu a ideálneho plynu za rovnakých podmienok. Hodnota fugacitného koeficientu závisí od teploty a tlaku a tiež od druhu reálneho plynu. V tab. 6-1 sú uvedené hodnoty fugacitných koeficientov H₂O a CO₂ pre rôzne hodnoty teploty a tlaku. Hodnotu fugacitného koeficientu pre akýkoľvek plyn pri určitom tlaku a teplote môžeme zistiť z generalizovaného fugacitného diagramu, ktorý je založený na zákone korešpondujúcich stavov (obr. 6-9). Tento diagram sa podobá na diagram používaný na určenie kompresibilitných faktorov (viď. podkapitola 2.5.2).

PRÍKLAD 6-2. VÝPOČET GIBBSOVEJ VOĽNEJ ENERGIE REAKCIE POMOCOU FUGACITY

Premena minerálu brucit (Mg(OH)₂) na periklas (MgO) je vyjadrená chemickou reakciou v tvare:

 $Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgO + H_2O$

Cieľom je zistiť, ktorá minerálna asociácia bude stabilnejšia pri t = 600 °C (T = 873,15 K) a P = 200 MPa. Teplotná závislosť izobarickej tepelnej kapacity vyhovuje Maier-Kelleyho rovnici (3-39): $\Delta C_{P,r} = \Delta a_r + \Delta b_r T - \Delta c_r T^2$. Fugacitný koeficient ϕ pre H₂O pri daných *P*-*T* podmienkach je 0,52 (tab. 6-1). Ostatné potrebné údaje sú nasledovné: $\Delta V_s = -13,38$ J.MPa⁻¹, $\Delta H_{r,T_{ref}} = 82,83$ kJ, $\Delta S_{r,T_{ref}} = 152,54$ J.K⁻¹ a koeficienty $\Delta a_r = -27,9$ $\Delta b_r = 0,00079$ $\Delta c_r = -1937192$.

H ₂ O		<i>t</i> (*	°C)	
P (MPa)	400	600	800	1000
50	0,40	0,78	0,91	
200	0,20	0,52	0,79	0,94
400	0,21	0,54	0,84	1,03
600	0,28	0,67	1,01	1,22
800	0,40	0,89	1,27	1,49
CO ₂		t (*	°C)	
P (MPa)	377	577	777	977
50	1,02	1,10	1,12	1,12
200	1,79	1,86	1,82	1,75
400	4,91	4,18	3,63	3,22
600	13,85	9,48	7,20	5,83
800	38,73	21,33	14,15	10,44

Tabuľka 6-1. Fugacitné koeficienty pre H₂O a CO₂. Podľa Kerrick & Jacobs (1981).

Riešenie: podobné príklady sme už viackrát riešili a zistili sme, že stabilnejšie sú tie fázy, ktoré majú najnižšiu Gibbsovu voľnú energiu v sledovaných podmienkach. Takže potrebujeme vypočítať hodnotu $\Delta G_{r,T,P}$ pri 600 °C a tlaku 200 MPa. Pre $\Delta G_{r,T,P}$ platí vzťah:

$$\Delta G_{r,T,P} = \Delta G_{r,T_{ref},P_{ref}} - \int_{T_{ref}}^{T} \Delta S_r dT + \int_{P_{ref}}^{P} \Delta V_r dP = \Delta G_{r,T_{ref},P_{ref}} + \Delta G_{r,T} + \Delta G_{r,P}$$

Z uvedenej rovnice vyplýva, že zmena voľnej energie reakcie v daných *P*-*T* podmienkach je daná súčtom príspevkov od zmien štandardnej voľnej energie reakcie, voľnej energie pri danej $T \Delta G_{r,T}$ a danom $P \Delta G_{r,P}$.

V predchádzajúcich príkladoch sme narábali s pevnými látkami, ktoré sú prakticky nestlačiteľné, takže ΔV_r sme považovali za nezávislú veličinu od tlaku. V takom prípade mal integrál $\int_{P}^{P} \Delta V \, dP$ riešenie $\Delta V (P - P_r)$. Táto reakcia a aj väčšina metamorfných reakcií

integrál $\int_{P_{ref}}^{I} \Delta V_r dP$ riešenie $\Delta V_r (P - P_{ref})$. Táto reakcia a aj väčšina metamorfných reakcií

obsahuje vodu, ktorá je však stlačiteľná a teda objem vodnej pary alebo vodného fluida závisí od tlaku. Integrál tlaku na pravej strane horeuvedenej rovnice môžeme potom vyjadriť ako súčet objemových zmien reakcie pevných zložiek ΔV_s a objemových zmien vody v priebehu reakcie, takže dostávame:

$$\int_{P_{ref}}^{P} \Delta V_r dP = \Delta V_S (P - P_{ref}) + \int_{P_{ref}}^{P} V_{H_2O} dP$$
(6-60)

Teraz potrebujeme vyriešiť integrál objemových zmien vody v závislosti od tlaku. Predpokladajme, že voda sa správa ako ideálny plyn. Pre ideálny plyn platí:

$$V_{\rm H_2O} = \frac{RT}{P}$$
$$\int_{P_{ref}}^{P} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P}{P_{ref}}$$
(6-61)

a:

Správanie vodnej pary sa však výrazne líši od ideálneho správania, takže tento postup by neviedol k presnému výsledku. Už ale vieme, že práve fugacita je vhodným nástrojom pre vyjadrenie neideálneho správania reálnej zložky. Dosadením fugacity za tlak do integrálu v rovnici (6-61) dostaneme:

$$\int_{f_{ref}}^{J} \frac{RT}{f} df = RT \ln \frac{f}{f_{ref}}$$
(6-62)

kde $f_{ref} = 0,1$ MPa. Integrál tlaku bude mať potom tvar:

$$\Delta G_{r,P} = \int_{P_{ref}}^{P} \Delta V_r dP = \Delta V_S (P - P_{ref}) + RT \ln \frac{f}{f_{ref}}$$
(6-63)

Hodnotu fugacity *f* vypočítame zo vzťahu $f = \phi P = 0.52 \times 200 = 104$ MPa. Dosadením príslušných hodnôt známych veličín do rovnice (6-63) zistíme, že $\Delta G_{r,P} = +47.76$ kJ.

Vplyv teploty vypočítame podľa rovnice (4-64):

$$\Delta G_{r,T} = -\Delta T \left[\Delta S_{r,T_{ref}} - \Delta a_r + \frac{\Delta b_r}{2} \Delta T - \frac{\Delta c_r}{2T} \frac{\Delta T}{T_{ref}^2} \right] - \Delta a_r T \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)$$

kde ΔT je rozdiel v teplote ($T - T_{ref} = 873,15 - 298,15$). Po dosadení zodpovedajúcich hodnôt zmeny v štandardnej reakčnej entropii a konštánt vypočítame, že $\Delta G_{r,T} = -81,82$ kJ.

Zmenu voľnej energie reakcie v štandardných podmienkach vypočítame z definičnej rovnice pre *G*:

$$\Delta G_{r,T_{ref},P_{ref}} = \Delta H_{r,T_{ref}} - T_{ref} \Delta S_{r,T_{ref}} = 82,83 - 298,15 \times (152,54 \times 10^{-3}) = +37,35 \text{ kJ}$$

Sčítaním jednotlivých príspevkov k celkovej Gibbsovej voľnej energii reakcie zistíme, že $\Delta G_{r,T,P} = +3,29$ kJ. Keďže hodnota Gibbsovej voľnej energie reakcie je kladná, reakcia bude prebiehať sprava doľava, takže stabilnou fázou reakcie pri 600 °C a 200 MPa bude minerál brucit (Mg(OH)₂).

6.4.3. Aktivita

Fugacita je termodynamická veličina, ktorá sa dá vypočítať zo sledovania stavového (*P-V-T*) správania ľubovoľného plynu. Fugacita má fyzikálny význam nielen pre plyny, ale aj pre pevné látky a kvapaliny, pretože pevné látky a kvapaliny majú konečné hodnoty tlakov pár a vždy, keď niektorý atóm alebo molekula vyvíja merateľný tlak pár, potom je možné nájsť vzťah medzi fugacitou a týmto tlakom. Fugacita má dôležité postavenie pri štúdiu rovnováhy medzi zložkami a ich jednotlivými fázami, pretože ak existuje rovnováha medzi jednotlivými zložkami v plynnom skupenstve určitých tuhých alebo kvapalných roztokov a zároveň sú v rovnováhe s týmito zložkami v pevnom a kvapalnom skupenstve, potom aj zložky v pevnom alebo kvapalnom skupenstve musia byť v rovnováhe. Pre výpočet chemického potenciálu *i*-tej zložky v reálnom roztoku sa postupuje rovnako ako v ideálnom roztoku. V ideálnom roztoku sme postupovali pomocou Raoultovho zákona $P_i = X_i P_i^{\circ}$. Pre reálne roztoky sa definuje bezrozmerná veličina, tzv. aktivita a_i , ktorá je definovaná rovnicou:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \tag{6-64}$$

kde f_i je fugacita zložky *i* v zmesi a f_i° predstavuje fugacitu čistej zložky *i* v určitom (zvolenom) štandardnom stave. Voľba štandardného stavu je ľubovoľná, avšak pri riešení konkrétnych úloh sa musí vždy uviesť, ktorý štandardný stav bol zvolený, pretože hodnota aktivity danej zložky bude výrazne závisieť od zvoleného štandardného stavu. Ukážeme si to na konkrétnom príklade. Majme plynnú zmes H₂O-CO₂ pri tlaku 2 kbar a teplote 500 °C. Predpokladajme, že vypočítaná fugacita H₂O v zmesi H₂O-CO₂ je 250 bar. Teraz, keď chceme vypočítať aktivitu H₂O v zmesi, musíme zvoliť štandardný stav. Štandardné stavy môžu byť dvojakého typu:

1. jednoznačne definovaný,

2. variabilný.

Príkladom jednoznačne definovaných štandardných stavov je "1 bar", "298,15 K", "5 kbar", "čistý forsterit Mg₂SiO₄". Na druhej strane, variabilné štandardné stavy majú podobu takýchto formulácií, napr. "pri danom tlaku", "za danej teploty", alebo "olivín daného zloženia pri *P* a *T*". Vráťme sa k našej zmesi H₂O-CO₂ a preverme si tri najčastejšie používané odlišné voľby pre štandardný stav H₂O.

- **Štandardný stav 1.** Čistá H₂O za daných *P-T* podmienok. Toto je typický príklad kombinácie jednoznačne definovaného (čistá H₂O) a variabilného (*P* a *T*) štandardného stavu, ktorá sa v praxi bežne zaužíva. Pri tejto voľbe platí, že štandardná fugacita H₂O sa rovná fugacite čistej H₂O pri *P* = 2 kbar a *t* = 500 °C, teda za daného tlaku a danej teploty, ktorá má hodnotu 722 bar. Podľa rovnice (6-64) je aktivita H₂O v zmesi H₂O-CO₂ 250 bar/722 bar = 0,346.
- **Štandardný stav 2.** Čistá H₂O pri tlaku 1 bar a danej teplote. Zvolili sme jednoznačne definovaný tlak. Aby sme vedeli vypočítať aktivitu, musíme poznať hodnotu fugacity H₂O pri tlaku 1 bar a teplote 500 °C. Fugacitné koeficienty vodnej pary pri tlaku 1 bar sa pri takomto nízkom tlaku blížia k 1. Z tohoto dôvodu je výhodné zadefinovať taký štandardný stav, ktorý sa rovná presne 1. Pre takto zvolený štandardný stav by sa aktivita pri danej hodnote tlaku a teploty rovnala fugacite pri daných *P* a *T*.





Štandardný stav 2'. Čistá ideálna H₂O pri tlaku 1 bar a danej teplote. Za predpokladu, že H₂O sa bude správať stavovo ideálne vo svojom štandardnom stave, tak potom aktivita H₂O bude 250 bar/1 bar = 250.

Štandardný stav 3. H₂O v roztoku za daného tlaku a danej teploty. V tomto prípade sú všetky tri štandardné stavy variabilné a fugacita H₂O v štandardnom stave sa rovná fugacite H₂O v skúmanej zmesi pri tlaku 2 kbar a teplote 500 °C. Aktivita H₂O je 250 bar/250 bar = 1. Ľubovoľný štandardný stav, ktorý zavádza jednotkovú aktivitu je veľmi užitočný pri zisťovaní odchýliek vo vlastnostiach roztoku mimo charakteristického daného zloženia.

Dosadením rovnice (6-64) do rovnice (6-57) dostávame jeden z najdôležitejších vzťahov v termodynamike roztokov:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \tag{6-65}$$

Porovnaním rovnice (6-38) s rovnicou (6-65) zistíme, že v ideálnom roztoku sa aktivita *i*-tej zložky rovná mólovému zlomku tejto zložky, teda:

 $a_{i,id} = X_i \tag{6-66}$

Pretože chemické potenciály sú hnacou silou, ktorá rozhoduje o rozdelení zložiek medzi fázami premenlivého zloženia v sústave, na aktivity sa môžeme pozerať ako na veličiny, ktoré sledujú to, aké množstvo zložky *i* sa môže zúčastniť na reakcii v sústave, t.j. monitorujú akúsi účinnú "dostupnosť" zložky *i* pre reakciu v sústave. Rovnica (6-65) bude mať pre naše tri zvolené štandardné stavy tvar:

štandardný stav 1:

$$RT\ln 0,346 = \mu_{\rm H_2O}^{\rm rozt.,2kbar,500^{\circ}C} - \mu_{\rm H_2O}^{\rm cistaH_2O,2kbar,500^{\circ}C}$$

štandardný stav 2':

$$RT \ln 250 = \mu_{\rm H_2O}^{\rm rozt.,2kbar,500^{\circ}C} - \mu_{\rm H_2O}^{\rm ideal.plyn,1bar,500^{\circ}C}$$

štandardný stav 3:

$$RT\ln 1 = \mu_{\rm H_2O}^{\rm rozt.,2kbar,500^{\circ}C} - \mu_{\rm H_2O}^{\rm rozt.,2kbar,500^{\circ}C}$$

Každá aktivita v tomto príklade je mierou rozdielu v chemických potenciáloch medzi zvoleným stavom a štandardným stavom.

V reálnych roztokoch sa aktivita odlišuje od mólového zlomku o tzv. racionálny aktivitný koeficient λ :

$$a_i = X_i \lambda_i \tag{6-67}$$

Racionálny aktivitný koeficient sa čiastočne odlišuje od **praktického aktivitného koeficienta** γ , ktorý sa používa pre vodné roztoky. Racionálny aktivitný koeficient λ je definovaný v zmysle mólového zlomku, zatiaľ čo praktický aktivitný koeficient γ je definovaný v zmysle počtu mólov rozpustenej látky na počet mólov rozpúšťadla. Napr. pre racionálny aktivitný koeficient Na vo vodnom roztoku chloridu sodného sa mólový zlomok X_{Na} vypočíta nasledovne:

$$X_{\rm Na} = \frac{n_{\rm Na}}{n_{\rm Na} + n_{\rm Cl} + n_{\rm H_2O}}$$
(6-68)

a pre praktický aktivitný koeficient:

$$X_{\rm Na} = \frac{n_{\rm Na}}{n_{\rm H,O}} \tag{6-69}$$

Vo veľmi zriedených roztokoch je rozdiel medzi mólovými zlomkami definovanými rovnicami (6-68) a (6-69) zanedbateľný.

Aktivitný koeficient je veličina, ktorá zahrňuje všetky vplyvy vyvolané interakciou medzi zložkou *i* a ostatnými zložkami pri vzniku reálneho roztoku. Aktivitný koeficient *i*-tej

zložky závisí od chemického zloženia a množstva všetkých ostatných zložiek prítomných v roztoku a je závislý tiež od teploty a tlaku. Už sme uviedli, že aktivita vyjadruje ten podiel z celkovej koncentrácie *i*-tej zložky, ktorý skutočne vstupuje do reakcie v sústave, pričom aktivitný koeficient udáva stupeň tohto podielu z množstva X_i *i*-tej zložky, ktoré sa zúčastní na reakcii v roztoku. Z porovnania rovníc (6-66) a (6-67) vyplýva, že aktivitný koeficient *i*-tej zložky v ideálnom roztoku je rovný 1.

Dosadením rovnice (6-67) do rovnice (6-65), dostaneme vzťah pre výpočet chemického potenciálu *i*-tej zložky v reálnom roztoku:

$$\iota_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln X_i + RT \ln \lambda_i \tag{6-70}$$

Celková voľná energia reálneho roztoku je potom vyjadrená vzťahom:

$$\overline{G}_{\text{real}} = \sum_{i} X_{i} \mu_{i}^{\circ} + RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i} + RT \sum_{i} X_{i} \ln \lambda_{i}$$
(6-71)

Porovnanie správania reálnych roztokov s ideálnymi roztokmi vedie k definícii tzv. **dodatkových veličín**, ktoré vyjadrujú odchýlky správania reálnych sústav od ideálneho správania. Napr. v prípade voľnej energie, ktorá súvisí s miešaním zložiek za vzniku reálneho roztoku ΔG_{mix}^{real} , túto odchýlku vyjadríme ako:

$$G^{\rm D} = \Delta G_{mix}^{\rm real} - \Delta G_{mix}^{\rm id}$$
(6-72)

Nakoľko rovnica (6-70) pre chemický potenciál zložky *i* v reálnom roztoku je rozšírená o aktivitný koeficient λ , rovnica pre ΔG_{mix}^{real} bude obsahovať o tento člen viacej ako rovnica (6-40) pre ΔG_{mix}^{id} :

$$\Delta G_{mix}^{\text{real}} = RT \sum_{i} X_{i} \ln X_{i} + RT \sum_{i} X_{i} \ln \lambda_{i}$$
(6-73)

Dosadením rovníc (6-40) a (6-73) do rovnice (6-72) zistíme, že:

$$G^{\rm D} = RT \sum_{i} X_{i} \ln \lambda_{i}$$
(6-74)

Odchýlka od ideálneho správania v dôsledku prítomnosti všetkých zložiek v roztoku je obsiahnutá v závislosti jednej veličiny $G^{\rm D}$ od zloženia, takže dodatková mólová voľná energia je vhodným vyjadrením neideálneho správania viaczložkových sústav. Podobné rovnice je možné odvodiť aj pre dodatkovú entropiu $S^{\rm D}$, entalpiu $H^{\rm D}$ a dodatkový objem $V^{\rm D}$. Obr. 6-10a-f znázorňuje závislosť termodynamických veličín súvisiacich so vznikom dvojzložkového reálneho roztoku od zloženia, ktorý vykazuje miernu odchýlku od ideálneho správania. Takisto ako v prípade ideálneho roztoku (obr. 6-6) má ΔG_{mix} zápornú hodnotu, ΔS_{mix} kladnú hodnotu, avšak získané závislosti od zloženia nemajú symetrický tvar (obr. 6-10a-f). Na druhej strane ΔH_{mix} môže byť kladná alebo záporná, dokonca pri zmene zloženia reálneho roztoku môže zmeniť znamienko.

6.4.4. Zníženie teploty tuhnutia

V zimnom období sa za účelom rozpustenia snehu a ľadu bežne používa posyp ciest a chodníkov soľou. Teraz si vysvetlíme pomocou našich doterajších znalostí z termodynamiky dôvod topenia snehu a ľadu pridanou soľou. Zníženie teploty tuhnutia pridaním druhej zložky k čistej zložke je prirodzeným dejom. Predpokladajme, že máme vodný roztok obsahujúci chlorid sodný, ktorý je v rovnováhe s čistým ľadom. Ak sú dve fázy v rovnováhe, potom chemický potenciál vody v oboch fázach, t.j. v ľade a roztoku musí byť rovnaký:

$$\mu_{\rm H_2O}^{\rm l'ad} = \mu_{\rm H_2O}^{\rm aq} \tag{6-75}$$

Za štandardný stav sme si zvolili stav čistej zložky. Podľa rovnice (6-65) pre chemický potenciál vody v roztoku platí:

$$\mu_{\rm H_2O}^{\rm aq} = \mu_{\rm H_2O}^{\rm o,aq} + RT \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq}$$
(6-76)

kde $\mu_{H_2O}^{0,aq}$ označuje chemický potenciál čistej kvapalnej vody. Dosadením rovnice (6-76) do (6-75) a úpravou dostávame:

$$\mu_{\rm H,O}^{\rm rad} - \mu_{\rm H,O}^{\rm o,aq} = RT \ln a_{\rm H,O}^{\rm aq}$$
(6-77)

Ľad obsahuje zanedbateľné množstvo soli (NaCl), takže ľad možno tiež považovať za čistú zložku. Potom rovnicu (6-77) môžeme prepísať nasledovne:

$$\mu_{\rm H_2O}^{o,\rm Fad} - \mu_{\rm H_2O}^{o,\rm aq} = RT \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq}$$
(6-78a)

alebo:

$$\mu_{\rm H_2O}^{\rm o,aq} - \mu_{\rm H_2O}^{\rm o,fad} = -RT \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq}$$
(6-78b)



Obr. 6-10a-f. Voľná energia, entropia a entalpia zmiešavania reálnych roztokov. Podľa Abbott & Van Ness (1989 in Fletcher 1993).

(Poradie je dôležité, rovnica (6-78a) popisuje tuhnutie vody a rovnica (6-78b) topenie ľadu). Tieto procesy majú číselne rovnakú hodnotu entropie, entalpie a Gibbsovej voľnej energie, avšak s opačným znamienkom. Ľavá strana rovnice (6-78b) predstavuje Gibbsovu voľnú energiu topenia čistej vody ΔG_m° (ΔG_m° sa rovná 0 pri teplote topenia čistej vody, ktorú označíme T_m° , ale pri inej teplote je voľná energia rôzna od nuly). Rovnicu (6-78b) môžeme teda upraviť na:

 $\Delta G_m^{\rm o} = -RT \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq}$

(6-79)

Ak budeme predpokladať, že ΔH a ΔS nezávisia od teploty (čo môže byť pravda v úzkej oblasti teplôt) a tlak je konštantný, ľavá strana rovnice sa dá vyjadriť pomocou definičnej rovnice pre voľnú energiu:

$$\Delta G_m^{\circ} = \Delta H_m^{\circ} - T \Delta S_m^{\circ}$$

Dosadením rovnice (6-79) do definičnej rovnice pre ΔG_m° získame:

$$\Delta H_m^{\circ} - T\Delta S_m^{\circ} = -RT \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq} \tag{6-80}$$

Pri teplote topenia čistej vody je $\Delta G_m^\circ = 0$, takže:

$$\Delta H_m^{\circ} = T_m^{\circ} \Delta S_m^{\circ} \tag{6-81}$$

Dosadením rovnice (6-81) do rovnice (6-80) a malou úpravou dostávame:

$$\Delta S_m^{\circ} (T_m^{\circ} - T) = -RT \ln a_{\rm H,O}^{\rm aq}$$
(6-82)

Ďalšou úpravou dostávame:

$$\frac{T_m^{\circ}}{T} - 1 = \frac{-R}{\Delta S_m^{\circ}} \ln a_{\rm H_2O}^{\rm aq}$$
(6-83)

V prípade dostatočne zriedených roztokov sa aktivita vody približne rovná mólovému zlomku vody, takže:

$$\frac{T_m^{\circ}}{T} - 1 = \frac{-R}{\Delta S_m^{\circ}} \ln X_{\rm H_2O}^{\rm aq}$$
(6-84)

Entropia topenia je vždy kladná a pretože X je vždy menší ako 1, tak ľavá strana rovnice (6-84) musí byť vždy kladná. Z toho vyplýva, že pomer T_m^o/T musí byť väčší ako 1. Dôsledkom je, že teplota T, pri ktorej bude vodný roztok zamízať, bude vždy nižšia ako teplota tuhnutia čistej vody.

Z tohto dôvodu je napr. teplota tuhnutia morskej vody približne –2 °C. Jav súvisiaci so znížením bodu tuhnutia je zvýšenie teploty varu kvapaliny, napr. hydrotermálne roztoky vrú pri oveľa vyšších teplotách ako čistá voda. Dostatočne zriedené roztoky tuhých látok môžeme považovať za ideálne. Tlak pár nad roztokom je prakticky rovný parciálnemu tlaku pár rozpúšťadla, pretože tlak pár tuhej látky je vo väčšine prípadov zanedbateľne malý. Tlak pary nad roztokom tuhej látky je vždy menší ako tlak pár nad čistým rozpúšťadlom pri konštantnej teplote. Priamym dôsledkom zníženia tlaku nasýtenej pary nad roztokom tuhej látky je zvýšenie ich teploty varu. K tomu, aby tlak pár nad roztokom dosiahol hodnotu okolitého (barometrického) tlaku je totiž treba vyššiu teplotu ako pri čistom rozpúšťadle.

6.5. Vodné roztoky – roztoky elektrolytov

Roztoky elektrolytov sú **roztoky, v ktorých rozpustená látka disociuje na ióny, ktoré uľahčujú prenos elektrického prúdu**. Elektrolytom sa chápe zložka, ktorá je v roztokoch alebo tavenine prítomná vo forme svojich iónov. Príkladom roztoku elektrolytov v prírode je morská voda, aj keď za roztoky elektrolytov sa dajú považovať všetky typy prírodných vôd. Väčšina pevných, kvapalných a plynných zložiek sa v určitej miere rozpúšťa vo vode. Výsledná kvapalná fáza predstavuje homogénny roztok vody s iónovými a molekulovými formami prvkov, z ktorých pozostáva rozpustená zložka. Minerály sú rozpustné zložky a pôsobenie vody prekonáva väzbové sily medzi iónmi v minerály. Z toho vyplýva existencia síl medzi vodou a rozpustenými iónmi, ktoré sú väčšie ako väzbové sily v mriežke minerálov. Tieto sily výrazne ovplyvňujú vlastnosti mnohých prírodných systémov.

6.5.1. Vlastnosti vody a interakcie medzi vodou a elektrolytom

Voda je najvýznamnejšou zlúčeninou v prírode nielen z pohľadu existencie života, ale aj z hľadiska jej veľkého vplyvu na takmer všetky geochemické procesy, ktoré prebiehajú na Zemi. K nezvyčajným vlastnostiam vody patria napr. najvyššia tepelná kapacita zo všetkých pevných látok a kvapalín s výnimkou amoniaku, najvyššie latentné výparné teplo zo všetkých zlúčenín, najväčšie povrchové napätie zo všetkých kvapalín, jej maximálna hustota je pri 4 °C, ktorá sa pod touto teplotou znižuje (záporný koeficient izobarickej rozťažnosti), pevné skupenstvo vody má nižšiu hustotu ako kvapalná voda (záporná smernica dP/dT) a nakoniec, voda je najlepším známym rozpúšťadlom, v ktorej sa rozpúšťa široká škála zlúčenín.

Viaceré osobité vlastnosti vody vyplývajú z jej polárnej, nelineárnej štruktúry (obr. 6-11a). Vďaka polárnej povahe vody sa tvoria van der Waalsove sily a vodíkové väzby. Vodíková väzba medzi vodíkmi a kyslíkmi susedných molekúl vody zapríčiňuje dynamickú štruktúru kvapalnej vody (obr. 6-11b). Tieto väzby neustále zanikajú a vznikajú, takže vo vode je vždy prítomný určitý podiel nedisociovaných molekúl vody. Priemerne je každá molekula vody obklopená ďalšími 4 molekulami vody. Keď voda vrie, všetky vodíkové väzby sú narušené. Energia potrebná na rozpad týchto väzieb vysvetľuje vysokú hodnotu výparného tepla vody.

Vlastnosti vody ako rozpúšťadla súvisia s jej **dielektrickými** vlastnosťami. Dielektrická látka je schopná zmenšovať sily, ktoré pôsobia medzi elektrickými nábojmi. Keď sa voda umiestni medzi dve elektricky nabité platne (kondenzátor), molekuly vody sa samovoľne usporiadajú v smere elektrického poľa (obr. 6-12). Vplyv tejto polarizácie sa prejaví účinným znížením prestupu elektrického poľa. **Permitivita** látky ε vyjadruje mieru tohto účinku. Relatívna permitivita alebo **dielektrická konštanta** látky ε_r sa definuje ako pomer nameraného odporu, keď je daná látka umiestnená medzi platne kondenzátora k odporu toho istého kondenzátora v prítomnosti vákua medzi platňami:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{6-85}$$

kde ε_0 je permitivita vákua a má hodnotu $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Relatívna permitivita vody je 78,54 pri 25 °C a 1 atm. Pre porovnanie, relatívna permitivita metánu, typickej nepolárnej látky, je 1,70.



Obr. 6-11. a) Štruktúra molekuly vody. Väzbový uhol v kvapalnej vode je 108° a vo vodnej pare je 105°. b) Dynamická štruktúra v kvapalnej vode. Čiary, ktoré spájajú susediace molekuly predstavujú vodíkové väzby.

Molekuly vody, ktoré obklopujú rozpustený ión majú tendenciu samovoľne sa usporiadať tak, aby kompenzovali náboj iónu. V dôsledku toho dochádza k izolácii iónu od elektrického poľa ostatných iónov. Táto vlastnosť vody do veľkej miery vysvetľuje jej schopnosť pôsobiť ako rozpúšťadlo. Napr. energia potrebná na disociáciu NaCl (t.j. energia potrebná na oddelenie iónov Na⁺ a Cl⁻ na vzdialenosť väčšiu ako je ich normálna medziatómová vzdialenosť v mriežke, 2,36 Å) je približne 585 kJ.mol⁻¹. Pretože dielektrická konštanta vody je približne 80, táto energia klesne o faktor 80, takže len 7,45 kJ sa spotrebuje na disociáciu NaCl.

Polárna povaha iónov a vody vedie k javu **solvatácie** rozpustených iónov. Akonáhle je ión obklopený molekulami vody, tieto sa samovoľne preusporiadajú takým spôsobom, aby kompenzovali náboj iónu, t.j. kyslík na molekule vody bude priťahovaný čo najbližšie ku katiónu (obr. 6-13). Tieto molekuly vody vytvoria tzv. **prvú solvatačnú vrstvu** a sú účinne naviazané na tento ión, takže s jeho posunom sa posunú aj molekuly vody. Za oblasťou prvej solvatačnej vrstvy je oblasť slabšie viazaných molekúl, ktoré sú len čiastočne orientované a táto oblasť sa nazýva **druhá solvatačná vrstva**. Hranica druhej solvatačnej vrstvy je difúzna, takže neexistuje presne definovaný prechod medzi orientovanými a neovplyvnenými molekulami vody. Energia uvoľnená pri solvatácii (solvatačná energia) je pomerne veľká. Napr. pre NaCl má hodnotu –765 kJ.mol⁻¹. Celkový počet molekúl vody, ktoré sa viažu na daný ión sa nazýva solvatačné číslo. Solvatácia výrazne zväčšuje polomer katiónov približne o 0,9 Å a aniónov asi o 0,1 Å na jednotkový náboj.

Ďalší účinok súvisiaci so solvatáciou je **elektroštrikcia**. Molekuly vody v prvej solvatačnej vrstve sú tesnejšie usporiadané ako by inak boli. Platí to aj v menšej miere pre molekuly vody v druhej solvatačnej vrstve. Okrem toho, odstránenie molekúl zo štruktúry kvapalnej vody zapríčiňuje kolaps jej štruktúry. Prejavuje sa to zmenšením objemu vody v roztoku elektrolytov v porovnaní s objemom čistej vody a tento účinok môže viesť k záporným hodnotám zdanlivých mólových objemov rozpustených látok. Miera elektroštrikcie závisí od tlaku a teploty.

Posledná zaujímavá vlastnosť vody je, že určitý podiel molekúl vody môže podliehať **autoprotolýze**. V čistej vode za štandardných podmienok disociuje jedna molekula na každých 10^7 molekúl, pričom disociáciou vznikajú H⁺ a OH⁻ ióny.



Obr. 6-12. Vplyv elektrického poľa na usporiadanie molekúl vody.

6.5.2. Jednotky koncentrácie používané pre vodné roztoky a pH

Zloženie roztokov sa vyjadruje podľa potreby rôznym spôsobom. Pre zriedené vodné roztoky elektrolytov, v ktorých je rozpúšťadlo v značnom nadbytku v porovnaní s rozpustenou látkou, sa dá zloženie vyjadriť látkovým množstvom (v móloch na jednotku objemu roztoku, najčastejšie na 1 dm³). Takto definovaná koncentrácia sa nazýva **mólová koncentrácia** a označuje sa písmenom *C* alebo hranatými zátvorkami, napr. $C_{\rm HCl}$, resp. [HCl]. Mólová koncentrácia sa s teplotou čiastočne mení, pretože objem roztoku závisí od teploty.

Pre presnejšie výpočty sa vylučuje vplyv teploty na koncentráciu tým, že sa látkové množstvo rozpustenej látky vzťahuje na jednotkovú hmotnosť rozpúšťadla (najčastejšie ako počet mólov rozpustenej látky na 1 kg rozpúšťadla, H₂O). Koncentrácia vyjadrená týmto spôsobom sa nazýva **molalita** a označuje sa písmenom m.

V mnohých prípadoch je pri odvodzovaní fyzikálno-chemických vzťahov výhodné vyjadriť koncentráciu **mólovým zlomkom** X, ktorý je daný ako pomer látkového množstva uvažovanej rozpustenej zložky n_i k celkovému látkovému množstvu všetkých zložiek

prítomných v roztoku (vrátane rozpúšťadla) $n_1 + n_2 + ... + n_s = \sum_{j=1}^{s} n_j$:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^s n_j}$$
(6-86)

pričom platí, že súčet mólových zlomkov všetkých zložiek je vždy rovný jednej:

$$X_1 + X_2 + \dots + X_s = \sum_{j=1}^{s} X_s = 1$$
(6-87)

Jednou z najbežnejších veličín používaných v geochémii prírodných vôd a pôd je pH. Veličina pH je definovaný ako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových katiónov: $pH = -\log a$





Obr. 6-13. Solvatácia katiónu vo vodnom roztoku. V prvej solvatačnej vrstve sú molekuly vody viazané na katión a orientované tak, že parciálny záporný náboj na kyslíku smeruje ku katiónu. V druhej solvatačnej vrstve sú molekuly len slabo naviazané a čiastočne orientované.

6.5.3. Voľba štandardného stavu pre rozpustenú látku a ďalšie konvencie

Prvý problém súvisiaci s určením aktivít vo vodných roztokoch elektrolytov je voľba štandardného stavu. V prípade plynov sa za štandardný stav všeobecne berie čistá zložka pri

teplote 298 K a tlaku 1 atm, avšak takto zvolený štandardný stav nie je vhodný pre rozpustenú zložku. V prípade rozpustenej zložky sa volí ako hypotetický štandardný stav jednotkovej aktivity v roztoku s koncentráciou 1 mol.kg⁻¹H₂O:

$$a^{\circ} = m = 1$$
 (6-88)

V tomto prípade je aktivita vyjadrená v jednotkách molality [podľa rovnice (6-64) je však bezrozmerná], takže v našom zvolenom štandardnom stave je aktivita rovná molalite. Takto definovaný stav je hypotetický, pretože vo väčšine vodných roztokov elektrolytov bude aktivita uvažovanej zložky menšia ako 1 v roztoku s molalitou 1 mol.kg⁻¹H₂O. Nakoľko je teda v skutočnosti štandardný stav nedosiahnuteľný, musíme definovať určitý dosiahnuteľný **referenčný stav**, do ktorého sa dajú experimentálne merania extrapolovať. Konvenciou bolo určené, že za referenčný stav sa považuje nekonečne zriedený roztok. Pre viaczložkové roztoky, v ktorých sú koncentrácie všetkých ostatných zložiek konštantné sa používa definícia referenčného stavu v tomto tvare:

$$\lim_{m_i \to 0} \frac{a_i}{m_i} = 1 \quad (m_j = \text{konšt.})$$
(6-89)

Uvedená voľba referenčného stavu je znázornená na obr. 6-14. V takýchto roztokoch je aktivitný koeficient závislý od náboja uvažovaného iónu, jeho koncentrácie a koncentrácie ostatných iónov, ako aj od teploty a ďalších vlastností rozpustenej látky. Z porovnania vzťahu (6-89) s rovnicami (6-65) a (6-67) vidíme, že za týchto podmienok sa aktivitný koeficient rovná 1. Pri nekonečnom zriedení je koncentrácia uvažovanej rozpustenej zložky tak nízka, že sa nemusí uvažovať s interakciami medzi iónmi rozpustnej zložky. Vlastnosti vodného roztoku v štandardnom stave súvisia len s interakciami medzi molekulami rozpúšťadla a rozpustenej zložky.

V prípade roztokov neelektrolytov sme odchýlky od ideálneho správania vyjadrili racionálnym aktivitným koeficientom, pre ktorý platí podľa rovnice (6-67):

$$\lambda_i = \frac{a_i}{X_i} \tag{6-90}$$

Zloženie vodných roztokov sa zvyčajne vyjadruje v jednotkách molalita m (mol.kg⁻¹H₂O) a odchýlka od ideálneho správania vyjadrená pomocou molality je daná tzv. praktickým aktivitným koeficientom:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \tag{6-91}$$

Definícia praktického aktivitného koeficienta vedie k problému, čo sa týka jednotiek pre aktivitu. Z rovnice (6-91) by sa mohlo zdať, že aktivita bude mať rozmer molality, čo by nebolo celkom vhodné, pretože z definície aktivity podľa rovnice (6-64) vyplýva, že by mala byť bezrozmerná. Tento problém sa rieši úplne jednoducho zavedením referenčnej molality do rovnice (6-91), ktorá sa rovná jednej, $m_i^{\circ} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$. Problém jednotiek aktivity sa vyrieši, zostáva bezrozmerná a nič sa nezmení, pretože referenčná molalita je rovná jednotke, takže v rovnici typu (6-91) ju ani netreba zapisovať, no ona akoby "virtuálne" tam aj tak vystupovala.

Prakticky nie je možné robiť meranie vlastností rozpustenej zložky (napr. chemický potenciál, mólový objem) pri jej nekonečnom zriedení. Tento problém sa obchádza tak, že sa merajú vlastnosti rozpustenej zložky pri jej presne určenom konečnom zriedení a výsledky sa extrapolujú do nekonečného zriedenia. V skutočnosti, dokonca aj pri konečnom zriedení sa nedajú mnohé vlastnosti elektrolytov zistiť priamo. Ako dobrý príklad poslúži objem. Objem rozpustenej zložky sa nedá zmerať, ale môžeme určiť objemové zmeny roztoku v závislosti od koncentrácie rozpustenej zložky. Ak potom budeme predpokladať, že parciálny mólový objem vody sa nemení, môžeme vypočítať parciálny mólový objem rozpustenej zložky.

Takýto objem sa nazýva zdanlivý mólový objem \bar{v}_i . Závislosť zdanlivého mólového objemu NaCl od molality je znázornená na obr. 6-15. Táto konvencia pripisuje všetky odchýlky od ideálneho správania rozpustenej zložke a zároveň nám umožňuje používať parciálny mólový objem čistej vody namiesto skutočného, ale neznámeho mólového objemu vody v roztoku. Celkový objem roztoku NaCl je daný rovnicou:



$$V = n_{\rm H_2O} \overline{v}_{\rm H_2O} + n_{\rm NaCl} \overline{v}_{\rm NaCl} \tag{6-92}$$

Obr. 6-14. Štandardný stav pre rozpustenú zložku B v roztoku definovaný podľa Henryho zákona.

Uvažovaná konvencia vedie k viacerým zaujímavým dôsledkom. Napr. zdanlivý mólový objem MgSO₄ sa zväčšuje s rastúcim tlakom a mnohé ďalšie soli, ako NaCl, sa správajú podobne (obr. 6-16). Naopak, zdanlivý mólový objem NaCl v nasýtenom vodnom roztoku nad teplotou približne 200 °C je záporný (obr. 6-16). Tieto príklady zdôrazňujú zdanlivú povahu mólového objemu definovaného uvedeným spôsobom. V skutočnosti však mólový objem NaCl nie je záporný, viac-menej je to dôsledok pôsobenia medzi Na⁺, Cl⁻ a H₂O (jav elektroštrikcie) a súčasne dôsledok zavedenej konvencie, ktorá pripisuje odchýlky od ideálneho správania rozpustenej zložke.

6.5.4. Stredná aktivita a stredný aktivitný koeficient

Uvažujme najprv s vodným roztokom NaCl. Určitá extenzívna termodynamická veličina soli je daná súčtom hodnôt tejto veličiny pre ióny tvoriace soľ vynásobených príslušnými stechiometrickými koeficientami:

$$\Psi_{AB} = \nu_A \Psi_A + \nu_B \Psi_B \tag{6-93}$$

Takže v prípade NaCl, ktorý vo vode disociuje na $Na^+ + Cl^-$, bude chemický potenciál NaCl v roztoku:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \tag{6-94}$$

Podľa rovnice (6-65) môžeme rovnicu (6-94) napísať v tvare:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Na}^+} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$
(6-95)



Obr. 6-15. Závislosť zdanlivého mólového objemu NaCl vo vodnom roztoku od jeho molality. Štandardný mólový objem predstavuje zdanlivý mólový objem pri nekonečnom zriedení.

alebo:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT(\ln m_{\text{Na}^+} + \ln m_{\text{Cl}^-}) + RT(\ln \gamma_{\text{Na}^+} + \ln \gamma_{\text{Cl}^-}) \quad (6-96)$$

Koncentráciu iónov Na⁺ a Cl⁻ nie je problém stanoviť, avšak určenie hodnoty aktivitných koeficientov Na⁺ a Cl⁻ v roztoku sa nedá uskutočniť nezávisle. Keďže vodný roztok, ktorý by pozostával len z iónov Na⁺ alebo Cl⁻ nevieme pripraviť, nevieme ani povedať, aký príspevok k neideálnemu správaniu vodného roztoku NaCl tvoria iba ióny Na⁺ a aký príspevok iba ióny Cl⁻. Praktické riešenie uvedeného problému spočíva v tom, že odchýlky od ideálneho správania sa pripisujú obidvom iónom rovnako a definuje sa tzv. **stredný iónovo-aktivitný koeficient** γ_{\pm} :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{Na^{+}} \gamma_{Cl^{-}})^{1/2}$$
 (6-97)

Stredný iónovo-aktivitný koeficient predstavuje geometrický priemer aktivitných koeficientov γ_+ a γ_- . Rovnica (6-96) bude mať potom tvar:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT(\ln m_{\text{Na}^+} + \ln m_{\text{Cl}^-} + \ln \gamma_{\pm}^2)$$
(6-98)

Rovnica (6-98) platí pre všetky soli typu 1:1 (t.j. jeden katión na jeden anión), napr. KCl, NaNO₃, MgSO₄, AlPO₄ a pod. Všeobecný výraz pre stredný iónovo-aktivitný koeficient pre soľ so zložením $A_{\nu+}B_{\nu-}$, ktorá disociuje na $\nu^+A^{z+} + \nu B^{z-}$ je:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{\pm}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu}$$
(6-99)

kde v predstavuje súčet kladných a záporných iónov danej zložky:

$$v = v^+ + v^- \tag{6-100}$$

Výhodou je, že stredné iónovo-aktivitné koeficienty sa dajú experimentálne stanoviť. Na základe dobre preskúmaných vlastností soli, napr. KCl, pre ktorú platí rovnosť $\gamma = \gamma_+$, sa dajú

určiť aktivitné koeficienty individuálnych iónov. Napr. pomocou stanovenia γ_{CF} v roztoku KCl môžeme zistiť γ_{Na^*} v roztoku NaCl:

$$\gamma_{\mathrm{Cl}^{-}} = \gamma_{\mathrm{K}^{+}} = \gamma_{\pm \mathrm{KCl}}$$

z experimentálne určenej hodnoty stredného iónovo-aktivitného koeficienta NaCl v roztoku s rovnakou iónovou silou (pozri nasledujúci text) a dopočítaním γ_{Na^*} podľa úpravy rovnice (6-97):

$$\gamma_{\mathrm{Na}^{+}} = \frac{\gamma_{\pm\mathrm{NaCl}}^{2}}{\gamma_{\mathrm{Cl}^{-}}}$$

Strednú hodnotu je možné zadefinovať aj pre ďalšie termodynamické veličiny. Stredný iónový potenciál μ_{\pm} je definovaný rovnicou:

$$\frac{v^+ \mu_+ + v^- \mu_-}{v} = \mu_{\pm} \tag{6-101}$$

Stredný iónový potenciál je daný aritmetickým priemerom potenciálov jednotlivých iónov. Podľa (6-65) sa dá vyjadriť stredný iónový potenciál ako:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{o} + \frac{RT(\ln a_{\pm}^{v'} + \ln a_{\pm}^{v})}{v}$$
(6-102)

Úpravou rovnice (6-102) získame:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln(a_{\pm}^{\nu^{+}} a_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu}$$
(6-103)

Porovnaním rovnice (6-103) s rovnicou (6-96) vyjadríme strednú iónovú aktivitu ako:

$$a_{\pm} = (a_{\pm}^{\nu^{+}} a_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu} = a^{1/\nu}$$
(6-104)

Podobne môžeme nájsť výraz pre strednú iónovú molalitu. Dosadením $a_{+} = \gamma_{+}m_{+}$ a $a_{-} = \gamma_{-}m_{-}$ do rovnice (6-104) zistíme, že stredná iónová molalita je:

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu^{+}} m_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu}$$
(6-105)

Zákon zachovania hmoty zaručuje, že:

$$m_{+} = v^{+}m$$
 a $m_{-} = v^{-}m$ (6-106)

Dosadením týchto výrazov do rovnice (6-105) vidíme, že:

$$m_{\pm} = m (v_{\pm}^{\nu^{+}} v_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu}$$
(6-107)

Vráťme sa k príkladu s vodným roztokom NaCl. NaCl disociuje na Na⁺ a Cl⁻, takže $v_{+} = 1 = v_{-}a$:

 $m_{\mathrm{Na}^+} = m_{\mathrm{NaCl}}$ a $m_{\mathrm{Cl}^-} = m_{\mathrm{NaCl}}$

Pretože v = 2, tak stredná iónová molalita NaCl v roztoku podľa rovnice (6-105) alebo (6-107) je:

$$m_{\pm \text{NaCl}} = \sqrt{m_{\text{NaCl}}^2} = m_{\text{NaCl}}$$

V prípade vodného roztoku elektrolytu napr. Na₃PO₄, ktorý disociuje na $3Na^{+} + PO_4^{3-}$, vyjadríme jeho strednú iónovú molalitu v roztoku nasledovne:

$$m_{Na^+} = 3m_{Na_3PO_4}$$
 a $m_{PO_4^{3-}} = m_{Na_3PO_4}$

Dosadením do vzťahu (6-107) dostaneme:

$$m_{\pm Na_3PO_4} = m_{Na_3PO_4} (3^3 \times 1^1)^{1/4} = (27)^{1/4} m_{Na_3PO_4}$$

Stredný iónovo-aktivitný koeficient Na₃PO₄ bude podľa rovnice (6-99) rovný štvrtej odmocnine súčinu aktivitných koeficientov jednotlivých iónov umocnených na príslušný stechiometrický koeficient, teda:

$$\gamma_{\pm \text{Na}_3\text{PO}_4} = (\gamma_{\text{Na}^+}^3 \gamma_{\text{PO}_4^{3-}})^{1/4}$$

Máme vypočítať aktivitu a strednú iónovú molalitu $CaCl_2$ vo vodnom roztoku, ak molalita $CaCl_2$ je $m_{CaCl_2} = 0,3$ mol.kg⁻¹H₂O a aktivitné koeficienty Ca^{2+} a Cl⁻ sú $\gamma_{Ca^{2+}} = 0,5$ a $\gamma_{Cl} = 0,7$.

Riešenie: strednú iónovú molalitu $CaCl_2$ vypočítame z rovnice (6-107), keď si uvedomíme, že úplnou disociáciou $CaCl_2$ vzniká $Ca^{2+} + 2Cl^-$:

 $m_{\pm CaCl_2} = m_{CaCl_2} (1^1 \times 2^2)^{1/3} = (4)^{1/3} m_{CaCl_2} = (4)^{1/3} \times 0.3 = 0.4762 \text{ mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$

Stredný iónovo-aktivitný koeficient vypočítame z výrazu (6-99):

$$\gamma_{\pm \text{CaCl}_2} = (\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^{\nu^+} \gamma_{\text{Cl}^-}^{\nu^-})^{1/\nu} = (0,5^1 \times 0,7^2)^{1/3} = 0,6257$$

Stredná iónová aktivita bude:

$$a_{\pm \text{CaCl}_2} = m_{\pm \text{CaCl}_2} \gamma_{\pm \text{CaCl}_2} = 0,4762 \times 0,6257 = 0,298$$

Aktivita CaCl₂ vo vodnom roztoku podľa rovnice (6-104) potom je:

$$a_{\text{CaCl}_2} = a_{\pm\text{CaCl}_2}^v = 0,298^3 = 0,0265$$

Teraz sa sústreďme na vzťah medzi aktivitou a molalitou vodného roztoku elektrolytu, napr. roztoku NaCl. Uvedený vzťah je znázornený na obr. 6-17. Je vidieť, že sklon krivky v oblasti platnosti Henryho zákona je takmer nulový, čo je prekvapivé, pretože Henryho zákon nepredpovedá tento jav. Dá sa ľahko ukázať, že tento jav je spôsobený disociáciou NaCl na ióny Na⁺ a Cl⁻. Chemický potenciál NaCl v roztoku je daný rovnicou (6-94):

$$\mu_{\rm NaCl} = \mu_{\rm Na^+} + \mu_{\rm Cl}$$

alebo aj rovnicou (6-95):

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{o}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{o}} + RT \ln a_{\text{Na}^+} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

V referenčnom stave nekonečného zriedenia roztoku platí $m_i = a_i$, takže:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{o}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{o}} + RT \ln m_{\text{Na}^+} + RT \ln m_{\text{Cl}^-}$$
(6-108)

Pre nábojovú rovnováhu platí, že:

$$m_{\rm Na^+} = m_{\rm Cl^-} = m_{\rm NaCl} \tag{6-109}$$

Dosadením výrazu (6-109) do rovnice (6-108) a po úprave dostaneme:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + 2RT \ln m_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln m_{\text{NaCl}}^2$$
(6-110)

Porovnaním tejto rovnice s rovnicou (6-65) vidíme, že:

$$a_{\rm NaCl} \propto m_{\rm NaCl}^2$$
 (6-111)

Ak vynesieme aktivitu oproti molalite umocnenej na druhú, získame lineárnu závislosť (obr. 6-17). Zovšeobecnením tohto výsledku na disociáciu elektrolytu $A_{\nu+}B_{\nu-} \leftrightarrow \nu^+ A^{z+} + \nu B^{z-}$ bude vzťah medzi aktivitou elektrolytu a jeho molalitou nasledovný:

$$a_{\rm AB} \propto m_{\rm AB}^{\nu} \tag{6-112}$$

Pozrime sa ďalej, čo sa stane, ak dosadíme strednú iónovú aktivitu za aktivitu. Podľa rovnice (6-104) platí:

$$a_{\pm}^{\nu} = a_{\rm AB} \tag{6-113}$$

Po dosadení vzťahu (6-113) do (6-112) máme:

$$a_{\pm}^{\nu} = m_{AB}^{\nu}$$
 alebo $a_{\pm} \propto m_{AB}$

Toto je vzťah, ktorý je znázornený na obr. 6-17 a zároveň vidíme, že stredná iónová aktivita vysvetľuje vplyv disociácie.



Obr. 6-16. Závislosť štandardného mólového objemu NaCl vo vodnom roztoku od tlaku a teploty.

6.5.5. Možnosti výpočtu aktivitných koeficientov vo vodných roztokoch

V predchádzajúcich kapitolách sme ukázali, že na presnú definíciu termodynamických vzťahov je potrebné počítať s aktivitami zložiek namiesto ich koncentrácií. Videli sme, že pri nízkej koncentrácii zložky v roztoku (nekonečné zriedenie) je aktivita zložky rovnaká ako jej koncentrácia. Vo väčšine prípadov je v reálnych prírodných roztokoch aktivita danej zložky nižšia ako jej koncentrácia, a to o hodnotu aktivitného koeficientu tejto zložky.

V roztokoch elektrolytov pôsobia na rozdiel od roztokov neutrálnych látok aj ďalšie sily, najmä elektrostatické interakcie typu ión-ión, ktoré sú hlavnou príčinou existencie odchýliek vodných roztokov od ideálneho správania. Povaha takýchto síl naznačuje, že čisto makroskopický pohľad, ktorý nemôže vysvetliť interakcie medzi molekulami a iónmi, má výrazné obmedzenie pri výpočte rovnovážnych vzťahov v sústavách obsahujúcich vodné roztoky. Z tohto dôvodu sa muselo pristúpiť pri vysvetľovaní vlastností vodných roztokov aj k teóriám, ktoré vysvetľujú správanie hmoty na mikroskopickej úrovni.

Pretože aktivitný koeficient závisí nielen od koncentrácie všetkých iónov prítomných v roztoku, ale aj od veľkosti ich nábojov, tak sa zavádza veličina, tzv. **iónová sila** roztoku *I*, ktorá vyjadruje celkovú koncentráciu nábojov v roztoku a je definovaná rovnicou:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i z_i^2$$
 (6-114)

kde m_i je molalita danej zložky *i* a z_i je jej náboj. Napr. vodné roztoky NaCl, MgCl₂ a AlCl₃ s molalitou 1 mol.kg⁻¹H₂O budú mať iónovú silu:

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \left[1 \times 1^2 + 1 \times (-1)^2 \right] = 1$$

$$I_{\text{MgCl}_2} = \frac{1}{2} \left[1 \times 2^2 + 2 \times (-1)^2 \right] = 3$$

$$I_{\text{AlCl}_3} = \frac{1}{2} \left[1 \times 3^2 + 3 \times (-1)^2 \right] = 6$$

Iónová sila je veľmi dôležitá veličina pre výpočet aktivitných koeficientov jednotlivých iónov prítomných v prírodných vodách. Teraz si uvedieme niekoľko základných rovníc pre výpočet aktivitných koeficientov.



Obr. 6-17. Vzájomný vzťah medzi aktivitou a a molalitou m pre vodné roztoky elektrolytov.

Debye-Hückelova rovnica a Daviesova rovnica

Interakcie medzi molekulami rozpúšťadla a iónmi rozpustenej zložky a medzi jednotlivými iónmi vo vodných roztokoch sa prejavujú vznikom dodatkovej voľnej energie a neideálneho správania roztokov.

Disociované ióny v roztoku elektrolytu pôsobia navzájom na seba elektrostatickými silami. Intenzita týchto síl sa znižuje s rastúcou druhou mocninou vzdialenosti medzi iónmi. Už vieme, že aj prítomnosť molekúl vody, ktorá má dielektrickú povahu, zmenšuje elektrostatické pôsobenie medzi iónmi. S rastúcou koncentráciou rozpustenej látky v roztoku sa priemerná vzdialenosť medzi disociovanými iónmi zmenšuje. Veľkosť elektrostatického pôsobenia bude značne závisieť od náboja prítomných iónov, pretože elektrostatické pôsobenie medzi katiónmi Ca^{2+} a Mg^{2+} bude silnejšie ako medzi Na^+ a K^+ pri tej istej vzdialenosti.

Debye a Hückel zaviedli predstavu iónovej atmosféry, ktorá je založená na predpoklade, že každý ión je obklopený iónmi s opačným nábojom (obr. 6-18) ako má uvažovaný centrálny ión a že v iónovej atmosfére je hustota náboja rozložená podľa Maxwell-Boltzmannovho distribučného zákona. Hustota náboja v iónovej atmosfére rastie s druhou odmocninou koncentrácie iónov a s druhou mocninou nábojov týchto iónov. Dielektrický účinok molekúl vody bude pôsobiť proti zvyšovaniu vzájomného pôsobenia medzi iónmi. Okrem toho, Debye-Hückelova teória je odvodená za predpokladu, že:

- všetky elektrolyty sú úplne disociované na ióny,
- náboje iónov sú guľovo-symetrické,
- rozpúšťadlo nemá štruktúru a jedinou jeho vlastnosťou je permitivita,

 obsah tepelnej energie iónov je vyšší ako celková potenciálna energia elektrostatického pôsobenia.



Obr. 6-18. lón s kladným nábojom obklopený iónmi so záporným nábojom, ako predpokladá Debye-Hückelova teória.

Potenciálna energia elektrostatického pôsobenia medzi iónovou atmosférou a iónom je popísaná Poisson-Boltzmannovou parciálnou diferenciálnou rovnicou druhého rádu. Debye a Hückel v r. 1923 použili približné riešenie tejto rovnice a nakoniec dospeli k nasledujúcemu vzťahu (pozri napr. Brdička & Dvořák (1977) pre úplné odvodenie):

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{I}}$$
(6-115)

Symbol a_i sa nazýva **účinný iónový priemer** iónu *i*, ktorý je výrazne väčší ako priemer toho istého iónu v mriežke minerálu. Koeficienty *A* a *B* charakterizujú rozpúšťadlo a závisia od hustoty, dielektrickej konštanty a teploty čistého rozpúšťadla. Rovnica (6-115) je známa ako Debye-Hückelov zákon. Hodnoty koeficientov *A* a *B* a účinného iónového priemeru jednotlivých iónov sú tabelované (tab. 6-2 a 6-3).

Vo veľmi zriedených roztokoch sa menovateľ v rovnici (6-115) rovná 1 (pretože *I* ide k 0), takže rovnica (6-115) sa zjednoduší na:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \tag{6-116}$$

Rovnica (6-116) je známa pod označením Debye-Hückelov limitný zákon.

Davies zaviedol modifikovaný tvar Debye-Hückelovej rovnice. Daviesova rovnica sa udáva takto:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right]$$
(6-117)

kde A má rovnaké hodnoty ako v prípade Debye-Hückelovho vzťahu a b je empiricky stanovená veličina a má hodnotu 0,3.

Pre výpočet stredných aktivitných koeficientov γ_{\pm} nadobúda Debye-Hückelova rovnica (6-115) tvar:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_{+}z_{-}|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$$
(6-118)

a Daviesova rovnica (6-117):

$$\log \gamma_{\pm} = -A \left| z_{\pm} z_{-} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right]$$
(6-119)

Na obr. 6-19 je znázornená závislosť aktivitného koeficientu Ca^{2+} od meniacej sa iónovej sily roztoku, vypočítaného podľa Debye-Hückelovej a Daviesovej rovnice. Podľa Daviesovej rovnice začína aktivitný koeficient rásť od iónovej sily roztoku okolo 0,5 *m*. Z určitých dôvodov, ktoré si objasníme neskôr, aktivitný koeficient skutočne rastie v roztokoch s vyššou iónovou silou. Všeobecne platí, že Daviesova rovnica je presnejšia pre mnohé roztoky s iónovou silou v rozpätí 0,1 až 1 *m*.

t	A	$B \times 10^{\circ}$
(°C)	$mol^{-1/2}.(kg_{H_{2}O})^{1/2}$	$\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1/2}.(\text{kg}_{\text{H}_{2}\text{O}})^{1/2}$
0	0,4905	0,32453
5	0,4941	0,32535
10	0,4978	0,32612
15	0,5017	0,32690
20	0,5058	0,32769
25	0,5101	0,32849
30	0,5146	0,32931
35	0,5193	0,33013
40	0,5241	0,33094
45	0,5293	0,33181
50	0,5345	0,33266
55	0,5401	0,33354
60	0,5458	0,33442
65	0,5517	0,33534
70	0,5580	0,33627
75	0,5643	0,33721
80	0,5708	0,33814
85	0,5776	0,33912
90	0,5846	0,34008
95	0,5917	0,34106
100	0,5992	0,34208
125	0,6416	0,3476
150	0,6898	0,3533
175	0,7454	0,3592
200	0,8099	0,3655
225	0,8860	0,3721
250	0,9785	0,3792
275	1,0960	0,3871
300	1,2555	0,3965

Tabuľka. 6-2. Debye-Hückelove koeficienty pre rozpúšťadlo. Podľa Helgeson & Kirkham (1974).

PRÍKLAD 6-4. VÝPOČET STREDNÉHO AKTIVITNÉHO KOEFICIENTA

Máme vypočítať stredný aktivitný koeficient pre CaCl₂ o koncentrácii m = 0,1 mol.kg⁻¹ pri teplote 25 °C použitím Debye-Hückelovho limitného zákona, Debye-Hückelovej rovnice a Daviesovej rovnice.

Riešenie: Iónová sila roztoku CaCl₂ je:

$$I = \frac{1}{2} \left[0.1 \times 2^2 + 0.2 \times (-1)^2 \right] = 0.3$$

1. Debye-Hückelov limitný zákon:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+}z_{-}| \sqrt{I} = -0.5101 |2 \times -1| \sqrt{0.3} = -0.558$$

$$\gamma_{\pm} = 0.277$$

2. Debye-Hückelova rovnica:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_{\pm}z_{-}|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt[6]{a}\sqrt{I}} = \frac{-0.5101|2\times-1|\sqrt{0.3}}{1+0.32849\times4.5\times\sqrt{0.3}} = -0.308$$

$$\gamma_{\pm} = 0.492$$

Stredná hodnota *å* sa vypočítala podľa vzťahu:

$$= \left(a_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{o}} + a_{\mathrm{Cl}^{-}}^{\mathrm{o}}\right)/2$$

Z tab. 6-3 vyplýva, že hodnota $\dot{a}_{Ca^{2+}} = 6$ a hodnota $\dot{a}_{Cr} = 3$, takže po dosadení bude hodnota $\dot{a} = 4,5$.

3. Daviesova rovnica:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+}z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.3I = -0.5101 \times 2 \times \frac{\sqrt{0.3}}{1+\sqrt{0.3}} + 0.09 = -0.269$$

 $\gamma_{+} = 0,539$

Experimentálne stanovená hodnota je $\gamma_{\pm} = 0,517$, približne niekde medzi hodnotou γ_{\pm} vypočítanou z Debye-Hückelovej rovnice a Daviesovej rovnice. Čím je iónová sila roztoku väčšia, tým viac sa hodnoty stredných aktivitných koeficientov vypočítaných pomocou týchto rovníc odlišujú od experimentálne stanovených hodnôt γ_{\pm} .

6.6. Výpočet aktivitných koeficientov pri vysokej iónovej sile roztokov

Existuje viacero príčin odchýliek vypočítaných aktivitných koeficientov podľa rovníc (6-115) a (6-117) od experimentálne zistených pri vysokej iónovej sile vodných roztokov. V nasledujúcom texte si rozoberieme tieto príčiny a ukážeme si niekoľko typov rovníc, ktoré dokážu lepšie predpovedať namerané aktivitné koeficienty v koncentrovaných vodných roztokoch, s ktorými sa v prírode tiež stretávame a patria k nim napr. silne mineralizované termálne vody, hydrotermálne roztoky, morská voda a soľanky.

Žiadny z predpokladov zahrnutý v Debye-Hückelovej rovnici (6-115) neplatí úplne. Poisson-Boltzmannova rovnica, ktorej približné riešenie použili Debye a Hückel pri odvodení ich rovnice, poskytuje len približný obraz o vzájomnom pôsobení medzi iónmi. Najväčší problém súvisí s predpokladom úplnej disociácie. Ak sú ióny dostatočne blízko seba, potom potenciálna energia elektrostatického pôsobenia je vyššia ako tepelná energia, čím prestáva platiť zavedený predpoklad potrebný pre približné riešenie Poisson-Boltzmannovej rovnice. V tomto prípade hovoríme, že dochádza ku vzniku iónových asociátov. Rovnako aj predpoklad guľovo-symetrického tvaru nábojov iónov je zjednodušujúci, pretože náboj na iónoch nie je guľovo symetrický, ale je deformovaný pôsobením susedných iónov. Táto asymetria sa výrazne prejavuje pri menších vzdialenostiach medzi iónmi, ktoré sa skôr vyskytujú v roztokoch s vysokou iónovou silou. Uvedené predpoklady teda lepšie vyhovujú zriedeným roztokom (malá iónová sila), takže Debye-Hückelova rovnica (6-115) poskytuje lepšie výsledky pre zriedené roztoky, zatiaľ čo pre koncentrované roztoky prestáva platiť.

6.6.1. Vplyv tvorby iónových párov a komplexov na aktivitný koeficient

V roztokoch sa najčastejšie tvoria dva typy iónových asociátov, **iónové páry** a **komplexy**. Vo vodných roztokoch tvoria tieto dva typy asociátov spojitý prechod a vyskytujú sa súčasne. Komplex predstavuje zlúčenie iónov v roztoku, pričom do určitej miery sa medzi zlúčenými iónmi vytvára chemická kovalentná väzba. Na druhej strane, iónové páry sú

viazané len elektrostatickými silami. Iónový pár vzniká vtedy, keď sa ióny s opačným nábojom dostanú na určitú tzv. **kritickú vzdialenosť**, pri ktorej elektrostatická energia dvojnásobne prevyšuje tepelnú energiu iónov, ktorá má tendenciu odpudzovať ióny. V dôsledku tohto javu sú ióny elektrostaticky viazané a ich pohyb je spoločný už vo forme iónového páru. Kritická vzdialenosť závisí od náboja prítomných iónov a preto je oveľa väčšia pre ióny s vyšším mocenstvom ako pre jednomocné ióny.



Obr. 6-19. Aktivitný koeficient Ca²⁺ vypočítaný podľa Debye-Hückelovej rovnice (plne vyznačená krivka) a Daviesovej rovnice (čiarkovaná krivka).

PRÍKLAD 6-5. VÝPOČET AKTIVITY IÓNOV V RIEČNEJ VODE POUŽITÍM DEBYE-HÜCKELOVEJ ROVNICE Z CHEMICKEJ ANALÝZY

V stĺpci A priloženej tabuľky je uvedené priemerné chemické zloženie riečnej vody. Máme vypočítať aktivitu Ca^{2+} iónu pri 25 °C pomocou Debye-Hückelovej rozšírenej rovnice.

Riešenie: Najprv hmotnostné koncentrácie uvedené v stĺpci A prepočítame na molalitu *m* vydelením molekulovou hmotnosťou jednotlivých iónov. Okrem toho potrebujeme vypočítať z^2 (stĺpec C) a súčin mz^2 (stĺpec D). Použitím rovnice (6-114) vypočítame iónovú silu roztoku I = 0,00202. Do Debye-Hückelovej rovnice (6-115) dosadíme vypočítanú hodnotu iónovej sily roztoku a hodnoty konštánt A, B a a pre katión Ca²⁺ a vypočítame aktivitný koeficient Ca²⁺, $\gamma_{Ca^{2+}} = 0,8237$ a aktivitu $a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} \times m_{Ca^{2+}} = 0,8237 \times 0,3742 \times 10^{-3} = 0,308 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$.

	Α	В	С	D
Ión	g.kg ⁻¹	$mol.kg^{-1}x10^{-3}$	z^2	$mz^{2}x10^{-3}$
Cl	0,0078	0,2201	1	0,2201
SO_4^{2-}	0,0112	0,1167	4	0,4667
HCO ₃ ⁻	0,0583	0,9557	1	0,9557
Mg^{2+}	0,0041	0,1687	4	0,6746
Ca ²⁺	0,0150	0,3742	4	1,4970
K^+	0,0023	0,0588	1	0,0588
Na ⁺	0,0041	0,1782	1	0,1782

Tvorba iónových párov ovplyvňuje aktivitu jednotlivých iónov v roztoku dvojako. Prvý vplyv sa pripisuje nižšej pravdepodobnosti, že vytvorené iónové páry sú súčasťou reakcií, takže výrazne znižujú aktivitu uvažovaných iónov. Druhý vplyv súvisí s faktom, že iónové páry znižujú iónovú silu roztoku a teda zmenšujú veľkosť elektrostatického pôsobenia medzi iónmi. Tento jav zapríčiňuje naopak nárast v aktivite. Pre vysvetlenie prvého vplyvu, uvažujme s prípadom, keď určitý podiel voľných iónov vytvorí iónové páry, t.j.:

$$\nu^+ \mathbf{A}^{z^+} + \nu^- \mathbf{B}^{z^-} \leftrightarrow (\mathbf{A}_{\nu^+} \mathbf{B}_{\nu^-})^0_{aq}$$

kde 0 predstavuje neutrálny iónový pár. Vo vode rozpustná zložka, ktorá nepodlieha úplnej disociácii sa nazýva slabý elektrolyt. Symbolom α sa označuje podiel voľných iónov, ktorý tvorí iónové páry alebo komplexy. Podiel voľných iónov teda bude 1 - α . Rovnica (6-106) nadobúda tvar:

$$m_{+} = (1 - \alpha)v^{+}m$$
 a $m_{-} = (1 - \alpha)v^{-}m$ (6-120)

Rovnica (6-104) sa dá vyjadriť nasledovne:

$$a_{\pm} = \left[(\gamma_{+}m_{+})^{\nu^{+}} (\gamma_{-}m_{-})^{\nu^{-}} \right]^{1/\nu}$$
(6-121)

Dosadením (6-120) do rovnice (6-121) a úpravou dostaneme:

$$a_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu} \left\{ (1-\alpha)\nu^{+}m \right\}^{\nu^{+}} \left[(1-\alpha)\nu^{-}m \right]^{\nu^{-}} \right\}^{1/\nu}$$
(6-122)

Po ďalšej úprave, ktorá spočíva vo vyňatí člena $(1 - \alpha)m$ pred zátvorku, získame:

$$a_{\pm} = (\gamma_{\pm}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu} \left\{ (1-\alpha)m \right\}^{(\nu^{+}+\nu^{-})} (\nu^{+})^{\nu^{+}} (\nu^{-})^{\nu^{-}} \right\}^{1/\nu}$$
(6-123)
koniec dostaneme:

Pretože $v = v^+ + v$, nakoniec dostaneme:

$$a_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu} (1 - \alpha) m \left\{ (\nu^{+})^{\nu^{+}} (\nu^{-})^{\nu^{-}} \right\}^{1/\nu}$$
(6-124)

Posledný člen v rovnici (6-124) je stredná iónová molalita m_{\pm} a pretože $a_{\pm} = m_{\pm}\gamma_{\pm}$, tak stredný iónovo-aktivitný koeficient pre slabý elektrolyt bude:

$$\gamma_{\pm} = (1 - \alpha) (\gamma_{+}^{\nu^{+}} \gamma_{-}^{\nu^{-}})^{1/\nu}$$
(6-125)

), (

Z uvedenej rovnice vyplýva, že stredný iónovo-aktivitný koeficient sa zníži o faktor 1 - α . Za predpokladu, že poznáme hodnoty stabilitnej konštanty pre iónové páry alebo komplexy, α je možné vypočítať a použiť zodpovedajúcu korekciu na aktivitu.

Teraz sa zaoberajme roztokom CaSO₄, v ktorom určitý podiel iónov Ca²⁺ a SO₄²⁻ vytvorí iónový pár $CaSO_4^0$. Iónová sila tohto roztoku bude:

$$I = \frac{(1-\alpha)}{2} \left(4m_{Ca^{2+}} + 4m_{SO_4^{2-}}\right)$$
(6-126)

Vidíme, že aj iónová sila roztoku sa zníži o 1 - α . Iónové páry a komplexy nemusia byť len elektroneutrálne, ale môžu tvoriť kladne alebo záporne nabité formy. Keď nie sú elektroneutrálne, tiež budú prispievať k iónovej sile roztoku. Všeobecná rovnica pre iónovú silu, ktorá berie do úvahy tvorbu iónových párov a komplexov, neutrálnych a s kladným alebo záporným nábojom, má tvar:

$$I = \frac{1}{2} \left[\sum_{i} (1 - \alpha) m_{i} z_{i}^{2} + \sum_{n} c_{n} z_{n}^{2} \right]$$
(6-127)

kde α je podiel pre každý ión, ktorý vytvára iónové páry alebo komplexy, c_n je koncentrácia každého iónového páru alebo komplexu a z_n je jeho náboj. Obr. 6-20 znázorňuje vplyv tvorby iónových párov pre vodný roztok Na₂SO₄, v ktorom určitý podiel iónov tvorí iónové páry typu NaSO₄. Možno si všimnúť, že vypočítaná krivka bez vplyvu tvorby iónových párov sa výrazne odlišuje od experimentálne nameraných γ_{\pm} , zatiaľ čo krivka vypočítaná s vplyvom tvorby iónových párov sa zhoduje so stanovenými γ_+ .

$10^{8} \dot{a}_{i} (cm)$	
Anorganické iór	ny: náboj 1
9	H ⁺
6	L1
4-4,5	Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺
3,5	OH ⁻ , F ⁻ , NCS ⁻ , NCO ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻
3	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺
Anorganické iór	ny: náboj 2
8	Mg^{2+}, Be^{2+}
6	$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$
5	$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^2, S_2O_4^{2-}, WO_4^{2-}$
4,5	$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, Co(NH_3)_5Cl^{2+}, Fe(CN)_5NO^{2-}$
4	$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, S_2O_8^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, S_2O_6^{2-}$
Anorganické iór	ny: náboj 3
9	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ , In ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺
6	Co(etyléndiamín) ₃ ³⁺
4	PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺
Anorganické iór	ny: náboj 4
11	$Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$
6	$Co(S_2O_3)(CN)_5^{4-}$
5	$Fe(CN)_6^{4-}$
Anorganické iór	ny: náboj 5
9	$Co(SO_3)_2(CN)_4^{5-}$
Organické ióny:	: náboj 1
8	$(C_6H_5)_2CHCOO^-, (C_3H_7)_4N^+$
7	$[OC_6H_2(NO_2)_3]^-, (C_3H_7)_3NH^+, CH_3OC_6H_4COO^-$
6	$C_6H_5COO^-, C_6H_4OHCOO^-, C_6H_4CICOO^-, C_6H_5CH_2COO^-, CH_2=CHCH_2COO^-, (CH_3)_2CHCH_2COO^-, (C_2H_5)_4N^+, (C_3H_7)_2NH_2^+$
5	$CHCl_2COO^-, CCl_3COO^-, (C_2H_5)_3NH^+, (C_3H_7)NH_3^+$
4,5	$CH_3COO^-, CH_2CICOO^-, (CH_3)_4N^+, (C_2H_5)_2NH_2^+, NH_2CH_2COO^-$
4	$NH_3^+CH_2COOH, (CH_3)_3NH^+, C_2H_5NH_3^+$
3,5	$HCOO^-, H_2-citrát^-, CH_3NH_3^+, (CH_3)_2NH_2^+$
Organické ióny:	: náboj 2
7	OOC(CH ₂) ₅ COO ²⁻ , OOC(CH ₂) ₆ COO ²⁻
6	C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻ , H ₂ C(CH ₂ COO) ₂ ²⁻ , (CH ₂ CH ₂ COO) ₂ ²⁻
5	H ₂ C(COO) ₂ ²⁻ , (CH ₂ COO) ₂ ²⁻ , (CHOHCOO) ₂ ²⁻
4,5	(COO) ₂ ²⁻ , H-citrát ²⁻
Organické ióny:	: náboj 3
5	citrát ³⁻

Tabuľka 6-3. Účinný priemer hydratovaných iónov vo vodných roztokoch.

6.6.2. Vplyv koncentrácie vody na aktivitný koeficient

Mólový zlomok vody vo vodných roztokoch s nízkou iónovou silou je rovný približne 1. Napr. mólový zlomok vody v morskej vode s I = 0,7 je približne 0,99. V takýchto prípadoch je vplyv obsahu vody na aktivitný koeficient iónu zanedbateľný, zvlášť keď si uvedomíme, že chyba stanovenia aktivitných koeficientov je obyčajne väčšia ako 1%. Na druhej strane, v roztokoch s vysokou iónovou silou sa už spomenutý vplyv uplatňuje vo väčšej miere, veď napr. v roztoku s molalitou 3 mol.kg⁻¹H₂O je mólový zlomok vody nižší ako 0,95. Opravený aktivitný koeficient uvažovaného iónu na vplyv koncentrácie vody sa dá vypočítať z rovnice:



 $\gamma_i^{\text{kor}} = \frac{\gamma_i}{(1+0.018\sum m_i)}$ (6-128)

Obr. 6-20. Porovnanie hodnôt stredného aktivitného koeficienta pre Na₂SO₄ vypočítaných s korekciou a bez korekcie na vznik iónových párov. Čierne krúžky predstavujú namerané hodnoty.

6.6.3. Vplyv solvatácie

Molekuly vody viazané na ióny v solvatačných vrstvách strácajú nezávislý translačný pohyb a pohybujú sa spolu s iónom ako jedna entita. Tieto molekuly vody sú nedostupné pre uvažovanú reakciu alebo proces, takže solvatácia znižuje aktivitu vody a súčasne zvyšuje zdanlivú koncentráciu alebo aktivitu rozpustených zložiek. Pre roztok pozostávajúci z jednej soli navrhli Robinson a Stokes nasledovnú rovnicu, ktorá zahŕňa príspevok solvatácie k strednému iónovo-aktivitnému koeficientu:

$$\log \gamma_{\pm}^{\text{solv}} = -\frac{h}{v} \log a_{w} - \log(1 - 0.018hm)$$
(6-129)

kde $\gamma_{\pm}^{\text{solv}}$ je príspevok solvatácie k strednému iónovo-aktivitnému koeficientu, *h* je počet mólov molekúl vody, ktoré sú naviazané na každý mól soli, a_w je aktivita vody, *m* je molalita (koncentrácia) rozpustenej soli v roztoku a $v = v^+ + v$. V tab. 6-4 sú zistené hodnoty solvatačného čísla, t.j. počtu molekúl vody, ktoré sa viažu na každý uvažovaný ión v solvatačnej vrstve. Zo solvatačného čísla sa dá vypočítať hodnota *h*, potrebná v rovnici (6-129). Aktivita vody a_w sa dá aproximovať podľa rovnice:

$$a_w = 1 - 0.04m \tag{6-130}$$

Na obr. 6-21 je ukážka vplyvu solvatácie na aktivitný koeficient. Môžeme si všimnúť, že vplyv solvatácie výrazne ovplyvňuje stredný iónovo-aktivitný koeficient NaCl pri I > 0,5.

Ión	Solvatačné číslo	Ión	Solvatačné číslo		
Li ⁺	2,3	OH	7,6		
Na^+	3,3	F ⁻	6,7		
K^+	2,3	Cl	2,7		
Rb^+	2,3	Br⁻	1,7		
Mg^{2+}	8,9	CO_{3}^{2}	14,4		
Ca^{2+}	8,9	SO_4^{2-}	10,4		
Cd^{2+}	6,3				
Ba^{2+}	9,2				

Tabuľka 6-4. Solvatačné čísla pre niektoré katióny a anióny prvkov.

6.6.4. Jednoduché rovnice pre výpočet aktivitných koeficientov iónov v koncentrovaných roztokoch

Na výpočet aktivitných koeficientov jednotlivých iónov vo vodných roztokoch s vysokou iónovou silou bolo doteraz navrhnutých mnoho rovníc, ktoré sú viac alebo menej úspešne schopné predpovedať experimentálne stanovené aktivitné koeficienty. Väčšina z publikovaných rovníc vychádza z teórie špecifickej interakcie medzi iónmi, ktorú navrhol v r. 1922 Brønsted. Brønsted zaviedol rovnicu v tvare:

$$\log \gamma_i = \alpha m^{1/2} + \beta_i m \tag{6-131}$$

kde α je konštanta nezávislá od druhu rozpustenej zložky. Parameter β_i sa vzťahuje k špecifickej interakcii iónu *i* a má rozdielnu hodnotu pre každý uvažovaný ión.

Guggenheim (1935) rozšíril Debye-Hückelovu teóriu na viaczložkové vodné roztoky elektrolytov, pričom predpokladal, že všetky príspevky k neideálnemu správaniu, ktoré nesúvisia s elektrostatickým pôsobením medzi iónmi, sa dajú vyjadriť vždy jedným interakčným parametrom pre každú existujúcu kombináciu medzi dvomi iónmi. Pre sústavu obsahujúcu *N* rôznych iónov má rovnica pre aktivitný koeficient iónu *i* takýto tvar:

$$\log \gamma_{i} = \frac{-z_{i}^{2} A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \sum_{1}^{N} \beta_{ij} m_{j}$$
(6-132)

kde β_{ij} je koeficient, ktorý popisuje interakciu medzi iónom *i* a všetkými ďalšími iónmi označené ako *j*. Guggenheimova rovnica sa stáva príliš zložitou pre prírodné vody, ktoré obsahujú veľa rôznych foriem rozpustených iónov. Guggenheimova rovnica (6-132) vyhovuje pre väčšinu viaczložkových vodných roztokov s iónovou silou $I \leq 0,1$ aj bez toho, aby zahrňovala vplyv tvorby iónových párov a komplexov.

Truesdell & Jones (1974) odvodili jednoduchú rovnicu, ktorá tiež vyplýva z Debye-Hückelovej teórie a má tvar:

$$\log \gamma_i = \frac{-z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + b_i I$$
(6-133)

Prvý člen na pravej strane rovnice predstavuje Debye-Hückelovu rovnicu (6-115) a b_i sa vzťahuje k špecifickej interakcii iónu *i*. Konštanty *å* a *b* boli empiricky zistené pre jednotlivé ióny (tab. 6-5). Na obr. 6-22 je vynesená nameraná závislosť stredného iónovo-aktivitného koeficientu CaCl₂ od iónovej sily *I* roztoku CaCl₂ spolu s vypočítanými závislosť ami podľa Debye-Hückelovho limitného zákona (6-116), Debye-Hückelovej rovnice (6-115) a Truesdell-Jonesovej rovnice (6-133). Možno si všimnúť, že vypočítaná závislosť podľa Debye-Hückelovej rovnice sa začína líšiť od nameranej závislosti pri *I* = 0,6, pričom závislosť odvodená z Truesdell-Jonesovej rovnice vyhovuje až do *I* = 6.



Obr. 6-21. Porovnanie elektrostatického príspevku k strednému iónovo-aktivitnému koeficientu NaCl [vypočítaný podľa Debye-Hückelovej rovnice (6-115)], vplyvu solvatácie [vypočítaný podľa rovnice (6-129) za predpokladu, že h = 4] a súčtu obidvoch príspevkov.

Ión	å	b
Ca ²⁺	5,0	0,165
Mg^{2+}	5,5	0,200
Na ⁺	4,0	0,075
K^+	3,5	0,015
Cl ⁻	3,5	0,015
SO_4^{2-}	5,0	-0,04
HCO ₃ ⁻	5,4	0,0
CO_{3}^{2}	5,4	0,0

Tabuľka 6-5. Truesdell-Jonesove koeficienty pre jednotlivé ióny.

PRÍKLAD 6-6. VÝPOČET AKTIVITNÝCH KOEFICIENTOV JEDNOTLIVÝCH IÓNOV V SOĽANKE

V priloženej tabuľke sú hmotnostné koncentrácie jednotlivých iónov v g.kg⁻¹ v soľanke zo Sudbury v Kanade pri 22 °C. Máme vypočítať aktivitné koeficienty γ jednotlivých iónov pomocou Truesdell-Jonesovej rovnice.

Riešenie: najprv musíme premeniť jednotky g.kg⁻¹ na mólové koncentrácie, teda na jednotky mol.kg⁻¹ - je to jednoduché, stačí ich vydeliť molekulovou hmotnosťou jednotlivých iónov. Potom pomocou rovnice (6-114) vypočítame iónovú silu roztoku I = 5,913 mol.kg⁻¹. Na výpočet aktivitných koeficientov jednotlivých iónov použijeme Truesdell-Jonesovu rovnicu (6-133), za koeficienty *å* a *b_i* dosadíme zodpovedajúce hodnoty pre daný ión z tab. 6-5. Hodnoty Debye-Hückelových konštánt pre vodu pri 22 °C sú A = 0,5092 a B = 0,3283. Pre zjednodušenie výpočtov môžeme urobiť požadované výpočty v programe MSEXCEL. Konečné výsledky sú uvedené v priloženej tabuľke vygenerovanej v programe MSEXCEL.

Vypočítané aktivitné koeficienty γ pre jednotlivé ióny prítomné v soľanke (predposledný stĺpec v tabuľke) je potrebné ešte opraviť na vplyv obsahu vody podľa rovnice (6-128), pretože v silne koncentrovaných roztokoch je mólový zlomok vody výrazne nižší ako 1. Opravené aktivitné koeficienty sú uvedené v poslednom stĺpci tabuľky.

Ión	g.kg ⁻¹	\boldsymbol{m} (mol.kg ⁻¹)	z	å_TJ	b_TJ	logγ	γ	y ^{kor}
Na ⁺	18,90	0,822	1	4,0	0,075	0,148	1,407	1,249
\mathbf{K}^+	0,430	0,017	1	3,5	0,015	-0,238	0,579	0,514
Ca^{2+}	63,80	1,595	2	5,0	0,165	-0,017	0,963	0,854
Mg^{2+}	0,078	0,003	2	5,5	0,2	0,264	1,836	1,630
SO_4^{2}	0,223	0,002	2	5,0	-0,04	-1,229	0,059	0,052
HCO ₃ ⁻	0,042	0,001	1	5,4	0	-0,233	0,585	0,519
Cl	162,7	4,590	1	3,5	0,015	-0,238	0,579	0,514
	$\sum m$	7,030						
	Ι	5,913						

6.6.5. Pitzerove rovnice

K rozšíreniu platnosti Guggenheimovej rovnice pre vodné roztoky s iónovou silou vyššou ako 0,1 bolo navrhnutých viacero rovníc. Jednu z najvýznamnejších rovníc odvodil Pitzer (1977, 1979), ktorá je založená na štatisticko-mechanickej teórii roztokov elektrolytov. Má tvar viriálnej stavovej rovnice, ktorá zahŕňa všetky špecifické interakcie medzi iónmi. Všeobecný tvar Pitzerovej rovnice pre katión M má tvar:

$$\ln \gamma_{\rm M} = z_{\rm M}^2 F + \sum_{a} m_a (2B_{\rm Ma} + ZC_{\rm Ma}) + \sum_{c} m_c (2\Phi_{\rm Mc} + \sum_{a} m_a \Psi_{\rm Mca}) + \sum_{a < \Delta'} m_a m_{a'} \Psi_{\rm Maa'} + |z_{\rm M}| \sum_{c} \sum_{a} m_c m_a C_{ca}$$
(6-134)

a pre anión X:

$$\ln \gamma_{\rm X} = z_{\rm X}^2 F + \sum_c m_c (2B_{c\rm X} + ZC_{c\rm X}) + \sum_a m_a (2\Phi_{\rm Xa} + \sum_c m_c \Psi_{\rm Xac}) + \sum_{c<} \sum_{c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'\rm X} + |z_{\rm X}| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$
(6-135)

V uvedených rovniciach je m_c molalita katiónu c, ktorý má náboj z_c (analogicky pre anión majú označenie m_a , a, z_a). Dolné indexy M, c, a c' označujú katióny a X, a a a' sa vzťahujú na anióny. Symboly M a X predstavujú uvažovaný katión a anión. Sumačné znamienko \sum_c udáva sčítanie cez všetky katióny prítomné v roztoku, zatiaľ čo dvojitý sumačný symbol $\sum_{c < c'}$ predstavuje sčítanie cez všetky odlišné páry rozdielnych katiónov c a c' (napr. Na⁺ a Ca²⁺ alebo Na⁺ a K⁺). Symboly B a C sú koeficienty odvodené zo stanovených aktivitných koeficientov vo vodných roztokoch jednej soli a udávajú interakciu medzi dvomi iónmi s rozdielnym nábojom. Symboly Φ a Ψ sú koeficienty, ktoré udávajú interakcie medzi dvomi alebo tromi iónmi vo vodných roztokoch obsahujúcich dve rozpustené soli. V rovniciach (6-134) a (6-135) vystupuje funkcia F, ktorá je daná rovnicou:

$$\mathbf{F} = -A^{\phi} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) + \sum_{c} \sum_{a} m_{c} m_{a} \mathbf{B'}_{ca} + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_{c} m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_{a < c'} \sum_{a'} m_{a} m_{a'} \Phi_{aa'}$$
(6-136)

Veličina *b* predstavuje priemernú hodnotu súčinu Ba, ktorá je 1,2 pre všetky rozpúšťadlá a A^{ϕ} je definovaný podobne ako parameter *A* pre rozpúšťadlo v Debye-Hückelovej rovnici (6-115):

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_a \rho_0}{1000} \right)^{1/2} \frac{e^3}{\left(k\varepsilon_0 T\right)^{3/2}}$$
(6-137)

kde N_a je Avogadrova konštanta, e je náboj na elektróne, k je Boltzmannova konštanta, ρ_0 a ε_0 je hustota a dielektrická konštanta čistej vody. Hodnota A^{ϕ} je 0,392 pri 25 °C.



Obr. 6-22. Porovnanie experimentálnych výsledkov pre CaCl₂ s vypočítanými strednými aktivitnými koeficientami podľa troch teoretických rovníc. Podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Všetky koeficienty B_{MX} v rovniciach (6-134), (6-135) a (6-136) závisia od iónovej sily roztoku *I*. Pre elektrolyty s mocenstvom 1-1 a 1-2 (napr. NaCl a Na₂SO₄) sa definujú pomocou dvoch regresných veličín $\beta^{(0)}$ a $\beta^{(1)}$ a veličiny α , ktorá závisí od druhu elektrolytu (pre soli s mocenstvom 1-1, 1-2 a 2-1 je $\alpha = 2$) a od iónovej sily roztoku:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha \sqrt{I})$$
(6-138)

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha \sqrt{I}) / I$$
 (6-139)

Funkcie g a g' v uvedených výrazoch sú definované ako:

$$g(x) = 2(1 - (1 + x)e^{-x})/x^2$$
(6-140)

$$g'(x) = -2\left(1 - \left(1 + x + \frac{1}{2}x^2\right)e^{-x}\right)/x^2$$
(6-141)

pričom $x = \alpha \sqrt{I}$. Veličiny $\beta_{MX}^{(0)}$ a $\beta_{MX}^{(1)}$ sú tabelované pre rôzne elektrolyty typu 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 a 3-1 [napr. Fletcher (1993)].

Pre vodné roztoky elektrolytov s vyšším mocenstvom, napr. 2-2, sú rovnice pre B_{MX} rozšírené o ďalší člen, ktorý súvisí s rastúcim vplyvom tvorby iónových párov a komplexov:

$$\mathbf{B}_{\rm MX} = \beta_{\rm MX}^{(0)} + \beta_{\rm MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{\rm MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I})$$
(6-142)

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) / I + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I}) / I$$
(6-143)

kde $\alpha_1 = 1,4$ a $\alpha_2 = 12,0$ pre elektrolyty s vyšším mocenstvom.

Funkcia Z v rovniciach (6-134) a (6-135) je definovaná rovnicou:

$$Z = \sum_{i}^{n} m_i |z_i| \tag{6-144}$$

Koeficienty C_{MX} sa vzťahujú k tabelovaným veličinám, ktoré sa zisťujú z údajov pre vodné roztoky jedného elektrolytu:

$$C_{MX} = C_{MX}^{\phi} / 2\sqrt{|z_M z_X|}$$
(6-145)

Koeficienty $\Phi_{i,j}$ a $\Psi_{i,j,k}$ sa získavajú z výsledkov pre vodné roztoky, ktoré pozostávajú z dvoch elektrolytov a sú opravené na interakcie medzi iónmi s rovnakým nábojom.

Predpokladá sa, že koeficient $\Psi_{i,j,k}$ nezávisí na iónovej sile a používa sa vtedy, keď *i* a *j* sú rozdielne anióny a *k* je katión, alebo keď *i* a *j* sú rozdielne katióny a *k* je anión. Druhý viriálny koeficient $\Phi_{i,j}$ je definovaný nasledovne:

$$\Phi_{i,j} = \theta_{i,j} + {}^{\mathrm{E}}\theta_{i,j}(I)$$
(6-146)

$$\Phi_{i,j}' = {}^{\mathrm{E}} \theta_{i,j}'(I) \tag{6-147}$$

Koeficienty ${}^{E}\theta_{i,j}(I)$ a ${}^{E}\theta'_{i,j}(I)$ sú závislé iba od iónovej sily a súvisia s miešaním asymetrických elektrolytov, keď ióny i a j majú rozdielny náboj rovnakej polarity (+ alebo -). Tieto koeficienty sa rovnajú 0, ak i a j majú rovnaký náboj. Harvie & Weare (1980) ukázali, že zahrnutie týchto členov do výpočtov výrazne zvýšilo zhodu s nameranými výsledkami pre zložitú sústavu, ako je Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O. Významná vlastnosť rovníc (6-134) a (6-135) je, že všetky koeficienty obsiahnuté v týchto rovniciach, ktoré boli získané z vlastností vodných roztokov jedného alebo dvoch elektrolytov, vedia veľmi dobre predpovedať správanie mnohozložkových vodných roztokov. Na výpočet aktivít v roztokoch s viacerými soľami sú potrebné hodnoty koeficientov $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ a C_{MX}^{ϕ} pre všetky možné kombinácie katiónov M a aniónov X vo viaczložkovej sústave. Napr. ak sústava obsahuje Na⁺, K⁺, Cl⁻ a Br, potrebné koeficienty odvodené na základe vlastností vodných roztokov jedného elektrolytu sa získajú pre každú zo solí, teda NaCl, KCl, NaBr a KBr. Koeficienty odvodené z vlastností vodných roztokov dvoch elektrolytov sa musia pre túto sústavu odvodiť z meraní pre vodné roztoky, ktoré obsahujú všetky dvoj-kombinácie týchto solí, t.j. zo 6 roztokov. Z takýchto relatívne jednoduchých meraní je potom možné vypočítať termodynamické vlastnosti sústavy Na-K-Cl-Br až do vysokej iónovej sily. Uvedený prístup bol úspešne použitý na vodné roztoky, ktoré obsahovali 10 a viac zložiek.

Pitzerove rovnice sa používajú napr. pri simulácii vzniku morských evaporitov zo silne koncentrovanej morskej vody. Vypočítaná sekvencia vyzrážavania morských solí v priebehu odparovania morskej vody sa zhodovala s pozorovanou sekvenciou vyzrážaných evaporitov (Eugster et al. 1980; Brantley et al. 1984; Weare 1987). Výhodou je, že Pitzerove rovnice dokážu simulovať správanie aj takýchto zložitých sústav, ako je morská voda, len z empiricky zistených koeficientov pre vodné roztoky, ktoré neobsahujú viac ako dva elektrolyty.

Ako príklad použitia Pitzerových rovníc si zoberieme rozpúšťanie anhydritu (CaSO₄) v koncentrovanom roztoku NaCl. V prírodných roztokoch, ako sú evaporitové soľanky, vieme vždy stanoviť celkový obsah Ca²⁺ a SO₄²⁻, avšak k porovnaniu súčinu aktuálnych aktivít Ca²⁺ a SO₄²⁻ ($a_{Ca^2}a_{SO_4^2}$) s rovnovážnou konštantou rozpustnosti anhydritu, aby sme vedeli určiť, či sa anhydrit bude rozpúšťať alebo zrážať v roztoku NaCl, potrebujeme poznať aktivitné koeficienty Ca²⁺ a SO₄²⁻. Nakoľko sa jedná o koncentrovaný roztok, je výhodné použiť Pitzerove rovnice. Teraz si predstavme, že chceme zistiť, či anhydrit je presýtený (či sa bude vyzrážavať) vo vodnom roztoku NaCl s molalitou 3 mol.kg⁻¹H₂O a CaSO₄ s molalitou 0,01 mol.kg⁻¹H₂O. Rovnica (6-134) pre aktivitný koeficient Ca²⁺ bude:

$$\ln \gamma_{Ca^{2+}} = 4F + m_{Cl} (2B_{CaCl} + ZC_{CaCl}) + m_{SO_4} (2B_{CaSO_4} + ZC_{CaSO_4}) + m_{Na} (2\Phi_{CaNa} + m_{Cl}\Psi_{CaNaCl} + M_{Cl}\Psi_{CaNaCl}) + m_{SO_4} (2B_{CaSO_4} + ZC_{CaSO_4}) + m_{SO_4} (2B_{CASO_4$$

$$+ m_{SO_4} \Psi_{CaNaSO_4}) + m_{Cl} m_{SO_4} \Psi_{CaClSO_4} + 2(m_{Na} m_{Cl} C_{NaCl} + m_{Na} m_{SO_4} C_{NaSO_4} + m_{Ca} m_{Cl} C_{CaCl} + m_{Na} m_{SO_4} C_{NaSO_4}) + m_{Ca} m_{Cl} C_{CaCl} +$$

$$+ m_{\text{Ca}} m_{\text{SO}_4} C_{\text{CaSO}_4})$$

Funkcia F definovaná rovnicou (6-136) bude mať pre túto konkrétnu sústavu tvar:

$$F = -A^{\phi} \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) + m_{Na} m_{Cl} B'_{NaCl} + m_{Na} m_{SO_4} B'_{NaSO_4} + m_{Ca} m_{Cl} B'_{CaCl} + m_{Ca} m_{SO_4} B'_{CaSO_4} + m_{Na} m_{Ca} \Phi'_{NaCa} + m_{Cl} m_{SO_4} \Phi'_{ClSO_4}$$

Rovnica (6-135) pre ln_xs₀₄² má podobný tvar. Dosadením koeficientov z tab. 6-6 a riešením by sme zistili, že aktivitný koeficient Ca²⁺ $\gamma_{ca^{2+}} = 0,3499$ a SO₄²⁻ $\gamma_{so_4} = 0,0319$. Súčin $a_{Ca^{2+}} \times a_{so_4}$ je

potom $0,01\times0,3499\times0,01\times0,0319 = 1,11\times10^{-6}$. Rovnovážna konštanta rozpustnosti anhydritu je $K_{sp} = 4,96\times10^{-5}$, takže roztok je nedosýtený voči anhydritu a teda anhydrit sa nebude vyzrážavať.

V prípade vodných roztokov, ktoré obsahujú dvojmocné ióny poskytujú Pitzerove rovnice presné výsledky až do koncentrácie 3 mol.kg⁻¹H₂O a pre vodné roztoky, v ktorých prevládajú jednomocné ióny až do 10 mol.kg⁻¹H₂O. Pitzerove rovnice nezahŕňajú dostatok parametrov, ktoré by popisovali interakcie medzi iónmi rovnakého znamienka pri veľmi vysokých koncentráciách. Takisto, zanedbávajú interakcie medzi molekulami vody a iónmi a molekulami vody. Pre veľmi koncentrované roztoky môžu byť vhodné aj iné modely, hoci dodnes neexistuje jeden typ modelu, ktorý by bol vhodný pre všetky vodné roztoky elektrolytov v širokom koncentračnom rozsahu.

(1987).						
	Hodn	oty koeficientov	z roztoku jedného	o elektrolytu		
Katión	Anión	$\beta_{ca}^{(0)}$	$\beta_{ca}^{(1)}$	$\beta_{ca}^{(2)}$	\mathbf{C}_{ca}^{ϕ}	
Na	Cl	0,0765	0,2644	_	0,00127	
Na	SO_4	0,01958	1,113	-	0.00497	

1,614

3,1973

-0,00034

-54 24

Tabuľka 6-6. Koeficienty vystupujúce v Pitzerových rovniciach pre sústavu NaCI-CaSO2	. Podľa Pitzer
(1987).	

Hodnoty koeficientov z roztoku dvoch elektrolytov								
с	c'	$\theta_{cc'}$	$^{\mathrm{E}}oldsymbol{ heta}_{cc'}$	${}^{\mathrm{E}}\boldsymbol{\theta}_{cc'}$	$\Psi_{cc'Cl}$	$\Psi_{cc'SO4}$		
Na	Ca	0,07	-0,08384	0,01355	-0,007	-0,055		
a	a´	$\theta_{aa'}$	$^{\mathrm{E}} \theta_{aa'}$	${}^{\mathrm{E}}\boldsymbol{ heta}_{aa'}$	Ψaa'Na	Ψ <i>aa</i> 'Ca	Ψaa'K	Ψaa´Mg
Cl	SO_4	0,03	-0,08384	0,01355	0,000	-0,002	-0,005	-0,008

6.6.6. Roztoky elektrolytov pri vysokej teplote a tlaku

0,3159

0.20

Ca

Ca

Cl

 SO_4

Doteraz sme sa venovali vlastnostiam vodných roztokov elektrolytov len za približne štandardných podmienok. Na tomto mieste rozšírime naše poznatky o správanie vodných roztokov elektrolytov pri vyššej teplote a tlaku, pretože hydrotermálne roztoky a rôzne metamorfné fluidá, ktoré predstavujú práve takéto roztoky, majú veľmi dôležitú úlohu v mnohých geochemických procesoch.

Pri danej hodnote iónovej sily sa obyčajne znižuje hodnota aktivitného koeficientu s rastúcou teplotou. Toto pozorovanie je znázornené na obr. 6-23, ktorý ukazuje závislosť stredného iónovo-aktivitného koeficientu NaCl vo vodnom roztoku γ_{\pm} od iónovej sily *I* pri rôznej teplote. Pokles aktivitného koeficientu uvažovanej soli s rastúcou teplotou súvisí so zmenou vplyvu solvatácie a tvorby iónových párov pri vyššej teplote. Pri izobarickom zvýšení teploty dochádza k zníženiu príspevku solvatácie, čo vedie priamo k poklesu v aktivitných koeficientoch iónov vo vodnom roztoku s nárastom teploty.


Obr. 6-23. Vplyv iónovej sily a teploty na stredný aktivitný koeficient chloridu sodného (NaCl). Podľa Helgeson et al. (1981).

Obr. 6-24 znázorňuje uvedený jav pre vodný roztok NaCl s koncentráciou 1 mol.kg⁻¹H₂O pri troch rôznych tlakoch. Vznik iónových párov je účinnejší pri zvýšených teplotách a pripisuje sa zmenám v relatívnej permitivite vody. Všeobecne platí, že pri poklese relatívnej permitivity sa zvyšuje sila vzájomného pôsobenia medzi iónmi. Nakoľko relatívna permitivita (dielektrická konštanta) vody klesá s rastúcou teplotou (obr. 6-25), elektrostatické pôsobenie medzi iónmi je intenzívnejšie a výsledkom je tvorba väčšieho počtu iónových párov a nižšia aktivita iónov. K poklesu relatívnej permitivity vody výrazne prispieva aj rastúca iónová sila roztoku. Je to priamy dôsledok rozpadu štruktúry vody v koncentrovaných vodných roztokoch, takže rastúca koncentrácia elektrolytu v roztoku podporuje tvorbu iónových párov, ktorá vedie k zníženiu aktivitných koeficientov.

Na druhej strane, zvýšený tlak má opačný vplyv na tvorbu iónových párov, aj keď v porovnaní s teplotou sa prejavuje v menšom rozsahu. Pri náraste tlaku o každých 1000 bar sa zvýši relatívna permitivita vody len o niekoľko percent (obr. 6-25). Pretože zvýšený tlak spôsobuje rozpad iónových párov, tak aj aktivitný koeficient uvažovaných iónov sa zvyšuje s rastúcim tlakom pri danej teplote. Na obr. 6-26 je uvedený vplyv tlaku a teploty na hodnoty stredného iónovo-aktivitného koeficienta NaCl vo vodnom roztoku v závislosti od iónovej sily. Je vidieť, že tlak má menší vplyv na γ_{\pm} NaCl v porovnaní s vplyvom teploty.



Obr. 6-24. Vplyv teploty a tlaku na solvatačný člen pre roztok chloridu sodného s molalitou 1 mol.kg⁻¹. Podľa Helgeson et al. (1981).



Obr. 6-25. Dielektrická konštanta (relatívna permitivita) vody v superkritickej oblasti ako funkcia teploty pri tlakoch 1 a 5 kbar a pozdĺž saturačnej plochy (sat).



Obr. 6-26. Vplyv tlaku a teploty na hodnoty stredného iónovo-aktivitného koeficienta NaCl vo vodnom roztoku v závislosti od iónovej sily roztoku. Podľa Helgeson et al. (1981).

7. ROVNOVÁHA V PRÍRODNÝCH SÚSTAVÁCH

Reakcie, ktoré doprevádzajú rôzne geochemické procesy sme doteraz popisovali pomocou termodynamických veličín, ako entalpia, entropia, voľná energia a parciálnych mólových veličín typu chemický potenciál. Chemické potenciály pre heterogénne, chemicky reagujúce sústavy sa dajú vypočítať z aktivít jednotlivých zložiek sústavy, pričom nová veličina – rovnovážna konštanta – definovaná pomocou aktivít je základným nástrojom pre výpočet vlastností a správania geochemických sústav. Z tohto dôvodu je hlavným cieľom nasledovnej kapitoly oboznámenie s rovnovážnymi konštantami, ktoré tiež závisia od tlaku, teploty a zloženia sústavy. Získané poznatky ďalej využijeme pri reprezentácii rovnovážnych vzťahov medzi reagujúcimi zložkami pomocou aktivitných diagramov, ktoré neraz pomáhajú porozumieť procesom prebiehajúcim v skúmanej sústave.

7.1. Rovnovážna konštanta

Majme všeobecnú chemickú reakciu, ktorá prebieha pri nejakej konštantnej teplote a tlaku:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

Zmena Gibbsovej voľnej energie reakcie bude daná rozdielom súčtu chemických potenciálov produktov a súčtu chemických potenciálov reaktantov:

$$\Delta G_r = (n_{\rm C}\mu_{\rm C} + n_{\rm D}\mu_{\rm D}) - (n_{\rm A}\mu_{\rm A} + n_{\rm B}\mu_{\rm B})$$
(7-1)

V rovnováhe $\Delta G_r = 0$, takže súčet chemických potenciálov (parciálne mólové voľné energie) produktov sa musí rovnať súčtu chemických potenciálov reaktantov:

$$\Delta G_r = (n_{\rm C}\mu_{\rm C} + n_{\rm D}\mu_{\rm D}) - (n_{\rm A}\mu_{\rm A} + n_{\rm B}\mu_{\rm B}) = 0$$
(7-2)

V ľubovoľnej chemickej reakcii sú absolútne hodnoty stechiometrických koeficientov rovné počtu mólov každej zložky prítomnej v reakcii a navyše stechiometrické koeficienty reaktantov majú podľa konvencie záporné znamienko, takže podmienku rovnováhy môžeme v skrátenom matematickom zápise pomocou chemických potenciálov vyjadriť takto:

$$\sum_{i} v_i \mu_i = 0 \tag{7-3}$$

Napr. pre rovnovážnu reakciu medzi sádrovcom (CaSO₄.2H₂O) a anhydritom (CaSO₄):

 $CaSO_4 \times 2H_2O_{(s)} \leftrightarrow CaSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

bude mať rovnica (7-3) tvar:

$$\mu_{\text{anhydrit}} + 2\mu_{\text{H}_{2}\text{O}} - \mu_{\text{sádrovec}} = 0 \tag{7-4}$$

Alebo pre neutralizačnú reakciu, ktorá prebieha medzi kyslými banskými vodami obsahujúcimi kyselinu sírovú a $Fe(OH)_3$ za vzniku minerálu **jarosit** $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, ktorý bežne obsahuje prímes Na⁺ a H_3O^+ zastupujúce K⁺ a Al³⁺ zastupujúci Fe³⁺:

 $K^{+}_{(aq)} + 3Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow KFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6(s)} + 3H_{2}O_{(l)}$ môžeme napísať:

$$\mu_{\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6}^{\text{jarosit}} + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{K}^+} - 3\mu_{\text{Fe}(\text{OH})_3} - 2\mu_{\text{SO}_4^{2-}} - 3\mu_{\text{H}^+} = 0$$
(7-5)

Všimnite si, že v tomto príklade sa rovnovážna podmienka vzťahuje k "čistému" $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ v minerálnej fáze jarosit (t.j. vzťahuje sa k tejto čistej zlúčenine bez akýchkoľvek prímesí Na^+ , H_3O^+ a Al^{3+}).

Vzťah pre rovnovážnu konštantu je odvodený z rovnice pre chemický potenciál *i*-tej zložky alebo *i*-tého iónu:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \tag{6-65}$$

Dosadením do rovnice (7-3) dostávame:

$$\sum_{i} v_{i} \mu_{i}^{o} + RT \sum_{i} v_{i} \ln a_{i} = 0$$
(7-6)

alebo:

$$\sum_{i} v_{i} \mu_{i}^{o} + RT \ln \prod_{i} a_{i}^{v_{i}} = 0$$
 (7-7)

kde $\prod_{i} a_{i}^{v_{i}}$ predstavuje súčin všetkých aktivít jednotlivých zložiek, pričom každá aktivita je umocnená na stechiometrický koeficient vystupujúci pri danej zložke. Prvý člen v rovnici (7-7) je súčet štandardných chemických potenciálov vynásobených príslušnými stechiometrickými koeficientmi a my vieme toto:

$$\mu_i^{\circ} = \left(\frac{\partial G_{i,f}^{\circ}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$
(6-2)

takže nejde o nič iné ako o zmenu Gibbsovej voľnej energie reakcie za štandardných podmienok ΔG_r° . Rovnicu (7-7) môžeme teda upraviť na tvar:

$$\sum_{i} v_i \mu_i^{\circ} = \Delta G_r^{\circ} = -RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$
(7-8)

Je logické, že pre daný štandardný stav pri určitej teplote existuje len jedna hodnota ΔG_r° a teda aj jedna hodnota $\prod_i a_i^{v_i}$. Tento konštantný súčin aktivít sa preto nazýva **rovnovážna** konštanta K_{eq} , pričom platí:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{alebo} \quad \Delta G_r^\circ = -2,303RT \log K_{eq}$$

Rovnica (7-9) je jedným z najdôležitejších a najužitočnejších vzťahov v chemickej termodynamike. Vráťme sa znova k rovnovážnej reakcii sádrovec-anhydrit. Pre rovnovážnu konštantu tejto reakcie potom môžeme napísať vzťah:

$$K_{eq} = \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}} = \frac{a_{\text{CaSO}_{4}} a_{\text{H}_{2}\text{O}}^{2}}{a_{\text{CaSO}_{4} \times 2\text{H}_{2}\text{O}}}$$
(7-10)

(7-9)

Pre neutralizačnú reakciu jarosit - hydroxid železitý:

$$K_{eq} = \frac{a_{\rm KFe_3(SO_4)_2(OH)_6} a_{\rm H_2O}^3}{a_{\rm K^+}^3 a_{\rm Fe(OH)_3}^3 a_{\rm SO_4^2}^2 a_{\rm H^+}^3}$$
(7-11)

V prípade výrazov pre rovnovážne konštanty je výhodné voliť také štandardné stavy, pri ktorých jedna alebo viacero aktivít sa stávajú jednotkové. Ak sa nemení zloženie jednej alebo viacerých fáz prítomných v reakcii, potom za štandardný stav môžeme zvoliť "čistú fázu za daného tlaku a danej teploty" (štandardný stav 1; pozri podkapitola 6.4.2). Keď použijeme tento štandardný stav na sádrovec, anhydrit, jarosit a hydroxid železitý, ich aktivity sa stávajú jednotkovými a rovnice (7-10) a (7-11) sa zjednodušia na:

$$K_{eq} = a_{\rm H_2O}^2$$
 (7-12)

a:

$$K_{eq} = \frac{a_{\rm H_2O}^3}{a_{\rm K^+} a_{\rm SO_4^2}^2 a_{\rm H^+}^3}$$
(7-13)

Z týchto vzťahov je vidieť, že aktivita vody opisuje rovnovážnu reakciu medzi sádrovcom a anhydritom. V prípade neutralizačnej reakcie jarosit-hydroxid železitý je aktivita vody blízka 1, takže aktivity draslíka, síranov a vodíkových iónov určujú rovnováhu medzi týmito dvoma minerálmi železa.

Definovanie reakcií pomocou rovnovážnych konštánt je potrebné robiť s určitou opatrnosťou. Pretože štandardné stavy sú vždy obsiahnuté v každej rovnovážnej konštante, musíme jednoznačne definovať štandardný stav z viacerých možných volieb.

Rovnovážne konštanty poskytujú navyše poznatky o priebehu akejkoľvek uskutočniteľnej reakcie. Vysoká hodnota K_{eq} uvažovanej reakcie naznačuje, že reakcia bude prebiehať takmer úplne, t.j. v rovnováhe budú prevládať produkty. Naopak, ak je hodnota K_{eq} nízka, v uvažovanej reakcii sa produkty budú tvoriť v malej miere. Poznanie hodnôt rovnovážnych konštánt je nevyhnutným základom pri vývoji a následnej optimalizácii chemicko-technologického procesu, ktorého cieľom je, povedzme, výroba určitej chemickej látky. Avšak, rovnovážna konštanta nehovorí nič o tom, či uvažovaná reakcia bude vôbec prebiehať alebo o rýchlosti priebehu reakcie. Poukazuje len na aktivity reaktantov a produktov, ktoré budú v rovnováhe a nie na uskutočniteľnosť reakcie.

7.1.1. Rovnovážna konštanta pre reakcie v plynnom skupenstve

Pre reakcie medzi čistými ideálnymi plynmi je rovnovážna konštanta vyjadrená prostredníctvom parciálnych tlakov P_i . Pre všeobecnú reakciu medzi ideálnymi plynmi $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ bude rovnovážna konštanta:

$$K_{eq} = \frac{(P_{\rm C})^{c} (P_{\rm D})^{d}}{(P_{\rm A})^{a} (P_{\rm B})^{b}}$$
(7-14)

Pre neideálne plyny sa ich aktivity vyjadrujú pomerom fugacít (f_i/f_i°) , pričom za štandardný stav sa volí $f_i^\circ = 1$ bar. Rovnica (7-14) potom nadobúda tvar:

$$K_{eq} = \frac{(f_{\rm C})^{c} (f_{\rm D})^{d}}{(f_{\rm A})^{a} (f_{\rm B})^{b}}$$
(7-15)

7.1.2. Rovnovážna konštanta pre reakcie v pevnom skupenstve

Ak sa na reakciách zúčastňujú len pevné kryštalické fázy bez premenlivého zloženia, tak potom všetky ich aktivity sú jednotkové a vzťahy medzi nimi je možné riešiť bez formulácie rovnovážnej konštanty. Iná situácia však nastáva vtedy, keď jedna alebo viaceré pevné fázy podieľajúce sa na rovnováhe môžu mať premenlivé zloženie. Vtedy je na riešenie rovnováhy potrebná rovnovážna konštanta.

Ukážeme si to na príklade sústavy, ktorá pozostáva zo štyroch minerálov: plagioklas (plg), granát (gt), kyanit (ky) a kremeň (q). Dva z týchto minerálov, plagioklas a granát vôbec nepredstavujú čisté fázy s presne definovaným zložením, práve naopak, tvoria pevné roztoky, ktorých zloženie sa môže výrazne meniť. Chemické zloženie minerálov je nasledovné:

plagioklas	$(Ca, Na)(Al, Si)Al_2Si_2O_8$
granát	$(Ca, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})_2Si_3O_{12}$
kyanit	Al_2SiO_5
kremeň	SiO ₂

Predpokladajme, že všetky tieto štyri fázy sú súčasne prítomné v jednej metamorfovanej (premenenej) hornine, pričom sa pýtame, či môžu byť niekedy v rovnováhe. V prvom rade si musíme uvedomiť, že z takto definovaných fáz sa nám nepodarí zostaviť chemickú reakciu, v ktorej by sedela stechiometria. Našťastie však medzi týmito fázami môžeme napísať rovnovážnu chemickú reakciu, keď si ich trochu zjednodušíme a namiesto pevných roztokov plagioklas a granát so zmesným zložením budeme narábať s čistým Ca-plagioklasom (anortit, CaAl₂Si₂O₈) a čistým Ca-granátom (grosulár, Ca₃Al₂Si₃O₁₂):

 $Ca_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12} + 2Al_{2}SiO_{5} + SiO_{2} \leftrightarrow 3CaAl_{2}Si_{2}O_{8}$

Rovnovážna konštanta reakcie je:

$$K_{eq} = \frac{\left(a_{\rm an}^{\rm plg}\right)^3}{a_{\rm gros}^{\rm gt} \left(a_{\rm ky}^{\rm ky}\right)^2 a_{\rm q}^{\rm q}}$$
(7-16)

Ak za štandardný stav volíme čistú fázu za daných P-T podmienok, potom je zrejmé, že rovnica (7-16) sa zjednoduší na:

$$K_{eq} = \frac{\left(a_{\rm an}^{\rm plg}\right)^3}{a_{\rm gros}^{\rm gt}} \tag{7-17}$$

pretože kremeň a kyanit sú vždy čisté fázy a teda majú jednotkové aktivity za každých *P-T* podmienok. Rovnica (7-17) má pre nás veľmi výhodný tvar, pretože teraz môžeme sledovať rovnovážne podmienky pri akomkoľvek zložení granátu a plagioklasu, pokiaľ predpokladáme, že obidva minerály sú súčasne v rovnováhe s kyanitom a kremeňom. Jeden vážny problém je, že síce stanovenie chemického zloženia granátu a plagioklasu je pomerne jednoduché, už oveľa zložitejšie je vyjadriť toto experimentálne zmerané zloženie pomocou aktivít. Jednou možnosťou, ako obísť tieto ťažkosti je definovať tzv. **distribučný koeficient** K_D prostredníctvom mólových zlomkov tých istých fáz:

$$K_D = \frac{\left(X_{\rm an}^{\rm plg}\right)^3}{X_{\rm gros}^{\rm gt}} \tag{7-18}$$

Existujú termodynamické modely (pozri Dodatok 2), ktoré dokážu vyjadriť v našom prípade mólový zlomok grosuláru v granáte, ako $X_{gros}^{gt} = X_{Ca}^3 X_{Al}^2$. Podobne je možné vyjadriť aj mólový zlomok anortitu v plagioklase. Je zrejmé, že medzi K_D a K_{eq} musí platiť vzťah:

$$K_{eq} = K_D K_\lambda \tag{7-19}$$

pretože $a_i = X_i \lambda_i$. K_{λ} udáva pomer aktivitných koeficientov:

$$K_{\lambda} = \frac{\left(\lambda_{\rm an}^{\rm plg}\right)^3}{\lambda_{\rm gros}^{\rm gt}}$$
(7-20)

Distribučné koeficienty sú závislé od teploty a tlaku, avšak ich správanie je trochu odlišné od rovnovážnych konštánt, ku ktorým sa vzťahujú. Neznámou veličinou je závislosť K_{λ} na tlaku, teplote a zložení, takže výpočet K_D z hodnôt voľných energií je často veľmi problematický.

7.1.3. Rovnovážne konštanty pre reakcie vo vodnom roztoku

Vyjadrovanie rovnovážnych konštánt pre reakcie vo vodných roztokoch je zložitejšie v dôsledku širšieho výberu štandardných stavov. Začneme s formuláciou rovnovážnej konštanty K_{eq} pomocou aktivít pre všeobecnú chemickú reakciu:

$$K_{eq} = \frac{(a_{\rm C})^c (a_{\rm D})^d}{(a_{\rm A})^a (a_{\rm B})^b}$$
(7-21)

Uveď me si konkrétny príklad hydrolýzy Al³⁺:

 $Al^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Al(OH)^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$ Rovnovážna konštanta pre túto reakciu bude daná vzťahom:

$$K_{eq} = \frac{a_{\rm Al(OH)^{2+}} a_{\rm H^{+}}}{a_{\rm Al^{3+}} a_{\rm H_2O}} = \frac{m_{\rm Al(OH)^{2+}} \gamma_{\rm Al(OH)^{2+}} m_{\rm H^{+}} \gamma_{\rm H^{+}}}{m_{\rm Al^{3+}} \gamma_{\rm Al^{3+}} m_{\rm H_2O} \gamma_{\rm H_2O}}$$
(7-22)

Aktivitu vody môžeme považovať za jednotkovú a teda rovnica (7-22) sa zjednoduší na:

$$K_{eq} = \frac{m_{\rm Al(OH)^{2+}} \gamma_{\rm Al(OH)^{2+}} a_{\rm H^{+}}}{m_{\rm Al^{3+}} \gamma_{\rm Al^{3+}}}$$
(7-23)

Všimnite si, že v tejto rovnici opäť vystupuje aktivita H^+ iónov. Je to vďaka tomu, že pomocou pH elektródy je možné priamo zmerať aktivitu H^+ iónov (pozn. je známe, že pH = -log a_{H^-}).

Rovnovážnu konštantu pre zriedené roztoky elektrolytov môžeme vyjadriť aj pomocou molalít. Takto definovaná rovnovážna konštanta sa nazýva **zdanlivá rovnovážna konštanta**, pretože zanedbáva vplyv aktivitného koeficientu. Pre zdanlivú rovnovážnu konštantu K_{zd} môžeme písať vzťah:

$$K_{zd} = \prod_{i} m_i^{\nu_i} \tag{7-24}$$

Pre reakciu hydrolýzy hliníka by mala tvar:

$$K_{zd} = \frac{m_{\rm Al(OH)^{2+}} a_{\rm H^{+}}}{m_{\rm Al^{3+}}}$$
(7-25)

Medzi rovnovážnou konštantou a zdanlivou rovnovážnou konštantou musí platiť vzťah (pozn. nakoľko $a_i = m_i \gamma_i$):

$$K_{eq} = K_{zd} K_{\gamma} \tag{7-26}$$

kde K_{γ} predstavuje pomer aktivitných koeficientov jednotlivých iónov:

$$K_{\gamma} = \prod_{i} \gamma_{i}^{\nu_{i}} \tag{7-27}$$

V prírodných vodách a vodných roztokoch veľmi často prebiehajú rozpúšťacie a zrážacie reakcie medzi minerálom a jeho nasýteným vodným roztokom, pre ktoré sa definuje osobitná forma rovnovážnej konštanty, tzv. **konštanta rozpustnosti** K_{sp} . Napr. rozpúšťanie fluoritu (CaF₂) zapisujeme nasledovne:

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2F_{(aq)}$$

Rovnovážna konštanta rozpúšťania fluoritu je:

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{CaF}_2}}$$
(7-28)

Keďže fluorit je čistou fázou, za štandardný stav zvolíme čistú fázu (t.j. $a_{CaF_2} = 1$) a rovnica (7-28) sa zjednoduší na:

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} a_{F^{-}}^2$$
(7-29)

Pretože rovnica (7-29) predstavuje súčin aktivít produktov, nazýva sa **konštanta** rozpustnosti K_{sp} . Pre zdanlivú konštantu rozpustnosti fluoritu vo vode bude platiť podľa rovníc (7-26) a (7-27):

$$K_{zd,sp} = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{F}^{-}}^{2} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^{-}}^{2}}$$
(7-30)

Hodnota konštanty rozpustnosti vyjadruje rozpustnosť danej látky, resp. minerálu. Čím je nižšia hodnota konštanty rozpustnosti, tým menej je rozpustná daná látka, resp. minerál.

PRÍKLAD 7-1. APLIKÁCIA KONŠTANTY ROZPUSTNOSTI

Zdanlivá (molálna) konštanta rozpustnosti fluoritu (CaF₂) pri 25 °C je $3,9 \times 10^{-11}$. Aká je koncentrácia Ca²⁺ iónu v podzemnej vode, ktorá obsahuje 0,1 mmol.kg⁻¹ H₂O F⁻ v rovnováhe s fluoritom?

Riešenie: Rovnovážna reakcia rozpúšťania fluoritu je:

$$CaF_{2(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$$

Zdanlivá rovnovážna konštanta uvedenej reakcie je:

$$K_{zd} = \frac{m_{Ca^{2+}}m_{F^-}^2}{m_{CaF_2}} = m_{Ca^{2+}}m_{F^-}^2 = K_{zd,sp}$$

Aktivita fluoritu (CaF₂) je 1. Vyjadrením $m_{Ca^{2+}}$ a dosadením známych hodnôt dostávame:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{K_{zd,sp}}{m_{\text{F}^{-}}^{2}} = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.1 \times 10^{-3})^{2}} = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-8}} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1} = 3.9 \text{ mmol.kg}^{-1}$$

Podzemná voda obsahujúca 0,1 mmol.kg⁻¹ F⁻ v rovnováhe s fluoritom obsahuje 3,9 mmol.kg⁻¹ iónu Ca^{2+} .

PRÍKLAD 7-2. VÝPOČET ROVNOVÁŽNEJ KONŠTANTY Z TERMODYNAMICKÝCH VELIČÍN

Máme vypočítať konštantu rozpustnosti kalcitu pri 25 °C zo štandardnej zmeny voľnej energie rozpúšťania kalcitu, keď poznáme štandardné voľné zlučovacie energie jednotlivých fáz: $\Delta G^{\circ}_{f,CaCO_3} = -1128,8 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta G^{\circ}_{f,Ca^{2+}} = -553,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ a } \Delta G^{\circ}_{f,CO_3^{2-}} = -527,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$

Riešenie: reakcia rozpúšťania kalcitu je:

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2\tau}_{(aq)} + CO_3^{2\tau}_{(aq)}$$

Zmena štandardnej Gibbsovej voľnej energie reakcie je:

 $\Delta G_r^{\circ} = \Delta G_{f, Ca^{2+}}^{\circ} + \Delta G_{f, CO_3^{2-}}^{\circ} - \Delta G_{f, CaCO_3}^{\circ} = -553, 6 - 527, 8 - (-1128, 8) = 47, 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Dosadením do vzťahu (7-9) dostávame:

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \Longrightarrow 47, 4 = -(8,314 \times 10^{-3})(298,15) \ln K_{eq}$$

$$47,4 = -2,479 \ln K_{ec}$$

$$\ln K_{eq} = -19,12$$

Rovnovážne konštanty sa častejšie uvádzajú vo forme dekadického logaritmu, takže: $\ln K_{eq} = 2,303 \log K_{eq} \Rightarrow \log K = -8,31$

7.2. Závislosť rovnovážnej konštanty od teploty

Aby sme našli výraz pre vplyv teploty na rovnovážnu konštantu, potrebujeme derivovať rovnicu (7-9) podľa teploty *T*. Dostaneme, že:

$$\frac{\partial}{\partial T}(R\ln K_{eq}) = \frac{\partial}{\partial T}(-\Delta G_r^{\circ}/T) = \Delta H_r^{\circ}/T^2$$
(7-31)

Tento výraz sa označuje ako **van't Hoffova rovnica**. Na integráciu van't Hoffovej rovnice (7-31) potrebujeme vedieť ako sa mení reakčná entalpia ΔH_r° s teplotou (pozri podkapitolu 3.5.1). Najjednoduchší spôsob zobrazenia príspevkov $\log K_{eqT_r}$, ΔH_r° a ΔC_P ku zmene $\log K_{eqT}$ s teplotou ukazuje obr. 7-1. Predstavme si náboj, ktorý je vystrelený z pištole, pričom $\log K_{eqT_r}$ predstavuje stúpanie, ΔH_r° klesanie a ΔC_P udáva zakrivenie dráhy náboja.

Najjednoduchší prípad je, keď môžeme predpokladať, že ΔH_r° nezávisí na teplote, t.j. je konštantná. Tento predpoklad nikdy neplatí úplne, hoci sa často približuje ku skutočnosti, najmä, keď uvažujeme malý rozsah teplôt. Integráciou rovnice (7-31) za predpokladu, že $\Delta H_r^{\circ} =$ konšt. a v intervale od T_r do uvažovanej teploty T potom dostaneme:

$$\ln K_{eqT} - \ln K_{eqT_r} = \frac{-\Delta H_r^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)$$
(7-32)



10/10/01

Obr. 7-1. Jednotlivé príspevky od $\log K_{eqTr}$, ΔH_r° a ΔC_P ku zmene rovnovážnej konštanty $\log K_{eqT}$ s teplotou *T*.

Iný bežne zaužívaný výraz s rovnakým predpokladom sa dá získať dosadením $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$ do rovnice (7-9):

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_r^{\circ}}{R}$$
(7-33)

Rovnice (7-32) a (7-33) sú rovnicami priamky s priesečníkom $-\Delta H_r^{\circ}/R$ v diagrame $\ln K_{eq}$ vs. 1/T. Ak ΔH_r° nie je konštanta, potom smernica k závislosti $\ln K_{eq}$ vs. 1/T pri akejkoľvek teplote je tiež $-\Delta H_r^{\circ}/R$, pretože:

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)}(\ln K_{eq}) = \frac{\partial}{\partial(1/T)}(-\Delta G_r^{\circ}/RT) = -\Delta H_r^{\circ}/T$$
(7-34)

Napr. zmena v ΔH_r° dehydratačnej reakcie brucit \leftrightarrow periklas + H₂O je približne 11 kJ v intervale teplôt od 298 do 900 K, pričom výsledkom tejto zmeny je mierne zakrivenie závislosti ln K_{eq} od prevrátenej hodnoty teploty 1/T a smernica k tejto závislosti pri každej teplote je rovná $-\Delta H_r^{\circ}/R$ pri uvažovanej teplote. V dôsledku zakrivenia závislosti bude mať podiel $-\Delta H_r^{\circ}/R$ daný smernicou k závislosti pri danej teplote vždy inú hodnotu ako tento podiel pri ďalšej zvolenej teplote. Napriek tomu, v malom intervale teplôt je uvedená závislosť takmer lineárna a podiel $-\Delta H_r^{\circ}/R$ je konštantný.

Predpoklad, že $\Delta C_P = 0$ je jediná voľba v prípadoch, ak neexistujú žiadne údaje o ΔC_P , môže v podstate poskytnúť prijateľné výsledky za určitých priaznivých okolností. Ďalšia možnosť je, že hodnotu ΔC_P poznáme pre 25 °C, avšak nie pre vyššie teploty. V takomto prípade je obyčajne lepšie predpokladať, že ΔC_P sa nemení s teplotou ako zobrať do úvahy predpoklad $\Delta C_P = 0$. Integráciou rovnice (7-31), ak $\Delta C_P =$ konšt. v intervale teplôt od T_r do T, by sme dostali:

$$\ln K_{eqT} = \ln K_{eqT_r} - \frac{\Delta H_{rT_r}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \frac{\Delta C_{PT_r}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_r} + T_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]$$
(7-35)

pričom $\Delta H_{rT_r}^{o}$ je zmena reakčnej entalpie v štandardných podmienkach, ΔC_{PT_r} je izobarická tepelná kapacita reakcie pri referenčnej teplote T_r (najčastejšie pri 25 °C). Ak zlúčime viaceré členy, ktoré majú konštantnú hodnotu, získame:

$$\ln K_{eaT} = a + b/T + c \ln T \tag{7-36}$$

kde *a*, *b* a *c* sú konštanty s hodnotami:

$$a = \ln K_{eqT_r} + \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{rT_r}^{\circ}}{T_r} - \Delta C_{PT_r} \ln T_r - \Delta C_{PT_r} \right)$$
$$b = (T_r \Delta C_{PT_r} - \Delta H_{rT_r}^{\circ}) / R$$
$$c = \frac{\Delta C_{PT_r}}{R}$$

Ak poznáme závislosť reakčnej entalpie od teploty a teda vieme ako závisí izobarická tepelná kapacita reakcie od teploty, integrácia rovnice (7-31) vedie k oveľa presnejším výrazom. Napr. keď vplyv teploty na ΔC_P sa dá vyjadriť ako $\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT$, výsledok integrácie rovnice (7-31) bude:

$$\ln K_{eqT} = \ln K_{eqT_r} - \frac{\Delta H_{rT_r}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \frac{\Delta a}{R} \left(\ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1\right) + \frac{\Delta b}{2R} \left(T + \frac{T_r^2}{T} - 2T_r\right) (7-37)$$

Znova, zlúčením viacerých členov s konštantnou hodnotou získame:

$$\ln K_{eqT} = a + b/T + c \ln T + dT$$
 (7-38)

Rozpustnosť kalcitu vo vode je vhodný príklad závislosti rovnovážnej konštanty od teploty, pretože je podrobne preštudovaná aj experimentálne. Rozpúšťanie kalcitu vo vode sa riadi podľa chemickej reakcie:

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$$

Štandardná reakčná entalpia rozpúšťania kalcitu vo vode je -12,6 kJ.mol⁻¹ a entropia -201,71 J.K⁻¹.mol⁻¹ (Robie et al. 1978). Dosadením týchto hodnôt do rovnice (7-33) dostaneme:

$$\ln K_{sp} = \frac{1515}{T} - 24,26 \tag{7-39}$$

alebo:

$$\log K_{sp} = \frac{657,8}{T} - 10,53$$

Na obr. 7-2 je znázornená závislosť konštanty rozpustnosti kalcitu od teploty vypočítaná podľa rovnice (7-39). Tento výpočet bol urobený za predpokladu, že ΔH_r° a ΔS_r° nezávisia od teploty, t.j. $\Delta C_P = 0$.

Je zrejmé, že tento predpoklad nie je celkom pravdivý a preto teraz budeme predpokladať, že ΔC_P má nejakú číselnú hodnotu, t.j. ΔC_P = konšt. = *a*. Zo známych hodnôt tepelných kapacít Ca²⁺, CO₃²⁻ a CaCO₃ (Helgeson et al. 1981; Robie et al. 1978) ľahko vypočítame izobarickú tepelnú kapacitu rozpúšťania kalcitu pri 25 °C, ΔC_{PT_r} = -514,4 J.mol⁻¹.K⁻¹. Dosadením do rovnice (7-35) získame výraz pre závislosť konštanty rozpustnosti kalcitu od teploty v tvare:

$$\ln K_{sp} = 390,12 - \frac{16930,9}{T} - 61,869 \ln T \tag{7-40}$$

alebo:

$$\log K_{sp} = 169,40 - \frac{7351,7}{T} - 61,869\log T$$

Závislosť konštanty rozpustnosti kalcitu od teploty vypočítaná podľa rovnice (7-40) je znázornená na obr. 7-2. Vidíme, že odchýlky od linearity sú zjavné najmä pri teplotách väčších ako 20 °C, v oblasti 20-80 °C. Toto porovnanie poukazuje na dôležitú skutočnosť vo výpočtoch rozpustnosti minerálov v intervale teplôt 0-100 °C, že tepelné kapacity sa musia vždy brať do úvahy pri reakciách, v ktorých sú prítomné pevné fázy spolu s iónmi vo vodnom roztoku.



Obr. 7-2. Rozpustnosť kalcitu vo vode v intervale od 0 do 100 °C.

Na porovnanie je v obr. 7-2 vynesená aj závislosť rozpustnosti kalcitu od teploty na základe experimentálnych meraní. Plummer & Busenberg (1982) uskutočnili veľmi podrobné merania rozpustnosti kalcitu v teplotnom rozpätí 5-90 °C. Po starostlivej diskusii a rozličných korekciách dospeli k záveru, že experimentálne stanovená závislosť rozpustnosti kalcitu od teploty vyhovuje vzťahu:

$$\log K_{sp} = -171,9065 - 0,077993T + \frac{2839,319}{T} + 71,595\log T$$
(7-41)

Môžeme si všimnúť, že rovnica (7-41) má o jeden člen viac ako rovnica (7-40), ktorý súvisí s predpokladom, že $\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT$. Povšimnutiahodné sú rozdiely medzi vypočítanými závislosťami a experimentálne stanovenou závislosťou, predovšetkým v oblasti teplôt 0-60 °C. Vysvetlenie tejto skutočnosti je veľmi zložité, nám na tomto mieste stačí vedieť, že v mnohých prípadoch pri stanovení konštánt rozpustnosti je účelnejšie využiť namerané údaje o rozpustnosti ako sa spoliehať na hodnoty termodynamických veličín (entalpie, entropie, Gibbsovej voľnej energie, tepelnej kapacity).

Z van't Hoffovej rovnice (7-31) vyplýva, že ak je reakcia exotermická ($\Delta H_r^{\circ} < 0$), rovnovážna konštanta sa znižuje s rastúcou teplotou a rastie pri znížení teploty. V prípade endotermickej reakcie ($\Delta H_r^{\circ} > 0$) platí opak.

PRÍKLAD 7-3. ZÁVISLOSŤ KONŠTANTY ROZPUSTNOSTI OD TEPLOTY

Máme vypočítať konštantu rozpustnosti kalcitu pri 10 °C z nasledovných štandardných zlučovacích entalpií: $\Delta H_f^{\circ}(\text{CaCO}_3) = -1206,9 \text{ kJ.mol}^{-1}, \ \Delta H_f^{\circ}(\text{Ca}^{2+}) = -542,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ a} \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_3^{2-}) = -677,1 \text{ kJ.mol}^{-1}.$

Riešenie: pre reakciu rozpúšťania kalcitu vo vode:

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$$

je hodnota ΔH_r :

$$\Delta H_r^{\circ} = (-542,8) + (-677,1) - (-1206,9) = -13,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ako vidíme, reakcia je exotermická a teda pri rozpúšťaní kalcitu sa uvoľňuje teplo do okolia. Rozdiel v $\log K_{sp}$ medzi teplotou 25 °C a 10 °C je daný integráciou van't Hoffovej rovnice (7-31):

$$\frac{d\log K_{sp}}{dT} = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{2,303RT^2} \Longrightarrow \int_{K_{10}}^{K_{25}} d\log K_{sp} = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{2,303R} \int_{283,15}^{298,15} \frac{1}{T^2} dT$$

Po integrácii a dosadení príslušných hodnôt dostávame:

$$\log K_{25} - \log K_{10} = -\frac{-13,0 \times 10^3}{2,303R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{283,15}\right) = -0,12$$

V príklade 7-2 sme vypočítali hodnotu $\log K_{25} = -8,31$, takže hodnota $\log K_{10}$ bude:

$$-8,31 - \log K_{10} = -0,12 \Longrightarrow \log K_{10} = -8,31 + 0,12 = -8,19$$

Hodnota $\log K_{10}$ pri 10 °C je vyššia ako hodnota $\log K_{25}$ pri 25 °C, to znamená, že rozpustnosť kalcitu je pri nižšej teplote vyššia. Tým sme potvrdili náš záver, že pri exotermickej reakcii sa s klesajúcou teplotou zvyšuje rozpustnosť minerálu.

PRÍKLAD 7-4. VÝPOČET ROVNOVÁŽNEJ KONŠTANTY A ROVNOVÁŽNYCH KONCENTRÁCIÍ

Kyslá hydrolýza olivínu vedie ku vzniku chryzotilu (serpentínový minerál) podľa reakcie:

 $H_2O_{(l)} + 2H^+_{(aq)} + 2Mg_2SiO_{4(s)} \leftrightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(s)} + Mg^{2+}_{(aq)}$

Priebeh reakcie závisí od koncentrácie Mg^{2+} v metamorfnom fluide. Akú aktivitu bude mať Mg^{2+} vo fluide, ktorého pH je 4,0 pri 300 °C?

Riešenie: aby sme mohli zodpovedať túto otázku, najprv potrebujeme vedieť hodnotu rovnovážnej konštanty uvedenej reakcie pri 300 °C. K výpočtu rovnovážnej konštanty musíme mať k dispozícii základné termodynamické údaje, t.j. ΔH_f° a S_f° jednotlivých fáz zúčastňujúcich sa na hydrolýze. Tieto údaje pre jednotlivé fázy pri 300 °C sú:

Fáza	ΔH_{f}° (kJ)	$\boldsymbol{S}_{f}^{\circ}(\mathrm{J}.\mathrm{K}^{-1})$
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-4272,87	434,84
Mg ²⁺	-366,46	109,05
H^{+}	44,87	106,68
Mg ₂ SiO ₄	-2132,75	186,02
H ₂ O	-232,19	211,50

Z týchto údajov podľa Hessovho zákona vypočítame ΔH_r° a ΔS_r° :

 $\Delta H_r^{\circ} = (-4272,87 - 366,46) - (44,87 \times 2 - 2 \times 2132,75 - 232,19) = -231,38 \text{ kJ}$ $\Delta S_r^{\circ} = (434,84 + 109,05) - (211,5 + 2 \times 106,68 + 2 \times 186,02) = -253,01 \text{ J.K}^{-1}$ Podľa rovnice (7-33) vypočítame rovnovážnu konštantu reakcie:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_r^{\circ}}{R}\right) = \exp\left(-\frac{-231,38 \times 10^3}{8,314 \times 573,15} + \frac{-253,01}{8,314}\right) = 7,53 \times 10^7$$

Rovnovážna konštanta pre reakciu hydrolýzy olivínu definovaná pomocou aktivít je:

$$K_{eq} = \frac{a_{Mg^{2+}}a_{Chry}}{a_{H^{+}}^2 a_{Ol}^2 a_{H_2O}}$$

Pretože aktivita čistých fáz, t.j. chryzotilu, olivínu a vody je 1, rovnica sa zjednoduší na vzťah:

$$K_{eq} = \frac{a_{Mg^{2+}}}{a_{H^+}^2}$$

Nakoľko pH = 4, aktivita bude podľa vzťahu pH = $-\log a_{H^+} = 4$ a teda $a_{H^+} = 10^{-4}$. Aktivita iónu Mg²⁺ je potom:

$$a_{\mathrm{Mg}^{2+}} = K_{eq}a_{\mathrm{H}^{+}}^{2} = 7,53 \times 10^{7} \times (10^{-4})^{2} = 7,53 \times 10^{-1}.$$

7.3. Závislosť rovnovážnej konštanty od tlaku

Vplyv tlaku na rovnovážnu konštantu získame deriváciou rovnice (7-9) podľa tlaku P:

$$\frac{\partial}{\partial P}(\ln K_{eq}) = \frac{-1}{RT} \frac{\partial}{\partial P}(\Delta G_r^{\circ})$$
(7-42)

Zmena voľnej energie s tlakom je daná výrazom:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_r^{\circ}}{\partial P}\right)_T = \Delta V_T$$

Dosadením do výrazu (7-42) dostaneme rovnicu pre závislosť rovnovážnej konštanty od tlaku:

$$\frac{\partial}{\partial P}(\ln K_{eq}) = \frac{-1}{RT} \Delta V_r \tag{7-43}$$

Za predpokladu, že ΔV_r nezávisí od tlaku, integrácia rovnice (7-43) v intervale tlakov od P_r do P vedie ku vzťahu:

$$\ln K_{eqP} - \ln K_{eqP_r} = -\frac{\Delta V_r}{RT} (P - P_r)$$
(7-44)

kde K_{eqP} je rovnovážna konštanta pri uvažovanom tlaku *P* a K_{eqP_r} je rovnovážna konštanta pri referenčnom tlaku P_r , napr. 1 bar.

Vhodným príkladom vplyvu tlaku na minerálnu rovnováhu je rozpúšťanie kremeňa vo vode, ktoré je veľmi významné v geologických sústavách a je chemicky relatívne jednoduché. Riadi sa podľa rovnovážnej reakcie:

$$SiO_{2(s)} \leftrightarrow SiO_{2(aq)}$$

Aby sme vedeli vypočítať závislosť rovnovážnej konštanty od tlaku, potrebujeme poznať hodnoty parciálnych mólových objemov kremeňa a vo vode rozpusteného SiO₂. V prírode tvorí SiO₂ viacero polymorfných modifikácií, α -kremeň, β -kremeň, cristobalit, chalcedón a amorfný kremeň. My budeme predpokladať, že vzniká α -kremeň, ktorý patrí medzi najbežnejšie polymorfné modifikácie. Podľa Walther & Helgeson (1977) je parciálny mólový objem α -kremeňa 22,688 cm³.mol⁻¹ a SiO_{2(aq)} 13,6 cm³.mol⁻¹, takže zmena objemu bude $\Delta V_r = -9,088$ cm³ = -0,9088 J.bar⁻¹. Dosadením tejto hodnoty do rovnice (7-44) a vydelením s *R* dostávame:

$$\ln K_{eqP} = \ln K_{eqP_r} + \frac{0.109(P - P_r)}{T}$$
(7-45)

alebo:

$$\log K_{eqP} = \log K_{eqP_r} + \frac{0.04747(P - P_r)}{T}$$

Rovnica (7-45) ukazuje, že s rastúcim tlakom sa zvyšuje rozpustnosť α -kremeňa. Výsledky prepočítané na log $m_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ (množstvo rozpusteného kremeňa v jednotkách mol.kg⁻¹H₂O) pre tri rozličné hodnoty teploty 25, 100 a 300 °C sú znázornené na obr. 7-3. Pre porovnanie sú vynesené do obrázku aj závislosti rozpustnosti kremeňa od tlaku, ktoré boli vypočítané na základe vplyvu teploty a tlaku na parciálne mólové objemy. Vidíme, že v oblasti nízkych tlakov a pri všetkých tlakoch pre 100 °C sa rozpustnosť kremeňa vypočítaná z rovnice (7-45) a rovnice, ktorá uvažuje s tým, že $\Delta V_r = f(P)$, výrazne neodlišuje. Naopak, pri nízkych teplotách a súčasne pri vysokých teplotách s rastúcim tlakom prestáva platiť predpoklad, že objem je konštantný, čo vedie k výrazným rozdielom v rozpustnosti kremeňa (obr. 7-3).



Obr. 7-3. Závislosť rozpustnosti kremeňa od tlaku *P*. Vypočítané krivky sú založené na predpoklade, že ΔV_r nezávisí od tlaku. Zároveň sú uvedené aj závislosti, ktoré boli vypočítané na základe závislosti objemu od tlaku podľa Walther & Helgeson (1977).

Z rovnice (7-43) vyplýva veľmi dôležitý záver. Ak počas ľubovoľnej reakcie dochádza k zmenšovaniu objemu produktov ($\Delta V_r < 0$), tak s rastúcim tlakom sa hodnota rovnovážnej konštanty zvyšuje. Je to v súlade s výsledkom z príkladu rozpustnosti kremeňa, pretože objem pri tejto reakcii sa zmenšuje ($\Delta V_r = -9,068 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$), pričom sme zistili, že s rastúcim tlakom sa hodnota rovnovážnej konštanty a teda rozpustnosť zvyšuje. Ak sa objem zväčšuje ($\Delta V_r > 0$), potom s rastúcim tlakom hodnota rovnovážnej konštanty klesá.

7.4. Závislosť rovnovážnej konštanty od zloženia fáz

Cieľom tejto podkapitoly je ukázať na konkrétnom príklade ako je možné kvantifikovať minerálne reakcie, na ktorých sa podieľajú pevné roztoky, t.j. minerálne fázy s premenlivým chemickým zložením. Vráťme sa k metamorfnej reakcii popísanej v kapitole 5:

$jadeit + kremeň \leftrightarrow albit$

Ako sme videli, nebol problém vyriešiť rovnovážny vzťah medzi uvedenými minerálmi, pretože sme uvažovali, že na reakcii sa zúčastňujú čisté fázy bez akýchkoľvek zmien v zložení jednotlivých fáz. V prírode sa však jadeit (Na-pyroxén) a albit (Na-živec) nikdy nenachádzajú ako čisté fázy, ale vytvárajú zmesné kryštály, t.j. pevné roztoky, ktoré majú veľmi premenlivé zloženie. Takže teraz môžeme prepísať reakciu medzi čistými minerálmi tak, že budeme uvažovať skutočný stav:

 $Na-pyroxén_{(ss)} + kremeň \leftrightarrow Na-plagioklas_{(ss)}$

Príslušná rovnovážna konštanta je:

$$K_{eq} = \frac{a_{ab}^{plg}}{a_{jd}^{px} a_{SiO_2}^{q}}$$
(7-46)

Z uvedených fáz v prírode iba kremeň tvorí čistú fázu. Ak zvolíme za štandardný stav čistú fázu za daných *P*-*T* podmienok (štandardný stav 1), potom aktivita SiO₂ v kremeni je jednotková. Spojením rovníc (7-33) a (7-34) dostávame:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{r(1,T)}^{o}}{RT} + \frac{\Delta S_{r(1,T)}^{o}}{R} - \frac{(P_{eq} - 1)\Delta V_{(s)}}{RT}$$
(7-47)

alebo vo forme dekadického logaritmu:

$$\log K_{eq} = -\frac{\Delta H_{r(1,T)}^{\circ}}{2,303RT} + \frac{\Delta S_{r(1,T)}^{\circ}}{2,303R} - \frac{(P_{eq} - 1)\Delta V_{(s)}}{2,303RT}$$

Teraz predpokladajme, že všetky fázy sú čisté a majú jednotkové aktivity za každých podmienok. Podľa rovnice (7-46) je $K_{eq} = 1$ a $\log K_{eq} = 0$ pri ľubovoľnej hodnote rovnovážneho tlaku P_{eq} a teploty T_{eq} . Úpravou rovnice (7-47) dostávame rovnovážnu podmienku:

$$\log K_{P_{eq},T_{eq}} = -\frac{\Delta H_{r(1,T_{eq})}^{\circ} + (P_{eq} - 1)\Delta V_{(s)}}{2,303RT_{eq}} + \frac{\Delta S_{r(1,T_{eq})}^{\circ}}{2,303R} = 0$$
(7-48)

Rovnica (7-48) sa od rovnice (7-33) odlišuje tým, že obsahuje navyše člen $P\Delta V_{(s)}$. V tab. 7-1 sú uvedené údaje potrebné pre výpočet log K_{eq} pre reakciu jadeit + kremeň \leftrightarrow albit pri tlaku 1 bar a 10 000 bar v teplotnom rozpätí od 298,15 do 1000 K. Obr. 7-4 znázorňuje tieto údaje ako závislosť log K_{eq} od prevrátenej hodnoty teploty 1/T.

Možno si všimnúť, že obidve izobary majú spoločný priesečník v bode 1/T = 0, ale rozdielne sklony. Z rovnice (7-47) vyplýva, že spoločný priesečník je úmerný entropii reakcie, pričom sklon izobár závisí od zmeny entalpie reakcie, objemovej zmeny a od zvoleného tlaku. Obidve závislosti sú lineárne, čo znamená, že ΔH a ΔS sú nezávislé od teploty. My však vieme, že tento predpoklad nie je pravdivý, avšak na obr. 7-4 v danej mierke sa toto zakrivenie nijak neprejaví. Spoločný priesečník pre 1/T = 0 je v bode log $K_{eq} = 2,65$. Keď vynásobíme túto hodnotu súčinom 2,303*R*, dostaneme hodnotu reakčnej entropie $\Delta S_r^{\circ} = 50,74 \text{ J.K}^{-1}$, ktorá je takmer identická s experimentálne stanovenou entropiou 51,47 J.K⁻¹ pri 25 °C.

	$\log K_{f(1,T)}$ [§]				
T (K)	Jadeit	Kremeň	Albit	$\log \mathbf{K}_{\mathbf{r}(1,T)}^{\#}$	$\log K_{r(10000,T)}^{\P}$
298,15	499,456	150,019	649,367	-0,108	-3,146
400	364,243	109,388	474,246	0,615	-1,649
500	285,029	85,602	371,653	1,022	-0,790
600	232,229	69,753	303,272	1,290	-0,220
700	194,533	58,442	254,455	1,480	0,186
800	166,278	49,968	217,866	1,620	0,488
900	144,316	43,388	189,428	1,724	0,718
1000	126,721	38,131	166,656	1,804	0,898

Tabuľka 7-1. Rovnovážne konštanty reakcie jadeit + kremeň ↔ albit.

⁸Hodnoty log $K_{f(1,T)}$ boli vypočítané podľa vzťahu log $K_{f(1,T)} = \Delta G_{f(1,T)}^{\circ}/2,303RT$

 $\int_{-\infty}^{\#} \log K_{r(1,T)} = \sum v_i K_{f,i}$

[¶]Hodnoty log $K_{r(10000,T)}$ vypočítané ako log $K_{r(1,T)}$ - 9999 $\Delta V_{(s)}/2,303RT$, kde $\Delta V_{(s)} = V_{ab} - (V_q + V_{jd}) = 1,7342 \text{ J.bar}^{-1}$ (Robie et al. 1978).

Keďže jadeit, kremeň a albit môžu byť v rovnováhe len vtedy, keď log $K_{eq} = 0$, potom rovnovážnu teplotu pri ľubovoľnom tlaku možno nájsť z priesečníku danej izobary s priamkou prechádzajúcou bodom log $K_{eq} = 0$. Šípka na obr. 7-4 udáva o koľko sa musí zmeniť hodnota log K_{eq} pri zmene tlaku z 1 bar na 10000 bar, aby sa ustálil rovnovážny stav. Pri tlaku 10000 bar sa rovnovážna teplota T_{eq} posunula z hodnoty 312 K na 650 K. Rovnovážny tlak sa dá vypočítať tak, že si zvolíme nejakú hodnotu teploty, potom vypočítame ΔH_r a ΔS_r pre danú teplotu a nakoniec vypočítame hodnotu rovnovážneho tlaku P_{eq} z rovnice (7-48), pri ktorom log $K_{eq} = 0$. Napr. pre rovnovážnu teplotu 800 K dostávame:

$$\frac{-\Delta H_{r(1,800)}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{r(1,800)}^{\circ}}{R} - \frac{(P_{eq} - 1)\Delta V_{(s)}}{RT} = 0$$
(7-49)

Z údajov konštánt pre teplotnú závislosť C_P vypočítame zmenu entalpie a entropie reakcie, $\Delta H_{r(1,800)}^{\circ} = +14,67 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ a } \Delta S_{r(1,800)}^{\circ} = +49,36 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Potom rovnovážny tlak pri teplote 800 K je daný vzťahom, ktorý sme získali úpravou rovnice (7-49):

$$P_{eq} = \frac{-\Delta H_{r(1,800)}^{\circ} + T\Delta S_{r(1,800)}^{\circ}}{\Delta V_{(s)}} + 1 = 14,31 \text{ kbar}$$

Uvedený postup výpočtu sa môže javiť viacej mätúci ako postupy, ktoré riešia rovnováhu priamo cez voľnú energiu reakcie, hoci algebraicky je identický. V prípade, že v reakciách vystupujú pevné roztoky (minerály s premenlivým zložením), je lepšie voliť postup výpočtu cez rovnovážne konštanty.

Pre zjednodušenie predpokladajme, že albit a kremeň predstavujú čisté fázy, avšak jadeit je len jednou zo zložiek pevného roztoku - Na-pyroxénu (dobrá analógia k tomuto môže byť zemiakové pyré, ak pozostáva len z čistých rozmačkaných zemiakov (jadeit), tak aktivita zemiakov (jadeitu) v zemiakovom pyré (Na-pyroxén) je jednotková, avšak po pridaní trochu múky a mlieka už aktivita zemiakov (jadeitu) vo fáze-zemiakovom pyré + múka + mlieko (Na-pyroxén) nebude jednotková, pretože v podstate došlo k zriedeniu). Ak jadeit tvorí stabilný pevný roztok s inou pyroxénovou zložkou, potom Gibbsova voľná energia pevného roztoku musí byť nižšia ako voľná energia čistého jadeitu (spomeňte si, že stabilný roztok musí mať nižšiu voľnú energiu ako mechanická zmes tých istých zložiek, z ktorých sa skladá roztok). Z toho vyplýva, že krivky jadeit_(ss) + kremeň predstavujúce závislosti *G-P* alebo *G-T* musia ležať pod *G-P* a *G-T* krivkami reakcie medzi čistými fázami jadeit + kremeň. Ak považujeme albit za čistú fázu, jeho *G-P* a *G-T* krivky sa nezmenia a rovnováha medzi

albitom a kremeňom + jadeit_(ss) sa dosiahne pri nižšom tlaku a vyššej teplote ako rovnováha medzi albitom a čistým jadeitom + kremeň (obr. 7-5).



Obr. 7-4. Závislosť rovnovážnej konštanty od prevrátenej hodnoty teploty pre reakciu jadeit + kremeň \leftrightarrow albit pri *P* = 1 bar a 10 kbar. Prevzaté a upravené z Nordstrom & Munoz (1994).



Obr. 7-5. Závislosť voľnej energie reaktantov a produktov od tlaku *P* a teploty *T* pre reakciu jadeit + kremeň \leftrightarrow albit. a) Zmena voľnej energie s tlakom ukazuje, že prítomnosť pevného roztoku znižuje pri uvažovanej konštantnej teplote rovnovážny tlak v porovnaní s čistým jadeitom. b) Zmena voľnej energie s teplotou ukazuje, že pri danom konštantnom tlaku sa zvýši rovnovážna teplota, keď sa uvažuje s pevným roztokom jadeitu v porovnaní s čistým jadeitom. Prevzaté a upravené z Nordstrom & Munoz (1994).

Ak teda jadeit nemá jednotkovú aktivitu, rovnovážna konštanta reakcie bude:

$$K_{eq} = \frac{1}{a_{id}^{px}} \Longrightarrow \log K_{eq} = \log \frac{1}{a_{id}^{px}}$$
(7-50)

a nemôže byť nulová, pokiaľ predpokladáme, že štandardný stav je čistý jadeit za daných podmienok. Obr. 7-6 znázorňuje izobaru pri P = 10 kbar medzi teplotami 625-830 K, ktorá pretína jednotlivé rovnovážne stavy pre aktivity jadeitu v sodnom pyroxéne v intervale od 1,0 do 0,5. Priesečník priamky konštantnej aktivity s izobarou určuje rovnovážnu teplotu pre dané zloženie, pretože každá priamka pre danú hodnotu log K_{eq} bola vypočítaná z rovnice (7-50) pri danej aktivite. Z obr. 7-6 je vidieť, že v intervale aktivít jadeitu 1,0-0,5 pri P = 10 kbar narastá hodnota rovnovážnej teploty o viac ako 80 K. Rovnaké výpočty by bolo možné urobiť aj pri iných hodnotách tlaku, pričom by sme získali rad univariantných kriviek pre reakciu jadeit_(ss) + kremeň \leftrightarrow albit pri rozličnej hodnote aktivity jadeitu v Na-pyroxéne (obr. 7-7). Každé fázové rozhranie pre danú hodnotu aktivity jadeitu je univariantné, avšak oblasť v obr. 7-7 označená ako albit + α -kremeň + Na-px_(ss) je divariantná, pretože v danej oblasti sa sústava nedá popísať pomocou dvoch zložiek.



Obr. 7-6. Rovnovážna konštanta pre reakciu Na-pyroxén_(ss) + kremeň \leftrightarrow albit pri tlaku P = 10 kbar s vrstevnicami aktivít jadeitu (NaAlSi₂O₆) v Na-pyroxéne. Priesečník každej vrstevnice (čiary rovnobežné s osou x) s izobarou log K_{eq} (hrubo vyznačená priamka) udáva rovnovážnu teplotu T_{eq} pri danej aktivite.

7.5. Index nasýtenia

Akýkoľvek prírodný roztok môže alebo aj nemusí byť v rovnováhe s prítomnou minerálnou fázou. Napr. minerál, ktorý sa rozpúšťa vo vode nie vždy dosiahne rovnováhu s vodným roztokom, pretože jeho rozpúšťanie môže byť príliš pomalé, aby sa v roztoku dosiahli rovnovážne aktivity príslušných iónov. Podobne, minerál, ktorý by sa už mal vyzrážať z roztoku zostáva vo forme rozpustených iónov, pretože jeho kryštalizácia je veľmi pomalá. Tento nerovnovážny stav môžeme zistiť z podielu súčinu aktuálnych koncentrácií, resp. aktivít príslušných iónov prítomných v roztoku a súčinu rovnovážnych koncentrácii, resp. aktivít tých istých iónov v roztoku (= konštanta rozpustnosti), teda:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$
(7-51)

kde SI je index nasýtenia, ktorý udáva mieru nerovnovážneho stavu medzi uvažovaným minerálom a prírodným roztokom a IAP predstavuje súčin aktuálnych aktivít daných iónov v roztoku:

$$IAP = \prod_{i} a_{akt}^{v_i}$$
(7-52)

Ak je SI = 0, potom IAP = K_{sp} a roztok je v rovnováhe s uvažovaným minerálom. Ak je SI < 0, tak roztok je nedosýtený vzhľadom k uvažovanému minerálu a minerál sa bude prednostne rozpúšťať. Nakoniec, ak SI > 0, roztok je presýtený vzhľadom k iónom, ktoré tvoria uvažovaný minerál a teda skôr bude dochádzať k vyzrážavaniu minerálu z roztoku.



Obr. 7-7. Vypočítaný fázový diagram pre reakciu jadeit + kremeň = albit zobrazujúci divariantné pole pevného roztoku Na-pyroxén + kremeň + albit s vrstevnicami, ktoré reprezentujú aktivitu jadeitu.

Aplikáciu indexu nasýtenia si ukážeme na príklade. Uvažujme s pórovou vodou bahenného sedimentu, ktorá obsahuje $0,001 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ a $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ SO}_4^{-2-}$. Chceme vedieť, či sádrovec sa bude z tejto pórovej vody vyzrážavať alebo rozpúšťať, pričom súčin rozpustnosti sádrovca je $10^{-4.6}$. Rozpúšťanie sádrovca sa riadi reakciou CaSO₄×2H₂O \leftrightarrow Ca²⁺ + SO₄²⁻. Zodpovedajúcu hodnotu IAP pre sádrovec vypočítame podľa rovnice (7-52): IAP = $a_{Ca^{2+},akt} \times a_{SO_4^{2-},akt} \approx c_{Ca^{2+}} \times c_{SO_4^{2-}} = 1.10^{-3} \times 3,5.10^{-4} = 3,5.10^{-7}$

Index nasýtenia sádrovca potom bude:

SI =
$$\log \frac{\text{IAP}_{\text{CaSO}_4}}{K_{sp}} = \log \frac{3.5 \cdot 10^{-7}}{10^{-4.6}} = -1.86$$

Keďže SI < 0, pórová voda bahenného sedimentu je nedosýtená vzhľadom k iónom Ca²⁺ a SO_4^{2-} a sádrovec sa nebude vyzrážavať, ale skôr rozpúšťať v kontakte s touto vodou. Obr. 7-8 ukazuje ako sa mení hodnota IAP sádrovca v pórovej vode bahenného sedimentu s hĺbkou v mieste, kde dochádza k oxidácii pyritu. Je vidieť, že od hĺbky 1,5 m prevažujú redukčné podmienky a pórová voda je nedosýtená vzhľadom k sádrovcu, pretože IAP $< K_{sp}$.

7.6. Grafická reprezentácia rovnovážnej termodynamiky: diagramy rozpustnosti minerálov a stability minerálnych fáz

V prírodných sústavách obyčajne prebieha súčasne veľa chemických reakcií a fázových premien. Stabilita minerálov a chemické zloženie roztokov sa môže zmeniť pri zmene teploty, tlaku alebo celkového zloženia sústavy. Na prehľadnú reprezentáciu rôznych vzťahov medzi jednotlivými fázami sústavy a ich zložením alebo na pochopenie rozličných vplyvov na zmeny stavu sústavy sa využívajú viaceré vhodné grafické postupy, ktorých výsledkom sú diagramy znázorňujúce tieto vzťahy. Cieľom tejto podkapitoly je ukázať ako sa dá aplikovať rovnovážna termodynamika na grafické zobrazenie rovnovážnych vzťahov medzi jednotlivými zložkami, resp. fázami uvažovanej sústavy. Získané poznatky v tejto podkapitole ešte využijeme v nasledujúcej kapitole pri grafickej reprezentácii oxidačno-redukčných reakcií medzi rôznymi formami prvkov, ktoré sú typické pre prírodné sústavy interagujúce so zemskou atmosférou, teda predovšetkým pre vody a pôdy.



Obr. 7-8. Zmena stavu nasýtenia pórových vôd bahenných sedimentov vzhľadom k sádrovcu v mieste oxidácie pyritu. Prevzaté z Postma (1983).

7.6.1. Typické všeobecné znaky rovnovážnych diagramov

Rovnovážna konštanta akejkoľvek uvažovanej reakcie udáva vzájomný vzťah medzi aktivitami reagujúcich fáz, zložiek alebo iónových foriem prvkov v sústave. Táto vlastnosť sa dá využiť na vyjadrenie jednoduchého vzťahu medzi aktivitami akýchkoľvek dvoch reagujúcich zložiek v reakcii, ak sa aktivity všetkých ďalších zložiek považujú za konštantné. Výsledkom vyjadrenia uvedeného vzťahu sú diagramy pozostávajúce z viacerých polí,

ktorých fázové rozhrania sú vypočítané podľa zvoleného vzťahu medzi aktivitami. V logaritmickom vyjadrení majú tieto fázové rozhrania najčastejšie tvar priamky. Fázové rozhrania udávajúce vzťah medzi pevnou fázou a roztokom definujú rovnovážne podmienky, ktorých zmena spôsobí rozpúšťanie alebo zrážanie uvažovaného minerálu. Fázové rozhranie medzi pevnými fázami zase definuje podmienky, za ktorých dochádza k fázovej premene. Vo vnútri každého poľa ohraničeného fázovými rozhraniami je prevládajúcou formou vystupovania práve tá zložka, ktorá je najstabilnejšia za daných podmienok definovaných uvažovaným poľom a preto sa takéto pole nazýva **oblasť prevládajúceho výskytu zložky**. Treba však povedať, že pri rovnovážnych vzťahoch vo vodných roztokoch budú v uvažovanej oblasti prevládajúceho výskytu pevnej zložky prítomné aj zodpovedajúce iónové formy, pretože každá pevná fáza je do určitej miery vo vode rozpustná.

Získané grafy sa nazývajú **diagramy prevládajúceho výskytu** a delia sa do viacerých skupín. Používajú sa na vyjadrenie napr. stability minerálu za daných podmienok alebo rozpustnosti minerálov vo vodnom roztoku. Ďalej z nich môžeme zistiť pH vodného roztoku, ktorý je v kontakte s určitým minerálom alebo, ako uvidíme neskôr, v akej iónovej forme alebo minerálnej fáze sa vykytuje uvažovaný prvok v prírodných vodách a pôdach v určitom intervale pH a redoxného potenciálu Eh. Takéto poznatky sú neoddeliteľnou súčasťou pri vysvetľovaní vzniku hornín a minerálov za daných podmienok, interpretácii toxických vlastností prvkov alebo ich pohyblivosti v pôdach a vodách.

7.6.2. Diagramy rozpustnosti minerálov a aktivít jednotlivých foriem vystupovania prvkov

Uvažujme jednoduchú sústavu, ktorá obsahuje vodu, uhličitanové anióny CO_3^{2-} a katióny dvojmocnej medi Cu^{2+} pri 298,15 K. V závislosti od pH a relatívneho pomeru iónov sa môže vylučovať buď minerál tenorit (CuO) ale uhličitan meď natý (CuCO₃). Vznik tenoritu a uhličitanu meď natého sa riadi podľa nasledovných reakcií s rovnovážnou konštantou:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow CuO_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \quad K_{eq1} = 10^{-7},$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \leftrightarrow CuCO_{3(s)} \quad K_{eq2} = 10^{9,63}$$

Na základe týchto reakcií a známych rovnovážnych konštánt môžeme odvodiť rovnice, pomocou ktorých zadefinujeme vzťah medzi dvomi zvolenými premennými, napr. pH a $a_{Cu^{2+}}$ pre každé fázové rozhranie rozpustnosti minerálov. Rovnovážna konštanta prvej reakcie je:

$$K_{eq1} = \frac{a_{\rm CuO} a_{\rm H^+}^2}{a_{\rm Cu^{2+}} a_{\rm H_2O}}$$
(7-53)

Po zlogaritmovaní rovnice (7-53) dostaneme:

$$\log K_{eq1} = \log a_{\rm CuO} + 2\log a_{\rm H^+} - \log a_{\rm Cu^{2+}} - \log a_{\rm H_2O} = -7,66$$
(7-54)

Keď predpokladáme, že aktivita vody a tenoritu je jednotková, rovnica (7-54) sa zjednoduší na tvar:

$$\log a_{C_{\nu}^{2+}} = 7,66 - 2\text{pH} \tag{7-55}$$

Uvedená rovnica predstavuje rovnicu priamky (y = ax + b) so sklonom –2 a priesečníkom 7,66 v bode pH = 0. Graficky je táto rovnica priamky znázornená v diagrame $a_{Cu^{2+}}$ vs. pH ako rovnovážna priamka oddeľujúca tenorit od Cu²⁺ (obr. 7-9). V rovnovážnej reakcii pre CuCO₃ nevystupuje aktivita vodíkových katiónov, avšak možno ju do nej zahrnúť, keď si uvedomíme, že uhličitanové anióny vznikajú disociáciou HCO₃⁻ iónov podľa reakcie:

$$HCO_{3}(aq) \leftrightarrow CO_{3}^{2-}(aq) + H^{+}(aq) \quad K_{eq3} = 10^{-10.3}$$

Podľa reakcií vzniku $CuCO_3 a CO_3^{2-}$ sú rovnovážne konštanty dané rovnicami:

$$K_{eq2} = \frac{a_{CuCO_3}}{a_{Cu^{2+}}a_{CO_3^{2-}}} \Longrightarrow \log K_{eq2} = -\log a_{Cu^{2+}} - \log a_{CO_3^{2-}} = 9,63$$
(7-56)

$$K_{eq3} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} a_{\mathrm{CO}_3^{--}}}{a_{\mathrm{HCO}_3^{--}}} \Longrightarrow \log K_{eq3} = \log a_{\mathrm{H^+}} + \log a_{\mathrm{CO}_3^{--}} - \log a_{\mathrm{HCO}_3^{--}} = -10,33 \quad (7-57)$$

Pre zjednodušenie výpočtov budeme predpokladať, že aktivita uhličitanových iónov je 1×10^{-2} . Dosadením tejto hodonoty aktivity do vzťahov (7-56) a (7-57) získame:

$$\log a_{Cu^{2+}} = -7,63$$

pH = 10,33

Sčítaním obidvoch rovníc dostávame:

$$\log a_{\rm Cu^{2+}} = 2,7 - \rm pH \tag{7-58}$$

Získali sme ďalšiu rovnicu priamky so sklonom –1 a priesečníkom 2,7 v bode pH = 0, ktorá vyjadruje rovnovážny vzťah medzi rozpusteným katiónom Cu^{2+} a pevnou fázou CuCO₃ (obr. 7-9). V diagrame $a_{Cu^{2+}}$ vs. pH môžeme znázorniť priamku rovnobežnú s osou pH, ktorá sa pretína s osou *y* pri akejkoľvek aktivite Cu^{2+} . Jej priesečník s niektorým z dvoch fázových rozhraní definovaných rovnicami priamok (7-55) a (7-58) udáva pH, pri ktorom sa uvažovaný minerál stáva stabilný. Napr. priamka rovnobežná s osou pH a prechádzajúca cez log $a_{Cu^{2+}} = -1$ ukazuje, že meď vo forme rozpustného katiónu Cu^{2+} je stabilná pod pH = 3,7, pričom nad týmto pH a pri tej istej aktivite Cu^{2+} v roztoku sa vyzráža stabilný CuCO₃. Horizontálna priamka prechádzajúca bodom log $a_{Cu^{2+}} = -5$ ukazuje, že pri pH = 6,3 sa tenorit stáva stabilnou fázou v roztoku. V tejto sústave môže pri zmene podmienok dochádzať aj k premene CuCO₃ na tenorit alebo naopak podľa reakcie:

 $CuO_{(s)} + H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)} \leftrightarrow CuCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$ $K_{eq4} = 10^{6,96}$ Rovnovážna konštanta tejto reakcie bude:

$$K_{eq4} = \frac{a_{\rm CuCO_3} a_{\rm H_2O}}{a_{\rm CuO} a_{\rm H^+} a_{\rm HCO_3^-}}$$
(7-59)

Pretože aktivity čistých minerálnych fáz a vody sú jednotkové, rovnica (7-59) sa zjednoduší a po zlogaritmovaní bude mať tvar:

$$\log K_{eq4} = pH - \log a_{HCO_{2}^{-}} = 6,96$$
(7-60)

Pre definovanú aktivitu uhličitanových aniónov 1×10^{-2} získame rovnicu pH = 4,96, ktorá predstavuje priamku rovnobežnú s osou *y* a prechádzajúcu bodom na osi *x* pH = 4,96 (obr. 7-9). Vidíme, že táto priamka prechádza cez priesečník medzi fázovým rozhraním Cu²⁺/CuO a Cu²⁺/CuCO₃. V obr. 7-9 sú zakreslené body A, B, C a D. Bod A, ktorý sa nachádza vo vnútri oblasti prevládajúceho výskytu Cu²⁺ predstavuje nedosýtenie roztoku vzhľadom k obidvom minerálom. Bod B reprezentuje roztok v stave nasýtenia uhličitanom meďnatým, zatiaľ čo bod C sa nachádza v oblasti presýtenia roztoku vzhľadom k CuCO₃, avšak zároveň aj v oblasti nedosýtenia roztoku voči tenoritu (CuO). Roztok v bode D je presýtený obidvomi pevnými fázami, avšak tenorit je stabilnejšou fázou v porovnaní s uhličitanom meďnatým. Ak by sústava v bode C dosiahla rovnováhu, vyzrážaval by sa uhličitan meďnatý. V tomto prípade je to minerál, ktorý vypadávaním z roztoku dáva najnižšiu hodnotu aktivity Cu²⁺ v roztoku.

Tento prístup k riešeniu rovnováhy má však aj obmedzenia. Prvé obmedzenie súvisí s predpokladom, že niektoré zložky v roztoku majú konštantnú aktivitu. V reálnej sústave je ťažké dosiahnuť zmenu pH bez toho, aby sa nezmenila aktivita uhličitanových aniónov. Preto takéto diagramy nepredstavujú skutočné chemické procesy.



Obr. 7-9. Diagram rozpustnosti niektorých minerálov medi.

Druhé obmedzenie sa vzťahuje ku skutočnosti, že pevné minerálne fázy a kvapalná voda nemusia mať jednotkovú aktivitu. Zvyčajne sa potom tieto diagramy zostavujú pre rôzne hodnoty aktivity vody a menej často aj pre aktivity pevných fáz. Okrem toho, takéto diagramy neposkytujú poznatky o ďalších iónových formách prvkov alebo stabilných mineráloch, ktoré môžu byť prítomné v sústave. Pred zostavením takýchto diagramov musíme vždy poznať, ktoré minerály môžu byť prítomné v sústave. Napr. v uvedenej sústave môžeme ešte uvažovať so vznikom malachitu podľa reakcie:

 $2Cu^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2H^+_{(aq)} + Cu_2(OH)_2CO_{3(s)}$ $K_{eq5} = 10^{4,4}$ pričom za predpokladu, že aktivita vody a pevnej fázy je jednotková, môžeme K_{eq5} vyjadriť nasledovne:

$$K_{eq5} = \frac{a_{\rm H^+}^2}{a_{\rm Cu^{2+}}^2 a_{\rm CO_3^{2-}}^2} \Longrightarrow \log K_{eq5} = -2pH - 2\log a_{\rm Cu^{2+}} - \log a_{\rm CO_3^{2-}}^2 = 4,4$$

a po úprave:

$$2\log a_{Cu^{2+}} = -2pH - 2,4 \tag{7-61}$$

Sčítaním tejto rovnice s rovnicou, ktorá vyjadruje rovnováhu medzi HCO_3^{-1} a CO_3^{-2} (pH = 10,33) a malou úpravou získame:

$$\log a_{Cu^{2+}} = 3,965 - 1,5 \text{pH}$$
 (7-62)

Uvedená rovnica je priamka, ktorá pretína obidve fázové rozhrania, tenoritu a uhličitanu meďnatého (obr. 7-9). Čiarkovaná časť tejto novej priamky zobrazuje oblasť, v ktorej je malachit nestabilný vzhľadom k tenoritu alebo uhličitanu meďnatého. Podobne by sa zmenila interpretácia diagramu, ak by sme definovali produkt hydrolýzy katiónu medi Cu(OH)⁺ pri vysokom pH, ktorý je v alkalickom prostredí stabilnou iónovou formou Cu²⁺ v roztoku.

V mnohých prírodných roztokoch dochádza ku vzniku komplexov medzi uvažovaným iónom prvku a ďalšími iónmi v rôznych pomeroch, ktoré závisia od vlastností roztoku, predovšetkým od pH. Príkladom môže byť vo vode rozpustený hliník Al, ktorý môže tvoriť viaceré iónové formy, z ktorých najdôležitejšie sú Al^{3+} , $Al(OH)_2^+$ a $Al(OH)_4^-$. Rozpustnosť napr. gibbsitu, ktorý tvorí významnú časť minerálnych zložiek pôd a sedimentov a výrazne ovplyvňuje odolnosť pôd a vôd voči acidifikácii alebo pohyblivosť mnohých toxických kovov

je preto závislá od pomeru týchto iónových foriem Al a teda od pH. Rozpúšťanie gibbsitu je dané reakciou:

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(1)} \leftrightarrow 3H^+_{(aq)} + Al(OH)_{3(s)}$$
 $K_{eq1} = 10^{-8,75}$

Ak predpokladáme, že aktivita vody a gibbsitu je jednotková, rovnovážna konštanta K_{eq1} bude:

$$K_{eq1} = \frac{a_{\rm H^+}}{a_{\rm Al^{3+}}} \Longrightarrow \log K_{eq1} = -8,75 = -3\rm{pH} - \log a_{\rm Al^{3+}}$$
(7-63)

Z rovnice (7-63) vyplýva, že aktivita Al^{3+} je:

$$\log a_{\rm Al^{3+}} = 8,75 - 3\rm{pH} \tag{7-64}$$

Rovnica (7-64) je priamka, ktorá vystihuje vzťah medzi aktivitou Al^{3+} a pH. Pri pH približne 5 a nad týmto pH budú ovplyvňovať rozpustnosť gibbsitu ďalšie iónové formy Al. Pre $Al(OH)_2^+$ platí reakcia:

$$Al(OH)_{2}^{+}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H^{+}{}_{(aq)} + Al(OH)_{3(s)}$$
 $K_{eq2} = 10^{1,41}$
Rovnovážna konštanta uvedenej reakcie bude:

$$K_{eq2} = \frac{a_{\rm H^+}}{a_{\rm Al(OH)_2^+}} \Longrightarrow \log K_{eq2} = 1,41 = -pH - \log a_{\rm Al(OH)_2^+}$$
(7-65)

Aktivita $Al(OH)_2^+$ potom je:

$$\log a_{\rm Al(OH)_2^+} = -1,41 - pH$$
 (7-66)

Rovnováha medzi Al(OH)₄⁻ a gibbsitom je opísaná reakciou:

 $Al(OH)_{4(aq)} + H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow H_2O_{(1)} + Al(OH)_{3(s)}$ $K_{eq3} = 10^{13,4}$ pričom K_{eq3} možno definovať nasledovne:

$$K_{eq3} = \frac{1}{a_{Al(OH)_{4}^{-}}a_{H^{+}}} \Longrightarrow \log K_{eq3} = 13, 4 = pH - \log a_{Al(OH)_{4}^{-}}$$
(7-67)

Aktivitu Al(OH)₄ v roztoku vypočítame po úprave rovnice (7-67) ako:

$$\log a_{Al(OH)_{4}} = -13,4 + pH$$
 (7-68)

Všetky tri rovnice sú znázornené na obr. 7-10a, ktorý znázorňuje rozpustnosť gibbsitu v závislosti od pH. Na osi *y* je vynesená aktivita celkového rozpusteného hliníka v roztoku namiesto aktivít jednotlivých foriem výskytu Al. V tomto prípade je výhodnejšie vyniesť na os *y* aktivitu celkového rozpusteného hliníka, pretože aj v takej oblasti pH, v ktorej prevláda povedzme Al^{3+} , sú vždy prítomné aj ostatné iónové formy Al, hoci často v zanedbateľných množstvách. Aktivita celkového rozpusteného hliníka je daná súčtom aktivít jednotlivých iónových foriem, teda:

$$a_{Al_{T}} = a_{Al^{3+}} + a_{Al(OH)_{2}^{+}} + a_{Al(OH)_{4}^{-}}$$
(7-69)

Dosadením z rovníc (7-64), (7-66) a (7-68) pre aktivity jednotlivých foriem výskytu do rovnice (7-69) získame výraz pre výpočet aktivity celkového hliníka v roztoku z rovnovážnych konštánt a pH:

$$a_{\rm Alr} = 10^{-3\rm pH+8,75} + 10^{-\rm pH-1,41} + 10^{\rm pH-13,4}$$
(7-70)

Čiarkované priamky na obr. 7-10a označujú koncentrácie jednotlivých iónových foriem hliníka. Pri nízkom pH je prevládajúcou formou jednoduchý katión Al^{3+} a rozpustnosť gibbsitu je určovaná prvým členom rovnice (7-70). S nárastom pH sa znižuje rozpustnosť gibbsitu, pretože je kubickou závislosťou od pH. Pri ďalšom zvýšení pH sa prevládajúcimi iónovými formami Al stávajú $Al(OH)_2^+$ a $Al(OH)_4^-$, pričom v alkalickej oblasti pH určuje rozpustnosť gibbsitu tretí člen v rovnici (7-70) a znova rastie.



Obr. 7-10. a) Rozpustnosť gibbsitu a jednotlivé formy rozpusteného Al v závislosti od pH pri 298,15 K a 1 bar. b) Rozpustnosť gibbsitu a kaolinitu pre aktivitu rozpusteného Si 10^{-2,7}. Biele krúžky označujú povrchové vody a čierne krúžky podzemné vody. Upravené podľa Drever (1988), Nordstrom (1982) a Šucha et al. (1997).

Ak bude roztok obsahovať rozpustený Si vo forme H_4SiO_4 , nezmení sa rozpustnosť gibbsitu, avšak dá sa uvažovať s ďalšou minerálnou fázou – kaolinitom. Vznik kaolinitu opisuje chemická reakcia:

 $2Al^{3+}_{(aq)} + 2H_4SiO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 6H^+_{(aq)} + Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \quad K_{eq} = 10^{-7,45}$ Podľa aktivít platí pre rovnovážnu konštantu reakcie v logaritmickom tvare rovnica: $\log K_{eq} = -6pH - 2\log a_{H_4SiO_4} - 2\log a_{Al^{3+}} = -7,45 \quad (7-71)$

Po úprave na vyjadrenie aktivity Al³⁺ máme:

$$\log a_{\rm A1^{3+}} = 3,725 - 3\rm{pH} - \log a_{\rm H_4SiO_4}$$
(7-72)

Takúto rovnicu môžeme odvodiť pre každý ďalší produkt hydrolýzy Al^{3+} . Závislosť rozpustnosti kaolinitu od pH vypočítaná podľa rovnice typu (7-72) je znázornená na obr. 7-10b pre celkovú aktivitu rozpusteného kremíka $10^{-2,7}$. Celkový tvar stabilitného poľa kaolinitu je podobný stabilitnému poľu gibbsitu a jednoznačne ukazuje, že ak rovnováha s kaolinitom určuje obsah rozpusteného hliníka v roztoku, jeho obsah je veľmi nízky v neutrálnej oblasti pH (obr. 7-10b). Na obr. 7-10b sú vynesené aj výsledky analýz pre niektoré podzemné vody a kyslé banské vody z lokality Šobov pri Banskej Štiavnici. Ukazuje sa, že práve produkty zvetrávania, ako gibbsit a kaolinit, pravdepodobne určujú koncentráciu rozpusteného Al na nízkych hodnotách v neutrálnej oblasti pH. Na druhej strane, nízke pH (~ 2), typické pre kyslé banské vody vyvoláva intenzívne rozpúšťanie minerálov Al, ktoré sa prejaví vysokou koncentráciou hliníka v kyslých banských vodách (obr. 7-10b). Kyslé banské vody tak mobilizujú veľké množstvá Al, ktorý zapríčiňuje mnohé environmentálne problémy v oblasti Šobova, pretože rozpustený Al v nadbytku poškodzuje porasty (je fytotoxický).

7.6.3. Diagramy stability minerálnych fáz

V sústavách, ktoré obsahujú veľký počet rozpustených iónov a rozličné minerály je obtiažne získať rovnovážne diagramy s fyzikálnym významom. Dá sa tomu vyhnúť takým spôsobom, že sa uvažujú len tie reakcie, použitím ktorých sa vylúčia určité ióny prítomné v roztoku. Napr. v sústave Al-Ca-Si-H₂O môžeme uvažovať so vznikom gibbsitu, kaolinitu

a anortitu. Tvorba týchto minerálov sa dá vyjadriť reakciami medzi nasledujúcimi rozpustenými iónmi:

 $Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)}$ (gibbsit) $2AI^{3+}_{(aq)} + 2H_4SiO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 6H^+_{(aq)} + Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)}$ $Ca^{2+}_{(aq)} + 2AI^{3+}_{(aq)} + 2H_4SiO_{4(aq)} \leftrightarrow CaAl_2Si_2O_{8(s)} + 8H^+_{(aq)}$ (kaolinit) (anortit)

Vhodnou kombináciou rovníc nájdeme všetky možné reakcie medzi minerálmi, pričom sa zbavíme jednej z premenných, v tomto prípade aktivity Al^{3+} a stabilitné polia anortitu a jeho produktov zvetrávania (gibbsit, kaolinit a Ca-montmorillonit) sa znázornia v diagrame $\log(a_{Ca^{2+}}/a_{H^{-2}})$ vs. $\log a_{H,sio_4}$. Zvetrávanie anortitu na gibbsit môžeme vyjadriť reakciou, ktorú získame z reakcií pre gibbsit a anortit, tak aby sa vylúčila aktivita Al³⁺, pričom dostaneme:

 $CaAl_2Si_2O_{8(s)} + 2H^+_{(aq)} + 6H_2O_{(1)} \leftrightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2H_4SiO_{4(aq)}$

Vidíme, že hliník uvoľnený v priebehu zvetrávania anortitu sa hromadí v gibbsite, takže relatívna stabilita mezi týmito dvomi minerálmi závisí od rozpusteného kremíka, Ca²⁺ a pH. Pre rovnovážnu konštantu tejto reakcie dostaneme:

$$\log K_{\rm an/gib} = \log a_{\rm Ca^{2+}} + 2\log a_{\rm H_4SiO_4} - 2\log a_{\rm H^+} = 6,78$$
(7-73)

Úprava rovnice (7-73) prináša:

$$\log K_{\rm an/gib} = \log(a_{\rm Ca^{2+}}/a_{\rm H^+}^2) + 2\log a_{\rm H_4SiO_4} = 6,78$$
(7-74)

Táto rovnica je v stabilitnom diagrame (obr. 7-11) rovnicou priamky so sklonom -2 a pôvodne štyri premenné sa zredukujú na dve. Všeobecne má výraz na osi v tvar $\log(a_{\text{kation}^{n+}}/a_{\text{H}^{n}})$, ktorý naznačuje, že náboj uvoľnených katiónov musí byť vykompenzovaný spotrebou H⁺. Zvetrávanie anortitu na kaolinit dostaneme odčítaním reakcie pre vznik anortitu od reakcie pre vznik kaolinitu:

 $CaAl_2Si_2O_{8(s)} + 2H^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + Ca^{2+}_{(aq)}$ Rovnovážna konštanta reakcie je:

$$\log K_{\rm an/kaol} = \log(a_{\rm Ca^{2+}} / a_{\rm H^+}^2) = 16,7$$
(7-75)

Nakoľko kremík zostáva viazaný v pevnej fáze, fázové rozhranie medzi anortitom a kaolinitom reprezentuje priamka rovnobežná s osou $\log_{H_4SiO_4}$ (obr. 7-11). Reakciu medzi kaolinitom a gibbsitom nájdeme z kombinácie reakcií pre kaolinit a gibbsit, pričom získame:

 $Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 5H_2O_{(1)} \leftrightarrow 2Al(OH)_{3(s)} + 2H_4SiO_{4(aq)}$

Rovnovážna konštanta uvedenej reakcie je:

$$\log K_{\text{kaol/gib}} = 2\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -9,6$$
 (7-76)

Podľa tejto rovnice udáva aktivita H₄SiO₄ 10^{-4,8} rovnováhu medzi kaolinitom a gibbsitom a toto fázové rozhranie je dané priamkou rovnobežnou s osou y, ktorá prechádza bodom $\log a_{\mathrm{H_4SiO_4}} = -4.8$ (obr. 7-11). Neúplným zvetrávaním anortitu obyčajne vzniká ílový minerál Ca-montmorillonit, ktorý sa po uvoľnení Ca^{2+} a čiastočne Si do roztoku mení na kaolinit podľa reakcie:

 $2H_{(aq)}^{+} + 3Ca_{0,33}(Si_{7,33}Al_{0,67})(Al_4)O_{20}(OH)_{4(s)} + 23H_2O_{(l)} \leftrightarrow 7Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 8H_4SiO_{4(aq)} + 8H_4S$ $Ca^{2+}_{(aq)}$

s rovnovážnou konštantou:

$$\log K_{\text{mont/kaol}} = 8 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \log a_{\text{Ca}^{2+}} - 2 \log a_{\text{H}^+} = -15,7 \quad (7-77)$$

ave rownice (7-77):

$$\log K_{\text{mont/kaol}} = \log(a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{H}^{+}}^{2}) + 8\log a_{\text{H}_{4}\text{SiO}_{4}} = -15,7$$
(7-78)

Fázové rozhranie medzi kaolinitom a Ca-montmorillonitom je podľa rovnice (7-78) priamka so sklonom –8 (obr. 7-11). V obr. 7-11 sú tiež znázornené priamky rozpustnosti kremeňa a amorfného SiO₂. Rozpustnosť obidvoch fáz SiO₂ sa dá vyjadriť reakciou:

$$SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_4SiO_{4(aq)}$$

H₄SiO₄ nedisociuje pod pH 9 a rozpustnosť fáz vo vode je daná konštantou rozpustnosti:

$$K_{sp,\mathrm{SiO}_2} = a_{\mathrm{H}_4\mathrm{SiO}_4} \tag{7-79}$$

Pre kremeň je $K_{sp,SiO_7} = 10^{-4}$ pri 298 K, avšak kremeň sa rozpúšťa veľmi pomaly, preto len zriedkavo určuje obsah rozpusteného kremíka vo vode. V prírode sa však nachádzajú aj menej stabilné formy SiO₂, ku ktorým patrí amorfný SiO₂ alebo opál, chalcedón (kryptokryštalická forma kremeňa), cristobalit a tridymit (Williams et al. 1985). Najrozpustnejšou fázou je amorfný SiO2, ktorého konštanta rozpustnosti pri 298 K je 10^{-2,7} a ktorý je súčasne limitujúcim činiteľom koncentrácie rozpusteného Si v roztoku. V obr. 7-11 sú tiež znázornené body udávajúce chemické zloženie povrchových vôd z rozdielnych kryštalických komplexov Európy a Afriky. Ako si možno všimnúť, väčšina bodov leží v stabilitnom poli kaolinitu. Bázické horniny (bazalty a i.) sú menej stabilné ako granitické horniny, pričom dôsledkom nižšej stability sú vyššie koncentrácie rozpustených iónov vo vodách vyvinutých v komplexoch bázických hornín (Hem 1985). Na základe tejto skutočnosti spadá chemické zloženie povrchových vôd z bázických komplexov zvyčajne bližšie do stabilitného poľa Ca-montmorillonitu ako zloženie vôd z granitických komplexov. Navyše aj intenzita zvetrávania a odnosu prvkov zo zvetrávajúcich minerálov, ktorá výrazne závisí od množstva zrážok, ovplyvňuje chemické zloženie povrchových vôd a umiestnenie bodov v stabilitnom diagrame na obr. 7-11. V oblastiach s dostatkom zrážok, napr. v Nórsku je intenzita zvetrávania vysoká, tvorí sa kaolinit a preto v stabilitnom diagrame ležia povrchové vody z daždivého Nórska v spodnej časti stabilitného poľa kaolinitu. V krajinách s nedostatkom zrážok (Čad, Senegal) je odnos prvkov menej účinný, prednostne vzniká Ca-montmorillonit a povrchové vody z takýchto arídnych krajín ležia v stabilitnom poli Ca-montmorillonitu (obr. 7-11).



Obr. 7-11. Stabilitný diagram pre anortit a jeho možné produkty chemického zvetrávania: gibbsit, kaolinit a Ca-montmorillonit a chemické zloženie niektorých povrchových vôd, ktoré sa nachádzajú v oblastiach s kryštalickými horninami.

7.7. Aplikácia rovnovážnej termodynamiky v petrológii: geotermobarometria

Jednou z najdôležitejších úloh, pred ktorou stojí moderná petrológia magmatických a metamorfovaných hornín je určovanie teplôt a tlakov, ktoré reflektujú podmienky vzniku týchto hornín. Význam termobarometrie zachádza aj do tektoniky a vlastne do celej geológie, pretože pomáha objasniť podmienky, za ktorých prebiehajú rozličné geologické procesy. Preto, v tejto podkapitole sa budeme venovať aspoň stručnému prehľadu metód zisťovania teplôt a tlakov vzniku hornín, ktorých základ leží v rovnovážnej termodynamike.

Všeobecne sú geotermometre a geobarometre založené na sledovaní závislosti rovnovážnej konštanty K_{eq} od teploty a tlaku. Za predpokladu, že ΔC_P a ΔV_r nezávisí od teploty a tlaku, môžeme prepísať rovnicu (7-9) na tvar:

$$\Delta G_{r}^{\circ} = \Delta H_{T_{eq}, P_{ref}}^{\circ} - T_{eq} \Delta S_{T_{eq}, P_{ref}}^{\circ} + \Delta V_{r}^{\circ} (P - P_{ref}) = -RT_{eq} \ln K_{eq, T_{eq}}$$
(7-80)

pričom za štandardný stav pre všetky zložky sa berie čistá fáza za uvažovanej teploty a tlaku a zmeny v objeme, entalpii a entropii sú definované pre uvažovanú teplotu a referenčný tlak (1 bar). Vyjadrením $\ln K_{eq}$ z rovnice (7-80) a deriváciou získaného výrazu podľa teploty a tlaku dostávame nasledovné vzťahy:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\Delta H^{o}_{T_{eq},P_{ref}} + \Delta V^{o}_{r}(P - P_{ref})}{RT^{2}_{eq}}$$
(7-81)

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P}\right)_{T} = -\frac{\Delta V_{r}^{\circ}}{RT_{eq}}$$
(7-82)

Uvedené rovnice poskytujú kritérium pre výber reakcií, ktoré budú vhodnými geotermometrami a geobarometrami. Pre reakciu, ktorá má slúžiť ako vhodný geotermometer musí rovnovážna konštanta reakcie výrazne závisieť od teploty, avšak len v malej miere od tlaku. Podľa rovnice (7-81) by mala byť hodnota reakčnej entalpie čo možno najväčšia a zmena objemu reakcie čo najmenšia. Ukázalo sa, že reakcia je vhodným geotermometrom, ak zmena reakčnej entalpie je minimálne 1 kJ a viac. Naopak, reakcia je vhodným geobarometrom, keď je objemová zmena reakcie čo možno najväčšia. Platí, že reakcia je vhodný geobarometer, ak je ΔV_r väčšia ako 2 cm³.mol⁻¹.



Obr. 7-12. Fázový diagram pre jednozložkovú sústavu Al_2SiO_5 (kyanit-sillimanit-andaluzit). Podľa Holdaway (1971).

Obyčajne sa rozdeľujú geotermobarometre do troch skupín. Do prvej skupiny patria univariantné reakcie, v ktorých majú všetky fázy presne definované zloženie. Sú najjednoduchšie a často sa používajú ako geobarometre, pretože majú vysokú hodnotu objemovej zmeny. K termobarometrom prvej skupiny patrí napr. reakcia fázovej premeny grafit-diamant, reakcia medzi akýmikoľvek dvomi fázami SiO₂ alebo fázová premena Al₂Si₂O₅ znázornená na obr. 7-12. Použitie takýchto termobarometrov na určovanie teplotnotlakových podmienok je obmedzené, pretože presné hodnoty teplôt a tlakov sa dajú získať len v prípade, že v systéme koexistujú aspoň dve a viacej fáz, napr. kyanit (ky) a andaluzit (and). Keď sú v hornine prítomné dve fázy, napr. kyanit a andaluzit, môžeme stanoviť buď teplotu alebo tlak z univariantnej krivky, ak vieme nezávisle určiť hodnotu druhej premennej. Ak v uvažovanej sústave koexistujú všetky tri fázy, kvanit, sillimanit a andaluzit, sústava je invariantná a hodnota tlaku a teploty je presne definovaná polohou invariantného bodu vo fázovom diagrame na obr. 7-12. Ak je prítomná len jedna fáza, napr. sillimanit, sústava je divariantná a vieme len stanoviť určitý interval teplôt a tlakov, pri ktorých môže byť sillimanit stabilnou fázou. Bohužiaľ, práve tento posledný prípad výskytu len jednej fázy je najpravdepodobnejší.

Fázové rozhrania univariantnej reakcie sa dajú vypočítať z Clapeyronovej rovnice, ak sú známe hodnoty ΔV a ΔS sledovanej reakcie. Častejšie sa však fázové rozhrania zisťujú experimentálne. Aby boli výsledky z takýchto experimentov spoľahlivé, mali by sa robiť "obrátene". Napr. spoľahlivé určenie tlaku a teploty fázovej premeny coesit-kremeň vyžaduje, aby sa experimentálne zmerala premena coesit-kremeň a potom kremeň-coesit v rovnakých teplotno-tlakových podmienkach.

Druhou skupinou reakcií, ktoré sa používajú ako termobarometre sú výmenné reakcie, predovšetkým výmena Fe-Mg v silikátových mineráloch. Jedným z najjednoduchších geotermometrov je reakcia výmeny Fe^{2+} a Mg²⁺ medzi magmatickou taveninou a kryštalizujúcim olivínom (Roeder & Emslie 1970):

$$Mg^{2+}_{ol} + Fe^{2+}_{tav} \leftrightarrow Mg^{2+}_{tav} + Fe^{2+}_{ol}$$

kde ol označuje olivín a tav je magmatická tavenina. Rovnovážna konštanta tejto reakcie má tvar:

$$K_D = \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{ol}} X_{\text{MgO}}^{\text{tav}}}{X_{\text{FeO}}^{\text{tav}} X_{\text{MgO}}^{\text{ol}}}$$
(7-83)

Tento geotermometer sa dá považovať za jednoduchý a spoľahlivý, pretože olivín tvorí takmer ideálny pevný roztok a zmena objemu výmennej reakcie je malá. Ako problém spoľahlivosti uvedeného výmenného geotermometra sa ukazuje nízka hodnota reakčnej entalpie. Z tohto dôvodu Roeder & Emslie (1970) rozdelili celkovú reakciu výmeny Fe a Mg na dve čiastkové reakcie a na základe experimentálnych výsledkov našli empirické rovnice vplyvu teploty na rovnovážne distribučné koeficienty Mg a Fe. Výmenu Mg²⁺ a Fe²⁺ medzi taveninou a pevnou fázou je teda možné vyjadriť nasledovnými reakciami:

$$MgO_{tav} \rightarrow MgO_{ol}$$

FeO_{tav} \rightarrow FeO_{ol}

a vplyv teploty na rovnovážne distribučné koeficienty je daný rovnicami:

$$\log \frac{X_{MgO}^{o1}}{X_{MgO}^{tav}} = \frac{3740}{T} - 1,87$$
(7-84)

$$\log \frac{X_{\rm FeO}^{\rm ol}}{X_{\rm FeO}^{\rm tav}} = \frac{3911}{T} - 2,50$$
(7-85)

Z uvedených rovníc si môžeme všimnúť, že rovnovážne distribučné koeficienty K_D pre čiastkové reakcie sú oveľa viac závislé od teploty ako K_D pre celkovú výmennú reakciu, ktorú získame odčítaním rovnice (7-85) od rovnice (7-86):

$$\log K_D = \frac{171}{T} - 0,63 \tag{7-86}$$

pričom rovnovážny distribučný koeficient K_D je daný rovnicou (7-83). Diagram na obr. 7-13 je zostrojený na základe výpočtov podľa uvedených rovníc, z ktorého môžeme zistiť teplotu rovnováhy olivínu s taveninou a za predpokladu, že rovnováha zostala zachovaná, uvedená teplota udáva aj teplotu vzniku uvažovanej horniny.



Obr. 7-13. Priesečník izotermy (súvislá čiara) s izopletou (prerušovaná čiara) vyjadruje rovnovážnu koexistenciu olivínu daného zloženia počas kryštalizácie z taveniny s taveninou, ktorej zloženie je dané týmto priesečníkom. Prevzaté a upravené podľa Roeder & Emslie (1970).

PRÍKLAD 7-5. VÝPOČET ROVNOVÁŽNEJ TEPLOTY POMOCOU VÝMENNÉHO GEOTERMOMETRA.

Z analýzy na mikrosonde vzorky bazaltu stredooceánskych chrbátov (MORB) obsahujúceho mikrofenokrysty olivínu máme vypočítať teplotu, pri ktorej sa ustálila rovnováha medzi taveninou a olivínom. Zloženie bazaltu je dané v hmot. %.

SiO ₂	50,3	ΣFeO	11,1
Al_2O_3	14,3	TiO ₂	1,71
K ₂ O	0,23	MnO	0,20
Na ₂ O	2,60	Celkom	99,74
CaO	11,5	mol % forsterit v ol	82,0
MgO	7,80		

Riešenie: Najprv je potrebné prepočítať hmotnostné percentá oxidov na mólové zlomky *X*. Problém je so železom, pretože elektrónová mikrosonda nerozlišuje medzi Fe^{2+} a Fe^{3+} , ale dáva výsledok vo forme celkového železa. V bazaltických magmách je približne 10% z celkového železa prítomné vo forme Fe_2O_3 . Aby sme vypočítali hmotnostné percentá Fe_2O_3 , najprv vynásobíme celkový obsah železa (11,1 hmot. %) číslom 0,1, a potom získané číslo (1,11) vynásobíme pomerom molekulovej hmotnosti Fe₂O₃:FeO a vydelíme číslom 2, pričom dostávame váhové percentá Fe₂O₃ = 1,22 hmot. %. Teraz môžeme vypočítať mólové zlomky. Najprv každé hmotnostné percento príslušného oxidu vydelíme jeho molekulovou hmotnosťou, čím dostávame počet mólov príslušného oxidu. Potom počet mólov daného oxidu vydelíme súčtom počtu mólov všetkých prítomných oxidov, čím získame mólové zlomky jednotlivých oxidov. Tu je ukážka výpočtu mólového zlomku SiO₂ z danej analýzy bazaltu:

1. Vypočítame počet mólov SiO₂ podľa nasledujúceho vzťahu:

- počet mólov SiO₂ = hmot. %/molekulová hmotnosť SiO₂ = 50,3/60,09 g.mol⁻¹ = 0,8371 mol
 - 2. Vypočítame súčet počtu mólov všetkých oxidov prítomných v hornine a potom vypočítame mólový zlomok príslušného oxidu, v našom prípade SiO₂ podľa vzorca:

 $X_{\text{si0}_2} = počet \ molov \ \text{SiO}_2 / \sum počtu \ molov = 0.8371 / 1.590 = 0.5265$

O správnosti výpočtu mólových zlomkov sa presvedčíme tak, že sčítaním mólových zlomkov všetkých oxidov musíme dostať 1.

Keďže mólový zlomok Mg v olivíne X_{MgO}^{ol} sa rovná mólovému zlomku forsteritu v olivíne X_{fo}^{ol} , stačí prepočítať mólové % forsteritu v olivíne na mólový zlomok, t.j. vydeliť 100%. Mólový zlomok FeO v olivíne je potom: $1 - X_{MgO}^{ol}$. Takže $X_{MgO}^{ol} = 0,82$ a $X_{FeO}^{ol} = 0,18$. Teraz už máme všetky potrebné údaje k výpočtu rovnovážnej teploty podľa rovníc (7-84) a (7-85). Teplota založená na výmene Fe²⁺ je:

$$T_{\rm FeO} = \frac{3911}{\log\left[\frac{X_{\rm FeO}^{\rm ol}}{X_{\rm FeO}^{\rm tav}}\right] + 2,50} = \frac{3911}{\log\left[\frac{0,18}{0,0875}\right] + 2,50} = 1390$$

a teplota založená na výmene Mg^{2+} je:

$$T_{\rm MgO} = \frac{3740}{\log \left[\frac{X_{\rm MgO}^{\rm ol}}{X_{\rm MgO}^{\rm tav}}\right] + 1,87} = \frac{3740}{\log \left[\frac{0,82}{0,1208}\right] + 1,87} = 1385$$

Rozdiel medzi teplotami je len 5 °C, takže výsledok je veľmi spoľahlivý. Môžeme urobiť záver, že v sústave olivín – bazaltická tavenina sa ustálila rovnováha a to pri teplote približne 1390 K alebo 1117 °C. V nasledovnej tabuľke sú uvedené kompletné výsledky výpočtov.

		hmot. %	Mólová hmot.		
	hmot. %	$(10\% Fe_2O_3)$	$(g.mol^{-1})$	Počet mólov	Mólový zlomok
SiO ₂	50,3	50,3	60.09	0,8371	0,5265
Al_2O_3	14,3	14,3	102	0,1402	0,0882
ΣFeO	11,1	11,1			
FeO		9,99	71,85	0,1390	0,0875
Fe_2O_3		1,22	157,7	0,0077	0,0049
MgO	7,80	7,80	40,60	0,1921	0,1208
CaO	11,5	11,5	56,08	0,2051	0,1290
Na ₂ O	2,60	2,60	61,98	0,0419	0,0264
K ₂ O	0,23	0,23	94,20	0,0024	0,0015
MnO	0,20	0,20	70,94	0,0028	0,0018
TiO ₂	1,71	1,71	79,90	0,0214	0,0135
Celkovo	99,74	99,85		1,590	1,000
X_{MgO}^{ol}					0,82
XFeO					0,18
		1385 K	1112 °C		
	T _{FeO}	1390 K	1117 °C		

Buddington & Lindsley (1964) použili na určovanie kryštalizačných teplôt magmatických hornín geotermometer založený na reakciách v sústave oxidov železa a titánu. Je to významný geotermometer, pretože sa dá použiť pre široké rozpätie teplôt a veľa typov hornín a navyše možno pomocou tohto geotermometra stanoviť aj fugacitu kyslíka. Tento geotermometer je založený na reakcii:

$$Fe_2TiO_4 + (1 - y)Fe_3O_4 + 1/4O_2 \leftrightarrow yFeTiO_3 + (3/2 - y)Fe_2O_3$$

v

ktorá popisuje rovnováhu medzi tuhými roztokmi ulvospinel-magnetit (titanomagnetit) a ilmenit-hematit. Rovnovážna konštanta uvedenej reakcie je:

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{FeTiO}_3}^{y} a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{3/2-y}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_4}^{y} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1-y} f_{\text{O}_2}^{1/4}}$$
(7-87)

Pôvodný Buddington-Lindsleyov geotermometer bol založený na experimentálnom sledovaní závislosti zloženia od fugacity a teploty (obr. 7-14). Ak poznáme chemické zloženie titanomagnetitu a ilmenitu, potom jednoducho z grafu odčítame teplotu a fugacitu kyslíka. K lepšiemu pochopeniu fungovania tohto geotermometra si reakciu rozdelíme na dve oddelené reakcie:

$$Fe_3O_4 + FeTiO_3 \leftrightarrow Fe_2TiO_4 + Fe_2O_3$$

magnetit ilmenit ulvospinel hematit

$4Fe_3O_4 + O_2 \leftrightarrow 6Fe_2O_3$

Prvá reakcia predstavuje teplotnú závislosť výmeny železa medzi tuhými roztokmi ilmenitu a ulvospinelu. Druhá reakcia vyjadruje oxidáciu magnetitu na hematit.

Viacerí autori sa pokúšali zdokonaliť teóriu tohto geotermometra. Spencer & Lindsley (1981) rozdelili geotermometer na vyššie uvedené dve reakcie a pod teplotou 800 °C ho popísali Margulesovým modelom pre asymetrický dvojzložkový roztok a nad teplotou 800 °C modelom ideálneho roztoku. Gibbsovu voľnú energiu ΔG obidvoch reakcií určili z rovníc:

$$-\frac{\Delta G_1}{RT} = \ln \left[\frac{X_{usp}^{\alpha} (1 - X_{ilm})^{\alpha}}{(1 - X_{usp})^{\alpha} X_{ilm}^{\alpha}} \right] + \ln \left[\frac{\gamma_{usp}^{\alpha} \gamma_{hem}^{\alpha}}{\gamma_{mt}^{\alpha} \gamma_{ilm}^{\alpha}} \right]$$
(7-88)

$$-\frac{\Delta G_2}{RT} = \ln\left[\frac{X_{\text{hem}}^{6\alpha}}{X_{\text{mt}}^{4\alpha}}\right] + \ln\left[\frac{\gamma_{\text{hem}}^{6\alpha}}{\gamma_{\text{mt}}^{4\alpha}}\right] - \ln f_{\text{O}_2}$$
(7-89)

Veličina α udáva počet štruktúrnych pozícií, na ktorých prebieha výmena. Spencer & Lindsley (1981) predpokladali, že pre ilmenit je $\alpha = 2$ a pre titanomagnetit $\alpha = 1$.

Dodatkovú voľnú energiu jednotlivých pevných roztokov vyjadrili na základe asymetrického modelu rovnicou (pozri Dodatok 2):

$$\Delta G^{\rm D} = \left(W_{G_1} X_2 + W_{G_2} X_1 \right) X_1 X_2 \tag{7-90}$$

Keď sa zanedbá vplyv tlaku, výraz pre interakčný parameter sa zjednoduší na:

$$W_G = W_H - TW_S \tag{7-91}$$

Hodnoty W_H a W_S sa získavajú z experimentálnych údajov metódou najmenších štvorcov. Hodnoty veličín W_H a W_S pre tento geotermometer sú uvedené v tab. 7-2. Dosadením rovníc (7-90) a (7-91) do rovnice pre voľnú energiu taveniny ($\Delta G^{\rm D} = \Delta G_{\rm ideal} - \Delta G_{\rm real}$) dostávame pre teplotu nasledujúcu rovnicu:

$$T(\mathbf{K}) = \frac{\left[AW_{H}^{\mathrm{usp}} - BW_{H}^{\mathrm{mt}} - CW_{H}^{\mathrm{hem}} + \Delta H\right]}{AW_{S}^{\mathrm{usp}} - BW_{S}^{\mathrm{mt}} - CW_{S}^{\mathrm{ilm}} + DW_{S}^{\mathrm{hem}} + \Delta S - RT\ln K^{\mathrm{vým}}}$$
(7-92)

Fugacita kyslíka sa vypočíta podľa vzťahu:

$$\log f_{O_2} = \log(\mathrm{MH}) + \left(12\ln(1-X_{\mathrm{ilm}}) - 4\ln(1-X_{\mathrm{usp}}) + \frac{1}{RT} \left[8X_{\mathrm{usp}}^2 (X_{\mathrm{usp}} - 1)W_G^{\mathrm{usp}} + \right]\right)$$

$$\left(\left[+4X_{\mathrm{usp}}^2 (1-2X_{\mathrm{usp}})W_G^{\mathrm{mt}} + 12X_{\mathrm{ilm}}^2 (1-X_{\mathrm{ilm}})W_G^{\mathrm{ilm}} - 6X_{\mathrm{ilm}}^2 (1-2X_{\mathrm{ilm}})W_G^{\mathrm{hem}}\right]\right)/2,303 \ (7-93)$$

kde $A = 3X_{\mathrm{usp}}^2 - 4X_{\mathrm{usp}} + 1$, $B = 3X_{\mathrm{usp}}^2 - 2X_{\mathrm{usp}}$, $C = 3X_{\mathrm{ilm}}^2 - 4X_{\mathrm{ilm}} + 1$, $D = 3X_{\mathrm{ilm}}^2 - 2X_{\mathrm{ilm}}$
 $K^{\mathrm{vym}} = \left(X_{\mathrm{usp}}X_{\mathrm{hem}}^2\right)/X_{\mathrm{mt}}X_{\mathrm{ilm}}^2$, $\Delta H = 27,799 \ \mathrm{kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S = 4,1920 \ \mathrm{J.K}^{-1}.\mathrm{mol}^{-1}$ a $\log(\mathrm{MH}) = 13.966 - 24634/T$.

Tabuľka 7-2. Hodnoty Margulesových veličín pre pevné roztoky ilmenitu a titanomagnetitu.

		uspinel (< 800 °C)	magnetit (< 800 °C)	ilmenit	hematit
$W_H(\mathbf{J})$ $W_s(\mathbf{I})$		64835 60 296	20798 19.652	102374 71.095	36818 7 7714
W_G (>800°C) J		0	0	71,000	7,7711
$\frac{\Delta S_{\rm usp} (J.K^{-1})}{\Delta H_{\rm usp} (J)}$	4,192 27799				



Obr. 7-14. Vzťah zloženia titanomagnetitu a ilmenitu v rovnováhe k teplote a fugacite kyslíka fo.

PRÍKLAD 7-6. POUŽITIE GEOTERMOMETRA OXIDOV Fe A Tİ

Analýza mikrosondou ukázala, že v pevnom roztoku ulvospinel-magnetit je mólový zlomok ulvospinelu 0,68 a mólový zlomok ilmenitu v pevnom roztoku ilmenit-hematit je 0,933. Máme vypočítať teplotu a fugacitu kyslíka, pri ktorej sa tieto pevné roztoky dostali do rovnováhy.

Riešenie: Údaje v priloženej tabuľke platia pre asymetrický model dvojzložkovej taveniny pri teplote pod 800 °C. Nad 800 °C sa predpokladá ideálne chovanie pevného roztoku ulvospinel-magnetit, takže interakčné parametre sú rovné 0. Najprv začneme

s výpočtom teploty podľa rovnice (7-92), pričom do tejto rovnice dosadíme hodnoty interakčných parametrov pri t < 800 °C. Ak je takto vypočítaná teplota vyššia ako 800 °C (1073,15 K), tak za W_H a W_S magnetitu a ulvospinelu dosadíme 0 a znova vypočítame teplotu. Keď už poznáme teplotu, môžeme podľa vzťahu $W_G = W_H - TW_S$ vypočítať hodnoty W_G , pričom si musíme uvedomiť, že $W_G^{usp} = W_G^{mt} = 0$, ak je teplota vyššia ako 800 °C. Vypočítané hodnoty W_G dosadíme do rovnice (7-93) a vypočítame fugacitu kyslíka f_{0_2} . Výsledky postupne uvedených výpočtov sú uvedené v priloženej tabuľke.

Údaje potrebné na výpočet teploty a fugacity kyslíka boli prevzaté z experimentálnej práce Spencer & Lindsley (1981), ktorú uskutočnili pri teplote 938 °C a $\log f_{O_2} = -12,76$. Môžeme si všimnúť, že teplota a fugacita kyslíka získaná teoretickými výpočtami sa dobre zhoduje s experimentálne zmeranou teplotou a fugacitou kyslíka.

	X_{usp}	X_{ilm}				
	0.68	0 933				
	0,00	0,755				
W_H^{usp}	64835	$W_S^{ m usp}$	60,296	Α	-0,3328	
W_{H}^{mt}	20798	W_{S}^{mt}	19,652	В	0,0272	
W_{H}^{ilm}	102374	$\tilde{W_S^{ilm}}$	71,095	C	-0,12053	
W_{H}^{hem}	36818	W_{S}^{hem}	7,7714	D	0,745467	
		~	,	$K^{ m v\acute{y}m}$	0,010958	
<i>t</i> (< 800 °C)	1281 K	1008 °C				
<i>t</i> (> 800 °C)	1205 K	932 ° С				
Wausp	-7829 52					
W G	-7829,32					
$W_G^{\rm mm}$	-2885,21	$log f_{0_2} (< 800 \text{ °C}) -12,58$				
W_G^{ilm}	16695,29	$log f_0$ (> 800 °C) -12.96				
W_G^{hem}	27452,45		, ,			

Tretia skupina geotermometrov je založená na výmene iónov medzi dvomi pevnými roztokmi, ktoré vznikli odmiešaním z jedného pevného roztoku. Dôležitým geotermometrom, ktorý patrí do tejto skupiny je dvojzložková sústava ortopyroxén-klinopyroxén. Dvojzložkový pyroxénový solvus je predmetom intenzívneho experimentálneho a teoretického výskumu, pretože v kôrových a vrchno-plášťových horninách s vysokým obsahom Mg a Fe, orto- a klino-pyroxény koexistujú v širokom rozpätí podmienok.

Jedna zo sprievodných ťažkostí pri tejto skupine geotermometrov je, že v nich prebieha odmiešavanie (exsolúcia; Dodatok 2), takže matematické modely ideálnych roztokov sa nedajú použiť pre túto skupinu geotermometrov. Z tohto dôvodu sa vynaložilo veľa úsilia na rozvoj vhodných matematických modelov pre pyroxénové sústavy. Použitie pyroxénového solvusu ako termobarometra značne obmedzuje niekoľko faktorov. Po prvé, je to prítomnosť tretej fázy, pigeonitu (pig; klinopyroxén s nízkym obsahom Ca) pri vysokých teplotách a nízkych tlakoch. Druhý obmedzujúci faktor je, že táto sústava nie je úplne dvojzložková, pretože prírodné pyroxény v magmatických horninách sú roztokmi Mg, Ca a Fe zložiek. Prítomnosť železa je problematická vďaka existujúcim experimentálnym ťažkostiam súvisiacich so sústavami obsahujúcimi železo. Tieto problémy súvisia s tým, že železo sa čiastočne rozpúšťa v stenách bežne používaných experimentálnych Pt-nádob a zároveň sa oxiduje na Fe³⁺ alebo redukuje na Fe⁰ v závislosti od fugacity kyslíka. Navyše sú v pyroxénoch často prítomné aj ďalšie zložky, napr. Na a Al.

Napriek uvedeným problémom bola táto sústava popísaná symetrickým modelom pevných roztokov, ktorý vyvinul Wood (1987). V orto- a klino-pyroxénoch sa vyskytujú dve oktaedrické polohy, M1 a M2. Katión Ca²⁺ sa nachádza len v polohe M2, pričom Fe a Mg môžu obsadzovať obidve polohy. Keď zanedbáme existenciu pigeonitu a ostatné zložky,

okrem Ca, Mg a Fe, môžeme riešiť zmiešavanie v polohách M1 a M2 oddelene. Zmiešavanie zložiek v polohe M2 môžeme riešiť ako trojzložkový Mg, Fe a Ca roztok. Podľa symetrického modelu je možné aktivity trojzložkového roztoku (resp. taveniny) pozostávajúceho zo zložiek A, B a C vypočítať z rovnice:

$$RT \ln \gamma_{\rm A} = X_{\rm B}^2 W_{\rm G}^{\rm AB} + X_{\rm C}^2 W_{\rm G}^{\rm AC} + X_{\rm B} X_{\rm C} \left(W_{\rm G}^{\rm AB} + W_{\rm G}^{\rm AC} - W_{\rm G}^{\rm BC} \right)$$
(7-94)

kde W_G^{AB} je interakčný parameter dvojzložkovej sústavy A-B, atď. Zmiešavanie Fe a Mg medzi polohami M1 a M2 bolo vyjadrené jednoduchou výmennou reakciou:

$Fe_{M2} + Mg_{M1} \leftrightarrow Fe_{M1} + Mg_{M2}$

s $\Delta H = 29,27$ kJ.mol⁻¹ a $\Delta S = 12,61$ J.K⁻¹.mol⁻¹. Použitím tejto metódy vypočítal Wood (1987) teplotnú závislosť solvusu (obr. 7-15). Pre pyroxény s vysokým obsahom Mg sa použitý matematický model dobre zhodoval s experimentálnymi výsledkami, ale pre Fe-pyroxény sa vypočítané výsledky značne odlišujú od experimentálnych výsledkov.



Obr. 7-15. Porovnanie vypočítaných (súvislé krivky) a experimentálne stanovených (prerušované krivky) fázových vzťahov medzi klino- a orto-pyroxénmi v sústave CaSiO₃-MgSiO₃-FeSiO₃. Di – diopsid, En – enstatit, Hd – hedenbergit a Fs – ferrosilit.

K ďalším typom tretej skupiny geotermometrov patrí napr. reakcia distribúcie Mg medzi kalcitom a dolomitom v závislosti od teploty alebo reakcia distribúcie K a Na medzi muskovitom a paragonitom (obr. 7-16).

K tomu, aby bol daný geotermobarometer použiteľný nielen pre konkrétnu sústavu, pre ktorú bol otestovaný, ale aj pre ďalšie sústavy, musí sa nejakým spôsobom kalibrovať. Kalibrácia geotermobarometrov sa robí na základe experimentálne získaných výsledkov alebo empiricky. Empirická kalibrácia je odvodená od zloženia prírodných minerálov, ktoré sú prítomné v uvažovanej hornine, pričom tlak a teplota vzniku horniny boli zistené použitím iných metód (Hodges & Crowley 1985; Hoisch 1990). Empirická kalibrácia má výhodu v tom, že do rovnovážnej konštanty sú automaticky zahrnuté komplexné zmeny v aktivitách minerálov, hoci takýto geotermometer nemusí byť použiteľný na sústavy, v ktorých majú horniny výrazne odlišné celkové zloženie. Na druhej strane, na základe laboratórnych meraní môžeme stanoviť presnosť a správnosť uskutočnených pokusov, ako aj rovníc odvodených z týchto meraní. Nevýhodou je, že pri týchto pokusoch sa takmer vždy pracuje s čistými minerálmi v jednoduchých sústavách, takže prevod nameraného chemického zloženia na aktivity v reálnych minerálnych asociáciách je veľmi problematický.


Obr. 7-16. Vypočítaná oblasť miešateľnosti (súvislá krivka) a spinodálna krivka (vyznačená čiarkovane) pre dvojzložkový pevný roztok muskovit-paragonit. Body predstavujú experimentálne stanovené zloženie pevných roztokov muskovit-paragonit pri tlaku 2,07 kbar. Podľa Eugster et al. (1972).

Výpočet teploty alebo tlaku podľa geotermobarometrov je založený na predpoklade, že medzi uvažovanými minerálmi bol ustálený rovnovážny stav pri pôvodnej teplote a tlaku, takže spätne sa už nedá dokázať, či vôbec niekedy bola dosiahnutá rovnováha. Určitou podmienkou rovnováhy v skúmanej sústave je fakt, že hodnoty tlaku a teploty vypočítané z viacerých nezávislých reakcií by mali byť približne rovnaké, prinajmenšom by sa mali líšiť len o neurčitosti obsiahnuté v použitých geotermometroch a geobarometroch. Napr. Powell & Holland (1988) využili na výpočet rovnovážnej teploty a tlaku v sústave všetky možné reakcie, ktoré by sa mohli vyskytovať medzi všetkými fázami v uvažovanej hornine. Zistili, že vypočítaná teplota a tlak podľa viacerých nezávislých reakcií je približne rovnaká a teda že vzájomný priesečník všetkých vypočítaných kriviek je prípustný test dosiahnutia heterogénnej rovnováhy v uvažovanej hornine.

8. OXIDAČNO-REDUKČNÉ REAKCIE

8.1. Úvod a základné pojmy

V prírode sa nachádza mnoho chemických prvkov, ktoré vystupujú vo viacerých oxidačných stupňoch. Snáď najdôležitejšími z takýchto prvkov sú železo a uhlík, pretože v prírode patria k najbežnejšie zastúpeným prvkom. Samozrejme aj ďalšie prvky, ako prechodné kovy (Ti, Mn, Cr, V), vzácne zeminy (Ce, Eu), nekovy (N, S, As, Sb) sú tiež v prírode prítomné vo viacerých oxidačných stupňoch.

Oxidačný stav prvku môže výrazne ovplyvňovať jeho geochemické správanie. Napríklad, urán U v oxidačnom stupni +6 je dobre rozpustný vo vode, ale v oxidačnom stupni +4 je už oveľa menej rozpustný. Práve vďaka tomu väčšina uránových ložísk vznikla redukciou uráno-nosných roztokov. Železo je dobre rozpustné vo svojej redukovanej forme Fe^{2+} , avšak oveľa menej je rozpustné v oxidovanej forme Fe^{3+} . To isté platí aj pre mangán, pričom katión Mn^{2+} je rozpustnejší ako Mn^{4+} . Železo sa z hornín ľahko uvoľňuje pôsobením redukčných hydrotermálnych fluíd a spätne zráža napr. po zmiešaní týchto fluíd s oxidovanou morskou vodou. Na rozhraní voda-sediment je mangán nepohyblivý, avšak k jeho rozpúšťaniu v pórovej vode sedimentu bude dochádzať najmä po zmene podmienok z oxidačných na redukčné vo väčších hĺbkach. Eu²⁺ v magmách často vytláča vápnik z kryštálovej štruktúry plagioklasov, ale Eu³⁺ nie. Už z týchto niekoľkých príkladov vidíme, že rozpustnosť a teda aj pohyblivosť chemických prvkov výrazne závisí od oxidačno-redukčných podmienok v prostredí. Z toho vyplýva, že oxidačno-redukčné vlastnosti sústavy sú dôležitým geochemickým ukazovateľom, ktorý určuje správanie prvkov v sústave.

Oxidačný stupeň chemického prvku je číselne vyjadrený oxidačným číslom. **Oxidačné** číslo prvku je definované ako **elektrický náboj nadobudnutý atómom prvku, ktorý by mal v roztoku jeho príslušný ión**. Pre silné elektronegatívne a elektropozitívne prvky, ktoré tvoria v zlúčeninách najmä iónové väzby sa ich oxidačné číslo rovná náboju uvažovaného prvku v iónovej forme. V prípade prvkov vytvárajúcich hlavne kovalentnú väzbu to však tak nemusí byť. Napríklad uhlík sa v roztoku nikdy nenachádza ako monoatómový ión a preto určenie oxidačného čísla môže byť niekedy nejednoznačné. Na tomto mieste je dobré poznať niekoľko užitočných konvencií pri označovaní oxidačného čísla prvku:

- oxidačné číslo všetkých prvkov v rýdzej forme je 0,
- súčet oxidačných čísiel jednotlivých atómov tvoriacich molekulu alebo komplex sa musí rovnať príslušnému náboju molekuly alebo komplexu (napr. skupina SO₄ má náboj -2, pretože atóm síry v tejto skupine má oxidačné číslo +6 a každý atóm kyslíka -2, takže -8 + 6 = -2),
- oxidačné číslo vodíka v zlúčeninách je +1, s výnimkou hydridov, kde vodík je -1,
- oxidačné číslo kyslíka v zlúčeninách je –2, okrem peroxidov, kde je –1.

Oxidačný stav, v ktorom bude uvažovaný prvok prítomný v sústave závisí od dostupnosti elektrónov. Oxidačno-redukčné (tiež redoxné) reakcie sú reakcie, pri ktorých dochádza k výmene elektrónov medzi reagujúcimi zložkami a výsledkom je zmena oxidačného stavu. Oxidácia je reakcia doprevádzaná so stratou (s odovzdávaním) elektrónov, takže oxidačné číslo prvku sa zvyšuje. Redukcia je proces, resp. reakcia prijímania elektrónov prvkom, to znamená, že oxidačné číslo prvku sa znižuje. Príkladom môže byť oxidácia magnetitu (ktorý obsahuje 1 atóm Fe^{2+} a 2 atómy Fe^{3+}) na hematit:

$2Fe_3O_{4(s)} + 1/2O_{2(g)} \leftrightarrow 3Fe_2O_{3(s)}$

Ión Fe^{2+} prítomný v magnetite odovzdáva elektrón a oxiduje sa na Fe^{3+} a kyslík prijíma elektrón a redukuje sa na O^{2-} .

Z hľadiska oxidačno-redukčných reakcií sa dajú chemické prvky rozdeliť na donory a akceptory elektrónov. Toto rozdelenie súvisí s elektronegativitou chemických prvkov. Akceptory elektrónov sú elektronegatívne prvky a donory elektrónov sú elektropozitívne prvky. Kovy s oxidačným stupňom 0 sú donormi elektrónov (t.j. odovzdávajú elektróny), nekovové prvky majú obyčajne tendenciu prijímať tieto elektróny, teda sú akceptormi (prijímateľmi) elektrónov. Niektoré prvky, napr. uhlík, síra alebo arzén môžu elektróny prijímať, ale aj odovzdávať. Kyslík je najbežnejším akceptorom elektrónov, no tu treba zdôrazniť, že oxidácia a redukcia môže prebiehať aj v neprítomnosti kyslíka.

Redukčné prostredie je charakteristické tým, že sa v ňom nachádza veľké množstvo voľných elektrónov v dôsledku nadbytku donorov elektrónov nad akceptormi elektrónov. V takejto sústave budú mať kovy nízky oxidačný stupeň, napr. Mn²⁺, Fe²⁺, U⁴⁺ a pod. Opačná situácia nastáva v oxidačnom prostredí, v ktorom sa vyskytuje malé množstvo voľných elektrónov, pretože akceptory elektrónov prevládajú nad donormi.

8.2. Elektrochemické konvencie

Pri výmene elektrónov medzi prvkami vzniká určité množstvo elektrickej energie, ktoré je možné zmerať galvanickým článkom. Jedným z najstarších a neskôr veľmi dlho používaných galvanických článkov je Daniellov článok (obr. 8-1). Pozostáva z medenej elektródy ponorenej do koncentrovaného roztoku síranu meďnatého a zo zinkovej elektródy ponorenej do zriedeného roztoku síranu zinočnatého. Obidva roztoky elektrolytov sa vzájomne stýkajú pórovitovou priepustnou membránou a sú umiestnené v spoločnej nádobke. V uvedenom systéme prebiehajú na elektródach (oxidačno-redukčné) elektrochemické reakcie. Jednou takouto elektrochemickou reakciou je oxidácia (kovový zinok sa rozpúšťa) a druhou je redukcia (meď sa vylučuje z roztoku):

$$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
 (oxidácia)
 $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu_{(s)}$ (redukcia)

Celková reakcia prebiehajúca v Daniellovom článku bude daná súčtom horeuvedených čiastkových elektrochemických reakcií:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Touto reakciou sa v článku vytvára určitá elektrická energia, ktorá sa vzťahuje k tzv. **elektródovému potenciálu**, alebo k **potenciálu reakcie**. Meranie elektródového potenciálu čiastkovej reakcie sa nedá uskutočniť priamo, pretože elektrochemický článok vždy pozostáva z dvoch elektród. Tento problém sa dá obísť tak, že sa samostatne zmerajú elektródové potenciály čiastkových elektrochemických reakcií prostredníctvom tzv. štandardnej vodíkovej elektródy, ktorej elektródový potenciál je rovný 0.

8.2.1. Potenciál vodíkovej elektródy a Eh

Konvenciou je dané, že sa meria štandardný elektródový potenciál, resp. štandardný potenciál reakcie, Eh[°]. Štandardný elektródový potenciál je meraný v galvanickom článku, ktorý pozostáva zo štandardnej vodíkovej elektródy na ľavej strane a z uvažovanej elektródy v štandardnom stave na pravej strane predstavujúcej reakciu, ktorej potenciál chceme zmerať. Štandardná vodíková elektróda pozostáva z platinového pliešku pokrytého platinovou čerňou. Vo vhodnej nádobke je pliešok ponorený do roztoku s jednotkovou aktivitou H⁺ iónov a je obklopený atmosférou čistého vodíka o jednotkovom tlaku (1 atm). Štandardný elektródový potenciál vodíkovej elektródy je rovný nule a súvisí s reakciou:

$$1/2H_{2(g)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + e^{-1}$$

Potenciál nameraný pre celkovú reakciu prebiehajúcu v galvanickom článku sa potom pripisuje k potenciálu polovičnej reakcie, ktorej potenciál chceme poznať. Napr. nameraný potenciál takejto reakcie prebiehajúcej v galvanickom článku:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} \leftrightarrow Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)}$$

má hodnotu -0,763 V. Táto hodnota sa však týka len tejto polovičnej reakcie:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \leftrightarrow Zn_{(s)}$$

a ide o štandardný potenciál reakcie Eh[°], ktorý sa vzťahuje k potenciálu štandardnej vodíkovej elektródy. Štandardný elektródový potenciál redukcie medi je 0,340 V, takže potom elektródový potenciál Daniellovho článku sa dá vypočítať ako rozdiel:

$$E_{\text{Daniell}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,340 - (-0,763) = 1,103 \text{ V}$$
(8-1)

Elektródový potenciál akejkoľvek sústavy pozostávajúcej z dvoch elektród je konvenčne daný rozdielom štandardného elektródového potenciálu pravej elektródy a elektródového potenciálu ľavej elektródy. V praxi sa namiesto štandardnej vodíkovej elektródy používajú iné elektródy, pretože štandardná vodíková elektróda je v podstate zložitá aparatúra, ktorá sa nedá preniesť do terénu. Bežne sa používa strieborná (Ag/AgCl) alebo kalomelová (Hg/Hg₂Cl₂) referenčná elektróda so známou hodnotou elektródového potenciálu.



Obr. 8-1. Elektródové reakcie v Daniellovom článku.

Štandardné potenciály rozličných redoxných reakcií sú uvedené v tab. 8-1. Ak má štandardný potenciál reakcie kladnú hodnotu, tak uvažovaný ión kovu bude vodíkom zredukovaný na kov. Ak štandardný potenciál reakcie má zápornú hodnotu, kov sa bude oxidovať na príslušný ión a H^+ ión sa zredukuje na plynný vodík H_2 . Štandardné potenciály (298,15 K, 101 325 Pa) zložitejších reakcií sa dajú získať z algebraických kombinácií reakcií a potenciálov uvedených v tab. 8-1. Polovičné reakcie v tab. 8-1 sú usporiadané podľa rastúcej hodnoty Eh[°]. Akýkoľvek prvok alebo jeho iónová forma vystupujúci v polovičnej reakcii s nižším štandardným potenciálom vytláča z roztoku prvok s vyššou hodnotou štandardného potenciálu. Napr. v Daniellovom článku zinok vytláča z roztoku Cu²⁺, t.j. Zn redukuje Cu²⁺ ión na čistú kovovú meď Cu⁰. Zinok je teda účinnejšie redukčné činidlo ako meď.

8.3. Nernstova rovnica, Eh a p_{ε}

Pri výmene elektrónov v oxidačno-redukčných reakciách sa chemická energia premieňa na elektrickú energiu. Elektrická energia je tak len ďalšou formou voľnej energie reakcie a s Gibbsovou voľnou energiou reakcie má nasledujúci vzťah:

$$\Delta G = -zF \text{Eh} \tag{8-2}$$

$$\Delta G^{\circ} = -zF \mathrm{Eh}^{\circ} \tag{8-3}$$

kde z je počet vymenených elektrónov (napr. pri redukcii zinku je z = 2) a F je Faradayova konštanta (F = 96485 coulombov), ktorá predstavuje elektrický náboj v 1 móle elektrónov, pričom 1 J = 1 volt-coulomb.

Reakcia	Eh°(V)	pε [°]
$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$	-3,05	-51,58
$Ca^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ca$	-2,93	-49,55
$Th^{4+} + 4e^{-} \leftrightarrow Th$	-1,83	-30,95
$U^{4+} + 4e^{-} \leftrightarrow U$	-1,38	-23,34
$Mn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Mn$	-1,18	-19,95
$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn$	-0,76	-12,85
$Cr^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Cr$	-0,74	-12,51
$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe$	-0,44	-7,44
$\mathrm{Eu}^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow \mathrm{Eu}$	-0,36	-6,08
$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb$	-0,13	-2,2
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow CH_2O + 2H_2O$	-0,71	-1,2
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$	0	0
$N_{2(g)} + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2NH_3$	0,093	1,58
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0,34	5,75
$\mathrm{UO_2}^{2^+} + 2e^- \leftrightarrow \mathrm{UO_2}$	0,41	6,85
$S + 2e^{-} \leftrightarrow S^{2-}$	0,44	7,44
$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu$	0,52	8,79
$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,77	13,02
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrow NO_2 + H_2O$	0,80	13,53
$Ag^{+} + e^{-} \leftrightarrow Ag$	0,80	13,53
$\mathrm{Hg}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \leftrightarrow \mathrm{Hg}$	0,85	14,37
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	20,8
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,23	20,8
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	25,53
$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	1,69	28,58
$Ce^{4+} + e^{-} \leftrightarrow Ce^{3+}$	1,72	29,05
$Pt^{+} + e^{-} \leftrightarrow Pt$	2,64	44,64

Tabuľka 8-1. Eh[°] a p ϵ [°] pre niektoré redoxné reakcie.

V prírode len veľmi zriedkavo nachádzame štandardné podmienky. Mnohokrát je potrebné poznať hodnotu elektródového (redoxného) potenciálu reakcie za iných podmienok ako sú štandardné, t.j. 298,15 K, 101 325 Pa. Medzi Gibbsovou voľnou energiou reakcie ΔG a ΔG° platí vzťah:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}}$$
(8-4)

Dosadením vzťahov (8-2) a (8-3) do rovnice (8-4) dostávame:

$$\mathrm{Eh} = \mathrm{Eh}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i} a_{i}^{v_{i}}$$
(8-5)

Rovnica (8-5) sa nazýva **Nernstova rovnica**, pomocou ktorej je možné vypočítať redoxný potenciál reakcie za ľubovoľných podmienok. Pri teplote 298,15 K a tlaku 1 bar (= 0,1 MPa) sa zjednoduší na rovnicu:

$$Eh = Eh^{\circ} - \frac{0,0592}{z} \log \prod_{i} a_{i}^{v_{i}}$$
(8-6)

Zmysel rovnice (8-5) môžeme vyvodiť zo vzťahu medzi ΔG a Eh podľa rovnice (8-2). V rovnováhe je $\Delta G = 0$, a teda aj Eh = 0. To potom znamená, že aktivity vystupujúce v rovnici (8-5) sa v rovnováhe ustália na takých hodnotách, aby Eh bolo rovné 0. Napr. pre oxidačno-redukčnú reakciu Fe³⁺ + e⁻ \leftrightarrow Fe²⁺ bude mať Nernstova rovnica (8-6) tvar:

Eh = +0,77 - 0,0592 log
$$\frac{a_{\rm Fe^{2+}}}{a_{\rm Fe^{3+}}}$$
 (8-7)

Príklad 8-1. Výpočet obsahu daného iónu prvku v prírodnej vode z Nernstovej rovnice

Aktivita Fe²⁺ a Fe³⁺ v odobratej vzorke vody je $a_{Fe^{2+}} = 10^{-4,95}$ a $a_{Fe^{3+}} = 10^{-2,29}$. Hodnota pH tejto vody pri 25 °C je 3,5. Chceme vedieť aká bude koncentrácia Mn²⁺, ak je táto voda v rovnováhe so sedimentom, ktorý obsahuje MnO₂. Predpokladáme, že voda sa správa ako ideálny roztok.

Riešenie: najprv vypočítame Eh tejto vody z rovnice (8-7):

$$Eh = +0,77 - 0,0592(\log a_{Fe^{2+}} - \log a_{Fe^{3+}})$$

Dosadením príslušných hodnôt aktivít Fe^{2+} a Fe^{3+} dostaneme:

$$Eh = +0,77 - 0,0592(-4,95 - (-2,29)) = +0,927$$

Rovnováha medzi MnO₂ a Mn²⁺ sa dá popísať oxidačno-redukčnou reakciou: MnO_{2(s)} + 4H⁺_(aq) + 2e⁻ \leftrightarrow Mn²⁺_(aq) + 2H₂O_(l) Eh[°] = 1,23 V

Nernstova rovnica (8-6) pre uvedenú reakciu bude mať tvar:

$$\mathrm{Eh} = +1,23 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\mathrm{Mn}^{2+}}}{a_{\mathrm{H}^{+}}^{4}}$$

Po úprave:

$$Eh = +1,23 - 0,0296(\log a_{Mn^{2+}} + 4pH)$$

Z tejto rovnice teraz vyjadríme log*a*_{Mn²⁺} ako:

$$\log a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = -\frac{1}{0,0296} (\mathrm{Eh} - 1,23 + 0,118 \mathrm{pH})$$

Dosadením hodnoty pH = 3,5 zo zadania príkladu a Eh = +0,927 V, ktorý sme vypočítali z redoxného páru Fe^{3+}/Fe^{2+} zistíme, že:

$$\log a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = -33,78(+0,927-1,23+0,413) = -3,72$$
$$a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = 10^{-3,72} \approx C_{\mathrm{Mn}^{2+}}$$

Z príkladu je vidieť, že pri nižšom pomere $a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$ alebo nižšom pH ako 3,5, sa zvýši koncentrácia Mn²⁺ vo vode a naopak.

8.3.1. Alternatívny spôsob vyjadrenia oxidačno-redukčných podmienok: pɛ

Oxidačno-redukčný potenciál Eh určuje oxidačno-redukčný stav akéhokoľvek vodného roztoku. Iná veličina, ktorá sa často používa k tomu istému účelu je. tzv. **aktivita elektrónov**. Aktivita elektrónov definuje redoxný stav sústavy v zmysle hypotetickej aktivity elektrónov

vo vodnom roztoku. Podľa analógie s pH sa definuje pε ako záporný logaritmus aktivity elektrónov:

$$p\varepsilon = -\log a_{e^-} \tag{8-8}$$

K pochopeniu významu uvedeného výrazu uvažujme s redukciou Fe^{3+} na Fe^{2+} : $Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$

Rovnovážna konštanta tejto reakcie bude mať tvar:

 $K_{eq} = \frac{a_{\mathrm{Fe}^{2+}}}{a_{\mathrm{Fe}^{3+}}a_{\mathrm{e}^{-}}}$ (8-9)

alebo v logaritmickej forme:

$$\log K_{eq} = \log \frac{a_{\mathrm{Fe}^{2+}}}{a_{\mathrm{Fe}^{3+}}} + \mathrm{p}\varepsilon \Longrightarrow \mathrm{p}\varepsilon = \log K_{eq} - \log \frac{a_{\mathrm{Fe}^{2+}}}{a_{\mathrm{Fe}^{3+}}}$$
(8-10)

Rovnica (8-10) ukazuje, že pomer aktivít oxidovaných a redukovaných iónov v polovičnej elektrochemickej reakcii je daný hodnotou pɛ.

Keď sú aktivity reagujúcich iónov vo svojich štandardných stavoch a ich aktivity sú jednotkové, hodnota pɛ sa rovná dekadickému logaritmu rovnovážnej konštanty:

$$p\varepsilon^{\circ} = \log K_{eq} \tag{8-11}$$

Takže môžeme tiež napísať:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} - \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$
(8-12)

Pre všeobecnú polovičnú elektrochemickú reakciu definovanú rovnicou:

$$\sum_{i} v_{i} A_{i} + z e^{-} = 0$$
 (8-13)

sú veličiny pε a pε[°] dané rovnicou:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} - \frac{1}{z} \log \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}}$$
(8-14)

alebo:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} - \frac{1}{z} \log \sum_{i} v_{i} a_{i}$$
(8-15)

Všeobecne je vzťah medzi p ε ° a K_{eq} daný rovnicou:

$$p\varepsilon^{\circ} = \frac{1}{z} \log K_{eq}$$
 (8-16)

Ako príklad môže byť redukcia síranov na sulfidy, ktorá prebieha podľa reakcie: $SO_4^{2-}(aq) + 9H^+(aq) + 8e^- \leftrightarrow HS^-(aq) + 4H_2O_{(l)} \quad \log K_{eq} = 34,0$ Rovnovážna konštanta tejto reakcie je:

covnovazna konstanta tejto reakcie je:

$$\log K_{eq} = \log \frac{a_{\rm HS^-}}{a_{\rm SO_4^{-2}} a_{\rm H^+}^9 a_{\rm e^-}^8}$$
(8-17)

alebo:

$$\log K_{eq} = \log a_{\rm HS^-} - \log a_{\rm SO_4^{2-}} + 9\rm{pH} + 8\rm{p}\epsilon$$
 (8-18)

Po vyjadrení pɛ dostávame:

$$p\varepsilon = \frac{1}{8}\log K_{eq} - \frac{9}{8}pH - \frac{1}{8}\log\left(\frac{a_{HS^{-}}}{a_{SO_{4}^{2-}}}\right)$$
(8-19)

Nakoniec ešte vzájomný vzťah medzi Eh a pɛ sa dá získať porovnaním rovníc (8-5) a (8-14):

$$p\varepsilon = \frac{FEh}{2,303RT} \quad a \quad p\varepsilon^{\circ} = \frac{FEh^{\circ}}{2,303RT}$$
(8-20)

Aktivita elektrónov môže slúžiť ako hlavná premenná pri grafickom zobrazení vystupovania jednotlivých iónových foriem uvažovaného prvku. Obr. 8-2 znázorňuje použitie pε ako hlavnej premennej, ktorá určuje podiely viacerých bežných iónových foriem síry vo vodnom roztoku. Celková koncentrácia síry je 10⁻³ mol.dm⁻³ a pH je 7 a 10. Vidíme, že obsah jednotlivých iónových foriem síry výrazne závisí od pH a pε a dá sa dobre znázorniť pomocou uvedeného grafu.



Obr. 8-2. Koncentrácia jednotlivých foriem vystupovania síry vo vodnom roztoku v neutrálnej a zásaditej oblasti.

8.3.2. Komentár k významu meraní pε alebo Eh

Vo vodných roztokoch je pH mierou Brønstedovej kyslosti a vzťahuje sa k chemickému potenciálu vodíkových katiónov. Čím vyššia je hodnota pH, tým nižší je chemický potenciál vodíkových katiónov a vyššia tendencia akejkoľvek Brønstedovej kyseliny uvoľniť jej vymeniteľné protóny. Analogicky, aktivita elektrónov je mierou chemického potenciálu elektrónov. Čím vyššia je hodnota pɛ, tým väčšia je tendencia redukovaných foriem iónov uvoľniť svoje vymeniteľné elektróny. Avšak, nemali by sme považovať pɛ za mieru koncentrácie elektrónov. V prírodných roztokoch je koncentrácia hydratovaných elektrónov zanedbateľná, zatiaľ čo hydratované protóny môžu byť prítomné vo významnej koncentrácii. Aktivitu elektrónov jednoducho chápeme ako matematickú premennú, ktorá sa používa na charakterizáciu oxidačno-redukčných podmienok v sústave. Hodnota pɛ sa môže vzťahovať priamo k parciálnemu tlaku vodíka a kyslíka prostredníctvom pH. Tieto vzťahy vyplývajú z reakcie rozkladu vody:

 $H_2O_{(1)} \leftrightarrow H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$

Reakcia rozkladu vody sa dá rozdeliť na dve polovičné elektródové reakcie:

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)} \quad \log K_{eq1} = 0$$

a:

$$O_{2(g)} + 4H' + 4e' \leftrightarrow 2H_2O \quad \log K_{eq2}$$

Vyššie uvedené reakcie potom vedú ku vzťahom:

$$\log P_{\rm H_2} = 0 - 2pH - 2p\varepsilon \tag{8-21}$$

a:

$$\log P_{O_2} = \log K_{eq2} + 4pH + 4p\varepsilon$$
(8-22)

Význam spočíva v tom, že na určenie oxidačno-redukčných podmienok v prírodných vodách sa dajú použiť veličiny pɛ a pH zameniteľne s parciálnymi tlakmi P_{O_2} a P_{H_2} . Veličinu pɛ alebo Eh môžeme považovať za merateľnú veličinu, ktorá určuje pomer oxidovaných iónových foriem k redukovaným iónovým formám a zároveň za ukazovateľ stability minerálov, ktoré závisia od koncentrácie týchto iónových foriem v roztoku.

Aj keď vo väčšine prípadov majú prírodné vody a pôdy z oxidačného prostredia vyššie hodnoty Eh (alebo pɛ) ako z redukčného prostredia, bolo dokázané, že je veľmi obtiažne získať zmysluplné kvantitatívne vysvetlenie nameraných hodnôt Eh v zmysle Nernstovej rovnice. Táto skutočnosť je znázornená na obr. 8-3, v ktorom sú merané hodnoty Eh v podzemných vodách porovnané s vypočítanými z koncentrácie jednotlivých iónových foriem prvkov podľa Nernstovej rovnice pre rôzne redoxné páry. Výsledky poukazujú na veľké rozdiely medzi nameranými a vypočítanými hodnotami Eh. Je niekoľko príčin uvedených rozdielov.

Prírodné sústavy obsahujú obyčajne niekoľko redoxných párov, z ktorých každý môže určovať hodnotu Eh, resp. pε. Len v prípade, že všetky možné reakcie sú v úplnej rovnováhe, hodnoty pε pre všetky redoxné páry budú rovnaké. Všeobecne však pomalý priebeh oxidačnoredukčných reakcií bráni ustáleniu rovnováhy, takže sa nedá uvažovať o hodnote pε roztoku, dokonca ani, keď niektoré z redoxných párov sú v rovnováhe. Vždy je nevyhnutné myslieť na pε jednotlivých redoxných párov.



Obr. 8-3. Porovnanie nameraných hodnôt Eh v podzemných vodách s vypočítanými hodnotami Eh z jednotlivých redoxných párov. Prevzaté z Lindberg & Runnells (1984).

Druhá príčina nesúladu medzi nameranými a vypočítanými hodnotami Eh je, že pe alebo Eh sa dajú len občas zmerať, dokonca aj vtedy, keď ide o jeden redoxný pár. V podstate je možné meranie Eh jedného redoxného páru, ak uvažovaná elektróda rýchlo a reverzibilne reaguje na tento redoxný pár, avšak súčasne nedáva odpoveď na ostatné redoxné páry prítomné v roztoku. V praxi je len niekoľko elektród, ktoré sú úplne selektívne, takže nameraná hodnota Eh je reakciou elektródy na viacero redoxných párov. Z tohto dôvodu je potom niekedy použitie veličiny pe ako hlavnej premennej neopodstatnené. Posledná príčina rozdielov súvisí so skutočnosťou, že koncentrácie oxidovaných alebo redukovaných iónových foriem prvkov sú zvyčajne príliš nízke, aby poskytovali stabilnú odpoveď elektródy. Vhodná elektróda, ktorá stabilne reaguje na mnohé oxidačno-redukčné reakcie kovov, avšak nereaguje na redoxné páry typu $SO_4^{2^-}/H_2S^0$, N_2/NH_4^+ , CO_2/CH_4 alebo N_2/NO_3^- , je platinová elektróda. Táto elektróda sa využíva v silne redukčných prostrediach, v ktorých sú sekundárne iónové formy prvkov v takých koncentráciách, na ktoré je Pt-elektróda schopná citlivo reagovať.

Z pohľadu uvedených problémov merania hodnôt pɛ alebo Eh pri výskume oxidačnoredukčných podmienok prírodných vôd je lepšie najprv stanoviť koncentrácie jednotlivých iónových foriem prvkov a z nich vypočítať pɛ alebo Eh. Priame merania hodnôt pɛ alebo Eh sa dajú úspešne uskutočniť len v takom type prostredia, v ktorom prevláda jeden redoxný pár nad ostatnými pri určovaní oxidačno-redukčných podmienok. Nordstrom et al. (1979) potvrdili, že priame meranie Eh sa prakticky obmedzuje len na kyslé banské vody, v ktorých vysoké koncentrácie Fe^{2+} a Fe^{3+} sú hlavným činiteľom určujúcim elektródový potenciál. Použitie priamych meraní Eh je relatívne spoľahlivé aj v prípade prírodných vôd s vysokým obsahom sulfidickej síry, ktoré vznikajú redukciou síranov (Berner 1963). Všetky ostatné redoxné páry, ktoré sa vyskytujú v prírodných vodách nie sú dostatočne elektroaktívne, aby sa ustálil rovnovážny potenciál na povrchu použitej elektródy.

Príklad 8-2. Výpočet koncentrácie Mn^{2+} z príkladu 8-1 pomocou aktivity elektrónov de

Podobne ako v príklade 8-1 uvažujeme vzorku prírodnej vody, v ktorej $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4,95}$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-2,29}$ a pH = 3,5 pri 25 °C. Aká bude koncentrácia Mn²⁺, ak je uvedená vzorka vody v rovnováhe so sedimentom, ktorý obsahuje MnO₂? V príklade predpokladáme, že vzorka prírodnej vody sa správa ideálne.

Riešenie: rovnovážna konštanta reakcie:

$$\mathrm{Fe}^{2+}_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{Fe}^{3+}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{e}^{-}$$

je daná vzťahom:

$$K_{eq} = \frac{a_{\mathrm{Fe}^{3+}}a_{\mathrm{e}^{-}}}{a_{\mathrm{Fe}^{2+}}} = 10^{-13,05}$$

v logaritmickom tvare:

$$\log K_{eq} = \log a_{\mathrm{Fe}^{3+}} + \log a_{\mathrm{e}^{-}} - \log a_{\mathrm{Fe}^{2+}} = -13,05$$

a keďže $-\log a_e = p\epsilon$, môžeme písať:

$$\log K_{eq} = \log a_{Fe^{3+}} - p\epsilon - \log a_{Fe^{2+}} = -13,05$$

takže pre pɛ:

$$p\epsilon = 13,05 + \log a_{Ee^{3+}} - \log a_{Ee^{2+}} = 13,05 - 2,29 + 4,95 = 15,71$$

Podobne pre reakciu:

$$MnO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

dostaneme:

$$K_{eq} = \frac{a_{\mathrm{Mn}^{2+}}}{a_{e^-}^2 a_{\mathrm{H}^+}^4} = 10^{41,52} \Longrightarrow \log K_{eq} = \log a_{\mathrm{Mn}^{2+}} + 2\mathrm{p}\varepsilon + 4\mathrm{p}\mathrm{H} = 41,52$$

Ak teraz túto rovnicu upravíme (potrebujeme vypočítať aktivitu Mn^{2+}):

$$\log a_{Mn^{2+}} = 41,52 - 2p\epsilon - 4pH$$

a dosadíme do rovnice za pH = 3.5 a p ϵ = 15.71, dostávame:

$$\log a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = 41,52 - 2 \times 15,71 - 4 \times 3,5 = -3,90 \Longrightarrow a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = 10^{-3,90}$$

Pretože predpokladáme, že vzorka vody sa správa ideálne, súčasne platí:

$$a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = 10^{-3,90} \approx C_{\mathrm{Mn}^{2+}}$$

Vidíme, že sme dostali identický výsledok ako v predchádzajúcom príklade 8-1.

8.4. Diagramy pε-pH

V prírodných sústavách (vody, pôdy, hydrotermálne fluidá) sú prítomné mnohé minerálne fázy a rozpustené iónové formy prvkov, ktorých stabilita neraz závisí od oxidačnoredukčných podmienok. Okrem toho aj viaceré oxidačno-redukčné reakcie sú ovplyvnené hodnotou pH. Na zachovanie prehľadnosti v takýchto komplikovaných sústavách slúžia redoxné diagramy, ktoré zobrazujú stabilitu jednotlivých rozpustených iónových foriem prvkov a minerálnych fáz v závislosti od pɛ (alebo Eh) a pH. Diagramy typu pɛ-pH majú nezanedbateľný význam pri vysvetľovaní a chápaní mnohých geochemických procesov prebiehajúcich na zemskom povrchu, zvlášť vo vodnom prostredí a ich veľkou výhodou je, že dokážu na prvý pohľad identifikovať možné stabilné fázy. Na obr. 8-4 je znázornený jednoduchý pɛ-pH diagram pre jednotlivé rozpustené formy vystupovania železa v sústave pozostávajúcej len z Fe a H₂O. Diagramy pɛ-pH sú určitou analógiou fázových diagramov, pretože sú medzi nimi určité podobnosti. No na druhej strane sú medzi nimi aj podstatné rozdiely. Prvý rozdiel je v tom, že vyznačené oblasti nereprezentujú podmienky stability pre jednotlivé fázy, ale označujú oblasti prevládajúcej existencie jednotlivých iónových foriem uvažovaného prvku vo vymedzenej oblasti pɛ-pH podmienok. Oblasti vymedzené priamkami sa nazývajú oblasti prevládajúceho výskytu uvažovaného iónu. Druhý rozdiel spočíva v tom, že jednotlivé iónové formy sú stabilné aj mimo ich oblasti a hraničné čiary predstavujú podmienky, za ktorých sú aktivity prevládajúcich iónových foriem prvku v dvoch susediacich oblastiach rovnaké. Každý priesečník troch hraničných čiar predstavuje bod, v ktorom sú aktivity troch iónových foriem rovnaké. Keďže pɛ-pH diagram má logaritmický tvar, aktivity iónových foriem uvažovaného prvku mimo oblasti ich prevládajúceho výskytu rýchlo klesajú.

8.4.1. Diagramy pε-pH pre rozpustené iónové formy prvkov

Teraz si ukážeme, ako sa dá zostrojiť diagram na obr. 8-4 zo základných chemických a termodynamických údajov. Budeme sa zaoberať len jednoduchým vodným roztokom rozpusteného železa. To znamená, že uvažovaný roztok obsahuje len jednotlivé rozpustené iónové formy železa, produkty disociácie vody a ióny vytvorené ich vzájomnými reakciami. Termodynamika umožňuje vypočítať oblasti prevládajúceho výskytu pre každý uvažovaný ión. V princípe budeme riešiť rovnice priamky v tvare p $\varepsilon = a + b \times pH$, kde *b* je smernica priamky a *a* je priesečník s osou p ε v bode pH = 0. Hlavným cieľom pri zostavovaní p ε -pH diagramov je nájsť všetky možné oxidačno-redukčné reakcie, pri ktorých dochádza k výmene elektrónov a všetky acido-bázické reakcie, v ktorých sú prítomné H⁺ ióny.

Keďže oxidačno-redukčné reakcie prebiehajú v prírode vo vodnom prostredí, tak najprv je potrebné nájsť oblasť, v ktorej je stabilná voda. Z toho vyplýva, že konštrukcia každého takéhoto pε-pH diagramu sa začína znázornením priamok, ktoré ohraničujú pole stability vody. Budeme predpokladať štandardné podmienky (298,15 K a 101 325 Pa).

Hornou hranicou stability vody je redukcia kyslíka na vodu:

 $1/2O_{2(g)} + 2e^{-} + 2H^{+}(aq) \leftrightarrow H_2O_{(l)}$

Rovnovážna konštanta tejto reakcie je:

$$K_{eq} = \frac{a_{\rm H_2O}}{P_{O_2}^{1/2} a_{\rm e^-}^2 a_{\rm H^+}^2}$$
(8-23)

Po zlogaritmovaní nadobúda rovnica (8-23) tvar:

$$\log K_{eq} = \log a_{\rm H_2O} - \frac{1}{2} \log P_{\rm O_2} + 2p\varepsilon + 2pH$$
 (8-24)

Hodnota $\log K_{eq}$ je 41,56 v štandardných podmienkach. V štandardnom stave je aktivita vody a parciálny tlak kyslíka rovný 1, takže rovnica (8-24) sa zjednoduší na:

$$p\epsilon = 20,78 - pH$$
 (8-25)

Rovnica (8-25) sa do pɛ-pH diagramu zakreslí ako priamka so smernicou -1 a priesečníkom v bode 20,78 na osy y. Na obr. 8-4 je táto priamka označená ako čiara 1. Keď je parciálny tlak kyslíka nižší ako 1, rovnovážna čiara hornej hranice stability vody sa posúva smerom do redukčnejších podmienok (obr. 8-4).

Dolná hranica stability vody je daná redukciou vodíka podľa rovnice:

$$H^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow 1/2H_{2(g)}$$

Rovnovážna konštanta redukcie vodíka bude:

$$K_{eq} = \frac{P_{\rm H_2}^{1/2}}{a_{\rm H^+}a_{\rm e^-}} \quad \text{alebo} \quad \log K_{eq} = \frac{1}{2}\log P_{\rm H_2} + \rm{pH} + \rm{p\epsilon}$$
(8-26)

Pretože zmena voľnej energie redukcie vodíka je $\Delta G_r^{\circ} = 0$, tak podľa rovnice (7-9) je $\log K_{eq} = 0$. V štandardnom stave je $P_{H_2} = 1$, takže pre túto reakciu dostaneme:

$$p\varepsilon = -pH \tag{8-27}$$

Je to jednoducho rovnica priamky so smernicou -1 a priesečníkom 0 s osou *y* v bode pH = 0. Priamka na obr. 8-4 je označená čiarou 2. Znížením parciálneho tlaku vodíka dochádza k posunu rovnovážnej čiary dolnej hranice stability vody do viac oxidačných podmienok a teda k zmenšeniu poľa stability vody, ako to bolo v prípade zníženia P_{O_2} (obr. 8-4).



Obr. 8-4. Oblasť prevládajúceho výskytu Fe^{2+} , Fe^{3+} a produktov ich hydrolýzy v závislosti od pH a p ϵ . Platí pre 25 °C a tlak 101 325 Pa. Prevzaté a upravené z Nordstrom & Munoz (1994) a White (2005).

V sústave Fe-H₂O sa môžu vyskytovať nasledujúce rozpustené iónové formy Fe: Fe²⁺, FeOH⁺, Fe³⁺, FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃⁰ a Fe(OH)₄⁻. Začneme z oxidovanými iónovými formami Fe a odvodíme všetky zodpovedajúce rovnovážne čiary, ktoré oddeľujú oblasti prevládajúceho výskytu jednotlivých produktov hydrolýzy Fe³⁺. Prvá reakcia hydrolýzy je zmena Fe³⁺ na FeOH²⁺:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow FeOH^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

Rovnovážna konštanta tejto reakcie je 0,00631. Vzťah pre rovnovážnu konštantu v logaritmickom tvare je potom:

$$\log K_{eq1} = \log a_{\text{FeOH}^{2+}} - \text{pH} - \log a_{\text{Fe}^{3+}} = -2,2$$
(8-28)

Rovnovážne hranice medzi dvoma oblasťami na pε-pH diagramoch označujú podmienky, za ktorých sú aktivity dvoch iónových foriem rovnaké. Ak sú aktivity FeOH²⁺ a Fe³⁺ rovnaké, rovnica (8-28) sa zjednoduší na:

$$\log K_{ea1} = pH = 2,2$$
 (8-29)

Uvedená rovnica vyjadruje hranicu medzi oblasťami prevládajúceho výskytu Fe^{3+} a $FeOH^{2+}$. Hydrolýza Fe^{3+} je nezávislá na pɛ a je znázornená ako priamka rovnobežná s osou y v bode pH = 2,2 (čiara 3 na obr. 8-4). Hranice medzi následnými produktami hydrolýzy, t.j. $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^0$ a $Fe(OH)_4^-$ sú zobrazené podobne, ako priamky rovnobežné s osou y v hodnotách pH, ktoré sa rovnajú ich príslušným rovnovážnym konštantám, a sú teda v bodoch pH = 3,5; 7,3; 8,8. Hranica oddeľujúca oblasti prevládajúceho výskytu Fe^{2+} a $FeOH^+$ sa dá vypočítať rovnakým spôsobom a je umiestnená v bode pH = 9,5.

Okrem jednoduchých reakcií hydrolýzy Fe^{2+} a Fe^{3+} , ktoré sú nezávislé od pɛ, v sústave Fe-H₂O môžu prebiehať aj oxidačno-redukčné reakcie medzi Fe^{2+} , Fe^{3+} a produktmi hydrolýzy. Teraz uvažujme rovnováhu medzi Fe^{2+} a Fe^{3+} . Hodnota pɛ° tejto reakcie je 13,0 (tab. 8-1) a pre rovnováhu medzi Fe^{2+} a Fe^{3+} platí rovnica (8-12):

$$p\varepsilon = 13,0 - \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$
(8-12)

Ak sú aktivity Fe^{2+} a Fe^{3+} rovnaké, rovnica (8-12) sa zjednoduší na:

$$p\epsilon = 13,0$$
 (8-30)

Táto rovnica je rovnicou priamky so smernicou 0 a priesečníkom 13,0, takže ide o priamku rovnobežnú s osou x v bode $p\epsilon = 13,0$, ktorá sa pretína s priamkou FeOH²⁺/Fe³⁺ v bode pH = 2,2 (čiara 4 na obr. 8-4).

Rovnováha medzi Fe^{2+} a $FeOH^{2+}$ je definovaná reakciou:

$$\operatorname{FeOH}^{2+}(\operatorname{aq}) + e^{-} + \operatorname{H}^{+}(\operatorname{aq}) \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{aq}) + \operatorname{H}_2O_{(1)}$$

V tejto reakcii prebiehajú dva procesy, redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} a vznik vody reakciou katiónov H⁺s aniónmi OH⁻. Túto reakciu môžeme považovať za súčet dvoch čiastkových reakcií:

$$\begin{aligned} & Fe^{3^{+}(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}(aq)} & p\epsilon = 13,0 \\ & FeOH^{2^{+}}(aq) + H^{+}(aq) \leftrightarrow Fe^{3^{+}}(aq) + H_2O_{(l)} & pH = 2,2 \\ & FeOH^{2^{+}}(aq) + e^{-} + H^{+}(aq) \leftrightarrow Fe^{2^{+}}(aq) + H_2O_{(l)} & p\epsilon + pH = 15,2 \\ & p\epsilon = 15,2 - pH & (8-31) \end{aligned}$$

alebo:

Hranica medzi FeOH^{2+} a Fe^{2+} má smernicu -1 a priesečník s osou *y* v bode p $\epsilon = 15,2$ (čiara 5). Ešte musíme nájsť rovnovážne reakcie medzi Fe^{2+} a $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ a $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Rovnováha medzi Fe^{2+} a $Fe(OH)_2^+$ je vyjadrená reakciou:

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}^{+}_{(\operatorname{aq})} + 2\operatorname{H}^{+}_{(\operatorname{aq})} + e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}_{(\operatorname{aq})} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{(\operatorname{l})}$$

Táto reakcia je daná súčtom dvoch čiastkových reakcií:

$$Fe^{3^{+}_{(aq)}} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} \qquad p\epsilon = 13,0$$

$$Fe(OH)_{2^{+}_{(aq)}} + 2H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{3^{+}_{(aq)}} + 2H_{2}O_{(l)} \qquad 2pH = 5,7$$

$$Fe(OH)_{2^{+}_{(aq)}} + 2H^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} + 2H_{2}O_{(l)}$$

$$p\varepsilon = 18,7 - 2pH$$
 (8-32)

Pre rovnováhu $Fe^{2+}/Fe(OH)_3^0$ platí:

$$Fe(OH)_{3}^{0}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(1)}$$

Túto reakciu môžeme tiež vyjadriť ako súčet dvoch reakcií:

$$Fe^{3^{+}_{(aq)}} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} \qquad p\epsilon = 13,0$$

$$Fe(OH)_{3^{0}_{(aq)}} + 3H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{3^{+}_{(aq)}} + 3H_{2}O_{(l)} \qquad 3pH = 13,0$$

$$Fe(OH)_{3^{0}_{(aq)}} + 3H^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} + 3H_{2}O_{(l)} \qquad p\epsilon = 26,0 - 3pH \qquad (8-33)$$

a teda:

a:

Rovnováhu $Fe^{2+}/Fe(OH)_4$ možno opísať reakciou:

$$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{4}_{(aq)} + 4\operatorname{H}^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + 4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{(l)}$$

Tiež ju môžeme rozdeliť na dve čiastkové reakcie:

$$Fe^{3^{+}_{(aq)}} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} \qquad p\epsilon = 13,0$$

$$Fe(OH)_{4^{-}_{(aq)}} + 4H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{3^{+}_{(aq)}} + 4H_{2}O_{(l)} \qquad 4pH = 21,6$$

$$Fe(OH)_{4^{-}_{(aq)}} + 4H^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2^{+}_{(aq)}} + 4H_{2}O_{(l)}$$

$$p\epsilon = 34,6 - 4pH \qquad (8-34)$$

a:

Pre rovnováhu $\text{FeOH}^+/\text{Fe(OH)}_4^-$ platí:

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} \qquad p\epsilon = 13,0$$

-[Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)_{4}_{(aq)} + 4H^{+}_{(aq)}] \qquad -[4pH = 21,6]
Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow FeOH^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \qquad pH = 9,5
Fe(OH)₄_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightarrow FeOH^{+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}
 $p\epsilon = 25,1-3pH \qquad (8-35)$

(8-35)

a teda:

Z pɛ-pH diagramu na obr. 8-4 môžeme priamo zistiť, ktorý druh iónovej formy Fe bude prevládať v uvažovanom intervale pɛ a pH. Napr. v redukovaných podzemných vodách a v pórových vodách anoxických jazerných a morských sedimentov je prevládajúcou formou výskytu rozpusteného železa Fe²⁺, zatiaľ čo v kyslých banských vodách prevláda Fe³⁺ a FeOH²⁺. Alkalické jazerné vody sú charakteristické prítomnosťou železa vo forme Fe(OH)₄.

Druhý pɛ-pH diagram, ktorý vypočítame bude znázorňovať sústavu dusíka. Dusík je dôležitou zložkou v biogeochemickom kolobehu, je prítomný v organickej hmote, tvorí súčasť životne dôležitých biomakromolekulových látok, je základnou zložkou atmosféry Zeme a pod. Minerály, ktoré obsahujú dusík sú väčšinou veľmi dobre rozpustné vo vode, preto sa len zriedkavo vyskytujú v prírode. Nadmerné používanie dusíkatých hnojív v poľnohospodárstve môže predstavovať environmentálny problém, pretože dusičnany prenikajú vertikálnym transportom pôdou do podzemných vôd. Zvýšené koncentrácie dusičnanov v podzemných vodách sú nežiadúce, keďže nepriaznivo vplývajú na zdravie človeka.

Dusík sa v prírode nachádza vo viacerých oxidačných stavoch, od 5+ ako NO₃⁻ až po -3ako NH_4^+ . Redukcia dusíka s oxidačným číslom 5+ na dusík -3 sa dá vyjadriť radom:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_{2(g)} \rightarrow NH_4$$

Mikroorganizmy majú dôležitú úlohu ako katalyzátory v takmer všetkých premenách dusíka. Najdôležitejšie biologicky katalyzované reakcie sú denitrifikácia a nitrifikácia. Denitrifikácia je redukcia dusičnanov na plynný dusík prostredníctvom mikroorganizmov. Denitrifikácia nie je vratná reakcia, pretože v prírode neexistujú mikroorganizmy, ktoré sú schopné oxidovať plynný dusík na NO₃⁻. V priebehu nitrifikácie mikroorganizmy oxidujú organické amíny na dusitany a dusičnany.

PRÍKLAD 8-3. VÝPOČET KONCENTRÁCIE IÓNOV PRVKU V PODZEMNEJ VODE Z REDOXNÉHO PÁRU NO₂⁻/NO₃⁻

Podzemná voda obsahuje 110 mg.l⁻¹ NO₃ a 2,1 mg.l⁻¹ NO₂ a jej pH je 7,16. Máme vypočítať aké množstvo Mn^{2+} je prítomné v podzemnej vode, ktorá je v rovnováhe s MnO₂.

Riešenie: najprv musíme prepočítať obsah NO_3^- a NO_2^- z mg.l⁻¹ na mol.l⁻¹, pričom ďalej budeme predpokladať, že koncentrácia sa nelíši od aktivity, t.j. ideálne správanie podzemnej vody. Prepočet urobíme podľa vzťahu:

$$C_{\text{NO}_{3}^{-}}(\text{mol.l}^{-1}) = \frac{m_{\text{NO}_{3}^{-}} \times 10^{-3}(\text{g.l}^{-1})}{M_{\text{NO}_{3}^{-}}(\text{g.mol}^{-1})} = \frac{110 \times 10^{-3}}{62} = 0,001778 = 10^{-2,75}$$

Podobne pre NO₂⁻ dostaneme $C_{NO_2} = 10^{-4,35} \text{ mol.l}^{-1}$.

Teraz musíme vypočítať hodnotu pɛ. Urobíme to z redoxnej rovnováhy medzi NO_3^- a NO_2^- , ktorú môžeme vyjadriť reakciou:

$$NO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow NO_{3(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$

pričom hodnota rovnovážnej konštanty uvedenej reakcie je $K_{eq} = 10^{-28,3}$. Rovnovážnu konštantu tejto reakcie vyjadríme ako:

$$K_{eq} = \frac{C_{NO_3^-} a_{H^+}^2 a_{e^-}^2}{C_{NO_2^-}} \Longrightarrow \log K_{eq} = \log C_{NO_3^-} - 2pH - 2p\varepsilon - \log C_{NO_2^-} = -28,3$$

Takže pɛ bude:

$$p\varepsilon = 14,15 - pH + \log \frac{C_{NO_3^-}}{2} - \log \frac{C_{NO_2^-}}{2} = 7,79$$

Rovnováha medzi Mn²⁺ a MnO₂ je vyjadrená oxidačno-redukčnou reakciou:

 $MnO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$

s rovnovážnou konštantou:

$$K_{eq} = \frac{a_{\mathrm{Mn}^{2+}}}{a_{\mathrm{e}^-}^2 a_{\mathrm{H}^+}^4} = 10^{41,52} \Longrightarrow \log K_{eq} = \log a_{\mathrm{Mn}^{2+}} + 2\mathrm{p}\varepsilon + 4\mathrm{p}\mathrm{H} = 41,52$$

Pre aktivitu Mn²⁺ po úprave dostávame:

$$\log a_{Mn^{2+}} = 41,52 - 2p\epsilon - 4pH$$

a ak dosadíme za pH = 7,16 a p ε = 7,79 dostaneme:

$$\log a_{Mn^{2+}} = 41,52 - 2 \times 7,79 - 4 \times 7,16 = -2,70 \Longrightarrow a_{Mn^{2+}} = 10^{-2,70}$$

Pretože predpokladáme, že vzorka podzemnej vody sa správa ideálne, súčasne platí:

$$a_{\mathrm{Mn}^{2+}} = 10^{-2.70} \approx C_{\mathrm{Mn}^{2+}}$$

Najprv vypočítame rovnováhu medzi NO_3^- a N_2 a medzi N_2 a NH_4^+ . Rovnováha N_2/NO_3^- je definovaná reakciou:

$$1/2N_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow NO_3^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 5e^-$$
a jej rovnovážna konštanta je:

$$\log K_{eq} = \log a_{NO_{3}^{-}} - 6pH - 5p\varepsilon - \frac{1}{2}\log P_{N_{2}} = -105,2$$
(8-36)

Rovnováha N_2/NH_4^+ je daná reakciou:

$$NH_4^+(aq) \leftrightarrow 1/2N_2(g) + 4H^+(aq) + 3e^-$$

s rovnovážnou konštantou:

$$\log K_{eq} = \frac{1}{2} \log P_{N_2} - 4pH - 3p\varepsilon - \log a_{NH_4^+} = -14,0$$
(8-37)

K znázorneniu rovníc (8-36) a (8-37) do pε-pH diagramu musíme definovať hodnoty aktivít NO_3^- a NH_4^+ a parciálneho tlaku N_2 . Parciálny tlak dusíka v atmosfére je 0,77 atm. Voľba rovnovážnych aktivít NO_3^- a NH_4^+ je ľubovoľná, avšak je vhodné zvoliť také hodnoty, ktoré sú charakteristické pre uvažované prostredie. Napr. v znečistených podzemných vodách je obyčajne aktivita NO_3^- približne 10^{-3} , ktorú pre zjednodušenie budeme považovať aj za hodnotu aktivity NH_4^+ , aj keď aktivita NH_4^+ v podzemných vodách je často nižšia. Dosadením uvedených hodnôt do rovníc (8-36) a (8-37) dostaneme:

$$p\varepsilon = 20,46 - 1,2pH$$
 (8-38)

a:

$$p\varepsilon = 5,65 - 1,33pH$$
 (8-39)

Tieto rovnice sú znázornené na obr. 8-5. Výsledky ukazujú, že anióny NO_3^- sú stabilné len v úzkej oblasti ležiacej pri hornej hranici stability vody, zatiaľ čo katióny NH_4^+ sa stávajú termodynamicky stabilné v blízkej oblasti dolnej hranice stability vody. Nad pH 9,2 je $NH_{3(aq)}$ stabilnejšou formou vystupovania dusíka v porovnaní s NH_4^+ , ako vyplýva z reakcie:

$$\mathrm{NH}_{3(\mathrm{aq})} + \mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{NH}_{4}^{+}_{(\mathrm{aq})}$$

Rovnovážna konštanta tejto reakcie bude:

$$\log K_{eq} = \log a_{\rm NH_4^+} + pH - \log a_{\rm NH_3} = 9,25$$
(8-40)

Keď sú aktivity NH_4^+ a NH_3 rovnaké, rovnica (8-40) sa zjednoduší na rovnicu:

$$pH = 9,25$$
 (8-41)

Rovnováha medzi aniónmi NO_3^- a NO_2^- , ktoré sú medziproduktom v redukčnom rade medzi NO_3^- a N_2 , sa dá vyjadriť reakciou:

$$NO_2^{-}(aq) + H_2O_{(l)} \leftrightarrow NO_3^{-}(aq) + 2H^+(aq) + 2e^{-}$$

s rovnovážnou konštantou:

$$\log K_{eq} = \log a_{NO_3^-} - 2pH - 2p\varepsilon - \log a_{NO_2^-} = -28,3$$
(8-42)

Za predpokladu, že aktivity NO_3^- a NO_2^- sú rovnaké, rovnica (8-42) predstavuje rovnicu priamky so sklonom –1 a priesečníkom +14,15 v bode pH = 0 (obr. 8-5). Možno si všimnúť, že priamka udávajúca rovnováhu NO_3^-/NO_2^- leží pod priamkou, ktorá vyjadruje rovnováhu medzi NO_3^- a N_2 . Keďže N_2 je redukovanejšou formou dusíka ako NO_2^- , dusitany sú termodynamicky menej stabilné. V pɛ-pH diagrame na obr. 8-5 je znázornená aj priamka pre rovnováhu medzi NO_3^- a NO_2^- v prípade, že aktivita NO_3^- je 1000-krát vyššia ako aktivita NO_2^- . Aj keď sa priamka pre rovnováhu NO_3^-/NO_2^- posúva bližšie k priamke rovnováhy NO_3/N_2 , anióny NO_2^- zostávajú termodynamicky nestabilnou formou vystupovania dusíka. Len v prípade, že pomer medzi aktivitou NO_3^- a NO_2^- sa zvýši na 10^7 , NO_2^- bude mať vlastnú oblasť prevládajúceho výskytu, avšak aktivita NO_2^- bude extrémne nízka. Dá sa konštatovať, že prítomnosť dusitanov v prírodných vodách ako medziproduktu je kontrolovaná rýchlosťou priebehu celkovej redukcie NO_3^- na N_2 .

8.4.2. Diagramy pε-pH s prítomnými pevnými fázami

Teraz si rozoberieme prípad, keď sú vo vodnom roztoku prítomné aj pevné fázy železa, teda bežné minerály Fe ako jarosit, ferrihydrit, siderit a pyrit (tab. 8-2). Tieto minerály majú rôzne zloženie a patria medzi najbežnejšie minerály, ktoré vznikajú v nízkoteplotnom prostredí. Pretože jarosit, siderit a pyrit obsahujú draslík, sírany, uhličitany a sulfidy, musia byť tieto premenné ľubovoľne zadefinované na určitú hodnotu tak, aby sa ich rovnovážne vzťahy dali zobraziť do pɛ-pH diagramu. Charakteristické koncentrácie uvedených iónov v prírodných vodách, pri ktorých sú tieto minerály stabilné sa dajú použiť ako vodítko na jednoznačné určenie vhodných aktivít iónov. Aktivity iónov budú mať tieto hodnoty: $a_{K^*} = 10^{-4}$, $a_{S04^2} = 10^{-2}$, $P_{C02} = 10^{-2}$ a $a_{S^2} = 10^{-2}$.



Obr. 8-5. Oblasti prevládajúceho výskytu jednotlivých foriem dusíka pri 25 °C v závislosti od p ε a pH v prírodných vodných roztokoch. Diagram je zostrojený pre $P_{N_z} = 0,77$ atm a pre aktivitu rozpustených foriem dusíka 10⁻³. Termodynamicky nestabilné rovnováhy sú označené čiarkovane. Podľa Appelo & Postma (1994).

Rozpúšťanie jarositu a ferrihydritu sa riadi reakciami: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)} \leftrightarrow K^+_{(aq)} + 3Fe^{3+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} + 6OH^-_{(aq)}$ $logK_{sp} = -93$ $Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$ $logK_{sp} = -39$

Keď sú tieto dve fázy v rovnováhe, dostaneme:

 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)} + 3OH_{(aq)} \leftrightarrow 3Fe(OH)_{3(s)} + K_{(aq)}^+ + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ OH je lepšie vyjadriť pomocou disociačnej konštanty vody K_W :

$$H_2O_{(1)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$\log K_W = -14$$

Chemická reakcia pre rovnováhu jarosit-ferrihydrit nadobudne tvar:

 $KFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6(s)} + 3H_{2}O_{(l)} \leftrightarrow 3Fe(OH)_{3(s)} + K^{+}_{(aq)} + 2SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)}$ výraz pre rovnovážnu konštantu je:

 $\log a_{K^+} + 2\log a_{SO_4^{2-}} - 3pH = \log K_{sp(jarosit)} - 3\log K_{sp(ferrihydrit)} + 3\log K_W = -18,0 \quad (8-43)$ alebo:

$$pH = 6.0 + \frac{1}{3}\log a_{w+} + \frac{2}{3}\log a_{w-2}$$
 (8-44)

dosadením príslušných aktivít K⁺ a SO₄²⁻ dostávame, že: pH = 6 - 4/3 - 4/3 = 3.33

Všimnite si, že táto rovnováha nie je oxidačno-redukčná reakcia, takže je reprezentovaná vertikálnou priamkou prechádzajúcou bodom pH =
$$3,33$$
 v pɛ-pH diagrame (obr. 8-6). V skutočnosti však nie je presne známa poloha tejto priamky. Je to z viacero dôvodov:

1. hodnoty a_{K^+} a $a_{SO_4^2}$ musia byť udržované na konštantnej hodnote kvôli zostrojeniu diagramu, no v reálnom prostredí sa tieto aktivity menia,

- 2. hodnota K_{sp} ferrihydritu výrazne závisí od veľkosti zŕn, pričom sa mení v intervale od -37 do -43,5. Dosadením týchto hodnôt do výrazu pre rovnovážnu konštantu (8-43) sa získa hodnota pH v intervale -1,16 až 5,33. Jarosit sa postupom času mení na kryštalický goethit.
- 3. Hodnota $\log K_{sp}$ jarositu tiež nie je spoľahlivo stanovená. Jej hodnoty sú známe v rozpätí od -93,21 do -98,56, takže rovnovážne pH môže byť v intervale od 3,33 do 5,19.

Názov minerálu	Vzorec	Súčin rozpustnosti log <i>K</i> _{sp}
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-93,0
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	-39,0
Siderit	FeCO ₃	-10,5

Z obr. 8-6 vidíme, že v kyslých podmienkach dochádza k redukcii Fe^{3+} na Fe^{2+} , keď p ϵ klesne pod 13. Z tohto dôvodu bude dochádzať k redukcii a rozpúšťaniu jarositu a ferrihydritu. Redukcia jarositu sa dá vyjadriť reakciou:

 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(s)} + 3e^- + 6H^+_{(aq)} \leftrightarrow K^+_{(aq)} + 3Fe^{2+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$ Výraz pre rovnovážnu konštantu pri jednotkových aktivitách vody a jarositu má tvar:

$$\log K_{eq} = 3p\varepsilon + 6pH + \log a_{K^+} + 3\log a_{Fe^{2+}} + 2\log a_{SO_4^{2-}}$$
(8-45)

Spojením rovnice (8-45) s konštantou rozpustnosti jarositu K_{sp} získame:

$$\log K_{eq} = \log K_{sp(jarosit)} + 3p\epsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ} - 6\log K_{W} = -93 + 39 + 84 = 30,0 \quad (8-46)$$

a:

$$p\varepsilon = 10 - \frac{1}{3}\log a_{K^+} - \log a_{Fe^{2+}} - \frac{2}{3}\log a_{SO_4^{2-}} - 2pH$$
 (8-47)

dosadením zadefinovaných aktivít pre K^+ a SO₄²⁻ dostaneme:

$$p\varepsilon = 12,66 - 2pH - \log a_{Fe^{2+}}$$
(8-48)

Teraz musíme zvoliť hodnotu aktivity pre Fe²⁺. Je to dosť problematické, pretože aktivita Fe²⁺ v prírodných vodách sa výrazne mení so zmenou pH. Avšak je možné ukázať ako sa bude posúvať hraničná čiara pri rôznych aktivitách Fe²⁺. Napr. použijeme $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4}$, takže:

$$p\epsilon = 16,66 - 2pH$$
 (8-49)

Táto hraničná čiara leží nad p ε = 13 pre hodnoty pH pod 1,83 a keďže rozpustené železo vystupuje prednostne v trojmocnej forme za týchto podmienok, rovnováha jarosit/Fe²⁺ musí končiť v tomto bode. Stabilitné pole jarositu je tiež definované týmto bodom, pretože aktivita Fe²⁺, ktorú sme vopred jednoznačne určili sa musí rovnať $a_{\text{Fe}^{3+}}$. Jednoznačným určením $a_{\text{Fe}^{3+}}$ sme zadefinovali minimálnu rozpustnosť jarositu v tomto silne kyslom prostredí:

 $KFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6(s)} + 6H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow K^{+}_{(aq)} + 3Fe^{3+}_{(aq)} + 2SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 6H_{2}O_{(l)}$ Rovnovážna konštanta rozpúšťania jarositu je:

 $\log K_{eq} = \log a_{K^+} + 3\log a_{Fe^{3+}} + 2\log a_{SO_4^{2-}} + 6pH = \log K_{sp(jarosit)} - 6\log K_W = -93 + 84 = -9,0$ a:

$$6pH = -9 - \log a_{K^+} - 3\log a_{Fe^{3+}} - 2\log a_{SO_4^{2-}} = -11$$
(8-50)

čím dostaneme:

pH = 1,83 (8-51)

Získaná hodnota pH je minimálnou pre stabilitu jarositu pri zvolených aktivitách jednotlivých iónov.

Hranica pre redukciu ferrihydritu sa dá odvodiť ľahšie. Reakcia má tvar:

 $Fe(OH)_{3(s)} + e^{-} + 3H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

a:

$$\log K_{eq} = \log a_{Fe^{2+}} + 3pH + p\varepsilon = \log K_{sp(\text{ferrihydrit})} + p\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ} - 3\log K_{W} = 16,0 \quad (8-52)$$
$$p\varepsilon = 16 - 3pH - \log a_{Fe^{2+}} = 20 - 3pH \quad (8-53)$$

Ďalej sa budeme zaoberať stabilitným poľom sideritu:

$$\operatorname{FeCO}_{3(s)} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + \operatorname{CO}_{3}^{2-}_{(aq)}$$
$$\log K_{sp} = -10,5 = \log a_{\operatorname{Fe}^{2+}} + \log a_{\operatorname{CO}_{3}^{2-}}$$

1

Pretože aktivita Fe^{2+} je 10⁻⁴, dostaneme, že:

Z uvedených reakcií

$$\log a_{\rm CO^{2-}} = -6,5$$
 (8-54)



Obr. 8-6. Diagram pε-pH prevládajúceho výskytu zvolených minerálov železa pri 25 °C za predpokladu, že aktivita rozpusteného železa je 10⁻⁴, rozpusteného draslíka 10⁻⁴, rozpustenej síry 10⁻² a $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$. Upravené podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Ak sú hodnoty P_{CO_2} a $a_{\text{CO}_3^2}$ jednoznačne určené potom pH je definované prostredníctvom karbonátovej rovnováhy:

a)
$$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$
 $K_H = 10^{-1,47}$
b) $H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_{3^-(aq)}$ $K_1 = 10^{-6,35}$
c) $HCO_{3^-(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO_{3^{-2}(aq)}$ $K_2 = 10^{-10,33}$
kcií pre karbonátovú rovnováhu sa dá odvodiť, že:
 $\log a_{CO_{3^{-}}} = \log K_H + \log K_1 + \log K_2 + \log P_{CO_2} + 2pH = -6,5$

$$2pH = -6,5 + 2 + 10,33 + 6,35 + 1,47 = 13,65$$
 (8-55)
 $pH = 6,83$

To znamená, že pri pH = 6,83 a viac sa siderit stáva stabilnou fázou. Pri nižšom pH sa rozpúšťa, pretože klesá aktivita $CO_3^{2^2}$.

Pre rovnováhu ferrihydrit-siderit platí reakcia:

 $Fe(OH)_{3(s)} + 3H^{+}_{(aq)} + e^{-} + CO_{3}^{2}_{(aq)} \leftrightarrow FeCO_{3(s)} + 3H_{2}O_{(l)}$ ktorá má rovnovážnu konštantu v tvare:

$$\log K_{eq} = p\epsilon + 3pH - \log a_{CO_3^{2-}} = \log K_{sp(\text{ferrihydrit})} - \log K_{sp(\text{siderit})} - 3\log K_W + p\epsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ}$$
$$\log K_{eq} = p\epsilon + 3pH - \log a_{CO_3^{2-}} = -39 + 10,5 + 42 + 13 = 26,5$$

alebo:

$$p\varepsilon = 20 - 3pH \tag{8-56}$$

Ako si možno všimnúť táto hraničná čiara má rovnaký sklon a priesečník ako hraničná čiara pre rovnováhu ferrihydrit/Fe²⁺ definovaná rovnicou (8-53).

Ešte nám chýba stabilitné pole pyritu, ktoré vypočítame alternatívnym spôsobom prostredníctvom údajov o voľnej energii. Stabilita pyritu je zložitejšia, pretože sa môže tvoriť v oblastiach prevládajúcej existencie $SO_4^{2^-}(aq)$, $H_2S_{(aq)}$ a $HS_{(aq)}^-$. Rovnováha medzi FeS_2 a $SO_4^{2^-}$ je daná reakciou:

$$H_2O_{(l)} + FeS_{2(s)} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} + 14e^{-} + 16H^+_{(aq)}$$

Voľná energia tejto reakcie sa dá vypočítať zo zlučovacích voľných energií uvedených v databáze Robie et al. (1978), pričom dostaneme:

$$\Delta G_r$$
 = 489,227 kJ.mol⁻

Rovnovážnu konštantu tejto reakcie z jej voľnej energie vypočítame úpravou rovnice (7-9):

$$\Delta G_r^{\circ} = -2,303RT \log K_{eq} \Longrightarrow \log K_{eq} = \Delta G_r^{\circ} / -2,303RT = -85,7$$

pričom:

$$\log a_{\rm Fe^{2+}} + 2\log a_{\rm SO_{4-}^{2-}} - 14p\epsilon - 16pH = -85,7 \tag{8-57}$$

Dosadením príslušných hodnôt aktivít vystupujúcich v rovnici (8-57) dostaneme:

$$p\epsilon = 5,55 - 1,14 pH$$
 (8-58)

Pre reakciu:

$$\operatorname{FeS}_{2(s)} + 4\operatorname{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\operatorname{H}_{2}S_{(aq)}$$

máme:

$$\Delta G_r^{\circ} = 25,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -2,303RT \log K_{eq} \Longrightarrow \log K_{eq} = \Delta G_r^{\circ} / -2,303RT = -4,5$$

$$\log a_{Fe^{2+}} + 2\log a_{H_2S} + 2p\epsilon + 4pH = -4,5$$

$$p\epsilon = 1,75 - 2pH$$
(8-60)

Pre reakciu:

$$\operatorname{FeS}_{2(s)} + 2\operatorname{H}^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\operatorname{HS}^{-}_{(aq)}$$

máme:

$$\Delta G_r^{\circ} = 105,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -2,303RT \log K_{eq} \Rightarrow \log K_{eq} = \Delta G_r^{\circ} / -2,303RT = -18,5$$

$$\log a_{Fe^{2+}} + 2\log a_{HS^{\circ}} + 2pE + 2pH = -18,5 \qquad (8-61)$$

$$pE = -5,25 - pH \qquad (8-62)$$

Rovnica (8-62) je priamkou s priesečníkom -5,25 s osou p ϵ v bode pH = 0, teda leží pod spodnou hranicou stability vody a preto táto hraničná čiara nie je znázornená v p ϵ -pH diagrame na obr. 8-6.

Nakoniec pre rovnováhu pyrit-ferrihydrit platí:

$$FeS_{2(s)} + 11H_2O_{(1)} \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_4^{2-}(aq) + 15e^{-} + 19H^{+}(aq)$$

0

pričom:

$$\Delta G_r^\circ = 583 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = -2,303RT \log K_{eq} \Longrightarrow \log K_{eq} = \Delta G_r^\circ / -2,303RT = -102$$

$$2\log a_{SO_4^{2-}} - 15p\epsilon - 19pH = -102$$
 (8-63)

$$p\varepsilon = 6,53 - 1,27 pH$$
 (8-64)

Vypočítaný pɛ-pH diagram na obr. 8-6 podľa vyššie uvedených reakcií a definovaných aktivít jednotlivých iónových foriem uvažovaných prvkov znázorňuje stabilitné polia jarositu, ferrihydritu, sideritu a pyritu v závislosti od oxidačno-redukčných podmienok daných hodnotami pɛ a zároveň od pH. Čiarkovane sú vyznačené aj hraničné čiary za predpokladu, že $a_{\rm Fe^{2+}} = 10^{-2}$. S rastúcou aktivitou železa sa tiež zväčšujú stabilitné polia všetkých pevných minerálnych fáz. Väčšina podzemných vôd oxidačných zón je ochudobnená o rozpustené železo a jeho koncentrácia je limitovaná rozpustnosťou ferrihydritu a jarositu s výnimkou v silne kyslom prostredí. Podzemné vody redukčných zón by mali mať zvýšený obsah rozpusteného Fe, pokiaľ nezačne prebiehať redukcia síranov na sulfidy, ktorá by mala vyvolať zníženie obsahu rozpusteného Fe v dôsledku tvorby málo rozpustného pyritu. Siderit má veľmi obmedzenú stabilitu a bude sa vyskytovať len v prostredí, ktoré obsahuje relatívne vysoký parciálny tlak CO₂, nízke koncentrácie rozpustenej síry a v prostredí s mierne redukčnými podmienkami s dostatkom organickej hmoty. Hoci existuje mnoho problémov pri aplikácii tohto diagramu na prírodné vody, železo sa správa v reálnom prostredí tak ako to predvída vypočítaný diagram. Je potrebné upozorniť, že hoci tieto diagramy poskytujú veľmi dobrý základ pre pochopenie a interpretáciu relatívnej stability mnohých minerálov, nedajú sa použiť na kvantitatívne geochemické modelovanie, pretože:

- sú zostrojené za predpokladu konštantných aktivít iónov, zatiaľ čo v skutočnosti sa môže koncentrácia značne meniť so zmenou pH a pε,
- 2. priame porovnanie rozpustností so zložením prírodných vôd sa nedá urobiť, pretože neboli urobené žiadne korekcie na neideálne správanie,
- často býva problém s rozhodnutím, ktoré minerálne fázy by mali byť zahrnuté do diagramu (napr. ktorý z týchto minerálov by mal byť považovaný za prevládajúcu formu oxidu železa – ferrihydrit, goethit alebo hematit?),
- oxidačno-redukčný potenciál prírodných vôd nie je jednoznačne definovaný ako pH a v skutočnosti môže mať uvažovaná prírodná voda určité rozpätie hodnôt redoxného potenciálu dané rôznymi redoxnými pármi.

Obr. 8-7 znázorňuje charakteristické hodnoty pε a pH rozličných prírodných systémov nachádzajúcich sa na zemskom povrchu alebo v jeho blízkosti. Porovnanie tohto obrázku s konkrétnymi pε-pH diagramami umožňuje predpovedať jednotlivé formy výskytu iónov, ktoré by sme mohli očakávať v rozličných prírodných systémoch. Napr. Fe³⁺ je prevládajúcou formou výskytu celkového rozpusteného Fe len v kyslých vodách oxidačných zón ako sú kyslé banské vody, ktoré vznikajú oxidáciou sulfidických minerálov, pyritu FeS₂, sfaleritu ZnS a pod. Zrážanie magnetitu, sideritu a pyritu možno očakávať len v morskej vode za redukčných podmienok alebo z vôd s vysokým obsahom organickej hmoty a rozpustených solí (Postma 1977, 1982). Dvojmocná forma rozpusteného železa Fe²⁺ býva často prítomná v redukovaných podzemných vodách ako dôsledok redukčného rozpúšťania minerálov zo skupiny oxyhydroxidov Fe alebo rozpúšťania sideritu (Morin & Cherry 1986; Nesbitt 1980; Piispanen 1985; Whittemore & Langmuir 1975).

Rovnováha medzi sírou vo forme síranov a sulfidov je veľmi významná pre všetky prírodné vody. Väčšina sulfidov kovov je vo vode takmer nerozpustná, zatiaľ čo zlúčeniny so síranmi sú zvyčajne viacej rozpustné. Výsledky štúdií ukázali, že geochemické správanie viacerých aj potenciálne toxických prvkov môže byť ovplyvnené oxidačno-redukčnými reakciami, ktoré sa uplatňujú vo vzťahu k síre (Åstrom 1988; Stephens et al. 2001; Tack et al. 1996). Z tohto dôvodu bude druhým príkladom výpočtu pɛ-pH diagramu sústava, ktorá obsahuje pevnú elementárnu síru $S_{(s)}$ a jej hlavné rozpustené iónové formy, HSO₄⁻, SO₄²⁻,

 $H_2S^0_{(aq)}$ a HS^- . Rovnováha medzi jednotlivými formami výskytu síry je daná sériou nasledovných reakcií:

$\mathrm{SO_4}^{2-}_{(\mathrm{aq})} + 8e^- + 10\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{H_2S}^0_{(\mathrm{aq})} + 4\mathrm{H_2O_{(\mathrm{l})}}$	$\log K_1 = 41,04$
$\mathrm{SO_4}^{2}_{(\mathrm{aq})} + 8\mathrm{e}^{-} + 9\mathrm{H}^{+}_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{HS}^{-}_{(\mathrm{aq})} + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(\mathrm{l})}$	$\log K_2 = 34,08$
$H_2S^{0}_{(aq)} \leftrightarrow H^{+}_{(aq)} + HS^{-}_{(aq)}$	$\log K_3 = -7,0$
$\mathrm{SO_4}^{2-}_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{H^+}_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{HSO_4}_{(\mathrm{aq})}$	$\log K_4 = 1,99$
$\mathrm{SO_4}^{2-}_{(\mathrm{aq})} + 6\mathrm{e}^- + 8\mathrm{H}^+_{(\mathrm{aq})} \leftrightarrow \mathrm{S}_{(\mathrm{s})} + 4\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(\mathrm{l})}$	$\log K_5 = 36,26$
$S_{(s)} + 2e^{-} + 2H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow H_2S^{0}_{(aq)}$	$\log K_6 = 5,8$
$HS^{-}_{(aq)} \leftrightarrow S_{(s)} + H^{+}_{(aq)} + 2e^{-}$	$\log K_7 = 2,2$
$HSO_{4(aq)} + 6e^{-} + 7H^{+}_{(aq)} \leftrightarrow S_{(s)} + 4H_2O_{(l)}$	$\log K_8 = 34,27$

Prvá z uvedených reakcií je základná reakcia pre rovnováhu $SO_4^{2/}H_2S^0$. Ďalšie tri reakcie udávajú distribúciu rozpustených foriem síry v roztoku. Posledné štyri reakcie popisujú vyzrážavanie elementárnej síry $S_{(s)}$ z roztoku a jej vzťah k rozpusteným formám síry.



Obr. 8-7. Hodnoty pH a p ϵ rozličných typov prírodných vôd na zemskom povrchu a v jeho blízkosti. Upravené a prevzaté z Garrels & Christ (1965).

Vzťahy medzi pɛ a pH sú dané nasledovnými rovnicami pre rovnovážne konštanty jednotlivých reakcií:

$$\log K_1 = \log \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{S}^0}}{a_{\text{SO}_4^{2^-}}} \right) + 8p\epsilon + 10p\text{H}$$
 (8-65)

$$\log K_2 = \log \left(\frac{a_{\mathrm{HS}^-}}{a_{\mathrm{SO}_4^{2^-}}} \right) + 8\mathrm{p}\varepsilon + 9\mathrm{p}\mathrm{H}$$
(8-66)

$$\log K_3 = \log \left(\frac{a_{\rm HS^*}}{a_{\rm H_2S^0}} \right) - pH$$
 (8-67)

$$\log K_4 = \log \left(\frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{SO}_4^{2^-}}} \right) + \text{pH}$$
 (8-68)

$$\log K_5 = 6\mathrm{p}\varepsilon + 8\mathrm{p}\mathrm{H} - \log a_{\mathrm{SO}_4^{2-}} \tag{8-69}$$

$$\log K_6 = 2p\varepsilon + 2pH + \log a_{H_2S^0}$$
(8-70)

$$\log K_7 = 2 - p\varepsilon - pH - \log a_{\rm HS}.$$
 (8-71)

$$\log K_8 = 6p\varepsilon + 7pH - \log a_{HSO_4}$$
(8-72)

Za predpokladu, že aktivity rozpustených i
ónových foriem síry sú rovnaké, rovnice (8-65-8-72) sa po úprave zjednodušia na:

$$p\varepsilon = \frac{1}{8}\log K_1 - \frac{10}{8}pH$$
 (8-73)

$$p\varepsilon = \frac{1}{8}\log K_2 - \frac{9}{8}pH \tag{8-74}$$

$$pH = -\log K_3 \tag{8-75}$$

$$pH = \log K_4 \tag{8-76}$$

$$p\varepsilon = \frac{1}{6}\log K_5 - \frac{8}{6}pH + \frac{1}{6}\log a_{SO_4^{2-}}$$
(8-77)

$$p\varepsilon = \frac{1}{2}\log K_6 - pH - \frac{1}{2}\log a_{H_2S^0}$$
(8-88)

$$p\varepsilon = \frac{1}{2}\log K_7 - \frac{1}{2}pH - \frac{1}{2}\log a_{HS}$$
 (8-89)

$$p\varepsilon = \frac{1}{6}\log K_8 - \frac{7}{6}pH - \frac{1}{6}\log a_{HSO_4}$$
(8-90)

Obr. 8-8 znázorňuje vypočítaný pɛ-pH diagram pre prípad, že koncentrácia celkovej síry je 0,001 mol.l⁻¹. Vidíme, že síranové anióny sú hlavnou formou výskytu síry a síra vo forme sulfidov bude prevládať len v redukčných podmienkach. Výskyt elementárnej síry $S_{(s)}$ je obmedzený len na úzky interval hodnôt pH a pɛ. Interpretácia pɛ-pH diagramu pre síru je komplikovaná nízkou rýchlosťou redukcie síranov na sulfidy, ak nie je katalyzovaná mikroorganizmami. Táto skutočnosť spôsobuje, že sírany sú dočasne prítomné aj v silne redukčnom prostredí.



Obr. 8-8. Vypočítané oblasti prevládajúceho výskytu jednotlivých foriem síry vo vodách v závislosti od pH a p ϵ pri 298 K a 1 atm.

8.5. Oxidačno-redukčné rovnováhy v magmatických sústavách

8.5.1. Rovnováha v silikátovej sústave s obsahom Fe

Teraz sa budeme venovať štúdiu oxidačno-redukčných reakcií v silikátovej magme, ktorá obsahuje rôzne minerály Fe. Oxidačno-redukčné podmienky v magmatických sústavách, pre ktoré sú typické vysoké teploty, sa najčastejšie charakterizujú prostredníctvom fugacity kyslíka. Obsah voľného molekulového kyslíka v rovnováhe, buď so superkritickými vodnými fluidami alebo s oxidujúcimi magmatickými taveninami je zanedbateľný, čo vedie k veľmi nízkym hodnotám fugacity kyslíka. Z tohto dôvodu sa musia brať do úvahy aj iné typy plynných látok ako len molekulový kyslík, ktoré sa môžu podielať na výmene O²⁻ medzi redukovanými a oxidovanými asociáciami minerálov. Napr. oxidácia magnetitu na hematit sa dá vyjadriť pomocou viacerých chemických reakcií, z ktorých každá zahrňuje aj plynnú fázu:

$$4Fe_{3}O_{4(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 6Fe_{2}O_{3(s)}$$

$$2Fe_{3}O_{4(s)} + H_{2}O_{(g)} \leftrightarrow 3Fe_{2}O_{3(s)} + H_{2(g)}$$

$$2Fe_{3}O_{4(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 3Fe_{2}O_{3(s)} + CO_{(g)}$$

$$8Fe_{3}O_{4(s)} + CO_{2(g)} + 2H_{2}O_{(g)} \leftrightarrow 12Fe_{2}O_{3(s)} + CH_{4(g)}$$

Z hľadiska oxidácie magnetitu sú všetky štyri reakcie termodynamicky ekvivalentné, avšak odlišujú sa v druhu plynnej fázy, ktorá vyvoláva oxidáciu magnetitu. Prvá z uvedených reakcií, ktorá je vyjadrená vzhľadom ku kyslíku O_2 je najjednoduchšia, hoci, ak je nevyhnutné uvažovať s podielmi jednotlivých plynných fáz v sústave (napr. X_{H_2} alebo X_{CO_2}), potom môže byť vhodnejšie vybrať jednu z troch ďalších reakcií.

Ak považujeme magnetit a hematit za čisté fázy, t.j. ich aktivita je rovná 1, rovnovážna konštanta prvej reakcie je daná prevrátenou hodnotou fugacity kyslíka:

$$\log K_{\rm MH} = \frac{1}{f_{\rm O_2}}$$
(8-91)

Pri teplote 1000 K a tlaku 1 bar, môžeme písať:

$$-\log K_{\rm MH} = \log f_{\rm O_2} = \left(\frac{6\Delta G^{\rm o}_{f({\rm Fe}_2{\rm O}_{3,100})} - 4\Delta G^{\rm o}_{f({\rm Fe}_3{\rm O}_{4,1000})}}{2,303RT}\right)$$
(8-92)

Fugacita kyslíka sa dá vypočítať priamo z rozdielu zlučovacích voľných energií magnetitu a hematitu pri danej teplote a tlaku. Dosadením príslušných hodnôt do tejto rovnice dostávame:

$$\log f_{\rm O_2} = \frac{-211520\rm{J}}{2,303 \times 8,314\rm{J}\rm{K}^{-1} \times 1000\rm{K}} = -11,05$$
(8-93)

Keď je celkový tlak v sústave väčší ako 1 bar, je nevyhnutné zahrnúť do výpočtu fugacity kyslíka korekciu na tlak. Korekcia na tlak je úmerná objemovej zmene, ktorá sprevádza reakciu oxidácie magnetitu na hematit:

$$\Delta V_S = 6\overline{V}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4\overline{V}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = +0.3548 \text{ J.bar}^{-1}$$

Kompletná tlaková korekcia na rovnováhu medzi magnetitom a hematitom je:

$$\frac{\Delta V_s(P-1)}{RT} \Rightarrow \frac{0.0185(P-1)}{T}$$
(8-94)

Napr. po zahrnutí korekcie na tlak bude mať fugacita kyslíka pri tlaku 5 kbar a teplote 1000 K hodnotu $f_{0_2} = -10,96$. Vplyv celkového tlaku na fugacitu kyslíka pre väčšinu oxidačno-redukčných reakcií, ktoré zahŕňajú silikátové minerály a oxidy, je obyčajne malý, avšak nikdy by sa nemal zanedbať.

Rovnovážna reakcia magnetit/hematit je len jedna z významných reakcií, ktoré sa môžu uplatňovať v silikátových magmatických sústavách so železom. Ďalšie významné reakcie, usporiadané v smere klesajúcej fugacity kyslíka sú nasledovné:

$$\begin{array}{c} 3Fe_2SiO_{4(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2Fe_3O_{4(s)} + 3SiO_{2(s)} \\ fayalit \\ magnetit \\ kremeň \end{array} \tag{FMQ}$$

$$\frac{6}{4x-3} \operatorname{Fe}_{x} O_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow \frac{2x}{4x-3} \operatorname{Fe}_{3} O_{4(s)}$$
wüstit magnetit (WM)

$$3/2Fe_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 1/2Fe_3O_{4(s)}$$
 (IM)
železo magnetit

 $2xFe_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2Fe_xO_{(s)}$ (IW) železo wüstit

$$SiO_{2(s)} + 2Fe_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow Fe_2SiO_{4(s)}$$
 (QIF)
kremeň železo fayalit

Wüstit je nestechiometrická fáza s pomerom Fe/O, ktorý závisí od f_{O_2} a *T*. Symbol *x* v reakciách udáva mieru voľných pozícií, ktorá vyplýva z prítomnosti obidvoch katiónov, Fe²⁺ a Fe³⁺, vo wüstite a pohybuje sa v intervale 0,85-0,95. Wüstit je nestabilný voči magnetitu a železu pod teplotou približne 835 K.

Uvedené oxidačno-redukčné reakcie sú znázornené na obr. 8-9 a bežne sa považujú za príklady tzv. "kyslíkových pufrov". Za danej teploty a tlaku a rovnovážnej koexistencie všetkých uvažovaných fáz má fugacita kyslíka presne určenú jednu hodnotu. Napr. v sústave magnetit + hematit pri teplote 1000 K a tlaku 1 bar, ak sa zvýši fugacita kyslíka nad rovnovážnu hodnotu –11,05, bude prebiehať oxidácia magnetitu na hematit, pokiaľ sa fugacita kyslíka znovu nevráti na pôvodnú rovnovážnu hodnotu určenú koexistenciou magnetitu a hematitu. K zvyšovaniu fugacity kyslíka v tejto sústave môže dochádzať len v takom prípade, keď všetko množstvo magnetitu sa premení na hematit, to znamená po vyčerpaní pufračnej kapacity sústavy.

Zem ako celok má veľmi široký diapazón oxidačno-redukčných podmienok. V zemskom jadre vystupuje Fe vo forme kovového železa spolu s Ni, v plášti ako Fe²⁺ a na zemskom povrchu vystupuje vo forme veľmi stabilných minerálov Fe³⁺ (napr. goethit, hematit). Pri hladine mora, kde je celkový tlak približne 1 bar a mólový zlomok kyslíka vo vzduchu 0,21, parciálny tlak kyslíka je $P_{0_2} = 0,21$ bar. V rovnováhe sa musí uvedený P_{0_2} rovnať fugacite kyslíka v tavenine, ktorá sa nachádza pri povrchu Zeme, takže prirodzené taveniny majú horný limit fugacity kyslíka $f_{0_2} = 0,21$ bar (10^{-0,68} bar). Len v mesačných bazaltoch a v zriedkavo sa vyskytujúcich kontinentálnych bazaltoch, ktoré vznikli z intrudovaných a redukovaných magiem prostredníctvom interakcie s uhlím sa železo vyskytuje v kovovom stave alebo vo forme wüstitu (FeO).



Obr. 8-9. Krivky kyslíkových pufrov v sústave Fe-Si-O pri celkovom tlaku 1 bar. V každej pufračnej reakcii uvedenej v tomto obrázku je stabilná pravá strana pod príslušnou krivkou. V sústavách, ktoré obsahujú prebytok kremeňa (t.j. v ktorých je aktivita SiO₂ jednotková), je magnetit stabilný v oblasti ohraničenej krivkami MH a FMQ. V sústavách bez SiO₂ sa rozširuje stabilita magnetitu až po krivku WM. Body predstavujú fugacity kyslíka a teplotu, pri ktorých vykryštalizovali koexistujúce oxidy Fe-Ti v sérii 65 ryolitových, dacitových a andezitových magmiem vyvretých v r. 1912 z kaldery Novarupta na začiatku údolia Valley of Ten Smokes, Národný Park Katmai, Aljaška (Hildreth 1983 in Best & Christiansen 2001). Upravené podľa Haas & Hemingway (1992).

Z obr. 8-9 si možno všimnúť, že stabilita magnetitu je v prítomnosti kremeňa obmedzená na oblasť medzi krivkami pre reakciu magnetit-hematit (MH) a reakciu fayalitmagnetit-kremeň (FMQ), avšak v neprítomnosti kremeňa sa rozširuje do nižších hodnôt f_{0_2} daných reakciou wüstit-magnetit (WM). Stabilita wüstitu je obmedzená na úzky pás ohraničený krivkami pre reakcie WM a železo-wüstit (IW). Keďže v terestriálnych horninách sa wüstit a železo vyskytujú zriedkavo, charakteristické hodnoty fugacity kyslíka v magmatických a metamorfných sústavách ležia nad stabilitným poľom wüstitu. Keď sa vystupujúce magmy dostanú do styku s meteorickými podzemnými vodami pri povrchu Zeme alebo so zemskou atmosférou, Fe^{2+} prítomné v magme môže byť v závislosti od kinetických faktorov čiastočne zoxidované na Fe^{3+} . Pri vyšších hodnotách fugacity kyslíka je stabilný hematit. Pretože v bazaltových lávach obohatených o železo, ktoré prenikajú na povrch, sa tvoria veľmi jemné častice hematitu, bývajú na niektorých miestach sfarbené do červena. Za predpokladu, že magnetit zostáva v rovnováhe s hematitom v pufračnej reakcii MH, klesajúca teplota vedie k poklesu vo fugacite kyslíka sústava, pretože kyslík sa spotrebuje na vznik hematitu. Po oxidácii všetkého magnetitu sa sústava prestane riadiť rovnovážnou krivkou MH (obr. 8-9) a vstupuje do stabilitného poľa hematitu, pričom teplota *T* a fugacita kyslíka *f*o₂ nie sú naďalej navzájom závislé.

Hoci sa dajú tieto krivky vypočítať z termodynamických veličín, ako sme ukázali na reakcii MH, hodnoty fugacity kyslíka týchto reakcií sa bežne stanovujú experimentálne. Jednou z používaných moderných metód je vysoko-teplotná termogravimetrická bilancia, ktorá sa zakladá na meraní veľmi malých zmien v hmotnosti v dôsledku straty alebo prijímania kyslíka v pevných fázach. Pevná elektródová bunka sa používa na monitorovanie zmien vo fugacite kyslíka. Elektródová bunka pozostáva z pevného roztoku zirkónia ZrO₂ a CaO alebo Y₂O₃. Katióny s nižším mocenstvom, ktoré nahradzujú časť Zr⁴⁺, vytvoria v kryštálovej štruktúre pevného roztoku voľné pozície so záporným nábojom. Za pôsobenia elektrického poľa sa anióny O²⁻ vymieňajú s voľnými aniónovými pozíciami a pohybujú sa smerom ku kladnému potenciálu. Elektrický potenciál takejto bunky je citlivý na aktivitu kyslíkových aniónov a dá sa kalibrovať vzhľadom k f_{0_2} (Sato 1971). Hodnoty fugacity kyslíka sa môžu meniť prostredníctvom regulácie parciálnych tlakov dvoch plynných fáz, ktoré sprevádzajú uvažovanú oxidačno-redukčnú reakciu, napr. CO-CO₂ alebo CO₂-H₂ (Nafziger et al. 1971) a dajú sa merať zirkóniovou elektródou.

Teraz sa budeme zaoberať vplyvom vody na oxidačno-redukčné reakcie, ktorým sme sa doteraz venovali. Pridanie vody nemôže zmeniť fugacitu kyslíka v žiadnej z uvedených reakcií, pretože jej prítomnosť nemení termodynamické vlastnosti prítomných pevných fáz. Avšak, pri vysokých teplotách dochádza k rýchlemu tepelnému rozkladu vody podľa reakcie:

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(g)}$$

s rovnovážnou konštantou:

$$K_{\rm W} = \frac{f_{\rm H_2O}}{f_{\rm H_2} f_{\rm O_2}^{1/2}}$$
(8-95)

V rovnováhe bude plynná fáza v sústave obsahovať vodnú paru, molekuly O_2 a H_2 a celkový tlak sústavy bude daný výrazom:

$$P_{\text{total}} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{f_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{H}_2}} + \frac{f_{\text{O}_2}}{\phi_{\text{O}_2}}$$
(8-96)

Rovnica (8-96) platí, keď sa predpokladá ideálne zmiešavanie v plynnom roztoku. Posledný člen rovnice (8-96) predstavuje parciálny tlak kyslíka, s ktorým netreba uvažovať v súčte, pretože v bežných oxidačno-redukčných reakciách má tak nízke hodnoty, že len v zanedbateľnej miere prispieva k celkovému tlaku. Dosadením rovnice (8-95) do rovnice (8-96) získame:

$$P_{\text{total}} = \frac{K_{\text{W}} f_{\text{H}_2} f_{\text{O}_2}^{1/2}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{f_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{H}_2}}$$
(8-97)

Ak v uvažovanej sústave prebieha určitá "pufračná" reakcia, fugacita kyslíka v rovnici (8-97) je presne určená rovnovážnou konštantou tejto reakcie K_{pufr} . Jedinou neznámou veličinou

v rovnici (8-97) je fugacita vodíka, ktorá sa dá vypočítať dosadením K_{pufr} za f_{O_2} a následnou úpravou, pričom dostaneme:

$$f_{\rm H_2} = P_{\rm total} \left(\frac{K_{\rm W} K_{\rm pufr}^{1/2}}{\phi_{\rm H_2 O}} + \frac{1}{\phi_{\rm H_2}} \right)^{-1}$$
(8-98)

Parciálne tlaky vodíka pre tri z vyššie spomínaných reakcií (alebo "kyslíkových pufrov") v sústave Fe-Si-O-H pri $P_{total} = 1$ kbar vypočítané podľa rovnice (8-98) sú znázornené na obr. 8-10. Z obr. 8-10 je zrejmé, že fluidná fáza pozostáva zo zmesi H₂-H₂O, pričom podiel vodíka sa zvyšuje s klesajúcou fugacitou kyslíka. Nad poľom stability fayalitu pri všetkých hodnotách fugacity kyslíka sú rovnovážne hodnoty parciálnych tlakov vodíka realtívne nízke v porovnaní s celkovým tlakom.



Obr. 8-10. Hodnoty parciálneho tlaku vodíka P_{H_2} pre pufračné reakcie WM, FMQ a MH v závislosti od teploty pre plynnú sústavu O-H pri celkovom tlaku 1 kbar. Zvyšok plynnej fázy pozostáva len z H₂O, pretože parciálny tlak kyslíka P_{O_2} je veľmi nízky. Molekulový vodík H₂ je významnou zložkou (> 1 %) plynnej fázy len vo viac redukčných podmienkach ako predstavuje "pufračná" reakcia FMQ.

8.5.2. Rovnováha v sústavách s uhlíkom

Okrem vody, vodíka a kyslíka sú vo vysokoteplotnej plynnej fáze geochemicky významnými zložkami aj zlúčeniny, ktoré obsahujú uhlík, najmä CO₂ a CH₄. Tieto plyny sa tiež uplatňujú v oxidačno-redukčných reakciách. Fugacita kyslíka sústavy C-O je určovaná prítomnosťou grafitu. Príslušné reakcie sú nasledovné:

$$C_{(gr)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$$

$$K_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{f_{O_2}}$$

$$C_{(gr)} + 1/2O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)}$$
(8-99)

$$K_{\rm CO} = \frac{f_{\rm CO}}{f_{\rm O_2}^{1/2}} \tag{8-100}$$

$$P_{\text{total}} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{\phi_{\text{CO}_2}} + \frac{f_{\text{CO}}}{\phi_{\text{CO}}}$$
(8-101)

Dosadením rovníc (8-99) a (8-100) do rovnice (8-101), získame kvadratickú rovnicu vzhľadom k $f_{\rm O_2}$:

$$\left(\frac{K_{\rm CO_2}}{\phi_{\rm CO_2}}\right)^2 f_{\rm O_2}^2 - \left[2P_{\rm total} \frac{K_{\rm CO_2}}{\phi_{\rm CO_2}} + \left(\frac{K_{\rm CO}}{\phi_{\rm CO}}\right)^2\right] f_{\rm O_2} + P_{\rm total}^2 = 0$$
(8-102)

Dosadením príslušných hodnôt rovnovážnych konštánt a fugacitných koeficientov do rovnice (8-102) vieme potom vypočítať fugacitu kyslíka pri akejkoľvek hodnote celkového tlaku a teploty. Fugacita kyslíka určovaná rovnováhou grafitu je extrémne citlivá na celkový tlak v sústave P_{total} . Obr. 8-11 ukazuje rozdiely v f_{0_2} medzi tlakom 1 bar a 2 kbar, ktoré vedú k hodnotám f_{0_2} , líšiace sa rádovo až o 5 desatinných miest pri 1200 K.



Obr. 8-11. Hodnoty fugacity kyslíka pre reakciu grafit-CO-CO₂ v závislosti od teploty. Je vidieť, že fugacita kyslíka výrazne závisí aj od celkového tlaku (plne vyznačené krivky). Čiarkované krivky ohraničujú stabilitné pole fayalitu v sústave Fe-Si-O (spodná krivka = QIF; vrchná krivka = FMQ). Horná časť grafu znázorňuje mólový zlomok CO₂ v plynnej fáze, pričom podiel oxidu uhoľnatého CO je zanedbateľný pod teplotou 1000 K. Podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Čiarkovane vyznačené krivky v obr. 8-11 sú hodnoty f_{O_2} pre reakcie QIF (kremeň-železofayalit) a FMQ (fayalit-magnetit-kremeň), ktoré sú vynesené pre porovnanie. Vrchná časť obr. 8-11 znázorňuje mólový zlomok CO₂ v závislosti od teploty. Len pri teplotách nad 1100 K sa významnou zložkou plynnej fázy stáva aj CO. Súvislé krivky vynesené v obr. 8-11 definujú maximálnu stabilitu grafitu pri tlaku 1 bar a 2 kbar. Pri vyšších hodnotách f_{O_2} ako je rovnovážna hodnota f_{O_2} pri danej teplote dochádza k oxidácii grafitu. Avšak, pri konštantnej teplote sú možné aj nižšie hodnoty fugacity kyslíka na zachovanie rovnováhy s grafitom, ak sa do plynnej fázy pridá vodík ako ďalšia zložka. Pridanie vodíka vyvoláva zvýšenie počtu stupňov voľnosti sústavy o 1, takže f_{O_2} už nie je viazaná iba na uvedené krivky v obr. 8-11. Dodanie ďalšej zložky zaistí, že fugacita kyslíka nebude ďalej pufrovaná rovnováhou s grafitom. Prítomnosť grafitu v metamorfovaných horninách neznamená, že fugacita kyslíka metamorfných fluíd je definovaná rovnováhou s grafitom. Výnimkou je prípad, keď existuje dôkaz, že fluidná fáza je skutočne dvojzložková sústava C-O.



Obr. 8-12. Zloženie plynnej sústavy C-O-H, ktorá je v rovnováhe s grafitom, vypočítané pre celkový tlak 2 kbar a fugacitu kyslíka o 2 log-jednotky redukčnejšiu ako udáva reakcia FMQ. Podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Sústava C-O-H obsahuje veľký počet rozdielnych organických molekulových foriem, ktoré sú plynmi pri vysokých teplotách a tlakoch. Avšak, vo významnejšom množstve, okrem CO₂, CO, H₂O a H₂, sa v sústave C-O-H nachádza jedine metán CH₄. Celkový tlak v sústave C-O-H bude daný súčtom parciálnych tlakov jednotlivých zložiek:

$$P_{\text{total}} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{f_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{H}_2}} + \frac{f_{\text{CO}_2}}{\phi_{\text{CO}_2}} + \frac{f_{\text{CO}}}{\phi_{\text{CO}}} + \frac{f_{\text{CH}_4}}{\phi_{\text{CH}_4}}$$
(8-103)

Zloženie plynnej zmesi v rovnováhe s grafitom sa dá približne vypočítať dosadením rovníc (8-95), (8-99) a (8-100) a rovnovážnej konštanty pre metán:

$$C_{(gr)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)}$$

$$K_{CH_4} = \frac{f_{CH_4}}{f_{H_2}^2}$$
(8-104)

do rovnice (8-103) a vyjadrením všetkých fugacít pomocou f_{O_2} alebo f_{H_2} . Na riešenie výslednej rovnice je nevyhnutné presne zadefinovať hodnotu f_{H_2} alebo f_{O_2} . Napr. obr. 8-12 znázorňuje zloženie plynnej zmesi v závislosti od teploty pre hodnoty fugacity kyslíka, ktoré boli l'ubovoľne zvolené tak, že sú o dve desatinné miesta nižšie ako hodnoty fugacity kyslíka dané reakciou FMQ. Možno si všimnúť, že metán je dôležitou zložkou plynnej zmesi pri nižších teplotách a pri vyšších teplotách je nahradzovaný CO₂. Je to najmä dôsledkom skutočnosti, že krivky, ktoré udávajú fugacitu kyslíka pre rovnováhu grafit-CO-CO₂ majú menší sklon ako krivky "kyslíkových pufrov". Z tohto dôvodu, ak sa zvolia za určujúce hodnoty fugacity kyslíka podľa niektorého z "kyslíkových pufrov", plynná zmes má vyšší oxidačný potenciál s rastúcou teplotou ako podľa grafitovej rovnováhy. S klesajúcou fugacitou kyslíka bude plynná zmes obsahovať najmä CH₄ + H₂ + H₂O so zanedbateľnými množstvami CO₂ a CO. Pri hodnotách f_{O_2} vyšších ako sú hodnoty f_{O_2} dané rovnováhou s grafitom bude plynná zmes obsahovať výlučne CO₂ a H₂O.

DODATOK 1

Entropia a neusporiadanosť – základný štatistický výklad

Nasledovný argument ukazuje, že entropia je mierou neusporiadanosti molekúl v danej sústave. Bežne používaný príklad expanzie plynu do vákua (obr. D1-1) poskytuje základ pre štatistický výklad entropie. Neusporiadanosť v tejto sústave sa dá vyjadriť ako počet pozícií, v ktorých sa môže uvažovaná molekula nachádzať. Ak existuje viacej dostupných pozícií, pravdepodobnosť, že daná molekula sa vyskytuje v ktorejkoľvek jednej pozícii je veľmi nízka. Hovoríme, že sústava je neusporiadaná. Sústava je vysoko usporiadaná, ak počet všetkých možných pozícií je malý.



Obr. D1-1. Expanzia plynu do vákua.

Pravdepodobnosť výskytu uvažovanej molekuly plynu v danom objeme priestoru V je priamo úmerná veľkosti tohto objemu. Ak zavedieme pre pravdepodobnosť (alebo štatistickú váhu) symbol ω , dá sa napísať:

$$\omega = cV \tag{D1-1}$$

kde *c* je konštanta úmernosti. Ak sústava obsahuje dve molekuly, pravdepodobnosť výskytu obidvoch molekúl v oblasti toho istého objemu je daná ako súčin jednotlivých pravdepodobností ω^2 . Pre sústavu, ktorá obsahuje *N* molekúl, pravdepodobnosť výskytu všetkých molekúl v oblasti rovnakého objemu Ω je:

$$\Omega = \omega^N = (cV)^N \tag{D1-2}$$

Keď zoberieme do úvahy obr. D1-1, máme dve možnosti. Prvá možnosť je, že všetky molekuly sa nachádzajú v komore A, ktorá má pravdepodobnosť $\Omega_1 = c^N V_A^N$. Druhá možnosť je, že molekuly sú roztrúsené v obidvoch komorách A a B. Tejto možnosti zodpovedá pravdepodobnosť $\Omega_2 = c^N (V_A + V_B)^N$. Je zrejmé, že Ω_2 je väčšia ako Ω_1 . Je to bežne pozorovaný jav: ak budú na začiatku všetky molekuly umiestnené len v komore A, úplne prirodzene budú difundovať takým spôsobom, aby vyplnili obidve komory. Toto naznačuje, že akákoľvek samovoľná zmena bude mať tendenciu prebiehať smerom do stavu vyššej pravdepodobnosti alebo vyššej neusporiadanosti. Konečný stav je rovnovážny stav.

Teraz môžeme vyjadriť štatistickú entropiu sústavy ako určitú funkciu pravdepodobnosti Ω . Všeobecný vzťah má tento tvar:

$$S = k \ln \Omega \tag{D1-3}$$

Konštanta úmernosti k sa nazýva Boltzmannova konštanta. Z uvedenej rovnice vyplýva, že samovoľné premeny prebiehajú do stavu vyššej štatistickej entropie.

Entropia definovaná ako prirodzený logaritmus pravdepodobnosti má aditívne vlastnosti. Je to z toho dôvodu, že Ω je úmerná V^N . Keď zmeníme počet molekúl z N na 2N, v tom istom objeme, hodnota Ω sa zmení na Ω^2 . Entropia sa zákonite zdvojnásobí z $S = k \ln \Omega$

na $S = 2k \ln \Omega$. Tento príklad ukazuje, že štatistická entropia je úmerná množstvu prítomnej hmoty a preto je extenzívnou veličinou.

Kvapaliny majú nižšie hodnoty entropie ako ich zodpovedajúce plynné skupenstvo. V plynnom skupenstve je množstvo dostupného priestoru na jednu molekulu veľké. V kvapalnom skupenstve je koncentrácia častíc veľmi vysoká a samotný objem častíc zmenšuje dostupnosť priestoru pre ďalšie molekuly. Látky v pevnom skupenstve majú nižšie hodnoty entropie ako ich zodpovedajúce kvapaliny. Je to z dôvodu, že počet možných pozícií pre danú molekulu v kvapaline je väčší ako v pevnej látke, kde sú častice viazané na presné kryštalografické polohy.

Rovnosť medzi štatistickou a termodynamickou entropiou

Zmena v termodynamickej entropii, ktorá doprevádza izotermickú expanziu n mólov ideálneho plynu z počiatočného objemu V_1 na konečný objem V_2 je definovaná rovnicou:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{D1-4}$$

Zmena v štatistickej entropii pre ten istý proces sa dá odvodiť zo vzťahu, že $\Delta S = S_2 - S_1$, pričom dostaneme:

$$\Delta S = k \ln(cV_2^N) - k \ln(cV_1^N) = k \ln \frac{cV_2^N}{cV_1^N}$$
(D1-5)

Symbol c sa vyruší a N sa dá nahradiť súčinom nN_a , kde N_a je Avogadrova konštanta. Takže platí:

$$\Delta S = nN_a k \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{D1-6}$$

Porovnanie rovníc (D1-4) a (D1-6) ukazuje, že štatistická entropia a termodynamická entropia majú ten istý tvar pre rovnaký proces.

Budeme predpokladať, že štatistická entropia je identická termodynamickej entropii. Táto rovnosť vedie k záveru, že $R = N_a k$. Je však potrebné zdôrazniť, že podobnosť rovníc (D1-4) a (D1-6) je ukážková, avšak neposkytuje dôkaz. Všeobecný dôkaz rovnosti je však veľmi zložitý a presahuje možnosti tejto práce.

DODATOK 2

Vznik pevných roztokov

Mnohé minerály, vrátane silikátov, majú odlišnosti v chemickom zložení. Veď niektoré minerály s rovnakou kryštálovou štruktúrou sa dajú od seba zreteľne odlíšiť priamo podľa relatívne malých rozdielov v chemickom zložení. Premenlivosť v zložení sa dá vyjadriť ako miešanie dvoch alebo viacerých rozdielnych zložiek. Ak je miešanie ideálne vzhľadom na Raoultov zákon, aktivita ktorejkoľvek uvažovanej zložky sa môže rovnať jej mólovému zlomku. Ideálne miešanie je v pevných roztokoch zriedkavé.

Pevné roztoky nepredstavujú jednoduché homogénne zmesi ako plynné alebo kvapalné V pevných látkach sú atómv umiestnené v diskrétnych (oddelených) zmesi. kryštalografických polohách štruktúry. Z tohto dôvodu je vznik pevných roztokov často spojený len s výmenou alebo miešaním atómov v polohách, pričom kryštalografická štruktúra zostáva obyčajne zachovaná. Napr. OH⁻ nahrádza F⁻ v amfiboloch, sľudách a íloch. V karbonátoch je bežná výmena Ca^{2+} za Mg^{2+} . Výmena iónov na polohách má určitý základ v termodynamike. Napr. v pyroxénoch existujú dva odlišné typy polôh: tetraedrická poloha, ktorá zvyčajne obsahuje Ca^{2+} alebo Na⁺ a oktaedrická poloha obsadená jedným alebo viacerými z iónov ako Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ a Fe²⁺. Existuje viacero možností, ktorými môžu byť ióny rozptýlené na polohách. Ak sa ióny vymieňajú nezávisle na každej z uvedených polôh, máme odlišnú situáciu od tej, pri ktorej výmena na jednej polohe je prepojená s výmenou na druhej polohe. Ak sa napr. zvýši počet trojmocných iónov na oktaedrickej polohe v dôsledku výmeny dvojmocného iónu, nábojová rovnováha sa môže zachovať súčasnou výmenou dvojmocného iónu v tetraedrickej polohe za jednomocný ión. Tento typ výmeny prebieha tiež v živcoch, amfiboloch, sľudách a íloch. Takýto výmenný proces nielenže komplikuje určovanie aktivít jednotlivých zložiek, ale znemožňuje aj výber zložiek, ktoré mohli tvoriť daný pevný roztok. V prípade pyroxénov môžu byť zložkami minerály diopsid $(CaFe^{II}Si_2O_{6(s)}),$ $(NaFe^{III}Si_2O_{6(s)})$ hedenbergit akmit $(CaMgSiO_2O_{6(s)}),$ а iadeit $(NaAl^{III}Si_2O_{6(s)})$, avšak existuje oveľa viacej zodpovedajúcich chemických vzorcov.

Výpočet aktivity v ideálnych pevných roztokoch

V určitých aplikáciách v geochémii, mineralógii a petrológii je nevyhnutné určiť aktivitu alebo štandardný chemický potenciál uvažovanej zložky v pevnom roztoku. V ďalších aplikáciách môže byť žiadúce poznanie štandardného chemického potenciálu celého pevného roztoku. Je viacero metód, ktoré slúžia na výpočet uvedených vlastností pevných roztokov. V tomto dodatku sa budeme venovať jednej z najdôležitejších metód výpočtu, ktorá sa nazýva model miešania na polohách (z angl. mixing-on-sites, MOS model). Model MOS je založený na predpoklade, že všetky ióny, ktoré obsadzujú danú kryštalografickú polohu sa miešajú nezávisle a náhodne na tejto polohe. Napr. granáty majú všeobecný vzorec X₃Y₂Si₃O₁₂, kde X a Y predstavujú prvky, pričom X obsadzuje kubickú polohu a Y oktaedrickú polohu. Kryštalografické merania ukazujú, že ióny Mg²⁺, Ca²⁺ a Fe²⁺ sa vyskytujú v kubickej polohe, zatiaľ čo Al³⁺ a Fe³⁺ sa miešajú na oktaedrickej polohe. Charakteristické chemické zloženie môže granátu byť napr. $(Mg_{0,12}Ca_{0,08}Fe_{0,8}{}^{II})_3(Al_{0,97}Fe_{0,03}{}^{III})_2Si_3O_{12}. Voľba zložiek v takejto zmesi je konvenčná$ záležitosť. Pre takúto sústavu môžeme zvoliť minerály pyrop (Mg₃Al₂Si₃O_{12(s)}), almandín $(Fe_3^{II}Al_2Si_3O_{12(s)})$, grosulár $(Ca_3Al_2Si_3O_{12(s)})$ a andradit $(Ca_3Fe_2Si_3O_{12(s)})$. Existujú aj ďalšie možné zložky vyplývajúce z dvojitých kombinácií týchto iónov na dvoch polohách, pričom každá z nich sa dá vyjadriť ako aktivita jednotlivých zložiek v pevnom roztoku granátu.

Aktivita ktorejkoľvek zložky v pevnom roztoku sa dá získať pomocou modelu MOS. Výpočet aktivity uvažovanej zložky v pevnom roztoku s viacerými kryštalografickými polohami sa zakladá na predpoklade, že všetky ióny sa náhodne miešajú na všetkých polohách, t.j. na polohách prebieha ideálne miešanie. Z toho vyplýva, že stačí vypočítať mólový zlomok uvažovanej zložky z mólových zlomkov jednotlivých iónov na polohách. Keďže miešanie iónov je ideálne, mólový zlomok uvažovanej zložky sa rovná jej aktivite.

Pre sústavu, ktorá obsahuje *K* polôh môžeme zadefinovať $X_{j,k}$ ako mólový zlomok iónu *j* na polohe typu *k*, pričom dostávame:

$$X_{j,k} = \frac{n_{j,k}}{\sum_{j} n_{j,k}} \tag{D2-1}$$

kde $n_{j,k}$ je počet mólov iónu *j* na polohe typu *k*. Ak je počet mólov iónu *j* na polohe typu *k* v zložke *i* daný symbolom $v_{i,j,k}$, vzťah pre aktivitu zložky *i* je:

$$a_i = q_i \prod_k \prod_j X_{j,k}^{\nu_{i,j,k}}$$
(D2-2)

kde q_i je konštanta úmernosti definovaná výrazom:

$$q_{i} = \prod_{k} \prod_{j} \left(\frac{v_{i,j,k}}{v_{i,k}} \right)^{v_{i,j,k}}$$
(D2-3)

kde $v_{i,k}$ je daný ako:

$$v_{i,k} = \sum_{j} v_{i,j,k} \tag{D2-4}$$

Keď uvažujeme granát ako príklad, zložky *i*, ióny *j* a polohy *k* označíme nasledovne:

i	j	k
Pyrop = 1	Mg = 1	X = 1
Almandín = 2	Ca = 2	Y = 2
Grosulár = 3	$Fe^{II} = 3$	
And radit $= 4$	Al = 4	
	$Fe^{III} = 5$	

Najprv musíme vypočítať konštanty $v_{i,j,k}$ od $v_{1,1,1}$ (ktorý predstavuje stechiometrický počet mólov Mg v pyrope na kubických polohách) až po $v_{4,5,2}$ (stechiometrický počet mólov Fe^{III} v andradite na oktaedrických polohách). Urobiť takýto výpočet znamená zostaviť dve matice typu $v_{i,j,k}$, jednu pre k = 1 a druhú pre k = 2. Každá matica má 5 stĺpcov (j = 1-5) a 4 riadky (i = 1-4). Väčšina prvkov týchto matíc bude rovná 0, pretože nie všetky ióny obsadzujú všetky polohy v zložkách. Jediné koeficienty s hodnotou odlišnou od 0 sú $v_{1,1,1}$, $v_{2,3,1}$, $v_{3,2,1}$ a $v_{4,2,1}$, ktoré sa rovnajú číslu 3 a $v_{1,4,2}$, $v_{2,4,2}$, $v_{3,4,2}$ a $v_{4,5,2}$ rovné číslu 2. Takéto zjednodušenie sa robí bežne a možno si všimnúť, že hodnota $v_{i,k} = v_{i,j,k}$ pre akýkoľvej ión *j*, ak iba jeden druh iónu obsadzuje polohu typu *k* vo vzorci zložky *i*. Za týchto podmienok $q_i = 1$. V granáte potom $v_{i,1}$ sa vždy rovná 3 a $v_{i,2}$ sa rovná 2. Aktivity jednotlivých zložiek v granáte so zložením (Mg_{0,12}Ca_{0,08}Fe_{0,8}^{III})₃(Al_{0,97}Fe_{0,03}^{III})₂Si₃O₁₂ podľa rovnice (D2-2) budú:

$$a_{1,py}^{gr} = X_{1,py}^{gr} = X_{1,1}^{3} \times X_{4,2}^{2} = 0,12^{3} \times 0,97^{2} = 1,626 \times 10^{-3}$$

$$a_{1,alm}^{gr} = X_{1,alm}^{gr} = X_{3,1}^{3} \times X_{4,2}^{2} = 0,8^{3} \times 0,97^{2} = 4,817 \times 10^{-1}$$

$$a_{1,gros}^{gr} = X_{1,gros}^{gr} = X_{2,1}^{3} \times X_{4,2}^{2} = 0,08^{3} \times 0,97^{2} = 4,817 \times 10^{-4}$$

$$a_{1,an}^{gr} = X_{1,an}^{gr} = X_{2,1}^{3} \times X_{5,2}^{2} = 0,08^{3} \times 0,03^{2} = 4,608 \times 10^{-7}$$

V reálnych granátoch je ešte nevyhnutné uvažovať s výmenou Si na tetraedrických polohách (Si_3O_{12}) za Al. Výpočty sa rozšíria na 4 zložky s 3 polohami, 7 iónov a 28 členov vyjadrujúcich mólové zlomky, z ktorých väčšina sa rovná 0.

Štandardná mólová Gibbsova energia tvorby pevného roztoku sa dá vypočítať zo súčtu mólových Gibbsových energií vzniku jednotlivých zložiek a mólovej Gibbsovej energie miešania (ΔG_{mix}). Gibbsova energia miešania je daná rovnicou:

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_{i} \left(\ln q_i + \sum_{k} \sum_{j} v_{i,j,k} \ln X_{j,k} \right)$$
(D2-5)

Entropia miešania je daná:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i} X_{i} \left(\ln q_{i} \sum_{k} \sum_{j} v_{i,j,k} \ln X_{j,k} \right)$$
(D2-6)

kde X_i je mólový zlomok zložky *i*. Je dobré poznamenať, že výpočet entropie miešania je kľúčový k predpovedaniu termodynamických vlastností pevných roztokov v ideálnych, ako aj v neideálnych sústavách.

K použitiu vyššie uvedených rovníc je nevyhnutné precízne vybrať zložky. Hlavná podmienka pre výber zložiek je, že chemické zloženie pevného roztoku je možné určiť zo súčtu každej zložky vynásobenej počtom mólov tejto zložky. Táto podmienka sa dá ľahko ukázať na príklade jednoduchého roztoku, ktorý obsahuje 1 mól NaCl a 2 móly KNO₃. Tento roztok sa dá popísať týmito dvomi zložkami alebo roztokom so zložením 1 mól NaNO₃, 1 mól KCl a 1 mól KNO₃. Na tomto príklade vidíme, že voľba zložiek NaNO₃ a KCl určuje, že k zachovaniu hmotnostnej bilancie tiež volíme za zložku KNO₃. Uvedený príklad zdôrazňuje argument, že chemické vzorce zložiek sa volia kvôli vhodnosti, avšak počet zložiek a ich jednotlivé množstvá sú viazané hmotnostnou bilanciou.

Vyššie uvedené rovnice (D2-5) a (D2-6) pre ΔG_{mix} a ΔS_{mix} platia pre ideálny prípad miešania v polohách. Je to v súlade so skutočnosťou, že entalpia miešania je v ideálnom prípade nulová ($\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix} = 0$). Hodnota entalpie miešania rovná 0 je často splnená v prípadoch, keď štandardné mólové objemy zložiek sa navzájom nelíšia o viac ako 5% a keď zložky majú podobnú kryštálovú štruktúru. Model MOS neobsahuje žiadne predpoklady pre výmenu atómov medzi energeticky rozdielnymi polohami alebo pre situácie, v ktorých q_i závisí od teploty. Táto situácia nastáva v prípade, keď pevné roztoky vykazujú usporiadanie alebo defekty závislé od teploty.

Výpočet aktivity v neideálnych pevných roztokoch

Modely pre ideálne roztoky nedokážu často vysvetliť správanie reálnych roztokov. Experimentálne údaje, dostupné v dnešnej dobe, ukazujú, že väčšina bežných pevných minerálnych roztokov, ako sú granáty, živce a sľudy, majú nenulové hodnoty entalpie miešania, ktoré sú priamym dôkazom neideálneho správania. Okrem toho, detailné štúdie prirodzených asociácií minerálov a fázových rovnováh tiež ukazujú, že pre takmer každú skupinu minerálov je bežná obmedzená miešateľnosť zložiek, ktoré tvoria pevný minerálny roztok. Všetky uvedené pozorovania dokazujú, že modely platné pre ideálne roztoky nie sú vhodné pre reálne kryštalické roztoky minerálov.

Mocninové, alebo tzv. Maclaurinove rady sú často vhodným nástrojom vyjadrenia komplexných matematických závislostí, najmä v prípadoch, keď skutočný tvar závislosti je neznámy. Tieto rady sú základom Margulesových rovníc, ktoré sa používajú na výpočet dodatkovej voľnej energie pevných roztokov. Napr. dodatková voľná energia sa dá vyjadriť pomocou rady:

$$G^{\rm D} = A + BX_2 + CX_2^2 + DX_2^3 + \dots$$
 (D2-7)

kde X_2 je mólový zlomok zložky 2.

Symetrický model pevného roztoku

Najjednoduchší prípad neideálneho správania roztoku je, keď dodatková voľná energia (a aj ďalšie termodynamické veličiny) sú symetrické okolo $X_1 = X_2 = 0.5$. K tejto situácii dochádza, keď v rovnici (D2-7) A = D. Podmienkou symetrie je:

$$BX_2 + CX_2^2 = BX_1 + CX_1^2$$
 (D2-8)

Dosadením $(1 - X_2)$ za X_1 dostávame:

$$BX_{2} + CX_{2}^{2} = B - BX_{2} + C - 2CX_{2} + CX_{2}^{2}$$
(D2-9)

a po úprave:

$$B(2X_2 - 1) = C(1 - 2X_2)$$
 (D2-10)

Ak pravú stranu rovnice (D2-10) vynásobíme číslom –1, tak uvedená rovnice nadobudne tvar: B = -C

Dosadením $W_G = -C = B$ v rovnici (D2-7) dostaneme: G

$$W^{\rm D} = W_G X_2 - W_G X_2^2 = W_G X_2 (1 - X_2) = X_1 X_2 W_G$$
(D2-11)

Symbol W sa nazýva interakčný člen (vychádza z toho, že neideálne správanie má svoj pôvod vo vzájomnom pôsobení medzi molekulami a atómami) a závisí od teploty, tlaku a povahy roztoku, avšak nezávisí od mólového zlomku X. Interakčný parameter W_G je daný rovnicou: W_{G}

$$W_{G} = W_{U} + PW_{V} - TW_{S} = W_{H} - TW_{S}$$
 (D2-12)

 W_H sa dá vyjadriť nasledovne:

$$W_H = W_U + PW_V \tag{D2-13}$$

Závislosť W_G od teploty a tlaku je daná vzťahmi:

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial T}\right)_P = -W_S \tag{D2-14}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial P}\right)_T = W_V \tag{D2-15}$$

Regulárny roztok je zvláštnym prípadom symetrického roztoku, keď $W_S = 0$, takže $W_G = W_H$. Ako si môžeme všimnúť z rovnice (D2-14), v regulárnych roztokoch W_G nezávisí od teploty. Regulárne roztoky sa zhodujú s prípadom, keď $S^D = 0$, a teda $\Delta S_{mix} = \Delta S_{ideal}$. K regulárnym roztokom patria napr. roztoky elektrolytov s jednoduchou, nespárenou aniónovou alebo katiónovou substitúciou (napr. roztok CaCl₂-CaBr₂) alebo pevné roztoky, v ktorých dochádza k jednoduchej výmene len na jednej pozícii (napr. Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄).

Pre dvojzložkový roztok, porovnaním rovnice (D2-11) s rovnicou (6-74) dostaneme:

$$G^{\rm D} = X_1 X_2 W_G = RT [X_1 \ln \lambda_1 + X_2 \ln \lambda_2]$$
 (D2-16)

Pre symetrické roztoky platí ďalšie obmedzenie že, ak $X_1 = X_2$, tak $\lambda_1 = \lambda_2$. Takže potom platí: $RT\ln\lambda_i = X_i^2 W_G$ (D2-17)

Z rovnice (D2-17) vyplývajú pre chemické potenciály zložiek 1 a 2 vzťahy:

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln X_1 + X_2^2 W_G$$
 (D2-18a)

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln X_2 + X_1^2 W_G$$
 (D2-18b)

Symetrický model v prípade čistej zložky a nekonečne zriedených roztokov prechádza na Raoultov a Henryho zákon. Ak teda $X_1 \rightarrow 1$, rovnice (D2-18a) a (D2-18b) sa zjednodušia na: $- \mu^{\circ} \pm RT \ln X$ $(D2 10_{2})$

$$\mu_1 = \mu_1 + KT \, \text{III} \, X_1 \tag{D2-19a}$$

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln X_2 + W_G \tag{D2-19b}$$

Rovnica (D2-19a) je matematickým vyjadrením Raoultovho zákona. Dosadením vzťahu: $\mu^* = \mu^{\circ} + W_G$
alebo: $W_G = RT \ln h$ do rovnice (D2-19b) dostávame Henryho zákon Interakčný pa

do rovnice (D2-19b) dostávame Henryho zákon. Interakčný parameter W_G je tak možné dať do súvislosti s Henryho konštantou a aktivitným koeficientom. V ideálnom roztoku je $V^D = 0$, takže aj koeficienty *A*, *B*, *C*, ... vystupujúce v Margulesovej rovnici sú rovné 0, t.j. A = B = C= D = ... = 0.

Asymetrický model pevného roztoku

Mnohé reálne roztoky, napr. pevné roztoky minerálov nevykazujú symetriu a preto je potrebné na ich popis použiť asymetrický model. V asymetrickom modeli platí, že koeficient D v rovnici (D2-7) má nenulovú hodnotu, to znamená, že uvažovaná termodynamická veličina sa musí rozložiť až po tretí mocninový člen v rozvojovom rade. V asymetrickom modeli je dodatková voľná energia dvojzložkového roztoku daná rovnicou:

$$G^{\rm D} = (W_{G_1}X_2 + W_{G_2}X_1)X_1X_2$$
 (D2-20)

Obidva interakčné parametre W_G sú závislé od Henryho konštanty podľa vzťahu:

$$W_{G_i} = \mu_i^* - \mu_i^o = RT \ln h_i$$
 (D2-21)

a zároveň závisia aj od tlaku. Aktivitné koeficienty sú vyjadrené rovnicou:

$$RT \ln \lambda_i = \left(2W_{G_j} - W_{G_i}\right)X_j^2 + 2\left(W_{G_i} - W_{G_j}\right)X_j^3$$
(D2-22)

kde j = 2 a i = 1 alebo opačne. Pevné roztoky alkalických živcov rady albit-ortoklas (NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈) alebo dioktaedrických sľúd rady muskovit-paragonit (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂-NaAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂) sú typickým príkladom asymetrických roztokov, ktoré tvoria čiastočne nemiešateľné roztoky pri všetkých subsolidových teplotách.



Obr. D2-1. Pevný roztok alkalických živcov vypočítaný pre teplotu 600 °C a tlak 200 MPa (= 2 kbar) použitím údajov z práce Thompson & Waldbaum (1969). $\Delta G_{real} = \Delta G_{ideal} + G^{D}$.

Na obr. D2-1 je znázornená závislosť ΔG_{real} , ΔG_{ideal} a G^{D} od mólového zlomku zložky 2 X_2 pevného roztoku alkalického živca, vypočítaná podľa asymetrického modelu pri 600 °C a 200 MPa (Thompson & Waldbaum 1969). Dodatková voľná energia G^{D} je vypočítaná podľa rovnice (D2-20), voľná energia miešania ideálneho roztoku podľa rovnice (6-40). Obr. D2-2 ukazuje závislosť ΔG_{real} od X_2 vypočítanú pri rozličných hodnotách teploty.



Obr. D2-2. Vplyv teploty na voľnú energiu ΔG_{real} pevného roztoku alkalických živcov vypočítaný pre tlak 200 MPa (= 2 kbar).

Princípy oddeľovania roztokov: nemiešateľnosť a exsolúcia

V reálnych roztokoch dochádza k situáciám, keď odpudivé sily medzi iónmi v pevnom roztoku sú tak veľké, že pôvodný homogénny pevný roztok sa rozdelí na dva pevné roztoky s rozdielnym zložením. Tento proces sa nazýva **exsolúcia**. Výskyt termodynamicky stabilných, koexistujúcich, navzájom nemiešateľných pevných roztokov je bežný prírodný jav. Príkladmi z geochémie a petrológie sú: (1) exsolučné lamely v pertitických živcoch, pyroxénoch, oxidoch a v ďalších mineráloch hornín, (2) prítomnosť kvapiek kovových sulfidov v silikátových magmách a (3) nemiešateľnosť CO₂ a H₂O pod teplotou 270 °C.

Pre vysvetlenie exsolúcie uvažujme dvojzložkovú sústavu albit-ortoklas (NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈), v ktorej zložky 1 a 2 môžu tvoriť čisté fázy a spolu tvoria pevný roztok označený v ďalšom texte ako *c*. Podmienka pre samovoľnú exsolúciu zložiek 1 a 2 za vzniku dvoch pevných roztokov je:

$$G_a + G_b < G_c$$

Voľná energia reálneho roztoku sa dá vyjadriť ako súčet voľnej energie ideálneho roztoku a dodatkovej voľnej energie:

$$\overline{G}_{\text{real}} = \overline{G}_{\text{ideal}} + G^{\text{D}}$$

Voľná energia ideálneho roztoku je daná rovnicou (6-42):

$$\overline{G}_{\text{ideal}} = \sum_{i} \mu_i^{\text{o}} X_i + RT \sum_{i} X_i \ln X_i$$
(6-42)

Navyše, člen vzťahujúci sa k ideálnemu roztoku pozostáva z dvoch ďalších členov, pričom prvý člen v rovnici (6-42) zodpovedá voľnej energii mechanickej zmesi (G_{zmes}) a druhý člen súvisí s voľnou energiou ideálneho miešania (ΔG_{mix}^{id}). Obr. D2-3a znázorňuje zmenu G^{D} , G_{zmes}

a G_{ideal} v tejto hypotetickej sústave. G_{zmes} je voľná energia mechanickej zmesi zložiek 1 a 2 (napr. albitu a ortoklasu). Obr. D2-3b ukazuje zmenu G_{real} v tejto sústave. Pokiaľ je hodnota G_{real} nižšia ako hodnota G_{zmes} , roztok je stabilnejší v porovnaní s čistými fázami 1 a 2. Tiež si môžeme všimnúť, že hodnoty G_{ideal} sú vždy nižšie ako hodnoty G_{zmes} , pokiaľ hodnoty G^D nie sú príliš vysoké. V tejto hypotetickej sústave znázornenej na obr. D2-3 je roztok vždy stabilnejší v porovnaní s mechanickou zmesou čistých koncových členov. Avšak, ak sa pozornejšie pozrieme na obr. D2-3b, všimneme si ďalšiu možnosť, že dve fázy *a* a *b*, z ktorých každá predstavuje pevný roztok zložiek 1 a 2, sú relatívne stabilnejšie ako celkový pevný roztok *c*. To znamená, že v rovnováhe sa budú z jedného pevného roztoku oddelovať dva iné pevné roztoky, k čomu aj v skutočnosti dochádza v alkalických živcoch pri nižších teplotách. Keď si pozrieme obr. D2-2, vidíme, že pri 800 °C má krivka pre G_{real} konkávny tvar vyhnutý smerom nahor, zatiaľ čo pri nižších teplotách, napr. 600 °C (obr. D2-1) sa objavia inflexné body a súčasne oblasť s konkávnym tvarom krivky ohnutým smerom dole. Tieto pozorovania naznačujú, že na odhad exsolúcie sa dajú použiť termodynamické výpočty. Pre dvojzložkový roztok sú členy G_{zmes} a ΔG_{mix}^{id} dané rovnicami:

$$G_{\rm zmes} = X_1 \mu_1^{\rm o} + X_2 \mu_2^{\rm o} \tag{D2-23}$$

$$\Delta G_{mix}^{id} = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$
 (D2-24)

V takomto prípade sa dá rovnica (6-42) napísať v tomto tvare:

$$\overline{G}_{\text{real}} = X_1 \mu_1^{\circ} + X_2 \mu_2^{\circ} + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + G^{\text{D}}$$
(D2-25)

Deriváciou tejto rovnice podľa X_2 a uvedomením si, že $X_1 = 1 - X_2$, získame:

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_{\text{real}}}{\partial X_2}\right) = \mu_2^{\circ} - \mu_1^{\circ} + RT \ln \frac{X_2}{X_1} + \left(\frac{\partial G^{\text{D}}}{\partial X_2}\right)$$
(D2-26)

Uvedená rovnica predstavuje dotyčnicu ku krivke závislosti G_{real} od X_2 . Druhá derivácia rovnice (D2-26) je:

$$\left(\frac{\partial^2 \overline{G}_{\text{real}}}{\partial X_2^2}\right) = \frac{RT}{X_1 X_2} + \left(\frac{\partial^2 G^{\text{D}}}{\partial X_2^2}\right)$$
(D2-27)

Rovnica (D2-27) udáva zmenu sklonu krivky so zmenou chemického zloženia. Pre ideálny roztok je $G^{D} = 0$, druhá derivácia je vždy kladná a krivka závislosti má konkávny tvar zahnutý smerom nahor. Avšak, v prípade reálnych roztokov môže mať G^{D} kladné alebo záporné hodnoty. Ak má G^{D} pre určitú kombináciu *P*, *T* a *X* zápornú hodnotu a jej absolútna hodnota je väčšia ako člen *RT*/*X*₁*X*₂, na krivke sa objavia inflexné body. Z toho vyplýva, že pri určitom zložení dochádza k samovoľnej exsolúcii:

$$\frac{RT}{X_1 X_2} + \left(\frac{\partial^2 G^{\mathrm{D}}}{\partial X_2^2}\right) \le 0$$
 (D2-28)

Inflexné body sú prítomné pri takom zložení, keď druhá derivácia je rovná 0, avšak, ako si možno všimnúť z obr. D2-3b, inflexné body nezodpovedajú termodynamickým limitom rozpustnosti, ktoré sú dané zložením v intervale X_2^a a X_2^b .

Ku krivke závislosti G_{real} od X_2 je možné vyniesť priamku, ktorá reprezentuje dotyčnicu v bodoch X_2^a a X_2^b . Táto priamka udáva voľnú energiu mechanickej zmesi dvoch pevných roztokov *a* a *b*. Fáza *a* pozostáva najmä zo zložky 1, ale zároveň obsahuje X_2^a zložky 2. Podobne, fáza *b* obsahuje predovšetkým zložku 2 s menším množstvom zložky 1. Každá mechanická zmes so zložením medzi X_2^a a X_2^b má nižšiu voľnú energiu ako akýkoľvek homogénny roztok rovnakého zloženia, ako znázorňujú šípky na obr. D2-3b. Zmes pevných roztokov *a* a *b* je teda termodynamicky stabilnejšia a dá sa očakávať, že akýkoľvek homogénny pevný roztok so zložením v intervale od X_2^a do X_2^b sa bude samovoľne rozdeľovať na dva pevné roztoky *a* a *b*.



Obr. D2-3. (a) Schématický izotermicko-izobarický diagram *G-X* pre reálny roztok, ktorý znázorňuje voľnú energiu mechanickej zmesi, ideálneho roztoku a dodatkovú voľnú energiu. (b) Schématický diagram *G-X* pre reálny roztok z obr. (a), pričom $G_{\text{real}} = G_{\text{ideal}} + G^{\text{D}}$. Dotyčnica k obidvom minimám na krivke udáva zloženie koexistujúcich navzájom nemiešateľných pevných roztokov *a* a *b*, pretože $\mu_1^a = \mu_1^b$ a $\mu_2^a = \mu_2^b$. (c) Diagram *T-X* pre tú istú sústavu ako v (b). Súvislá krivka reprezentuje solvus a čiarkovaná spinodálnu krivku. Symboly T_k a X_k vyjadrujú kritickú teplotu a kritické zloženie solvusu. V oblasti ohraničenej spinodálnou krivkou a solvusom sa nemôže uplatniť exsolúcia. Podľa Nordstrom & Munoz (1994).

Na obr. D2-2 môžeme vidieť inflexné body, ktoré vznikajú v pevnom roztoku alkalických živcov pri 650 °C. Inflexné body sú pri nižších teplotách čoraz viac výrazné a zároveň sa mení ich poloha vzhľadom k osi *x*, ktorá udáva zloženie. Alkalické živce sú príklad bežnej situácie, keď pri vyššej teplote tvoria jeden homogénny pevný roztok a pri nižšej teplote sa znižuje ich vzájomná miešateľnosť. Je to zapríčinené skutočnosťou, že voľná energia ideálneho miešania je čoraz menej záporná s klesajúcou teplotou.

Obr. D2-3c zobrazuje diagram teplota vs. zloženie, v ktorom je pri vyššej teplote oblasť existencie jedného homogénneho pevného roztoku a s poklesom teploty sa objavuje oblasť existencie dvoch koexistujúcich pevných roztokov, ktorá sa rozširuje s poklesom teploty. Hranica medzi oblasť ami označená súvislou krivkou je **solvus**.

Vyššie uvedená analýza exsolúcie platí pre nemiešateľné kvapaliny (silikátové a sulfidické taveniny) a pevné látky. Existuje však medzi nimi rozdiel. Exsolúcia v pevných látkach prebieha prostredníctvom difúzie atómov cez kryštálové mriežky, zatiaľ čo v kvapalinách sa uplatňuje na redistribúcii zložiek difúzia a advekcia. Na začiatku exsolúcie majú oddeľujúce sa fázy také isté zloženie ako pôvodný roztok a samovoľne sa musia zbaviť neželaných zložiek. V pevnom skupenstve môže tento proces prebiehať len prostredníctvom difúzie, ktorá je však veľmi pomalá. Vedie to ku vzniku kinetickej bariéry, ktorá často bráni odmiešavaniu, dokonca aj keď obidve oddelené fázy sú termodynamicky stabilnejšie ako jeden homogénny pevný roztok. Takúto situáciu znázorňuje obr. D2-4.



Obr. D2-4. Zväčšená časť diagramu *G-X*, ktorá znázorňuje pôvod spinodálnej krivky. Proces exsolúcie dvoch pevných roztokov (fáz) z jedného pevného roztoku musí prekonať určitú energetickú bariéru. Na začiatku exsolúcie z pevného roztoku so zložením C vznikajú dva oddeľujúce sa roztoky, ktorých zloženie je dané bodmi, napr. A' a B'. Avšak voľná energia mechanickej zmesi roztokov A' a B' má o hodnotu *G*_{unmix} väčšiu voľnú energiu ako pôvodný jeden pevný roztok. V tejto oblasti nebude exsolúcia ďalej prebiehať. K prerušeniu exsolúcie však nedôjde, ak pôvodný roztok má zloženie dané bodom C'.

Uvažujme určitý pevný roztok so zložením C. Z roztoku sa začnú oddeľovať pôvodné fázy A a B, ktoré majú na začiatku zloženie dané bodmi A' a B'. Aj keď mechanická zmes A a B bude mať nižšiu voľnú energiu ako pevný roztok C, počiatočné produkty exsolúcie A' a B' majú vyššiu voľnú energiu ako C. S pokračujúcou exsolúciou sa zloženie oddeľujúcich fáz A' a B' približuje k zloženiu fáz A a B, pričom ich voľná energia sa zvyšuje. Z toho vyplýva,

že exsolúcia spôsobí lokálny nárast vo voľnej energii a preto už nemôže ďalej prebiehať. Tento problém sa ale nevyskytne pri zložení v bode C', pretože mechanická zmes oddeľujúcich sa pôvodných fáz A'' a B'' má nižšiu voľnú energiu ako pôvodný roztok so zložením C'. To znamená, že skutočné obmedzenie exsolúcie nie je dané bodmi dotyčnice, ako je bod B, ale inflexnými bodmi (kde $\partial^2 G/\partial X^2 = 0$), ako je bod S. Geometrické miesto takýchto bodov je znázornené na obr. D2-3c ako prerušovaná krivka, ktorá sa nazýva **spinodálna krivka**.

PRÍLOHA 1

1.1. Hodnoty vybraných termodynamických veličín minerálov a ďalších zložiek pri 298,15 K a 101 325 Pa

V nasledujúcej tab. P1-1 sú uvedené hodnoty štandardných termodynamických veličín pre najdôležitejšie horninotvorné minerály a pre niektoré geologicky významné zložky. Tab. P1-1 obsahuje aj hodnoty koeficientov *a*, *b* a *c* jednotlivých komponentov, ktoré sú potrebné na prepočet izobarickej tepelnej kapacity pri štandardnej teplote na inú teplotu podľa Maier-Kelleyho vzťahu: $C_P = a + bT - c/T^2$. Údaje sú prevzaté z Helgeson et al. (1978) a Johnson et al. (1992).

Tabuľka P1-1. Hodnoty termodynamických veličín v štandardných podmienkach pre minerály a ďalšie zložky.

		ΔH_{f}°	S°	ΔG_{f}°	V°		C_P	
Komponent	Vzorec	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	cm ³ .mol ⁻¹	а	b	с
$H_2O_{(q)}$		-241.83	188.73	-228.58	24789	30.54	0.01029	0
$H_2O_{(1)}$		-285.83	69.950	-237.14	18.10	29.75	0.03448	0
Grafit	С	0	5.74	0	5.298	16.86	0.00478	853536
Diamant	С	1,895	2,377	2,90	3,417	9,498	0,01280	644336
$CO_{2(g)}$		-393,51	213,68	-394,37	24465,1	44,22	0,00879	861904
$CO_{(g)}^{2(g)}$		-110,53	197,55	-137,17	,	,	,	
$CH_{4(g)}$		-74,81	186,26	-50,71				
Kalcit	CaCO ₃	-1207,6	91,71	-1129,1	36,93	104,52	0,02192	2594080
Aragonit	CaCO ₃	-1206,4	93,91	-1128,3	34,15	84,22	0,04284	1397456
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	-2324,48	155,18	-2161,67	64,37	173,87	0,10022	4133792
Stroncianit	SrCO ₃	-1225,8	97,2	-1144,73				
Whiterit	BaCO ₃	-1210,85	112,13	-1132,21				
Anhydrit	$CaSO_4$	-1434,5	106,5	-1321,98	45,94	70,21	0,09874	0
Sádrovec	CaSO ₄ .2H ₂ O	-2022,92	193,9	-1797,36	74,69			
Baryt	$BaSO_4$	-1468,3	128,6	-1356,3	52,1	141,42	0	3527112
Celestín	$SrSO_4$	-1455,9	128,3	-1345,7				
α-kremeň	SiO ₂	-910,65	41,34	-856,3	22,69	46,94	0,03431	1129680
β-kremeň	SiO ₂	-910,25	41,82			60,29	0,00812	0
Cristobalit	SiO ₂	-853,10	43,40	-866,04	25,74	58,49	0,01397	1594104
Coesit	SiO ₂	-851,62	40,38	-863,66	20,64	46,02	0,00351	1129680
Chalcedón	SiO ₂	-905,4	41,34	-855,0	22,69	46,94	0,03431	1129680
Amorfný Si	SiO ₂ .nH ₂ O	-899,6	59,998	-850,2	29,00	24,81	0,19748	9497680
Korund	Al_2O_3	-1675,7	50,92	-1582,3	25,58	115,02	0,01179	3506192
Gibbsit	Al(OH) ₃	-1293,13	68,44	-1154,89	31,96	36,19	0,19079	0
Boehmit	AlO(OH)	-996,39	37,19	-918,4	19,54	60,40	0,01757	0
Diaspór	AlO(OH)	-983,57	35,27	-908,97	17,76	60,40	0,01757	0
Hematit	Fe ₂ O ₃	-824,72	87,74	-742,84	30,27	98,28	0,07782	1485320
Goethit	FeO(OH)	-559,33	60,38	-488,55	20,82			
Magnetit	Fe ₃ O ₄	-1116,13	146,14	-1012,93	44,52	91,55	0,20167	0
Periklas	MgO	-601,60	26,95	-569,31	11,25	42,59	0,00728	619232
Brucit	Mg(OH) ₂	-924,54	63,18	-833,51	24,63	101,03	0,01678	2556424
Magnezit	MgCO ₃	-1111,39	65,69	-1027,83	28,02	82,55	0,05246	1986563
Spinel	$MgAl_2O_4$	-2288,01	80,63	-2163,15	39,71	153,86	0,02684	4062246
Kyanit	Al ₂ SiO ₅	-2581,10	83,68	-2430,72	44,09	173,18	0,02853	5389871
Andaluzit	Al ₂ SiO ₅	-2576,78	92,88	-2429,18	51,53	172,84	0,02633	5184855
Sillimanit	Al ₂ SiO ₅	-2573,57	96,78	-2427,10	49,90	167,46	0,03092	4884443
Almandín	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	-5265,5	339,93		115,28	408,15	0,14075	7836623
Andradit	CaFe ₂ Si ₃ O ₁₂	-5775,36	293,42	-5425,89	131,85	475,02	0,06542	12923958
Grosulár	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	-6624,93	254,68	-6260,55	125,30	435,21	0,07117	11429851

Pokračovanie	Tab.	1-1
--------------	------	-----

		ΔH_{f}°	S°	ΔG_{f}°	V°		C_P	
Komponent	Vzorec	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	cm ³ .mol ⁻¹	a	b	с
Favalit	Fe ₂ SiO ₄	-1481.63	148.32	-1381.69	46.39	152.76	0.03916	2803280
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	-2175.68	95.19	-2056.70	43.79	149.83	0.02736	3564768
Kordierit	$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$	-9134.50	407.23	-8624.39	233.22	601.78	0.10795	16150240
Klinozoizit	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$	-6877.58	295.56	-6482.02	136.20	443.99	0.10549	11357468
Zoizit	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$	-6877,20	296,01	-6481,76	135,90	443,99	0,10549	11357468
Epidot	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ (OH)	-6460,06	314,97	-6070,59	139,20	492,13	0,05362	13331898
Lawsonit	CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ .H ₂ O	-4846,43	233,47	-4492,06	,	342,25	0,09774	6803184
Wollastonit	CaSiO ₃	-1630,04	82,01	-1544,84	39,93	111,46	0,01506	2727968
Jadeit	NaAlSi ₂ O ₆	-3011,94	133,47	-2842,80	60,44	201,67	0,04770	4966408
Enstatit	MgSiO ₃	-1546,77	67,86	-1459,92	31,28	102,72	0,01983	2627552
Ferrosilit	FeSiO ₃	-1195,06	94,56	-1117,80	32,59	110,83	0,02121	2322120
Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆	-3202,34	143,09	-3028,29	66,09	221,21	0,03280	6585616
Hedenbergit	CaFeSi ₂ O ₆	-2837,91	170,29	-2673,57	68,27	229,33	0,03418	6280184
Antofylit	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	-12086,5	538,06	-11361,4	264,4	755,97	0,25344	16092501
Tremolit	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	-12319,7	548,90	-11590,7	272,92	787,52	0,23972	18753525
Analcím	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	-3306,17	234,30	-3088,20	97,10	223,80	0,10100	3715392
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	-3921,02	210,04	-3708,31	100,07	258,15	0,05816	6280184
Anortit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-4215,60	205,43	-3991,86	100,79	264,89	0,06190	7112800
K-živec	KAlSi ₃ O ₈	-3971,04	213,93	-3746,24	108,87	267,06	0,05397	7133720
Nefelín	NaAlSiO ₄	-2093,01	124,35	-1978,50	54,16	150,24	0,02702	3066035
Kalsilit	KAlSiO ₄	-2131,36	133,26	-2015,64	59,89	123,14	0,07263	2225888
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-4109,61	203,05	-3789,09	99,52	304,47	0,12217	9003968
Pyrofylit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	-5628,79	239,32	-5255,09	126,60	332,34	0,16407	7230789
Chryzotil	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	-4364,43	221,33	-4037,02	108,5	317,23	0,13221	7355472
Antigorit	Mg48Si34O85(OH)62	-71424,6	3603,93	-66140,8	1749,45	5139,8	2,14957	112415712
Mastenec	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	-5903,29	260,83	-5523,67	136,25	345,10	0,17409	5581456
Annit	KFe ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	-5155,50	398,32	-4799,70	154,32	445,30	0,12456	8079304
Flogopit	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	-6226,07	287,86	-5841,65	149,66	420,95	0,12042	8995600
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	-5972,28	287,86	-5591,08	140,71	408,19	0,11037	10644096
Paragonit	NaAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	-5928,57	277,82	-5548,03	132,53	407,65	0,10251	11062496
Prehnit	$Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	-6201,06	272,25	-5818,01	140,33	383,25	0,15824	8200640
Margarit	CaAl ₃ (AlSi ₂ O ₁₀)(OH) ₂	-6217,52	266,94	-5834,04	129,4	428,86	0,06841	11736120
Chalkopyrit	CuFeS	-185,991	130,33	-187,862	42,83	86,985	0,05356	560656
Troilit	FeS	-100,416	60,291	-100,77	18,20	21,715	0,11046	0
Pyrit	FeS ₂	-171,544	52,928	-160,22	23,94	74,810	0,00552	1276120

 ΔH_f° - štandardná mólová zlučovacia entalpia; S° - absolútna mólová entropia; ΔG_f° - štandardná mólová zlučovacia voľná energia; V° - mólový objem; C_P° - štandardná mólová izobarická tepelná kapacita.

1.2. Hodnoty vybraných termodynamických veličín pre rozpúšťanie a zrážanie minerálnych fáz vo vode pri 298,15 K a 101 325 Pa

Údaje v tab. P1-2 a P1-3 sú prevzaté najmä z prác Appelo & Postma (1994), Nordstrom & Munoz (1994) a Nordstrom et al. (1990) a sú súčasťou databáz viacerých termodynamických počítačových programov určených na simuláciu geo-chemických procesov.

	ΔH_r°	ΔS_r°	ΔG_r°	$\log K_{eq}(K_{sp})$
Reakcia	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	
$Mg(OH)_{2(brunit)} + 2H^{+}_{(ac)} = Mg^{2+}_{(ac)} + 2H_2O_{(1)}$	-113 40	-339 18	-96 17	16 84
$MnO_{2}(surplusit) + 4H^{+}(a_{0}) + 2e^{-} = Mn^{2+}(a_{0}) + 2H_{2}O_{1}(b_{0})$	-272 42	223,10	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	41 38
$Mn_2O_4(a_{a_1}) + 8H^+(a_{a_2}) + 2e^- = 3Mn^{2+}(a_{a_2}) + 4H_2O_4(a_{a_1})$	-421.08			61.03
$MnOOH_{(maximum)} + 3H^{+}_{(ac)} + e^{-} = Mn^{2+}_{(ac)} + 2H_{2}O_{(ac)}$	121,00			25 34
$A1(OH)_{2(1110)} + 3H^{+}_{(a)} = A1^{3+}_{(a)} + 3H_{2}O_{(a)}$	-105 30	-201	-45 32	7 94
$A1(OH)_{3(gibosit)} + 3H^{+}_{(aq)} = A1^{3+}_{(aq)} + 3H_{2}O_{(1)}$	-110.88	201	10,52	10.8
$FeOOH_{(a,d)} + 3H^{+}_{(a)} = Fe^{3+}_{(a)} + 2H_{2}O_{(a)}$	110,00			-1.0
$Fe(OH)_{(goethit)} + 3H^{+}_{(ad)} = Fe^{3+}_{(ad)} + 3H_{2}O_{(f)}$				$30a^{1,0}$
$CaF_{2(q)} = Ca^{2+} + 2F^{-}$	14.3	-152.3	60.5	-10.6
$CaCO_{2(110011)} = Ca^{2+} + CO_{2}^{2-}$	-9.61	-194.6	48.4	-8.48
$C_{a}CO_{a}(a) = C_{a}^{2+} + CO_{a}^{2-}$	-10.83	-195.8	47 58	-8 34
$CaM\alpha(CO_2) = Ca^{2+} + M\alpha^{2+} + 2CO_2^{2-}$	-10,05	-159.6	97.55	-17.09
$SrCO_{2} = Sr^{2+} + CO^{2-}$	-1.67	-439,0	52.02	-0.27
$E_{a}CO_{3(stroncianit)} = SI_{aq} + CO_{3}_{aq}$	10.38	-105,1	52,92	10.80
$P_{a}CO = P_{a}^{2+} + CO^{2-}$	-10,38	154.0	10 07	-10,89
$DaCO_{3(\text{witherit})} - Da_{(aq)} + CO_{3(aq)}$ $MnCO_{3(aq)} - Mn^{2+} + CO_{3(aq)}$	2,94	-134,0	40,07	-0,50
$C_{a}SO_{a}C_{a}C_{a}SO_{a}C_{a}C_{a}C_{a}C_{a}C_{a}C_{a}C_{a}C$	-3,98	80.2	26.14	-11,15
$CaSO_{4.2}\Pi_2O_{(sádrovec)} - Ca_{(aq)} + SO_4_{(aq)} + 2\Pi_2O_{(l)}$	-0,40	-69,2	20,14	-4,38
$CaSO_{4(anhydrit)} - Ca_{(aq)} + SO_{4(aq)}$ SrSO - Sr ²⁺ + SO ²⁻	-17,8	-145,0	24,89	-4,50
$SISO_{4(celestin)} - SI_{(aq)} + SO_{4(aq)}$ $P_{a}SO_{a} - P_{a}^{2+} + SO_{a}^{2-}$	-4,54	-141,5	57,19	-0,02
$BaSO_{4(baryt)} = Ba_{(aq)} + SO_{4(aq)}$	20,5	-101,/	50,9	-9,97
$FeSO_4./H_2O_{(melanterit)} = Fe_{(aq)} + SO_4 (aq) + /H_2O_{(l)}$	20,54	9.05	22.7	-2,21
$SIO_{2(kremeň)} + 2H_2O_{(l)} = SI(OH)_4^{(aq)}$	25,1	8,05	22,7	-3,98
$SIO_{2(chalcedón)} + 2H_2O_{(1)} = SI(OH)_4_{(aq)}$	19,8	-1,68	20,3	-3,55
$S_{1O_{2(amorfny}S_{1})} + 2H_{2O_{1}} = S_{1(OH)_{4}(aq)}$	14,0	-5,03	15,5	-2,71
$AI_2SI_2O_5(OH)_{4(kaolinit)} + 6H_{(aq)} = 2AI_{(aq)} + 2SI(OH)_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$	-14/,7			7,435
$Mg_{3}Sl_{2}O_{5}(OH)_{4(chryzotil)} + 6H^{+}_{(aq)} = 3Mg^{2+}_{(aq)} + 2Sl(OH)_{4}^{+}_{(aq)} + UC$	-195,8			32,2
$H_2O_{(1)}$ CdS + H^+ - Cd^{2+} + HS^-	69 15			15.02
$CdCO = Cd^{2+} + CO^{2-}$	2 42			-13,95
$Cu(O_{3(otavit)} - Cu(aq) + CO_{3(aq)}$	-2,45			-15,74
$Cu_{3}(OH)_{2}(CO_{3})_{2(azurit)} + 2H_{(aq)} - 5Cu_{(aq)} + 2H_{2}O_{(1)} + 2CO_{3}_{(aq)}$	-99,43			-10,92
$Cu_2(O\Pi)_2(CO_3)_{(malachit)} + 2\Pi_{(aq)} - 2Cu_{(aq)} + 2\Pi_2O_{(l)} + CO_3_{(aq)}$	-05,51			-3,18
$CuS_{(covelit)} + H_{(aq)} = Cu_{(aq)} + HS_{(aq)}$	100,5			-25,04
$CuFeS_{2(chalkopyrit)} + 2H_{(aq)} = Cu_{(aq)} + Fe_{(aq)} + 2HS_{(aq)}$	148,45			-35,27
$CuO_{(\text{tenorit})} + 2H_{(aq)} = Cu_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	-63,76			/,62
$NIS_{(millerit)} + H_{(aq)} = NI^{-}_{(aq)} + HS_{(aq)}$	10,46			-8,04
$N_{1O}(bunsenit) + 2H_{(aq)} = N_{1}^{2+} + H_{2O}(l)$	-100,08			12,45
$PbCO_{3(ceruzit)} = Pb^{2}_{(aq)} + CO_{3}^{2}_{(aq)}$	20,33			-13,13
$2PbCO_3.Pb(OH)_{2(hydroceruzit)} + 2H_{(aq)} = 3Pb^{2}_{(aq)} + 2CO_3^{2}_{(aq)} + 2CO_$				-17,46
$2H_2O_{(1)}$	01.15			15.10
$PbS_{(galenit)} + H^{+}_{(aq)} = Pb^{2}_{(aq)} + HS^{-}_{(aq)}$	81,17			-15,13
$PbSO_{4(anglezit)} = Pb^{2} (aq) + SO_{4}^{2} (aq)$	8,99			-7,79
$PbO_{2(alaterrite)} + 4H'_{(ac)} + 2e^{-} = Pb^{2}'_{(ac)} + 2H_{2}O_{(a)}$	-295 9			493

Tabuľka P1-2. Hodnoty termodynamických veličín v štandardných podmienkach pre rozpúšťanie a zrážanie minerálov vo vode.

1.3. Empirické rovnice pre závislosť rovnovážnej konštanty niektorých reakcií od teploty

Reakcia

 $H^{+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$

Empirická rovnica pre $K_{eq} = f(T)$ $\log K_{\rm Fluorit} = 66,348 - 4298,2/T - 25,27\log T$ $CaF_{2(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + 2F_{(aq)}^{-}$ $Al^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = AlOH^{2+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$ $\log \beta_1 = -38,253 - 656,27/T + 14,327 \log T$ $Al_{(aq)}^{3+} + 2H_2O_{(l)} = Al(OH)_{2(aq)}^{+} + 2H_{(aq)}^{+}$ $\log \beta_2 = 88,500 - 9391,6/T - 27,121 \log T$ $Al_{(aq)}^{3+} + 3H_2O_{(1)} = Al(OH)_3^{0}{}_{(aq)}^{0} + 3H_{(aq)}^{+}$ $\log \beta_3 = 226,374 - 18247,8/T - 73,597 \log T$ $Al_{(aq)}^{3+} + 4H_2O_{(l)} = Al(OH)_{4(aq)}^{-} + 4H_{(aq)}^{+}$ $\log \beta_{4} = 51,578 - 11168,9/T - 14,865 \log T$ $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Kalcit}} = -171,9065 - 0,07799T + 2839,319/T + 71,595\log T$ $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Aragonit}} = -171,9773 - 0,07799T + 2903,293/T + 71,595\log T$ $SrCO_{3(s)} = Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Stroncianit}} = 155,0305 - 7239,594/T - 56,58638\log T$ $BaCO_{3(s)} = Ba^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Witherit}} = 607,642 + 0,121098T - 20011,25/T - 236,4948\log T$ $\log K_{CaHCO_{2}^{\pm}} = 1209,120 + 0,31294T - 34765,05/T - 478,782\log T$ $Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}_{(aq)} = CaHCO_{3}^{+}_{(aq)}$ $\log K_{\text{MeHCO}^{\ddagger}} = -59,215 + 2537,455/T + 20,923\log T$ $Mg^{2+}_{(aq)} + HCO_3^{-}_{(aq)} = MgHCO_3^{+}_{(aq)}$ $\log K_{\rm SrHCO_{2}^{+}} = -3,248 + 0,014867T$ $Sr^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}_{(aq)} = SrHCO_{3}^{+}_{(aq)}$ $\log K_{\rm BaHCO_2^+} = -3,0938 + 0,013669T$ $Ba^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}_{(aq)} = BaHCO_{3}^{+}_{(aq)}$ $\log K_{C_{a}CO_{2}^{0}} = -1228,732 - 0,299444T + 35512,75/T + 485,818\log T$ $Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = CaCO_3^{0}_{(aq)}$ $\log K_{\rm MgCO_3^0} = 0,9910 + 0,00667T$ $Mg^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = MgCO_3^{0}_{(aq)}$ $Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = SrCO_3^{0}_{(aq)}$ $\log K_{\rm SrCO_2^0} = -1,019 + 0,012826T$ $Ba^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = BaCO_3^{0}_{(aq)}$ $\log K_{\rm BaCO_2^0} = 0,113 + 0,008721T$ $SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = Si(OH)_{4(aq)}^{0}$ $\log K_{\rm Kremeň} = 0,41 - 1309/T$ $SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = Si(OH)_{4(aq)}^{0}$ $\log K_{\text{Chalcedón}} = -0.09 - 1032 / T$ $SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = Si(OH)_{4(aq)}^{0}$ $\log K_{\rm AmorfnýSiO_2} = -0.26 - 731/T$ $\log K_{\rm HSOL} = -56,889 + 0,006473T + 2307,9/T + 19,8858\log T$ $H^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)} = HSO_{4}^{-}_{(aq)}$ $CaSO_4.2H_2O_{(s)} = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$ $\log K_{\text{Sádrovec}} = 68,2401 - 3221,51/T - 25,0627\log T$ $CaSO_{4(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Anhydrit}} = 197,52 - 8669,8/T - 69,835 \log T$ $SrSO_{4(s)} = Sr^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Celestin}} = -14805,9622 - 2,4660924T + 756968,533/T$ $-40553604/T^{2}+5436.3588\log T$ $BaSO_{4(s)} = Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ $\log K_{\text{Barvt}} = 136,035 - 7680,41/T - 48,595\log T$ $\log K_{\rm H} = -108,3865 + 0,01985076T - 9619,53/T - 40,45154\log T + 669365/T^2$ $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ $\log K_1 = -356,3094 - 0,06091964T + 21834,37/T + 126,8339\log T - 1684915/T^2$ $CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} =$ $H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$ $HCO_3(aq) =$

 $\log K_2 = -107,8871 - 0.03252849T + 5151,79/T + 38,9256\log T - 563713,9/T^2$

1.4 Hodnoty termodynamických veličín pre iónové reakcie vo vodnom roztoku pri 298,15 K a 101 325 Pa

Tabuľka P1-3. Hodnoty termodynamických veličín v štandardných podmienkach pre reakcie medzi iónmi vo vodnom roztoku.

	ΔH_f° al. ΔH_r°	S° al. ΔS_{r}°	ΔG_{f}° al. ΔG_{r}°	C_P° al. $\Delta C_{P,r}^{\circ}$	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
Voda a jej zložky					
H _{2(g)}	0,0	130,571	0,0	28,836	
$O_{2(g)}^{-(g)}$	0,0	205,043	0,0	29,378	
$H_2O(\sigma)$	-241,83	188,726	-228,58	33,609	
$H_2O_{(1)}$	-285,83	69,95	-237,14	75,351	
$H^{+}_{(aq)}$	0,0	0,0	0,0	0,0	
OH (ag)	-230,01	-10,9	-157,20	-148,5	
$H_2O_{(1)}^{(a_1)} = H^+_{(a_1)} + OH^{(a_2)}$	55,82	-80,85	79,94	-223,85	-13,99
Alkalické kovy					
Li _(s)	0.0	29.12	0.0	24.86	
$L_{i}^{(3)}$	-278.47	12.24	-292.92)	
Na _(s)	0.0	51.30	0.0	28.23	
$Na^{(3)}_{+(aq)}$	-240.34	58.45	-262.00	,	
K _(e)	0.0	64.68	0.0	29.60	
$K^{(3)}_{+(aq)}$	-252,14	101.2	-282,5	-)	
$Rb_{(s)}$	0.0	76,78	0,0	31.06	
$Rb^{(s)}_{+(aq)}$	-251,12	121,75	-284,01	,	
$Cs_{(s)}$	0,0	85,23	0,0	32,21	
$Cs^{+}_{(aq)}$	-258,00	132,1	-291,5	,	
Kovy alkalických zemín					
Be _(s)	0,0	9,50	0,0	16,44	
$Mg_{(s)}$	0,0	32,67	0,0	24,87	
$Mg^{2+}_{(aq)}$	-467,0	-137	-455,4	,	
$Ca_{(s)}$	0,0	41,59	0,0	25,3	
$Ca^{24}_{(aq)}$	-543,0	-56,2	-552,8	ŕ	
$Sr_{(s)}$	0,0	55,70	0,0	25,4	
$\mathrm{Sr}^{2+}_{(\mathrm{aq})}$	-550,90	-31,5	-563,86		
Ba _(s)	0,0	62,42	0,0	28,1	
$Ba^{2+}_{(aq)}$	-532,5	8,4	-555,4		
Ra _(s)	0,0	71,0	0,0		
$Ra^{2+}_{(aq)}$	-527,6	54,0	-561,5		
Halogénové prvky					
F _{2(g)}	0,0	202,628	0,0	31,304	
$F_{(aq)}$	-335,35	-13,8	-281,5		
$Cl_{2(g)}$	0,0	222,972	0,0	33,949	
Cl ⁻ _(aq)	-167,1	56,6	-131,2		
$Br_{2(1)}$	0,0	152,21	0,0		
Br _(aq)	-121,41	82,55	-103,9		
I _{2(s)}	0,0	116,14	0,0		
Γ _(aq)	-56,78	106,4	-51,7		
HF _(g)	-273,3	173,670	-275,4	29,137	
$HF_{a(aq)}^{0}$	-323,15	88,00	-299,7		
$HF_{a(aq)}^{0} = F_{(aq)}^{-} + H_{(aq)}^{+}$	-12,2	-101,80	18,15		-3,18
$HF_{(aq)}^{0} + F_{(aq)}^{-} = HF_{2(aq)}^{-}$	3,0	18,49	-2,51		0,44

	ΔH_{f}° al. ΔH_{r}°	S° al. ΔS_{r}°	ΔG_{f}° al. ΔG_{r}°	C_P al. $\Delta C_{P,r}$	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
Síra a jej jónové formy					
S _(s)	0,0	32,05	0.0	22,75	
$S_{2(g)}$	128,6	228,06	79.7	32,505	
$H_2S_{(g)}$	-20,6	205,696	-33,4	34,25	
$H_2 S_{(ac)}^{0}$	-38,6	126,0	,	,	
HS ⁻ _(aq)	-16,3	67,0	12,2		
$SO_{2(g)}$	-296,8	248,114	-300,1	39,84	
SO_4^{22} (ag)	-909,3	18,5	-744,0	, ,	
HSO _{4 (aq)}	-886,9	131,7	-755,3		
$H_2S_{(g)} = H_2S_{(aq)}^0$	-18,0	-79,7	5,8		-1,02
$H_2S_{(aq)}^{0} = HS_{(aq)}^{-1} + H_{(aq)}^{+1}$	22,3	-59,03	39,90		-6,99
$HSO_{4(aq)}^{2} = SO_{4(aq)}^{2} + H^{+}_{(aq)}$	-22,4	-113,04	11,30		-1,98
Uhlík a ieho iónové formy					
C _(grafit)	0.0	5.74	0.0	8.517	
C(diamant)	1.895	2.377	2.900	6.113	
$CH_{4(g)}$	-74.810	186.26	-50.708	35.64	
	-110,53	197,551	-137,17	29,141	
$CO_{2(g)}^{(g)}$	-393,51	213,676	-394,37	37,135	
$CO_{2(ag)}$	-413,26	119,36	-386,0	,	
$HCO_{3(aq)}$	-689,93	98,4	-586,8		
$CO_{3}^{2^{-}}(a_{0})$	-675,23	-50,0	-527,9		
$CO_{2(g)} = CO_{2(a0)}$	-19,75	-94,32	8,371		-1,47
$CO_{2(ag)}^{-(ag)} + H_2O_{(1)}^{-(ag)} = HCO_{3(ag)}^{-} + H_{(ag)}^{+}$	9,16	-90,86	36,25		-6,35
$HCO_{3(aq)} = CO_{3^{2}(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	14,70	-148,46	-58,96		-10,33
Produkty hydrolýzy alkalických kov	vov a kovov a	alkalických	zemín		
$Li^{+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = LiOH^{0}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	56,1	,	77,86		-13,64
$Na^{+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = NaOH^{0}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	56,1		80,94		-14,18
$K^{+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = KOH^{0}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	59.0		82,54		-14,46
$Mg^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = MgOH^+_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	62,3		65,30		-11,44
$Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = CaOH^+_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	65,3	-27,0	73,35		-12,85
$Sr^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = SrOH^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	64,4	,	75,86		-13,29
$Ba^{2+(aq)} + H_2O_{(1)} = BaOH^{+(aq)} + H^{+(aq)}$,		76,89		-13,47
Hliník a jeho jónové formy			·		
Al _(s)	0,0	28,30	0.0	24,20	
$Al^{34}_{(aq)}$	-540,9	-342	-488,8	-119,0	
$Al(OH)_{4}$ (ag)	-1478,0	127.0	-1307	,	
$Al^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = AlOH^{2+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	48,1	66	28,54	-238	-5,00
$Al^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(1)} = Al(OH)_{2+}^{(aq)} + 2H_{(aq)}^{(aq)}$	113,0	184,0	57,65		-10,1
$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(1)} = Al(OH)_3^{0}_{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)}$	167,0	238,0	95,9		-16,8
$Al_{(aq)}^{3+(aq)} + 4H_2O_{(l)} = Al(OH)_{4(aq)}^{3+(aq)} + 4H_{(aq)}^{+(aq)}$	196,4	224,0	129,6	-124,0	-22,7
Železo, jeho jónové formy a produl	kty hydrolýzy	/		,	ŕ
$Fe_{(s)}$	0,0	27,32	0,0	25,054	
$Fe^{24}_{(aq)} = Fe^{34}_{(aq)} + e^{-2}$	9.68	-216.8	74,32	- ,	-13.01
$Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(1)} = FeOH^+_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	55.2	3.35	54.2		-9.50
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(1)} = Fe(OH)_2^{0}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$	119.7	· 2= -	2		-20.6
$Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(1)} = Fe(OH)_2(aq) + 3H^+_{(aq)}$	126.78				-31
$Fe^{3+(aq)} + H_2O(1) = FeOH^{2+(aq)} + H^+(aq)$	43,5				-2,19
$Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(1)} = Fe(OH)_2^+_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$	71,6				-5,67
$Fe^{3+(aq)}_{(aq)} + 3H_2O_{(1)} = Fe(OH)_3^{2}(aq)_{(aq)} + 3H^{+}(aq)_{(aq)}$	104,0				-12,6

	ΔH_f° al. ΔH_r°	S° al. ΔS_{r}°	ΔG_{f}° al. ΔG_{r}°	C_P ° al. $\Delta C_{P,r}$ °	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
$Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} = Fe(OH)_4_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$	133,0				-21,6
Fluoridové a chloridové iónové forr	ny				
$Mg^{2+}_{(aq)} + F_{(aq)} = MgF^{+}_{(aq)}$	13,4	10,1	10,4		1,82
$Ca^{2+}_{(aq)} + F^{-}_{(aq)} = CaF^{+}_{(aq)}$	17.2	54,5	5,4		0,94
$Fe^{2+(aq)} + F(aq) = FeF^{+(aq)}$,	,	5,7		1,0
$Fe^{3+(aq)} + F(aq) = FeF^{2+(aq)}$	11,3	-79,5	35,0		6,2
$Fe^{3+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)} = FeF^{+}_{2}_{2}_{(aq)}$	20,1	-139	61,6		10,8
$Fe^{3+}_{(aq)} + 3F^{-}_{(aq)} = FeF^{-}_{3}_{3}_{(aq)}$	22,6	-192	79,9		14,0
$Al^{3+(a_1)} + F_{(a_2)} = AlF^{2+(a_2)}$	4,44	-119	40		7,0
$Al^{3+}_{(aq)} + 2F_{(aq)} = AlF_{2}^{+}_{(aq)}$	8,28	-215	72,5		12,7
$Al^{3+(aq)} + 3F^{(aq)} = AlF^{0}_{3(aq)}$	9,04	-291	95,9		16,8
$Al^{3+}_{(aq)} + 4F^{-}_{(aq)} = AlF_{4}^{-}_{(aq)}$	9,20	-341	111		19,4
$Al^{3+(aq)} + 5F^{(aq)} = AlF_5^{2-(aq)}$	7,70	-370	118		20,6
$Al^{3+}_{(aq)} + 6F^{-}_{(aq)} = AlF^{3-}_{6}_{(aq)}$	7,00	-372	118		20,6
$Mn^{2+}_{(aq)} + F_{(aq)} = MnF^{+}_{(aq)}$					0,84
$Mn^{2+(aq)} + Cl_{(aq)} = MnCl_{(aq)}^{+}$					0,61
$Mn^{2+(aq)} + 2Cl_{(aq)} = MnCl_{2(aq)}^{0}$					0,25
$Mn^{2+(aq)} + 3Cl_{(aq)} = MnCl_{3-(aq)}$					-0,31
$Fe^{2^{+}}_{(aq)} + Cl_{(aq)} = FeCl_{(aq)}^{+}$					0,14
$Fe^{3+(aq)} + Cl_{(aq)} = FeCl^{2+(aq)}$	23,43				1,48
$Fe^{3+(aq)} + 2Cl_{(aq)} = FeCl_{2(aq)}^{+}$					2,13
$Fe^{3+}_{(aq)} + 3Cl_{(aq)} = FeCl_{3}^{0}_{(aq)}$					1,13
Karbonátové ióny					
$Mg^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}^{-}_{(aq)} = MgHCO_{3}^{+}_{(aq)}$	3,3	31,6	-6,11		1,07
$Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_{3(aq)} = CaHCO_{3(aq)}^{+}$	11,25	59,0	-6,34		1,11
$Sr^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}_{(aq)} = SrHCO_{3}^{+}_{(aq)}$	25,30	107,5	-6,76		1,18
$\operatorname{Ba}^{2^+}_{(aq)} + \operatorname{HCO}_3^{-}_{(aq)} = \operatorname{BaHCO}_3^{+}_{(aq)}$	23,26	96,8	-5,61		0,98
$Fe^{2+(aq)} + HCO_{3(aq)} = FeHCO_{3(aq)}^{+}$					2,0
$Mn^{2+}_{(aq)} + HCO_{3}_{(aq)} = MnHCO_{3}_{(aq)}$					1,95
$Mg^{2^{+}}_{(aq)} + CO_{3^{-}}^{2^{-}}_{(aq)} = MgCO_{3^{-}}^{0}_{(aq)}$	11,35	95,1	-17,0		2,98
$Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = CaCO_3^{0}_{(aq)}$	14,82	111,4	-18,4		3,22
$Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} = SrCO_3^{0}_{(aq)}$	21,83	126,9	-16,0		2,81
$Ba^{2^{+}}_{(aq)} + CO_{3}^{2^{-}}_{(aq)} = BaCO_{3}^{0}_{(aq)}$	14,84	101,7	-15,5		2,71
$Fe^{2+(aq)} + CO_3^{2-(aq)} = FeCO_3^{0}^{(aq)}$					4,38
$Mn^{2+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)} = MnCO_{3}^{0}_{(aq)}$					4,90
$Na^{+}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}_{(aq)} = NaCO_{3}^{-}_{(aq)}$	37,28				1,27
$Na^{+}_{(aq)} + HCO_{3(aq)} = NaHCO_{3(aq)}^{0}$					-0,25
Síranové ióny					
$Li^{+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = LiSO_4^{-}_{(aq)}$					0,64
$Na^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2}_{(aq)} = NaSO_{4}^{2}_{(aq)}$	4,69				0,70
$K^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2}_{(aq)} = KSO_{4}_{(aq)}$	9,41				0,85
$Mg^{2^{+}}_{(aq)} + SO_{4^{-}(aq)}^{2^{-}} = MgSO_{4^{-}(aq)}^{0}$	19,0	109,0	-13,5		2,37
$Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = CaSO_4^{0}_{(aq)}$	6,90	67,1	-13,1		2,30
$Sr^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = SrSO_4^{0}_{(aq)}$	8,70	73,1	-13,1		2,29
$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2+}_{(aq)} = BaSO_4^{(0)}_{(aq)}$			-15,5		2,72
$Ra^{2+(aq)} + SO_4^{2-(aq)} = RaSO_4^{0}_{(aq)}$	5,44	70,9	-15,7		2,75
$Mn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = MnSO_4^{0-}_{(aq)}$	14,10				2,25
$Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) = FeSO_4^{0}(aq)$	13,51				2,25
$\operatorname{Fe}^{2+}_{(aq)} + \operatorname{HSO}_{4}_{(aq)} = \operatorname{FeHSO}_{4}_{(aq)}^{+}$					1,08
$Fe^{3+C_{aq}} + SO_{4}^{2-C_{aq}} = FeSO_{4}^{+C_{aq}}$	16,36				4,04

	ΔH_f° al. ΔH_r°	S° al. ΔS_{r}°	ΔG_{f}° al. ΔG_{r}°	C_P° al. $\Delta C_{P,r}^{\circ}$	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
$Fe^{3+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} = Fe(SO_4)_2^{-}_{(aq)}$	19,25				5,38
$Fe^{3+(aq)} + HSO_{4(aq)} = FeHSO_{4(aq)}^{2+(aq)}$,				2,48
$Al^{3+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} = AlSO_4^{+}_{(aq)}$	8,99				3,02
$Al_{(aq)}^{3+} + 2SO_4^{2-} = Al(SO_4)_{2(aq)}^{2-}$	11,88				4,92
$Al_{(aq)}^{3+} + HSO_{4(aq)}^{2+} = AlHSO_{4(aq)}^{2+}$					0,46
Kremík a jeho iónové formy					
Si _(s)	0,0	18,81	0,0	19,95	
$Si(OH)_{4}^{0}_{(aq)}$	-1457,3	189,5	-1309		
$Si(OH)_{4}^{0}_{(aq)} = SiO(OH)_{3}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)}$	25,6	-102,0	56,0		-9,81
$Si(OH)_{4 (aq)}^{0} = SiO_2(OH)_2^{2}_{(aq)} + 2H_{(aq)}^{+}$	73,6	-196	132,1		-23,14
Iónové formy arzénu					
$H_2AsO_3(aq) + H^+(aq) = H_3AsO_3(aq)$	-27,45				9,228
$HAsO_{3}^{2}(aq) + 2H_{(aq)}^{+} = H_{3}AsO_{3}^{0}(aq)$	-59,41				21,33
$AsO_{3}^{3}(aq) + 3H^{+}(aq) = H_{3}AsO_{3}^{0}(aq)$	-84,73				34,74
$H_4AsO_3^+(aq) = H_3AsO_3^0(aq) + H_4^+(aq)$					0,305
$H_2AsO_4_{(aq)} + H^+_{(aq)} = H_3AsO_4_{(aq)}^0$	7,071				2,243
$HAsO_{4}^{2}(aq) + 2H^{+}(aq) = H_{3}AsO_{4}^{0}(aq)$	3,85				9,10
$AsO_4^{3-}(aq) + 3H^+(aq) = H_3AsO_4^{0}(aq)$	-14,35				20,60
$H_2AsO_4(aq) = HAsO_4(aq) + H^+(aq)$					-6,9
$H_3AsO_3^{0}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_2AsO_4^{-}{}_{(aq)} + 3H^{+}{}_{(aq)}$					-21,7
$+2e^{-1}$					
$H_3AsO_3^{0}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = HAsO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H^{+}{}_{(aq)}$					-28,5
$+2e^{-2}$					
$H_2AsO_3(aq) + H_2O_{(1)} = HAsO_4^{2}(aq) + 3H^+(aq)$					-19,3
$+2e^{-}$					

Kadmium a jeho iónové formy

$CdCl^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$	-2,47	-1,98
$CdCl_{2}^{0}{}_{(aq)} = Cd_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^{2-}$	-5,18	-2,60
$CdCl_{3(aq)} = Cd^{2+}(aq) + 3Cl_{(aq)}$	-16,3	-2,399
$CdF^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + F^{-}_{(aq)}$		-1,10
$CdF_{2(aq)}^{0} = Cd^{2+1}_{(aq)} + 2F_{(aq)}^{2}$		-1,50
$Cd(CO_3)_{3}^{4-}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 3CO_3^{2-}_{(aq)}$		-6,22
$CdCO_{3}^{0}{}_{(aq)} = Cd^{2+}{}_{(aq)} + CO_{3}^{2-}{}_{(aq)}$		-5,399
$CdHCO_{3}^{+}(aq) = Cd^{2+}(aq) + CO_{3}^{-}(aq) + H^{+}(aq)$		-12,4
$Cd(OH)^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	-54,76	10,08
$Cd(OH)_{2(aq)}^{0} + 2H_{(aq)}^{+} = Cd^{2+}_{(aq)} + 2H_{2}O_{(l)}$		20,35
$Cd(OH)_{3(aq)} + 3H^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$		33,3
$Cd(OH)_{4}^{2-2}(aq) + 4H_{(aq)}^{+2} = Cd^{2+2}(aq) + 4H_2O_{(l)}$		47,35
$Cd_2(OH)^{3+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} = 2Cd^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	-45,56	9,39
$CdNO_{3}^{+}(aq) = Cd^{2+}(aq) + NO_{3}(aq)$	21,74	-0,399
$CdSO_{4(aq)}^{0} = Cd^{2+(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-(aq)}$	-4,514	-2,46
$Cd(SO_4)_2^{2^-}(aq) = Cd^{2^+}(aq) + 2SO_4^{2^-}(aq)$		-3,50
$Cd(HS)^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + HS^{-}_{(aq)}$		-10,17
$Cd(HS)_{2}^{0}{}_{(aq)} = Cd^{2+}{}_{(aq)} + 2HS^{-}{}_{(aq)}$		-16,53
$Cd(HS)_{3(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 3HS_{(aq)}$		-18,71
$Cd(HS)_{4}^{2}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 4HS_{(aq)}$		-20,90
$CdCN^{+}_{(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + CN^{-}_{(aq)}$		-5,32
$Cd(CN)_{2(aq)}^{0} = Cd^{2+}_{(aq)} + 2CN_{(aq)}$	54,34	-10,37
$Cd(CN)_{3(aq)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 3CN_{(aq)}$	90,29	-14,83
$Cd(CN)_{4}^{2}_{(aq)} = Cd^{2}_{(aq)} + 4CN_{(aq)}^{2}$	98,48	-18,29

	ΔH_r°	ΔS_r°	ΔG_r°	$\Delta C_{P,r}$ °	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
Chróm a jeho jónové formy					
$Cr^{3+}_{(a)} + 2H_2O_{(b)} = Cr(OH)_2^+_{(a)} + 2H^+_{(a)}$	84 19				-9 62
$Cr(OH)^{2+}(r_{1}) + H_{2}O(r) = Cr(OH)^{2+}(r_{2}) + H^{+}(r_{2})$					-5.62
$Cr(OH)_{2}^{0}(a) + H^{+}(a) = Cr(OH)_{2}^{+}(a) + H_{2}O(a)$					713
$Cr(OH)_{4}^{-}(A) + 2H^{+}(A) = Cr(OH)_{2}^{+}(A) + 2H_{2}O(A)$					18 15
$Cr(NH_3)_{6}^{3+}(aq) + 4H^+(aq) + 2H_2O_{(1)} = Cr(OH)_2^+(aq) + 6NH_4^+(aq)$					32,57
$Cr(NH_3)_5(OH)^{2+}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + H_2O_{(1)} = Cr(OH)_2^{+}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + H_2O_{(1)} = Cr(OH)_2^{+}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 4H^+_{$					30.28
5NH ₄ ⁺ (aq)					
$cisCr(NH_3)_4(OH)_{2(aq)}^+ + 4H_{(aq)}^+ = Cr(OH)_{2(aq)}^+ + 4NH_{4(aq)}^+$					29,86
$transCr(NH_3)_4(OH)_{2(aq)}^+ + 4H_{(aq)}^+ = Cr(OH)_{2(aq)}^+ + 4NH_{4(aq)}^+$					30,55
$\operatorname{CrNO_3}^{2^+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} = \operatorname{Cr}(OH)_2^+_{(aq)} + 2H_{(aq)}^+ + NO_3^{(aq)}$	65,38				-8,209
$CrH_2PO_4^{2+}(aq) + 2H_2O_{(l)} = Cr(OH)_2^{+}(aq) + 4H_{(aq)}^{+} + PO_4^{3-}(aq)$					-31,91
$\operatorname{CrSO}_{4}^{+}(aq) + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{(1)} = \operatorname{Cr}(\operatorname{OH})_{2}^{+}(aq) + 2\operatorname{H}_{(aq)}^{+} + \operatorname{SO}_{4}^{2}(aq)$	52,75				-10,97
$Cr(OH)SO_{4}^{0}(aq) + H_{2}O_{(1)} = Cr(OH)_{2}^{+}(aq) + H_{(aq)}^{+} + SO_{4}^{2}$					-8,275
$Cr_2(OH)_2SO_4^{2+}(aq) + H_2O_{(1)} = 2Cr(OH)_2^{+}(aq) + 2H_{(aq)}^{+} + SO_4^{2-}$					-16,155
$HCrO_{4(aq)} = CrO_{4(aq)} + H^{+}(aq)$	-3,76				-6,509
$H_2CrO_4^{0}_{(aq)} = CrO_4^{2}_{(aq)} + 2H_{(aq)}^{+}$					-5,65
$NaCrO_{4(aq)} = CrO_{4(aq)}^{2} + Na_{(aq)}^{+}$					-0,696
$KCrO_{4(aq)} = CrO_{4(aq)} + K^{+}(aq)$					-0,799
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2H_2O_{(1)} = 2CrO_4^{2-}(aq) + 2H_{(aq)}^{+}$	12,52				-14,56
Meď a jej iónové formy					
$\operatorname{CuCl}^{+}_{(aq)} = \operatorname{Cu}^{2+}_{(aq)} + \operatorname{Cl}^{-}_{(aq)}$	-36,16				-0,43
$\operatorname{CuCl}_{2}(\operatorname{aq}) = \operatorname{Cu}_{2}(\operatorname{aq}) + 2\operatorname{Cl}_{2}(\operatorname{aq})$	1,756				-5,50
$CuCl_{2}^{0}(aq) = Cu^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	-44,14				-0,16
$CuCl_{3}^{2}(aq) = Cu'_{(aq)} + 3Cl_{(aq)}^{2}$	-1,087				-5,70
$CuCl_{3(aq)} = Cu^{2}(aq) + 3Cl_{(aq)}$	-57,22				2,29
$CuCl_{4}^{2}(aq) = Cu^{2}(aq) + 4Cl_{(aq)}$	-32,52				4,59
$CuF_{(aq)} = Cu^{-}_{(aq)} + F_{(aq)}$	-6,//				-1,26
$Cu(CO_3)_2 (aq) = Cu (aq) + 2CO_3 (aq)$					-9,83
$CuUCO_{3}_{(aq)} = Cu_{(aq)}^{+} + CO_{3}_{(aq)}^{-}$					-0, / 3
$Cu(OU)^{+}$ + U^{+} - Cu^{2+} + UO_{3} (aq) + Π (aq)					-13,0
$Cu(OII)_{(aq)}^{0} + \Pi_{(aq)}^{0} - Cu_{(aq)}^{0} + \Pi_{2}O_{(l)}^{0}$					8,00 12.69
$Cu(OH)_{2 (aq)} + 2H (aq) - Cu (aq) + 2H_2O(1)$ $Cu(OH)^{-} + 2H^{+} - Cu^{2+} + 2H_2O(1)$					15,08
$Cu(OH)_{3 (aq)} + 5H_{(aq)} - Cu_{(aq)} + 5H_2O_{(l)}$ $Cu(OH)^{2^-} + 4H^+ - Cu^{2^+} + 4H_2O_{(l)}$					20,899
$Cu(OH)_{4}_{(aq)} + 4H_{(aq)} - Cu_{(aq)} + 4H_{2}O_{(l)}$ $Cu_{(OH)}^{2+} + 2H^{+} - 2Cu^{2+} + 2H_{2}O_{(l)}$	72 21				10.26
$Cu_2(OH)_2 (aq) + 2H (aq) - 2Cu (aq) + 2H_2O(l)$ $Cu_2O = Cu^{2+} + SO^{2-}$	5 000				2 2 1
$CuSO_4 (aq) - Cu (aq) + SO_4 (aq)$ $Cu(HS)^{-1} = Cu^{2+} + 3HS^{-1}$	-3,099				-2,51
$Cu(115)_{3(aq)} = Cu^{+}_{(aq)} + 5115_{(aq)}$ $Cu(S_{1})_{s}^{3-} \rightarrow + 2H^{+}_{s} \rightarrow = Cu^{+}_{s} \rightarrow + 2HS^{-}_{s} \rightarrow + 6S^{0}_{s}$					-23,899
$Cu(S_{4/2}^{(aq)} + 2H_{(aq)}^{(aq)} + 2H_{(aq)}^{(aq)} + 2H_{(aq)}^{(aq)} + 0S_{(aq)}^{(aq)} + 0S_{(aq)}^$					-2.66
$Cu(CN)_{2}^{-} = Cu^{+}_{(aq)} + 2CN^{-}_{(aq)} + 2CN^{-}_{(aq)}$	121 64				-24.03
$Cu(CN)_{2}^{2}(aq) = Cu^{+}(aq) + 3CN^{-}(aq)$	168.04				-28.65
$Cu(CN)_{4}^{3-} = Cu^{+}_{(ac)} + 4CN^{-}_{(ac)}$	214 85				-30 346
	211,05				50,510
$NiCl^{+}(z) = Ni^{2+}(z) + Cl^{-}(z)$					-0 399
$NiCl_{2}^{0} = Ni^{2+}(aq) + 2Cl_{(aq)}^{-}$					-0.96
$NiF^{+}_{(aq)} = Ni^{2+}_{(aq)} + F^{-}_{(aq)}$					-1.30
$Ni(OH)^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} = Ni^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(1)}$	-51,92				9,86
$Ni(OH)_{2(aq)}^{0} + 2H_{(aq)}^{+} = Ni^{(2+)}_{(aq)} + 2H_{2}O_{(1)}$,				19,0
$Ni(OH)_{3(aq)}^{(aq)} + 3H^{+}_{(aq)}^{(aq)} = Ni^{2+}_{(aq)}^{(aq)} + 3H_2O_{(1)}^{(aq)}$					30,0
$NiSO_{4}^{0}{}_{(aq)} = Ni^{2+}{}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}{}_{(aq)}$	-6,35				-2,29

	ΔH_r°	ΔS_r°	ΔG_r°	$\Delta C_{P,r}^{\circ}$	logK _{eq}
	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	
$\begin{split} &\text{Ni}(\text{SO}_{4})_{2}^{2-}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{SO}_{4}^{2-}_{(aq)} \\ &\text{Ni}(\text{CO}_{3})_{2}^{2-}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{CO}_{3}^{2-}_{(aq)} \\ &\text{Ni}\text{CO}_{3}^{0}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{3}^{2-}_{(aq)} \\ &\text{Ni}\text{HCO}_{3}^{+}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{3}^{2-}_{(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)} \\ &\text{Ni}(\text{CN})_{2}^{0}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{Ni}(\text{CN})_{3}^{-}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{Ni}(\text{CN})_{4}^{2-}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 4\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{NiH}(\text{CN})_{4}^{-}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{H}^{+}_{(aq)} + 4\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}^{+}_{(aq)} + 4\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} + 3\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} + 3\text{CN}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 3\text{H}^{+}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} \\ &\text{NiH}_{2}(\text{CN}_{4})_{(aq)}^{0} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)}^{0} \\ &\text{Ni}^{2+}_{(aq)}^{0} \\ &\text{Ni}^{$	180,53				-1,02 -10,11 -6,87 -12,47 -14,59 -22,63 -30,126 -36,748 -41,458 -43,950
Olovo a jeho jónové formy					.0,900
$\begin{array}{l} PbCl_{(aq)}^{+} = Pb^{2+}_{(aq)} + Cl_{(aq)} \\ PbCl_{2}^{0}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl_{(aq)} \\ PbCl_{3}^{-}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 3Cl_{(aq)} \\ PbCl_{4}^{-2}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 4Cl_{(aq)} \\ PbF_{(aq)}^{+} = Pb^{2+}_{(aq)} + F_{(aq)} \\ PbF_{2(aq)}^{-} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2F_{(aq)} \\ PbF_{3}^{-}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 3F_{(aq)} \\ PbF_{4}^{-2}_{-2(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 4F_{(aq)} \\ Pb(OH)_{(aq)}^{+} + H_{(aq)}^{+} = Pb^{2+}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)} \\ Pb(OH)_{2}^{0}_{(aq)} + 2H_{(aq)}^{+} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_{2}O_{(l)} \\ Pb(OH)_{3}^{-}_{(aq)} + 3H_{4}^{+}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 3H_{2}O_{(l)} \\ Pb(OH)_{3}^{-}_{(aq)} + 3H_{4}^{-}_{(aq)} \\ Pb(A)_{3}^{-}_{(aq)} \\ P$	-18,31 -4,514 -9,07 -14,76				-1,60 -1,80 -1,699 -1,38 -1,25 -2,56 -3,42 -3,10 7,71 17,12 28,06
$\begin{array}{l} Pb(OH)_{4^{2-}(aq)} + 4H^{+}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O_{(l)} \\ Pb_{2}(OH)_{4^{+}(aq)}^{3+} + H^{+}_{(aq)} = 2Pb^{2+}_{(aq)} + H_{2}O_{(l)} \\ Pb_{3}(OH)_{4^{2+}(aq)}^{2+} + 4H^{+}_{(aq)} = 3Pb^{2+}_{(aq)} + 4H_{2}O_{(l)} \\ Pb(CO_{3})_{2^{-}(aq)}^{2-} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2CO_{3^{-}(aq)}^{2-}_{(aq)} \\ PbCO_{3}^{0}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + CO_{3^{-}(aq)}^{2-}_{(aq)} \\ PbHCO_{3^{+}(aq)}^{3} = Pb^{2+}_{(aq)} + CO_{3^{-}(aq)}^{2-}_{(aq)} \\ PbSO_{4^{0}}^{0}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + SO_{4^{-}(aq)}^{2-} \\ Pb(SO_{4})_{2^{-}(aq)}^{2-} = Ni^{2+}_{(aq)} + 2SO_{4^{-}(aq)}^{2-} \\ Pb(SO_{4})_{2^{-}(aq)}^{2-} = Pb^{2+}_{(aq)} + 2HS^{-}_{(aq)} \\ Pb(HS)_{2^{0}}^{0}_{(aq)} = Pb^{2+}_{(aq)} + 3HS^{-}_{(aq)} \\ Pb(HS)_{3^{-}(aq)}^{3-} = Pb^{2+}_{(aq)} + NO_{3^{-}(aq)}^{3-} \\ \end{array}$	-110,77				39,699 6,36 23,88 -10,64 -7,24 -13,2 -2,75 -3,47 -15,27 -16,57 -1,17

PRÍLOHA 2

Jednotky a základné fyzikálne konštanty

Veličina	Názov jednotky	Skratka	
Dĺžka	meter	m	
Hmotnosť	kilogram	kg	
Čas	sekunda	S	
Elektrický prúd	ampér	А	
Teplota	kelvin	K	
Látkové množstvo	mól	mol	
Intenzita svetla	candela	cd	

Tabuľka P2-1. Základné jednotky Medzinárodnej jednotkovej sústavy (SI).

Tabuľka P2-2. Odvodené SI jednotky a veličiny.

Veličina	Názov jednotky	Skratka	Vzťah k základným jednotkám a ďalšie odvodené jednotky
Sila	newton	Ν	$N = kg.m.s^{-2}$
Energia	joule	J	$J = kg.m^2.s^{-2} = N.m = V.C^{-1}$
Tlak	pascal	Ра	$Pa = kg.m^{-1}.s^{-2} = N.m^{-2}$
Príkon	wat	W	$W = kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1} = V.A$
Elektrický náboj	coulomb	С	$C = A.s^{-1}$
Elektrické napätie	volt	V	$V = kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = W.A^{-1} = J.C^{-1}$
Elektrický odpor	ohm	Ω	$\Omega = V.A^{-1}$
Objem	liter	1	$1 = 10^{-3} m^3$

Tabuľka P2-3. Hodnoty a jednotky niektorých dôležitých konštánt.

Konštanta	Symbol	Hodnota
Mólová plynová konštanta	R	8,314511 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Avogadrova konštanta	N_a	$6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konštanta	k	1,380658×10 ⁻²³ J.K-1
Faradayova konštanta	F	96 484,56 C.mol ⁻¹
Náboj elektrónu	е	1,6021892×10 ⁻¹⁹ C
Súčin <i>RT</i> pri <i>T</i> = 298,15 K		2478,9 J.mol ⁻¹
<i>RT</i> / <i>F</i> ln10 pri <i>T</i> = 298,15 K		59,159 mV
2,303 <i>R</i>		19,1447 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Názov	Skratka predpony	Násobok	
Tera-	Т	×10 ¹²	
Giga-	G	$\times 10^{9}$	
Mega-	М	$\times 10^{6}$	
Kilo-	k	$\times 10^{3}$	
Hekto-	h	$\times 10^{2}$	
Deka-	da	$\times 10^{1}$	
Deci-	d	$\times 10^{-1}$	
Centi-	с	×10 ⁻²	
Mili-	m	×10 ⁻³	
Mikro-	μ	$\times 10^{-6}$	
Nano-	n	×10 ⁻⁹	
Piko	р	×10 ⁻¹²	
Femto-	f	$\times 10^{-15}$	
Atto-	a	×10 ⁻¹⁸	

Tabuľka P2-4. Predpony podľa SI sústavy.

Tabuľka P2-5. Niektoré užitočné konverzné faktory.

Energia	Dĺžka
$1 J = 1 V.C^{-1} = 1 W.s^{-1}$ = 10 cm ³ .bar = 0,2390 kal (kalórií) = 10 ⁷ erg = 9,869×10 ⁻³ 1.atm ⁻¹ = 9,484×10 ⁻⁴ BTU (Britská tepelná jednotka) = 6,25×10 ¹⁸ eV (elektrónvoltov) 1 kal = 4,4184 J = 41,2929 cm ³ .atm ⁻¹ 1 eV = 1,6×10 ⁻¹⁹ J	1 Ångstrom (Å) = 10^{-10} m 1 mikrometer (µm) = 10^{-6} m alebo mikrón (µ) 1 milimikrón (mµ) = 10^{-9} m 1 nanometer (nm) = 10^{-9} m = 10 Å
Tlak	Objem
$1 Pa = 1 N.m^{-2}$ $1 bar = 10^{5} Pa$ 1 atm = 101 325 Pa = 1,01325 bar	$1 \text{ cm}^{3} = 0,1 \text{ J.bar}^{-1}$ = 0,02391 kal.bar^{-1} $1 \text{ m}^{3} = 1 \times 10^{2} \text{ kJ.bar}^{-1}$ = 23,91 kal.bar^{-1}

POUŽITÁ LITERATÚRA

Appelo C.A.J. & Postma D. (1994): Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, 536 p.

Åstrom M. (1988): Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine grained sediments. *Appl. Geochem.*, 13, 607-617.

Berner R.A. (1963): Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 563-575.

Best M.G. & Christiansen E.H. (2001): Igneous Petrology. Blackwell Science, Malden, Massachusetts, 458 pp.

Boettcher A.L., Burnham C.W., Windom K.E. & Bohlen S.R. (1982): Liquids, glasses, and the melting of silicates to high pressures. *J. Geol.*, 90, 127-138.

Bottinga Y. & Richet P. (1981): High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide. *Am. J. Sci.* 281, 567-614.

Bowers T.S. & Helgeson H.C. (1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on the phase relations in geologic systems: equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressure and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1247-1275.

Brantley S.L., Crerar D.A., Møller N.E. & Weare J.H. (1984): Geochemistry of a modern marine evaporite: Bocana de Virrila, Peru: *J. Sed. Petrol.*, 54, 462-477.

Brdička R. & Dvořák J. (1977): Základy fysikální chemie. Academia. Praha, 852 s.

Buddington A.F. & Lindsley D.H. (1964): Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. J. Petrol., 5, 310-357.

Burnham C.W. & Davis N.F. (1974): The role of H₂O in silicate melts. II. Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi₃O₈-H₂O to 10 kilobars, 700°C-1100°C. *Am. J. Sci.*, 274, 902-940.

Burnham C.W., Holloway J.R. & Davis N.F. (1969): Thermodynamic properties of water to 1000 °C and 10 000 bars. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 132, 96 pp.

Chiang R. (1991): Chemistry. 4th ed. McGraw-Hill Inc. New York, 1065 pp.

Drever J.I. (1988): The geochemistry of natural waters. 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey, 437 p.

Edgar A.D. (1973): Experimental petrology. Basic principles and techniques. Oxford University Press, Ely House. London, 217 pp.

Eugster H.P., Albee A.L., Bence A.E., Thompson J.B.Jr. & Waldbaum D.R. (1972): The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *J. Petrol.*, 13, 147-179.

Eugster H.P., Harvie C.E. & Weare J.H. (1980): Mineral equilibria in a 6-7 component seawater system, Na-K-Mg-SO₄-Cl-H₂O, at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1335-1347.

Fletcher P. (1993): Chemical thermodynamics for earth scientists. Longman Scientific & Technical. Essex (England). 464 pp.

Garrels R.M. & Christ C.L. (1965): Solutions, minerals, and equilibria. Harper and Row, New York, 450 p.

Guggenheim E.A. (1935): The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Philos. Mag.*, 19, 588-643.

Haas J.L.Jr. & Fisher J.R. (1976): Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data. *Am. J. Sci.*, 276, 525-545.

Haas J.L.Jr. & Hemingway B.S. (1992): Recommended standard electrochemical potentials and fugacities of oxygen for the solid buffers and thermodynamic data in the systems iron-silicon-oxygen, nickel-oxygen, and copper-oxygen. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 92-267.

Hála E. & Reiser A. (1971): Fysikální chemie 1. Academia. Praha, 430 s.

Halbach H. & Chatterjee N.D. (1982): An empirical Redlich-Kwong-type equation of state for water to 1000 °C and 200 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 337-345.

Harvie C.E. & Weare J.H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 981-987.

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W. & Bird D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278A: 1-229.

Helgeson H.C. & Kirkham D.H. (1974): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Am. J. Sci.*, 274, 1199-1261.

Helgeson H.C., Kirkham D.H. & Flowers G.C. (1981): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kbar. *Am. J. Sci.*, 281, 1249-1516.

Hem J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper 2254, 3rd ed., 264 p.

Hodges K.V. & Crowley P.D. (1985): Error estimation and empirical geothermobarometry for pelitic systems. *Am. Mineral.*, 70, 702-709.

Hoisch T.D. (1990): Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104, 225-234.

Holdaway M.J. (1971): Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *Am. J. Sci.*, 271, 91-131.

Johnson M.C., Anderson A.T. & Rutherford M.J. (1994): Preeruptive volatile contents of magmas. In: Volatiles in magmas (Carroll M.R. & Holloway J.R., eds.). *Rev. Mineral.*, 10, p. 281-323.

Johnson J.W., Oelkers E.H. & Helgeson H.C. (1992): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 ° to 1000 °C. *Comp. Geosci.*, 18, 899-947.

Kerrick D.M. & Jacobs G.K. (1981): A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ mixtures at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 281, 735-767.

Lindberg R.D. & Runnells D.D. (1984): Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science*, 225, 925-927

Lisý M.J. & Valko L. (1979): Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie. Alfa. Bratislava, 816 s.

Luth W.R. (1999): Phase Equilibria. In: Encyclopedia of geochemistry (Marshall C.P. & Fairbridge R.W., eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 505-515.

Majzlan J., Stevens R., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Navrotsky A., Burns P.C., Crawford M.K. & Amos T.G. (2004): Thermodynamic properties, low-temperature heat capacity anomalies and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite, (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. *Phys. Chem. Minerals*, 31, 518-531.

Moore W.J. (1979): Fyzikální chemie. SNTL. Praha, 976 s.

Morin K.A. & Cherry J.A. (1986): Trace amounts of siderite near a uranium-tailings impoundment, Elliot Lake, Ontario, Canada, and its implication in controlling contaminant migration in a sand aquifer. *Chem. Geol.*, 56, 117-134.

Morse S.A. (1970): Alkali feldspars with water at 5 kbar pressure. J. Petrol., 11, 221-253.

Moses O.C. (1999): Entropy. In: Encyclopedia of geochemistry (Marshall C.P. & Fairbridge R.W., eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 227-232.

Nafziger R.H., Ulmer G.C. & Woermann E. (1971): Gaseous buffering for the control of oxygen fugacity at one atmosphere. In: Research techniques for high pressure and high temperature (Ulmer G.C., ed.). Springer-Verlag, 9-42.

Nesbitt H.W. (1980): Characterization of mineral-formation water interactions in carboniferous sandstones and shales of the Illinois sedimentary basin. *Am. J. Sci.*, 280, 607-630.

Nordstrom D.K. (1982): The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 681-692.

Nordstrom D.K., Jenne E.A. & Ball J.W. (1979): Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: Chemical modeling in aqueous systems (Jenne E.A., ed.). American Chemical Society (Symposium Series 93), 51-79.

Nordstrom D.K. & Munoz L.J. (1994): Geochemical Thermodynamics. 2nd ed. Blackwell Scientific Publications. Ann Arbor, MI, 493 pp.

Nordstrom D.K., Plummer L.N., Langmuir D., Busenberg E., May H.M., Jones B.F. & Parkhurst D.L. (1990): Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitation. In: Chemical modeling of aqueous systems II (Melchior D.C. & Basset R.L., eds.). American Chemical Society (Symposium Series 416), 398-416.

Piispanen R. (1985): Geochemistry of groundwater iron precipitation in the light of an occurrence in glaciofluvial material near Hameenjarvi, Finland. *Geol. Foren. Stockh. Forh.*, 107, 143-152.

Pitzer K.S. (1977): Electrolyte theory – improvements since Debye-Hückel. *Acc. Chem. Res.*, 10, 371-377.

Pitzer K.S. (1979): Theory: ion interaction approach. In: Activity coefficients in electrolyte solutions, (R.M. Pytkowicz, ed.). Volume 1, CRC Press, p. 157-208.

Pitzer K.S. (1980): Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. J. Am. Chem. Soc., 102, 2902-2906.

Pitzer K.S. (1987): A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts (Carmichael I.S.E. & Eugster H.P., eds.). *Rev. Mineral.*, 17, *Mineral. Soc. Amer.*, p. 97-142.

Plummer L.N. & Busenberg E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040.

Polák R. & Zahradník R. (2000): Obecná chemie (Stručný úvod). Academia. Praha, 224 s.

Postma D. (1977): The occurrence and chemical composition of recent Fe-rich mixed carbonates in a river bog. J. Sed. Petrol., 47, 1089-1098.

Postma D. (1983): Pyrite and siderite oxidation in swamp sediment. J. Soil Sci., 34, 163-182.

Powell R. & Holland T.J.B. (1988): An internally consistent dataset with uncertainties and correlations. 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program. *J. Metamorph. Geol.*, 6, 173-204.

Putiš M. (2004): Petrografia metamorfovaných hornín. Univerzita Komenského. Bratislava, 132 s.

Reid M.H., Prausnitz J.M. & Sherwood T.K. (1977): The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Inc. New York, 688 pp.

Rieder M. & Povondra P. (1997): Fázové rovnováhy v geológii. Karolinum. Praha, 235 s.

Robie R.A., Hemingway B.S. & Fisher J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 p.

Roeder P.L. & Emslie R.F. (1970): Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 29, 275-289.

Sato M. (1971): Electrochemical measurements and control of oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte systems. In: Research techniques for high pressure and high temperature (Ulmer G.C., ed.). Springer-Verlag, 43-100.

Spencer K. & Lindsley D.H. (1981): A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Am. Mineral.*, 66, 1189-1201.

Stephens S.R., Alloway B.J., Parker A., Carter J.E. & Hodson M.E. (2001): Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environ*. *Pollut.*, 114, 407-413.

Swalin R.A. (1962): Thermodynamics of solids. John Wiley & Sons, Inc. New York, 343 pp.

Swamy V., Saxena S.K., Sundman B. & Zhang J. (1994): A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *J. Geophys. Res.*, 99, 11 787-11 794.

Šucha V., Kraus I., Zlocha M., Streško V., Gašparovičová M., Lintnerová O. & Uhlík P. (1997): Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické Vrchy). *Mineralia Slov.*, 29, 407-416.

Tack F.M., Callewaert O.W.J.J. & Verloo M.G. (1996): Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environ. Pollut.*, 91, 199-208.

Thiéblot L., Téqui CH. & Richet P. (1999): High-temperature heat capacity of grossular (Ca₃Al₂Si₂O₁₂), enstatite (MgSiO₃), and titanite (CaTiSiO₅). *Am. Mineralogist*, 84, 848-855.

Thompson J.B. & Waldbaum D.R. (1969): Mixing properties of sanidine crystalline solutions. III. Calculations based on two-phase data. *Am. Mineralogist*, 54, 811-838.

Truesdell A.H. & Jones B.F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 2, 233-248.

Ulbrich H.H. & Waldbaum D.R. (1976): Structural and other contributions to the third-law entropies of silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1-24.

Walther J.V. & Helgeson H.C. (1977): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 277, 1315-1351.

Wark K. (1983): Thermodynamics. 4th ed. McGraw-Hill Book Company. New York, 896 pp.

Weare J.H. (1987): Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. Chapter 5. In: Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts (Carmichael I.S.E. & Eugster H.P., eds.). *Rev. Mineral.*, 17, *Mineral. Soc. Amer.*, p. 143-176.

White W.M. Geochemistry. Chapter 2. Energy, entropy and fundamental thermodynamic concepts. http://www.imwa.info/Geochemie/Chapters/Chapter02.pdf.

White W.M. Geochemistry.

http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters/Chapter03.pdf. Access date: 09. 2005 http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters/Chapter04.pdf. Access date: 09. 2005

Whittemore D.O. & Langmuir D. (1975): The solubility of ferric oxyhydroxides in natural waters. *Ground Water*, 13, 360-365.

Williams L.A., Parks G.A. & Crerar D.A. (1985): Silica diagenesis. I. Solubility controls. *J. Sed. Petrol.*, 55, 301-311.

Wood B.J. (1987): Thermodynamics of multicomponent systems containing several solutions. In: Thermodynamics Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids a Melts (Carmichael I.S.E & Eugster H.P., eds.). *Rev. Mineral.*, 17, *Mineral. Soc. Am.*, p. 71-96.

REGISTER

Adiabatická sústava, 36, 42-43 Aktivita definícia, 105, 107 elektrónov, 175-176 stredná iónová. 117-118 v ideálnych pevných roztokoch, 202-204 v neideálnych pevných roztokoch, 204-207 v roztokoch elektrolytov, 113-118 vodíkových katiónov, 113 vody, 127 vzťah k chemickému potenciálu, 107 vzťah k molalite roztoku elektrolytu, 114 Aktivitný koeficient a dodatková voľná energia, 108 praktický, 107, 114 racionálny, 107 stredný iónovo-, 116-118 vplyv koncentrácie vody na, 126-127 vplyv solvatácie na, 127 vplyv tvorby iónových párov na, 123-125 Albit dvojzložková sústava NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈, 79-82 dvojzložková sústava NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈, 82-83 konfiguračná entropia, 60 nízkoteplotný, 60 reakcia jadeit-kremeň, 57-58, 84-86, 149-152 tavenie v prítomnosti H2O, 68 vysokoteplotný, 60 Almandín, zložka v pevnom roztoku granátu, 202-203 Andaluzit, fázová premena v sústave Al₂Si₂O₅, 162-163 Anortit v stabilitnom diagrame, 160-161 v sústave s CaMgSi₂O₆, 69-73 v sústave s KAlSi₃O₈, 78 v sústave s NaAlSi₃O₈, 79-82 voľná energia, 72-73 Avogadrova konštanta, 201 Avogadrov zákon, 16

Boltzmannova konštanta, 200 Boyleov zákon, 13-14, 16 Brønstedova rovnica, 128 Brucit, dehydratačná reakcia periklas-H₂O, 103-105, 143

Clapeyronova rovnica, 84-86 Clausiusova formulácia, 45 Clausiusova nerovnosť, 47-49 Coesit, v sústave pre SiO₂, 64-66 Cristobalit v jednozložkovej sústave pre SiO₂, 65-66 v sústave Mg₂SiO₄-SiO₂ pri *P* = 1 atm, 74-77

Daltonov zákon parciálnych tlakov, 27 Daniellov článok, 172-173 Daviesova rovnica, 121, 123 Debye-Hückelov limitný zákon, 121 Debye-Hückelova rovnica koeficienty pre rozpúšťadlo, 122

účinný iónový priemer, 121 Derivácia fyzikálny význam, 3 matematický význam, 3 parciálna, 7-9 Diagramy rozpustnosti minerálnych fáz, 154-159 Diagramy stability minerálnych fáz, 159-161 Diamant, fázová premena na grafit, 86-88, 163 Dielektrická konštanta, pozri tiež Relatívna permitivita Diferenciál čiastočný, 8 totálny, 8 Diferenciálne rovnice, 6-7 Diopsid parciálny mólový objem, 94 v geotermometri orto- a klino-pyroxén, 169 v sústave s CaAl₂Si₂O₈, 69-73 zložka pyroxénov, 202 zníženie teploty tavenia, 69-70 Distribučný koeficient a reakcia výmeny Fe²⁺ a Mg²⁺, 163-164 pre reakciu grosulár-kyanit-kremeň-anortit, 140 Dodatková entalpia, 108 Dodatková entropia, 108 Dodatkový objem, 108 Dodatková voľná energia, 108, 204-208 Druhá veta termodvnamická Clausiusova formulácia, 45 Thomsonova formulácia, 45 vzťah k entropii, 47-49

Eh, 172-175 Eh-pH diagramy, pozri pe-pH diagramy Elektrochemické reakcie a elektródový potenciál, 172-173 konvencie, 172 vzťah k Gibbsovej voľnej energii, 174 Elektroštrikcia, 112 Endotermické reakcie, 37, 145 Enstatit reakčný lem a pár, 76 sústava Mg₂Si O_4 -Si O_2 pri P = 1 atm, 73-78 v geotermometri orto- a klino-pyroxén, 169 Entalpia definícia, 36 štandardná zlučovacia, 38 vplyv teploty, 39-40 vplyv tlaku, 41 Entalpia reakcie vplyv teploty, 40 výpočet z tabelovaných hodnôt, 38-39 Entalpia zmiešavania pre ideálny roztok, 100 reálnych roztokov, 109 Entropia a neusporiadanosť, 58, 200-201 absolútna, 59 definícia. 47 izolovanej sústavy, 49 konfiguračná, 60 pri teplote absolútnej nuly, 56, 58-59

termodynamický výklad, 45-47 vo vratných a nevratných procesoch, 47-50 vplyv teploty a tlaku, 53-54 Entropia reakcie vplyv teploty, 55, 85 vplyv tlaku, 87-88 Entropia zmiešavania v ideálnom roztoku, 99 v ideálnych pevných roztokoch, 204 v reálnom roztoku, 109 Etanol, parciálny mólový objem, 95-97 Eutektický bod, 69, 72 Eutektická teplota, 71 Exaktný diferenciál definícia, 9 podmienka pre, 10 vzťah k stavovým veličinám, 9-10, 34 Exotermické reakcie, 37, 145 Expanzia adiabatická, 42-43 izoentalpická, 43-44 izotermická vratná, ideálneho plynu, 31-32, 41-42 nevratná, 30, 46 Exsolúcia, 207-211 Extenzívne vlastnosti, 12

Fayalit v reakcii kremeň-železo, 194-195 v reakcii magnetit-kremeň, 194-198 vo výmennom geotermometri, 163-165 Fáza definícia, 61 a Gibbsov fázový zákon, 63 Fázové diagramy, 61-64 Fenokrysty, 72 Ferrihydrit, pc-pH diagram, 185-190 Ferrosilit, 169 Fluorit, rozpúšťanie fluoritu, 141-142 Forsterit stabilita v sústave Mg₂SiO₄-SiO₂ pri P = 1 atm, 74-78 vo výmennom geotermometri, 163-165 Frakčná kryštalizácia v sústave Mg₂SiO₄-SiO₂ pri P = 1 atm, 75-77 v sústave NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈, 80-81 Fugacita a aktivita, 105 a chemický potenciál, 102 definícia, 102-103 Fugacita kyslíka a reakcia grafit-CO-CO₂, 198 experimentálne určovanie, 196 v geotermobarometri oxidov Fe a Ti, 166-168 v pufračných reakciách, 193-196 Fugacitný koeficient definícia, 103 generalizovaný fugacitný diagram, 103, 106 pre CO₂, 103 pre vodu, 103

Gay-Lussacov zákon, 14-15 Geotermobarometre sústava kyanit-sillimanit-andaluzit, 162-163 sústava muskovit-paragonit, 169-170 sústava ortopyroxén-klinopyroxén, 168-169 ulvospinel-magnetit-ilmenit-hematit, 166-168

výmena Fe-Mg v olivíne, 163-165 Gibbsit rozpustnosť gibbsitu, 157-159 stabilita v sústave Al-Ca-Si-H2O pri 25 °C, 159-161 Gibbs-Duhemova rovnica, 95 Gibbsov fázový zákon definícia, 63 modifikovaný tvar, 63 v jednozložkovej sústave SiO2, 63-65 Gibbsova voľná energia a vzťah k rovnovážnej konštante, 138 definícia, 51 ideálneho roztoku, 99 kritérium pre rovnováhu, 52 kritérium pre samovoľnosť, 52 kritérium stability fáz, 65, 72 oxidačno-redukčných reakcií, 174 reakcie, 52 reálneho roztoku, 108 štandardná zlučovacia, 52 vplyv teploty a tlaku, 54-58 Gibbsova voľná energia zmiešavania pre ideálny roztok, 99-100 pre reálny roztok, 108 v pevných roztokoch, 204, 208 Grafit, premena na diamant, 86-88, 163 Grafická reprezentácia rovnovážnej termodynamiky, 154-161 Granát, výpočet aktivity v, 202-203 Granity hypersolvné, 84 subsolvné, 84 Grosulár v reakcii anortit-kyanit-kremeň, 139 zložka v pevnom roztoku granátu, 202-203

Hedenbergit geotermometer ortopyroxén-klinopyroxén, 168-169 zložka pyroxénov, 202 Hematit v geotermometri ulvospinel-magnetit-ilmenit, 166-168 v pufračnej reakcii magnetit-hematit, 193-196 Henryho konštanta, 92 Henryho zákon definícia, 92 vo vodných roztokoch elektrolytov, 115 Hessov zákon, 38

Charakteristická funkcia, 50 Charlesov zákon, 14-15 Chemický potenciál definícia, 90 stredný iónový, 117 v ideálnom roztoku, 98 v reálnom roztoku, 108 všeobecná podmienka pre rovnováhu, 91 Chemická rovnováha, *pozri* Rovnováha

Ideálny plyn aplikácia prvej vety termodynamickej, 41-44 definícia, 17 izotermická vratná expanzia a kompresia, 31-32, 41-42 vnútorná energia ideálneho plynu, 41 zmes, 27 Ideálny roztok aktivita v ideálnom roztoku, 107 definícia, 91 entalpia ideálneho roztoku, 100 entropia ideálneho roztoku, 99-100 chemický potenciál v ideálnom roztoku, 98 zmena objemu zmiešavania, 100-101 Ilmenit, v geotermometri ulvospinel-magnetit-hematit, 166-168 Index nasýtenia definícia, 153 pre sádrovec, 153-154 Integračný faktor, 10-11 Integrál, 3-6 Intenzívne vlastnosti, 12 Invariantná sústava, definícia, 65 Inverzné operácie, 3 Inverzná teplota, 44 Iónová aktivita, stredná, 117 Iónové páry, 123-125 Iónová sila, 119 Ireverzibilné procesy, pozri Procesy, nevratné Izolovaná sústava, 28, 46, 49 Izopleta, definícia, 70

Jadeit

ako zložka pyroxénov, 149, 202 v reakcii albit-kremeň, 57-58, 84-86, 149-152 Jarosit pɛ-pH diagram, 185-190 konfiguračná entropia, 60 Jednotky koncentrácie, pre vodné roztoky, 113 Joule, jednotka energie, 28

Kalcit, závislosť rozpustnosti vo vode od teploty, 144-145 Kalorimeter, 37 Kaolinit rozpustnosť kaolinitu, 159 stabilita v sústave Al-Ca-Si-H2O pri 25 °C, 159-161 Koeficient izotermickej stlačiteľ nosti, 19 Koeficient objemovej rozťažnosti, 18-19 Kompresia a expanzia, 29-32, 41-44 adiabatická, 42-43 izotermická vratná, 41-42 Kompresibilitný faktor a kritický jav, 20-23 definícia, 19 generalizovaný kompresibilitný diagram, 24-26 Konštanta rozpustnosti definícia, 141 vzťah k indexu nasýtenia, 153 Korund, hydratácia, 62 Kremeň premena α - β v kremeni, 64-66 rozpustnosť amorfného SiO2 vo vode, 161 stabilitné polia polymorfných modifikácií SiO2, 66 štandardná zlučovacia entalpia pre, 40 v pufračnej reakcii fayalit-magnetit, 194-199 v pufračnej reakcii železo-favalit, 194-195 v reakcii jadeit-albit, 57-58, 84-85, 149-152 vplyv tlaku na rozpustnosť, 147-148 Kritický bod, 20-22

Kritický kompresibilitný faktor, pre vybrané plyny, 23

Kritický objem definícia, 21 pre vybrané plyny, 23 Kritická teplota definícia, 21 pre vybrané plyny, 23 Kritický tlak definícia, 21 pre vybrané plyny, 23 Krivka liquida, *pozri* Liquidus Kyanit fázová premena v sústave Al₂Si₂O₅, 162-163 v reakcii anortit-grosulár-kremeň, 139

LeChatelierov princíp, 67 Liquidus definícia, 69 vzťah k stupňu nasýtenia, 72 Litostatický tlak, 13

Magnetit v geotermometri ulvospinel-ilmenit-hematit, 166-168 v pufračnej reakcii magnetit-hematit, 193-197 Malachit, v sústave H2O-CO3-Cu pri 298 K, 157 Margulesove rovnice, 204 Maximálna práca, 31 Maxwellove rovnice, 50-51 Metóda úsekov na súradniciach, 95 Model asymetrický, pevného roztoku, 206 miešania na polohách, 207 symetrický, pevného roztoku, 205-206 Molalita definícia, 113 stredná iónová, 117 Mólový zlomok, definícia, 27, 113 Muskovit, reakcia distribúcie K a Na, 169 Myrmekit, 84

Nekonečne zriedený roztok, 114-115 Nemiešateľnosť, 207-211 Nernstova rovnica, 175 Nernstov tepelný teorém, 59

Olivín kyslá hydrolýza olivínu, 146 v reakcii olivín-tavenina SiO₂-enstatit, 75-78 vo výmennom geotermometri, 163-165 Otvorená sústava, 90 Oxidačno-redukčné reakcie definícia, 171 v akvatických sústavách, 180-193 v magmatických sústavách, 193-199 v silikátovej magme s obsahom Fe, 193-197 v sústavách s uhlíkom, 197-199

Pákové pravidlo, 70 Para fugacitné koeficienty, 103 kritický jav, 21-23 výpočet aktivity, 105-107 zmena entalpie a entropie, 53-54

Paragonit, reakcia distribúcie K a Na, 169 Parciálna mólová Gibbsova voľná energia, pozri Chemický potenciál Parciálny mólový objem, 93-97 Parciálne mólové veličiny definícia, 93 zisťovanie hodnôt, 95-97 Parciálny tlak, 27, 91 pε ako hlavná premenná, 177 definícia, 175-176 komentár k významu merania, 177-179 pe-pH diagramy pre dusík, 183-185 pre rozpustené iónové formy železa, 180-183 pre sústavu s minerálmi železa, 185-190 pre sústavu síry, 190-193 Periklas, v dehydratačnej reakcii brucit-H2O, 103, 143 Peritektický bod, 75 Pertit, 83 Pevné roztoky princípy oddeľovania, 207-211 voľba zložiek v pevných roztokoch, 202, 204 výpočet aktivity v ideálnych pevných roztokoch, 202-204 výpočet aktivity v neideálnych pevných roztokoch, 204-206 pН definícia, 113 vplyv na rozpustnosť gibbsitu a kaolinitu, 157-159 Pitzerove rovnice, 130-133 Počet stupňov voľnosti a Gibbsov fázový zákon, 63 definícia, 62 v jednozložkovej sústave SiO2, 63-65 Podmienka rovnováhy, 52, 91 Podmienka samovoľnosti, 52 Poissonov koeficient, 42 Poissonova rovnica, 43 Praktický aktivitný koeficient, 107, 114 Práca ako procesová veličina, 33-35 objemová, 28-29 pre adiabatickú expanziu, 42-43 pre izotermickú vratnú expanziu a kompresiu, 41-42 užitočná, 51 všeobecná definícia, 28 Prevládajúci výskyt, oblasť, 180 Procesy nevratné, 30 vratné, rovnovážne, 30-32 Prvá veta termodynamická, 32-36 Pufračné reakcie železo-magnetit, 194 železo-wüstit, 194 Pyrit, pɛ-pH diagram, 188 Pyrop aktivita v granáte, 203 zložka v pevnom roztoku granátu, 202 Raoultov zákon

a chemický potenciál v ideálnom roztoku, 98 definícia, 91 **Reakčný lem**, 76 **Reakčný pár**, 76 Reálne roztoky minerálov, 204-207 základné vzťahy pre, 108 Redlich-Kwongova rovnica, 20 Redukovaný objem, 23 Redukovaná teplota, 23 Redukovaný tlak, 23 Referenčný stav pre vodné roztoky elektrolytov, 114-115 Regulárny roztok, 205 Relatívna permitivita metánu, 111 vody, 111 vplyv teploty a tlaku na relatívnu permitivitu vody, 134-135 Reverzibilná expanzia, pozri Expanzia, izotermická vratná Rovnováha a chemické potenciály, 90-91 koexistencia fáz, 64 podmienka pre rovnováhu, 52-53, 91 Rovnovážna konštanta odvodenie. 137-138 pre reakcie v pevnom skupenstve, 139-140 pre reakcie v plynnom skupenstve, 139 pre reakcie vo vodnom roztoku, 140-141 závislosť od teploty, 142-146 závislosť od tlaku, 147-148 závislosť od zloženia fáz, 149-152 zdanlivá, 141 Rovnovážna kryštalizácia v sústave Mg₂SiO₄-SiO₂ pri P = 1 atm, 75-77 v sústave NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈, 80-81 Rozpustnosť plynov v kvapalinách, 92 **Roztoky elektrolytov** aktivitné koeficienty, 119-133 definícia, 110 jednotky koncentrácie pre, 113 koncentrované roztoky, 128-133 pri vysokej teplote a tlaku, 133-136 štandardný stav pre, 114-115 zdanlivý mólový objem, 115 Rýchlosť okamžitá, 3, 6 priemerná, 3, 6

Saturačná čiara, 72 Sádrovec, nasýtenie v pórovej vode, 153 Siderit, pc-pH diagram, 188-189 Sillimanit, fázová premena v sústave Al₂Si₂O₅, 162-163 Solidus, 78-79, 82 Solvatácia, 112 Solvus definícia, 210 pre muskovit-paragonit, 170 pre sústavu Mg₂SiO₄-SiO₂, 78 v sústave NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈, 82-83 Spinodálna krivka, 170, 211 Stavová funkcia, 9-10, 33-35 Stavová rovnica ideálneho plynu, odvodenie, 16-17 Redlich-Kwongova, 20 Van der Waalsova, 19-20, 22-23 Stechiometrický koeficient, 38 Stišovit, 65-66 Stredný iónovo-aktivitný koeficient, 116

Stredný iónový potenciál, 117 Superkritické fluidum, 21 Sústava adiabatická, 36 izolovaná, 28 otvorená, 90 uzavretá, 32 Sústavy, konkrétne Al-Ca-Si-H₂O, 159-161 Al-H₂O pri 298 K a 1 bar, 157-159 Al₂O₃-H₂O, 62 Al₂O₃-SiO₂-H₂O, 63 С-О-Н, 197-199 $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ pri P = 1 atm, 69-73 CaSiO₃-MgSiO₃-FeSiO₃, 169 1,2-dibrómpropán-1,2-dibrómetán, 91-92 Fe-H₂O, 180-183 Fe-Si-O, 195 H₂O-C₄H₈O₂, 93 H₂O-CO₃-Cu pri 298 K, 155-157 jednozložková pre Al₂SiO₅, 162-163 jednozložková pre SiO2, 64, 66 KAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈, 78-79 Mg_2SiO_4 -SiO₂ pri P = 1 atm, 73-78 NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ pri P = 1 atm, 79-82 NaAlSi₃O₈-H₂O, 68 NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈, 82-84, 211-212 Štandardný atmosférický tlak, definícia, 12 Štandardný chemický potenciál, 98 Štandardný stav látky, 38 pre oxidačno-redukčné reakcie, 172-173 pre reakcie medzi pevnými fázami, 140, 149-152 pre vodné roztoky elektrolytov, 113-115 voľba, 105-107 Štandardná vodíková elektróda, 172-173 Teplota absolútnej nuly, 14, 59 Teplo ako procesová veličina, 33 definícia, 28 v nevratnom procese, 48 vo vratnom procese, 48 Tepelná kapacita definícia, 28 grosuláru, 39 Haas-Fisherova rovnica, 40 izobarická, pri konštantnom tlaku, 36 izochorická, pri konštantnom objeme, 35 Maier-Kelleyho rovnica, 40 pri teplote absolútnej nuly, 56 rozpustených iónov, 144 špecifická, 28 vzťah medzi C_P a C_V pre ideálne sústavy, 36 vzťah medzi C_P a C_V pre reálne sústavy, 36 Tavenina reziduálna, 71 v sústave Mg₂SiO₄-SiO₂, 75-78 v sústave NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ pri P = 1 atm, 79-80 Tretia veta termodynamická, 58-59 Tavenie, inkongruentné, 77-78 Truesdell-Jonesova rovnica, 128-129 Tridymit, 65-66, 161 Termodynamické veličiny, hodnoty minerálov v štandardných podmienkach, 212-213 pre iónové reakcie vo vodnom roztoku, 216-221

pre rozpúšťanie a zrážanie minerálnych fáz vo vode, 214 Ulvospinel, v geotermometri magnetit-ilmenit-hematit, 166-168 Univariantná krivka definícia, 65 pre reakcie medzi minerálmi, výpočet, 84-88 Univariantné reakcie, 163 Van der Waalsova rovnica, 19-20, 22-23 Van't Hoffova rovnica, 142 Vlastnosti extenzívne, 12 intenzívne, 12 Vnútorná energia definícia, 32 kritérium rovnováhy a samovoľnosti, 53 spojená formulácia prvej a druhej vety termodynamickej, 50 zmena s teplotou, 35 Voda a tavenie albitu, 67-68 dielektrická konštanta pri vysokej teplote a tlaku, 134-135 disociačná konštanta, 186 hranice stability, 180-181 v sústave NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈, 82 vplyv koncentrácie na aktivitný koeficient, 126-127 výparné teplo, 53 Vplyv teploty na dielektrickú konštantu vody, 134-135 na entalpiu, 39-41, 54 na entropiu, 53-54, na Gibbsovu voľnú energiu, 54-56 na hodnotu stredného iónovo-aktivitného koeficienta, 136 na izobarickú tepelnú kapacitu, 39-40 na rozpustnosť kalcitu vo vode, 144-145 Vplyv tlaku na entalpiu, 41, 54 na entropiu, 53-54, 87 na Gibbsovu voľnú energiu, 57-58 na hodnotu stredného iónovo-aktivitného koeficienta, 136

na rozpustnosť kremeňa, 147-148

Wüstit, v pufračných reakciách, 194-197

Zložka a Gibbsov fázový zákon, 63 definícia, 61 voľba, 62, 202 vzťah k chemickým reakciám, 62 Zákon korešpondujúcich stavov, 23-26 Zákon zachovania energie, 33 Zmes plynov, ideálnych, 27 Zlučovacie teplo, a entalpia, 38 Zirkón, elektródová bunka, 196

ISBN