



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



Teorie technologických procesů

učební text

Rostislav Dudek,

Kristina Peřinová, Jaroslav Kalousek

Ostrava 2012

Recenze: Prof.Ing. Karel Stránský, Dr.Sc.
Mgr. Jan Veřmiřovský

Název: Teorie technologických procesů
Autor: Doc. Ing.Rostislav Dudek, Ph.D. a kol.
Vydání: první, 2012
Počet stran: 240
Náklad: 20

Studijní materiály pro bakalářské studijní programy Metalurgické inženýrství, Procesní inženýrství,
Ekonomika a řízení průmyslových systémů, Materiálové inženýrství na Fakultě metalurgie a
materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzděláváním pro konkurenceschopnost
Název: Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu
Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339
Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava
Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Rostislav Dudek a kol.
© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2571-7

OBSAH

1. ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ POJMY	7
A. CHEMICKÁ TERMODYNAMIKA.....	7
1.1 Plyné látky.....	7
1.2 I.věta termodynamická v metalurgických aplikacích	8
1.3 Tepelné kapacity látek.....	9
1.4 Ohřev a ochlazování látek – teplo spotřebované při ohřevu látky, nebo uvolněné při ochlazení.....	12
1.5 Reakční teplo.....	13
1.6 Závislost standardní reakční entalpie na teplotě.....	14
1.7 II.věta termodynamická v metalurgických aplikacích.....	15
1.8 Gibbsova a Helmholtzova energie.....	18
1.9 Parciální molární veličiny, chemický potenciál, aktivita složky	19
1.10 Chemické rovnováhy.....	21
1.11 Fázové rovnováhy	26
B. CHEMICKÁ KINETIKA.....	27
1.1 Kinetika homogenních reakcí.....	27
1.2 Kinetika heterogenních reakcí.....	29
2. TERMODYNAMIKA A KINETIKA VYBRANÝCH TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ	35
2.1 Termická disociace.....	35
2.2 Redukce oxidů kovů plynými směsmi (nepřímá redukce)	48
2.3 Boudouardova reakce	58
2.4 Redukce oxidů kovů uhlíkem (přímá redukce)	61
2.5 Pražení rud.....	67
2.6 Mechanismus a kinetika termické disociace a redukce	69
2.7 Kinetika oxidace kovů.....	79
2.8 Mechanismus redukce oxidů plynými směsmi.....	84
3. TEORIE ANORGANICKÝCH ROZTOKŮ A TAVENIN.....	88
3.1. Roztoky	89
3.2. Roztavené kovy	107
4. REAKCE NA FÁZOVÉM ROZHRAŇÍ STRUSKA - KOV.....	133
4.1 Základní představy o roztavených struskách.....	133
4.2 Molekulární teorie roztavených strusek	135
4.3 Iontová teorie.....	138
4.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti strusek	147
4.5 Termodynamika, kinetika a mechanismus rafinačních pochodů při výrobě kovů	168
5. INTERAKCE PLYNŮ S TUHÝM A ROZTAVENÝM KOVEM.....	197
5.1 Charakteristika a obecné zákonitosti	197
5.2 Rozpuštnost některých plynů v kovech.....	203
5.3 Podmínky vylučování plynových bublin z tavenin kovů	208
5.4 Možnosti snížení množství rozpuštěných a vyloučených plynů v kovech a slitinách.....	211
5.5 Principy metod pro stanovení obsahu rozpuštěných plynů v kovech.....	214

6. NĚKTERÉ APLIKACE TEORIE HUTNÍCH POCHODŮ	217
6.1 Plazmová metalurgie	217
6.2 Koroze kovů	223
6.3 Použití radionuklidů v hutnictví	228
7. SEZNAM POUŽITÉ A DOPORUČENÉ LITERATURY	238

POKYNY KE STUDIU

Teorie technologických procesů

Pro předmět **Teorie technologických procesů** v letním semestru 2. ročníku pro obory studijních programů Metalurgické inženýrství, Procesní inženýrství, Materiálové inženýrství a pro předmět **Teorie technologických procesů** v letním semestru 1.ročníku pro obory studijního programu **Ekonomika a řízení průmyslových systémů** na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství

jste obdrželi studijní balík obsahující

- integrované skriptum pro distanční studium obsahující i pokyny ke studiu
- CD-ROM s doplňkovými animacemi vybraných částí kapitol
- harmonogram průběhu semestru a rozvrh prezenční části
- rozdělení studentů do skupin k jednotlivým tutorům a kontakty na tutorů
- kontakt na studijní oddělení

PREREKVIZITY

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu Fyzikální chemie, Chemie I, II, Matematika I, II, Fyzika I.

CÍLEM PŘEDMĚTU

je seznámení se základními pojmy z teorie vybraných technologických procesů. Po prostudování modulu by měl student být schopen aplikovat tyto pojmy na obecný technologický proces.

Pro koho je předmět určen

Modul je zařazen do bakalářského studia oborů pro studijní programy Metalurgické inženýrství, Procesní inženýrství, Ekonomika a řízení průmyslových systémů, Materiálové inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prekvizity.

Skriptum se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:



Čas ke studiu: xx hodin

Na úvod kapitoly je uveden **čas** potřebný k prostudování látky. Čas je orientační a může vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Někomu se čas může zdát příliš dlouhý, někomu naopak. Jsou studenti, kteří se s touto problematikou ještě nikdy nesetkali a naopak takoví, kteří již v tomto oboru mají bohaté zkušenosti.



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat ...
- definovat ...
- vyřešit ...

Okamžitě potom jsou uvedeny cíle, kterých máte dosáhnout po prostudování této kapitoly – konkrétní dovednosti, znalosti.



Výklad

Následuje vlastní výklad studované látky, zavedení nových pojmů, jejich vysvětlení, vše doprovázeno obrázky, tabulkami, řešenými příklady, odkazy na animace.



Shrnutí pojmů 1.

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které si v ní máte osvojit. Pokud některému z nich ještě nerozumíte, vraťte se k nim ještě jednou.



Otázky 1.

Pro ověření, že jste dobře a úplně látku kapitoly zvládli, máte k dispozici několik teoretických otázek.



Úlohy k řešení 1.

Protože většina teoretických pojmů tohoto předmětu má bezprostřední význam a využití v databázové praxi, jsou Vám nakonec předkládány i praktické úlohy k řešení. V nich je hlavní význam předmětu a schopnost aplikovat čerstvě nabyté znalosti při řešení reálných situací hlavním cílem předmětu.

Úspěšné a příjemné studium s touto učebnicí Vám přeje autor výukového materiálu

Rostislav Dudek a kol.

1. ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ POJMY

Následující úvodní kapitola podává stručný přehled základních fyzikálně-chemických vztahů jak z chemické termodynamiky, tak z chemické kinetiky. Rozhodně nenahrazuje podrobný výklad uvedených pasáží, které jsou obsahem předmětu Fyzikální chemie, která představuje prerekvizitu pro daný předmět Teorie technologických procesů.



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat termodynamické veličiny a termodynamické zákony
- aplikovat termodynamické veličiny (entalpie, entropie, Gibbsova energie, aj.) pro popis soustavy
- popsat a sledovat tepelné zabarvení fyzikálních a chemických dějů
- charakterizovat chemické rovnováhy – sledovat závislost rovnovážné konstanty na vnějších faktorech (vliv teploty, tlaku, aj.)
- popsat fázové rovnováhy – podmínky fázové rovnováhy, Gibbsův fázový zákon, fázové rovnováhy čistých látek
- definovat a používat základní pojmy chemické kinetiky – reakce homogenní a heterogenní, rychlost chemické reakce, reakční řád, rychlostní konstanta
- sledovat závislost reakční rychlosti na teplotě
- popsat základní články heterogenního procesu – difúze, adsorpce, limitující článek heterogenního děje



VÝKLAD

A. CHEMICKÁ TERMODYNAMIKA

1.1 Plynné látky

Plynné látky vystupují v celé řadě technologických pochodů, které většinou probíhají při relativně vysokých teplotách a relativně nízkých tlacích, srovnatelných s tlakem atmosférickým. Pro výpočty za těchto podmínek postačuje stavová rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1.1)$$

p.....tlak plynu [Pa]

V....objem plynu [m³]

n.....látkové množství [mol]

T.....teplota [K]

R....molární plynová konstanta [J K⁻¹ mol⁻¹]

Nelze-li použít stavovou rovnici ideálního plynu, používáme některou ze stavových rovnic reálného plynu. Nejčastěji pro matematickou jednoduchost se používá tvar:

$$f \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1.2)$$

ffugacita plynné látky, která souvisí s tlakem plynu:

$$f = \varepsilon \cdot p \quad (1.3)$$

ε tzv. fugacitní koeficient, který vyjadřuje odchylku od ideálního chování, pro ideální plyn je fugacitní koeficient rovný jedné.

1.2 I.věta termodynamická v metalurgických aplikacích

Podstatu 1.VT tvoří jeden z nejobecnějších přírodních zákonů – zákon zachování energie – celkové množství energie izolované soustavy zůstává při všech dějích stálé. 1.věta termodynamická aplikuje zákon zachování energie na termodynamické děje:

$$\Delta U = Q + W \quad (1.4)$$

Uvnitřní energie soustavy [J]

Qteplo, které soustava vyměnila s okolím při termodynamické ději [J]

W práce, které soustava vyměnila s okolím při termodynamické ději [J]

V diferenciální formě má 1.VT tvar:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.5)$$

Vnitřní energie je termodynamická veličina, symbol U představuje úplný diferenciál. Teplo a práce nepatří obecně mezi stavové veličiny, proto symboly δ jsou neúplné diferenciály. Vyznačením cesty dějů nebo jejich omezením (izobarický proces, izochorický proces) se tyto veličiny nestávají úplnými diferenciály, nýbrž nabývají jen vlastností stavových veličin. V metalurgických aplikacích se uvažuje nejčastěji objemová práce, která je dána vztahem $\delta W = -p \cdot dV$.

V souvislosti s 1.větou termodynamickou se kromě vnitřní energie zavádí další stavová funkce – entalpie H :

$$H = U + p \cdot V \quad [J] \quad (1.6)$$

Entalpie je používanější termodynamickou veličinou než vnitřní energie, používá se při vyjadřování energetických změn dějů probíhajících za konstantního tlaku (izobarické teplo Q_p), které jsou rozšířenější než děje probíhajících za konstantního objemu. Vnitřní energie se používá při vyjadřování energetických změn dějů probíhajících za konstantního objemu (izochorické teplo Q_v):

$$Q_p = \Delta H \quad [J] \quad (1.7)$$

$$Q_v = \Delta U \quad [J] \quad (1.8)$$

1.3 Tepelné kapacity látek

Tepelná kapacita je množství tepla, které je potřebné k ohřevu jednosložkové soustavy, která nemění své složení ani skupenství, o jeden teplotní stupeň (stupeň Celsia nebo Kelvina).

Střední tepelná kapacita $\bar{C}$ je dána vztahem:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad [J K^{-1}] \quad (1.9)$$

Střední tepelná kapacita závisí na teplotách T_1 , T_2 . Proto pro přesnou definici tepelné kapacity je uvažován infinitezimální (velmi malý) teplotní interval dT .

$$C = \lim_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{\delta Q}{dT} \quad [J K^{-1}] \quad (1.10)$$

Veličina C , definovaná rovnicí (1.10), se nazývá (pravá) tepelná kapacita.

Symbol dT představuje velmi malou změnu teploty, **symbol δQ** představuje velmi malou změnu tepla.

Souvislost mezi pravou a střední tepelnou kapacitou udává vztah:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad [J K^{-1}] \quad (1.11)$$

Rovnice (1.9), (1.10) nestačí k úplnému určení tepelné kapacity, protože teplo vyměněné mezi soustavou a okolím závisí na charakteru děje – **na způsobu ohřevu látky**. Z těchto důvodů definujeme v chemické termodynamice tyto tepelné kapacity:

Izobarická tepelná kapacita C_p pro izobarický ohřev látky a **izochorická tepelná kapacita C_v** pro izochorický ohřev látky:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad [J K^{-1}] \quad C_v = \frac{dQ_v}{dT} \quad [J K^{-1}] \quad (1.12)$$

Symbol dQ_p (dQ_v) představuje velmi malé množství tepla při izobarickém či izochorickém ději.

Tepelné kapacity definované vztahy (1.9), (1.10) a (1.12) představují **extenzivní veličiny** – závisí na velikosti soustavy. Abychom vyloučili tento vliv na hodnotu tepelné kapacity, definujeme **molární a specifickou (měrnou) tepelnou kapacitu**.

Molární tepelná kapacita je vztažena na jednotkové látkové množství složky. Podle způsobu ohřevu může být izobarická nebo izochorická.

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ_p}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (1.13\text{--a})$$

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ_v}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (1.13\text{--b})$$

Rovnice (1.13-a,b) se používají pro výpočet tepla spotřebovaného pro izobarický (izochorický) ohřev, nebo uvolněného při izobarickém (izochorickém) ochlazení.

Souvislost mezi $C_{p,m}$ a $C_{v,m}$:

- ideální plyny – platí Mayerova rovnice $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

- látky tuhé nebo kapalné – pro většinu technologických výpočtů platí $C_{p,m} \cong C_{v,m}$

Specifická tepelná kapacita je definována na jednotku hmotnosti látky. Podle způsobu stanovení může být izobarická nebo izochorická.

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ_p}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad c_v = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ_v}{dT} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad (1.14)$$

Souvislost mezi molární tepelnou kapacitou a specifickou tepelnou kapacitou je dána vztahem:

$$c_p = \frac{C_{p,m}}{M} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad c_v = \frac{C_{v,m}}{M} \quad [\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}] \quad (1.15)$$

M je molární hmotnost látky $[\text{kg mol}^{-1}]$.

Tepelné kapacity definované vztahy (1.14) a (1.15) představují **intenzivní veličiny** – nezávisí na velikosti soustavy.

Závislost tepelné kapacity látek na teplotě.

Tepelné kapacity látek jsou obecně závislé na teplotě. Pro praktické účely bývá tato závislost vyjádřena empirickou rovnicí nejčastěji ve formě polynomického rozvoje.

$$C_{p,m}^o = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad \langle T_1 - T_2 \rangle \quad (1.16)$$

$a, b, c, d, \dots$ empirické konstanty, závisí na charakteru látky, platí pouze v definovaném teplotním rozmezí. Uvedený empirický vztah je proto možné používat pouze v teplotním intervalu, pro který byly empirické konstanty určeny. Dolní mez tohoto intervalu bývá většinou 298,15 K, horní mez je většinou rovna teplotě fázové přeměny.

$C_{p,m}^0$ izobarická molární tepelná kapacita látky při standardním tlaku p^0 . Hodnoty $C_{p,m}^0$ v závislosti na teplotě jsou uváděny ve fyzikálně-chemických tabulkách (horní index se v zápisech často vynechává, běžně se používá $C_{p,m}$).

Není-li k dispozici žádná informace o tepelné kapacitě, lze použít empirická pravidla o tepelných kapacitách:

1. **Dulong-Petitovo pravidlo** - součin měrné tepelné kapacity a molární hmotnosti tuhého prvku má konstantní hodnotu $\Rightarrow C_{p,m} \approx C_{v,m} \approx 25,96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Výjimku tvoří prvky na začátku Mendělejevovy tabulky, které mají vysokou teplotu tání – např. Be, B, C, Si, aj.

2. **Neumann – Koppovo pravidlo** - molární tepelná kapacita sloučeniny je rovna stechiometrickému součtu molárních tepelných kapacit prvků, které sloučeninu tvoří:

$$C_{p,m}^{A_x B_y} = x \cdot C_{p,m}^A + y \cdot C_{p,m}^B = x \cdot M_A \cdot c_p^A + y \cdot M_B \cdot c_p^B \quad (1.17)$$

Pravidlo má praktický význam pro zjišťování specifických tepelných kapacit strusek a slitin, které se pro rozmanitost chemického složení neuvádějí ve fyzikálně-chemických tabulkách.

Specifické tepelné kapacity strusek a slitin c_p můžeme vyjádřit podle vzorce:

$$c_p = \sum_i w_i \cdot c_{p,i} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}] \quad (1.18)$$

w_ihmotnostní zlomek složky i ve strusce

$c_{p,i}$měrná tepelná kapacita jednotlivých složek strusky nebo slitiny

Změna tepelné kapacity při chemické reakci

Chemická reakce je charakterizována přeměnou reaktantů (výchozích látek) na látky konečné (produkty). Protože tepelná kapacita závisí na charakteru látky, dochází při chemické reakci ke změně tepelné kapacity celé soustavy.

Změna tepelné kapacity chemické reakce při konstantní teplotě se vypočte podle vztahu

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = \sum_i [v_i \cdot (C_{p,m}^0)_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (C_{p,m}^0)_i]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}], T=\text{konst.} \quad (1.19)$$

kde $(C_{p,m}^0)_i$ jsou izobarické molární tepelné kapacity jednotlivých reagujících látek a v_i jsou příslušné stechiometrické koeficienty.

Změna tepelné kapacity při chemické reakci v závislosti na teplotě je dána vztahem:

$$\Delta_r C_{p,m}^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta d \cdot T^{-2} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (1.20)$$

$$\Delta a = \sum_i [v_i \cdot a_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot a_i]_{\text{reaktanty}}$$

$$\Delta b = \sum_i [v_i \cdot b_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot b_i]_{\text{reaktanty}}$$

$\Delta c, \Delta d$ je definováno obdobně.

Veličina $\Delta C_{p,m}^0$ platí pro definované teplotní rozmezí, které představuje průnik teplotních intervalů platnosti tepelných kapacit všech látek, které vystupují v chemické reakci.

1.4 Ohřev a ochlazování látek – teplo spotřebované při ohřevu látky, nebo uvolněné při ochlazení

1. Izobarický ohřev (ochlazení) – teplo, které je potřebné pro izobarický ohřev nebo se uvolní při izobarickém ochlazení látky je dáno změnou entalpie – viz rovnici (1.13-a). V technologických aplikacích je izobarický proces rozšířenější v porovnání s ději izochorickými.

a) izobarický ohřev (ochlazení) bez fázové přeměny látky

$$\Delta H \equiv Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^0 dT \quad [J] \quad (1.21)$$

nlátkové množství složky, kterou ohříváme nebo ochlazujeme.

Uvedený vztah (1.21) můžeme používat pouze pro interval teplot, ve kterém v homogenní soustavě neprobíhají žádné fázové přeměny.

b) izobarický ohřev (ochlazení) s fázovou přeměnou látky - v průběhu ohřevu (ochlazení) dochází ke změně skupenství látky, nebo ke změně modifikace látky. Pokud při ohřevu nebo ochlazování soustavy probíhá fázová přeměna látky, je nutno při teplotě fázové přeměny integraci ve vztahu (1.21) přerušit, přičíst odpovídající změnu entalpie fázové přeměny a pokračovat v integraci.

$$\Delta H \equiv Q_p = n \cdot \left(\int_{T_1}^{T_{f.p.}} C_{p,m} dT + H_{m,f.p.} + \int_{T_{f.p.}}^{T_2} C'_{p,m} dT \right) \quad [J] \quad (1.22)$$

$C_{p,m}$ molární izobarická tepelná kapacita látky před fázovou přeměnou

$C'_{p,m}$ molární izobarická tepelná kapacita látky po fázové přeměně

2. Izochorický ohřev (ochlazení) – teplo, které je potřebné pro izochorický ohřev nebo se uvolní při ochlazení se vyjádří obdobně podle rovnice (1.21).

1.5 Reakční teplo

Reakční teplo je teplo spotřebované nebo uvolněné při chemické reakci, která se uskuteční v jednotkovém rozsahu (reakce proběhne úplně) při konstantní teplotě. Probíhá-li reakce při konstantním tlaku, je reakční teplo rovno změně entalpie při chemické reakci ($(\Delta_r H_T)$) – dále jen reakční entalpie. Probíhá-li reakce za konstantního objemu, je reakční teplo rovno změně vnitřní energie při chemické reakci $\Delta_r U_T$ – dále jen reakční vnitřní energie.

Jak pro reakce izobarické, tak pro reakce izochorické platí termochemické zákony:

1. termochemický zákon = zákon Lavoisierův – reakční teplo přímé reakce a reakce zpětné, která se uskuteční za stejných podmínek, se liší pouze znaménkem.

2. termochemický zákon = zákon Hessův - reakční teplo nezávisí na způsobu průběhu reakce, ale pouze na výchozím a konečném stavu soustavy - reakční teplo postupně prováděných reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty, je stejné bez ohledu na počet stupňů a charakter meziproductů.

Pro srovnání tepelného zabarvení izobarických reakcí byla definována **standardní změna entalpie při chemické reakci = standardní reakční entalpie** ($\Delta_r H_T^\circ$). **Standardní reakční entalpie** je reakční teplo chemické reakce, která probíhá při konstantním standardním tlaku $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ a při konstantní teplotě T , rovné nejčastěji $298,15 \text{ K}$.

Určení standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K – určení $\Delta_r H_{298,15}^\circ$:

a) pomocí standardních slučovacích entalpií látek

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.,i}}]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.,i}}]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.23)$$

$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sl.}}$ - **standardní slučovací entalpie látky při teplotě 298,15 K** - množství tepla, uvolněného nebo spotřebovaného při vzniku 1 molu sloučeniny z volných prvků při tlaku p° a při teplotě 298,15 K. Slučovací entalpie volných prvků je rovna nule.

v_i stechiometrický koeficient látky v chemické rovnici

b) pomocí standardních spalných entalpií látek

$$\Delta_r H_{298,15}^\circ = \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.,i}}]_{\text{reaktanty}} - \sum_i [v_i \cdot (\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.,i}}]_{\text{produkty}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.24)$$

$(\Delta H_{298,15}^\circ)_{\text{sp.}}$ - standardní spalná entalpie látky při teplotě 298,15 K je rovna teplu, které se uvolní při izobarickém spálení 1 molu látky při tlaku p° a teplotě 298,15 K v plynném kyslíku na konečné oxidační produkty ($\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, aj.). Jak vyplývá z definice, je

standardní spalná entalpie produktů spalné reakce rovna nule $\Rightarrow$ např.

$$(\Delta H_{298,15}^0)_{\text{sp.}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} = (\Delta H_{298,15}^0)_{\text{sp.}}^{\text{CO}_2(\text{g})} = 0.$$

c) pomocí reakčních entalpií známých reakcí

Podle Hessova zákona platí, že reakční entalpie dané reakce nezávisí na tom, zda reakce proběhla přímo nebo ve více po sobě následujících krocích $\Rightarrow$ reakční entalpii určité reakce lze vypočítat z reakčních entalpií takových reakcí, které vhodnou lineární kombinací poskytují reakci požadovanou.

Obdoba rovnic platí pro chemické reakce izochorické.

Souvislost mezi reakční entalpií a reakční vnitřní energií – tato souvislost se odvozuje na základě vztahu mezi změnou entalpie a vnitřní energie:

$$\Delta H_T = \Delta U_T + p \cdot \Delta V \quad (1.25)$$

- vystupují-li v reakci jen pevné nebo kapalně látky, potom objemy produktů a výchozích látek jsou přibližně stejné $\Rightarrow \Delta_r H_T \approx \Delta_r U_T$. (1.26)
- vystupují-li v reakci látky plynné, pak v průběhu reakce může docházet ke značné změně objemu, proto ΔH a ΔU se budou lišit o množství práce, která je spojena s objemovou změnou. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze platí:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T + \Delta v(g) \cdot R \cdot T \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.27)$$

$$\Delta v(g) = \sum_i (v_i)_{\text{plynné produkty}} - \sum_i (v_i)_{\text{plynné reaktanty}} \quad [-] \quad (1.28)$$

Veličina $\Delta v(g)$ představuje rozdíl stechiometrických koeficientů plynných produktů a plynných reaktantů.

1.6 Závislost standardní reakční entalpie na teplotě

Standardní reakční entalpie při teplotě 298,15 K vypočtená podle termochemických zákonů (viz rovnice 1.23, 1.24) platí pouze pro teplotu 298,15 K (při této teplotě jsou nejčastěji tabelovány termodynamické vlastnosti látek). Často musíme údaje reakčních entalpií stanovených pro určitou teplotu přepočítat na teplotu vyšší $T > 298,15$ K. Závislost standardní reakční entalpie na teplotě udávají Kirchhoffovy rovnice. Pro diferenciální tvar Kirchhoffovy rovnice platí:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta C_{p,m} \quad (1.29)$$

Integrací uvedeného diferenciálního tvaru Kirchhoffovy rovnice získáme integrované tvary Kirchhoffovy rovnice. Tyto vztahy je možno použít nejen k přepočtu standardní reakční entalpie na jinou teplotu, než při které je známa, ale i k odvození obecného vztahu, který umožní výpočet reakční entalpie v celém rozsahu teplot, pro který platí $\Delta_r C_{p,m}^\circ$.

a) chemická reakce bez fázové přeměny látek

Integrací určitým integrálem v mezích $T_1 - T_2$ získáme číselnou hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě T_2 .

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\circ dT \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.30)$$

Dolní mez určitého integrálu volíme obvykle $T_1 = 298,15 \text{ K}$, protože termodynamické vlastnosti látek jsou obvykle tabelovány pro teplotu $298,15 \text{ K}$. Pokud zvolíme jako horní mez určitého integrálu obecnou teplotu T , získáme závislost standardní reakční entalpie na teplotě $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$.

Integrací neurčitým integrálem získáme závislost standardní reakční entalpie na teplotě ve tvaru $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ - viz (1.31).

$$\Delta_r H_T^\circ = \int \Delta_r C_{p,m}^\circ dT + I_H \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.31)$$

I_Hintegrační konstanta neurčitého integrálu (někdy se značí také ΔH_o).

Dosazením konkrétní teploty T do závislosti $\Delta_r H_T^\circ = f(T)$ (podle 1.31) získáme určitou hodnotu standardní reakční entalpie při teplotě T .

Rovnice (1.30), (1.31) představují integrované tvary Kirchhoffovy rovnice.

b) chemická reakce s fázovou přeměnou látek (fázová přeměna látek při chemické reakci představuje např. modifikační přeměnu látky, tání látky, nebo var látky). Při výpočtu aplikujeme obdobné vztahy (viz. rovnici 1.30) s tím rozdílem, že integrace se provádí do teploty fázové přeměny, zohlední se změna entalpie fázové přeměny produktu nebo reaktantu a pokračuje se v integraci.

1.7 II.věta termodynamická v metalurgických aplikacích

2.věta termodynamická zobecňuje zkušenosti studia tepelných pístových strojů, formuluje, že přeměna tepla na práci podléhá určitým omezením. Ze závěrů 2.věty termodynamické se odvozuje termodynamická stavová veličina – entropie S , definována vztahem

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad [J K^{-1}] \quad (1.32)$$

Znaménko rovnosti platí pro děje vratné, znaménko nerovnosti pro děje nevratné (samovolné). Jednotkou entropie je $J K^{-1}$, molární entropie se vyjadřuje v jednotkách $J K^{-1} mol^{-1}$, specifická entropie v $J K^{-1} g^{-1}$.

Podle statistické termodynamiky lze entropii definovat Boltzmannovým vztahem:

$$S = k_B \cdot \ln \Pi \quad (1.33)$$

k_BBoltzmannova konstanta = $1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$

Πtermodynamická pravděpodobnost soustavy

Výpočty změn entropie pro vratné izobarické děje vychází ze vztahu (1.32):

a) adiabatický děj ($\delta Q = 0$) $\Rightarrow \Delta S = 0$

b) izotermický děj

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_{rev.}}{T} \quad (1.34)$$

Tento vztah se používá při výpočtu změny entropie při izotermických fázových přeměnách (změna krystalografické modifikace, skupenské přeměny), které většinou probíhají jako izotermicko-izobarický děj.

$$\Delta S_{m,f.p.} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{m,f.p.}}{T_{f.p.}} \quad [J K^{-1} mol^{-1}] \quad (1.35)$$

c) změna entropie při ohřevu a ochlazení látek

Úpravou rovnice (1.32) pro vratný děj dostáváme:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C \cdot dT}{T} \quad (1.36)$$

Izobarický děj: $C = C_{p,m} \Rightarrow \Delta H \equiv Q_p$

Izochorický děj: $C = C_{v,m} \Rightarrow \Delta U \equiv Q_v$

1. Izobarický ohřev (ochlazení) bez fázové přeměny látky – pro konečnou změnu entropie ΔS při změně teploty z T_1 na T_2 platí:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad [J K^{-1}] \quad (1.37)$$

T_1počáteční teplota

T_2konečná teplota

2. Izobarický ohřev (ochlazení) s fázovou přeměnou látky – nastává-li v intervalu teplot ($T_1 - T_2$) fázová přeměna, je třeba při výpočtu přihlídnout ke změně entropie při této fázové přeměně. Při teplotě fázové přeměny je nutno integraci ve vztahu (1.37) přerušit, přičíst odpovídající změnu entropie fázové přeměny (viz 1.35) a pokračovat v integraci. Změna entropie při izobarickém ohřevu (ochlazování) s fázovou přeměnou je dána obecným vztahem (1.7.6).

$$\Delta S = n \cdot \left(\int_{T_1}^{T_{f.p.}} \frac{C_{p,m}}{T} dT + \frac{\Delta H_{m.f.p.}}{T_{f.p.}} + \int_{T_{f.p.}}^{T_2} \frac{C'_{p,m}}{T} dT \right) \quad [\text{J K}^{-1}] \quad (1.38)$$

T_1počáteční teplota

$T_{f.p.}$teplota fázové přeměny

T_2konečná teplota

$C_{p,m}$ molární izobarická tepelná kapacita látky před fázovou přeměnou

$C'_{p,m}$ molární izobarická tepelná kapacita látky po fázové přeměně

d) závislost molární entropie látky na teplotě

Hodnota molární entropie látky při teplotě T_2 může být vyjádřena pomocí její hodnoty při teplotě T_1 , je-li známa závislost molární izobarické tepelné kapacity látky na teplotě.

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (1.39)$$

Ve fyzikálně-chemických tabulkách jsou tabelovány hodnoty standardních molárních entropií látek, tj. molární entropie látek při tlaku p^0 a při teplotě T , rovné nejčastěji 298,15 K. Značí se $S_{298,15}^0$ a mají rozměr $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Označují se také jako absolutní entropie (entropie počítaná od absolutní nuly podle 3.věty termodynamické). Přepočet standardní molární entropie při teplotě 298,15 K na vyšší teplotu se provádí podle vztahu (1.39), pokud nedochází v teplotním intervalu (298,15 – T) k fázové přeměně látky.

$$S_T^0 = S_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T \frac{C_{p,m}^0}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \quad (1.40)$$

Nastává-li v intervalu teplot (298,15 – T) fázová přeměna látky, je třeba při výpočtu přihlídnout ke změně entropie při této fázové přeměně (společné uplatnění rovnice (1.35) a (1.39).

e) změna entropie při chemické reakci – reakční entropie

Standardní reakční entropie $\Delta_r S_T^0$ je definována jako rozdíl entropií konečných a výchozích látek ve standardním stavu při úplném průběhu reakce při konstantní teplotě.

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_i [v_i \cdot (S_T^0)_i]_{\text{produkty}} - \sum_i [v_i \cdot (S_T^0)_i]_{\text{reaktanty}} \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (1.41)$$

$(S_T^0)_i$ standardní molární entropie látky **i** při teplotě **T** – volí se obvykle teplota 298,15 K, protože termodynamické vlastnosti látek jsou tabelovány pro tuto teplotu.

v_i stechiometrický koeficient

Pro závislost **standardní reakční entropie na teplotě** $\Delta_r S_T^0 = f(T)$ **platí** (ve sledovaném teplotním intervalu nedochází k fázové přeměně látek):

1. vztah získaný integrací určitým integrálem v mezích ($T_1 - T_2$)

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}^0}{T} dT \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (1.42)$$

Pokud horní mez určitého integrálu T_2 , představuje konkrétní číselnou hodnotu, získáme určitou hodnotu standardní reakční entropie při dané teplotě.

2. vztah získaný integrací neurčitým integrálem

$$\Delta_r S_T^0 = \int \frac{\Delta_r C_{p,m}^0}{T} dT + I_S \quad [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (1.43)$$

I_S integrační konstanta neurčitého integrálu, někdy se značí ΔS^0 .

1.8 Gibbsova a Helmholtzova energie

Jsou to stavové veličiny, které mají význam jako kritéria vratnosti tedy rovnováhy nebo nevratnosti tedy samovolnosti dějů v uzavřených soustavách.

Gibbsova energie (izotermně-izobarní potenciál) je dána rovnicí:

$$G = H - T \cdot S \quad p, T = \text{konst.} \quad (1.44)$$

Helmholtzova energie (izotermně-izochorní potenciál)

$$A = U - T \cdot S \quad V, T = \text{konst.} \quad (1.45)$$

Pro změny uvedených veličin platí:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.46)$$

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S \quad (1.47)$$

Pro souvislost mezi stavovými veličinami dále platí:

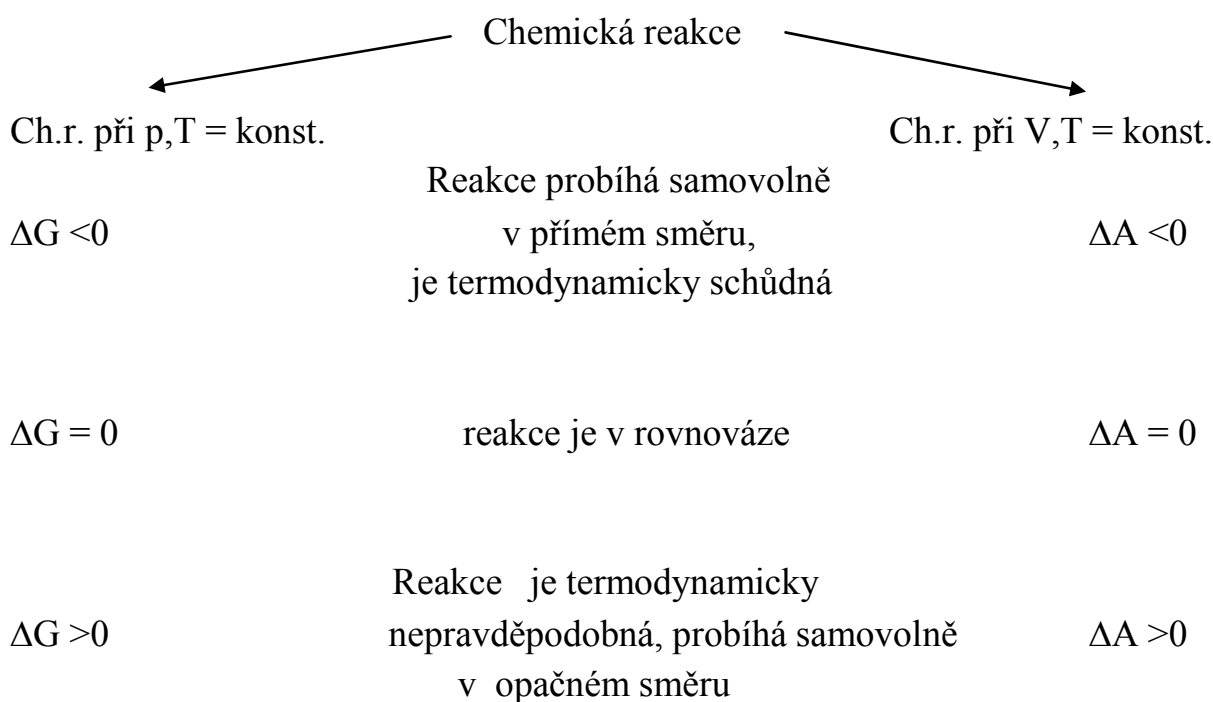
$$\Delta G = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S = \Delta A + p \cdot \Delta V \quad (1.48)$$

Pro reakci v kondenzovaných soustavách platí:

$$\Delta G \cong \Delta A \quad (1.49)$$

Gibbsova energie vyjadřuje pravděpodobnost průběhu dějů, které probíhají při konstantní teplotě a konstantním tlaku, **Helmholtzova energie** vyjadřuje pravděpodobnost průběhu dějů, které probíhají při konstantní teplotě a konstantním objemu.

Význam stavových veličin G a A při hodnocení vratnosti a nevratnosti dějů udává následující schéma.



$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right)_p = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad (1.50)$$

Uvedené vztahy se používají při vyjádření závislosti standardní reakční Gibbsovy (ΔG_T°) a Helmholtzovy energie ΔA_T° na teplotě.

1.9 Parciální molární veličiny, chemický potenciál, aktivita složky

Termodynamické veličiny ($X = U, H, S, A, G$, aj.) jsou závislé obecně nejen na tlaku, objemu, teplotě, ale i na složení vícesložkové soustavy (na látkovém množství jednotlivých složek v soustavě).

X ...obecná termodynamická veličina.

$$X = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Při konstantním tlaku a konstantní teplotě platí pro totální diferenciál stavové veličiny X v soustavě, která obsahuje počet složek rovný k :

$$dX = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (1.51)$$

Parciální molární veličiny jsou definovány vztahem (1.52) a mají význam pro chemické a fázové rovnováhy a termodynamiku roztoků:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (1.52)$$

$$\text{Necht' } X = G \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (1.53)$$

$\bar{G}_i$parciální molární Gibbsova energie složky při dané teplotě, daném tlaku a daném složení soustavy

μ_ichemický potenciál složky i

Chemický potenciál složky i (μ_i) je totožný s parciální molární Gibbsovou energií a má význam při popisu fázových a chemických rovnováh. Pro soustavu nacházející se v rovnováze při konstantní teplotě a konstantním tlaku. platí:

$$\sum_i \mu_i \cdot dn_i = 0 \quad (1.54)$$

Pro chemický potenciál složky i ve směsi dále platí:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.55)$$

μ_i^0standardní chemický potenciál složky – potenciál složky ve standardním stavu.

a_iaktivita složky i ve směsi

Pro aktivitu složky ve směsi obecně platí:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = (f_r)_i \quad (1.56)$$

$(f_r)_i$relativní fugacita složky i

f_ifugacita složky v uvažovaném stavu

f_i^0fugacita složky ve zvoleném stavu standardním

Aktivita složky ve standardním stavu se rovná jedné. Standardní stav složky je skutečný nebo hypotetický stav složky, ve kterém je její aktivita jednotková. Standardní stavy

jsou definovány pro složky ve skupenství plynném, kapalném a tuhém. Vždy je třeba uvést, který standardní stav byl použit pro popis daného problému.

1.10 Chemické rovnováhy

Chemické reakce jsou nevratné procesy, které probíhají samovolně, dokud není dosaženo termodynamické rovnováhy, kterou v tomto případě nazýváme rovnováhou chemickou. Chemická rovnováha je charakterizována tím, že se v soustavě nacházejí jak výchozí látky tak produkty, složení směsi se však s časem nemění – nedochází ke změnám ve složení vlivem chemické reakce.

Chemickou rovnováhu pro obecnou reakci (1.57),



popisujeme **termodynamickou rovnovážnou konstantou** definovanou vztahem (1.58-a), která platí jak pro reakce homogenní, tak pro reakce heterogenní.

$$K_a = \frac{(a_Y)^y \cdot (a_Z)^z}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad [-] \quad (1.58-a)$$

Pro homogenní reakce v plynné fázi se obvykle aktivity nahradí relativními fugacitami:

$$K_a = K_f = \frac{(a_Y)^y \cdot (a_Z)^z}{(a_A)^a (a_B)^b} = \frac{(f_r)_Y^y \cdot (f_r)_Z^z}{(f_r)_A^a \cdot (f_r)_B^b} \quad [-] \quad (1.58-b)$$

K_a termodynamická (aktivitní) rovnovážná konstanta

a_Aaktivita složky **A** v rovnovážném stavu

$(f_{rel.})_A$ relativní fugacita složky **A**

Rovnovážná konstanta je vždy bezrozměrná, vždy závisí na teplotě, její číselná hodnota závisí na standardním stavu zvoleném pro reagující látky, podle volby standardního stavu může rovnovážná konstanta záviset na tlaku.

RŮZNÉ FORMY ROVNOVÁŽNÝCH KONSTANT

1. Homogenní reakce v plynné fázi – tuto reakci popisuje obecná rovnice (1.59).



Vzhledem k volbě standardního stavu zvoleném pro plynné složky definujeme rovnovážnou konstantou K_p , K_x nebo K_c . Za předpokladu, že složky se chovají jako ideální plyny, platí: $((f_r)_A = (p_r)_A, (f_r)_B = (p_r)_B, (f_r)_Y = (p_r)_Y, (f_r)_Z = (p_r)_Z)$.

Rovnovážná konstanta K_p je definována pomocí relativních rovnovážných parciálních tlaků složek.

$$K_p = \frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \quad [-] \quad (1.60)$$

$$(p_r)_A = \frac{p_A}{p^0} \quad [-] \quad (1.61)$$

$(p_r)_A$ relativní rovnovážný tlak složky A [-]

p_Arovnovážný parciální tlak složky A [Pa]

p^0standardní tlak (101325 Pa)

Rovnovážná konstanta K_p závisí na teplotě, vzhledem k volbě standardního stavu nezávisí na tlaku.

Rovnovážná konstanta K_x je definována pomocí rovnovážných molárních zlomků složek

$$K_x = \frac{(x_Y)^y \cdot (x_Z)^z}{(x_A)^a \cdot (x_B)^b} \quad [-] \quad (1.62)$$

x_Arovnovážný molární zlomek složky A

Rovnovážná konstanta K_x závisí na teplotě a na tlaku.

Vzájemnou souvislost mezi rovnovážnými konstantami K_p a K_x udává vztah (1.63).

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} \quad (1.63)$$

p_rcelkový relativní rovnovážný tlak plyné směsi [-]

$$\Delta v = y + z - (a + b) \quad [-] \quad (1.64)$$

Veličina Δv představuje rozdíl stechiometrických koeficientů plyných produktů a plyných reaktantů.

Rovnovážná konstanta K_c je definována pomocí relativních rovnovážných molárních koncentrací.

$$K_c = \frac{(c_r)_Y^y \cdot (c_r)_Z^z}{(c_r)_A^a \cdot (c_r)_B^b} \quad [-] \quad (1.65)$$

$$(c_r)_A = \frac{c_A}{c^0} \quad [-] \quad (1.66)$$

$(c_r)_A$ relativní rovnovážná koncentrace látky A [-]

c_Arovnovážná molární koncentrace látky A [mol dm⁻³]

$c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ standardní molární koncentrace

Rovnovážná konstanta K_c závisí na teplotě, avšak nezávisí na tlaku.

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^0}{1000 \cdot c^0 \cdot R \cdot T} \right)^{\Delta v} \quad [-] \quad (1.67)$$

2. Heterogenní reakce s účastí plynných látek – tuto reakci popisuje obecná chemická

rovnice (1.68).



Za předpokladu, že tuhé nebo kapalné látky jsou čisté látky ($a_A = a_Y = 1$) a plynné složky se chovají ideálně ($(f_r)_B = (p_r)_B$, $(f_r)_Z = (p_r)_Z$), tak pro rovnovážné konstanty platí:

$$K_p = \frac{(p_r)_Z^z}{(p_r)_B^b} \quad [-] \quad K_x = \frac{(x_Z)^z}{(x_B)^b} \quad [-] \quad K_c = \frac{(c_r)_Z^z}{(c_r)_B^b} \quad [-] \quad (1.69)$$

$$K_p = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} \quad [-] \quad (1.70)$$

$$K_c = K_p \cdot \left(\frac{p^0}{10^3 \cdot c^0 \cdot R \cdot T} \right)^{\Delta v} \quad [-] \quad (1.71)$$

$$\Delta v = z - b \quad [-] \quad (1.72)$$

Souvislost mezi rovnovážnou konstantou libovolné reakce a její reakční Gibbsovou energií (reakční Helmholtzovou energií) vyjadřuje důležitý funkční vztah, který nazýváme **Van't Hoffovou reakční izotermou**:

a) homogenní izobarická chemická reakce (1.59)

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left[\frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \right]_{\text{nerovn. (poč.) tlaky}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.73)$$

$\Delta_r G_T$ reakční Gibbsova energie při teplotě T

$\Delta_r G_T^0$ standardní reakční Gibbsova energie při teplotě T

$(p_r)_i$relativní nerovnovážné tlaky složek

b) homogenní izochorická chemická reakce (1.59)

$$\Delta_r A_T = \Delta_r A_T^0 + RT \ln \left[\frac{(c_r)_Y^y \cdot (c_r)_Z^z}{(c_r)_A^a \cdot (c_r)_B^b} \right]_{\text{nerovn. (poč.) tlaky}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad 1.74)$$

$\Delta_r A_T$ reakční Helmholtzova energie při teplotě T

$\Delta_r A_T^0$ standardní reakční Helmholtzova energie při teplotě T

$(c_r)_i$relativní nerovnovážné koncentrace složek

Vztahy (1.73), (1.74) představují reakční izotermu pro soustavu mimo rovnováhu.

Je-li soustava v chemické rovnováze, pak platí $\Delta_r G_T = 0$, případně $\Delta_r A_T = 0$ a rovnice (1.73), případně (1.74) přecházejí na tvary:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln \left[\frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \right] = -RT \ln K_{p,T} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.75)$$

$$\Delta_r A_T^\circ = -RT \ln \left[\frac{(p_r)_Y^y \cdot (p_r)_Z^z}{(p_r)_A^a \cdot (p_r)_B^b} \right] = -RT \ln K_{c,T} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (1.76)$$

Rovnice (1.75), (1.76) představují reakční izotermu pro soustavu v rovnováze.

ROVNOVÁŽNÝ STUPEŇ PŘEMĚNY - bezrozměrná veličina, která udává do jaké míry látky zreagovaly při dosažení chemické rovnováhy.

$$\alpha_i = \frac{n_{i,\text{zreag.}}}{n_i^0} = \frac{n_i^0 - n_{i,\text{rovn.}}}{n_i^0} \quad (1.77)$$

n_i^0 počáteční látkové množství složky i

$n_{i,\text{rovn.}}$ rovnovážné látkové množství složky i

$n_{i,\text{zreag.}}$ látkové množství složky i, které se do dosažení chemické rovnováhy, přeměnilo na produkty.

Rovnovážný stupeň přeměny se používá k výpočtu rovnovážného složení a rovnovážné konstanty. Vždy se vyjadřuje pro reaktant, který není v přebytku vůči stechiometrickému poměru.

VLIV VNĚJŠÍCH PODMÍNEK NA CHEMICKOU ROVNOVÁHU

Vliv vnějších činitelů na polohu chemické rovnováhy, tj. na rovnovážný stupeň přeměny, byl nezávisle vystižen Le Chatelierem a Braunem, jako tzv. princip pohyblivé rovnováhy (princip Le Chatelierův – Braunův):

Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí), vyvolá děj (reakci), směřující ke zrušení účinku tohoto zásahu.

1. vliv teploty na chemickou rovnováhu popisuje rovnice reakční izobary a reakční izochory

Zvýšení teploty posunuje chemickou rovnováhu ve směru endotermické přeměny, snížení teploty posunuje chemickou rovnováhu ve směru exotermické přeměny.

Van't Hoffova reakční izobara – udává závislost rovnovážné konstanty na teplotě pro reakce izobarické

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^\circ}{R \cdot T^2} \quad (1.78)$$

Van't Hoffova reakční izochora – udává závislost rovnovážné konstanty na teplotě pro reakce izochorické

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta U_T^\circ}{R \cdot T^2} \quad (1.79)$$

Integrace izobary – integrace neurčitým a určitým integrálem:

a) $\Delta H_T^\circ = f(T)$ - zohledňuje se závislost reakční entalpie na teplotě

$$\ln K_{p,T} = \int \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT + I_K, \quad \ln K_{p,T_2} = \ln K_{p,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} dT \quad (1.80)$$

$\Delta_r H_T^\circ$ závislost standardní reakční entalpie na teplotě

I_Kintegrační konstanta neurčitého integrálu

b) $\Delta H_T^\circ \neq f(T)$ - využití v řadě technologických aplikací – tento předpoklad nezávislosti reakční entalpie na teplotě je oprávněný pro úzký teplotní interval nebo pro chemické reakce, pro které platí: $\Delta C_{p,m} \cong 0$

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ}{RT} + I_K, \quad \ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.81)$$

Podle reakční izotermy (1.75) dále platí:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{(\Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ)}{RT} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \approx -\frac{\Delta H_{T,\text{stf.}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{T,\text{stf.}}^\circ}{R} \quad (1.82)$$

V metalurgii a jiných technických disciplínách se rovnice (1.81) používá ve tvaru (1.82) a (1.83).

$$\ln K_{p,T} = \frac{A}{T} + B \quad (1.83)$$

$\Delta H_{T,\text{stf.}}^\circ$ ($\Delta S_{T,\text{stf.}}^\circ$)reakční entalpie (reakční entropie), která je v určitém teplotním rozmezí konstantní

2. vliv tlaku na polohu chemické rovnováhy

Vliv tlaku se prakticky projevuje pouze při reakcích s účastí plynných látek. O účinku tlakových změn rozhoduje změna počtu molů plynných látek při reakci. Zvýšený tlak podporuje průběh a posun rovnováhy na stranu reakcí, ve kterých objem plynných látek klesá $\Delta \nu < 0$. Snížený tlak podporuje průběh a posun rovnováhy na stranu reakcí, ve kterých objem plynných látek roste.

1.11 Fázové rovnováhy

Fázové rovnováhy představují stav soustavy, ve kterém jsou ve vzájemné termodynamické rovnováze minimálně 2 fáze. Soustava přitom sestává z jedné nebo více složek, pro zjednodušení předpokládáme, že mezi složkami nedochází k chemické reakci.

Fázová rovnováha se ustavuje při určité teplotě, při určitém tlaku a při určité koncentraci složek v jednotlivých fázích. Souvislost mezi počtem složek a počtem fází v této soustavě udává **Gibbsův fázový zákon**.

$$v = k - f + 2 \quad (1.84)$$

k.....počet složek v soustavě

f.....počet fází v soustavě

v.....počet stupňů volnosti soustavy - udává počet nezávislých veličin, které můžeme v určitém rozsahu měnit, aniž by došlo ke změně počtu fází, aniž by byla porušena fázová rovnováha.

K hlavním vnějším činitelům, které můžeme v dané soustavě měnit, patří tlak, teplota a ve vícesložkových soustavách koncentrace jednotlivých složek. Ve značném počtu prakticky důležitých případů je tlak konstantní. Tím se jedna proměnná fixuje, takže počet stupňů volnosti se zde zmenší o jednotku. **Proto při stálém tlaku, nebo při stálé teplotě je vyjádření Gibbsova fázového zákona dáno rovnicí $v = k - f + 1$.**

Termodynamická podmínka fázové rovnováhy v soustavě o f – fázích a k – složkách:
Chemický potenciál každé složky má ve všech koexistujících fázích stejnou hodnotu, což je možné vyjádřit rovnicemi (1.85).

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots \mu_1^f \quad (1.85 - a)$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots \mu_2^f \quad (1.85 - b)$$

.....

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots \mu_k^f \quad (1.85 - c)$$

Index 1,2.....k označuje příslušnou složku

Index I, II.....f označuje příslušnou fázi systému

Nejjednodušší příklad fázových rovnováh představuje soustava, tvořená jednou složkou a dvěma fázemi. Fázovou rovnováhu v této nejjednodušší soustavě popisuje Clapeyronova a Clausius-Clapeyronova rovnice.

a) Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,f.p.}}{T \cdot \Delta V_m} \quad (1.86)$$

Tato rovnice je zcela obecná a lze ji použít pro všechny fázové rovnováhy v dané jednosložkové soustavě (fázové rovnováhy s-l, l-g, s-g, s_α-s_β).

b) Clausius – Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m,f.p.}}{R \cdot T^2} \quad (1.87)$$

Clausius-Clapeyronova rovnice nemá obecnou platnost, platí pouze fázové rovnováhy, kde jedna z fází je plynná (fázové rovnováhy s-g, l-g).

B. CHEMICKÁ KINETIKA**1.1 Kinetika homogenních reakcí**

Chemická reakce probíhá určitou rychlostí, která je obecně definována časovou změnou rozsahu reakce. Uvažujme obecnou jednoduchou reakci



Pro reakční rychlost w, která je definována časovou změnou rozsahu reakce, platí:

$$w = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_I}{v_I \cdot dt} = -\frac{dn_A}{a \cdot dt} = -\frac{dn_B}{b \cdot dt} = \frac{dn_C}{c \cdot dt} = \frac{dn_D}{d \cdot dt} \quad (1.89)$$

ξ.....rozsah reakce

w.....rychlost reakce v homogenních a heterogenních soustavách

dn_I.....změna látkového množství složky I

v_I.....stechiometrický koeficient složky I

Pokud objem soustavy V, v níž reakce probíhá, zůstává konstantní, pak platí:

$$\frac{n_I}{V} = c_I \Rightarrow \frac{dn_I}{V} = dc_I \quad (1.90)$$

Po úpravě dostáváme:

$$v = \frac{w}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_I}{v_I \cdot dt} = \frac{dc_I}{v_I \cdot dt} = -\frac{dc_A}{a \cdot dt} = -\frac{dc_B}{b \cdot dt} = \frac{dc_C}{c \cdot dt} = \frac{dc_D}{d \cdot dt} \quad (1.91)$$

Rychlost v se nazývá rychlost reakce v jednotkovém objemu. Je definována jako časový úbytek okamžitých koncentrací výchozích látek, nebo časový přírůstek okamžitých koncentrací produktů.

Dále je definována veličina v_I (rychlost změny koncentrace složky I):

$$v_I = \frac{dc_I}{dt} \quad (1.92)$$

Kinetická (rychlostní) rovnice je vztah, který udává závislost reakční rychlosti na reakčních podmínkách (na teplotě a koncentraci jednotlivých látek). V chemické kinetice se tato funkční závislost vyjadřuje jako součin dvou funkcí, z nichž jedna závisí na teplotě a druhá jen na koncentracích jednotlivých složek. Pro obecnou jednoduchou reakci (1.88) můžeme vyjádřit kinetickou rovnici vztahem (1.93).

$$v = k(T) \cdot f(c_A, c_B) \quad (1.93)$$

Bude-li teplota reagujícího systému konstantní, pak pro kinetickou rovnici platí:

$$v = k \cdot (c_A)^r \cdot (c_B)^s \quad (1.94)$$

krychlostní konstanta (jednotková reakční rychlost, reakční rychlost v soustavě s jednotkovými koncentracemi reagujících látek při konstantní teplotě).

r, s **dílčí řády reakce** (reakční řády vzhledem k reakčním složkám). Dílčí řády reakce nejsou obecně totožné se stechiometrickými koeficienty a, b (viz reakce 1.88).

Pouze u elementárních reakcí jsou stechiometrické koeficienty rovny řádům reakce vzhledem k jednotlivým složkám. **Elementární reakce je reakce na molekulární úrovni**, je obecně jednodušší než **jednoduchá** reakce – jednoduchá reakce je většinou výsledný děj několika elementárních reakcí, které tvoří reakční mechanismus.

Úhrnný řád reakce (celkový řád reakce) je roven součtu dílčích řádů reakce ($r+s$). Může nabývat hodnot kladných, záporných, může to být nula a nemusí to být číslo celé.

Reakce, v jejichž rychlostních rovnicích je úhrnný řád reakce stejný, mají z kinetického hlediska celou řadu společných vlastností, jejich průběh lze vystihnout integrovanými kinetickými rovnicemi stejného typu.

Reakční rychlost závisí na teplotě, tato závislost je dána závislostí rychlostní konstanty na teplotě. Rychlostní konstanta a tedy i reakční rychlost většiny reakcí s rostoucí teplotou exponenciálně roste. Tuto závislost udává Arrheniova rovnice.

Arrheniova rovnice v diferenciální formě:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad (1.95)$$

Arrheniova rovnice v integrované formě:

$$k = A \cdot e^{-E_a / R \cdot T}, \quad \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.96)$$

A.....frekvenční (předexponenciální faktor)

E_aaktivační energie chemické reakce, $E_a > 0$, hodnotu aktivační energie lze ovlivnit katalyzátory.

1.2 Kinetika heterogenních reakcí

- heterogenní reakce jsou rozšířenější než reakce homogenní, ve srovnání s homogenními reakcemi jsou kineticky složitější.
- heterogenní reakce probíhá na rozhraní dvou fází – v mezifázi (nejrozšířenější jsou procesy, které probíhají na rozhraní tuhé a plynné, resp. tuhé a kapalně fáze).
- heterogenní reakce jsou pochody několika stupňové:

1. Difúze reaktantů (výchozích látek) k mezifázovému rozhraní

2. Adsorpce reaktantů na mezifázovém rozhraní

3. Vlastní chemická reakce na mezifázovém rozhraní

4. Desorpce produktů z mezifázového rozhraní

5. Difúze produktů do objemu fáze

Všechny tyto etapy s výjimkou chemické reakce mají fyzikální povahu, v konkrétním ději se nemusí uplatnit všechny etapy heterogenní kinetiky. Každá z těchto dílčích etap se skládá z celé řady kroků, nemusí to být proces jednoduchý. Řídící děj určuje celkovou rychlost procesu. Jedná-li se o děje následné, je limitujícím článkem děj nejpomalejší. Jedná-li se o děje paralelní, je řídícím dějem proces nejrychlejší.

Celková rychlost heterogenního procesu je obecně určena rychlostmi všech dílčích článků.

Molekulární difúze se popisuje dvěma Fickovými zákony:

1. **Fickův zákon** udává látkové množství složky dn , které prodifunduje za čas dt plochou S , jež leží kolmo ke směru difúze, směrem od větší koncentrace k menší.

$$dn = -D_x \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \quad [\text{mol}] \quad (1.97)$$

Tento vztah platí pro jednosměrnou difúzi ve směru osy x .

$\frac{dc}{dx}$ je koncentrační spád (koncentrační gradient) ve směru osy x

D_xdifúzní koeficient (difuzivita) pro difúzi ve směru osy x [$m^2 s^{-1}$]

Difúzní tok j představuje množství látky, která prodifunduje za jednotku času jednotkovou plochou

$$j = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt} = -D_x \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1.98)$$

Pro stacionární difúzní proces (proces s konstantním koncentračním gradientem) platí:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_o - c}{h} \quad (1.99)$$

h..... tloušťka difúzní vrstvy

c_ovyšší koncentrace složky, která difunduje

c.....nižší koncentrace složky, která difunduje

Pro **difúzní tok** v případě jednosměrné stacionární difúze platí:

$$j = D_x \cdot \frac{c_o - c}{h} \quad (1.100)$$

Dále je definována rychlostní konstanta difúze (koeficient přestupu hmoty):

$$k_D = \frac{D}{h} \quad (1.101)$$

h.....efektivní tloušťka difúzní vrstvy

Dochází-li v soustavě k proudění (laminární, turbulentní), závisí efektivní tloušťka difúzní vrstvy na čase nebo okamžitém rozměru částice. Zavedení efektivní tloušťky difúzní vrstvy je prostředkem, který umožňuje vyhnout se řešení složitých rovnic konvektivní difúze, vznikajících spojením rovnic hydrodynamiky s Fickovými zákony.

2. Fickův zákon popisuje závislost koncentrace složky na čase a místě difúzního sloupce, při jednosměrové difúzi má tvar:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D_x \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t \quad (1.102)$$

Řešení této diferenciální rovnice umožňuje, při známých počátečních podmínkách určit koncentraci v jednotlivých místech difúzního sloupce v každém čase t. Jde-li o vícerozměrovou difúzi, uplatní se na pravé straně ještě součty výrazů pro souřadnice y a z.

Obecnou formu závislosti difúzního koeficientu na teplotě udává analogie Arrheniovy rovnice:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R \cdot T}\right) \quad (1.103)$$

E_Daktivační energie difúze [J mol^{-1}], je vždy kladná a zpravidla menší ve srovnání s aktivační energií chemické reakce.

D_0frekvenční faktor

Adsorpce – samovolné zvýšení koncentrace látek na fázovém rozhraní. Rozlišuje se adsorpce na pohyblivém a tuhém fázovém rozhraní. Pohyblivé fázové rozhraní se tvoří na rozhraní mezi fází plynou a kapalnou nebo na rozhraní mezi dvěma nemísitelnými kapalnými fázemi. Tuhé fázové rozhraní vzniká na rozhraní mezi fází tuhou a kapalnou nebo mezi fází tuhou a kapalnou. Tuhá látka, na které dochází k adsorpci, se označuje **adsorbent**. Látka, která se adsorbuje na adsorbentu, je **adsorbát**. Podle charakteru sil, které působí mezi adsorbentem a adsorbátem, rozlišujeme adsorpci chemickou a fyzikální.

Experimentální sledování adsorpce se realizuje většinou formou **adsorpční izoterm**. Je to závislost adsorbovaného množství adsorbátu na jeho koncentraci v roztoku (při adsorpci z kapalného roztoku) nebo na parciálním tlaku adsorbátu v plynné fázi (při adsorpci z plynné fáze) při konstantní teplotě. Adsorpční izoterma představuje nejčastější způsob záznamu adsorpčních dat.

Pro zhodnocení experimentálních výsledků při adsorpci se používá několik adsorpčních izoterm, adsorpci na tuhém fázovém rozhraní popisuje často Freundlichova a Langmuirova adsorpční izoterma:

a) Freundlichova adsorpční izoterma - empirická adsorpční izoterma, která se uplatňuje jak při popisu fyzikální adsorpce, tak při popisu chemisorpce.

Adsorpce látky z roztoku neelektrolytu nebo slabého elektrolytu:

$$a = k \cdot c^{1/n} \quad (1.104)$$

alátkové množství adsorbátu, které se naadsorbuje na 1 g adsorbentu z 1 dm^3 roztoku

cmolární koncentrace adsorbátu v roztoku při dosažení adsorpční rovnováhy

k, nempirické konstanty Freundlichovy izoterm

Adsorpce látky z plynné fáze:

$$a = k \cdot p^{1/n} \quad (1.105)$$

p ...tlak adsorbátu v plynné fázi

b) Langmuirova adsorpční izoterma -teoretická adsorpční izoterma, která se uplatňuje při popisu chemisorpce.

Adsorpce látky z roztoku neelektrolytu nebo slabého elektrolytu :

$$a = a_{\max} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (1.106)$$

$b, a_{\max}$ konstanty Langmuirovy izotermy

$a_{\max}$hodnota adsorpce na nasyceném povrchu – velikost adsorpce při úplném pokrytí povrchu adsorbentu monomolekulární vrstvou

alátkové množství adsorbátu, které se naadsorbuje na 1 g adsorbentu z 1 dm³ roztoku

cmolární koncentrace adsorbátu v roztoku při dosažení adsorpční rovnováhy

Adsorpce látky z plynné fáze:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1.107)$$

ptlak adsorbátu v plynné fázi.

**Shrnutí pojmů 1.**

Termodynamické veličiny jsou veličiny, jejichž změna závisí pouze na počátečním a konečném stavu, nikoliv na charakteru děje.

Tepelná kapacita látek je množství tepla, které je potřebné k ohřevu jednosložkové soustavy, která nemění své složení ani skupenství, o jeden teplotní stupeň (stupeň Celsia nebo Kelvina). Pro danou látku závisí na charakteru ohřevu a velikosti soustavy.

Termochemické zákony - zákon Lavoisierův a Hessův – umožňují výpočet tepelného zabarvení chemických dějů.

Reakční entalpie vyjadřuje tepelné zabarvení izobarických chemických reakcí.

Standardní slučovací entalpie - množství tepla, uvolněného nebo spotřebovaného při vzniku 1 molu sloučeniny z volných prvků při tlaku p^0 a při teplotě T , rovné nejčastěji 298,15 K.

Standardní spalná entalpie - je rovna teplu, které se uvolní při izobarickém spálení 1 molu látky při tlaku p^0 a teplotě T (rovné nejčastěji 298,15 K) v plynném kyslíku na konečné oxidační produkty (CO₂(g), H₂O(l), aj.).

Závislost standardní reakční entalpie na teplotě udává Kirchhoffova rovnice.

2.věta termodynamická formuluje, že přeměna tepla na práci podléhá určitým omezením. Ze závěrů 2.věty termodynamické se odvozuje termodynamická veličina – entropie S . Základem výpočtů pro změnu entropie při fyzikálních a chemických dějích je matematická formulace entropie.

Gibbsova a Helmholtzova energie jsou stavové veličiny, které mají význam jako kritéria vratnosti tedy rovnováhy nebo nevratnosti tedy samovolnosti dějů v uzavřených a otevřených soustavách.

Chemické rovnováha – speciální případ termodynamické rovnováhy, která je charakterizována tím, že se v soustavě nacházejí jak výchozí látky tak produkty, složení směsi se však s časem nemění – nedochází ke změnám ve složení vlivem chemické reakce. Chemickou rovnováhu jak pro reakce

homogenní, tak pro reakce heterogenní popisujeme rovnovážnou konstantou. Rozlišujeme různé formy rovnovážných konstant vzhledem k různým standardním stavům.

Rovnovážná konstanta je bezrozměrná veličina, její číselná hodnota závisí na volbě standardního stavu, při dané volbě standardního stavu závisí na teplotě a může záviset na tlaku.

Princip pohyblivé rovnováhy – princip Le Chatelierův – Braunův sleduje vliv vnějších činitelů (tlak, teplota, počáteční složení, přítomnost inertní látky) na polohu chemické rovnováhy, tj. na rovnovážný stupeň přeměny - porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí), vyvolá děj (reakci), směřující ke zrušení účinku tohoto zásahu.

Fázové rovnováhy představují takový stav soustavy, při kterém jsou ve vzájemné termodynamické rovnováze minimálně 2 fáze.

Termodynamická podmínka fázové rovnováhy - chemický potenciál každé složky má ve všech koexistujících fázích stejnou hodnotu.

Gibbsův fázový zákon udává souvislost mezi počtem složek a počtem fází v heterogenní rovnovážné soustavě.

Clapeyronova a Clausius-Clapeyronova rovnice popisuje fázovou rovnováhu v jednosložkové dvofázové soustavě, udává závislost rovnovážného tlaku na teplotě v této soustavě.

Chemická kinetika – sleduje rychlost chemických reakcí a vliv faktorů, které tuto rychlost ovlivňují.

Reakční rychlost je obecně definována časovou změnou rozsahu reakce – tato definice platí pro reakce homogenní i heterogenní.

Reakční rychlost homogenních reakcí je definována jako časový úbytek okamžitých koncentrací výchozích látek, nebo časový přírůstek okamžitých koncentrací produktů.

Rychlostní (kinetická) rovnice - je vztah, který udává závislost reakční rychlosti na teplotě a na koncentraci jednotlivých látek.

Rychlostní konstanta – jednotková reakční rychlost.

Arrheniova rovnice – udává závislost rychlostní konstanty na teplotě.

Kinetika heterogenních reakcí - heterogenní reakce jsou pochody vícestupňové, skládají se z několika základních článků: difúze reaktantů k mezifázovému rozhraní, adsorpce reaktantů na mezifázovém rozhraní, vlastní chemická reakce na mezifázovém rozhraní, desorpce produktů z mezifázového rozhraní, difúze produktů do objemu fáze.

Difúze je proces, při kterém v koncentračně nehomogenním systému dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrací. Pro difúzi platí Fickovy zákony.

Adsorpce – samovolné zvýšení koncentrace látek na fázovém rozhraní.

Adsorpce na tuhém fázovém rozhraní – adsorpce na povrchu tuhé látky – popisuje se nejčastěji Freundlichovou a Langmuirovou adsorpční izotermou.



Otázky 1.

1. Charakterizujte vlastnosti tepelné kapacity.
2. Definujte reakční teplo při konstantní teplotě.

3. Vyjádřete závislost reakčního tepla na teplotě.
4. Vyjádřete velikost změny entropie pro vratné izobarické děje – uveďte konkrétní příklady.
5. Definujte formy rovnovážných konstant pro reakce homogenní a heterogenní.
6. Sledujte vliv vnějších činitelů na polohu chemické rovnováhy.
7. Popište závislost rovnovážné konstanty na teplotě.
8. Vyjádřete podmínku fázové rovnováhy
9. Popište Gibbsův fázový zákon, doložte konkrétními aplikacemi.
10. Definujte vztahy, které popisují fázovou rovnováhu v jednosložkové dvoufázové soustavě.
11. Definujte vztahy, které udávají reakční rychlost.
12. Charakterizujte kinetický průběh homogenních a heterogenních reakcí.



Úlohy k řešení 1.

Praktické úlohy formou řešených a neřešených příkladů – viz [17].

2. TERMODYNAMIKA A KINETIKA VYBRANÝCH TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ



Čas ke studiu: 16 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- aplikovat chemickou termodynamiku a kinetiku na vybrané pyrometalurgické pochody
- popsat a charakterizovat chemickou rovnováhu pro termickou disociaci vybraných anorganických sloučenin, nepřímou redukci, Boudouardovou reakci, přímou redukci
- sledovat vliv vnějších činitelů na rovnovážnou konstantu a stupeň přeměny uvedených technologických procesů
- definovat disociační napětí a rozkladnou teplotu vybraných anorganických sloučenin
- konstruovat redukční diagramy pro znázornění rovnováhy vybraných technologických procesů v závislosti na teplotě
- analyzovat rovnovážné poměry v soustavě elementární kov, oxid kovu, redukční činidlo a oxidovaná forma redukčního činidla
- sledovat mechanismus a kinetiku termické disociace a redukčních procesů
- charakterizovat jednotlivé články topochemické reakce
- definovat termodynamické podmínky vzniku zárodků nové fáze ve fázi staré
- sledovat průběh a mechanismus oxidace kovů



VÝKLAD

2.1 Termická disociace

Termická disociace (termický rozklad) patří mezi pyrometalurgické pochody a probíhá při ohřevu mnohých anorganických sloučenin (oxidů, nitridů, sulfidů, uhličitánů, fluoridů, chloridů, aj.). Při tomto pochodu vznikají jednodušší sloučeniny nebo prvky v kondenzovaném stavu a plynná složka.

Termická disociace vybraných sloučenin probíhá podle reakcí:



Symbol Me představuje libovolný kov s oxidačním číslem +2.

Termická disociace sloučenin má společný teoretický základ. Představuje heterogenní endotermickou reakci s účastí jedné plynné složky. Reakci termické disociace můžeme popsat obecnou rovnicí:



Termodynamickou (aktivitní) rovnovážnou konstantu reakce (2.5) určuje vztah

$$K_a = \frac{a_{A(s)} \cdot a_{B(g)}}{a_{AB(s)}} = \frac{a_{A(s)} \cdot (f_r)_{B(g)}}{a_{AB(s)}} \quad (2.6)$$

a_B , a_A , a_{AB} ,....jsou rovnovážné aktivity látek vystupujících v reakci.

V podmínkách široké škály technologických procesů je plynná fáze stavově ideální, proto můžeme nahradit relativní fugacitu plynné složky jejím relativním rovnovážným parciálním tlakem $(f_r)_B = (p_r)_B$. Pokud jde o aktivity složek **A** a **AB**, mohou nastat následující případy:

- a) obě složky vytvářejí neideální nenasycené roztoky $\Rightarrow a_{AB} \neq 1$, $a_A \neq 1$**
- b) sloučenina AB nevytváří roztok, složka A tvoří s jinou látkou neideální nenasycený roztok $\Rightarrow a_{AB} = 1$, $a_A \neq 1$**
- c) složka A netvoří roztok, sloučenina AB tvoří neideální nenasycený roztok s jinou látkou $\Rightarrow a_{AB} \neq 1$, $a_A = 1$**
- d) obě sloučeniny vytvářejí navzájem ideální roztok $\Rightarrow a_{AB} = x_{AB}$, $a_A = x_A$, kde x_{AB} , x_A jsou odpovídající molární zlomky**
- e) obě složky AB a A nevytvářejí roztoky ani navzájem ani s jinými složkami $\Rightarrow a_{AB} = 1$, $a_A = 1$.**

Pokud jsou složky AB a A čisté látky (aktivita čistých tuhých látek je rovna jedné $\Rightarrow a_{AB} = a_A = 1$, (nejjednodušší předpoklad **e**)) a plynná fáze je stavově ideální, pro rovnovážnou konstantu platí:

$$K_a = K_p = (p_r)_B = \frac{p_B}{p^0} \quad (2.7)$$

$(p_r)_B$ relativní rovnovážný parciální tlak plynné složky

p_Brovnovážný parciální tlak plynné složky

Rovnovážný parciální tlak (p_B) plynné složky B, která vzniká při termické disociaci, se nazývá **disociačním tlakem (disociační napětí, disociační tenze) dané sloučeniny. Velikost**

disociačního napětí je mírou stability sloučenin. Čím nižší je disociační napětí za dané teploty, tím je uvažovaná sloučenina stářejší a naopak. Podle rovnice (2.7) je zřejmé, že relativní disociační napětí sloučeniny $(p_r)_B$ vyjadřuje přímo rovnovážnou konstantu reakce (2.5). Jinak řečeno, změříme-li disociační tlak sloučeniny při určité teplotě, můžeme určit hodnotu rovnovážné konstanty disociační reakce při stejné teplotě.

Vliv vnějších činitelů na rovnováhu termické disociace:

Rovnováha termické disociace závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Vliv teploty na termickou disociaci: jedná se o endotermickou reakci, proto její průběh je podporován rostoucí teplotou – viz kap.1., [1.10 Chemické rovnováhy](#), rovnice (1.78), (1.80).

Vliv tlaku na termickou disociaci: jedná se o reakci spojenou se zvětšováním objemu, proto její průběh je podporován snížením tlaku – viz kap.1. , [1.10 Chemické rovnováhy](#).

Souvislost mezi standardní reakční Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou termické disociace udává rovnice reakční izotermy (1.73).

$$\Delta G_T^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln(p_r)_B \quad (2.8)$$

Závislost disociačního napětí sloučenin na teplotě můžeme s celkem vyhovující přesností vyjádřit pomocí rovnice Van't Hoffovy reakční izobary (1.78, 1.80):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln(p_r)_B}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R \cdot T^2} \Rightarrow p_B = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ}{R \cdot T}\right), \quad (2.9)$$

nebo rovnicí, která vychází ze vztahu pro reakční izotermu (1.73):

$$\ln K_p = \ln(p_r)_B = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{R \cdot T} = -\frac{(\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{T,\text{stf.}}^\circ)}{R \cdot T} = -\frac{\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S_{T,\text{stf.}}^\circ}{R} \quad (2.10)$$

Rovnice (2.9) a rovnice (2.10) předpokládá nezávislost reakční entalpie a reakční entropie na teplotě ve sledovaném teplotním rozmezí.

A.....integrační konstanta.

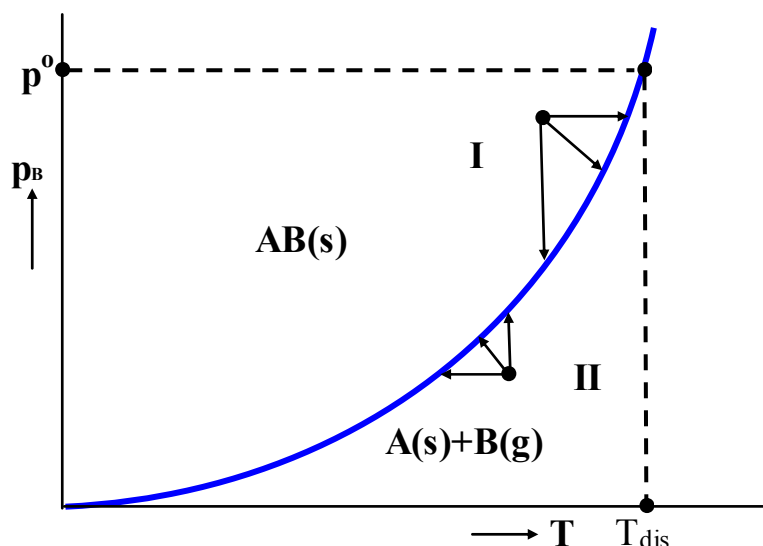
$\Delta_r H_{T,\text{stf.}}^\circ$ standardní reakční entalpie, která je konstantní v určitém teplotním rozmezí

$\Delta_r S_{T,\text{stf.}}^\circ$ standardní reakční entropie, která je konstantní v určitém teplotním rozmezí

Závislost disociačního tlaku sloučeniny na teplotě znázorňuje obr. 2.1. Tuto závislost popisuje exponenciální křivka. Z rovnice (2.7) vyplývá, že disociační napětí je rovnovážnou veličinou, proto křivka na obr. 2.1 zobrazuje stav termodynamické rovnováhy.

Označíme-li symbolem p_B^* parciální tlak plynné složky v okolní atmosféře, bude pro znázorněnou křivku platit: $p_B^* = p_B \Rightarrow$ **body na křivce představují rovnovážné body** $\Rightarrow$

tlak složky ve vnější atmosféře je roven disociačnímu napětí. Body, které leží mimo křivku, jsou nerovnovážné body. Exponenciální rovnovážná křivka rozděluje diagram na dvě části I a II.



Obr. 2.1 Závislost disociačního tlaku sloučeniny AB na teplotě

Oblast I (nad křivkou) - $p_B^* > p_B$ (parciální tlak složky B v okolní atmosféře je větší než disociační tlak). V této oblasti termická disociace neprobíhá, sloučenina AB vzniká, reakce (2.5) probíhá zprava doleva. **Oblast I = oblast stálé existence sloučeniny AB.**

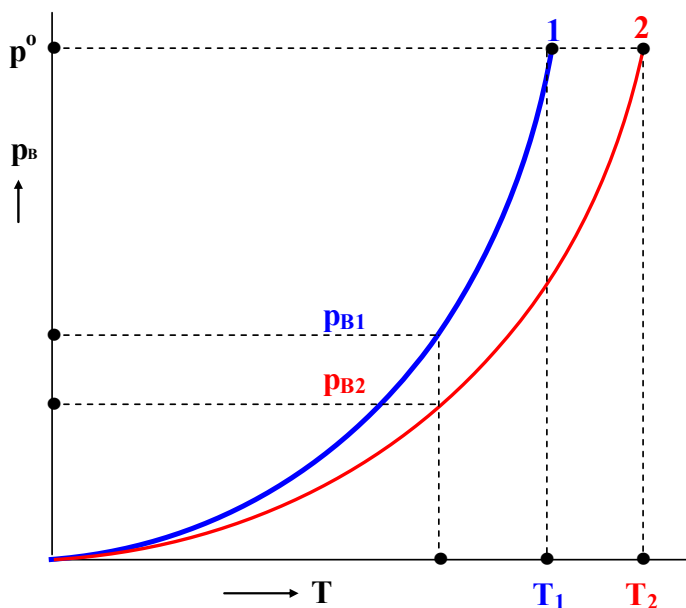
Oblasti II (pod křivkou) - $p_B^* < p_B$ (parciální tlak složky B v okolní atmosféře je menší, než disociační tlak). V této oblasti probíhá termická disociace, sloučenina AB se rozkládá podle rovnice (2.5). **Oblast II – oblast stálé existence produktu disociace.**

Jak je zřejmé z obr. 2.1 přechod z nerovnovážného stavu do rovnovážného lze uskutečnit změnou teploty, nebo změnou parciálního tlaku složky B, nebo současnou změnou obou veličin – viz směr šipek na obr.2.1. Soustavy, které leží na rovnovážné křivce jsou monovariantní soustavy – zadaná teplota T určuje disociační napětí a naopak ($v = k - f + 2 = 2 - 3 + 2 - 1$ - viz Gibbsův fázový zákon - kapitola 1.11 Fázové rovnováhy).

VÝZNAM DISOCIAČNÍHO NAPĚTÍ SLOUČENIN

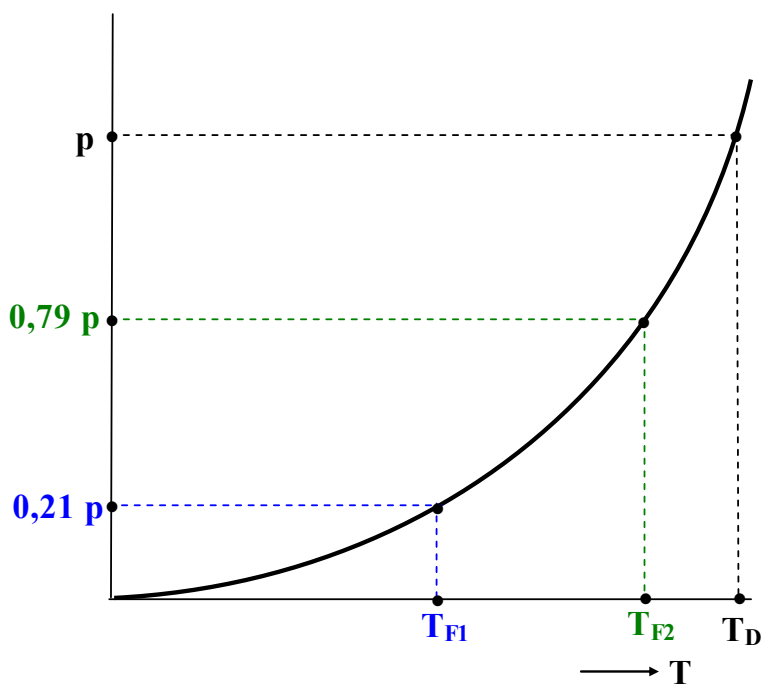
- slouží k posuzování stability různých sloučenin téhož druhu. Posuzování stability se provádí při konstantní teplotě, nebo při konstantním tlaku. S rostoucí hodnotou disociačního tlaku klesá stabilita sloučeniny – viz obr.2.2. Při konstantní teplotě je

stabilnější sloučenina 2, protože při dané teplotě platí $p_{B_2} < p_{B_1}$. Při konstantním tlaku je stabilnější sloučenina 2, protože při daném tlaku platí $T_2 > T_1$.



Obr. 2.2 Termická stabilita dvou různých sloučenin

Symbol 1.....sloučenina 1, symbol 2.....sloučenina 2



Obr. 2.3 Technická a fyzikální disociační teplota

p celkový vnější tlak, $0,79 p$tlak dusíku v okolní atmosféře

$0,21 p$tlak kyslíku v okolní atmosféře

T_{F1} fyzikální disociační teplota pro oxidy

T_{F_2} fyzikální disociační teplota pro nitridy

T_Dtechnická disociační teplota

- **slouží k určení disociační (rozkladné) teploty**. Rozlišujeme **normální** disociační teplotu, **technickou** disociační teplotu a **fyzikální** disociační teplotu. **Normální disociační teplota** je teplota, při které disociační napětí sloučeniny dosáhne normálního tlaku (normální tlak je roven standardnímu tlaku, pro který platí $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$). **Technická disociační teplota** se definuje jako teplota, při které disociační napětí dosáhne vnějšího tlaku. **Fyzikální disociační teplota** je teplota, při které disociační tlak sloučeniny dosáhne parciálního tlaku plynné složky v okolní atmosféře. Rozklad sloučeniny nastává už při překročení **fyzikální disociační teploty**, sloučenina se však rozkládá velice pomalu. Grafické znázornění normální a fyzikální disociační teploty pro oxidy a nitridy znázorňuje obrázek 2.3.

Protože termická disociace většinou probíhá ve vzdušné atmosféře (21 % O_2 , 79% N_2) má fyzikální disociační teplota význam zejména pro termickou disociaci nitridů (kdy při fyzikální disociační teplotě $p_B = 0,79p$) a oxidů (kdy při fyzikální disociační teplotě $p_B = 0,21p$).

Technická disociační teplota má obecně větší praktický význam než fyzikální disociační teplota, protože vznikající plynná složka nemusí překonávat tlakový rozdíl vzhledem k vnějšímu tlaku. Po fyzikální stránce jde o obdobu teploty varu kapalin. Dosáhne-li disociační napětí hodnoty, odpovídající fyzikální disociační teplotě, vyrovnává se rozdíl oproti vnějšímu tlaku difúzí. Kineticky je termická disociace při fyzikální disociační teplotě pomalejší.

URČENÍ NORMÁLNÍ A TECHNICKÉ DISOCIAČNÍ TEPLITY:

- a) proměříme závislost disociačního tlaku rozkládající se sloučeniny na teplotě – viz **obr.2.1** - na tlakové ose vedeme bodem, který odpovídá normálnímu tlaku (nebo vnějšímu tlaku) rovnoběžku s teplotní osou, v průsečíku této rovnoběžky s rovnovážnou křivkou spustíme kolmici na teplotní osu, kde se zobrazí normální disociační teplota (technická disociační teplota).
- b) výpočet normální disociační teploty – přibližný termodynamický výpočet pomocí její definice, rovnice (1.46), Van't Hoffovy reakční izotermy (1.75) a rovnice (2.7). Při dosažení normální disociační teploty platí:

$$K_p = (p_r)_B = \frac{101325}{101325} = 1 \Rightarrow \ln K_p = 0 \Rightarrow \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_{p,T} = 0 \quad (2.11)$$

V určitém teplotním rozmezí pro reakční Gibbsovou energii platí:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T,\text{stř.}}^\circ - T \Delta S_{T,\text{stř.}}^\circ = A + B \cdot T = 0 \Rightarrow T_{\text{dis.}} \cong \frac{\Delta H_{T,\text{stř.}}^\circ}{\Delta S_{T,\text{stř.}}^\circ} \cong -\frac{A}{B} \quad (2.12)$$

c) výpočet technické disociační teploty - přibližný termodynamický výpočet technické disociační teploty vyplývá z její definice a vztahů (1.46), (1.75), (2.7).

$$T_D \cong \frac{\Delta_r H_{T,\text{stř.}}^\circ}{\Delta_r S_{T,\text{stř.}}^\circ - R \cdot \ln p_r} \quad (2.13)$$

p_r relativní vnější tlak

Pro technické účely uvedený přibližný výpočet, který neuvažuje závislost reakční entalpie a entropie na teplotě (obdobně jako (2.12)), zpravidla postačuje. Přesný výpočet musí vzít v úvahu teplotní závislost reakční entalpie a reakční entropie disociační reakce. Výpočet disociační teploty pak vede k řešení algebraických rovnic vyššího stupně. Ze vztahu (2.13) vyplývá, že technická disociační teplota roste s rostoucí hodnotou relativního vnějšího tlaku p_r . Pro jednotkový relativní vnější tlak je tlakový člen ve jmenovateli nulový. Vztah (2.13) lze použít i pro výpočet fyzikální disociační teploty, násobí-li se vnější tlak p_r příslušným součinitelem (0,21 pro oxidy, 0,79 pro nitridy).

Vliv aktivit disociujících sloučenin AB a produktu disociace A na termickou disociaci

Tvoří-li při termické disociaci probíhající podle rovnice (2.5) termicky se rozkládající sloučenina **AB** a produkt disociace **A** nenasyčené roztoky, pak disociační napětí sloučeniny AB za předpokladu, že plynná fáze je stavově ideální ($(f_r)_B = (p_r)_B$) vyjadřuje rovnice (2.14).

$$(p_r)_B = K_a \cdot \frac{a_{AB}}{a_A} \quad (2.14)$$

Abychom odlišili disociační napětí definované rovnicí (2.7) pro nejjednodušší případ termické disociace, kdy na reakci zúčastněné látky **AB** a **A** vykazují jednotkové aktivity, označíme disociační napětí definované rovnicí (2.14) symbolem $(p_r')_B$, takže platí:

$$(p_r')_B = K_a \cdot \frac{a_{AB}}{a_A} \quad (2.15)$$

Protože rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí aktivit má za dané teploty konstantní hodnotu nezávisle na tom, jsou-li látky, které se zúčastňují reakce, v čistém stavu nebo v roztoku, můžeme za K_a v rovnici (2.15) dosadit z rovnice (2.7):

$$(p_r')_B = (p_r)_B \cdot \frac{a_{AB}}{a_A} \quad (2.16)$$

Rovnice (2.16) ukazuje, že disociační napětí $(p_r')_B$ je větší nebo menší než $(p_r)_B$ v závislosti na tom, je-li aktivita rozkládající se sloučeniny a_{AB} větší nebo menší než aktivita produktu disociace a_A . Analýza rovnice (2.16) umožňuje formulovat tyto závěry:

$$a_{AB} > a_A \Rightarrow (p_r')_B > (p_r)_B \Rightarrow$$

termická disociace sloučeniny se bude za těchto podmínek usnadňovat tím více, čím větší bude v roztoku aktivita rozkládající se sloučeniny AB a čím menší bude v roztoku aktivita produktu disociace A. Podobně tomu bude, je-li termicky disociující sloučenina AB čistá látka ($a_{AB} = 1$) a produkt termického rozkladu se rozpouští v jiné látce, s níž tvoří nenasycený roztok ($a_A < 1$).

$$a_{AB} < a_A \Rightarrow (p_r')_B < (p_r)_B \Rightarrow$$

termická disociace sloučeniny AB se za těchto podmínek znesnadňuje, a to v tím větší míře, čím nižší bude v roztoku aktivita rozkládající se sloučeniny AB a čím vyšší bude v roztoku aktivita produktu disociace A. Podobný případ nastává, tvoří-li termicky rozkládající se sloučenina AB roztok s jinou látkou ($a_{AB} < 1$) a produkt termické disociace A je v čistém stavu ($a_A = 1$).

STABILITA SLOUČENIN A DISOCIAČNÍ NAPĚTÍ

Pro reakci (2.5), probíhající zprava doleva (viz rovnice (2.17)),



lze pomocí rovnice reakční izotermie (1.75) určit standardní reakční Gibbsovou energii ΔG_T° reakce (2.17):

$$K_p = \frac{1}{(p_r)_B} \Rightarrow \Delta G_T^\circ = RT \cdot \ln(p_r)_B = RT \cdot \ln\left(\frac{p_B}{p^\circ}\right) \quad (2.18)$$

Stálost jakékoliv sloučeniny kvantitativně vyjadřuje standardní reakční Gibbsova energie jejího vzniku. Proto velikost disociačního napětí je mírou stability rozkládajících se sloučenin. Čím nižší je disociační napětí dané sloučeniny, tím je uvažovaná sloučenina stálejší a naopak. Analýza rovnice (2.18) umožňuje formulovat tyto závěry:

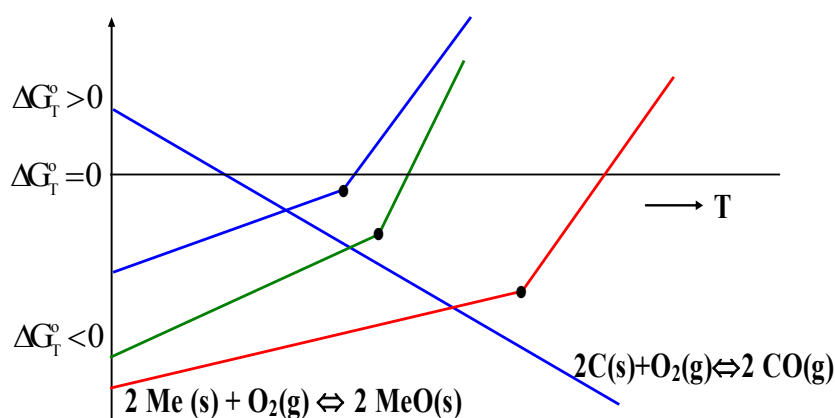
$$\begin{aligned} p_B < p^\circ &\Rightarrow \Delta G_T^\circ < 0 \\ p_B = p^\circ &\Rightarrow \Delta G_T^\circ = 0 \Rightarrow \\ p_B > p^\circ &\Rightarrow \Delta G_T^\circ > 0 \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{disociační napětí sloučenin může sloužit} \\ \text{jako míra afinity prvků (O}_2, \text{N}_2, \text{S}_2) \text{ ke} \\ \text{kovům, nebo CO}_2(\text{g}) \text{ k oxidům kovů.} \end{array} \right.$$

Neuvažuje-li se v určitém teplotním rozmezí závislost reakční entalpie a reakční entropie na teplotě, lze závislost reakční Gibbsovy energie pro reakci (2.17) vyjádřit vztahem podle (2.12):

$$\Delta G_T^\circ \cong \Delta H_{T,\text{stř.}}^\circ - T \cdot \Delta S_{T,\text{stř.}}^\circ \cong A + B \cdot T \quad (2.19)$$

A, Bkonstanty, odpovídající v daném teplotním intervalu experimentálním údajům

Pro reakci (2.17) $\Delta H_T^\circ < 0$, $\Delta S_T^\circ < 0$. V grafickém zobrazení funkce $\Delta G_T^\circ = f(T)$ jde o přímky s kladnou směrnici. Schématické zobrazení pro reakce vzniku oxidů popisuje obr. 2.4.



Obr. 2.4 Závislost reakční Gibbsovy energie na teplotě pro reakci kovů s kyslíkem

Zápornější hodnota ΔG_T° pro reakci (2.17) udává větší afinitu kovu k příslušnému prvku. Zlomy na přímkách odpovídají teplotám izotermických fázových přeměn (změna krystalografické modifikace, tání, sublimace). Průsečíky přímek s teplotní osou udávají

normální disociační teploty. Výjimku tvoří reakce vzniku oxidu uhelnatého, zde změna Gibbsovy energie s rostoucí teplotou klesá. V principu uhlík při dostatečně vysokých teplotách redukuje všechny ostatní kovy.

Disociační napětí sloučenin, které podléhají termické disociaci, závisí rovněž na jejich disperzitě, tj. na velikosti jejich povrchu. Částice, jež se nacházejí na vnějším povrchu, se obecně vyznačují proti částicím ve vnitřních vrstvách, přebytečnou povrchovou energií. Fyzikálně-chemická analýza poskytuje tyto závěry:

- a) zvyšování stupně disperzity sloučeniny AB usnadňuje termickou disociaci.
- b) zvyšování stupně disperzity produktu A znenadňuje termickou disociaci.

DISOCIACE OXIDŮ

Probíhá podle reakce:



Disociační napětí oxidů je mírou afinity prvků ke kyslíku. S rostoucí hodnotou disociačního napětí oxidu klesá afinita prvků ke kyslíku a tím stálost oxidu. Kov s vyšší afinitou ke kyslíku je schopen redukovat oxid kovu s nižší afinitou ke kyslíku. Pokles afinity ke kyslíku vyjadřuje uvedená řada:

Ca>Mg>Zr>Al>Ti>V>Si>Mn>Cr>W>Mo>Fe>Ni>Cu.

Tato afinitní řada má praktický význam při redukčních procesech (např. při desoxidaci kovů a slitin). Uvedená řada představuje poměrně hrubý trend, přesnější obraz při dané teplotě a v závislosti na teplotě poskytne diagram na obr. 2.5. V anglosaské literatuře se závislosti tohoto typu označují jako diagramy Ellingham-Richardsonovy. Složitější diagramy jsou doplněny kromě ΔG_T° pro reakci vzniku oxidu i hodnotou disociačního tlaku oxidu a složením rovnovážné plynné směsi při redukcii těchto látek. Jak je zřejmé z diagramu na obr.2.5, má funkční závislost $\Delta G_T^\circ = f(T)$ pro oxidační reakci kovů při nízkých teplotách téměř stejnou směrnici, protože pro všechny oxidační reakce kovů je reakční entropie prakticky stejná. Body, ve kterých nastává změna směrnice, představují teploty izotermických fázových přeměn. S obr. 2.5 dále vyplývá, že kov, vykazující v diagramu zápornější změnu Gibbsovy energie, redukuje kov, jehož změna Gibbsovy energie je relativně kladnější

Stabilita oxidů ve vzdušné atmosféře:

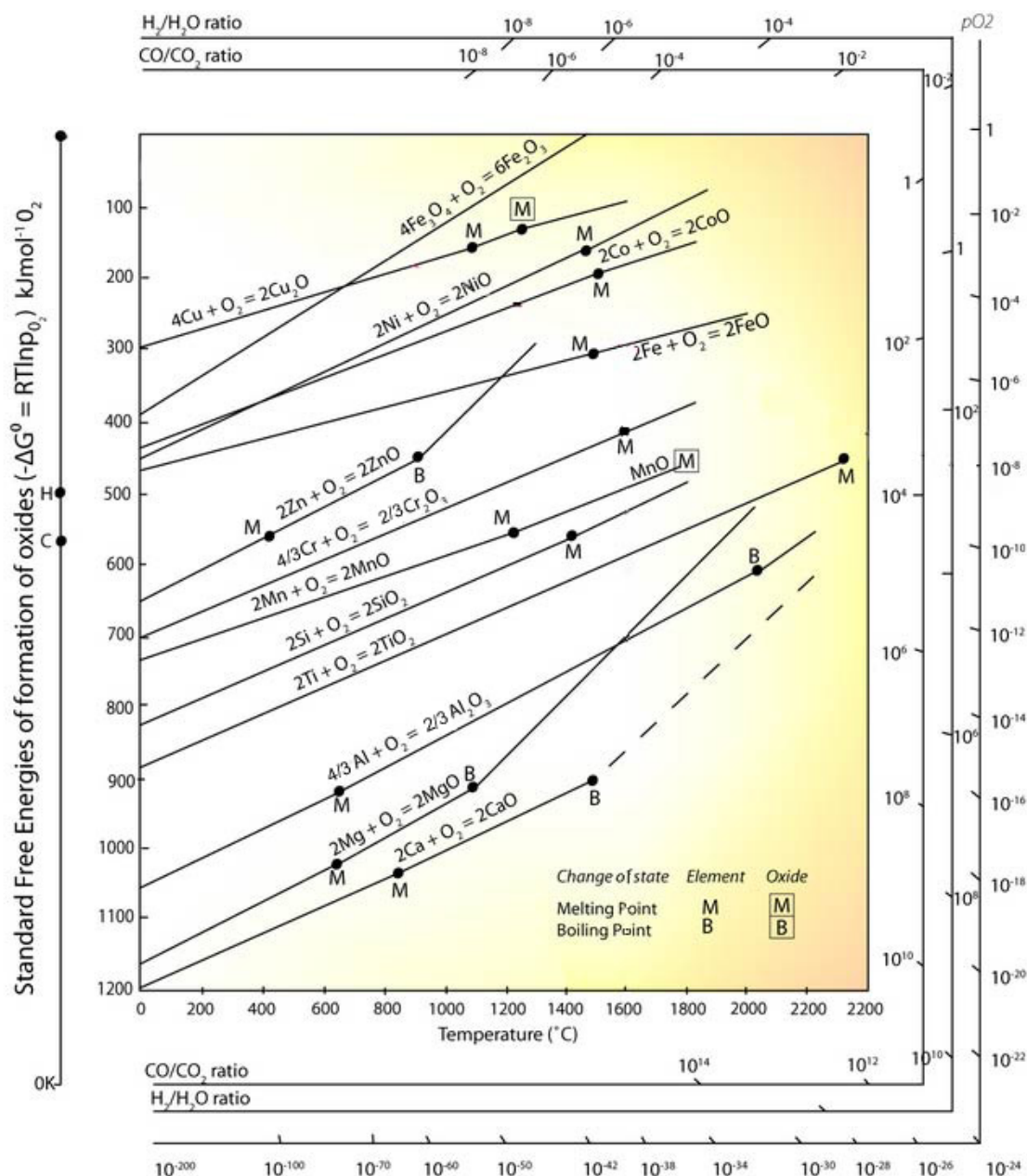
Disociační napětí oxidů kovů je mírou stability kovů ve vzdušné atmosféře. Uvažujme následující symboliku:

$p_{\text{O}_2, \text{vzduch}}$ parciální tlak kyslíku ve vzduchu při teplotě T

$p_{\text{O}_2, \text{MeO}}$ disociační napětí oxidu při teplotě T

Platí-li:

- a) $p_{\text{O}_2, \text{MeO}} < p_{\text{O}_2, \text{vzduch}} \Rightarrow$ většina oxidů kovů má nižší disociační napětí, než je parciální tlak kyslíku v atmosféře $\Rightarrow$ uvažované oxidy jsou na vzduchu stálé, nedisociují $\Rightarrow$ většina kovů se nachází v přírodě ve formě oxidů (oxidické rudy).
- b) $p_{\text{O}_2, \text{MeO}} > p_{\text{O}_2, \text{vzduch}} \Rightarrow$ některé kovy mají vysoké disociační napětí, vyšší než je parciální tlak kyslíku ve vzdušné atmosféře $\Rightarrow$ oxidy těchto kovů jsou na vzduchu nestálé $\Rightarrow$ tato vlastnost je charakteristická pro ušlechtilé kovy, tyto kovy se na vzduchu neoxidují (Ag, Au, Pt, aj.) a nacházejí se v elementární formě.



Obr.2.5 Ellinghamův diagram pro oxidy kovů

Stabilita vyšších oxidů - termická disociace vyšších oxidů s různým oxidačním číslem.

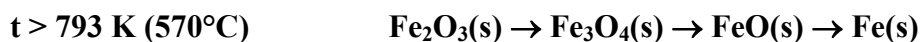
Tyto oxidy podléhají postupné disociaci, nejméně stabilní jsou oxidy s nejvyšším oxidačním číslem. Schématické znázornění disociace vyšších oxidů:



Pořadí disociačních tlaků je následující:

$$(p_r)_{\text{O}_2, \text{MeO}_2} > (p_r)_{\text{O}_2, \text{Me}_2\text{O}_3} > (p_r)_{\text{O}_2, \text{Me}_3\text{O}_4} > (p_r)_{\text{O}_2, \text{MeO}}$$

Pro oxidy železa podle uvedeného principu platí:

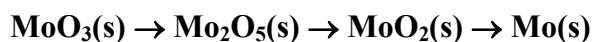


FeO(s) je pod teplotou 793 K (570°C) termodynamicky nestabilní.

Obdobně pro další oxidy lze psát postupnou disociaci:



Pro jiné oxidy neželezných kovů lze postupnou disociaci psát ve formě:



Sulfidy a nitridy vykazují obdobné zákonitosti jako oxidy. Pro klesající afinitu kovů

a) k síře platí

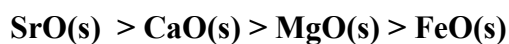


b) k dusíku platí



Pro vícemocné sulfidy a oxidy platí rovněž princip postupné disociace.

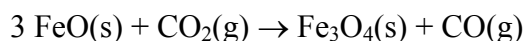
Uhličitany vykazují rovněž afinitní řadu oxidů kovů k oxidu uhličitému:



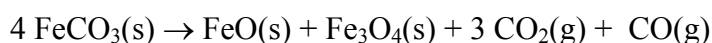
Disociace dolomitu se uskutečňuje dvoustupňově:



Při disociaci FeCO₃ dochází k reakci mezi produkty disociace:



Pro sumární reakci platí:



2.2 Redukce oxidů kovů plynnými směsmi (nepřímá redukce)

Jedná se o redukci oxidu kovů plynnými redukčními činidly. Mezi nejrozšířenější plynné redukční činidla patří CO(g) nebo $\text{H}_2\text{(g)}$.

Redukce uvedenými redukčními činidly popisují rovnice (2.21) a (2.22).



Symbol MeO představuje libovolný oxid kovu s oxidačním číslem kovu +2 (např. NiO, FeO, MnO, aj.). Redukční reakci podléhají i vyšší oxidy, produktem redukce je nižší oxid a oxid uhličitý nebo vodní pára. Jak redukovaný oxid MeO, tak i produkt redukce Me mohou být obecně i v kapalném stavu. **Redukce oxidů plynnými směsmi má v podstatě společný teoretický základ a můžeme ji zobrazit obecnou rovnicí (2.23):**

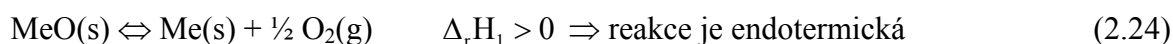


XO.....plynný produkt reakce (CO_2 nebo H_2O)

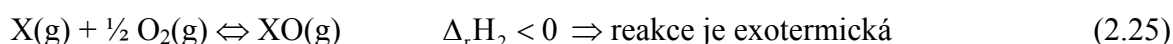
X.....plynné redukční činidlo (CO nebo H_2)

Nebudeme-li přihlížet ke skutečnému mechanismu reakce nepřímé redukce, můžeme tuto reakci sestavit jako **lineární kombinaci dvou dílčích reakcí:**

1. termická disociace oxidu – reakce č.1



2. oxidace redukčního činidla – reakce č.2



3. Nepřímá redukce – reakce č.3



Stejná lineární kombinace jako mezi chemickými rovnicemi platí mezi reakční entalpií termické disociace a reakci oxidace redukčního činidla. Pro reakční entalpii nepřímé redukce dostáváme:

$$\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 \quad (2.26)$$

Analýzou rovnice (2.26) vyplývá: nepřímá redukce může být endotermická nebo exotermická. O konečné tepelné bilanci rozhoduje souvislost mezi tepelným zabarvením termické disociace oxidu a oxidace redukčního činidla.

$$\Delta_r H_1 > |\Delta_r H_2| \Rightarrow \Delta_r H_3 > 0 \Rightarrow \text{reakce nepřímé redukce je endotermická}$$

$$\Delta_r H_1 < |\Delta_r H_2| \Rightarrow \Delta_r H_3 < 0 \Rightarrow \text{reakce nepřímé redukce je exotermická}$$

Uvažujeme-li použití stálého redukčního činidla (např. CO), pak $\Delta_r H_2 = \text{konst.} \Rightarrow$ **exotermnost nepřímé redukce klesá s rostoucí stabilitou oxidu MeO** (s rostoucí stabilitou oxidu roste endotermický efekt reakce termické disociace).

Pro rovnovážnou konstantu nepřímé redukce platí:

$$K_a = \frac{a_{\text{Me(s)}} \cdot (f_r)_{\text{XO(g)}}}{a_{\text{MeO(s)}} \cdot (f_r)_{\text{X(g)}}} \quad T = \text{konst.} \quad (2.27)$$

Pokud redukovaný oxid MeO(s) a produkt redukce Me(s) jsou čisté tuhé látky (neuvažujeme tvorbu roztoků) a plynná fáze je stavově ideální zjednoduší se rovnice (2.27) na tvar:

$$K_a = K_p = \frac{(p_r)_{\text{XO(g)}}}{(p_r)_{\text{X(g)}}} = \frac{x_{\text{XO(g)}} \cdot p_r}{x_{\text{X(g)}} \cdot p_r} = \frac{x_{\text{XO(g)}}}{x_{\text{X(g)}}} = \frac{\{\% \text{XO}\}}{\{\% \text{X}\}} \quad T = \text{konst.} \quad (2.28)$$

$x_{\text{X(g)}}$ molární zlomek plynného redukčního činidla X(g)

$x_{\text{XO(g)}}$ molární zlomek oxidované formy redukčního činidla XO(g)

$\{\% \text{X}\}$ rovnovážná koncentrace plynného redukčního činidla X(g) vyjádřená v mol.% nebo v obj.%

$\{\% \text{XO}\}$ rovnovážná koncentrace oxidované formy redukčního činidla XO(g) vyjádřená v mol.% nebo v obj.%

$p_r = \frac{p}{p_o}$ celkový relativní rovnovážný tlak plynné směsi

p celkový rovnovážný tlak plynné směsi

Vliv vnějších činitelů na rovnováhu nepřímé redukce:

Vliv teploty na nepřímou redukci: jedná se o reakci, která v závislosti na charakteru redukovaného oxidu je buď endotermická, nebo exotermická (viz (2.26)), proto její průběh je podporován (roste rovnovážný stupeň přeměny) nebo potlačován (klesá rovnovážný stupeň přeměny) rostoucí teplotou v závislosti na charakteru oxidu kovu – viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy](#), rovnice (1.78), (1.80).

Vliv tlaku na nepřímou redukci: jedná se o reakci, ve které nedochází ke změně objemu plynných látek ($\Delta v = 0$), proto poloha rovnováhy nepřímé redukce nezávisí na tlaku - viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy](#).

⇒ rovnováha reakce nepřímé redukce závisí pouze na teplotě, nezávisí na tlaku.

Použije-li se opět pravidla o algebraických operacích pro termodynamické funkce, shodné s algebraickými operacemi pro příslušné chemické rovnice (2.24), (2.25), získá se vztah pro standardní reakční Gibbsovu energii pro reakci nepřímé redukce $\Delta_r G_3^\circ$:

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ \quad (2.29)$$

$\Delta_r G_1^\circ$ standardní reakční Gibbsova energie pro termickou disociaci oxidu (2.24)

$\Delta_r G_2^\circ$ standardní reakční Gibbsova energie pro oxidaci redukčního činidla (2.25)

Po dosazení podle reakční izotermie (1.75) dostáváme:

$$-RT \cdot \ln K_{p,3} = -RT \cdot \ln K_{p,1} - RT \cdot \ln K_{p,2} \quad (2.30)$$

$K_{p,1}$ rovnovážná konstanta pro reakci termické disociace (2.24)

$K_{p,2}$ rovnovážná konstanta pro reakci oxidace redukčního činidla (2.25)

$K_{p,3}$ rovnovážná konstanta pro reakci nepřímé redukce (2.23)

$$K_{p,3} = K_{p,1} \cdot K_{p,2} = (p_r)_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{(p_r)_{XO(g)}}{(p_r)_{X(g)} \cdot (p_r)_{O_2}^{1/2}} = \frac{(p_r)_{XO(g)}}{(p_r)_{X(g)}} \quad (2.31-a)$$

$$K_{p, \text{ nepřímá redukce}} = K_{p, \text{ termická disociace}} \cdot K_{p, \text{ oxidace red.činidla}} \quad (2.31-b)$$

Je-li uvažováno použití stálého redukčního činidla (např.CO), pak při konstantní teplotě $K_{p,2} = \text{konst.}$ Pro různé oxidy se na pravé straně (2.31 –a,b) mění pouze $K_{p,1}$ (rovnovážná konstanta termické disociace oxidu), která podle kap. 2.1 roste s rostoucí nestabilitou oxidu.

⇒ rovnovážná konstanta nepřímé redukce závisí lineárně na rovnovážné konstantě termické disociace oxidů ⇒ snadněji redukovatelný oxid snadněji termicky disociuje a naopak.

2.2.1. Redukční diagramy

Redukční diagramy představují grafické znázornění rovnováhy nepřímé redukce v závislosti na teplotě. Jedná se o závislosti typu:

a) $\{\%X\} = f(T)$ a současně $\{\%XO\} = f(T)$ nebo

b) $x_{XO} = f(T)$ a současně $x_X = f(T)$

Pro konstrukci redukčního diagramu je nutná znalost rovnovážného složení pro nepřímou redukci. Rovnovážné složení můžeme určit:

a) Experimentálně

b) Teoreticky - výpočtem podle schématu

1. Výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_r H_T^\circ$ - viz kap.1.5, 1.6
2. Výpočet standardní reakční entropie $\Delta_r S_T^\circ$ - viz kap. 1.7
3. Výpočet standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ$ - viz kap. 1.8
4. Výpočet rovnovážné konstanty $\Delta_r G_T^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$ - viz kap. 1.10
5. Výpočet rovnovážného složení

$$K_p = \frac{x_{\text{XO(g)}}}{x_{\text{X(g)}}} = \frac{\{\% \text{XO}\}}{\{\% \text{X}\}}, \quad x_{\text{XO(g)}} + x_{\text{X(g)}} = 1, \quad \{\% \text{XO}\} + \{\% \text{X}\} = 100$$

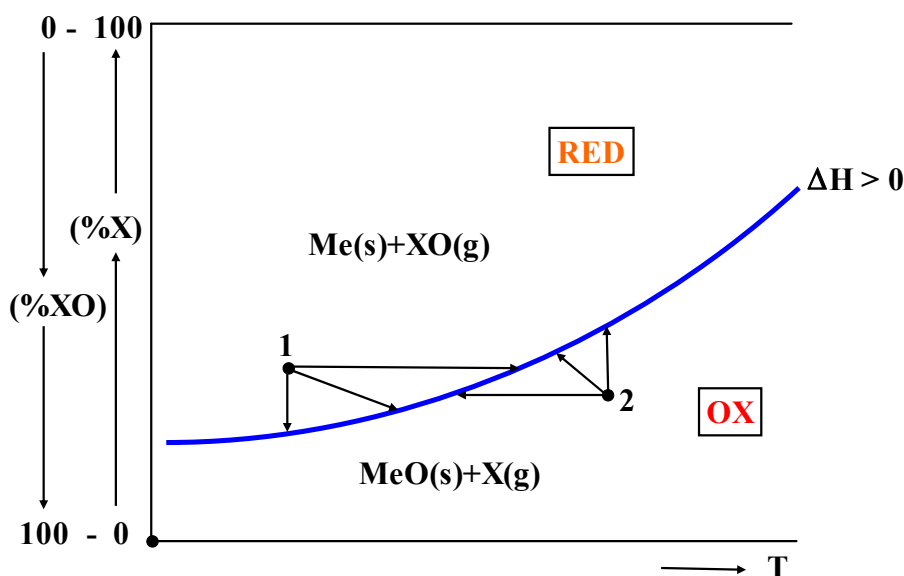
Provede-li se výpočet rovnovážného složení pro řadu teplot, získá se redukční diagram, jehož schéma je na **obr. 2.6** a pro tento diagram lze interpretovat následující charakteristiky:

- body na křivce odpovídají rovnovážnému složení.
- body mimo křivku jsou nerovnovážné body a přechod z nerovnovážného do rovnovážného stavu lze uskutečnit buď změnou teploty nebo změnou rovnovážného složení nebo oběma postupy současně.
- v oblasti nad zakreslenou křivkou je **tzv. redukční oblast** – zde je stabilní elementární kov a zde probíhá jednosměrná reakce $\text{MeO(s)} + \text{X(g)} \Rightarrow \text{Me(s)} + \text{XO(g)}$.
- uvažujme jakýkoliv bod nad rovnovážnou křivkou - **např. bod 1** - v tomto bodě je vyšší koncentrace redukčního činidla X(g) v porovnání s rovnovážným stavem. Rovnovážného stavu lze dosáhnout snížením koncentrace redukčního činidla X(g) , zvýšením teploty nebo oběma postupy současně.
- v oblasti pod křivkou je **tzv. oxidační oblast** - zde je stabilní **oxid MeO(s)** a zde probíhá jednosměrná reakce $\text{Me(s)} + \text{XO(g)} \Rightarrow \text{MeO(s)} + \text{X(g)}$.
- uvažujme jakýchkoliv bod pod rovnovážnou křivkou – **např. bod 2** – v tomto bodě je nižší koncentrace redukčního činidla X(g) v porovnání s rovnovážným stavem. Rovnovážného stavu lze dosáhnout zvýšením koncentrace redukčního činidla, snížením teploty nebo oběma postupy současně.
- z průběhu rovnovážné křivky lze určit i charakter tepelného zabarvení reakce nepřímé redukce znázorněné v redukčním diagramu na **obr. 2.6**. **S rostoucí teplotou roste koncentrace redukčního činidla X(g) a klesá koncentrace produktu XO(g) .** Podle

rovnice (2.28) platí pro rovnovážnou konstantu K_p : $K_p = \frac{x_{XO(g)}}{x_{X(g)}} = \frac{\{\%XO\}}{\{\%X\}} \Rightarrow$ **proto**

s rostoucí teplotou klesá rovnovážná konstanta reakce nepřímé redukce a tudíž tato reakce podle principu pohyblivé rovnováhy představuje reakci exotermickou – viz kap.1.10 Chemické rovnováhy - princip pohyblivé rovnováhy.

- obrácený průběh rovnovážné křivky, tj. pokles rovnovážné koncentrace redukčního činidla $X(g)$ s teplotou představuje endotermickou nepřímou redukci.



Obr.2.6 Schéma redukčního diagramu

Podle polohy rovnovážných křivek nepřímé redukce v redukčních diagramech lze oxidy rozdělit do těchto skupin:

- snadno redukovatelné oxidy** – $Fe_2O_3(s)$, $NiO(s)$, $Cu_2O(s)$, aj.
- středně redukovatelné oxidy** – $Fe_3O_4(s)$, $Mn_3O_4(s)$, $MoO_2(s)$, $WO_2(s)$, aj.
- obtížně redukovatelné oxidy** – $MnO(s)$, $SiO_2(s)$, $Al_2O_3(s)$, $CaO(s)$, aj.

Na obr. 2.7 je uvedena závislost rovnovážného složení plynné směsi na teplotě při nepřímé redukci snadno, středně a obtížně redukovatelných oxidů.

Obtížně redukovatelné oxidy

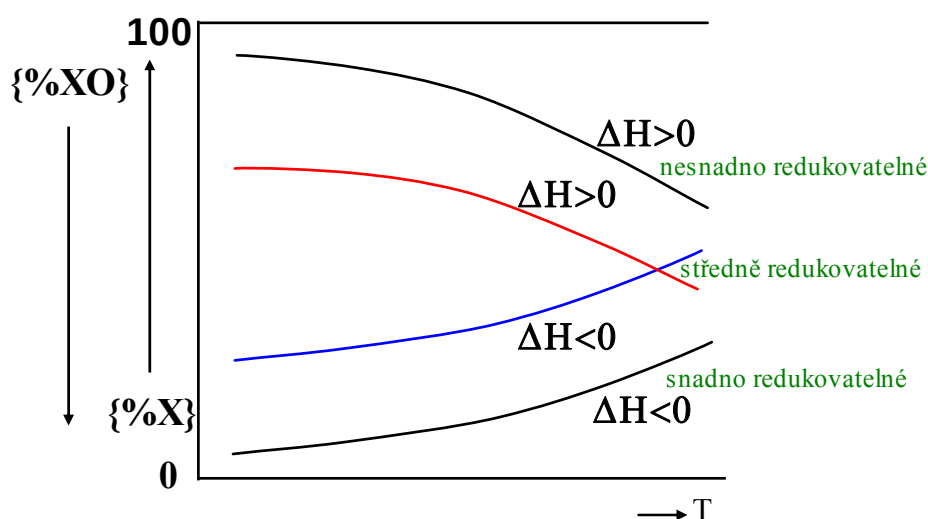
- s rostoucí teplotou **klesá obsah** redukčního činidla $X(g)$, **roste** zastoupení plynného produktu $XO(g) \Rightarrow$ podle (2.28) s **rostoucí teplotou roste hodnota rovnovážné**

konstanty $K_p \Rightarrow$ probíhající reakce je endotermická (viz kap.1.10 Chemické rovnováhy – princip pohyblivé rovnováhy)

- složení rovnovážné plyné směsi je charakteristické poměrně nízkým obsahem plyného produktu $XO(g)$ a vysokým obsahem redukčního činidla $X(g) \Rightarrow$ rovnovážná konstanta redukce těchto oxidů $K_p \ll 1$
- obtížně redukovatelné oxidy mají malou redukční a velkou oxidační oblast

Snadno redukovatelné oxidy

- s rostoucí teplotou roste obsah X , klesá $XO \Rightarrow$ s rostoucí teplotou klesá hodnota rovnovážné konstanty $K_p \Rightarrow$ probíhající reakce je exotermická
- nepřímá redukce těchto oxidů je exotermická
- složení rovnovážné plyné směsi je charakteristické poměrně vysokým obsahem plyného produktu $XO(g)$ a nízkým obsahem redukčního činidla $X(g) \Rightarrow$ rovnovážná konstanta redukce těchto oxidů $K_p \gg 1 \Rightarrow$ reakce nepřímé redukce těchto oxidů je prakticky nevratná
- snadno redukovatelné oxidy mají velkou redukční a malou oxidační oblast



Obr.2.7 Redukční diagram snadno, středně a nesnadno redukovatelných oxidů

Středně redukovatelné oxidy

- nepřímá redukce těchto oxidů je slabě exotermická (modrá křivka) nebo slabě endotermická (červená křivka)

- složení rovnovážné plyné směsi je charakteristické přibližně stejným obsahem plyného produktu $XO(g)$ a plyného redukčního činidla $X(g) \Rightarrow$ **rovnovážná konstanta redukce těchto oxidů $K_p \approx 1$**
- **tyto oxidy mají srovnatelnou oxidační a redukční oblast**

Pro nepřímou redukci vícemocných oxidů platí princip postupné redukce stejně jako pro termickou disociaci vícemocných oxidů (viz. kap.2.1 Termická disociace).

V souvislosti s reakcí nepřímé redukce bylo uvedeno, že jako plyné redukční činidlo $X(g)$ může vystupovat vodík nebo oxid uhelnatý, přičemž v závislosti na tom plyný produkt redukce pak představuje oxid uhličitý nebo vodní pára – viz (2.21), (2.22). Odečtením reakce (2.22) od reakce (2.21) se získá tzv. reakce vodního plynu – reakce (2.32).

1. nepřímá redukce oxidem uhelnatým – reakce č.1



2. nepřímá redukce vodíkem – reakce č.2



3. reakce vodního plynu – reakce č.3



Pro standardní reakční entalpii reakce (2.32) platí:

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ \quad (2.33)$$

$\Rightarrow$ známe-li tepelné zabarvení pro reakci vodního plynu a reakční entalpii pro nepřímou redukci daného oxidu vodíkem, lze určit tepelný efekt při redukci stejného oxidu oxidem uhelnatým.

Obdobně pro standardní reakční Gibbsovou energii reakce (2.32) platí:

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = -RT \cdot \ln \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} = -RT \cdot \ln K_{p,3} \quad (2.34)$$

Na základě termodynamické analýzy a algebraických operací s chemickými rovnicemi lze prokázat, že existuje teplota, při které jsou hodnoty rovnovážných konstant K_p pro nepřímou redukci oxidem uhelnatým $K_{p,1}$ a vodíkem $K_{p,2}$ stejné $\Rightarrow K_{p,3} = 1 \Rightarrow \ln K_{p,3} = 0$. Rovnost rovnovážných konstant $K_{p,1}$ a $K_{p,2}$ je podle reakční izotermie (1.75) dána rovností standardních reakčních Gibbsových energií jednotlivých reakcí.

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ \quad (2.35)$$

Teplotu, při které je rovnovážná konstanta $K_{p,1}$ rovna $K_{p,2}$, můžeme přibližně určit dosazením podle (1.46) do (2.35):

$$\Delta_r H_{1,\text{stř.}}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{1,\text{stř.}}^{\circ} = \Delta_r H_{2,\text{stř.}}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{2,\text{stř.}}^{\circ} \quad (2.36-a)$$

$$T \approx \frac{\Delta_r H_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r H_{2,\text{stř.}}^{\circ}}{\Delta_r S_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r S_{2,\text{stř.}}^{\circ}} = \frac{\Delta_r H_{3,\text{stř.}}^{\circ}}{\Delta_r S_{3,\text{stř.}}^{\circ}} \quad (2.36-b)$$

$\Delta_r H_{1,\text{stř.}}^{\circ}$, $(\Delta_r S_{1,\text{stř.}}^{\circ})$reakční entalpie (entropie), která je konstantní v určitém teplotním rozmezí, pro nepřímou redukci oxidem uhelnatým (2.21)

$\Delta_r H_{2,\text{stř.}}^{\circ}$, $(\Delta_r S_{2,\text{stř.}}^{\circ})$reakční entalpie (entropie), která je konstantní v určitém teplotním rozmezí pro nepřímou redukci vodíkem (2.22)

$\Delta_r H_{3,\text{stř.}}^{\circ}$, $(\Delta_r S_{3,\text{stř.}}^{\circ})$reakční entalpie (entropie), která je konstantní v určitém teplotním rozmezí, pro reakci vodního plynu (2.32)

Přibližnost výpočtu podle (2.36-a,b) má stejné důvody, jako výpočet disociační teploty podle (2.13).

Nejsou-li rovnovážné konstanty $K_{p,1}$ a $K_{p,2}$ stejné platí podle (2.34):

$$\Delta_r H_{3,\text{stř.}}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{3,\text{stř.}}^{\circ} = -RT \cdot \ln \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}} \quad (2.37)$$

$$T = \frac{\Delta_r H_{3,\text{stř.}}^{\circ}}{\Delta_r S_{3,\text{stř.}}^{\circ} - RT \cdot \ln \frac{K_{p,1}}{K_{p,2}}} \quad (2.38)$$

Srovnáním (2.36) a (2.38) obdržíme:

Platí li: $T < \frac{\Delta_r H_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r H_{2,\text{stř.}}^{\circ}}{\Delta_r S_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r S_{2,\text{stř.}}^{\circ}} \Rightarrow K_{p,2} < K_{p,1} \Rightarrow$ **termodynamická schopnost redukce CO je vyšší než redukce H_2 .**

Platí li: $T > \frac{\Delta_r H_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r H_{2,\text{stř.}}^{\circ}}{\Delta_r S_{1,\text{stř.}}^{\circ} - \Delta_r S_{2,\text{stř.}}^{\circ}} \Rightarrow K_{p,2} > K_{p,1} \Rightarrow$ **termodynamická schopnost redukce CO je nižší než redukce H_2 .**

Vliv aktivit Me(s) a MeO(s) na nepřímou redukci

Tvoří-li redukováný oxid MeO i produkt jeho redukce Me roztoky, pak rovnovážná konstanta redukční reakce (2.23) bude za předpokladu ideality plynné fáze vyjádřena vztahem (2.39):

$$K_a = \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}}} \cdot \frac{(p_r')_{\text{XO(g)}}}{(p_r')_{\text{X(g)}}} = \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}}} \cdot \frac{\{\% \text{XO}\}'}{\{\% \text{X}\}'} \quad (2.39)$$

a_{MeO} , a_{Me} aktivity redukovaného oxidu MeO a produktu redukce Me

$(p_r')_{\text{X(g)}}$, $(p_r')_{\text{XO(g)}}$ relativní rovnovážné parciální tlaky redukčního plynu X a plynného produktu XO za předpokladu, že MeO a Me nejsou čisté fáze

$\{\% \text{X}\}'$, $\{\% \text{XO}\}'$ molární (objemová) procenta redukčního plynu X a plynného produktu XO za předpokladu, že MeO a Me nejsou čisté fáze

Z redukčního diagramu na obr.2.6 vyplývá, že pro účinnou redukci (tj.velkou redukční oblast) je žádoucí co největší hodnota poměru $\frac{\{\% \text{XO}\}'}{\{\% \text{X}\}'}$.

Z rovnice (2.39) vyplývá:

$$\begin{aligned} \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}}} < 1 &\Rightarrow \text{vzrůst členu } \frac{\{\% \text{XO}\}'}{\{\% \text{X}\}'} \\ \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}}} > 1 &\Rightarrow \text{pokles členu } \frac{\{\% \text{XO}\}'}{\{\% \text{X}\}'} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Přechod vyredukovaného kovu Me do roztoku} \\ \text{podporuje redukci, snižování aktivity MeO} \\ \text{(tvorba roztoku, tvorba sloučenin s jiným oxidem)} \\ \text{redukci znesnadňuje.} \end{array} \right.$$

Účinnost reakce nepřímé redukce závisí rovněž na disperzitě jednotlivých fází – MeO(s), Me(s). Fyzikálně-chemická analýza poskytuje tento závěr – **zvýšení stupně disperzity MeO(s) podporuje redukční proces.**

NEPŘÍMÁ REDUKCE OXIDŮ ŽELEZA

Redukci oxidů železa oxidem uhelnatým a vodíkem vyjadřují chemické rovnice uvedené v tab. 2.1.

Rovnovážné konstanty všech těchto reakcí, jak pro redukci oxidem uhelnatým, tak pro redukci vodíkem, mají stejný tvar, který za předpokladu, že aktivity na reakci zúčastněných tuhých (popř. kapalných) látek jsou jednotkové, můžeme vyjádřit vztahy:

$$K_a = K_p = \frac{(p_r)_{\text{CO}_2}}{(p_r)_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot p_r}{x_{\text{CO}} \cdot p_r} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = \frac{\{\% \text{CO}_2\}}{\{\% \text{CO}\}} \quad (2.40)$$

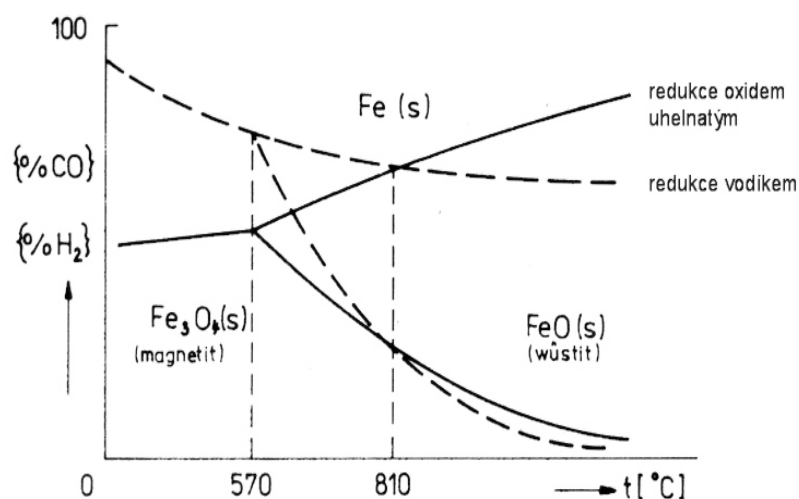
$$K_a = K_p = \frac{(p_r)_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_r)_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_r}{x_{\text{H}_2} \cdot p_r} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = \frac{\{\% \text{H}_2\text{O}\}}{\{\% \text{H}_2\}} \quad (2.41)$$

Tab.2.1 Reakce redukce jednotlivých oxidů železa (s) oxidem uhelnatým(g) a vodíkem(g)

Redukce oxidem uhelnatým	Číslo rovnice	Redukce vodíkem	Číslo rovnice
Při teplotách nad 570°C		Při teplotách nad 570°C	
$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \Leftrightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	1	$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \Leftrightarrow 3 \text{ FeO} + \text{CO}_2$	2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \Leftrightarrow 3 \text{ FeO} + \text{H}_2\text{O}$	6
$\text{FeO} + \text{CO} \Leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	3	$\text{FeO} + \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	7
Při teplotách pod 570°C		Při teplotách pod 570°C	
$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \Leftrightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	1	$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5
$1/4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \Leftrightarrow 3/4 \text{ Fe} + \text{CO}_2$	4	$1/4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \Leftrightarrow 3/4 \text{ Fe} + \text{H}_2\text{O}$	8

V důsledku rozdílné termické disociace oxidů železa (kap. 2.1 Termická disociace – disociace oxidů železa) mohou některé reakce nepřímé redukce probíhat pouze při teplotách nad 570°C, některé pod 570°C a některé reakce v celém širokém rozmezí teplot – viz tab. 2.1. Reakce č.1 a č.5 probíhají prakticky jednosměrně zleva doprava, pro jejich rovnovážné konstanty platí $K_p \gg 1$. Ostatní reakce jsou zvrtné v širokém rozmezí teplot.

Grafické zobrazení redukčních reakcí oxidů železa znázorňuje redukční diagram oxidů železa – viz schématické znázornění na obr. 2.8.



Obr. 2.8 Redukční diagram oxidů železa

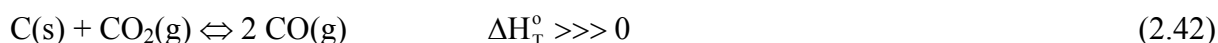
Obr. 2.8 spojuje v podstatě dva rovnovážné diagramy: **rovnovážný diagram pro rovnováhu mezi jednotlivými oxidy železa a plynou směsí CO-CO₂** (plné čáry) a **rovnovážný diagram pro rovnováhu mezi jednotlivými oxidy železa a plynou směsí H₂ - H₂O** (čárkované čáry). Pro tento diagram lze interpretovat tyto vlastnosti:

- Jednotlivé křivky vyjadřují teplotní závislost pro složení rovnovážných plyných směsí a jejich sklony vzhledem k teplotní ose závisí na reakční entalpii příslušných redukčních reakcí.
- Průsečíky křivek při teplotě 570°C odpovídají rovnovážné koexistenci tří tuhých fází: Fe(s), FeO(s), Fe₃O₄(s).**
- Plochy nacházející se mezi jednotlivými křivkami představují oblasti existence jednotlivých fází – oxidy železa a elementární železo.
- Pod teplotou 570°C probíhá redukce Fe₃O₄ → Fe.
- Nad teplotou 570°C probíhá redukce Fe₃O₄ → FeO → Fe.
- Při teplotě 810°C dochází pro FeO a Fe₃O₄ k rovnováhám podle (2.21), (2.22), (2.32), uvedená teplota odpovídá vztahu (2.36).
- Při teplotách nad 810°C je redukční působení vodíku větší než oxidu uhelnatého, zatímco při teplotách pod 810°C je tomu naopak.

Redukční diagramy oxidů železa mají značný technický význam – redukce oxidů železa ve vysokopecním provozu. Nepřímá redukce se dále významně uplatňuje v metalurgii neželezných kovů – redukční pražení nebo tavení oxidů neželezných kovů.

2.3 Boudouardova reakce

Tato reakce má mimořádný význam ve vysokopecním provozu a při výrobě některých neželezných kovů. Jedná se o reakci:



Zpětná reakce označuje jako reakce Bellova.



Reakce Boudouardova je reakce endotermická, proto podle termochemických zákonů (viz kap. [1.5 Reakční teplo](#)) je reakce Bellova exotermická.

Pro termodynamickou rovnovážnou konstantu Boudouardovy reakce (2.42) platí :

$$K_a = \frac{(f_r)_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot (f_r)_{\text{CO}_2}} \quad (2.44)$$

$(f_r)_{\text{CO}}$ relativní fugacita oxidu uhelnatého

$(f_r)_{\text{CO}_2}$ je relativní fugacita oxidu uhličitého

Vztah (2.44) můžeme zjednodušit zavedením určitých předpokladů:

- nevytváří-li uhlík roztoky, je to čistá látka, pak jeho aktivita je jednotková $\Rightarrow a_C = 1$
- plynné složky se chovají jako ideální plyny, proto jejich relativní fugacity $(f_r)_{\text{CO}}$, $(f_r)_{\text{CO}_2}$ můžeme nahradit relativními rovnovážnými parciálními tlaky složek $(p_r)_i$.

Za těchto předpokladů platí:

$$K_a = K_p = \frac{(p_r)_{\text{CO}}^2}{(p_r)_{\text{CO}_2}} = K_x \cdot (p_r)^{\Delta v} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \cdot p_r = \frac{\{\% \text{CO}\}^2}{\{\% \text{CO}_2\}} \cdot \frac{p_r}{100} \quad (2.45)$$

p_rcelkový relativní rovnovážný tlak

$\{\% \text{CO}\}$, $\{\% \text{CO}_2\}$koncentrace složky v molárních nebo objemových %

$\{\% \text{CO}\} + \{\% \text{CO}_2\} = 100\%$

$\Delta v = 1$ rozdíl stechiometrických koeficientů plynných produktů a plynných reaktantů

Vliv vnějších činitelů na rovnováhu Boudouardovy reakce:

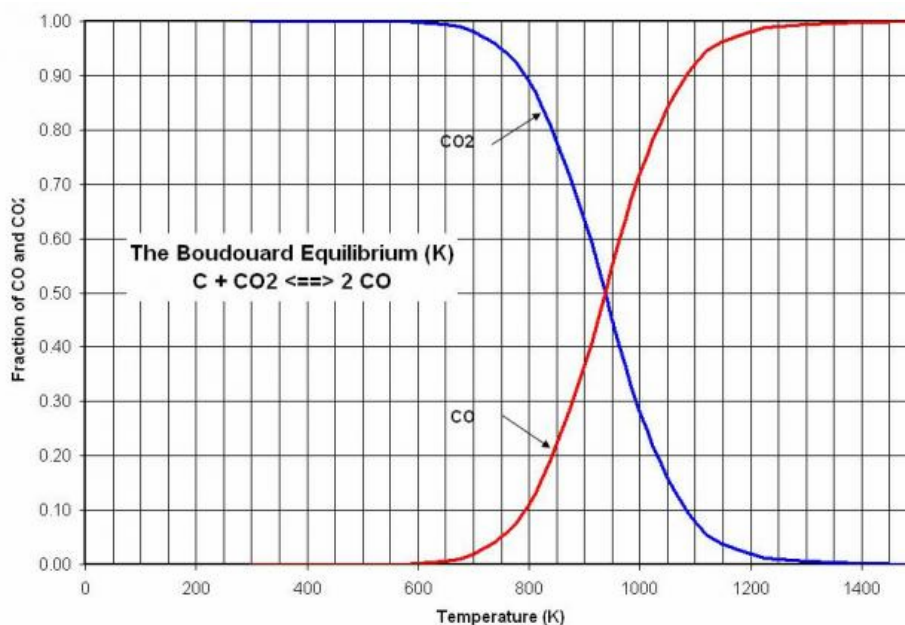
Rovnováha Boudouardovy reakce závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Vliv teploty na Boudouardovou reakci: jedná se o reakci silně endotermickou, proto rostoucí teplota podporuje její průběh, posunuje její rovnováhu doprava. S rostoucí teplotou roste rovnovážný stupeň přeměny - viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy](#), rovnice (1.78), (1.80).

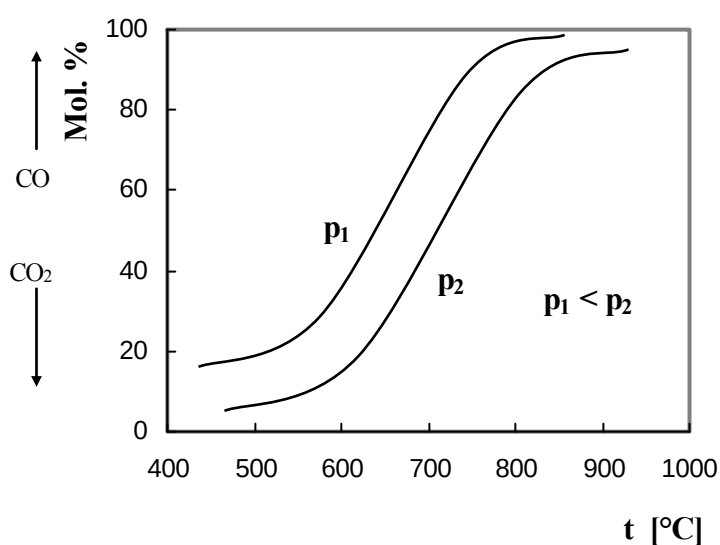
Vliv tlaku na Boudouardovou reakci: jedná se o reakci spojenou se zvětšováním objemu ($\Delta v = 1$), proto její průběh je podporován snížením tlaku. Rostoucí tlak zatlačuje reakci zpět, s rostoucím tlakem klesá stupeň přeměny. Rostoucí tlak podporuje průběh Bellovy reakce. Viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy – vliv tlaku na polohu chemické rovnováhy](#).

$\Rightarrow$ podle principu pohyblivé rovnováhy zvýšená teplota a snížený tlak zvětšují stupeň přeměny výchozích látek $\Rightarrow$ zvýšená teplota a snížený tlak zvyšují obsah CO a snižují obsah CO₂ v rovnovážné plynné směsi.

Je-li známa rovnovážná konstanta K_p , můžeme pomocí rovnice (2.45) určit koncentrace obou složek v plynné fázi při dané teplotě. Rovnovážné poměry při reakci (2.42) vyjadřuje obr. 2.9 a obr. 2.10. Na obr.2.9 je uvedena samostatně závislost koncentrace jak CO(g), tak CO₂(g) na teplotě při jednom tlaku pro Boudouardovou reakci. Protože Boudouardova reakce je endotermická, roste s rostoucí teplotou koncentrace CO(g), koncentrace CO₂(g) s rostoucí teplotou klesá.



Obr.2.9 Závislost rovnovážné koncentrace CO(g) a CO₂(g) na teplotě pro Boudouardovou reakci



Obr. 2.10 Závislost rovnovážného složení plyné směsi Boudouardovy reakce na teplotě a tlaku

Na obr. 2.10 je uvedena závislost rovnovážné koncentrace CO(g) a současně koncentrace CO₂(g) na teplotě při dvou tlacích p_1 a p_2 . Rovnovážné body leží na křivce, která udává rovnovážný obsah CO(g) nebo CO₂(g) v plyné směsi. Koncentrace CO(g) vzrůstá asi

do 400°C – 500°C pozvolna, v rozmezí teplot 500°C – 800°C prudce, nad 900°C roste obsah CO(g) jen mírně. Rovnovážná křivka rozděluje diagram na dvě části:

- a) **oblast nad křivkou** – zde probíhá jednosměrná reakce Bellova – v oblasti nad křivkou je stabilní CO₂(g).



- b) **oblast pod křivkou** – zde probíhá jednosměrná reakce Boudouardova – v této oblasti je stabilní CO(g).



Z průběhu křivek na obr. 2.10 je zřejmé, že zvýšený tlak posunuje rovnovážnou křivku dolů, snižuje se rovnovážná koncentrace CO(g). Snížený tlak posunuje rovnovážnou křivku nahoru, zvyšuje se rovnovážný obsah CO(g). Z průběhu křivek je dále zřejmé, že s rostoucí teplotou vzrůstá rovnovážný obsah CO(g) a hodnota rovnovážné konstanty se mění od $K_p \ll 1$ do $K_p \gg 1$.

Boudouardova reakce představuje jednu z hlavních reakcí v soustavě uhlík – kyslík. Má mimořádný význam ve vysokopecním provozu a při výrobě některých neželezných kovů.

2.4 Redukce oxidů kovů uhlíkem (přímá redukce)

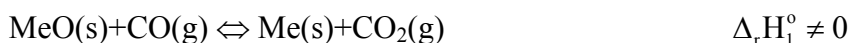
Tuto redukci můžeme vyjádřit obecnými rovnicemi (2.46) a (2.47).



Jak oxid MeO, tak i produkt jeho redukce se mohou obecně nacházet i v tekutém stavu. Za zvýšených teplot ztrácí průběh reakce (2.47) význam, proto je v dalším charakterizována pouze reakce (2.46).

Pomineme-li skutečný mechanismus reakce (2.46), můžeme reakci přímé redukce (2.46) sestavit jako algebraický součet (lineární kombinaci) dvou dílčích reakcí - jedná se o **součet reakce nepřímé redukce (2.23) a reakce Boudouardovy (2.42).**

1. reakce nepřímé redukce – reakce č.1



2. Boudouardova reakce – reakce č.2



3. Přímá redukce – reakce č.3



Pro standardní reakční entalpii přímé redukce platí:

$$\Delta_r H_{\text{přímá redukce}} = \Delta_r H_{\text{nepřímá redukce}} + \Delta_r H_{\text{Boudouardova reakce}} \quad (2.48)$$

$$\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 \quad (2.49)$$

Reakce nepřímé redukce může být jak endotermická, tak exotermická v závislosti na charakteru redukovaného oxidu (viz rovnice 2.26 a další). Boudouardova reakce je silně endotermická (viz kap. 2. 3), proto platí:

$$\Delta H_{\text{Boudouardova reakce}} > |\Delta H_{\text{nepřímá redukce}}| \Rightarrow \Delta H_{\text{přímá redukce}} > 0 \Rightarrow \text{reakce přímé redukce je vždy endotermická}.$$

Pro termodynamickou rovnovážnou konstantu přímé redukce platí:

$$K_a = \frac{(f_r)_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Me(s)}}}{a_{\text{MeO(s)}} \cdot a_{\text{C(s)}}} \quad (2.50)$$

Vztah (2.50) můžeme upravit a zjednodušit zavedením těchto předpokladů:

- pokud elementární kov Me, jeho oxid MeO a C jsou čisté látky, které nevytvářejí roztoky nebo fáze proměnlivého složení, je jejich aktivita jednotková $\Rightarrow a_{\text{MeO}} = a_{\text{Me}} = a_{\text{C}} = 1$
- plynná fáze je stavově ideální $\Rightarrow (f_r)_{\text{CO}} = (p_r)_{\text{CO}}$

Pro rovnovážnou konstantu přímé redukce pak platí:

$$K_a = K_p = (p_r)_{\text{CO}} \quad (2.51)$$

Vliv vnějších činitelů na rovnováhu přímé redukce:

Vliv teploty na přímou redukci: jedná se o reakci endotermickou, proto rostoucí teplota podporuje její průběh, posunuje její rovnováhu doprava $\Rightarrow$ rostoucí teplota zvyšuje rovnovážnou konstantu přímé redukce. Viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy](#), rovnice (1.78), (1.80).

Vliv tlaku na přímou redukci: jedná se o reakci spojenou se zvětšováním objemu plynných látek ($\Delta v = 1$), proto snížený tlak vyvolává posun rovnováhy doprava, na stranu elementárního kovu $\Rightarrow$ **snížený tlak podporuje průběh přímé redukce**. Viz kap.1, [1.10 Chemické rovnováhy](#).

$\Rightarrow$ rovnováha přímé redukce závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Pro standardní reakční Gibbsovou energii přímé redukce platí stejná algebraická kombinace jako pro standardní reakční entalpii (2.48), (2.49):

$$\Delta_r G_{\text{přímá redukce}} = \Delta_r G_{\text{nepřímá redukce}} + \Delta_r G_{\text{Boudouardova reakce}} \quad (2.52)$$

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2 \quad (2.53)$$

Dosazením podle reakční izotermie (1.75) do (2.53) dostáváme:

$$-RT \ln K_{p,3} = -RT \ln K_{p,1} - RT \ln K_{p,2} \quad T = \text{konst.} \quad (2.54)$$

$$K_{p,3} = K_{p,1} \cdot K_{p,2} \quad (2.55)$$

$$K_{p,\text{přímá redukce}} = K_{p,\text{nepřímá redukce}} \cdot K_{p,\text{Boudouardova reakce}} \quad (2.56)$$

⇒ rovnovážná konstanta přímé redukce vykazuje lineární závislost na rovnovážné konstantě nepřímé redukce.

Dále můžeme vyjádřit rovnovážnou konstantu nepřímé redukce pomocí rovnovážné konstanty termické disociace a oxidační reakce redukčního činidla - viz (2.31).

$$K_{p,\text{nepřímá redukce}} = K_{p,\text{termická disociace}} \cdot K_{p,\text{oxidace red.činidla}}$$

Po dosazení do (2.56) dostaneme:

$$K_{p,\text{přímá redukce}} = K_{p,\text{termická disociace}} \cdot K_{p,\text{oxidace red.činidla}} \cdot K_{p,\text{Boudouardova reakce}} \quad (2.57)$$

⇒ rovnovážná konstanta přímé redukce vykazuje lineární závislost na rovnovážné konstantě termické disociace ⇒ oxidy se redukuji tím snadněji přímou i nepřímou redukcí čím snadněji termicky disociují.

Vliv aktivit Me, MeO a C na přímou redukci

Tvoří-li redukovaný oxid MeO(s) , produkt jeho redukce Me(s) a redukční činidlo C(s) roztoky (fáze proměnlivého složení), pak rovnovážná konstanta přímé redukce (2.46) bude za předpokladu ideality plynné fáze vyjádřena vztahem (2.58):

$$K_a = \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{C}}} \cdot (p_r')_{\text{CO(g)}} \quad (2.58)$$

$a_{\text{MeO}}, a_{\text{Me}}, a_{\text{C}}$ aktivity redukovaného oxidu MeO, produktu redukce Me a redukčního činidla C

$(p_r')_{\text{CO(g)}}$ relativní rovnovážný tlak plynného produktu, tvoří-li kondenzované složky fáze proměnlivého složení

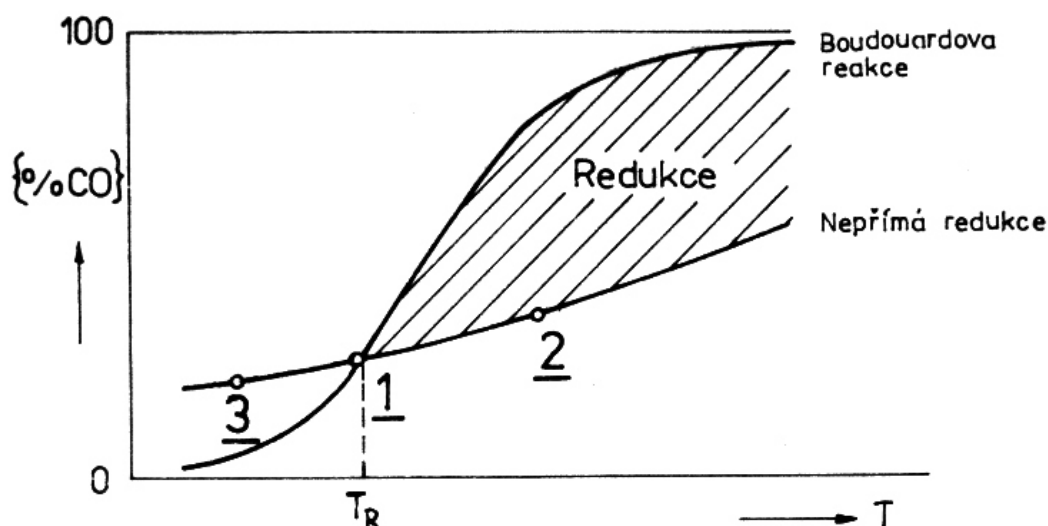
Protože rovnovážná konstanta má za dané teploty konstantní hodnotu, můžeme za K_a v rovnici (2.58) dosadit z rovnice (2.51).

$$(p_r')_{\text{CO(g)}} = \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{C}}} \cdot (p_r')_{\text{CO(g)}} \quad (2.59)$$

Rovnice (2.59) ukazuje, že relativní rovnovážný tlak oxidu uhličitého $(p_r)_{CO}$ za uvedených podmínek je větší nebo menší než $(p_r)_{CO(g)}$ v závislosti na tom, jaká je souvislost mezi aktivitou MeO, aktivitou C a aktivitou Me.

Matematická analýza (2.59) umožňuje formulovat tento závěr: přechod vyredukovaného kovu do roztoku příznivě ovlivňuje přímou redukci, přechod oxidu kovu a uhlíku do roztoku se projevuje nepříznivě.

Účinnost reakce přímé redukce závisí rovněž na disperzitě jednotlivých fází – MeO(s), C(s) Me(s). Fyzikálně-chemická analýza poskytuje tento závěr – rostoucí stupeň disperzity MeO(s) a C(s) příznivě ovlivňuje redukční proces, rostoucí stupeň disperzity Me(s) ovlivňuje redukci nepříznivě.



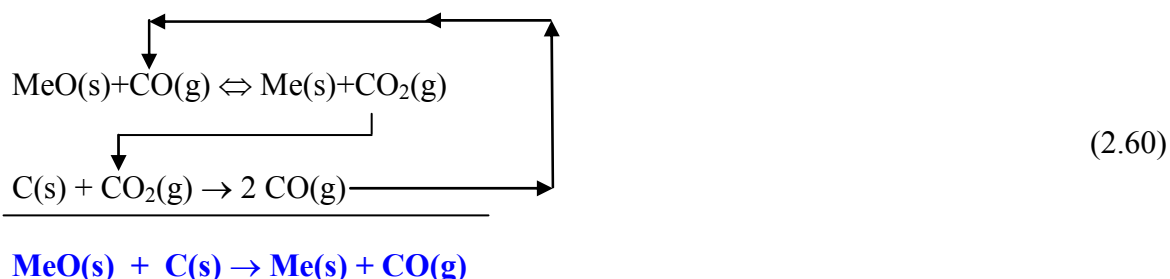
Obr. 2.11 Teplotní závislost složení rovnovážné plyné směsi pro nepřímou redukci a reakci Boudouardovou – schéma přímé redukce

Na obr. 2.11 jsou znázorněny složení rovnovážné plyné směsi pro nepřímou redukci (2.23) a Boudouardovou reakci (2.42) v závislosti na teplotě.

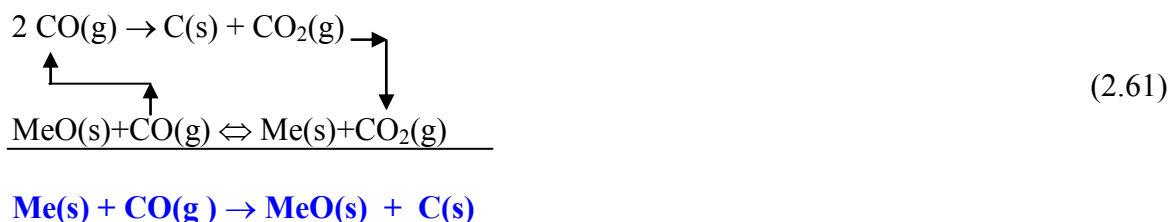
Doplňující poznámky k obrázku:

- bod 1 – v tomto bodě je v rovnováze nepřímá redukce (2.23) a reakce Boudouardova (2.42), a proto rovněž je v rovnováze reakce přímé redukce (2.46).
- bod 2 – v tomto bodě je v rovnovážném stavu reakce nepřímé redukce (2.23), v tomto bodě je rovnovážný obsah CO menší než u reakce Boudouardovy (2.42), proto Boudouardova reakce probíhá zleva doprava podle rovnice $CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2 CO(g)$

- reakce probíhající v bodě **2** popisuje schéma (2.60)



- ze znázornění (2.60) plyne – oxid uhličitý vznikající nepřímou redukcí vstupuje do reakce Boudouardovy. Oxid uhelnatý, vystupující z reakce Boudouardovy, vstupuje do reakce nepřímé redukce. Oxid uhličitý za přítomnosti tuhého uhlíku je nestabilní, jeho odvádění z nepřímé redukce a dále přísun oxidu uhelnatého do nepřímé redukce posunuje rovnováhu nepřímé redukce zleva doprava. **Výsledný směr přímé redukce udává poslední řádek schématu (2.60).**
- bod **3** – v tomto bodě je v rovnovážném stavu reakce nepřímé redukce (2.23), v tomto bodě je rovnovážný obsah CO vyšší než u reakce Boudouardovy (2.42), proto Boudouardova reakce probíhá zprava doleva jako reakce Bellova podle rovnice $2 \text{CO(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)}$
- reakce probíhající v bodě **3** popisuje schéma (2.61)



- ze znázornění (2.61) plyne – oxid uhličitý z reakce Belovy vstupuje do rovnováhy nepřímé redukce. Oxid uhelnatý z reakce nepřímé redukce vstupuje do reakce Boudouardovy. Z rovnováhy reakce nepřímé redukce se odčerpává CO a přivádí CO_2 , proto **rovnováha nepřímé redukce se přesunuje na stranu MeO. Výsledný směr přímé redukce udává poslední řádek schématu (2.61).**
- protože pod křivkou nepřímé redukce nemůže existovat elementární kov, vyplývá z provedeného rozboru závěr: oblast přímé redukce se nachází mezi křivkami nepřímé redukce a reakce Boudouardovy při teplotě $T \geq T_R$.

- při $T = T_R$ je standardní reakční Gibbsova energie nepřímé redukce rovna standardní reakční Gibbsově energii Boudouardovy reakce.

$$\Delta G_{T, \text{nepřímá redukce}} = \Delta G_{T, \text{Boudouardova reakce}} \quad (2.62)$$

Po dosazení podle (1.46) dostáváme:

$$\Delta H_{T, \text{nepřímá redukce}} - T_R \cdot \Delta S_{T, \text{nepřímá redukce}} = \Delta H_{T, \text{Boudouardova reakce}} - T_R \cdot \Delta S_{T, \text{Boudouardova reakce}} \quad (2.63)$$

Pro T_R platí:

$$T_R = \frac{\Delta H_{T, \text{Boudouardova reakce}}^{\circ} - \Delta H_{T, \text{n.redukce}}^{\circ}}{\Delta S_{T, \text{Boudouardova reakce}}^{\circ} - \Delta S_{T, \text{n.redukce}}^{\circ}} \quad (2.64)$$

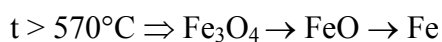
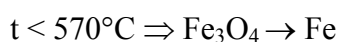
n.redukce..... = nepřímá redukce

Schéma přímé redukce pro různé oxidy při různých celkových tlacích plynné fáze je na obr. 2.12. Z grafického zobrazení je zřejmé, že teplota T_R závisí především na povaze redukovaného oxidu a na tlaku. Teplota T_R roste s klesajícím disociačním napětím oxidu (s rostoucí stabilitou oxidu) a s rostoucím tlakem plynné fáze. Pro určitý oxid je termodynamicky výhodné snížení celkového tlaku, což vyvolá snížení T_R . Ke snížení této teploty v podstatné míře je však nutné značné snížení tlaku, což je neekonomické. Dále snižování aktivity redukovaného oxidu MeO vyvolá vzrůst T_R , naopak snižování aktivity produktu redukce Me vyvolá snížení T_R .

PŘÍMÁ REDUKCE OXIDŮ ŽELEZA

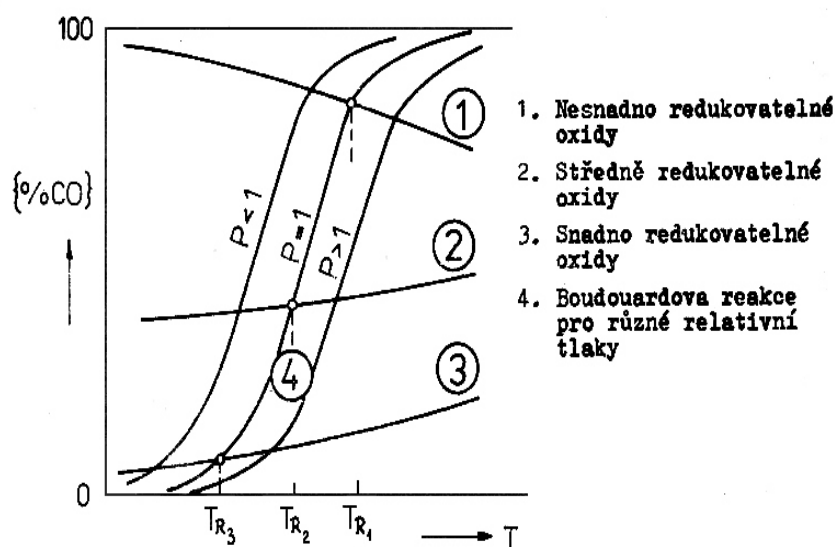
Redukce oxidů železa přímou redukcí je znázorněna na **obr. 2.13**. Na tomto obr., který představuje spojení **obr. 2.8** a **obr. 2.10.**, je znázorněno složení rovnovážné plynné směsi pro nepřímou redukci oxidů železa a Boudouardovou reakci v závislosti na teplotě.

Ze schématu opět vyplývá princip postupné redukce:

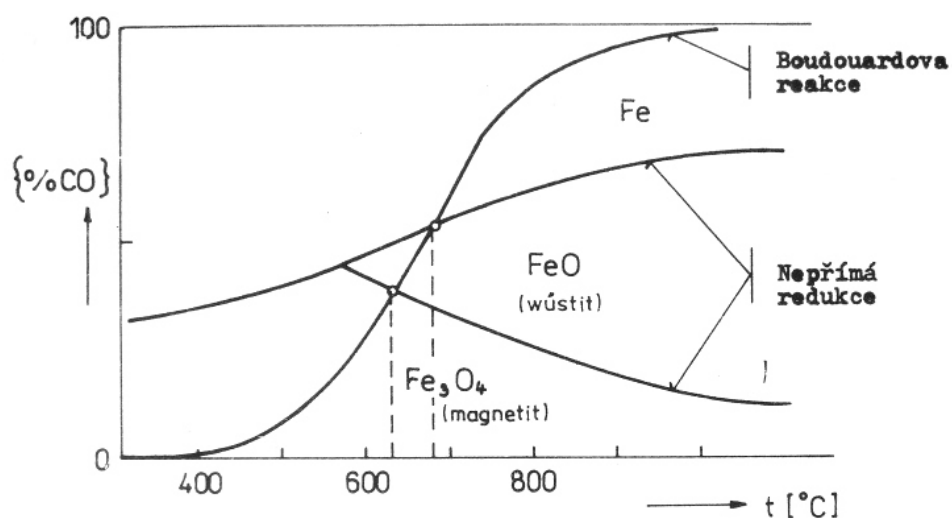


V průsečíku Boudouardovy křivky a křivky, která vyjadřuje rovnovážné poměry při nepřímé redukci Fe_3O_4 na FeO (při teplotě cca 647°C) mají obě reakce stejné rovnovážné složení. Proto při teplotách menších než 647°C nelze již za podmínek současné rovnováhy Boudouardovy reakce při tlaku 101325 Pa uskutečnit redukci Fe_3O_4 na FeO .

Obdobný význam má průsečík Boudouardovy křivky s křivkou pro nepřímou redukci FeO na Fe při teplotě cca 683°C , při níž vykazují rovnovážné plynné směsi obou reakcí stejné složení. Při nižších teplotách než je 683°C nelze již za podmínek současné rovnováhy Boudouardovy reakce uskutečnit redukci FeO na Fe .



Obr. 2.12 Schéma přímé redukce pro různé oxidy


 Obr. 2.13 Rovnováha mezi plynnou směsí CO-CO₂ a oxidy železa za přítomnosti uhlíku

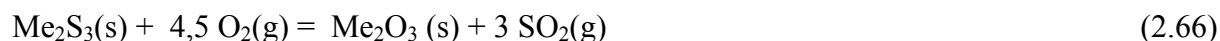
2.5 Pražení rud

Pražení patří mezi pyrometalurgické pochody, při kterém se ruda nebo koncentrát připravuje pro další metalurgické zpracování, které může být pyrometalurgické nebo

hydrometalurgické. Podle povahy chemické reakce, která probíhá při pražení, rozlišujeme tyto základní typy pražení:

- a) pražení oxidační
- b) pražení sulfatační
- c) pražení reakční, které se dále dělí na pražení chloridační, segregační, chloraci a fluoraci
- d) pražení redukční

Oxidační pražení je nejrozšířenější druh pražení. Při tomto pochodu tepelně zpracováváme sulfidy, arsenidy, nebo antimonidy kovů za přítomnosti vzduchu nebo vzduchu obohaceného kyslíkem. Jeho úkolem je převedení části nebo co největšího množství kovů z původních sulfidů, arsenidů nebo antimonidů na oxidickou formu. Oxidaci sulfidů je možné vyjádřit např. rovnicemi:



Některé oxidy kovů při tom těkají do prázdných plynů. Jsou to především arsen a antimon ve formě oxidů s oxidačním číslem arsenu a antimonu +3, oxidy arsenu a antimonu, které obsahují arsen nebo antimon s oxidačním číslem +5 těkavé nejsou.

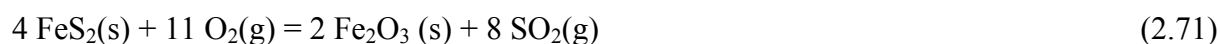
V soustavě Fe-S vystupují sloučeniny: FeS (troilit), Fe_xS (pyrhotin, x<1), Fe₂S₃. Fe₂S₃ je málo stabilní, při teplotách 200°C – 300°C se rozkládá podle reakce (2.68):



Pyrit FeS₂ se rozkládá podle reakce:



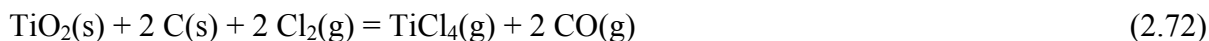
Při oxidačním pražení pyritu v závislosti na obsahu kyslíku mohou probíhat reakce:



Sulfatační pražení se používá k převodu sulfidů kovů na sírany pro následné hydrometalurgické zpracování.

Chloridační pražení se používá k převodu sulfidů kovů na chloridy. Surovina se zahřívá s přísadou chloridů (NaCl, CaCl₂, MgCl₂) při teplotě pod teplotou tavení vsázky. Dochází k řadě reakcí mezi sírou, kyslíkem a chlórem, jejichž výsledkem je vznik chloridů. Pro zdárný průběh pražení je nutná přítomnost železa, které po přechodu na chlorid železitý působí jako přenašeč chlóru.

Chlorace nebo také chlorační pražení se provádí přidavkem plynného chlóru a uhlíku, jehož cílem je převod oxidů na chloridy. Úkolem uhlíku je vázat při chloraci uvolněný kyslík – např. chlorace TiO_2 :



Fluorace je typem reakčního pražení, jehož cílem je převod kovů, oxidů nebo jiných sloučenin na fluoridy.

Redukční pražení (nepřímá redukce) se používá při zpracování oxidických rud. Dochází buď k vyredukování elementárního kovu, nebo k převodu oxidu kovu na oxid s nižším oxidačním číslem kovu. Jako redukční činidlo se používají redukční plyny – $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, aj.

2.6 Mechanismus a kinetika termické disociace a redukce

Chemická kinetika heterogenních technologických procesů (termické disociace, redukce, pražení, aj.) je tvořena stejně jako obecný heterogenní proces těmito základními články (viz kap. 1.2 Kinetika heterogenních reakcí):

vnější a vnitřní difúze, adsorpce a vlastní chemická reakce.

Vnější difúze - uskutečňuje se mezi tuhým makroskopickým povrchem a plynnou fází. Aerodynamické poměry v plynné fázi (klidný plyn bez proudění, laminární nebo turbulentní proudění) se významně podílejí na celkové rychlosti procesu. Je-li rychlost celkového děje určena vnější difúzí, jsou zpravidla splňovány tyto podmínky:

- a) rychlostní konstanta difúze závisí na rychlosti pohybujícího se plynu i na jeho povaze a nezávisí na pórovitosti tuhé látky.
- b) difúzní odpor nezávisí na čase
- c) rychlost děje téměř nezávisí na teplotě

Vnitřní difúze - probíhá uvnitř pórů a trhlín v tuhé fázi. Geometrický tvar a velikost částic tuhé fáze, pórovitost a struktura se významně uplatňují v kinetice procesu. Děje podmíněné vnitřní difúzí se vyznačují těmito jevy:

- a) rychlost děje nezávisí na rychlosti pohybující se plynné fáze, ale závisí výrazně na pórovitosti tuhé fáze, která je v klidu
- b) difúzní odpor roste s časem

Vliv jednotlivých článků se projevuje v různé míře v závislosti na reakčních podmínkách. Celková rychlost heterogenní reakce je obecně určena rychlostmi jednotlivých dílčích článků. Všechny uvedené články působí paralelně i následně, mohou se navzájem

kombinovat, limitovat celkovou rychlost a ovlivňovat technicko-ekonomické ukazatele sledovaných procesů (např. s rychlostí disociace vápence je spojena rychlost tvorby strusky, na rychlosti disociace sádrovce při tavení oxidických Ni rud závisí úplnost sulfidace oxidů kovů, aj.). Kinetická analýza heterogenních procesů je proto značně složitější než termodynamická. Zdrojem kinetických poznatků jsou jednak experimentální výsledky získané při sledování procesů v laboratorním, poloprovozním a provozním měřítku, jednak jejich vyhodnocení, které je založeno na fyzikálně-chemických zákonitostech a modelových představách.

V dalších kapitolách jsou uvedeny některé jednoduché modelové představy pro vybrané procesy.

2.6.1. Topochemické reakce

Termická disociace anorganických sloučenin stejně jako redukční reakce (přímá a nepřímá redukce, aj.) patří do zvláštní skupiny heterogenních reakcí, které se označují jako **topochemické reakce**.

Topochemické reakce se vyznačují tím, že vlastní chemická přeměna je doprovázena krystalochemickou přeměnou, kdy se místo krystalické mřížky výchozí látky objevuje nová krystalická mřížka produktu, často se zcela odlišnými krystalografickými parametry. Reakce probíhá na rozhraní mezi dvěma tuhými fázemi, které se pohybuje tak, jak se reakce rozvíjí. Pohybem mezifázového rozhraní se mění velikost reakčního povrchu a tím také rychlost reakce.

Topochemické reakce jsou tedy charakterizovány:

1. Rozvoj reakce na mezifázovém rozhraní uvnitř tuhé fáze
2. Krystalochemická přeměna

Reakční mechanismus termické disociace sestává rovněž ze základních článků heterogenní kinetiky. Anorganické sloučeniny, které podléhají termické disociaci (uhličitany, oxidy, sulfidy, nitridy, aj.) jsou většinou sloučeniny s iontovým charakterem vazby (v uzlech krystalické mřížky se nacházejí ionty). Nejdříve vznikají tzv. **aktivní centra**, na nichž se začíná rozvíjet reakce.

Mechanismus termické disociace lze ilustrovat na příkladu disociace uhličitánů (rovnice 2.1), která se skládá z těchto hlavních článků:

- a) rozpad aniontů CO_3^{2-} v aktivních centrech krystalické mřížky**, spojený s uvolněním oxidu uhličitého, který zůstává adsorbován v místech rozpadu aniontů



Dochází ke vzniku neutrálních molekul plynné látky – při disociaci oxidů vzniká $\text{O}_2(\text{g})$, při disociaci sulfidů vzniká $\text{S}_2(\text{g})$, aj. Vznik adsorbovaných molekul plynného produktu neprobíhá izolovaně, charakter kationtu vykazuje značný vliv na aktivační energii procesu. Čím má kationt vyšší afinitu k elektronům, tím snadněji se uskutečňuje odtržení elektronů od aniontu v disociující sloučenině, tím jsou tyto sloučeniny méně stálé (např. disociační teplota uhličitánů roste od Mg – k Ba, protože od Mg - k Ba klesá afinita kationtu k elektronům).

- b) desorpce molekul oxidu uhličitého**



Plynné produkty disociace se udržují na povrchu tuhé fáze adsorpčními silami. Síla vzájemného působení mezi plynnou molekulou a tuhou fází je nepřímo úměrná rozměru molekuly (např. desorpce molekul síry při disociaci sulfidů bude rychlejší než desorpce molekul kyslíku při disociaci oxidů téhož kovu – meziatomová vzdálenost v molekule O_2 je $1,21 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ a v molekule síry je $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

- c) vznik zárodků nové fáze $\text{MeO}(\text{s})$ v přesyceném roztoku $\text{MeCO}_3(\text{s})$**

- d) difúze molekul $\text{CO}_2(\text{g})$ z reakční zóny do okolního prostředí**

První tři z uvedených článků představují vlastní krystalochemickou přeměnu (chemická přeměna je doprovázena změnou krystalické mřížky). Obdobně probíhá termická disociace oxidů, sulfidů, nitridů.

Redukční pochody oxidů plynným redukčním činidlem sestávají z těchto článků:

- a) adsorpce redukčního činidla na aktivních centrech povrchu oxidu**



- b) reakce redukčního činidla s kyslíkem oxidu doprovázené odštěpením atomu kyslíku a přechodem oxidačního produktu redukčního činidla do adsorpční vrstvy**



- c) přestavba krystalografické mřížky, vznik zárodků nové fáze (kovu) ve fázi staré (oxidu kovu)**

- d) desorpce adsorbovaného $\text{XO}(\text{g})$**



e) difúze XO(g) do okolního prostředí

Jak je patrné, vlastní chemická reakce probíhá opět na rozhraní chemicky a krystalograficky různých oblastí.

Závislost reakční rychlosti topochemické reakce na čase schématicky znázorňuje obr. 2.14. Charakter průběhu křivky je typický pro autokatalytický průběh reakce a můžeme ji rozdělit na tři úseky:

1. Indukční (inkubační) perioda - reakční rychlost je nízká a jen pomalu vzrůstá s časem. V této periodě vznikají aktivní centra a zárodky nové fáze ve fázi staré. Existují dvě příčiny nízké rychlosti v tomto údobí:

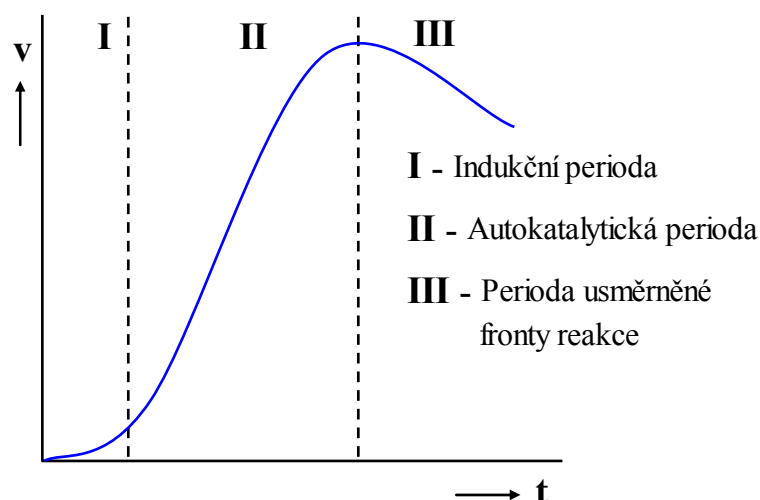
- **malá koncentrace tzv. aktivních center na počátku reakce** – na těchto centrech začíná rozpad aniontů CO_3^{2-} .

- **pochod nukleace** - nejsou splněny termodynamické podmínky pro vznik stabilních zárodků nové fáze ve fázi staré. Vznik zárodků nové fáze ve fázi staré je usnadněn tím více, čím větší je krystalografická podobnost nové a staré fáze.

(aktivní centra odpovídají místům určitých mřížkových poruch, určitým nerovnostem, ve kterých jsou zeslabeny síly vzájemného působení mezi ionty Me^{2+} a CO_3^{2-} v krystalické mřížce MeCO_3 . Rozpadem iontů CO_3^{2-} v jednotlivých aktivních centrech vznikají v základní krystalické mřížce MeCO_3 dvojice iontů Me^{2+} a O^{2-} , takže postupně, jak se začíná rozvíjet reakce, vzniká roztok MeO v MeCO_3 . Jsou-li splněny termodynamické podmínky pro vznik stabilních zárodků nové fáze ve fázi staré, nastává vylučování MeO z přesyceného roztoku v MeCO_3 jako samostatné nové fáze).

2. Autokatalytická perioda – reakční rychlost prudce narůstá, což souvisí s růstem zárodků nové fáze a jejich vzájemným spojováním. Vzniká nová mezifázová hranice, která se přemísťuje a zvětšuje. Tento rychlý růst mezifázového rozhraní katalyzuje další průběh reakce. Kromě toho vznikají další aktivní centra.

3. Perioda usměrněné fronty reakce – po dosažení maxima reakční rychlosti se začíná mezifázové rozhraní vlivem velkého úbytku původní fáze opět zmenšovat, což vyvolává snížení reakční rychlosti.



Obr. 2.14 Závislost reakční rychlosti topochemické reakce na čase

Matematické zpracování kinetiky topochemických reakcí je s ohledem na složitost reakčního mechanismu značně náročné. Kinetický popis redukčních procesů je dále komplikován přenosovými jevy, které souvisí s rychlostí proudění plynné fáze.

2.6.2. Termodynamika vzniku zárodků nové fáze ve fázi staré

Aby mohla v homogenní soustavě vzniknout nová fáze, musí být nejprve vytvořen stabilní zárodek této nové fáze. **Zárodek nové fáze ve fázi staré musí splňovat pro svůj další růst termodynamické podmínky.** K vyloučení stabilních zárodků nové fáze z homogenního roztoku a k jejich dalšímu růstu může docházet jen tehdy, je-li při tomto ději změna Gibbsovy energie nekonečně malá a záporná, tj když existuje malá avšak kladná hybná síla pochodu. Proto budou definovány obecné termodynamické podmínky pro vyloučení zárodků nové fáze (složky N) z homogenního binárního roztoku N-S, kde S značí starou fázi.

Změnu Gibbsovy energie soustavy při vzniku zárodku nové fáze ve fázi staré vyjadřuje rovnice (2.78):

$$\Delta G = V_{\alpha} \cdot \frac{p}{M} \cdot (G^{\circ} - G_1) + \alpha \cdot \sigma \quad (2.78)$$

G° Gibbsova energie složky N v nasyceném roztoku této složky ve složce S, nebo také Gibbsova energie složky N v čistém stavu (aktivita složky N jak v čistém stavu tak v nasyceném roztoku této složky ve složce S se rovná jedné)

G_1Gibbsova energie složky N ve složce S

V_{α}objem krystalického zárodku nové fáze

αpovrch krystalického zárodku nové fáze

Mmolární hmotnost nové fáze

ρhustota nové fáze

σmezifázové napětí na mezifázové hranici mezi vylučujícími se zárodky složky N a roztokem N-S

V závislosti na geometrickém tvaru vznikajícího zárodku nové fáze nabývá obecná rovnice (2.78) těchto forem:

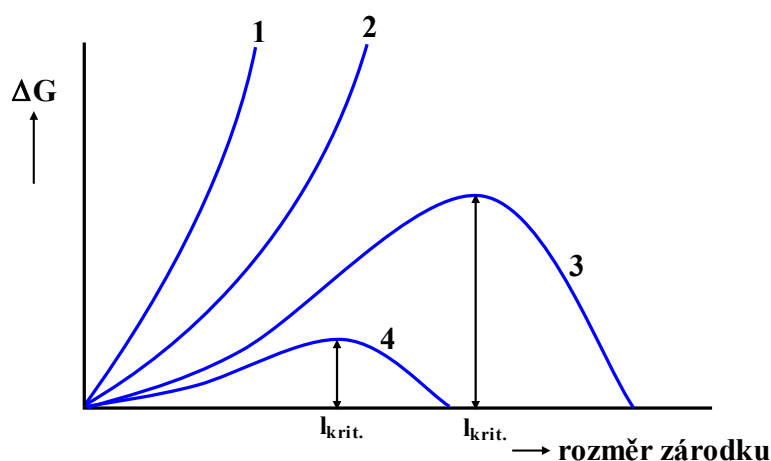
a) krychlový zárodek s délkou hrany rovné l

$$\Delta G = l^3 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot (G^\circ - G_1) + 6 \cdot l^2 \cdot \sigma \quad (2.79)$$

b) kulovitý zárodek s poloměrem r

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot (G^\circ - G_1) + 4 \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (2.80)$$

Pravé strany obou rovnic se skládají ze dvou členů. První člen může mít hodnotu kladnou nebo zápornou v závislosti na rozdílu $(G^\circ - G_1)$. Druhý člen vyjadřuje povrchovou energii zárodku nové fáze na mezifázové hranici a hodnota tohoto členu je vždy kladná. Změnu Gibbsovy energie soustavy v závislosti na velikosti zárodku nové fáze znázorňuje schématicky obr. 2.15.



Obr.2.15 Závislost změny Gibbsovy energie vzniku nové fáze ve fázi staré na lineárním rozměru zárodku

Pokud je Gibbsova energie složky N v roztoku ve složce S nižší než Gibbsova energie složky N v nasyceném roztoku této složky ve složce S ($\Rightarrow G^\circ > G_1$), bude

v souladu s rovnicí (2.78) změna Gibbsovy energie soustavy kladná, takže se vzrůstající velikostí zárodku bude funkční závislost $\Delta G = f(l)$ monotónně vzrůstat. **Tuto tendenci zobrazuje křivka 1.**

Čím větší bude koncentrace složky N v roztoku se složkou S, tím menší bude rozdíl ($G^\circ - G_1$) a tím povlnější bude průběh křivky vyjadřující funkční závislost, což znázorňuje na obr. 2.15 křivka 2.

Blíží-li se koncentrace složky N v roztoku se složkou S nasycené koncentraci, tak může v jednotlivých mikroobjemech vznikat nasycený a pak i přesycený roztok složky N ve složce S.

Vznikají-li zárodky v přesyceném roztoku, tj. je-li $G^\circ < G_1$, bude rozdíl ($G^\circ - G_1$) záporný $\Rightarrow (G^\circ - G_1) < 0$. Za těchto podmínek už nemá závislost $\Delta G = f(l)$ monotónně rostoucí charakter a při určité velikosti zárodku l , vzniká na křivce maximum. Toto maximum na křivce funkce $\Delta G = f(l)$ odpovídá kritické velikosti zárodku $l_{\text{krit.}}$. Tento průběh je znázorněn na obr. 2.15 křivkou 3.

Kritickou velikost zárodku stanovíme z matematické podmínky, že pro maximum na křivce 3 platí:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} = 0 \quad (2.81)$$

Úpravou rovnice (2.79) dostaneme pro krychlový zárodek:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} = 3 \cdot l_{\text{krit.}}^2 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot (G^\circ - G_1) + 12 \cdot l_{\text{krit.}} \cdot \sigma = 0 \quad (2.82)$$

Z rovnice (2.82) vyjádříme kritickou velikost krychlového zárodku:

$$l_{\text{krit.}} = \frac{4\sigma \cdot M}{(G_1 - G^\circ) \cdot \rho} \quad (2.83)$$

Pomocí rovnice (2.80) obdobně odvodíme kritickou velikost kulového zárodku:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{12}{3} \pi \cdot r_{\text{krit.}}^2 \cdot \frac{\rho}{M} \cdot (G^\circ - G_1) + 8\pi r_{\text{krit.}} \cdot \sigma = 0 \quad (2.84)$$

$$r_{\text{krit.}} = \frac{2\sigma \cdot M}{(G_1 - G^\circ) \cdot \rho} \quad (2.85)$$

Rozdíl $G_1 - G^\circ$ vyskytující se v odvozených rovnicích (2.83) a (2.85), se často označuje jako **stupeň přesycení**.

Rovnice (2.83) a (2.85) ukazují, že kritická velikost zárodku je přímo úměrná mezifázovému napětí σ a molární hmotnosti zárodku M a nepřímo úměrná stupni přesycení $(G_1 - G^0)$ a hustotě zárodku ρ .

Z průběhu křivky 3 vyplývá, že zárodky nové fáze s kritickým rozměrem $l_{\text{krit.}}$, případně $r_{\text{krit.}}$, jsou s okolním prostředím v nestabilní rovnováze $\Rightarrow$ **všechny zárodky, které jsou menší než kritický jsou nestabilní, všechny, které jsou větší, naopak dále rostou.**

Platí-li: $l < l_{\text{krit.}}$ ($r < r_{\text{krit.}}$), převažuje na celkové změně Gibbsovy energie v rovnicích (2.79), (2.80) druhý člen pravé strany rovnice, tj. povrchová energie a křivka 3 stoupá k maximu. Z toho vyplývá: **růst zárodků nové fáze s rozměrem menším než je kritický, je spojen se zvyšováním Gibbsovy energie. Růst podobných zárodků je málo pravděpodobný, zárodky se znovu rozpouštějí, neboť jen jejich rozpouštěním se opět sníží Gibbsova energie soustavy.**

Platí-li: $l > l_{\text{krit.}}$ ($r > r_{\text{krit.}}$), převažuje na celkové změně Gibbsovy energie vliv prvního členu pravé strany rovnic (2.79) a (2.80). **V tomto případě mohou zárodky nové fáze zvětšovat svou velikost, neboť, jak je zřejmé, zvětšuje-li se jejich rozměr, klesá Gibbsova energie soustavy.**

Dále je zřejmé, že povrchová energie kulovitěho zárodku kritické velikosti odpovídá součinu $(4\pi l_{\text{krit.}}^2 \cdot \sigma)$ a u krychlověho zárodku kritické velikosti součinu $(6l_{\text{krit.}}^2 \cdot \sigma)$.

Dosadíme-li do rovnic (2.79) a (2.80) za l a r hodnoty $l_{\text{krit.}}$ a $r_{\text{krit.}}$, získáváme vztahy, určující hodnotu změny Gibbsovy energie soustavy v maximu na křivce 3.

Zárodek krychlověho tvaru:

$$\Delta G_{\text{max.}} = \frac{32 \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{(G_1 - G^0)^2 \cdot \rho^2} \quad (2.86)$$

Zárodek kulovitěho tvaru:

$$\Delta G_{\text{max.}} = \frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{3 \cdot (G_1 - G^0)^2 \cdot \rho^2} \quad (2.87)$$

Ze závěrů z uvedených rovnic je zřejmé, že průběh křivky 4 vyjadřuje oproti křivce 3 funkční závislost $\Delta G = f(l)$ při vyšším stupni přesycení a nižším mezifázovém napětí.

Z uvedených závěrů vyplývá, že vznik stabilního zárodku nové fáze je spojen s překonáváním určité energetické bariéry. Tato energie představuje při dané teplotě a daném tlaku aktivační energii vzniku stabilních zárodků. Práci, která je spojena s tvorbou zárodku

kritické velikosti, určuje hodnota $\Delta G_{\max.}$, která odpovídá jedné třetině hodnoty povrchové energie zárodku, takže:

$$\Delta G_{\max.} = \frac{1}{3} \Delta G_{\text{povrch.}} \quad (2.88)$$

$\Delta G_{\text{povrch.}}$ povrchová energie zárodku.

Vzhledem k rovnicím (2.79) a (2.80) pak platí:

a) krychlový zárodek

$$\Delta G_{\max.} = \frac{1}{3} \cdot (6l_{\text{krit.}}^2 \cdot \sigma) = \frac{1}{3} \left(6 \cdot \left(\frac{4\sigma \cdot M}{(G_1 - G^0) \cdot \rho} \right)^2 \cdot \sigma \right) = \frac{1}{3} \cdot \frac{96 \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{(G_1 - G^0)^2 \cdot \rho^2} \quad (2.89-a)$$

b) kulovitý zárodek

$$\Delta G_{\max.} = \frac{1}{3} \cdot (4\pi r_{\text{krit.}}^2 \cdot \sigma) = \frac{1}{3} \left(4 \cdot \pi \left(\frac{2\sigma \cdot M}{(G_1 - G^0) \cdot \rho} \right)^2 \cdot \sigma \right) = \frac{1}{3} \cdot \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot M^2}{(G_1 - G^0)^2 \cdot \rho^2} \quad (2.89-b)$$

Zákonitosti vzniku zárodku nové fáze ve fázi staré lze aplikovat i na vznik krystalů v tavenině, bublin plynu v roztoku, aj.

2.6.3. Kinetika termické disociace

Pro ilustraci je sledována termická disociace uhličitanu. Podle kap. 2.6.1. uvažujme nejdříve vznik adsorbovaného $\text{CO}_2(\text{g})$ podle reakce (2.90) – obdoba reakce (2.73).



Jsou charakterizovány návrhy dvou modelů:

a) předpokládá se, že kinetiku termické disociace limituje adsorpce

Podle úvah o adsorpci lze psát:

$$v = v_+ - v_- = k_{1+} \cdot S(1 - \Theta) - k_{1-} \cdot S \cdot \Theta \quad T = \text{konst.} \quad (2.91)$$

Splocha, na které probíhá adsorpce

Θ podíl povrchu, který je pokryt adsorbovanými částicemi

k_{1+} , k_{1-} rychlostní konstanta přímé a zpětné reakce

Vyjádříme Θ podle Langmuirovy adsorpční izotermy pro CO_2 (viz kap. 1.2 Kinetika heterogenních reakcí):

$$\Theta = \frac{a}{a_0} = \frac{b \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + b \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (2.92)$$

p_{CO_2} tlak CO_2 nad povrchem

Spojení (2.91) a (2.92) poskytuje:

$$v = \frac{S}{1 + b \cdot p_{\text{CO}_2}} \cdot (k_{1+} - k_{1-} \cdot b \cdot p_{\text{CO}_2}) \quad (2.93)$$

V rovnovážném stavu $v = 0$. Z této podmínky vyplývá rovnovážná konstanta reakce za předpokladu, že MeCO_3 a MeO nevytvářejí roztok:

$$\frac{k_{1+}}{b \cdot k_{1-}} = (p_r)_{\text{CO}_2} = K_p \quad (2.94)$$

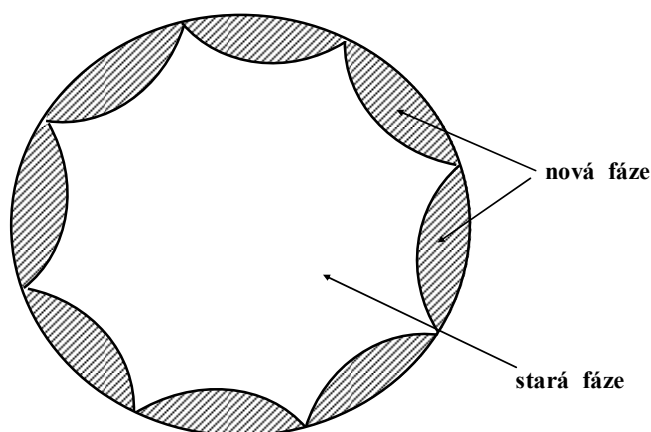
$(p_r)_{\text{CO}_2}$ relativní rovnovážný disociační tlak příslušného uhličitánu

Spojením (2.93) a (2.94) dostáváme:

$$v = S \cdot k_{1-} \cdot \frac{b}{1 + b \cdot p_{\text{CO}_2}} [(p_r)_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}] \quad (2.95)$$

Z výsledků (2.95), který uvažuje jako limitující článek adsorpci CO_2 , je zřejmé, že kinetika termické disociace závisí na velikosti plochy mezifázového rozhraní S , rozdílu mezi disociačním tlakem a parciálním tlakem CO_2 v okolní atmosféře. Závislost na tlaku CO_2 má složitější charakter.

b) je charakterizován model, který je založen na představě vzniku zárodků nové fáze podle obr. 2.16.



Obr. 2.16 Model topochemické reakce

V autokatalytické periodě se předpokládá dostatečná vzdálenost mezi zárodky, které se rozvíjejí samostatně po povrchu koule. Za vztahu mezi povrchem a objemem koule vyplývá vztah:

$$S = k'' \cdot V^{2/3} \quad (2.96)$$

Vobjem zárodků nové fáze

k''konstanta úměrnosti

Vztah (2.96) má obecnou platnost i pro nekulové geometrické útvary pro různé hodnoty konstant k'' . Pro nízké parciální tlaky oxidu uhličitého p_{CO_2} ($1 \gg b \cdot p_{\text{CO}_2}$) vyplývá z (2.95) a (2.96):

$$v = k_{-1} \cdot b \cdot k'' \cdot V^{2/3} \cdot [(p_r)_{\text{CO}_2} - p_{\text{CO}_2}] \quad (2.97)$$

Rozsah reakce ξ je definován vztahem:

$$\xi = \frac{m}{m_0} = \frac{n}{n_0} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (2.98)$$

m_0 (n_0).....hmotnost oxidu MeO (látkové množství oxidu MeO), vzniklého úplnou disociací příslušného uhličitánu ($\xi = 1$)

m (n).....hmotnost oxidu MeO (látkové množství oxidu MeO) v čase t

Úpravou (2.97) a (2.98) pak pro **rozsah reakce** ξ v čase t plyne:

$$\xi = (1/3 \cdot k \cdot \Delta p)^3 \cdot t^3 \quad (2.99)$$

kkonstanta, která zahrnuje konstanty k_{-1} , k'' , b .

Z rovnice (2.99) vyplývá: **rozsah reakce roste s třetí mocninou času.**

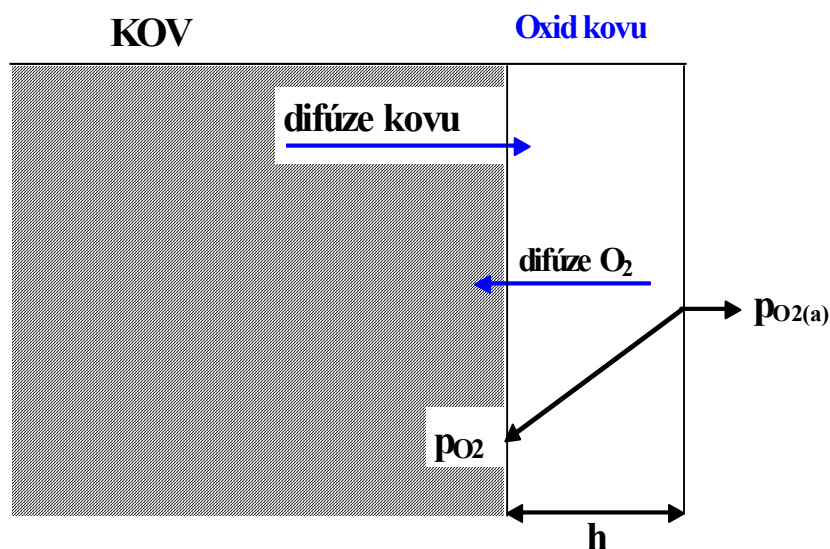
Je zřejmé, že tento nárůst charakterizuje pouze autokatalytickou periodu. V periodě usměrněné fronty reakce se bude reakční povrch zmenšovat. Kinetická izotermní křivka $\xi = f(t)$ zde vykazuje složitější závislost. Uvedená řešení pouze demonstrují na příkladech, vycházejících z jednoduchých představ, způsoby fyzikálně chemických úvah a zpracování jednoduchých modelů.

2.7 Kinetika oxidace kovů

Oxidaci kovu lze popsat obecnou rovnicí:



Nechť parciální tlak kyslíku v okolní atmosféře je $p_{O_2(a)}$, na mezifázovém rozhraní kov – oxid kovu p_{O_2} . Tloušťka vrstvy oxidu h narůstá s časem. **Model pro reakci oxidace kovu znázorňuje obr. 2.17.**



Obr. 2.17 Kinetika oxidace kovů

Pro časovou změnu tloušťky difúzní vrstvy oxidu při konstantní teplotě a za předpokladu stacionární difúze platí:

$$\frac{dh}{dt} = D \cdot \frac{p_{O_2(a)} - p_{O_2}}{h} \quad T = \text{konst.} \quad (2.101)$$

Pro časovou změnu tloušťky oxidické vrstvy za předpokladu chemické reakce 1.řádu platí:

$$\frac{dh}{dt} = k \cdot p_{O_2} \quad (2.102)$$

krychlostní konstanta reakce

V rovnovážném stavu platí rovnost rovnice (2.101) a (2.102).

$$D \cdot \frac{p_{O_2(a)} - p_{O_2}}{h} = k \cdot p_{O_2} \quad (2.103)$$

Úpravou rovnice (2.103) lze vyjádřit tlak kyslíku p_{O_2} na mezifázovém rozhraní kov – oxid.

$$p_{O_2} = \frac{D}{k \cdot h + D} \cdot p_{O_2(a)} \quad (2.104)$$

Dosazení (2.104) do (2.101) nebo (2.102) poskytuje diferenciální rovnici

$$\frac{dh}{dt} = k \cdot \frac{D}{h \cdot k + D} \cdot p_{O_2(a)} \quad (2.105)$$

s řešením:

$$\frac{1}{2} \cdot h^2 \cdot k + D \cdot h = k \cdot D \cdot p_{O_2(a)} \cdot t \quad T = \text{konst.} \quad (2.106)$$

$$h^2 + 2 \frac{D}{k} \cdot h = 2D \cdot p_{O_2(a)} \cdot t \quad (2.107)$$

Z rovnice (2.107) vyplývá:

a) pro malé tloušťky vrstvy oxidu lze v předcházejícím vztahu zanedbat člen h^2 a proto pro tloušťku vrstvy oxidu platí:

$$h \approx k \cdot p_{O_2(a)} \cdot t \quad (h^2 \ll 2 \frac{D}{k} \cdot h) \quad (2.108)$$

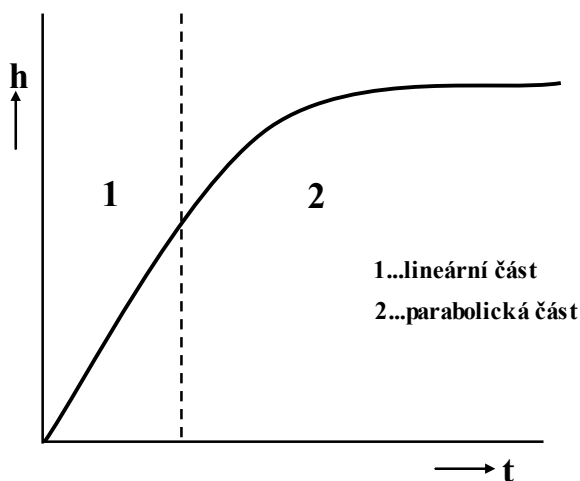
⇒ závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase vykazuje lineární průběh.

b) pro velké tloušťky vrstvy oxidu lze naopak zanedbat druhý člen levé strany rovnice (2.107), proto platí:

$$h \approx \sqrt{2D \cdot p_{O_2(a)} \cdot t} = k' \cdot \sqrt{t} \quad (h^2 \gg 2 \frac{D}{k} \cdot h) \quad (2.109)$$

⇒ závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase má parabolický průběh.

Závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase znázorňuje obr.2.18



Obr.2.18 Závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase

Při oxidaci kovů, které mohou tvořit sloučeniny o různém oxidačním čísle kovu, bude o možnosti průběhu reakce rozhodovat hodnota reakční Gibbsovy energie. Pro rychlost tvorby a růst oxidické vrstvy jsou nejdůležitější:

- a) kinetika reakcí na fázových rozhraních kov – vrstva, vrstva – atmosféra.
- b) difúze elementárních částic vytvořenou vrstvou.

Tab. 2.2 Souvislost mezi molárním objemem oxidu kovu a elementárního kovu

kov	oxid	V_o/V_k
Na	Na ₂ O	0,58
K	K ₂ O	0,65
Ca	CaO	0,69
Ba	BaO	0,71
Mg	MgO	0,85
Cd	CdO	1,19
Al	Al ₂ O ₃	1,28
Zn	ZnO	1,44
Ni	NiO	1,64
Cu	Cu ₂ O	1,71
Fe	FeO	1,80
Fe	Fe ₃ O ₄	2,12

O výsledné rychlosti růstu vrstvy však rozhoduje děj, který je nejpomalejší. Limitujícím dějem bývá nejčastěji difúze vrstvou. Proto pro určení rychlosti celého oxidačního pochodu je důležité znát vlastnosti oxidické vrstvy a její schopnost bránit v oxidaci kovu. Uvažujeme-li určitý objem kovu, potom jeho oxidací vznikne reakční produkt – oxidická vrstva o objemu V_o :

$$V_o = \frac{M_o}{M_k} \cdot \frac{V_k \cdot \rho_k}{\rho_o} \quad (2.110)$$

V_o, M_o, ρ_o molární objem, hmotnost a hustota oxidické vrstvy

V_k, M_k, ρ_k molární objem, hmotnost a hustota reagujícího kovu

Povaha vrstvy oxidu na kovu závisí na vzájemném poměru mezi molárním objemem oxidu a kovu:

- a) $V_o < V_k$, tedy $V_o/V_k < 1$ – vrstva kov zcela nezakrývá a nechrání před účinkem reagujícího plynu.

b) $V_o \geq V_k$, tedy $V_o/V_k \geq 1$ - vrstva kov zcela pokrývá a záleží na jejich vlastnostech, do jaké míry je růst vrstvy v závislosti na čase zpomalován.

Souvislost mezi molárním objemem oxidu a kovu pro vybrané kovy charakterizuje tabulka 2.2. Tabulka je sestavena na základě výpočtů podle tzv. Pillingova – Bedworthova pravidla (rovnice (2.110)) a uvádí objemové poměry V_o / V_k pro reakce některých kovů se suchým kyslíkem. Tímto pravidlem lze vysvětlit chování i jiných než oxidických vrstev.

Na vlastnosti oxidických vrstev má významný vliv teplota a tlak. Při nižších teplotách jsou vrstvy obvykle kompaktní a vyznačují se silnějšími ochrannými účinky. Se vzrůstem teploty vlivem tepelné roztažnosti vznikají v oxidické vrstvě trhliny, může docházet k fázovým přeměnám nebo ke vzniku vyšších oxidů. Všechny tyto vlivy vedou k porušení oxidické vrstvy, k růstu pórovitosti, vzniku trhlin nebo dokonce k odprýskávání. Nejdostupněji lze studovat růst vrstvy při konstantní teplotě v závislosti na čase sledováním hmotnostního přírůstku. Je definován stupeň oxidace A :

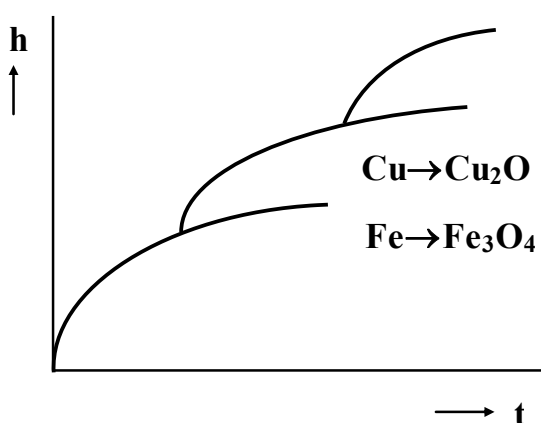
$$A = \frac{m - m_o}{S} \quad (2.111)$$

mokamžitá hmotnost vzorku [g]

m_o počáteční hmotnost vzorku [g]

S plocha povrchu vzorku [cm²]

Některé kovy vykazují závislosti tloušťky vrstvy na čase, sestávající z několika parabolických úseků podle obr. 2.19.



Obr. 2.19 Závislost tloušťky některých oxidů na čase

Uvedený průběh se vysvětluje popraskáním vrstvy oxidu v důsledku vnitřního pnutí. Příčinou rozrušení vrstvy jsou rovněž různé koeficienty tepelné roztažnosti kovu a oxidu. Tepelně izolační vlastnosti vrstvy mohou vést až ke vznícení kovů v důsledku exotermní

reakce ($\text{Ca} \rightarrow \text{CaO}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO}$). Hustá vrstva po dosažení určité tloušťky prakticky zabraňuje difúzi – pasivační vrstva ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$). Vrstvy oxidů se mohou při vysokých teplotách vypařovat (Mo, Os).

2.8 Mechanismus redukce oxidů plynnými směsmi

V mechanismu a kinetice redukce oxidů plynnými směsmi se v různé míře uplatňují všechny články heterogenní kinetiky: difúze, adsorpce, chemická reakce.

Při proudění redukčního plynu vrstvou redukovaných částic oxidické rudy vzniká v jejích blízkém okolí tenká laminární vrstva, přes kterou probíhá přestup redukovačla k tuhé fázi, v opačném směru se uskutečňuje výstup plynných produktů redukce. Tyto procesy představují vnější difúzi.

Pohyb plynné fáze v trhlínách, makro- a mikropórech představuje vnitřní difúzi. Molekuly redukčního plynu se nejdříve adsorbují na vnějším a vnitřním povrchu, pak dochází k vlastní chemické redukční reakci, spojené se vznikem zárodků nové fáze a přestavbou krystalografické mřížky. Reakce má tedy topochemický charakter. Redukční produkty desorbují a vnitřní a vnější difúzí přecházejí do proudu plynné fáze. Kromě výše uvedených článků heterogenní kinetiky rychlost redukce ovlivňují i aerodynamické podmínky proudění, účastníci se konvektivní difúze.

Studium kinetiky redukce je složité. Experimentálně v laboratorním měřítku se určují kinetické křivky redukovatelnosti. V dalším uvedeme některé dílčí vztahy, které nachází uplatnění v modelech při redukčních pochodech.

2.8.1. Janderova rovnice

Uvažujme kulovou částici o poloměru R_0 . Necht' směrem do středu částice ve vzdálenosti h proběhla chemická reakce za stálé teploty, jejíž rychlost se řídí stacionární difúzí. Stav v čase $t > 0$ znázorňuje obr. 2.20.

Označme stupeň přeměny v kulové částici symbolem α , pro který platí:

$$\alpha = \frac{4/3 \cdot \pi \cdot (R_0)^3 - 4/3 \cdot \pi \cdot (R_0 - h)^3}{4/3 \cdot \pi \cdot (R_0)^3} = 1 - \left(1 - \frac{h}{R_0}\right)^3 \quad (2.112)$$

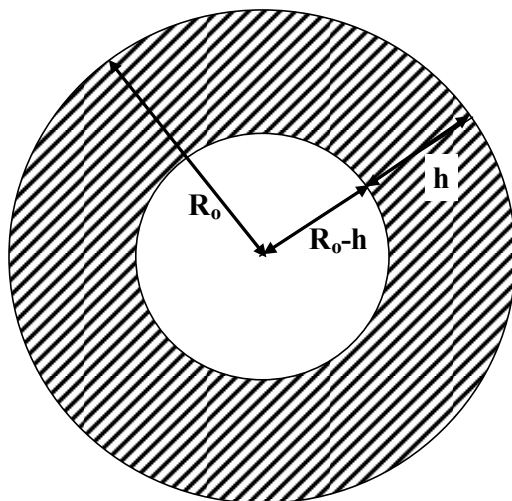
Úpravou rovnice (2.112) dostáváme:

$$h = R_0 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (2.113)$$

Dosadíme-li do výrazu (2.113) za veličinu **h** podle parabolického zákona (2.109) dostáváme:

$$\frac{k^* \cdot t}{(R_o)^2} = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (2.114)$$

Uvedený vztah odvodil Jander. Kromě výše uvedených předpokladů nedochází při reakci k objemovým změnám. Jiní autoři odvodili složitější vztahy, uvažující i objemové změny při reakci. Proto platí Janderova rovnice pro malé stupně přeměny.



Obr. 2.20 Schéma reakce v kulové částici



Shrnutí pojmů 2.

Termická disociace - termický rozklad vybraných anorganických sloučenin za zvýšených a vysokých teplot. Při tomto pochodu vznikají jednodušší sloučeniny nebo prvky v kondenzovaném stavu a plynná složka.

Disociační tlak (disociační napětí, disociační tenze) dané sloučeniny je rovnovážný parciální tlak plynné složky, která vzniká při termické disociaci. Je mírou stability sloučenin.

Rovnováha termické disociace závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Disociační tlak slouží k určení disociační (rozkladné) teploty. Definujeme normální, technickou a fyzikální disociační teplotu.

Disociační napětí oxidů je mírou afinity prvků ke kyslíku.

Stabilita vyšších oxidů - termická disociace vyšších oxidů s různým oxidačním číslem. Tyto oxidy podléhají postupné disociaci, nejméně stabilní jsou oxidy s nejvyšším oxidačním číslem.

Nepřímá redukce - jedná se o redukci oxidu kovů plynnými redukčními činidly. Mezi nejrozšířenější plynné redukční činidla patří CO(g) nebo H₂(g).

Nepřímá redukce může být endotermická nebo exotermická. O konečné tepelné bilanci rozhoduje souvislost mezi tepelným zabarvením termické disociace oxidu a oxidace redukčního činidla.

Rovnováha reakce nepřímé redukce závisí pouze na teplotě, nezávisí na tlaku.

Rovnovážná konstanta nepřímé redukce závisí lineárně na rovnovážné konstantě termické disociace oxidů, snadněji redukovatelný oxid snadněji termicky disociuje a naopak.

Redukční diagramy představují grafické znázornění rovnováhy redukčních reakcí v závislosti na teplotě. Pro konstrukci redukčního diagramu je nutná znalost rovnovážného složení. Podle polohy rovnovážných křivek nepřímé redukce v redukčních diagramech lze oxidy rozdělit do těchto skupin: obtížně, snadno a středně redukovatelné oxidy

Grafické zobrazení redukčních reakcí oxidů železa znázorňuje redukční diagram oxidů železa.

Boudouardova reakce je heterogenní endotermická reakce mezi uhlíkem a oxidem uhličitým za vzniku oxidu uhelnatého. Rovnováha Boudouardovy reakce závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Přímá redukce je redukce oxidů kovů uhlíkem za vzniku elementárního kovu a oxidu uhelnatého (je možný i vznik oxidu uhličitýho, za zvýšených teplot ztrácí tato reakce význam). Jedná se o endotermickou reakci, rovnováha přímé redukce závisí jak na teplotě, tak na tlaku.

Rovnovážná konstanta přímé redukce vykazuje lineární závislost na rovnovážné konstantě termické disociace, oxidy se redukují tím snadněji přímou i nepřímou redukcí, čím snadněji termicky disociují.

Oblast přímé redukce se nachází v redukčním diagramu mezi křivkami nepřímé redukce a reakce Boudouardovy.

Topochemické reakce, mezi které patří jak termická disociace, tak redukční procesy, se vyznačují tím, že vlastní chemická přeměna je doprovázena krystalografickou přeměnou, kdy se místo krystalické mřížky výchozí látky objevuje nová krystalická mřížka produktu, často se zcela odlišnými krystalografickými parametry.

Mechanismus termické disociace a nepřímé redukce – základní dílčí články.

Termodynamické podmínky pro vznik zárodků nové fáze ve fázi staré - k vyloučení stabilních zárodků nové fáze z homogenního roztoku a k jejich dalšímu růstu může docházet jen tehdy, je-li při tomto ději změna Gibbsovy energie nekonečně malá a záporná, tj když existuje malá avšak kladná hybná síla pochodu.

Kinetika termické disociace – charakteristika děje za předpokladu, že limitujícím článkem je adsorpce, popis děje za předpokladu, že limitujícím článkem je vznik zárodků nové fáze.

Kinetika oxidace kovu - pro malé tloušťky vrstvy oxidu závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase vykazuje lineární průběh - pro velké tloušťky vrstvy oxidu závislost tloušťky vrstvy oxidu na čase má parabolický průběh.

Janderova rovnice vyjadřuje stupeň přeměny na čase pro redukci kulové částice plynným redukčním činidlem. Platí pro malé stupně přeměny.



Otázky 2.

1. Popište proces termické disociace.
2. Sledujte vliv teploty a tlaku na rovnovážnou konstantu termické disociace.
3. Vysvětlete, co představuje disociační tlak sloučeniny, disociační teplota a charakterizujte jejich význam.
4. Popište možnosti ovlivnění disociačního tlaku volbou aktivity disociující sloučeniny a tuhého produktu disociace.

5. Charakterizujte souvislost mezi stabilitou sloučenin a disociačním napětím se zaměřením na oxidy.
6. Popište chování oxidů železa při disociaci.
7. Definujte proces nepřímé redukce, sledujte vliv teploty a tlaku na rovnováhu.
8. Charakterizujte polohy rovnovážných křivek v redukčním diagramu pro nepřímou redukci.
9. Popište nepřímou redukci oxidů železa a charakterizujte její zobrazení v redukčním diagramu.
10. Definujte Boudouardovou reakci, vyjádřete vliv vnějších činitelů na rovnováhu této reakce, znázorněte její průběh v redukčním diagramu.
11. Popište redukci přímou a sledujte vliv teploty a tlaku na rovnováhu této reakce.
12. Sledujte vliv aktivit uhlíku, redukovaného oxidu a vzniklého elementárního kovu na rovnováhu přímé redukce.
13. Charakterizujte zobrazení přímé redukce v redukčním diagramu.
14. Popište základní články heterogenního procesu.
15. Uveďte charakteristiky topochemické reakce.
16. Definujte termodynamické podmínky pro vznik zárodků nové fáze ve fázi staré.
17. Vyjádřete závislost tloušťky oxidické vrstvy na čase při oxidaci kovu.
18. Definujte Pilling – Bedworthovo pravidlo.
19. Charakterizujte Janderovou rovnici.



Úlohy k řešení 2.

Praktické úlohy formou řešených a neřešených příkladů – viz [4],[5] .

3. TEORIE ANORGANICKÝCH ROZTOKŮ A TAVENIN



Čas ke studiu: 16 hodin



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- charakterizovat anorganické kapalně roztoky pomocí empirických zákonů a termodynamických funkcí
- vyjádřit velikost odchylek složek v reálných roztocích ve srovnání s roztokem ideálním
- definovat a aplikovat aktivitu a aktivitní koeficient pro složky kapalného roztoku
- popsat základní fyzikální vlastnosti roztavených kovů.
- definovat pojmy související s jejich strukturou podle jednotlivých teorií

Celá kapitola sestává ze dvou celků – teorie anorganických kapalných roztoků a teorie tavenin.

Hlavním úkolem první pasáže je seznámení s detailním výkladem roztoků se zaměřením na kapalně roztoky neelektrolytů. Jsou uvedeny možnosti pro vyjádření zastoupení složek v roztocích, je popsána klasifikace roztoků na jednotlivé kategorie. Je zaveden pojem ideálního, velmi zředěného a reálného kapalného roztoku. Následuje charakteristika kapalných roztoků pomocí empirických zákonů - Raoultova a Henryho zákona. Je definována aktivita a aktivitní koeficient složky vzhledem k různým standardním stavům jak v binárních soustavách, tak ve vícesložkových soustavách. Jsou definovány termodynamické veličiny pro popis roztoků, je zdůrazněn význam parciálních molárních veličin, je uvedeno členění termodynamických veličin na veličiny diferenciální a integrální. Jsou charakterizovány termodynamické modely roztoků.

Základním cílem druhé pasáže je seznámit studujícího se s teoretickými představami o roztavených kovech z hlediska obecných představ o částicovém uspořádání kapalin. Následuje výklad dvou základních přístupů k nalezení vztahů mezi mikrostrukturou a makroskopickým chováním kovových tavenin. Statistická metoda je definována na základě zavedení Binární radiální distribuční funkce, modelové metody pracují s šesti strukturními teoriemi.

V závěrečné části jsou definovány fyzikální vlastnosti roztavených kovů. Pozornost je věnována zejména jejich teplotám tání, mechanismům krystalizace, schopnosti sublimace, viskozitám, povrchovým napětím a měrným hmotnostem.



VÝKLAD

3.1. Roztoky

3.1.1 Složení roztoku

Roztoky jsou homogenní soustavy, které obsahují minimálně dvě složky. Složka, která je v přebytku, se označuje jako rozpouštědlo (složka 1), složka, která vykazuje minoritní zastoupení, je rozpuštěná látka (složka 2). Zastoupení jednotlivých složek v roztocích můžeme vyjádřit pomocí těchto veličin:

a) Hmotnostní zlomek w_i – vyjadřuje podíl mezi hmotností složky a hmotností soustavy:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum_i (n_i \cdot M_i)} \quad w_i \cdot 100 = \text{hm. \%} \quad [-] \quad (3.1)$$

$$\sum_i w_i = 1$$

b) Molární zlomek x_i – udává poměr mezi látkovým množstvím složky **i** a látkovým množstvím celé soustavy:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{m_i / M_i}{\sum_i (m_i / M_i)} \quad x_i \cdot 100 = \text{mol. \%} \quad [-] \quad (3.2)$$

$$\sum_i x_i = 1$$

Řešíme-li rovnováhu mezi fází kapalnou a plynou, značíme molární zlomek složky ve fázi plyné y_i a značení molárního zlomku složky ve fázi kapalně zůstává x_i .

c) Objemový zlomek φ_i – je definován jako poměr objemu složky **i** k objemu celé soustavy:

$$\varphi_i = \frac{\varphi_i}{\sum_i \varphi_i} \quad \varphi_i \cdot 100 = \text{obj. \%} \quad [-] \quad (3.3)$$

$$\sum_i \varphi_i = 1$$

d) Koncentrace látkového množství složky **i (molarita) c_i** – je dána poměrem mezi látkovým množstvím rozpuštěné látky **i** a objemem celé soustavy. Je definována pouze pro rozpuštěnou látku, není definována pro rozpouštědlo.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad [\text{mol dm}^{-3}] \quad (3.4)$$

e) **Molalita rozpuštěné látky i** $c_{M,i}$ – udává látkové množství rozpuštěné látky v jednom kg rozpouštědla. Je definována pouze pro rozpuštěnou látku, není definována pro rozpouštědlo.

$$c_{M,i} = \frac{n_i}{m_{\text{rozp.}}} \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (3.5)$$

f) **Hmotnostní koncentrace složky i** ρ_i – udává poměr mezi hmotností rozpuštěné složky i a objemem roztoku. Je rovněž definována pouze pro rozpuštěnou látku.

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad [\text{g dm}^{-3}] \quad (3.6)$$

g) **Jednotky ppm a ppb** – používají se pro vyjádření velmi nízkých obsahů příměsových prvků v základní látce (rozpuštědla).

$$\text{ppm} = 10^{-4} \text{ hm.}\%, \text{ ppb} = 10^{-7} \text{ hm.}\%$$

V teoretických výpočtech se setkáváme nejčastěji s koncentracemi definovanými způsoby a), b), c), d), v technologických aplikacích se používá a), e), f), g). Přepočtové vztahy mezi koncentračními údaji vyplývají z jejich definice.

3.1.2 Klasifikace roztoků

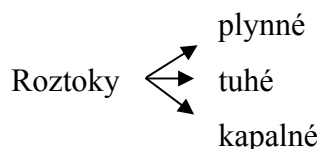
Roztoky rozdělujeme do několika skupin podle různých klasifikačních faktorů:

a) **charakter částic, kterými je roztok tvořen**

Roztoky částic bez náboje - roztoky neelektrolytů - částice, z nichž se roztok skládá, jsou molekuly nebo atomy – podle toho rozlišujeme **roztoky molekulární a atomární**.

Roztoky částic nesoucích náboj – částice, z nichž se roztok skládá, jsou ionty - **iontové roztoky** – roztoky elektrolytů – jsou předmětem výkladu v elektrochemii.

b) **skupenství roztoku**



Plynné roztoky - nejjednodušší typ roztoku – plyny se mísí v každém poměru, a proto směs plynů, které chemicky nereagují, se chová vždy jako homogenní soustava a představuje tedy plynný roztok.

Podle chování plynných složek rozlišujeme:

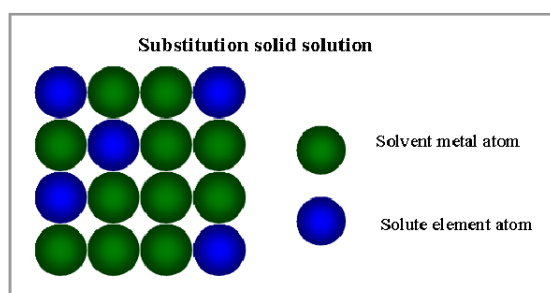
- Ideální plynný roztok
- Reálný plynný roztok

Tuhé roztoky – vznikají, když se plyn, kapalina nebo tuhá látka rozpouští v jiné tuhé látce. Největší význam mají roztoky tuhých látek v tuhých látkách, hlavně v metalurgii, aj. Jedná se hlavně o slitiny kovů. Jsou to krystalické fáze, které obsahují atomy **rozpuštědla (atomy základního kovu)** a atomy **rozpuštěné látky (atomy příměsi)**. Tuhý roztok má krystalickou mřížku, která je totožná s krystalickou mřížkou základního kovu.

Tuhé roztoky mohou být dvou typů:

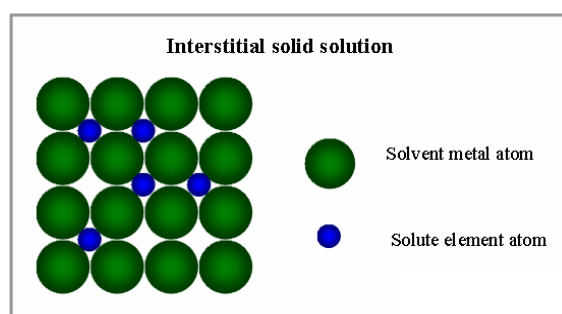
- Tuhý roztok substituční
- Tuhý roztok intersticiální

- a) **Tuhý roztok substituční** - atomy obou složek, rozpuštědla i rozpuštěné látky jsou umístěny v uzlových bodech krystalické mřížky tuhého roztoku. Podmínkou vzniku tohoto roztoku je geometrická podobnost atomu základního kovu a atomu příměsi (blízké atomové poloměry), podobné chemické vlastnosti, blízká poloha v Mendělejevě tabulce prvků, aj. Schéma substitučního roztoku je na obr. 3.1



Obr. 3.1 Schéma substitučního tuhého roztoku

- b) **Tuhý roztok intersticiální** – příměsové atomy obsazují intersticiální (vmezežené) polohy ve strukturním uspořádání základního kovu. Tuhé roztoky tohoto typu se vyznačují podstatnými rozdíly v rozměrech částic, jejich chemických vlastnostech, aj. Schéma intersticiálního tuhého roztoku je na obr. 3.2.



Obr. 3.2 Schéma intersticiálního tuhého roztoku

Kapalné roztoky – vznikají rozpouštěním tuhé, kapalné, nebo plynné látky v jiné kapalné látce. Mezi částicemi kapalných roztoků působí vždy **kohezní síly** (přitažlivé síly = soudržné síly = síly vzájemné interakce = síly, které částice poutají k sobě). Těmto silám odpovídají příslušné **interakční energie = energie vzájemného působení částic**. Interakční energie mezi částicemi **i** a **j** se značí ε_{i-j} .

Pro zjednodušení je uvažován binární roztok, který obsahuje **rozpouštědlo (složka 1)** a **rozpuštěnou látku (složka 2)**. Podle **charakteru sil** mezi částicemi kapalných roztoků rozlišujeme dvě kategorie kapalných roztoků

a) ideální roztoky – jsou to modelové roztoky, se kterými se prakticky nesetkáváme – jsou to standardní roztoky, se kterými srovnáváme chování skutečných roztoků – pro tyto roztoky platí

$$\varepsilon_{1-1} = \varepsilon_{1-2} = \varepsilon_{2-2} \quad (3.7)$$

$\Rightarrow$ v ideálním roztoku částice na sebe působí stejnými silami bez ohledu na charakter částic. Náhrada jedné částice částicí jinou nevede k energetickým změnám. Interakční energie mezi stejnými a různými druhy částic se sobě rovnají.

Uvažujme binární roztok, pro který platí:

$x_2 \ll 1$ (molární zlomek rozpuštěné látky je velmi malý) $\Rightarrow x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ molární zlomek rozpouštědla se blíží jedné $\Rightarrow x_1 \rightarrow 1$. Takový roztok se označuje jako **velmi zředěný roztok (nekonečně zředěný roztok = ideální roztok 2.druhu)**. –Je to rovněž standard, se kterým srovnáváme vlastnosti reálných roztoků. V tomto roztoku se projevují pouze kohézní síly mezi částicemi rozpouštědla a mezi částicemi rozpuštěné látky a rozpouštědla

$$\varepsilon_{1-1} = \varepsilon_{1-2}.$$

b) reálné (skutečné) roztoky - v reálných roztocích nejsou interakční energie mezi stejnými a různými částicemi stejné.

$$\varepsilon_{1-1} \neq \varepsilon_{1-2} \neq \varepsilon_{2-2} \quad (3.8)$$

Roztoky můžeme popisovat pomocí empirických zákonů (jednoduchý a názorný popis) a pomocí termodynamických funkcí (složitější popis).

3.1.3 Empirické zákony pro roztoky

a) Ideální roztoky, Raoultův zákon

Ideální roztok je takový roztok, který přesně splňuje Raoultův zákon. Raoultův zákon je empirický zákon, který byl definován na základě vypařování kapalného roztoku, tento zákon můžeme odvodit termodynamicky:

- uvažujme kapalný roztok, který je při konstantní teplotě ve fázové rovnováze s plynnou fází nad roztokem
- podle podmínky fázové rovnováhy platí (viz kap. I, rovnice (1.85))

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)} \quad (3.9-a)$$

- horní indexy **l** a **g** označují roztok a plyn. Je-li plynná fáze ideální, lze vyjádřit chemický potenciál složky v plynné fázi μ_i^g .

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{o(g)} + R \cdot T \cdot \ln(p_r)_i \quad (3.9-b)$$

- pro chemický potenciál složky v ideální kapalně fázi lze psát obdobně

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{o(l)} + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (3.10)$$

- vztah (3.10) představuje jinou definici ideálního roztoku $\Rightarrow$ **chemické potenciály všech složek roztoku jsou lineárními funkcemi logaritmu jejich molárních zlomků.**
- z rovnice (3.9) a (3.10) vyplývá:

$$p_i = k_i \cdot x_i \quad k_i = p_i^o \cdot \exp\left[\frac{\mu_i^{o(l)} - \mu_i^{o(g)}}{R \cdot T}\right] \quad (3.11)$$

- platí-li $x_i = 1 \Rightarrow p_i = p_i^o \Rightarrow k_i = p_i^o \Rightarrow$ konstanta k_i je rovna tlaku nasycených par čisté kapalně látky při dané teplotě. Rovnice (3.11) přechází na matematickou formulaci Raoultova zákona

$$p_i = p_i^o \cdot x_i \quad T = \text{konst.} \quad (3.12)$$

Podle Raoultova zákona platí: tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je přímo úměrný molárnímu zlomku složky v roztoku.

p_iparciální tlak složky **i** nad ideálním roztokem při teplotě **T**

p_i^otlak nasycených par čisté kapalně složky **i** při teplotě **T** (tlak par složky nad čistou složkou při teplotě **T**)

x_imolární zlomek složky **i** v roztoku

Uvažujeme binární roztok: složka 1 = rozpouštědlo, složka 2 = rozpuštěná látka:

Podle Raoultova zákona platí:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 \cdot x_2 \quad T = \text{konst.} \quad (3.13)$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \quad (3.14)$$

⇒ ze vztahu (3.14) plyne: **relativní snížení tlaku par rozpouštědla nad ideálním roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky.**

Toto vyjádření lze rovněž považovat za definici Raoultova zákona a ideálního roztoku.

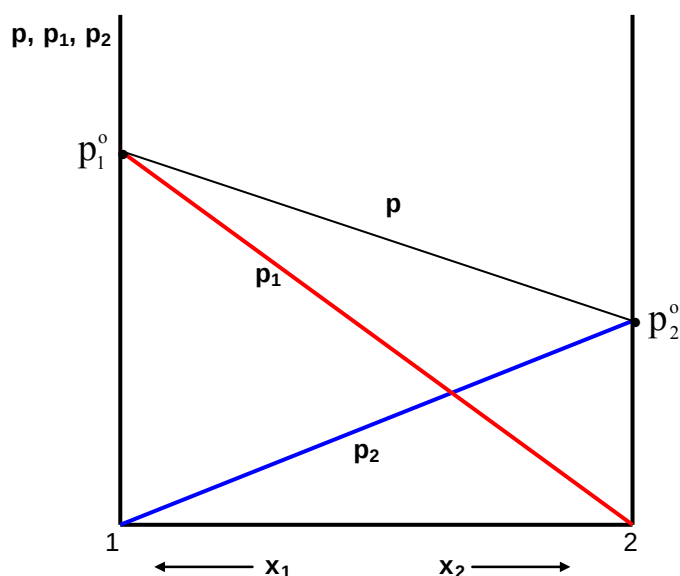
Raoultův zákon dále popisuje fázovou rovnováhu kapalina - pára za předpokladu, že plynná fáze je stavově ideální a kapalná fáze se chová jako ideální roztok. Protože plynná fáze je stavově ideální, můžeme vyjádřit celkový tlak nad roztokem podle Daltonova zákona. ⇒ při popisu ideálního roztoku můžeme charakterizovat společné uplatnění Raoultova a Daltonova zákona. Pro celkový tlak par nad binárním roztokem platí:

$$p = p_1 + p_2 \quad T = \text{konst.} \quad (3.15-a)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^0 + x_2 \cdot p_2^0 = x_1 \cdot p_1^0 + (1 - x_1)p_2^0 = x_1 \cdot p_1^0 + p_2^0 - x_1 \cdot p_2^0 = (p_1^0 - p_2^0) \cdot x_1 + p_2^0 \quad (3.15-b)$$

$$p = x_1 \cdot p_1^0 + x_2 \cdot p_2^0 = (1 - x_2) \cdot p_1^0 + x_2 \cdot p_2^0 = (p_2^0 - p_1^0) \cdot x_2 + p_1^0 \quad (3.15-c)$$

Z rovnic (3.15-b,c) je zřejmé, že jak parciální tlaky obou složek, tak i jejich součet jsou lineárními funkcemi jednoho z obou molárních zlomků. Tuto skutečnost popisuje tzv. grafické znázornění Raoultova zákona – viz obr.3.3.



Obr. 3.3 Grafické znázornění Raoultova zákona

Z obr. 3.3 je zřejmé: $p_1^0 > p_2^0 \Rightarrow$ těkavější složkou je složka 1.

Pro složení plynné fáze nad roztokem platí:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}, \quad y_2 = \frac{p_2}{p} \quad T = \text{konst.} \quad (3.16)$$

$y_1, y_2, \dots$ molární zlomky složek v plynné fázi nad roztokem

Spojením rovnic (3.15-b,c) a (3.16) dostáváme:

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot p_1^0}{(p_1^0 - p_2^0) \cdot x_1 + p_2^0}, \quad y_2 = \frac{x_2 \cdot p_2^0}{(p_2^0 - p_1^0) \cdot x_2 + p_1^0} \quad (3.17)$$

Funkční závislosti $y_1 = f(x_1)$, $y_2 = f(x_2)$, popisované rovnicemi (3.17), nepředstavují lineární závislost, zobrazují se křivkou $\Rightarrow$ závislost mezi složením plynné fáze a složením fáze kapalně není lineární.

Podle obr.3.3. a úpravou (3.17) lze snadno dokázat, že platí:

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot p_1^0}{p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2} = \frac{x_1}{x_1 + \frac{p_2^0}{p_1^0} \cdot x_2} \quad (3.18)$$

$$\frac{p_2^0}{p_1^0} < 1 \Rightarrow x_1 + \frac{p_2^0}{p_1^0} \cdot x_2 < 1 \Rightarrow y_1 > x_1 \Rightarrow \text{při vypařování ideálního roztoku se plynná fáze}$$

vždy obohacuje těkavější složkou, koncentrace těkavější složky je v plynné fázi vyšší než v rovnovážné fázi kapalně. Tento závěr má význam pro destilační procesy – výroba nebo rafinace kapalných látek destilací.

b) Velmi zředěné (nekonečně zředěné) roztoky, Henryho zákon

Velmi zředěné roztoky vznikají, jestliže koncentrace rozpuštěné látky je zanedbatelná vzhledem ke koncentraci rozpouštědla: $x_2 \ll x_1$ (viz 3.2. Klasifikace roztoků, [Kapalné roztoky](#)). Velmi zředěné roztoky popisuje Henryho zákon – je to empirický zákon, který byl odvozen na základě sledování rozpustnosti plynů v kapalinách - jedná se o prosté fyzikální rozpouštění plynné látky bez chemické reakce.

Podle Henryho zákona platí: rozpustnost plynné látky, která je stavově ideální, je za dané teploty přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem. Při matematickém vyjádření Henryho zákona se používají rozmanité formy zápisu, např.:

$$x_i = H_i \cdot p_i = \frac{1}{k_i} \cdot p_i \quad T = \text{konst.} \quad (3.19)$$

p_i parciální tlak plynu nad roztokem

x_imolární zlomek složky i v roztoku

$H_i, k_i, \dots$ **Henryho konstanta** - udává informaci o rozpustnosti plynu v kapalině.

Henryho konstanta závisí na charakteru plynu, rozpouštědla, na teplotě, zanedbatelně závisí na tlaku. Henryho konstanta je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu konstanta.

Konstanty H_i, k_i mají stejné vlastnosti, ale liší se rozměrem: $[H_i] = \text{Pa}^{-1}$, $[k_i] = \text{Pa}$

V termodynamice roztoků je upřednostňována tato formulace Henryho zákona:

Parciální tlak plynné látky nad kapalným roztokem je úměrný molárnímu zlomku plynu rozpuštěného v kapalně fázi.

$$p_i = k_i \cdot x_i \quad T = \text{konst.} \quad (3.20)$$

Henryho zákon platí nejen pro soustavu kapalina - plyn, ale popisuje obecně chování rozpuštěných látek ve velmi zředěných roztocích. Je limitním zákonem, kterým se řídí všechny rozpuštěné látky při velkých zředěních, platí přesně pro velmi malé koncentrace rozpuštěné látky – je proto **zákonem pro rozpuštěné látky**. Pro velmi malé koncentrace rozpuštěné látky lze molární zlomek nahradit hmotnostním procentem. Řada metalurgicky významných prvků splňuje Henryho zákon jen v oblasti velmi nízkých koncentrací: S do 0,4 hm.%, C do 0,2 hm.%, O do 0,06 hm.% v roztaveném železe při $T \approx 1600^\circ\text{C}$.

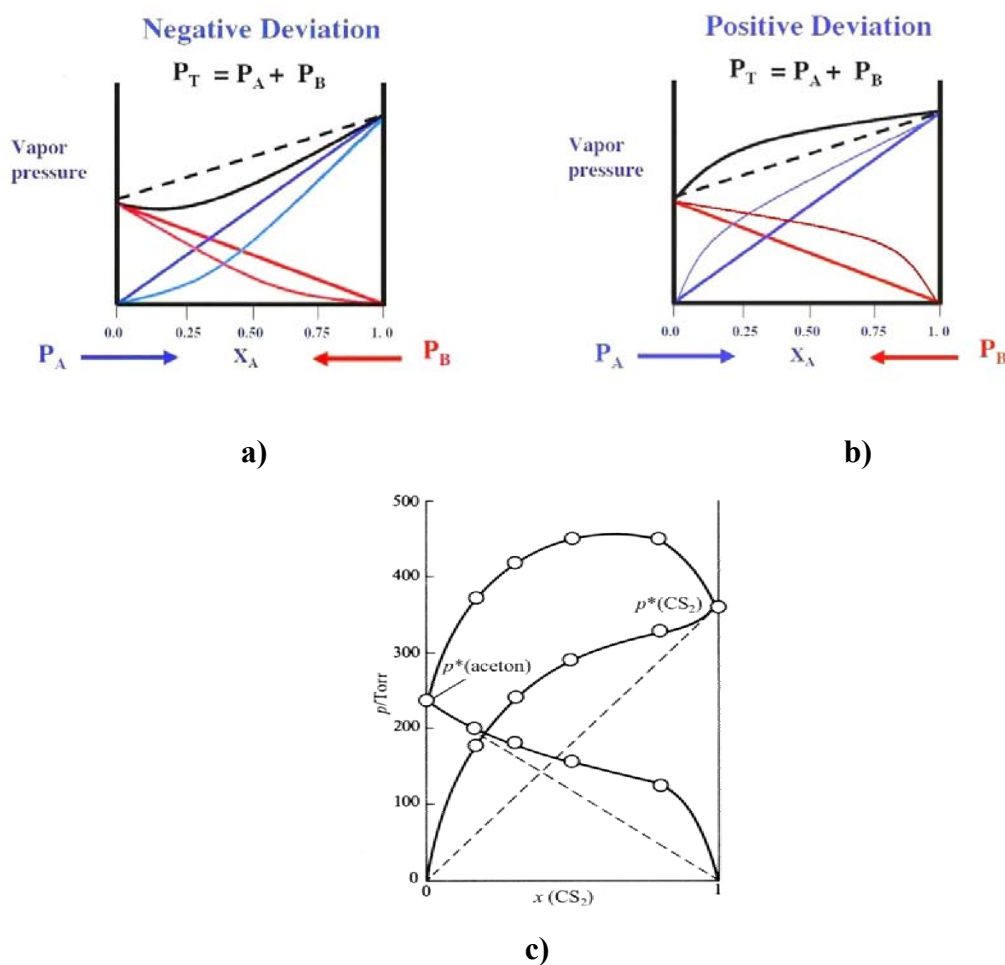
Raoultův zákon platí přesně pro velké koncentrace rozpuštěné látky (pro rozpouštědlo), je proto **zákonem pro rozpouštědlo**.

c) Reálné roztoky

Ideální roztoky jsou modelové roztoky, se kterými se prakticky nesetkáváme. Reálné roztoky se mohou svými vlastnostmi a chováním ideálním roztokům pouze přibližovat. Téměř ideální chování vykazují roztoky, které vznikají smíšením chemicky podobných látek. Odchyly, které skutečné roztoky vykazují, mohou být kladné nebo záporné – viz obr.3.4. Kladná odchylka od Raoultova zákona odpovídá záporné odchylce od Henryho zákona, záporná odchylka od Raoultova zákona odpovídá kladné odchylce od Henryho zákona.

1. roztoky se zápornými odchylkami od Raoultova zákona – viz. obr. 3.4.-a). Přímkou odpovídají Raoultovu zákonu. Skutečné parciální tlaky složek a celkový tlak jsou menší, než odpovídá Raoultovu zákonu a závislosti nejsou přímkové. Záporné odchylky souvisí s menší těkavostí složek a tím větší rozpustností složek v porovnání s ideálním roztokem. Tyto roztoky vznikají, jestliže interakce mezi různými částicemi jsou větší než interakce mezi stejnými částicemi $\Rightarrow \varepsilon_{1-2} > \varepsilon_{2-2}, \varepsilon_{1-1}$. Vznik tohoto roztoku představuje exotermickou reakci.

2. roztoky s kladnými odchylkami od Raoultova zákona – viz obr. 3.4-b). Přímkovy odpovídají Raoultovu zákonu. Skutečné parciální tlaky složek a celkový tlak jsou vyšší, než odpovídá Raoultovu zákonu a závislosti nejsou přímkové. Kladné odchylky souvisí s větší těkavostí složek a tím menší rozpustností složek v porovnání s ideálním roztokem. Tyto roztoky vznikají, jestliže interakce mezi různými částicemi jsou menší než interakce mezi stejnými částicemi $\Rightarrow \varepsilon_{1-2} < \varepsilon_{2-2}, \varepsilon_{1-1}$. Vznik tohoto roztoku představuje endotermickou reakci.



Obr. 3.4 Roztok s kladnými a zápornými odchylkami od Raoultova zákona

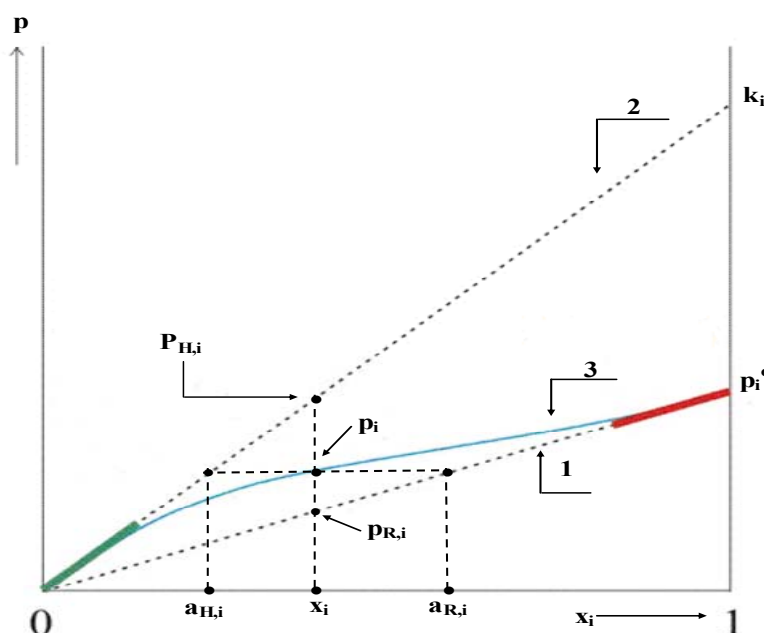
- schematické znázornění roztoku se zápornou odchylkou od Raoultova zákona
- schematické znázornění roztoku s kladnou odchylkou od Raoultova zákona
- zobrazení reálného systému s kladnou odchylkou od Raoultova zákona

Pro kvantitativní vyjádření velikosti odchylek reálných roztoků od Raoultova zákona se zavádí veličiny – **aktivita a aktivitní koeficient**.

Aktivita složky i v roztoku – je to veličina, která udává relativní zastoupení složky i v reálném roztoku. Je to relativní korigovaná koncentrace, která zohledňuje vzájemné působení mezi částicemi reálného roztoku. V ideálním roztoku udávají zastoupení složky různé formy koncentrace (viz kapitola 3.1). Aktivita je **bezrozměrná veličina** a její číselná hodnota závisí na volbě standardního stavu – při dané volbě standardního stavu závisí na teplotě a koncentraci (složení roztoku).

Definice aktivit vzhledem k různé volbě standardního stavu:

Sledujme chování složky i v binárním roztoku s kladnou odchylkou od Raoultova zákona v koncentrační oblasti, kde není splněn ani Raoultův ani Henryho zákon – viz obr. 3.5, kde je uvedena závislost tlaku par složky i na její koncentraci v roztoku.



Obr. 3.5 Grafické znázornění aktivit a aktivitních koeficientů

Uvažujme koncentraci složky rovnou právě x_i .

x_imolární zlomek složky i v reálném roztoku

p_iparciální tlak složky i nad reálným roztokem

$p_{R,i}$tlak par složky podle Raoultova zákona

$p_{H,i}$tlak par složky podle Henryho zákona

závislost 1 – funkční závislost $p_i = f(x_i)$ podle Raoultova zákona

závislost 2 – funkční závislost $p_i = f(x_i)$ podle Henryho zákona

závislost 3 – funkční závislost $p_i = f(a_i)$ pro reálný roztok

a) **Aktivita složky vzhledem k Raoultovu zákonu** – standardní stav představuje čistá kapalná látka

Pro tlak složky nad reálným roztokem p_i vzhledem k Raoultovu zákonu platí – viz obr. 3.5.

$$p_i = a_{R,i} \cdot p_i^0 \quad T = \text{konst.} \quad (3.21)$$

Ze vztahu (3.21) pak vyplývá aktivita vzhledem k Raoultovu zákonu $a_{R,i}$.

$$a_{R,i} = \frac{p_i}{p_i^0} \quad T = \text{konst.} \quad (3.22)$$

Dále je definován aktivitní koeficient vzhledem k Raoultovu zákonu - je to bezrozměrná intenzitní veličina, která vyjadřuje míru odchylky složky v daném reálném roztoku ve srovnání s jejím chováním v ideálním roztoku.

$$\gamma_i = \frac{a_{R,i}}{x_i} = \frac{p_i}{p_i^0 \cdot x_i} = \frac{p_i}{p_{R,i}} \quad T = \text{konst.} \quad (3.23)$$

γ_i aktivitní koeficient vzhledem k Raoultovu zákonu

$\gamma_i > 1$ kladná odchylka od RZ $\Rightarrow a_{R,i} > x_i$

$\gamma_i < 1$ záporná odchylka od RZ $\Rightarrow a_{R,i} < x_i$

$\gamma_i \cong 1 \Rightarrow a_{R,i} \cong x_i \Rightarrow$ roztok se chová téměř ideálně

Raoultův zákon pro reálné dvousložkové soustavy – plynná fáze nad roztokem je stavově ideální:

$$p_1 = y_1 \cdot p = a_{R,1} \cdot p_1^0 = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot p_1^0 \quad T = \text{konst.} \quad (3.24-a)$$

$$p_2 = y_2 \cdot p = a_{R,2} \cdot p_2^0 = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot p_2^0 \quad T = \text{konst.} \quad (3.24-b)$$

Aktivita a aktivitní koeficient závisí na teplotě a složení soustavy.

$$a_{R,i} = f(T, x_i), \quad \gamma_{R,i} = f(T, x_i)$$

Rozbor obsáhlého experimentálního sledování ukazuje, že všechny reálné roztoky se při velmi velkých koncentracích složky přibližují k Raoultovu zákonu, což je zřejmé z obr.3.5.

b) **Aktivita složky vzhledem k Henryho zákonu** – standardní stav představuje čistá kapalná látka, která se chová jako ve velmi zředěném roztoku (je to hypotetický standardní stav).

Pro tlak složky nad reálným roztokem p_i vzhledem k Henrymu zákonu platí – viz obr. 3.5.

$$p_i = a_{H,i} \cdot k_i \quad T = \text{konst.} \quad (3.25)$$

Ze vztahu (3.25) pak vyplývá aktivita vzhledem k Henryho zákonu $a_{H,i}$:

$$a_{H,i} = \frac{p_i}{k_i} \quad T = \text{konst.} \quad (3.26)$$

Dále je definován aktivitní koeficient vzhledem k Henryho zákonu:

$$f_i = \frac{a_{H,i}}{x_i} = \frac{p_i}{k_i \cdot x_i} = \frac{p_i}{p_{H,i}} \quad T = \text{konst.} \quad (3.27)$$

p_i tlak par složky nad reálným roztokem

k_i Henryho konstanta

$p_{H,i}$ tlak par složky nad roztokem podle Henryho zákona

f_i aktivitní koeficient vzhledem k Henryho zákonu

$f_i > 1$ kladná odchylka od HZ $\Rightarrow a_{H,i} > x_i$

$f_i < 1$ záporná odchylka od HZ $\Rightarrow a_{H,i} < x_i$

$f_i \cong 1 \Rightarrow a_{H,i} \cong x_i \Rightarrow$ roztok se chová téměř ideálně

Jak aktivita, tak aktivitní koeficient závisí na teplotě a složení soustavy.

$$a_{H,i} = f(T, x_i) \quad , \quad f_i = f(T, x_i)$$

Existuje jednoduchý vztah mezi aktivitními koeficienty γ_i a f_i .

$$\frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} = \frac{x_i \cdot \gamma_i}{x_i \cdot f_i} = \frac{p_i/p_i^0}{p_i/k_i} = \frac{\gamma_i}{f_i} = \frac{k_i}{p_i^0} \quad T = \text{konst.} \quad (3.28)$$

Analýza obsáhlého experimentálního materiálu ukazuje, že všechny reálné roztoky se při velmi malých koncentracích svým chováním přibližují k Henryho zákonu, což je zřejmé z obr.3.5. Henryho zákon tedy představuje směrnici tečny ke křivce reálného roztoku v oblasti velmi malých koncentrací rozpuštěné látky.

- c) **Aktivita složky vzhledem k Henryho zákonu** – standardní stav představuje zředěný roztok, který obsahuje 1 hm.% rozpuštěné látky. Tento standardní stav se používá v metalurgii. Aktivita složky vzhledem k uvedenému standardnímu stavu se značí $a_{H,i}^*$.

$$a_{H,i}^* = \frac{p_i}{p_{1\%i}} \quad T = \text{konst.} \quad (3.29)$$

Pro aktivitní koeficient vzhledem k uvedenému standardnímu stavu platí:

$$f_i^* = \frac{a_{H,i}^*}{[\% i]} \quad T = \text{konst.} \quad (3.30)$$

Je zřejmé, že obecně lze volit nekonečný počet standardních stavů. Aktivitní koeficienty se určují experimentálně různými metodami (měření tlaku par, pomocí Gibbs-Duhemovy rovnice, aj.)

3.1.4 Vícesložkové soustavy, interakční koeficienty

Předcházející část 3.3.c) **Reálné roztoky** se vztahovala k binárním soustavám. Podmínkou pro určení aktivit v binárních soustavách byla znalost aktivitních koeficientů složek a koncentrací složek. Tato podmínka platí ve stejné míře i pro vícesložkové soustavy. Významným technologickým příkladem těchto soustav jsou např. legované oceli. Metodami výpočtu aktivitních koeficientů v těchto soustavách se zabývali C.Wagner, J.Chipman, E.T.Turkdogan, aj., kteří odvodili poměrně jednoduché způsoby jejich výpočtu.

Popis základních myšlenkových pochodů:

Je uvažována vícesložková soustava A, B, C, D, E,

Aktivita libovolného prvku B ve zředěném vícesložkovém roztoku se základním rozpouštědlem A závisí výrazně na přítomnosti ostatních prvků v roztoku. Pro aktivitu prvku B platí:

$$a_{H,B}^* = a_B^{A...E} = f_B^{A...E} \cdot [\%B]^{A...E} \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.31)$$

Pro aktivitní koeficient složky B platí:

$$f_B^{A...E} = f_B^* \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot f_B^E \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.32)$$

f_B^* aktivitní koeficient složky B v binární soustavě A-B

f_B^C, f_B^D, f_B^E aktivitní koeficienty vyjadřující vliv rozpuštěných prvků C, D, E na aktivitu prvku B v odpovídajících ternárních soustavách A-C-B, A-D-B, A-E-B.

Spojením rovnic (3.31) a (3.32) pro aktivitu složky B dostáváme:

$$a_B^{A...E} = f_B^* \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot f_B^E \cdot [\%B]^{A...E} \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.33)$$

$[\%B]^{A...E}$ koncentrace složky B v uvažované vícesložkové soustavě, vyjádřená v hm.% složky B

Logaritmováním vztahu (3.33) dostáváme:

$$\log a_B^{A...E} = \log f_B^* + \log f_B^C + \log f_B^D + \log f_B^E + \log [\%B]^{A...E} \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.34)$$

Pro zředěné roztoky ternárních soustav (např. A-C-B) je definován interakční součinitel vztahem:

$$e_B^C = \left(\frac{\partial \log f_B^C}{\partial [\%C]} \right)_T \quad (3.35)$$

e_B^Cinterakční součinitel, který vyjadřuje vliv prvku C na aktivitní koeficient prvku B v ternární soustavě A-B-C.

Integrací (3.35) dostáváme:

$$\log f_B^C = e_B^C \cdot [\%C] \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.36)$$

Obdobné výrazy lze definovat i pro další aktivitní koeficienty a interakční součinitele.

Spojením (3.34), (3.35) a (3.36) dostáváme:

$$\log a_B^{A...E} = \log f_B^* + e_B^C \cdot [\%C] + e_B^D \cdot [\%D] + e_B^E \cdot [\%E] + \log [\%B]^{A...E} \quad (3.37)$$

Dále platí:

$$e_B^C = \frac{M_B}{M_C} \cdot e_C^B \quad [T = \text{konst.}] \quad (3.38)$$

Interakční koeficienty prvků v roztaveném železe jsou tabelovány. Výhodou uvedeného postupu je, že lze poměrně snadno určit aktivitní a interakční koeficienty v jednoduchých ternárních soustavách, které pak můžeme aplikovat na složité vícesložkové soustavy.

3.1.5 Termodynamické funkce roztoků

Termodynamické funkce (termodynamické veličiny = stavové funkce = stavové proměnné) umožňují popis termodynamických vlastností roztoků, k čemuž využívají parciálních molárních veličin pro jednotlivé složky roztoku. Zavedení parciálních molárních veličin do termodynamiky reálných roztoků umožňuje vyjádřit jejich vlastností jednoduchými matematickými vztahy analogickými jako při popisu roztoků ideálních. Nejpoužívanější termodynamické funkce pro roztoky jsou entalpie H, Gibbsova energie G, entropie S, případně objem V.

Termodynamické vlastnosti roztoků vyjadřujeme pomocí veličin, které rozdělujeme do dvou skupin:

- a) **Diferenciální veličiny** – charakterizují jednotlivé složky roztoku. Diferenciální veličiny se používají nejčastěji ve formě směšovacích a dodatkových veličin.

1. parciální směšovací veličiny $\Delta \bar{X}_i$

$$\Delta \bar{X}_i = \bar{X}_i - X_i^0 \quad (3.39)$$

X_i^0 molární termodynamická veličina čisté složky

$\bar{X}_i$ parciální molární termodynamická veličina složky **i** v daném roztoku

$\Delta\bar{X}_i$ parciální směšovací molární veličina složky **i** v daném roztoku

2. parciální dodatkové veličiny $\bar{X}_i^E$ - tyto veličiny vyjadřují odchylky složek ve skutečném roztoku od roztoku ideálního

$$\bar{X}_i^E = \bar{X}_i - \bar{X}_{i, \text{ideál}} \ln i \text{ roztok} \quad (3.40)$$

$\bar{X}_i$ parciální molární termodynamická veličina složky **i** v daném roztoku

$\bar{X}_{i, \text{ideál}} \ln i \text{ roztok}$ parciální směšovací molární veličina složky **i** v ideálním roztoku

b) Integrální veličiny – popisují celý roztok. Nejpoužívanější veličiny v kategorii integrálních veličin jsou směšovací termodynamické veličiny, které pro binární roztok jsou dány rovnicí (3.41) a (3.42).

$$\begin{aligned} \Delta X_{\text{sm.}} &= n_A \cdot \Delta\bar{X}_A + n_B \cdot \Delta\bar{X}_B = n_A (\bar{X}_A - X_A^0) + n_B (\bar{X}_B - X_B^0) = \\ &= X - (n_A \cdot X_A^0 + n_B \cdot X_B^0) \quad p, T = \text{konst.} \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\Delta X_{m, \text{sm.}} = \frac{\Delta X_{\text{sm.}}}{n_A + n_B} = x_A \cdot \Delta\bar{X}_A + x_B \cdot \Delta\bar{X}_B = X_m - (x_A \cdot X_A^0 + x_B \cdot X_B^0) \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.42)$$

$\Delta X_{\text{sm.}}$ směšovací termodynamická veličina = změna termodynamické veličiny X , která doprovází vznik $n = n_A + n_B$ molů roztoku z čistých látek A,B

$\Delta X_{m, \text{sm.}}$ molární směšovací termodynamická veličina = změna molární termodynamické veličiny X , která doprovází vznik 1 molu roztoku z čistých látek A,B

X extenzitní termodynamická veličina

X_m molární tedy intenzitní termodynamická veličina

TERMODYNAMICKÉ MODELÝ ROZTOKŮ:

a) Model ideálního binárního roztoku - binární roztok obsahuje n_A molů složky A a n_B molů složky B, pro celkové látkové množství roztoku platí: $n = n_A + n_B$

Pro entalpii roztoku platí:

$$H = n_A \cdot H_A^0 + n_B \cdot H_B^0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.43)$$

$$H_m = \frac{H}{n} = x_A \cdot H_A^0 + x_B \cdot H_B^0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.44)$$

H_m molární entalpie ideálního roztoku

$H_1^\circ, H_2^\circ \dots$ molární entalpie čistých složek

Podle definice parciální molární veličiny při $p, T = \text{konst.}$ platí (viz (1.52)):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} = H_A^\circ = \bar{H}_A \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} = H_B^\circ = \bar{H}_B \quad (3.45)$$

Z rovnice (3.45) vyplývá, že pro ideální roztok jsou parciální molární entalpie totožné s molární entalpií čisté složky.

Pro soustavu s libovolným počtem složek platí:

$$\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_i^\circ = 0 \quad (3.46)$$

$\Rightarrow$ parciální molární směšovací entalpie složky ideálního roztoku je nulová $\Rightarrow$ vznik ideálního roztoku není spojen ani s vybavením ani se spotřebou tepla.

Pro entropii binárního roztoku platí:

$$S = n_A \cdot S_A^\circ + n_B \cdot S_B^\circ + \Delta S_{AB} \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.47)$$

$S \dots$ entropie ideálního binárního roztoku

$S_A^\circ, S_B^\circ \dots$ entropie čistých složek

ΔS_{AB} se označuje jako konfigurační změna entropie. Odpovídá změně entropie při mísení čistých složek. Tato změna entropie se dá odvodit na základě statistického výkladu entropie.

Podle statistické termodynamiky lze entropii definovat Boltzmannovým vztahem:

$$S = k_B \cdot \ln \Pi \quad (3.48)$$

$\Pi \dots$ termodynamická pravděpodobnost soustavy, udává počet mikrostavů, jimiž může být realizován daný makrostav soustavy

$k_B \dots$ Boltzmannova konstanta

Pro konfigurační entropii platí:

$$\Delta S_{AB} = k_B \cdot \ln \frac{\Pi}{\Pi_A \cdot \Pi_B} = k_B \cdot \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (3.49)$$

$\Pi_A, \Pi_B \dots$ termodynamická pravděpodobnost jednosložkových soustav A, B

$\Pi \dots$ termodynamická pravděpodobnost binární soustavy A-B

Úpravou (3.49) podle Stirlingova vztahu (3.50) pro konfigurační entropii dostáváme:

$$\ln z! = z \cdot \ln z - z \quad (3.50)$$

$$\Delta S_{AB} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (3.51)$$

Úpravou (3.47) a (3.51) získáme pro parciální molární entropii složek:

$$\bar{S}_A = S_A^\circ - R \cdot \ln x_A, \quad \bar{S}_B = S_B^\circ - R \cdot \ln x_B \quad (3.52)$$

Pro soustavu s libovolným počtem složek platí:

$$\bar{S}_i = S_i^\circ - R \cdot \ln x_i, \quad \Delta \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \cdot \ln x_i \quad (3.53)$$

⇒ **vznik ideálního roztoku je spojen se vzrůstem entropie každé složky.**

Parciální molární Gibbsova energie složky **i** v ideálním roztoku je dána spojením (3.46) a (3.53):

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \cdot \Delta \bar{S}_i = \bar{G}_i - G_i^\circ = 0 - T(-R \cdot \ln x_i) = RT \cdot \ln x_i \quad (3.54)$$

⇒ **vznik ideálního roztoku je doprovázen poklesem Gibbsovy energie každé složky.**

b) Model reálného binárního roztoku - pro reálný roztok se odvozují obdobné termodynamické veličiny:

Parciální molární směšovací entalpie složky:

$$\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_i^\circ = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \Delta S_i^* \quad (3.55)$$

Parciální molární směšovací entropie složky:

$$\Delta \bar{S}_i = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \cdot \ln x_i + \Delta S_i^* \quad (3.56)$$

ΔS_i^* ... představuje tzv. dodatkovou entropii, kterou v principu nelze teoreticky určit.

Rozdíl mezi parciální směšovací entalpií a entropií složky v ideálním a reálném roztoku (srovnání (3.46) a (3.55) a srovnání (3.53) a (3.56)) jsou důsledkem (3.8). ⇒ **různý charakter sil mezi částicemi reálného roztoku vede jednak k tepelnému efektu při vzniku reálného roztoku, jednak k ne čistě náhodné konfiguraci částic. Poslední vliv vyjadřuje dodatková entropie.**

Parciální molární směšovací Gibbsova energie složky:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_i &= \bar{G}_i - G_i^\circ = \Delta \bar{H}_i - T \cdot \Delta \bar{S}_i = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \Delta S_i^* - T \cdot (-R \cdot \ln x_i + \Delta S_i^*) = \\ &= R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i) = RT \cdot \ln a_i \end{aligned} \quad (3.57)$$

a_i aktivita složky v reálném roztoku

γ_i aktivitní koeficient složky

Mezi ideálním a reálným roztokem existuje značný rozdíl. Pro překonání tohoto rozdílu se v termodynamice roztoků zavádějí přechodové termodynamické modely: **roztok regulární** a **atermální**, které spolu s roztokem ideálním a reálným vytvářejí základní termodynamické modely roztoků.

Společné a rozdílné vlastnosti atermálního a regulárního modelu s roztokem ideálním a reálným lze vyjádřit přehledem termodynamických funkcí uvedených typů roztoků:

ROZTOKY			
ideální	reálný	atermální	regulární
$\Delta \bar{H}_i = 0$	$\Delta \bar{H}_i \neq 0 = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \Delta S_i^*$	$\Delta \bar{H}_i = 0$	$\Delta \bar{H}_i \neq 0 = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i$
$\Delta \bar{S}_i = -R \cdot \ln x_i$	$\Delta \bar{S}_i = -R \cdot \ln x_i + \Delta S_i^*$	$\Delta \bar{S}_i = -R \cdot \ln x_i + \Delta S_i^*$	$\Delta \bar{S}_i = -R \cdot \ln x_i$
$\Delta \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln x_i$	$\Delta \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln a_i$	$\Delta \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln a_i$	$\Delta \bar{G}_i = R \cdot T \cdot \ln a_i$

Model regulárního roztoku se používá v oblasti roztavených kovů a strusek, **model atermálního roztoku** se používá pro roztoky organických polymerů.

Regulární roztok přiřazuje tepelnému efektu, který vznik roztoku doprovází, hlavní roli a nezabývá se jeho vlivem na změnu entropie. Používá se především u zředěných metalurgických roztoků.

Pro regulární roztok platí:

$$\Delta \bar{H}_i^E = \Delta \bar{H}_{i, \text{regulární roztok}} - \Delta \bar{H}_{i, \text{ideální roztok}} = RT \ln \gamma_i - 0 = RT \ln \gamma_i \quad (3.58)$$

⇒ **výhoda - hodnotu aktivitního koeficientu lze určit přímo z tepelného efektu.**

Kromě těchto modelů existuje celá řada dalších složitějších termodynamických modelů pro roztoky: subregulární, kvaziregulární, kvazichemický a některé jejich další kombinace.

3.1.6 Gibbs-Duhemova rovnice

Pro úplný diferenciál obecné termodynamické veličiny X při konstantní teplotě a konstantním tlaku platí podle rovnice (1.51):

$$dX = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i \cdot dn_i \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.59)$$

Integrací této rovnice za konstantního složení dostaneme:

$$X = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i \cdot n_i \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.60)$$

Pro úplný diferenciál rovnice (3.60) platí:

$$dX = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i \cdot dn_i + \sum_{i=1}^k n_i \cdot d\bar{X}_i \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.61)$$

Porovnáním (3.59) a (3.61) dostaneme **Gibbs-Duhemovou rovnici** (3.62):

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot d\bar{X}_i = 0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.62)$$

Vydělením (3.62) celkovým látkovým množstvím $\sum_i n_i$ vznikne další tvar

Gibbs-Duhemovy rovnice:

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot d\bar{X}_i = 0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.63)$$

Jedná-li se o dvousložkovou soustavu, pak platí:

$$n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.64)$$

$$x_1 \cdot d\bar{X}_1 + x_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.65)$$

V případě, že termodynamická veličina $X = G$, pak získáme **Gibbs-Duhemovou rovnici pro Gibbsovu energii**.

$$x_1 \cdot d\bar{G}_1 + x_2 \cdot d\bar{G}_2 = 0 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.66)$$

Úpravou (3.65) lze odvodit:

$$d\bar{G}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{G}_2 \quad p, T = \text{konst.} \quad (3.67)$$

Pomocí Gibbs-Duhemových rovnic lze nalézt závislost parciální molární veličiny jedné složky na koncentraci, je-li tato koncentrační závislost známa pro druhou složku.

3.2. Rztavené kovy

3.2.1 Základní představy o roztavených kovech

Z fyzikálně chemického hlediska náleží roztavené kovy mezi kapaliny. Protože většina operací s roztavenými kovy probíhá v teplotní oblasti relativně nevysoko nad bodem tání, lze je považovat za pokračování tuhého stavu a jejich strukturu považovat za bližší tuhým krystalickým látkám než plynům.

Tento názor se opírá o řadu pokusných údajů. Při tavení dochází většinou k nevelkému navýšení objemu, 2 – 5 %. Výjimku tvoří vizmut a galium a některé druhy litin. Tepelné kapacity jsou podstatně vyšší než u plynů a srovnatelné s tepelnými kapacitami tuhých kovů. Latentní tepla tání jsou 30 – 40 krát nižší než latentní tepla vypařování. Koeficienty tepelné roztažnosti u tuhých a roztavených kovů se liší málo. Tepelná a elektrická vodivost roztavených kovů je o málo nižší než v tuhém stavu, což souvisí se zvýšeným tepelným pohybem volných elektronů v teplotní oblasti nad bodem tání. Poznatky o struktuře tavenin přináší rovněž rentgenografická analýza. Velmi zjednodušeně lze konstatovat, že difraktogramy roztavených kovů vykazují spektrum difúzní. Kromě rentgenografické analýzy

se ke studiu struktury roztavených kovů uplatňují další metody přímého sledování: elektronová a neutronová difrakce. Experimentální údaje přímého sledování se konfrontují s metodami nepřímými, založenými na experimentálním sledování fyzikálně-chemických vlastností roztavených čistých kovů a jejich slitin. Do této oblasti náleží viskozita, povrchové napětí, tepelná vodivost, difúze, koheze, adheze, aj. Vyhodnocení výsledků analýzy poukazuje na skutečnost, že taveniny nelze co do homogenity srovnávat s plyny, avšak existuje jisté uspořádání, struktura, obdobná uspořádání krystalických látek v tuhém stavu, avšak volnější. Uspořádanost látek lze charakterizovat některými kvantitativními ukazateli:

Koordinační číslo udává počet nejbližších sousedů vybraného atomu v mřížce; závisí na krystalografické soustavě. Pro krychlovou, prostorově centrovanou mřížku je toto číslo 8. Častá koordinační čísla jsou 4, 6, 8, 12.

Uspořádání na dlouhou vzdálenost (absolutní) udává opakování základních buněk krystalografické mřížky ve směru jednotlivých os. Důsledkem je výskyt stejných atomů v přesných vzdálenostech. Kvantitativně se charakterizuje toto uspořádání vztahem

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad 0 < \xi < 1 \quad (3.68)$$

kde N_1 udává počet částic, zaujímajících „vlastní“ uzlové body v mřížce, N_2 počet částic, zaujímajících „cizí“ uzlové body v mřížce, $N_1 + N_2$ celkový počet částic. Pro $N_2 = 0$ $\xi = 1$, pro $N_2 = N_1$ $\xi = 0$.

Uspořádání na bližší vzdálenost (relativní) udává způsob uspořádání nejbližších sousedů vybraného atomu v mřížce. Formálně lze tento ukazatel charakterizovat vztahem (3.68), kde v tomto případě mají symboly jiný význam:

N_1 – počet stejnojmenných sousedů, N_2 – počet nestejnojmenných sousedů, $N_1 + N_2$ – koordinační číslo mřížky. Rovněž zde pro $N_2 = 0$ $\xi = 1$, pro $N_2 = N_1$ $\xi = 0$.

Z hlediska uvedených ukazatelů tuhé krystalické látky vykazují uspořádání absolutní i relativní a jisté koordinační číslo. Při tavení mizí uspořádání absolutní, zůstává uspořádání relativní a mírně se změní koordinační číslo. Plyny nevykazují ani uspořádání absolutní, ani relativní, ani koordinační číslo.

Uvedené ukazatele jsou strukturní. Z termodynamického hlediska představuje míru uspořádání entropie, která s teplotou roste, u tavenin je však vyšší než u tuhých látek, podstatně vyšší je pak u plynů.

Vyložené představy lze v podstatě aplikovat i pro roztavené strusky, jejichž struktura a složení je však komplikovanější.

3.2.2 Teorie struktury roztavených kovů

Z experimentálních poznatků o roztavených kovech se vyvozují závěry a teorie o struktuře roztavených kovů.

Soudobá fyzika považuje kapalný stav za přechodový stav mezi tuhými, krystalickými látkami a plyny. V současné době není vypracována jednotná teorie kapalin. Pro plyny existuje model ideálního plynu, reálné plyny se charakterizují odchylkami od plynu ideálního,

způsobenými kohezními silami mezi částicemi. Statisticky jde v podstatě o neuspořádanou soustavu. Pro tuhé látky se vychází z modelu dokonalého krystalu. Odchylky od ideality zde působí defekty různého druhu (bodové, čárové, plošné) – vakance a dislokace. Statisticky jde v podstatě o uspořádanou soustavu.

Na rozdíl od plynů a tuhých látek u kapalin neexistuje žádný ideální model, využitelný pro srovnání s reálnými kapalinami. U roztavených kovů a slitin, na rozdíl od nepolárních kapalin, působí v kvantitativním zpracování teorie další složitosti povaha kovové vazby s volným elektronovým plynem.

Úkolem teorie roztavených kovů a slitin je nalezení vztahů mezi strukturou soustavy a jejími makroskopickými vlastnostmi. Současný stav i vývoj lze v podstatě charakterizovat dvěma přístupy:

- 1) Statistická metoda
- 2) Modelové teorie

Statistická metoda

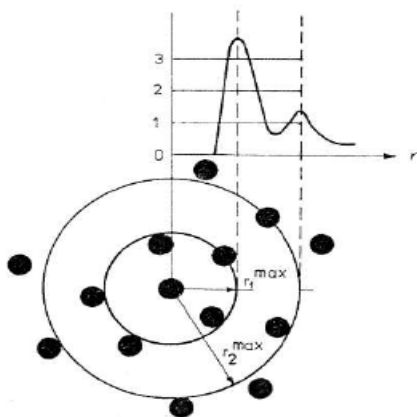
Každá kapalina představuje soustavu, sestávající se z velkého počtu částic, působících navzájem různými silami. Tato základní situace je východiskem pro aplikaci metod statistické fyziky. Základ statistických úvah vytváří **binární radiální distribuční funkce částic**:

Uvažujme kulovou vrstvu mezi poloměry r , $r + dr$ se středem ve středu libovolné částice kapaliny, obsahující pouze částice stejného druhu. Střední počet částic (např. atomů) u objemu kulové vrstvy závisí na tomto objemu a binární radiální distribuční funkci: $g(r)$

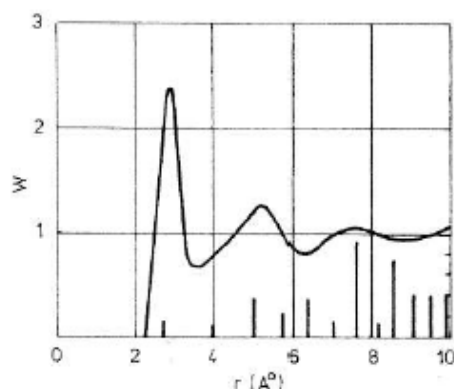
$$dn(r) = 4\pi r^2 g(r) dr \quad (3.69)$$

Fyzikálně udává funkce $g(r)$ hustotu počtu částic, lokální ve vztahu k počátku zvoleného souřadného systému. Vyjadřuje pravděpodobnost výskytu libovolné částice v uvažované kulové vrstvě.

Grafické znázornění funkce $g(r)$ je na obr. (3.6).



Obr. 3.6 a) souvislost radiální distribuční funkce s rozložením okolo centrální částice



Obr. 3.6. b) konkrétní případ radiální distribuční funkce pro kapalné zlato

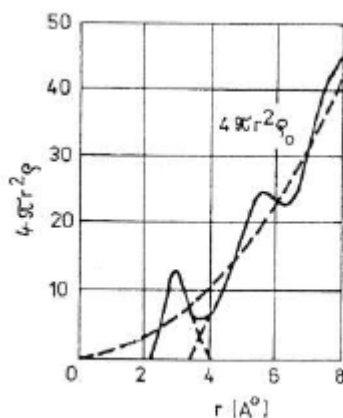
Funkce vykazuje oscilující charakter s maximy a minimy. Je-li vzdálenost r menší než průměr částice, **pak $g(r \rightarrow 0) = 0$** . Je-li vzdálenost r podstatně vyšší, než průměr částice, pak **$g(r \rightarrow \infty) = R_0$** . Zde R_0 udává střední hustotu počtu částic, k této hodnotě funkce $g(r)$ a asymptoticky směřuje pro velké hodnoty r .

Výrazné je prvé maximum. Odpovídající vzdálenost se označuje jako prvá koordinační sféra, plocha pod křivkou udává přibližně počet nejbližších sousedů – koordinační číslo. Vzdálenost prvého maxima přibližně odpovídá tuhé fázi – krystalu. Tato skutečnost potvrzuje existenci uspořádání na krátkou vzdálenost. Existence dalších maxim (píků), charakterizujících větší pravděpodobnost výskytu částic ukazuje, že kapalina, tedy i roztavený kov nebo slitina, vykazuje určitý stupeň uspořádanosti.

Z rovnice (3.70) lze odvodit výraz:

$$\frac{dn(r)}{dr} = 4\pi r^2 g(r) \quad (3.70)$$

Vztah (3.70) vyjadřuje střední počet částic, připadající na jednotkovou tloušťku kulové vrstvy. Graf uvedené závislosti je na obr. 3.7



Obr. 3.7 Tvar radiální distribuční funkce (2.4) pro kapalné zlato

Čárkovaná linie představuje parabolu $4\pi^2 r_0$. K této křivce směřuje asymptoticky funkce (3.70) pro vysoké hodnoty r .

S rostoucí teplotou se charakter funkcí (3.69), (3.70) mění; střední vzdálenost mezi částicemi vzrůstá, snižuje se koordinační číslo.

Představa o průběhu radiální distribuční funkce se získává buď experimentálně pomocí difrakčních metod, nebo výpočtově.

Jednodušší výpočtové metody vycházejí z předpokladu, že kapalina se stává z tuhých a pružných koulí s určitým potenciálem vzájemné interakce. Výpočty se provádějí pomocí samočinných počítačů, srovnávají se s experimentální a vypočtené průběhy binárních radiálních distribučních funkcí.

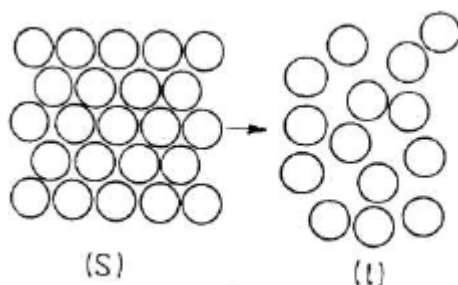
Znalost uvedené funkce a uplatnění metod statistické termodynamiky umožňuje přechod k určení makroskopických vlastností soustavy.

Kvantitativní formulace výše uvedených statistických představ vyžaduje rozsáhlejší znalosti statistické fyziky, statistické termodynamiky a odpovídajícího matematického aparátu.

Statistická metoda dosahuje značných úspěchů zejména v oblasti pro jednoduché jednoatomové kapaliny. Podstatně složitější situace v oblasti vícesložkových soustav (slutin), asociovaných kapalin a soustav se silným vzájemným působením vede k menším úspěchům této metody. Proto zůstávají i nadále užitečné modelové metody.

Modelové metody

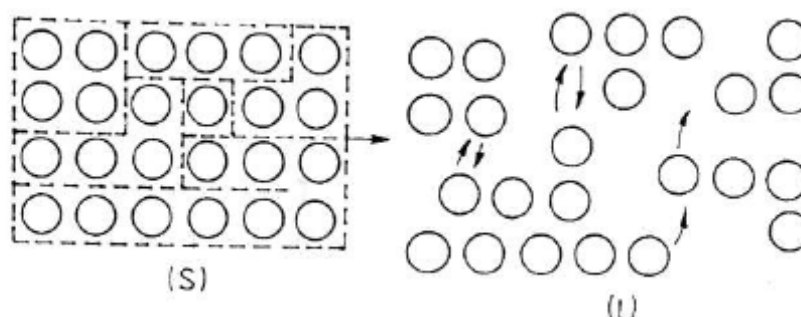
Kvasikrystalická teorie (teorie volného objemu) ve své podstatě předpokládá zánik absolutního uspořádání; tím se mění náhle vlastnosti kovů, závislé na tomto uspořádání (pevnost, pružnost, viskozita aj.). Zůstává zachováno uspořádání relativní; proto vlastnosti na tomto uspořádání závislé (tepelná kapacita, hustota, kompresibilita, tepelná a elektrická vodivost) se mění jen málo. U kovů s těsným uspořádáním atomů v krystalické mřížce koordinační číslo mírně klesá, u kovů s volným uspořádáním mírně stoupá. Vzrůst objemu při tavení v podstatě tato teorie vysvětluje rovnoměrným vzrůstem vzdálenosti mezi jednotlivými atomy. Teorie je historicky nejstarší. Schéma změn při tavení udává obr. 3.8.



Obr. 3.8 Schéma změn při tavení kovů podle kvasikrystalické teorie

Teorie rojů (sibotaxisů) vysvětluje strukturu kapalin a tavenin existencí skupin částic – rojů, sibotaxisů – vykazujících téměř stejné uspořádání jako krystalografická mřížka tuhého

kovu. Tyto skupiny nejsou stálé ani v prostoru, ani v čase; atomy, případně skupiny atomů mohou přecházet z jedné skupiny do druhé. Schematicky znázorňuje změny při tavení podle této teorie obr. 3.9.



Obr. 3.9 Schéma změn při tavení kovů podle teorie sibotaxisů

Do této oblasti náleží i představa o klasterech (z anglického cluster = shluk, trs, chomáč; neexistuje český ekvivalent). Klastery jsou skupiny několika částic s typem vazby kov – kov a zachováním uspořádání na krátkou vzdálenost.

Roztavený kov představuje dynamickou koexistenci dvou strukturních soustav – klasterní a neuspořádané zóny. S rostoucí teplotou se podíl neuspořádané zóny zvyšuje, klustery se rozrušují. Nad určitou teplotou se roztavený kov stává **bezklusterový**, strukturálně homogenní.

Bernalův geometrický model předpokládá, že v kapalinách neexistují krystalické části a díry, které by převyšovaly objem částic, z nichž sestává kapalina. Kapalná a krystalická fáze jsou alternativní formy nejtěsnějšího uspořádání atomů téže látky. Teorie se zakládá na základních geometrických vlastnostech trojrozměrných, neuspořádaných náhodných koordinací. Opírá se o krystalografickou geometrii, dokazují nemožnost většího počtu sousedních částic, než 14. Teorie vysvětluje kvalitativně vlastnosti kapalin (rozpuštěcí schopnost, ebullioskopii, kryoskopii, tekutost, difúzi). Matematicko-fyzikální popis však nebyl proveden ani v nejjednodušším případě.

Teorie Švidkovského doplňuje teorii rojů o představu existence volných atomů v tavenině. Tepelná energie vede k vibraci atomů v centrech krystalografické mřížky a zeslabení meziatomových sil. Při tavení vzrůstá počet neobsazených míst v uzlech krystalografické mřížky. Kromě kvasikrystalů – skupin uspořádaných částic – existují i atomy, které nejsou vázány na rovnovážné plochy v mřížce a pohybují se chaoticky. Příznivé podmínky pro uvolnění těchto atomů vznikají na bývalých hranicích bloků a zrn tuhé fáze. Rovněž zde volné částice mohou přecházet do skupin kvasikrystalů a naopak. S rostoucí teplotou se rozrušují skupiny kvasikrystalů a přibývá volných částic. Převládáním počtu volných částic a jejich neuspořádaným pohybem dochází k vypařování taveniny.

Teorie rojů i Švidkovského opět předpokládá zánik absolutního uspořádání a zachování uspořádání relativního. Uvnitř skupin se udržuje uspořádání tuhé fáze, objemové změny se vysvětlují vzrůstem „volného“ objemu mezi roji. I mezi roji se udržují, byť

zeslabené, meziatomové síly. Částice uvnitř rojů vibrují, vibrace se zvyšují dodávkou tepelné energie.

Frenkelova teorie děrové struktury navazuje na teorie předchozí. Podle této teorie atomy kovů v uzlech krystalografické mřížky kmitají okolo rovnovážných poloh, ve kterých jsou udržovány interakcí kladně nabitých atomových zbytků se společnými elektrony, které vytvářejí elektronový plyn. Čas, po který kladný zbytek atomu setrvává v rovnovážné poloze se stejnými sousedy, je malý ve srovnání s periodou kmitání a klesá exponenciálně s teplotou:

$$t = t_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.71)$$

kde t_0 představuje přibližně periodu kmitů. Aktivační energie E je zapotřebí k překonání potenciální bariéry při přechodu do jiné rovnovážné polohy. Při tání takto vznikají „díry“, kdy meziatomové vzdálenosti jsou prodlouženy. Přesáhne-li tato vzdálenost rozměry atomů, je pro některý se sousedních atomů výhodnější po energetické stránce zaplnit tuto „díru“. Tyto „díry“ mají mikroskopický charakter. Přerušení vazby s jedním nebo několika sousedy neznamená přerušení všech vazeb; proto se neporušuje soudržnost kapaliny. Z představy o „dírách“ vyplývá v mikroměřítku nerovnoměrné rozdělení „volného“ objemu. Vzrůst objemu při tavení lze chápat jako součet objemů všech „děr“.

Eyringova teorie děrové struktury vychází z představy, že u kapalin zůstávají neobsazeny některé uzlové body mřížky. Těmito „dírami“ – vakacemi – se podstatně deformuje původní krystalografická mřížka tuhé látky. V teorii děrové struktury se využívá výsledků teorie absolutní reakční rychlosti.

Stat' o teoriích struktury tavenin podává kvalitativní přehled. Z teorií je zřejmá značná složitost kapalné fáze oproti geometricky uspořádané struktuře tuhých krystalických látek nebo naprosto neuspořádané soustavě plynů, kterou lze zpracovávat metodami statistické fyziky. Žádná z uvedených teorií nepředstavuje model, vystihující všechny vlastnosti kapalin. V teorii metalurgických procesů se nejvíce uplatňuje teorie sibotaxisů společně s Frenkelovou teorií děrové struktury.

Z modelových metod a teorií se vyvozují některé – zejména transportní vlastnosti (viskozita, difuzivita) v roztavených kovech a slitinách. Ne všechny závěry teorií plně souhlasí s experimentálními výsledky.

Vzhledem k metodám statistickým jsou modelové metody méně přesné. Z přehledu o struktuře roztavených kovů a slitin vyplývá nutnost získávání experimentálních údajů a jejich srovnávání s teoretickými předpoklady.

3.2.3 Fyzikální vlastnosti roztavených kovů

Viskozita je podstatnou vlastností roztavených kovů, rozhodují o chování kovů při odlévání, zaplňování forem, vyplouvání nekovových vměstků i reakcích mezi roztavenými kovy a struskami na mezifázovém rozhraní, jimiž se uskutečňuje rafinace kovů. Dynamická viskozita [$\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$] se definuje stejně jako viskozita u kterékoliv jiné kapaliny na základě Newtonova zákona:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dV}{dx} \quad [N.m^{-2}] \quad (3.72)$$

kde τ [$N.m^{-2}$] je tečné napětí mezi paralelně se pohybujícími vrstvami; dv/dx [s^{-1}] představuje rychlostní gradient, kolmý na směr pohybu. Viskozita náleží mezi transportní jevy, stejně jako difúze a vedení tepla. Souvisí proto s přechodem částic z jedné vrstvy do druhé a meziatomovými silami. Z hlediska teorií roztavených kovů se na viskózním toku podílejí jak kvasikrystalické skupiny, tak i volné atomy.

Kinematická viskozita se definuje vztahem:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [m^2.s^{-1}] \quad (3.73)$$

kde ρ [$kg.m^{-3}$] je měrná hmotnost. Kinematická viskozita má stejný rozměr jako difuzivita a koeficient teplotní vodivosti. U některých roztavených kovů souvisí s molovým objemem vztahem

$$\nu = \frac{K}{V} \quad [m^2.s^{-1}] \quad (3.74)$$

kde V [$m^3.mol^{-1}$] představuje molový objem. $K = 4+5$ [$mol.m^{-1}.s^{-1}$].

Fluidita (tekutost) se definuje převrácenou hodnotou dynamické viskozity:

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad [N^{-1}.s^{-1}.m^2] \quad (3.75)$$

Informace o viskozitě roztavených kovů a slitin se získávají převážně z experimentálních údajů. Teoretických vztahů existuje relativně málo.

Z modelu volného objemu vyplývá pro dynamickou viskozitu:

$$\eta = \frac{a}{V - b} \quad (3.76)$$

Konstanty a , b závisejí na druhu kapaliny; konstanta b odpovídá vlastnímu objemu částic, $V-b$ volnému objemu. Pro kinematickou fluiditu odtud vyplývá:

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{V_p}{a} - \frac{b_p}{a} = \frac{M}{a} - \frac{b}{a} \cdot \rho \quad (3.77)$$

Vztah (3.77) vykazuje lineární závislost kinematické fluidity na měrné hmotnosti. Teplotní závislost se zde uskutečňuje přes závislost měrné hmotnosti na teplotě. Experimentální výsledky v oblasti roztavených kovů v širším teplotním intervalu však tuto závislost nepotvrzují.

Při teplotě tání čistých kovů lze dynamickou viskozitu vyjádřit:

$$\eta = C(T_t \cdot M)^{1/2} \cdot V^{-2/3} \quad (3.78)$$

Zde T_t [K] je teplota tání, V [cm³.mol⁻¹], η [N.s.m⁻²]. Konstanta C má hodnotu $6,12 \cdot 10^{-4}$.

S rostoucí teplotou viskozita exponenciálně klesá. Podle Frenkelova vztahu:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad [N.s.m^{-2}] \quad (3.79)$$

kde η_0 [N.s.m⁻²] představuje frekvenční faktor, E_η [J.mol⁻¹] aktivační energii viskózního toku, potřebnou pro překonání potenciálových bariér při přechodu částic mezi pohybujícími se vrstvami. Vztah (3.79) je zřejmě analogií Arrheniovy rovnice z chemické kinetiky. Teoretické odvození vztahu typu (3.79) vyplývá z teorie děrové struktury s užitím teorie absolutních reakčních rychlostí. Rovnice celkem dobře popisuje teplotní závislost viskozity. Řádově je aktivační energie viskózního toku E_η srovnatelná u řady kovů s aktivační energií difúze.

Viskozita souvisí se stupněm uspořádanosti kapalin. Termodynamickou charakteristiku tohoto stupně podává standardní entropie. S růstem entropie při ohřevu klesá kinematická viskozita čistých kovů. Viskozity čistých kapalných kovů se řádově pohybují v oblasti $1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$ [N.m².s⁻¹].

Přítomnost dalších složek, vytvářejících roztok, ovlivňuje viskozitu. V binárních soustavách ideálních roztoků se viskozita mění lineárně v závislosti na koncentraci dalších složky. U neideálních roztoků je tato závislost nelineární. Příčina závislosti viskozity na koncentraci spočívá ve vlivu další složky na mezimolekulární síly v roztocích. Závislost tohoto typu je nutné určovat pokusně, teoretická předpověď není propracovaná. V roztaveném železe ovlivňují legury dosti složitě viskozitu při různých koncentracích.

Kvantitativní vztahy, udávající závislost viskozity vícesložkových soustav na složení, mají empirický nebo semiempirický charakter. Pro binární soustavu platí:

$$\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \cdot \left(1 - \frac{2\Delta H_{\text{mix}}}{RT}\right) \quad (3.80)$$

Zde x_1 , x_2 jsou molové zlomky složek η_1 , η_2 dynamické viskozity čistých složek, ΔH_{mix} změna směšovací entalpie.

Jiný vztah udává závislost viskozity na složení soustavy ve formě:

$$\eta = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 + \Delta\eta \quad (3.81)$$

Symbol $\Delta\eta$ představuje korekci na neaditivnost. Pro roztoky, blízké k regulárním, vyjadřuje tuto korekci vztah:

$$\Delta\eta = -\frac{h \cdot N_A}{k \cdot T} \cdot \frac{\Delta H_{\text{mix}}}{(V_l)_T - (V_s)_{T_{\text{ta}}}} \quad \Delta H_{\text{mix}} \ll RT \quad (3.82)$$

Zde h je Planckova, k Boltzmanova, N_A Avogadrova konstanta, $(V_l)_T$ molární objem kapalně fáze při teplotě T , $(V_s)_{T_{\text{ta}}}$ molární objem tuhé fáze při teplotě tavení. Složitější vztahy uvádí literatura.

Kromě roztoků mohou v roztavených kovech vznikat disperzní soustavy, např. nekovových vměstků. Pro roztavené železo lze použít Einsteinova vztahu, vyjadřujícího vliv kulových dispergovaných částic na viskozitu:

$$\eta^* = \eta \cdot (1 + 1,2\phi + 7\phi^2) \quad [N.s.m^{-2}] \quad (3.83)$$

kde η^* [$N.s.m^{-2}$] je dynamická viskozita soustavy s dispergovanými částicemi, η [$N.s.m^{-2}$] dynamická viskozita bez dispergovaných částic, ϕ relativní objem, který zaujímá dispergované částice. Nejsou-li částice kulové, uvedený vztah není použitelný. Pro částice tvaru tyčinky s průměrem d a délkou l platí:

$$\eta^* = \eta \cdot \left(1 + \delta \frac{l}{d}\right) \quad (3.84)$$

Difúze je dalším transportním jevem, uplatňujícím se v roztavených kovech a slitinách. Autodifúze (samodifúze) se vztahuje k pohybu částic stejného druhu, heterodifúze se vztahuje k pohybu částic druhu odlišného od základního rozpouštědla. Autodifúzní pochody nejsou spojeny se změnou koncentrace. Matematicko-fyzikální popis difúze udávají FICKOVY zákony (1.97) – (1.99). O rychlosti difúze v dané soustavě informuje hodnota difuzivity (koeficientu difúze D [$m^2.s^{-1}$]). V roztavených kovech jsou difuzivity řádu 10^{-5} [$cm^2.s^{-1}$].

Teoretické odvození závislosti difuzivity na vlastnosti soustavy vychází z různých modelových představ. Z oblasti difúze koloidních částic vyplývá **Einstein-Stokesova rovnice**:

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta} \quad (3.85)$$

Zde k [JK^{-1}] je Boltzmannova konstanta, T [K] absolutní teplota, η [$N.s.m^{-2}$] dynamická viskozita, r [m] poloměr difúzních částic. Rovnice předpokládá pohyb kulových částic v kontinuálním médiu. Porovnání experimentálních výsledků měřených difuzivit a viskozit a výpočet r podle uvedené rovnice vede k závěru, že difundují kovové ionty v elektronové plazmě.

Z děrové teorie se odvozuje závislost difuzivity na teplotě typu:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.86)$$

Zde D_0 [m^2s^{-1}] je frekvenční (předexponenciální) faktor, E_D [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] je aktivační energie difúze, potřebná k překonání potenciálových bariér při pohybu částice. Jde o rovnici Arrheniova typu, uplatňující se velmi často v metalurgii. Jiné tvary teplotní závislosti jsou:

$$D = \frac{A\beta T^2}{\Delta H_v} \quad (3.87)$$

Zde β je koeficient kompresibility kapaliny:

$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (3.88)$$

A je konstanta, ΔH_v [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] výparné teplo. Vztah (3.87) vyplývá z flukтуаční teorie. Literatura udává řadu dalších vztahů.

Ve vícesložkových soustavách je závislost difuzivity na složení soustavy složitá, údaje se získávají z experimentálních údajů. Pro binární soustavy se užívá vztah:

$$D = f(D_1x_1 + D_2x_2) \cdot \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \quad (3.89)$$

Zde D_1 , D_2 jsou koeficienty samodifúze složek, x_1 , x_2 jejich molové zlomky, f je korelační faktor, a_1 je aktivita složky 1, D je koeficient heterodifúze. Při $f = 1$ přechází (3.89) na **DARKENOVU** rovnici:

$$D = f(D_1x_1 + D_2x_2) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right) \quad (3.90)$$

Zde γ_1 je aktivitní koeficient.

Znalost difuzivit lze uplatnit při procesech rozpouštění, legování, nauhličování, krystalizace, tvorby vměstků, aj.

Povrchové napětí je další důležitou vlastností tavenin, jehož studium má význam ze stejných důvodů, jako viskozita. Navíc rozhoduje o smáčení podložky taveninou, vyplňování formy roztaveným kovem, vnikání taveniny do pórů keramických materiálů, přechod nekovových vměstků z kovu do strusky. Příčina povrchového a mezifázového napětí spočívá v silách mezi částicemi, na částice v povrchových vrstvách působí síla, směřující dovnitř taveniny, jejímž výsledkem je zaujetí co nejmenšího povrchu. **Povrchové napětí σ [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] představuje sílu působící kolmo na délkovou jednotku v rovině povrchu.** Ke zvýšení povrchu se spotřebuje práce, určená součinem povrchového napětí a zvětšení povrchu. Proto

taveniny vykazují povrchovou energii τ [J.m^{-1}], projevující se při vzniku zárodků nové fáze, reakcích v soustavách s vyšším stupněm disperzity, přerušení mezifázové hranice nebo zvětšení mezifázového rozhraní. Numericky jsou povrchové napětí podstatně vyšší, než u tavenin s iontovou vazbou – solí, a rovněž vyšší, než u organických nepolárních kapalin. Povrchové napětí roztaveného železa značně převyšuje hodnoty pro většinu dalších kovů, při teplotě kolem 1550°C dosahuje hodnot řádově 1800 [N.m^{-1}]. Povrchová napětí se porovnávají s jinými fyzikálními konstantami (molový objem, výparná tepla, standardní entropie). Pro výpočet povrchového napětí se udávají různé empirické nebo poloempirické vztahy. Užitečný vztah tohoto typu:

$$\sigma = \alpha \cdot \frac{\rho}{M} \quad (3.91)$$

kde ρ [kg.m^{-3}] je měrná hmotnost, M [kg.mol^{-1}] molární hmotnost, $\alpha = 7,87 \cdot 10^{-6}$ [J.m.mol^{-1}], umožňuje poměrně dobrý souhlas s pokusnými hodnotami. S teplotou σ lineárně klesá.

Teoretické nebo empirické vztahy z oblasti organických kapalin se obtížně aplikují na roztavené kovy. Kromě teploty závisí povrchové napětí na zakřivení povrchu.

Povrchové napětí se mění adsorpcí některých složek v povrchových vrstvách. Při této adsorpci platí **GIBBSOVA adsorpční izoterma**:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad (3.92)$$

Zde Γ určuje adsorpci, a aktivitu složky. Při $d\sigma/da > 0$ je adsorpce $\Gamma < 0$, při $d\sigma/da < 0$ je adsorpce $\Gamma > 0$. Složky, které nemění nebo zvyšují povrchové napětí, jsou povrchově neaktivní, složky snižující povrchové napětí jsou povrchově aktivní. Pro železo jsou povrchově aktivními složkami zejména kyslík a síra, které podstatně snižují povrchové napětí. Do skupiny povrchově aktivních látek, jejichž aktivita je v povrchové vrstvě vyšší, náleží rovněž hliník, dusík, bor, selen, telur, fosfor a uhlík. Jiné legury – vanad, wolfram, titan, křemík, ovlivňují povrchové napětí málo. Jsou-li roztoky ideální, nahrazuje se v Gibbsově adsorpční izotermě aktivita koncentrací.

V binárních soustavách dochází k pozitivní adsorpci, jsou-li interakční energie mezi atomy téhož druhu vyšší než mezi atomy různého druhu. Z Langmuirovy, Gibbsovy izotermy a konstanty Henryho zákona se odvozuje **SZYSZKOVSKÉHO rovnice**:

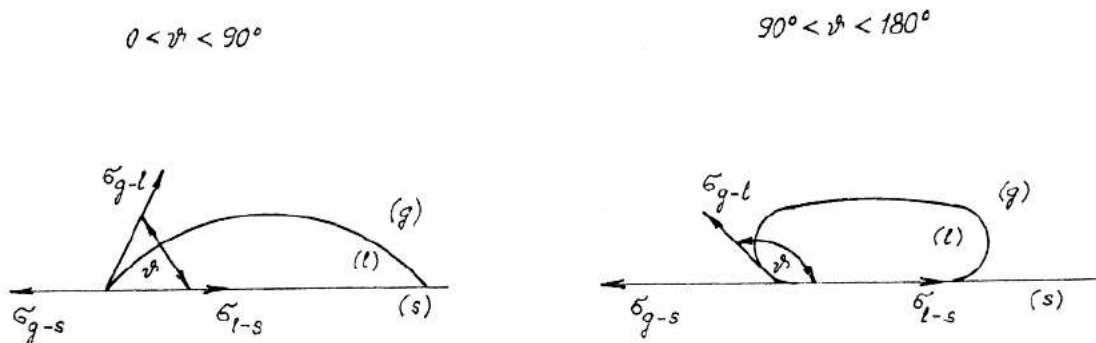
$$\sigma = \sigma_0 + a.R.T.\ln(1 + b.c) \quad (3.93)$$

Zde σ_0 je povrchové napětí čisté složky (rozpouštědla), c – koncentrace, a , b – konstanty. Pro vícesložkové soustavy se používá zobecněné **rovnice ŽUCHOVICKÉHO**:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{A} \cdot \ln \left[x_1 + \sum_{i=2}^k x_i \exp \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_i}{RT} \cdot A \right) \right] \quad (3.94)$$

Zde index „l“ se vztahuje k rozpouštědлу, symbol x_i reprezentuje molové zlomky složek, σ_i povrchové napětí složek, A – plocha, zaujímaná složkami.

Smáčení tuhé podložky kapalinou a tvar kapky určují síly, působící na mezifázové rozhraní, vyjádřené povrchovými napětím. Tvar kapky na podložce je znázorněn na obr. 3.10.



Obr. 3.10. Smáčení tuhé podložky taveninou

Rovnováha sil na mezifázovém rozhraní určuje tvar kapky. Z vektorového součtu sil vyplývá:

$$\sigma_{g-s} = \sigma_{l-s} + \sigma_{g-l} \cdot \cos \theta \quad (3.95)$$

kde σ_{g-s} je povrchové napětí na mezifázovém rozhraní plyn – tuhá látka, σ_{l-s} povrchové napětí na mezifázovém rozhraní kapalina – tuhá látka, σ_{g-l} povrchové napětí na mezifázovém rozhraní plyn – kapalina. Z (3.95) vyplývá **Laplaceova rovnice**, určující úhel smáčení (krajní, mezní úhel).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{g-s} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{g-l}} \quad 0 < \theta < \pi \quad (3.96)$$

Teoreticky pro $\theta = 0$ **kapalina dokonale smáčí podložku** a roztéká se po ní, $\cos \theta = 1$; při $\theta = \pi$ (180°) **kapalina dokonale nesmáčí podložku**, dotýká se jediným bodě a má dokonale kulový tvar, $\cos \theta = -1$.

Při $0 < \theta < \pi/2$ (90°) je úhel smáčení ostrý, $\sigma_{g-s} > \sigma_{l-s}$, kapalina smáčí podložku, $\cos \theta > 0$. Zpravidla nastává tento případ. Při $\pi/2$ (90°) $< \theta < \pi$ (180°) je úhel smáčení tupý, $\sigma_{g-s} < \sigma_{l-s}$, kapalina nedokonale smáčí podložku, $\cos \theta < 0$.

Úhel smáčení θ takto představuje kvantitativní míru smáčitelnosti. Závisí pouze na povrchových napětích na fázových rozhraních nikoliv na rozměrech kapky.

Mezifázové napětí závisí na povaze chemických vazeb obou stýkajících se fází. Při nestejném charakteru vazeb se zvyšuje. Mezifázové napětí mezi dvěma nemísitelnými kovy je nižší, než mezi kovem a nekovovými vměstky.

Se smáčitelností nekovových a keramických materiálů souvisí pronikání taveniny do pórů a trhlinek. Schopnost průniku určuje **kapilární tlak**:

$$p_k = \frac{\sigma \cdot \cos \vartheta}{r} \quad (N.m^{-2}) \quad (3.97)$$

kde σ [$N.m^{-1}$] je povrchové napětí, ϑ úhel smáčení, r [m] poloměr kapiláry. Na hodnotě kapilárního tlaku závisí zaplňování jemných trhlinek kovem i koroze keramických materiálů. Čísl (3.97) určuje **adhezní práci**. Z (3.97) vyplývá, že při dané smáčitelnosti materiálů ($\cos \vartheta > 0$) se usnadňuje pronikání taveniny do pórů.

Hloubka průniku kapalné fáze do pár a kapilár se udává vztahem:

$$x^2 = \frac{\sigma \cdot \cos \vartheta}{2\eta} \cdot r \cdot t \quad (3.98)$$

Zde x je hloubka průniku, σ – povrchové napětí, ϑ – úhel smáčení, η – dynamická viskozita, r – poloměr kapiláry, t – čas.

Adhezní práce je podmíněna vzájemným působením částic na mezifázovém rozhraní. Její velikost určuje **Dupreova rovnice**:

$$W_{adh} = \sigma_{g-l} + \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} \quad [J.m^{-2}] \quad (3.99)$$

se stejnými symboly, jako v (3.95). Z (3.99) a (3.96) lze odvodit vztah mezi adhezní prací a úhlem smáčení:

$$W_{adh} = \sigma_{g-l} \cdot (1 + \cos \vartheta) \quad [J.m^{-2}] \quad (3.100)$$

Adhezní práce roste, je-li podložka dobře smáčitelná. $0 < \vartheta < \pi/2$, $\cos \vartheta > 0$; v krajním případě $\vartheta = 0$, $\cos \vartheta = 1$:

$$W_{adh}(\max) = 2 \cdot \sigma_{g-l} \quad (3.101)$$

Při malé smáčitelnosti podložky je $\pi/2 < \vartheta < \pi$, $\cos \vartheta < 1$; v krajním případě $\vartheta = \pi$, $\cos \vartheta = -1$:

$$W_{adh}(\min) = 0 \quad (3.102)$$

Pro samovolné roztékání kapaliny po podložce musí platit:

$$\sigma_{g-s} \gg \sigma_{g-l} + \sigma_{s-l} \quad (3.103)$$

Z nerovnosti (3.103) a rovnice (3.102) vyplývá:

$$W_{adh} \gg \sigma_{g-l} \quad [J.m^{-2}] \quad (3.104)$$

Kohezní práce je podmíněna silami vzájemného působení mezi částicemi uvnitř uvažované fáze. K přerušení těchto sil je zapotřebí vynaložit kohezní práci, jejíž velikost pro homogenní taveninu udává vztah:

$$W_{\text{koh}} = 2 \cdot \sigma_{\text{g-l}} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (3.105)$$

Ze srovnání (3.105) a (3.102) vyplývá, že maximální adhezní práce je rovna práci kohezní.

Odvozené vztahy lze uplatnit i pro styk dvou navzájem nemísitelných tavenin, např. struska – kov. Index “s” se pak zamění odpovídajícím indexem druhé taveniny. Mezifázové napětí dvou omezeně rozpustných, avšak vzájemně nasycených roztoků určuje Antonovo pravidlo jako rozdíl jejich povrchových napětí oproti vzduchu:

$$\sigma_{1-2} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (3.106)$$

Měrná hmotnost roztavených kovů se málo liší od kovů tuhých, což souvisí s relativně malými objemovými změnami při přechodu tuhé fáze od fáze kapalné.

Z teorie děrové struktury roztavených kovů se odvozuje závislost objemu roztaveného kovu na teplotě:

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (3.107)$$

Zde α představuje koeficient tepelné rozpínivosti kapaliny:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.108)$$

Údaje o konkrétních kovech se získávají většinou z experimentálních údajů ve formě lineární závislosti:

$$\rho = \rho_0 - a \cdot T \quad (3.109)$$

Zde konstanty ρ_0 , a závisí na povaze kovu. Měrná hmotnost klesá lineárně s teplotou. U řady kovů tato lineární závislost platí v oblasti 200-300K nad teplotou tání kovu. Některé kovy (Rb, Ga, Al, Fe) jeví anomálie. V odborné literatuře se uvádějí složitější vztahy, založené buď na vyhodnocení experimentálních dat empirickými funkcemi, nebo pokusy v nalezení souvislosti mezi měrnou hmotností a termodynamickými a strukturálními faktory.

Složitější je situace u binárních a polykomponentních soustav v binárních soustavách složek s blízkými fyzikálně-chemickými vlastnostmi se určují měrné hmotnosti, případně molové objemy na základě aditivnosti vlastností:

$$\rho = x_1 \rho_1 + x_2 \rho_2 \quad (3.110)$$

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (3.111)$$

Zde ρ je měrná hmotnost soustavy, ρ_1, ρ_2 – měrná hmotnost složek, v – molový objem soustavy, V_1, V_2 – molové objemy složek, x_1, x_2 – molové zlomky složek. Je-li roztok neideální, rozšiřuje se pravá strana (3.111) o člen:

$$\Delta V = x_1 \cdot x_2 \cdot (K_0 + K_1 \cdot (x_1 - x_2)) \quad (3.112)$$

Zde K_0, K_1 jsou konstanty. Existují složitější vztahy pro vyjádření objemové změny, udávající souvislost s termodynamickými veličinami nebo strukturálními charakteristikami roztaveného kovu. Měrná hmotnost se pak určí podle vztahu:

$$\rho = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2 + \Delta V} \quad (3.113)$$

Zde M_1, M_2 jsou molové hmotnosti složek.

3.2.4 Vypařování, sublimace, tání a změna krystalografické modifikace kovů

Uvedené přeměny náleží mezi fyzikální izotermní fázové přeměny v jednosložkové soustavě; z hlediska Gibbsova pravidla fází (I) $k=1$. **Dvě fáze téže složky mohou koexistovat pouze při rovnosti chemických potenciálů:**

$$\mu^{(1)} + d\mu^{(1)} = \mu^{(2)} + d\mu^{(2)} \quad p = konst. \quad T = konst. \quad (3.114)$$

V (3.114) je vynechán index „i“, protože jde o tutéž složku. S tímto předpokladem stanovme rozdíl (3.114) a

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} \quad p = konst. \quad T = konst. \quad (3.115)$$

Vzhledem k definici chemického potenciálu v jednosložkové soustavě lze chemický potenciál nahradit Gibbsovou molární energií. S touto podmínkou tuto veličinu vyjádříme pro obě fáze a dosadíme do (3.115):

$$-S^{(1)}dT + V^{(1)}dp = -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \quad (3.116)$$

kde $S^{(1)}, S^{(2)}$ jsou molární entropie, $V^{(1)}, V^{(2)}$ molární objemy složky v obou fázích. Označme dále $\Delta S^{(f)}$ změnu entropie, $\Delta V^{(f)}$ změnu objemu fázové přeměny:

$$\Delta S^{(f)} = S^{(2)} - S^{(1)} \quad (3.117)$$

$$\Delta V(f) = V(2) - V(1) \quad (3.118)$$

Uvažovaná fázová přeměna představuje izotermní děj, kde pro změnu entropie platí (3.117); při konstantním tlaku označme změnu entalpie fázové přeměny $\Delta H^{(f)}$. Z (3.116), (3.117), (3.118) pak vyplývá rovnice **Clausius-Clapeyronova**, charakterizující zásadně výše uvedené přeměny ve tvaru:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^{(f)}}{T\Delta V^{(f)}} \quad (3.119)$$

Tuto rovnici lze dále aplikovat na změny probíhající s účastí plynné fáze a změny bez účasti plynné fáze.

Fázové přeměny s účastí plynné fáze

Mezi tyto přeměny náleží **vypařování a sublimace**. Při každém tavení a operacích s roztaveným kovem dochází současně k jeho vypařování. V rovnici (3.119) vzhledem k definici entalpie lze psát:

$$\Delta H^{(f)} = \Delta H_V = \Delta U_V + p\Delta V_V \quad (3.120)$$

Kde $\Delta H_V [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ udává změnu entalpie vypařování (latentní teplo vypařování), $\Delta U_V [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ změnu vnitřní energie vypařování (tzv. vnitřní výparné teplo), $\Delta V_V [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ objemovou změnu při vypařování. Z (3.120) vyplývá, že $\Delta H_V > 0$ se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie částic při přechodu z kapalně do plynné fáze (tedy rozrušení vazeb v kapalině) a vykonání objemové práce. Je zřejmé, že platí podle (3.118)

$$\Delta V^{(f)} = \Delta V_V = V(g) - V(l) \quad (3.121)$$

Objem plynné fáze je podstatně vyšší než objem kapalně fáze: $V^{(g)} \gg V^{(l)}$; za tohoto předpokladu lze v (3.121) zanedbat $V^{(l)}$ proti $V^{(g)}$. Řídí-li se plynná fáze zákony ideálního plynu, lze $V^{(g)}$ vyjádřit se stavivě rovnice pro $n=1$. S oběma předpoklady přechází (3.121) na tvar:

$$\Delta V_V \approx V(g) = \frac{RT}{p} \quad (3.122)$$

Rovnice (3.120) a (3.122) vedou k výsledku:

$$\Delta H_V = \Delta U_V + RT \quad (3.123)$$

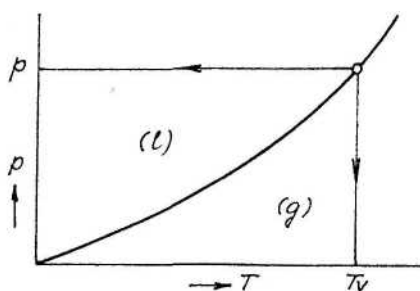
a konečně, z (3.121), (3.122) a (3.123) lze odvodit **Clausius-Clapeyronovy rovnice pro fázové přeměny s účastí plynné fáze**

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \quad (3.124)$$

Formálně je vztah (3.124) shodný s rovnicí reakční izobary, udává **závislost tlaku nasycené páry p na teplotě**. Tlak nasycené páry lze proto považovat za rovnovážnou konstantu vypařování. Protože $\Delta H_V > 0$ (vypařování je endotermní proces), stoupá tlak nasycené páry a teplotou exponenciálně, je-li $\Delta H_V = \text{konst.}$ Výpočet závislosti tlaku nasycené páry na teplotě z výchozí rovnice (3.124) lze provést metodami, popsanými při výpočtu závislosti rovnovážné konstanty chemických reakcí na teplotě ve stati 1.3. Je-li ΔH_V závislá na teplotě, vyjádří se tato závislost integrací Kirchhoffovy rovnice (1.29), ve které

$$\Delta C_p = C_{p(g)} - C_{p(l)} \quad (3.124)$$

tj. změna tepelné kapacity při vypařování je udána rozdílem tepelných kapacit plynné a kapalně fáze. Závislost tlaku nasycené páry p na teplotě lze vyjádřit v diagramu p - T rovnovážnou křivkou podle obr. 3.11.



Obr. 3.11 Závislost tlaku nasycené páry na teplotě

Pod rovnovážnou křivkou je stabilní plynná fáze, nad rovnovážnou křivkou fáze kapalná. K varu dochází, dosáhne-li tlak nasycené páry vnějšího (obvykle atmosférického) tlaku. Z této podmínky lze z integrované Clausius-Clapeyronovy rovnice (3.124) určit teplotu varu T_v , naznačenou na obr. 3.11.

Na rovnovážné křivce podle Gibbsova pravidla fází (I) $k = 1$, $f = 2$ (plynná a kapalná), $n = 2$ (p, T), $v = 1$, soustava je **monovariantní**: daná teplota určuje tlak nasycené páry a naopak. Mimo křivku $f = 1$ (buď plynná nebo kapalná), ostatní veličiny zůstávají stejné; $v = 2$, soustava je **bivariantní**: lze měnit teplotu i tlak, aniž by se změnil počet fází.

Z analogie rovnice reakční izotermy (1.73) lze rovněž určit změnu Gibbsovy energie vypařování:

$$\Delta G_V^0 = -R \cdot T \cdot C_{np} \quad (3.125)$$

Lze rovněž znázornit závislost změny Gibbsovy energie vypařování na teplotě, podle (3.125), a získat tak přehled o relativní schopnosti kovů k vypařování.

Sublimace představuje přímý přechod z tuhé a plynné fáze. Lze ji popsat se stejnými předpoklady a rovnicemi, jako vypařování, nahradíme-li výparné teplo ΔH_V teplem

sublimačním ΔH_S : ΔU_V obdobně ΔU_S , ΔV_V opět ΔV_S a index „l“ indexem „s“. Na základě Hessova zákona ve statí 1.2 lze určit vztah mezi sublimačním a výparným teplem:

$$\Delta H_S = \Delta H_V + \Delta H_{tá} \quad (3.126)$$

tj. sublimační teplo je teplo výparné, zvýšené o teplo tání. Z rovnice (3.124) pro vypařování a sublimaci vyplývá, že sublimační křivky rostou strměji s teplotou, než křivky výparné.

Kovy podle schopnosti vypařování lze rozdělit na:

- 1) snadno se vypařující: Hg, Rb, Cs, Na, K, Cd, Zn, Mg;
- 2) středně se vypařující: Sn, Li, Ca, Ba, Pb;
- 3) nesnadno se vypařující: Fe, Ni, Mn, Cu, Cr, Al;
- 4) velmi nesnadno se vypařující: Pt, Mo, Ta, W.

Rychlost vypařování kovů lze určit ze vztahu:

$$V = K \cdot \frac{D}{h} \cdot \frac{p - p_t}{p + \alpha} \quad [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (3.127)$$

kde K je konstanta úměrnosti, D [$m^2 \cdot s^{-1}$] difuzivita, h [m] efektivní tloušťka difuzní vrstvy, p_t [Pa] tlak páry nad taveninou v čase t, p [Pa] tlak nasycené páry nad taveninou. Vztah (3.127) neuvažuje proudění ani v plynné, ani v kapalně fázi.

Rychlost vypařování ve vakuu lze vyjádřit:

$$V = \alpha \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \quad [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (3.128)$$

kde p [Pa] je tlak nasycené páry, M [$kg \cdot mol^{-1}$] molární hmotnost, $\alpha = 4,375 \cdot 10^{-1} [K^{1/2} \cdot kg^{-1/2} \cdot m^{-1} \cdot mol^{1/2}]$. Vztah (3.128) je vhodný pro tlaky pod 133 Pa.

Poměry při proudění, zejména turbulentním, jsou složitější. Rychlost vypařování ovlivňuje snadnost difúze do okolního prostředí. Vypařování znesnadňuje struska, přítomnost jiných plynů. Vztahy lze orientačně použít i pro roztoky kovů, náhradou tenze nasycené páry parciálními tlaky.

Fázové přeměny bez účasti plynné fáze

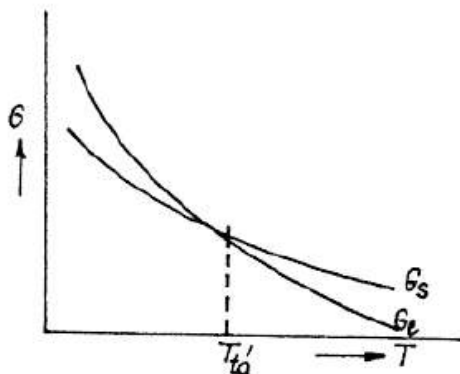
K těmto přeměnám náleží **tání a změna krystalografické modifikace**. Tání probíhá obvykle za stálého tlaku, teplota tání $T_{tá}$ pak je pro látky charakteristickou veličinou. Latentní teplo tání, $\Delta H_{tá} > 0$, se spotřebuje na rozrušení struktury tuhé fáze a přechod do fáze kapalné. Termodynamicky platí vztah (3.119), nahradí-li se ΔH_V symbolem $\Delta H_{tá}$, ΔU_V symbolem $\Delta U_{tá}$ a ΔV_V symbolem $\Delta V_{tá}$. Protože $\Delta V_{tá}$ je velmi malé, lze v (3.119) zanedbat druhý člen, vyjadřující objemovou práci, pak platí:

$$\Delta H_{tá} = \Delta U_{tá} \quad [J \cdot mol^{-1}] \quad (3.129)$$

Změnu entropie tání lze vyjádřit podle

$$\Delta S_{\text{tá}} = \frac{\Delta H_{\text{tá}}}{T_{\text{tá}}} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (3.130)$$

Pro kovy podle **Richardsova pravidla** $\Delta S_{\text{tá}} \sim 8,8 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$. Gibbsovu energii tuhé a kapalné fáze znázorňuje obr. 3.12.



Obr. 3.12 Gibbsova energie tuhé a kapalné fáze

Při $T < T_{\text{tá}}$ je $G_s < G_l$ je stabilní tuhá fáze; při $T > T_{\text{tá}}$ je $G_s > G_l$, stabilní je kapalná fáze. Při $T = T_{\text{tá}}$ dochází k rovnovážnému stavu mezi oběma fázemi. Změnu Gibbsovy energie tání lze vyjádřit podle definice

$$\Delta G_{\text{tá}} = \Delta H_{\text{tá}} - T \cdot \Delta S_{\text{tá}} \quad (3.131)$$

Při $T = T_{\text{tá}}$ je $\Delta G_{\text{tá}} = 0$, z (3.13) vyplývá (3.130).

Protože změna objemu při tání je malá, platí podle (3.117):

$$V_{\text{tá}} = V^{(l)} - V^{(s)} \quad (3.132)$$

Zpravidla u kovů ($V^{(l)} > V^{(s)}$); na rozdíl od vztahu (3.120) nelze však zde zanedbat $V^{(s)}$ proti $V^{(l)}$. Dosadíme (3.132) do (3.118); současně položíme: $\Delta H^{(f)} = -\Delta H_{\text{tá}}$. **Po úpravě získáme formu Clausius-Clapeyronovy rovnice, udávající závislost teploty tání na tlaku ve formě:**

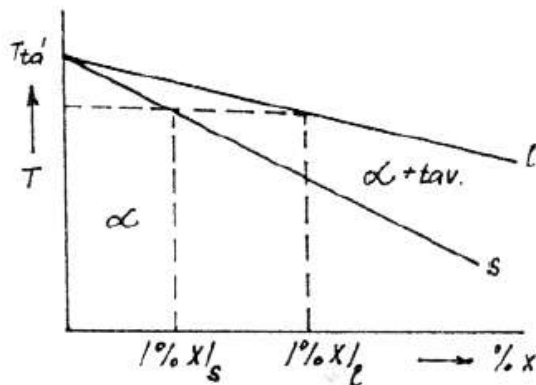
$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V^{(l)} - V^{(s)})}{\Delta H_{\text{tá}}} \quad (3.133)$$

Protože **tání je endotermní děj**, $\Delta H_{\text{tá}} > 0$, je $dt/dp > 0$ při $V^{(l)} - V^{(s)} > 0$, tj. $V^{(l)} > V^{(s)}$; $dT/dp < 0$ při $V^{(l)} - V^{(s)} < 0$, tj. při $V^{(l)} < V^{(s)}$. Z výše uvedeného vyplývá, že ve většině případů teplota tání kovů vzrůstá s tlakem. Opačný jev vykazují pouze vizmut a galium, z nekovů voda. Lze uvést, že i některé druhy litin (ačkoliv nepatří k jednosložkovým soustavám) snižují bod tání s rostoucím tlakem.

Změna krystalografické modifikace lze popsat rovnicemi (3.119) – (3.133) nahradíme-li symboly $\Delta H_{\text{tá}}$, $\Delta S_{\text{tá}}$, $\Delta V_{\text{tá}}$, $\Delta G_{\text{tá}}$ symboly ΔH_{kr} , ΔS_{kr} , ΔG_{kr} a indexy "l" a "s" indexy např. 2 a 1. Změna entalpie krystalografické modifikace je doprovázena spotřebou nebo vybavením energie při přestavbě krystalografické mřížky; mění se rovněž uspořádání, které se odráží ve změně entropie krystalografické modifikace.

Výše uvedené zákonitosti platí pro jednosložkové soustavy. Pro slitiny obecně platí, že jejich bod tání je nižší, než bod tání čistých složek a je závislý na složení. Závislost bodu tání na složení při konstantním tlaku zobrazují tzv. fázové diagramy, zobrazitelné v ploše pro binární a v prostoru pro ternární soustavy. Vícesložkové soustavy jsou nezobrazitelné. Fázové diagramy nelze určit teoretickým výpočtem (ačkoliv i v tomto směru jsou prováděny pokusy), musí se stanovit experimentálně. Výklad těchto fázových diagramů leží mimo rámec tohoto učebního textu. Lze však stručně uvést, že graficky znázorňují tuhé složky, tvorbu roztoků s omezenou nebo neomezenou rozpustností v tuhé nebo kapalně fázi, tvorbu chemických sloučenin s různou teplotní stabilitou, intermetalických fází aj.

Z hlediska odlévání slitin je zajímavý fázový diagram, znázorněný na obr. 3.12.



Obr. 3.12. Odměšování prvků při tuhnutí

Nad křivkou likvidu l je tavenina, mezi křivkami likvidu l a solidu s fáze α +tavenina, pod křivkou solidu s pouze fáze α . Uvažujme určitou konstantní teplotu T ; z diagramu je zřejmé, že jí odpovídají vyšší koncentrace složky X na křivce likvidu, nižší koncentrace X na křivce solidu. Odtud vyplývá, že při tuhnutí se složka X bude **odměšovat**. Kvantitativně vyjadřuje tendenci k odměšování **rovnovážný rozdělovací koeficient**, definovaný vztahem:

$$k = \frac{|\%X|_s}{|\%X|_l} \quad k < 1 \quad (3.134)$$

Koeficient segregace (odměšování) se vyjadřuje vztahem

$$1 - k = \frac{|\%X|_l - |\%X|_s}{|\%X|_l} \quad (3.135)$$

Symboly v hranatých závorkách v metalurgii označují koncentraci složky v roztaveném kovu, obvykle v hmotnostních procentech. Vyšší hodnota koeficientu segregace odpovídá většímu

odměšování složky. Pomocí (3.133) lze vyjádřit vliv prvků na teplotu tání železa. Snížení bodu tání vyjadřuje vztah:

$$\Delta T = 1000 \cdot \frac{|\%X|_l \cdot (1-k)}{M} \quad (3.136)$$

kde M je molová hmotnost prvku.

3.2.5 Krystalizace kovů

Krystalizace kovů je opačný proces, než tání. Termodynamické funkce (3.128)–(3.130), odvozené pro tání, platí s opačným znaménkem pro krystalizaci. S poklesem teploty dochází v mikroobjemech k heterogenním fluktuacím. Platí rovněž vztah (2.78) s tím, že v prvním členu uvažuje rozdíl $G_s^0 - G_l^0$. Použít lze i obr. 3.12; zde pro krystalizaci $T_1 > T_2$. S rozdílem:

$$\Delta G^0 = G_l^0 - G_s^0 \quad (3.137)$$

Lze uplatnit i rovnici (2.79) pro kritickou velikost zárodku krychlového tvaru, protože (3.136) představuje změnu Gibbsovy energie tání, udanou současně vztahem (3.130), lze z rovnic (56.2), (3.136), (3.130) a (3.129) odvodit kritickou velikost zárodku krychlového tvaru ve formě:

$$r_{kr} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot T_{tá} \cdot M}{\Delta H_{tá} \cdot \Delta T \rho} \quad (3.138)$$

kde je σ [N.m⁻¹] mezifázové napětí, $\Delta H_{tá}$ [J.mol⁻¹] teplo fázové přeměny a ΔT [K] stupeň přechlazení.

Z výrazu (3.137) vyplývá, že kritická velikost zárodku závisí přímo na σ , $T_{tá}$, M , nepřímo na $\Delta H_{tá}$, ρ , ΔT . Pro určitý kov klesá velikost kritického zárodku se stupněm přechlazení. Pomocí (3.137) lze pak vyjádřit obdoby vztahů (2.83) a (2.84):

$$\Delta G_1(\max) = \frac{32 \cdot \sigma^3 \cdot T_{tá}^2 \cdot M^2}{(\Delta H_{tá})^2 \cdot \Delta T^2 \cdot \rho^2} \quad (3.139)$$

$$\Delta G_F = 6 \cdot r_{kr}^2 = \frac{96 \cdot \sigma^3 \cdot T_{tá}^2 \cdot M^2}{(\Delta H_{tá})^2 \cdot \Delta T^2 \cdot \rho^2} = 3 \cdot \Delta G_1(\max) \quad (3.140)$$

Je zřejmé, že termodynamická analýza vzniku kritické velikosti zárodku při krystalizaci je obdobou této analýzy, provedené ve statí 2.6.3.

Kinetika tvorby zárodků krystalů úzce souvisí s výše uvedenými vztahy. Pravděpodobnost vzniku zárodku z hlediska heterogenní fluktuací lze interpretovat jako nutnost překonání energetické bariéry o výšce $G_{\max}$:

$$\Pi_1 = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}\right) \quad (3.141)$$

Pravděpodobnost difúzního přenosu mezi zárodkem a matečným roztokem určují zákony difúze:

$$\Pi_2 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.142)$$

kde C_1 , C_2 jsou konstanty, E_D aktivační energie difúze. Pravděpodobnost obou současných dějů udává součin pravděpodobností Π_1 , Π_2 , kterému je úměrná rychlost vzniku zárodku. Je tedy rychlost vzniku zárodků v jednotce objemu vyjádřena vztahem:

$$V = k \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}\right) \quad (3.143)$$

Kde k je konstanta úměrnosti, $\Delta G_{\max}$ je určena vztahem (3.139). S klesající teplotou (tj. rostoucí stupeň přechlazení) klesá rychlost difúze a stoupá pravděpodobnost vzniku krystalizačních center. Je zřejmé, že rychlost vzniku zárodku nejdříve roste do maxima, pak klesá. Existuje optimální teplota, odpovídající maximální rychlosti vzniku krystalických zárodků, tedy optimální stupeň přechlazení. Při vyšších hodnotách přechlazení je řídicím dějem – limitujícím článkem – difúze částic k zárodku. Při ostatních konstantních veličinách lze optimální teplotu, odpovídající maximální rychlosti vzniku zárodků, získat z podmínky:

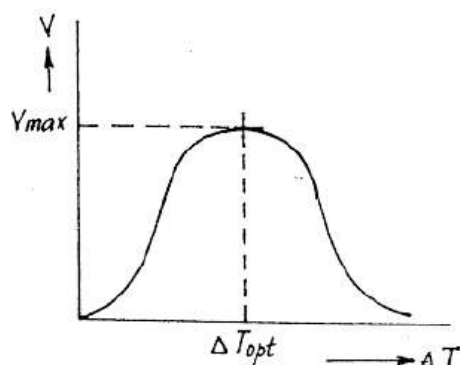
$$\frac{\partial V}{\partial T} = 0 \quad (3.144)$$

Dosazením (3.143), (3.139), (3.138) do (3.144) lze odvodit:

$$T_{opt} = T_{ia} \cdot \frac{\sqrt{\frac{E_D}{R \cdot C}}}{1 + \sqrt{\frac{E_D}{R \cdot C}}} \cdot C = \frac{32 \cdot \sigma^3 \cdot T_{ia}^2 \cdot M^2}{(\Delta H_{ia})^2 \cdot \rho^2} \quad (3.145)$$

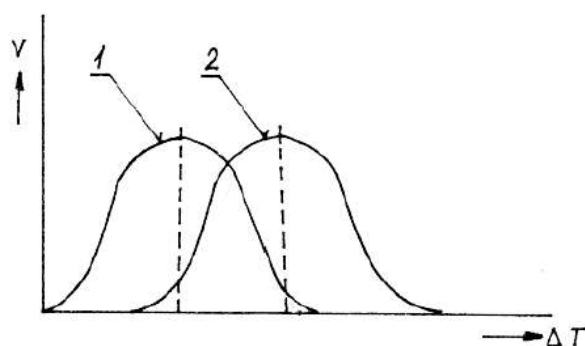
$$\Delta T_{opt} = T_{ia} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{\frac{E_D}{R \cdot C}}}{1 + \sqrt{\frac{E_D}{R \cdot C}}} \right) \quad (3.146)$$

Závislost rychlosti vzniku zárodku na ΔT udává obr. 3.13.



Obr. 3.13. Závislost rychlosti vzniku zárodku na přechlazení

K dalšímu rozvoji krystalických zárodků dochází dvojrozměrným rozvojem na hranách. Způsob výpočtu termodynamicky i kineticky zůstává v podstatě stejný; uvažuje se ovšem Gibbsova energie na povrchu a místo objemové rychlosti vzniku zárodku lineární rychlost krystalizace. Forma vztahu (3.143) zůstává zachována, mění se ovšem hodnota exponentu v druhém exponenciálním členu. Rovněž lineární rychlost zárodku vykazuje maximum. Situaci znázorňuje obr. 3.14.



Obr. 3.14 Závislost rychlosti vzniku krystalizačních zárodků a lineární rychlosti krystalizace na přechlazení.

- 1.....rychlost vzniku krystalizačních zárodků (center)
- 2.....lineární rychlost krystalizace

Z obrázku vyplývá, že obecně optimální přechlazení a maximální rychlosti se liší. Je-li rozdíl značný, krystalizace bude nesnadná a v krajním případě dochází k tuhnutí ve sklovité amorfni formě.



Shrnutí pojmů 3.

Roztok je homogenní soustava, která obsahuje minimálně dvě složky.

Kapalné roztoky se podle kohézích sil mezi jednotlivými složkami rozdělují na roztoky ideální a reálné.

Raoltův zákon je empirický zákon, podle kterého platí: parciální tlak par složky nad ideálním roztokem je přímoúměrný molárnímu zlomku složky v roztoku.

Henryho zákon je empirický zákon, podle kterého platí: rozpustnost plynné látky, která je stavově ideální je přímoúměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem.

Aktivita složky v roztoku vyjadřuje relativní zastoupení složky v reálném roztoku vzhledem ke zvolenému standardnímu stavu.

Interakční koeficient umožňuje vyjádřit aktivitu ve vícesložkových soustávách.

Termodynamické funkce (veličiny) popisující roztoky používají parciální molární veličiny.

Diferenciální termodynamické veličiny popisují jednotlivé složky v roztoku.

Integrální termodynamické veličiny popisují celý roztok.

Termodynamické modely roztoků umožňují kvantitativně vyjádřit jejich chování.

Absolutní uspořádání částic se uplatňuje na větší vzdálenosti a je definováno **stupněm uspořádání**.

Relativní uspořádání částic udává způsob uspořádání nejbližších sousedů atomů v mřížce.

Statistické metody studia struktury roztavených kovů vycházejí z předpokladu, že kapaliny jsou tvořeny velkým počtem částic a využívají metod **statistické fyziky**.

Binární radiální distribuční funkce udává hustotu počtu částic, resp. vyjadřuje pravděpodobnost výskytu částice v dané kulové vrstvě.

Modelové metody vznikly vzhledem k obtížné aplikovatelnosti statistických metod na složitější roztavené systémy.

Kvazikrystalická teorie, teorie rojů, Frenkelova teorie děrové struktury, Bernalův geometrický model, teorie Švidkovského a Eyringova teorie děrové struktury představují jednotlivé modelové metody přístupu k taveninám.

Tendenci **odměšování** některých prvků lze definovat jako jejich vyšší koncentraci na křivce likvidu a nižší na křivce solidu během tuhnutí při konstantní teplotě.

Frenkelova rovnice určuje závislost viskozity na teplotě.

Při krystalizaci jsou schopny dalšího růstu pouze **zárodky kritické velikosti**.

Fluidita je převrácená hodnota viskozity.



Otázky 3.

Vyjádřete složení roztoku.

Popište klasifikaci roztoků.

Formulujte definici Raoultova a Henryho zákona.
Charakterizujte význam Raoultova a Henryho zákona.
Definujte aktivitu a aktivitní koeficienty pro složky reálného roztoku.
Porovnejte aktivitu vzhledem k různým standardním stavům.
Popište možnosti vyjádření aktivity složky ve vícesložkových soustavách.
Charakterizujte termodynamické modely roztoků.
Uveďte popis ideálního, velmi zředěného a reálného roztoku.
Na čem závisí viskozita oxidických tavenin a jakým způsobem lze experimentálně studovat?
Jaké jsou základní experimentální metody studia povrchového napětí tavenin?
Jaké typy maxim se objevují ve fázových diagramech?
Co je podstatou kryoskopických měření?
Jak se dělí kapaliny z hlediska elektrické vodivosti?
Definujte matematicky převodová čísla iontů
Jak zní Faradayovy zákony.
Jaké jsou základní teorie kapalin?
Jaký je rozdíl mezi vyjádřením stupně uspořádání v případě absolutního a relativního uspořádání?
Vysvětlete podstatu funkce, se kterou pracuje statistická metoda studia struktury tavenin.
Vymenujte a definujte základní modelové metody studia tavenin.
Jak se liší teplota tání čistých kovů a slitin?
Jak se mění viskozita tavenin s teplotou a tlakem?
Proč je viskozita podstatnou vlastností kovů?
Jak je definována adhezní a kohezní práce?
Definujte graficky závislost rychlosti vzniku zárodku na přechlazení.
Jaký je význam povrchových vlastností v metalurgii kovů?
Jakým způsobem závisí měrná hmotnost kovů na teplotě podle děrové teorie?
Za jakých podmínek krystalizuje látka ve formě skla?



Úlohy k řešení 3.

Praktické úlohy formou řešených a neřešených příkladů – viz [4], [5].

4. REAKCE NA FÁZOVÉM ROZHRAŇÍ STRUSKA - KOV

Čas ke studiu: 12 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- definovat základní teorie iontových tavenin a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.
 - rozdělovací koeficient odsíření, odfosfoření a Ernstův rozdělovací koeficient,
 - základní metody desoxidace kovů,
 - vliv a růst nekovových vměstků v kovu.
- popsat vlastnosti anorganických struskových tavenin a problematiku rafinačních pochodů, zejména principy rafinací.

Cílem následující kapitoly je nastínit problematiku metalurgických strusek a jejich interakce s roztavenými kovy. Podrobněji jsou popsány vedle základních funkcí struskových tavenin základní představy jejich vnitřní struktury – iontová a molekulární teorie. S tím souvisí definice jejich bazicity, rozdělení jednotlivých oxidů a iontů na základě vybraných kritérií.

Následující pasáž je věnována elektrochemickým vlastnostem iontových a molekulárních tavenin. Pozornost je věnována elektrické vodivosti, převodovým číslům, galvanickým článkům a elektrolýze. Výklad pokračuje neelektrochemickými vlastnostmi strusek, mezi které náleží hustota viskozita, povrchové napětí, fázové diagramy a kryoskopická měření.



VÝKLAD

4.1 Základní představy o roztavených struskách

Účinnost moderních technologií je přímo závislá na komplexnosti materiálových znalostí. Z hlediska metalurgie železa a oceli je pak pozornost soustředěna na fyzikální a fyzikálně - chemické vlastnosti roztaveného kovu a struskové fáze.

Roztavené strusky mají při výrobě a tavení kovů významnou roli. Jejich působení spočívá v následujících faktorech:

- **Zprostředkují výměnu tepla mezi pecí a kovem**
- **Ochraňují kov před vlivem pecní atmosféry**
- **Zajišťují rafinaci kovu fyzikálně-chemickými procesy na mezifázovém rozhraní struska-kov.**

Roztavené strusky a obecně soustavy roztavených oxidů představují z hlediska kvantifikace, získávání a modelování jednotlivých vlastností podstatně složitější systémy než roztavený kov.

Teploty roztavených strusek při metalurgických procesech leží relativně nevysoko nad jejich teplotou tání. Obdobně jako roztavené kovy lze proto roztavené strusky považovat za spíše pokračování tuhého stavu a přisuzovat jim určitou strukturu. Z fyzikálně - chemického hlediska představují vícesložkovou soustavu jednotlivých komponent. Chemické složení a teplota podstatně ovlivňují jejich strukturu, na které závisí řada fyzikálních vlastností: viskozita, povrchové a mezifázové napětí, hustota, fázové diagramy aj. Z chemických vlastností závisí na uvedených faktorech zejména rafinační působení na kov, z hlediska odstraňování nežádoucích složek (fosfor, síra kyslík) a korozivního působení na keramické vyzdívky pecí. Tyto vlastnosti mají bezprostřední význam pro technologii, intenzifikaci a ekonomiku metalurgických pochodů.

Podle původu a technologického určení existuje velká variabilita těchto systémů, které z fyzikálně-chemického hlediska představují složité polykomponentní soustavy obsahující kromě několika dominantních sloučenin často řadu doprovodných přísad. Současně je tvorba struskové taveniny výsledkem složitého procesu, sestávajícího především z tání a rozpouštění výchozích složek heterogenní směsi doprovázených řadou chemických reakcí. Předpokládá se, že vedle teplotních změn struktury homogenní fáze se na vlastnostech této heterogenní soustavy výrazně podílí proměnlivé množství vylučující se pevné fáze.

Problematika sledování vlastností struskových oxidických systémů je neustále ve stádiu vývoje, a to především z hlediska používaných metodik (dostupnost, vhodnost) a dále z hlediska optima při výběru parametrů předběžně charakterizujících užité vlastnosti daného systému.

V současné době existují dvě základní koncepce struktury roztavených strusek:

- starší molekulární teorie
- novější iontová teorie

4.2 Molekulární teorie roztavených strusek

Tato teorie byla vytvořena zejména díky chemické a mineralogické analýze strusek ve fázi solidu. Podle molekulární teorie struska obsahuje pouze oxidy oceli a sloučeniny vzniklé reakcemi mezi nimi. Molekulární teorie rozděluje oxidy do tří skupin:

- 1) **Kyselé:** SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , As_2O_5 ...
- 2) **Zásadité:** CaO , MgO , FeO , MnO , Na_2O , K_2O , ZnO , NiO , PbO ...
- 3) **Amfoterní:** Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 ...

Uvedené rozdělení se nezakládá na přesněji objasněné fyzikálně – chemické podstatě, je spíše odvozené z oblasti anorganické chemie při vzniku kyselin a zásad z odpovídajících oxidů.

Zásaditost lze definovat podle molekulární teorie strusek rozdílovými, nebo podílovými kritérii:

PODÍLOVÉ KRITÉRIUM se určuje podílem zásaditých a kyselých oxidů. U většiny strusek je bazicita (především pro komerční účely) definována jednoduchým podílem:

$$V = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \quad (4.1)$$

Pro strusku s dominantními komponentami CaO , MgO , P_2O_5 , SiO_2 může být kritérium zásaditosti vyjádřeno jako následující podíl:

$$V = \frac{a.(\% \text{CaO}) + b.(\% \text{MgO})}{c.(\% \text{SiO}_2) + d.(\% \text{P}_2\text{O}_5)} \quad (4.2)$$

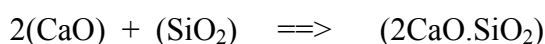
Kde a, b, c, d jsou experimentálně určené koeficienty. Kulaté závorky označují složky ve strusce. Obdobných výrazů existuje velké množství, bazicita vyjádřena složitějším novějším podílovým kritériem může nabývat následujícího tvaru:

$$V = \frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\% \text{SiO}_2 + 0,6 \cdot \%(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \left[\frac{\%(\text{CaO}) + \%(\text{MgO})}{\% \text{SiO}_2} - 1,19 \right]} \quad (4.3)$$

Výše jmenované výrazy mají vždy jen omezenou platnost pro daný, experimentálně řešený problém. Přesto se výsledků používá pro klasifikaci zásaditosti strusek:

Kyselé strusky	$V \leq 1,5$
Středně zásadité strusky	$1,5 \leq V \leq 2,5$
Silně zásadité strusky	$V \geq 2,5$

Rozdílové kritérium zásaditosti se zakládá na představě reakcí mezi zásaditými a kyselými složkami strusky. Pro strusku s hlavními složkami CaO a SiO₂ za předpokladu reakce:



Ize navrhnout **ROZDÍLOVÉ KRITÉRIUM** ve tvaru:

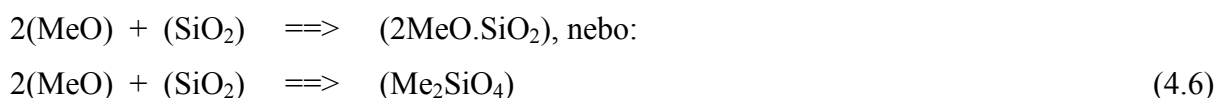
$$V = x_{(\text{CaO})} - 2x_{(\text{SiO}_2)} \quad (4.4)$$

Pro složitější soustavu se složkami CaO, MgO, MnO, SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ a Fe₂O₃ bylo navrženo kritérium:

$$V = x_{(\text{CaO})} + x_{(\text{MgO})} + x_{(\text{MnO})} - 2x_{(\text{SiO}_2)} - 4x_{(\text{P}_2\text{O}_5)} - 2x_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} - x_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (4.5)$$

Kde x s příslušnými indexy představuje molové zlomky patřičných složek strusky. Rozdílové kritérium má v podstatě rovněž empirický charakter, neboť neuvažuje rovnovážné konstanty reakcí.

Molekulární teorie předpokládá, že reakce v roztavené strusce se uskutečňuje mezi kyselými a zásaditými oxidy. Uvažujeme-li zásaditý oxid obecného kovu MeO a SiO₂ můžou probíhat reakce:



Oba zápisy reakcí jsou ekvivalentní, pravá strana první rovnice má mineralogický, druhé chemický charakter. V metalurgii, z hlediska molekulární teorie, se obvykle upřednostňuje první způsob zápisu. Termodynamickou rovnovážnou konstantu druhé reakce (4.6) lze vyjádřit pomocí aktivit:

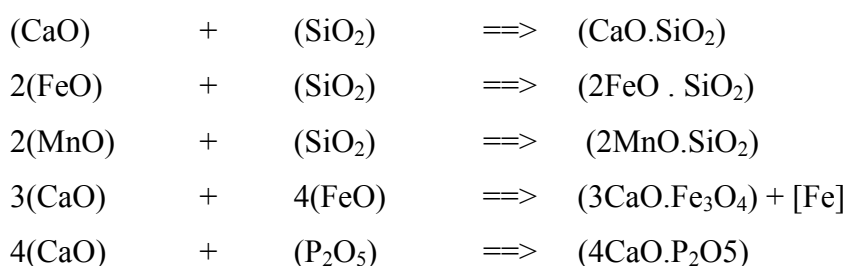
$$K = \frac{a_{(2\text{MeO}.\text{SiO}_2)}}{a_{(\text{MeO})}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.7)$$

Rovnovážná konstanta (4.7) podle tepelného efektu reakce závisí na teplotě. Protože aktivity se zjišťují obtížně, v praxi se používá jiných způsobů vyjadřování rovnovážných konstant, např. K_c , K_x , aj., které ovšem kromě teploty závisí rovněž na složení strusky.

Reakcí typu (4.6) probíhá v roztavených struskách celá řada. V zatuhlých struskách byla prokázána řada mineralogických sloučenin. Uvedme jen některé nejběžnější:

- **Křemičitany:** $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (grünerit), $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fayalit), $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (rhodonit), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (wollastonit), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (sillimanit), $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullit), $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (forsterit), $(\text{MgFe})_2 \cdot \text{SiO}_2$ (olivín), ...
- **Fosforečnany:** $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.
- **Ferity:** $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ...
- **Hlinitany:** $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Hereinit), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ...
- **Složité sloučeniny:** $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (mervinit), $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ (silikokarnolit), $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ (stedit), $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (monticellit), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}_3$ (brownmillerit), ...

Vzhledem k obtížnému určování aktivit a tvorbě složitých komplexních sloučenin, je výpočet rovnovážného stavu struskové soustavy téměř nemožný. Někteří autoři proto redukuje výpočet na soustavu několika nejpodstatnějších reakcí:



Někteří autoři předpokládají existenci polymerních sloučenin, např. $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)_2$, a dále sloučenin, které dosud nebyly prokázány. Molekulární teorie ve stručnosti předpokládá existenci volných oxidů a oxidů vázaných ve sloučeninách. Mezi vázanými a volnými oxidy existuje chemická rovnováha. Za aktivní oxidy, které se účastní dalších reakcí mezi struskou a kovem, považujeme pouze volné oxidy.

Molekulární teorie je starší teorií, vysvětlující reakce v roztavené strusce, i reakce mezi struskou a kovem. Nedokládá však skutečnou podstatu struktury roztavených strusek, protože neuvažuje řadu experimentálních údajů, ze kterých vychází teorie iontová.

4.3 Iontová teorie

Iontová teorie roztavených strusek vychází z řady experimentálních údajů, zjištěných při jejich studiu. Sloučeniny ve ztuhlých struskách vykazují především iontový charakter vazby. Roztavené strusky vedou elektrický proud, jsou v podstatě vodiči druhého řádu, v nichž přenos elektrického množství je obousměrný a je zprostředkován kationty a anionty. V soustavách, ve kterých existují ionty téhož prvku s různým mocenstvím (např. Fe^{2+} , Fe^{3+}) může existovat i elektronová vodivost. Lze měřit rychlost iontů pomocí elektrického potenciálu, stanovit tzv. přenosová čísla, udávající poměrný přenos elektrického množství daným iontem. Z definice přenosového čísla v rozmezí od nuly do jedné vyplývá, že některé ionty se účastní přenosu ve větší, jiné v menší míře. Rozměrné polymerní ionty mohou mít přenosová čísla nulová. V roztavených struskách lze provádět elektrolýzu, řídící se faradayovými zákony za předpokladu vodiče druhého řádu. S použitím roztavených strusek jako elektrolytu lze sestavovat různé galvanické články. Studium fázových diagramů a teploty tuhnutí ukazuje, že snížení teploty tuhnutí je úměrné počtu částic, reprezentovaných ionty. Na povrchu roztavených strusek a mezifázovém rozhraní struska-kov lze prokázat existenci elektrického náboje. Studium viskozity a povrchového napětí roztavených strusek a jejich teplotních závislostí prokazuje oprávněnost existence iontů v roztavených struskách. Souhrn uvedených experimentálních údajů vede k formulaci základních předpokladů iontové teorie roztavených strusek.

Sloučeniny v roztavené strusce jsou úplně disociovány na kationty a anionty. Obojí mohou být jednoduché a komplexní. Reakce v roztavené strusce jsou reakcemi iontovými.

Důležitým ukazatelem, charakterizujícím povahu iontů je IONTOVÝ POTENCIÁL, definovaný vztahem:

$$I = \frac{z}{r} \quad (4.8)$$

kde z je náboj iontu a r jeho poloměr. Ionty s vysokým iontovým potenciálem se označují jako silné, s nízkým iontovým potenciálem jako slabé.

Pro názornost lze uvést přehled nejdůležitějších iontů v metalurgických struskách z hlediska Mendělejevova periodického systému (tab. 4.1).

V závorce jsou uvedeny iontové poloměry (nm), jiným typem písma jsou odděleny ionty, jejichž prvky náležejí do příslušné skupiny periodické soustavy.

Iontové poloměry nejsou neměnné veličiny, mohou se působením okolních iontů, pod vlivem elektrického pole, deformačně polarizovat. Polarizační působení kationtů roste s hodnotou iontového potenciálu. Tabulka je jen orientační.

Tab.4.1: Iontové poloměry nejdůležitějších iontů v metalurgických struskách řazených podle Mendělejevova systému.

Skupina						
I.	II.	III.	IV.	V.	Vi.	VII.
Na ⁺ (0,098)	Mg ²⁺ (0,065)	<u>Al³⁺(0,045)</u>	Si ⁴⁺ (0,038)	P ⁵⁺ (0,035)	O ²⁻ (0,132)	F ⁻ (0,136)
K ⁺ (0,133)	Ca ²⁺ (0,094)	Fe ³⁺ (0,053)	Ti ⁴⁺ (0,060)	As ⁵⁺ (0,045)	S ²⁻ (0,174)	Cl ⁻ (0,181)
Rb ⁺ (0,149)	Sr ²⁺ (0,127)	Cr ³⁺ (0,055)	Zr ⁴⁺ (0,087)	V ⁵⁺ (0,050)		
Cs ⁺ (0,165)	<u>Ba²⁺(0,143)</u>	La ³⁺ (0,159)	Sn ⁴⁺ (0,074)			
	Fe ²⁺ (0,075)	Tl ³⁺ (0,115)	Pb ⁴⁺ (0,084)			
	Mn ²⁺ (0,080)	As ³⁺ (0,060)				
	<u>Pb²⁺(0,120)</u>					
	Ni ²⁺ (0,068)					
	Co ²⁺ (0,072)					

Jednoduché kationty:

- tvoří prvky zařazené v I. a II. skupině: Na⁺, K⁺, Mg⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, (Sr²⁺, Ba²⁺), aj.

Jednoduché anionty:

- tvoří prvky zařazené v VI. a VII. skupině: O²⁻, S²⁻, F⁻, (Cl⁻).

Stabilní komplexní anionty:

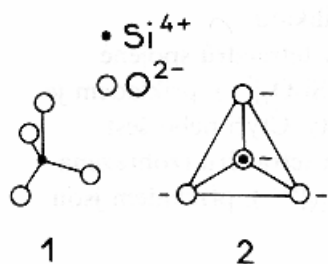
- tvoří prvky III., IV. a V. skupiny: AlO₃⁻³, PO₃⁻⁴ (0,276nm), SiO₄⁻⁴ (0,279nm), aj.

Polarizující účinek silných kationtů vede k zachycení opačně nabitých kyslíkových iontů za vzniku stabilního komplexního iontu.

Málo stabilní anionty:

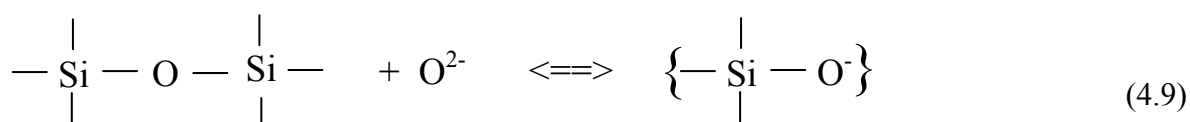
- vytvářejí: FeO_2^{2-} , CrO_2^- , OH^- , AlO_2^- , aj.

Velmi komplikované anionty vznikají za přítomnosti SiO_2 ve strusce. Samotný SiO_2 vykazuje polymerní strukturu – základní strukturní jednotkou je tetraedr (obr. 4.1), v jehož středu je umístěn Si, v rozích O.



Obr. 4.1: Tetraedr SiO_4^{4-} 1-prostorové, 2- plošné znázornění.

Ve IV skupině Mendělejevovy periodické soustavy, kromě uhlíku, který se může řetězit s atomy téhož druhu (čímž vzniká základ celé organické chemie), pouze křemík je schopen vytvářet obdobná uskupení s vazbou přes kyslíkové atomy. V závislosti na poměru $n_{\text{Si}^{4+}}$ a $n_{\text{O}^{2-}}$ v tavenině vytváří různé typy rovinných, popřípadě prostorových seskupení. Nejstarší propracovaná teorie vychází z následující rovnováhy:



Tuto rovnici lze vyjádřit jako rovnováhu tří forem kyslíku přítomných v polymerizované křemičitanové tavenině:



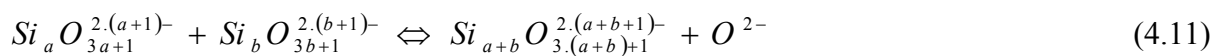
kde je:

O^- -můstkový kyslík

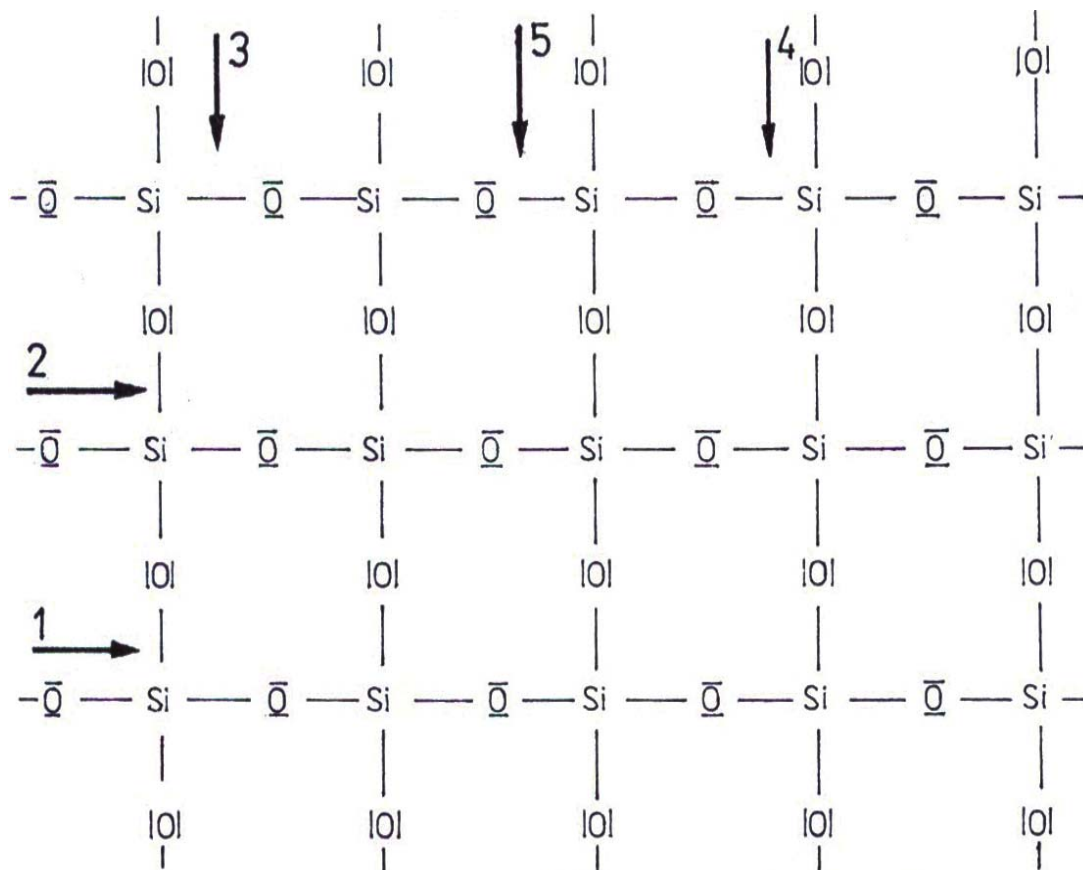
O^0 -vázaný kyslík

O^{2-} -volný kyslík

Takto lze vyjádřit základní rovnici polymerní teorie, která vyjadřuje tvorbu vyššího polymeru z libovolně volitelných křemičitanových iontů:

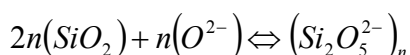


Existuje řada teorií popisujících možné rozdělení částic v tavenině. V obr 4.2 čárky představují elektronovou dvojici:

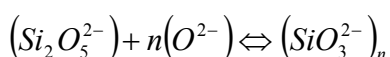


Obr. 4.2: Síťová křemičitanová struktura s naznačenými směry štěpení vazeb.

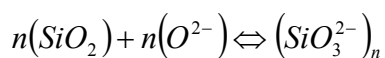
Za přítomnosti aniontů O^{2-} dochází v uvedené struktuře ke štěpení vazeb ve směru „1“ s odpovídající reakcí:



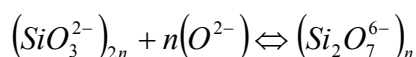
S rostoucím množstvím aniontů O^{2-} dochází k dalšímu štěpení vazeb ve směru „2“ s reakcí:



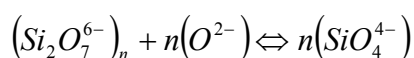
Ke vzniku komplexního aniontu může docházet rovněž přímo reakcí O^{2-} a SiO^2 štěpením vazeb ve směru „2“:



K dalšímu štěpení vazeb dochází ve směru „3“ a „4“:



Další reakce odpovídá štěpení ve směru „3“ a „5“:



Uvedené reakce schematicky znázorňují zjednodušování struktury komplexních křemičitanových aniontů vlivem rostoucího množství aniontů O^{2-} . Zdaleka zde nejsou vyčerpány všechny možnosti. Mohou vznikat další komplexní anionty: $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_4O_{13}^{10-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_5O_{16}^{12-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$ a jiné. Kromě toho mohou vznikat i ionty cyklické. K depolymeraci křemičitanových komplexních aniontů dochází dále vlivem zvýšení teploty. Ve výše uvedených reakcích je $n \geq 1$, elektronové struktury prvků komplexních aniontů jsou doplněny na oktet. Určíme poměr O:Si pro jednotlivé typy polymerních struktur (tab 4.2):

Tab. 4.2: Poměry kyslík/křemík pro jednotlivé typy polymerních struktur:

O : Si	Struktura
2,0	SiO_2
2,5	Si_2O_5
3,0	SiO_3^{2-} , $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$
3,2	$Si_5O_{16}^{12-}$
3,3	$Si_4O_{13}^{10-}$
3,5	$Si_2O_7^{6-}$
4,0	SiO_4^{4-}

Zhruba platí, že s klesajícím poměrem O:Si roste stupeň polymerace.

Vliv obsahu oxidů kovů MeO na struktury silikátových tavenin:

Z hlediska vlivu sloučenin typu MeO (Me je obecný kov) na křemičitanové struktury se E.T. Turkdogan ve své práci zmiňuje o poměrech, na základě Ramanových spekter v křemičitanových taveninách, mezi orthosilikáty ($O^-/Si = 4$) a tektosilikáty ($O^-/Si = 0$). Na základě studií navrhl následující reakční rovnováhy, týkající se koexistujících aniontových tříd v křemičitanových taveninách. Bylo dokázáno, že v každé oblasti složení koexistují všechny tři iontové třídy:

50-66 mol.% MO, kde $4 > O^-/Si > 2$:



20-50 mol.% MO, kde $2 > O^-/Si > 1$:



0-20 mol.% MO, kde $1 > O^-/Si > 0$:

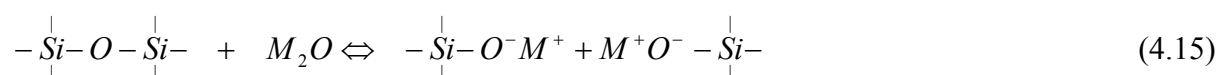


Je zřejmé, že při vysoké koncentraci MO dochází ke kompletnímu rozpadu křemičitanového řetězce, což je přisuzováno schopnosti kationy M^{2+} tvořit můstek se dvěma aniony O^{2-} .

Autor také dokázal, že v každém rozmezí molárního obsahu oxidu MO se aniontové jednotky mění v závislosti na složení objemové fáze. Je nutno poznamenat, že tento model je odlišný od modelů založených na polymerní teorii.

Vliv obsahu oxidu kovu M_2O na strukturu křemičitanových tavenin

Podle strukturního modelu „náhodné sítě“ navrženého Zachariasenem, Warrenem a dalšími existuje postupný rozpad struktury křemičitanů s přidavkem M_2O k tavenině podle rovnice:



Struktura může obsahovat neohrazené dvojdimenzionální vrstvy $Si_{2n}O_{5n}^{2-}$ s poměrem nemůstkových kyslíku ku křemíku $O^-/Si = 1$. S přidavkem M_2O se vrstva křemičitanu zhroutí

do řetězce, jako v metasilikátové kompozici, a systém bude složen z nekonečného řetězce s poměrem $O/Si = 2$. S rostoucím obsahem M_2O pokračuje rozpad řetězce tak dlouho, dokud není systém složen pouze ze samostatných anionů SiO_4^{4-} .

Koexistence aniontových jednotek se specifickým poměrem O/Si získaných ze studií Ramanových spekter podporují diskrétní aniontový model, který byl vytvořen Bockrisem a kol. Pro křemičitanové taveniny sestavili následující strukturní model:

- I. 0-10 mol.% M_2O : postupný rozpad trojdimenzionální mřížky
- II. ~ 10 mol.% M_2O : kompletní rozpad mřížky, formování trojrozměrných diskrétních křemičitanových anionů a obecnou formulí $Si_n O_{2n+3}^{6-}$ nebo $Si_n O_{2n+4}^{8-}$ složených ze stavebních jednotek $Si_3 O_9^{6-}$ resp. $Si_4 O_{12}^{8-}$ s průměrných vazebným úhlem Si-O-Si 140°
- III. 10-33 mol.% M_2O : diskrétní křemičitanové polyanionty $Si_6 O_{15}^{6-}$ nebo $Si_8 O_{20}^{8-}$
- IV. 33-55 mol.% M_2O : směs diskrétních křemičitanových polyaniontů založených na jednotkách $Si_3 O_9^{6-}$ a $Si_6 O_{15}^{6-}$ nebo $Si_4 O_{12}^{8-}$ a $Si_8 O_{20}^{8-}$
- V. 55-66 mol.% M_2O : řetězce obecné formy $Si_n O_{2n+1}^{(2n+2)-}$
- VI. 66-100 mol.% M_2O : ionty SiO_4^{4-} a O^{2-}

Jak je patrné z tohoto modelu oxid M_2O působí jako modifikátor struktury křemičitanové taveniny.

□ Hlinito – křemičitanové taveniny

Rafinační strusky určené pro sekundární metalurgii obvykle disponují vysokým obsahem Al_2O_3 , který se značnou měrou podílí na vlastnostech oxidických tavenin.

V křemičitanových taveninách může Al_2O_3 díky svému amfoternímu charakteru a v závislosti na acidobazicitě tavenin přecházet z podoby aniontové na kationtovou. Znamená to tedy, že iont Al^{3+} může přecházet z tetraedrické koordinace AlO_4^{5-} na koordinaci oktaedrickou AlO_6^{9-} . Podmínkou zmíněného přechodu mezi koordinacemi je poměr O/Al . Je-li poměr $O/Al \leq 2$, pak přechází část Al^{3+} z tetraedrické koordinace na oktaedrickou.

V práci Nguyena Van Loka je uvedeno, že na distribuci atomů Al^{3+} mezi AlO_4^{5-} a AlO_6^{9-} má vliv poměr O/R (O je celkové látkové množství kyslíku v soustavě, R je sumární

látkové množství atomů Al a Si). Pokud je poměr $O/R \succ 4$, jsou ionty Al^{3+} tetraedricky koordinovány a při $O/R \prec 4$ je koordinace atomů Al^{3+} oktaedrická.

Tato teorie poněkud selhává v případě, že v tavenině dochází ke vzniku komplexních anionů. Pak získané výsledky pomocí této teorie můžeme považovat pouze za orientační a přechod iontů z jedné koordinace do druhé se řídí komplikovanějšími pravidly.

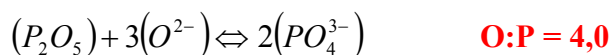
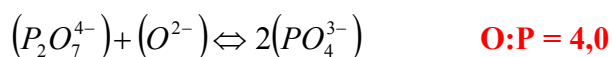
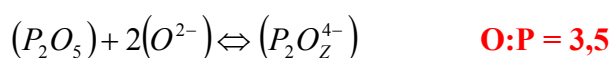
Jiný názor na přechod atomů Al^{3+} mezi tetraedrickou a oktaedrickou koordinací má Kazakewitch, který vychází z předpokladu, že přechod atomů Al^{3+} mezi tetraedricou a oktaedrickou koordinací je možno určit na základě poměru $x_{MeO}/x_{Al_2O_3}$. Je-li poměr $x_{MeO}/x_{Al_2O_3} \succ 1$, pak jsou všechny atomy Al^{3+} tetraedricky koordinované a k přechodu na koordinaci oktaedrickou dochází při $x_{MeO}/x_{Al_2O_3} \prec 1$.

Kation Al^{3+} může v závislosti na acidobazicitě působit buď jako modifikátor struktury, nebo jako síťotvořič. V oblasti nižších bazicit taveniny s rostoucím obsahem Al_2O_3 dochází ke zkracování křemičitanových řetězců. Naproti tomu, v oblasti vyšších bazicit atom Al^{3+} podporuje tvorbu křemičitanového řetězce, a tedy působí jako síťotvořič.

Pokud jsou v tavenině přítomny jak atomy hliníku, tak i atomy křemíku, dochází k tvorbě komplikované rovnováhy jednoduchých i komplexních iontů. Současně se změnou zastoupení jednotlivých složek dochází i ke změně chemické rovnováhy a struktury, což vede ke změnám povrchového napětí.

Taveniny s obsahem fosforu

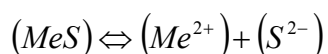
V menší míře vytváří komplexní anionty i fosfor podle schémat:



Klesající poměr O:P ukazuje na vznik složitějších komplexů.

Vyjádření bazicity podle iontové teorie

Podle iontové teorie je basicita vyjádřena aktivitou iontů, které mohou poskytovat elektronové páry. Představuje objektivnější kritérium míry zásaditosti v souladu s Lewisovou elektronovou teorií kyselin a zásad. Tato teorie považuje za zásady látky, které jsou schopny poskytovat elektronový pár, kyseliny tento elektronový pár přijímají. V roztavených struskách představují donory elektronového páru zejména anionty O^{2-} , S^{2-} , vznikající disociací oxidů a sulfidů podle schémat:



Kde Me označuje obecný dvojmocný kov. Protože koncentrace S^{2-} ve struskách je zpravidla nízká, lze zásaditost strusek podle iontové teorie definovat termodynamickou aktivitou kyslíkových aniontů O^{2-} .

V této souvislosti navrhl Froberg jako míru basicity strusek, v analogii k pH , hodnotit koncentraci volných iontů kyslíku v tavenině. Tento předpoklad je vyjádřen vztahem:

$$pO = -\log a_{O^{2-}} \quad (4.16)$$

Obdobně z koncentrace volných kyslíkových anionů vychází Zeke. Index zásaditosti vyjádřil vztahem:

$$B_z = \left(\frac{n_{O^{2-}}}{\sum n^-} \right) = x_{O^{2-}} \quad (4.17)$$

Je zřejmé, že tato definice vykazuje teoretické fyzikálně-chemické oprávnění oproti definici zásaditosti z hlediska molekulární teorie a vychází z principiální představy o iontové povaze strusek. Zejména oxidy CaO , MgO , FeO a MnO vnášejí při disociaci do strusek kyslíkové anionty. Iontová teorie dokáže alespoň kvantitativně vyložit rovnost různých oxidů z hlediska zásaditosti na základě hodnot rovnosti iontových potenciálů kationtů. Zásaditější jsou ty oxidy, jejichž kationty mají nižší hodnotu iontového potenciálu, jich vzájemné působení s anionty O^{2-} je proto méně silné, anionty O^{2-} jsou „volnější“, tj. termodynamicky

aktivnější. V zásaditých struskách za přítomnosti SiO_2 , P_2O_5 budou převažovat jednodušší struktury komplexních aniontů, v kyselém složitější struktury.

4.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti strusek

4.4.1 Celková charakteristika

Fyzikálně-chemické vlastnosti strusek lze rozdělit do dvou základních skupin:

- neelektrochemické
- elektrochemické

Ze souhrnu vlastností obou skupin se pak vyvozují závěry o struktuře a reakcích zejména v roztavené strusce a mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem. Struska představuje velmi složitou polykomponentní soustavu, v níž se uplatňují interakce mezi základními částicemi strusky: z hlediska molekulární teorie atomy a molekulami, z hlediska iontové teorie mezi jednoduchými a komplexními ionty. Zde lze konstatovat, že starší molekulární teorie nebere v úvahu celou řadu historicky později studovaných elektrochemických vlastností.

Vytvoření komplexní představy o struktuře strusky je velmi náročnou oblastí fyzikálně-chemické analýzy. Vyžaduje vždy srovnání řady experimentálních údajů o jednotlivých, dílčích, vlastnostech strusky. Současná etapa poznání struktury roztavených strusek se charakterizuje velmi obdobně se situací v oblasti roztavených kovů: konfrontací teoretických představ s experimentálními údaji, laboratorními a také technologickými. Vývoj v této oblasti zdaleka není ukončen. Je nutné zdůraznit, že ve srovnání s roztaveným kovem, je struska soustava složitější.

4.4.2 Neelektrochemické vlastnosti strusek

Mezi neelektrochemické vlastnosti strusek náleží: hustota, viskozita, povrchové a mezifázové napětí, studium fázových diagramů, zejména binárních a ternárních a polykomponentních soustav a kryoskopická měření. Současně se studuje komplex fyzikálně-chemických, zejména termodynamických vlastností oxidů, vytvářejících soustavy technologicky i teoreticky zajímavých v oblasti metalurgie, anorganických tavenin a tavenin v oblasti silikátové chemie. Tyto oblasti spolu úzce souvisí z teoretického hlediska i průmyslově technologických aplikací. Některé poznatky z neelektrochemických vlastností se interpretují již z hlediska elektrochemických vlastností.

HUSTOTA

Pro metalurgické strusky je málo experimentálně prostudována. Prozkoumáno bylo jen několik málo jednoduchých soustav typu FeO-SiO₂, FeO-CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂, aj. Orientační výpočet pro polykomponentní soustavy lze provést s využitím pravidla aditivity:

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i V_i} \quad (4.18)$$

Kde: x_i [i], M_i [kg.mol⁻¹], V_i [m³.mol⁻¹] jsou molové zlomky, molové hmotnosti a objemy odpovídajících složek. Výpočet předpokládá idealitu roztoku, což u roztavených strusek zpravidla splněno není, chyba výpočtu může být značná. Vystupují-li v rovnici (4.18) parciální molární objemy, je výpočet odpovídající.

Orientační význam má rovněž pravidlo o snížení hustot určitých sloučenin z teploty 298 K (25 °C) o dané procento, odvozené ze studia polykomponentních soustav skel (tab.4.3).

Tab. 4.3: Snížení hustot vlivem objemové dilatace materiálů při tepelné zátěži struskových systémů.

Typ sloučeniny	Snížení hustoty při ohřevu na teplotu 1550 – 1750 °C [%]
Me _x O _y .2SiO ₂	8
Me _x O _y .SiO ₂	12
2Me _x O _y .SiO ₂	10

VISKOZITA

Vzhledem ke složité struktuře struskových soustav, zvláště s přihlédnutím k možnosti precipitací nových fází během ohřevu a nestejnorodým natavením v oblasti nižších teplot, může se za určitých podmínek chovat daná soustava jako směs pevné a kapalné fáze. Řešení této problematiky je důležité zvláště u soustav licích prášků. V prostoru mezi krystalizátorem a předlistkem je viskozita jednou z nejsledovanějších vlastností.

Z výše jmenovaných důvodů můžeme nahlížet na roztavené metalurgické strusky jako na newtonské kapaliny. Pro newtonské kapaliny je možno tečné napětí vyjádřit vztahem:

$$\tau_T = \eta_Z \cdot D \quad (4.19)$$

Kde je τ_T [Pa] tečné napětí, η_Z [Pa.s⁻¹] zdánlivá dynamická viskozita a D [s⁻¹] rychlostní gradient

Předpokládá se, že heterogenní tavenina se bude chovat jako binghamská, nebo dilatantní kapalina s nenulovým smykovým napětím při nulové relativní rychlosti.

Obecně se teplotní závislost viskozit definuje relací:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (4.20)$$

Kde je η_Z [Pa.s⁻¹] dynamická viskozita, η_0 [Pa.s⁻¹] je předexponenciální (frekvenční) faktor, E_η [J.mol⁻¹] aktivační energie viskózního toku a T [K] teplota.

V technologické praxi se používá zjednodušené představy newtonského chování taveniny. Teplotní závislost dynamické viskozity se pak vyjadřuje například Frenkelovým vztahem:

$$\eta = A.T.\exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4.21)$$

kde A, B jsou konstanty taveniny, které lze vyjádřit například vztahy podle Dolejšiho:

$$\ln A = -19,81 + 1,73.(x_{CaO} + x_{MgO} + x_{FeO}) - 35,76.x_{Al_2O_3} + 5,82.x_{CaF_2} + 7,02.(x_{Na_2O} + x_{K_2O}) \quad (4.22)$$

$$B = 31140 + 68333.x_{Al_2O_3} - 23896.(x_{CaO} + x_{MgO} + x_{FeO}) - 46,351.x_{CaF_2} - 39519.(x_{Na_2O} + x_{K_2O}) \quad (4.23)$$

kde x jsou jednotlivé molové zlomky CaO , MgO , FeO , Al_2O_3 , CaF_2 , Na_2O a K_2O

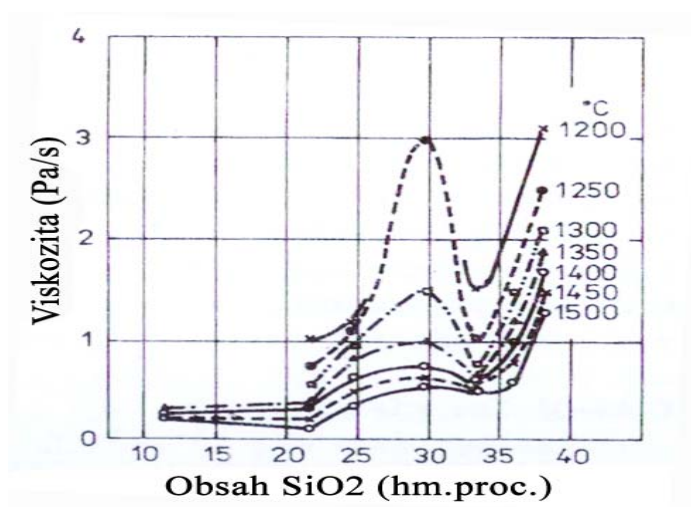
Tento vztah je vhodný zejména pro taveniny obsahující vyšší procento silikátů buď v oblasti vysokých teplot, kdy tepelný pohyb působí proti asociaci částic, nebo v oblasti nízkých teplot, kdy stupeň asociace zůstává přibližně konstantní.

Kromě teploty závisí viskozita metalurgických strusek (a obecněji anorganických tavenin) rovněž na složení. Závislost viskozity polykomponentní soustavy na složení při konstantní teplotě lze vyjádřit vztahem:

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i + \Delta\eta \quad (4.24)$$

Kde η_i [Pa.s⁻¹], x_i [1] jsou viskozity a molové zlomky složek soustavy a $\Delta\eta$ korekční člen. Je-li splněn předpoklad aditivity viskozit složek, je $\Delta\eta = 0$. Předpoklad aditivity jednotlivých složek je však pro většinu složitých struskových systémů neakceptovatelný. Pro výpočet korekčního členu není v současné době k dispozici žádný funkční vztah. Závislosti viskozity na složení se pro konkrétní soustavy získávají experimentálně a vyhodnocují většinou kvantitativně, grafickým znázorněním odpovídajících izoterm.

Příčinou složitých teplotních a koncentračních závislostí jsou interakce mezi částicemi, vytvářejícími strukturu taveniny. Obecně tyto interakce mohou vést k nemonotonním křivkám izoterm a polyterm viskozity. příkladem je soustava FeO-SiO₂ (obr.4.3):

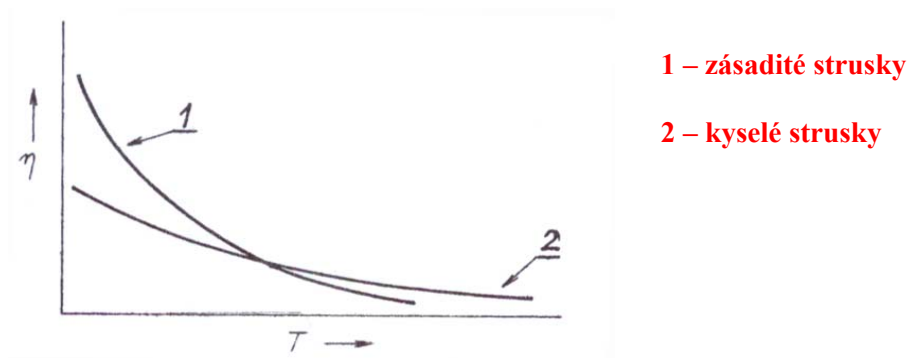


Obr. 4.3: Závislost viskozity v soustavě Fe-SiO₂ na koncentraci a teplotě.

Z hlediska struktury taveniny částice, popřípadě konfigurace částic, vykazující menší rozměr jsou pohyblivější a snižují viskozitu taveniny. Proto zvýšený obsah silikátů (popřípadě jiných složek, vytvářejících z hlediska iontové teorie strusek komplexní ionty) výrazně zvyšují viskozitu a aktivační energii viskózního toku. Zásadité oxidy (FeO, CaO, MgO, aj.) naopak viskozitu snižují. Viskozita zásaditých strusek klesá s rostoucí teplotou strměji

(„krátké strusky“) oproti méně strmému poklesu viskozity pro strusky kyselé („dlouhé strusky“) viz obr. 4.4

Kromě velikosti částic ovlivňují viskozitu i elektrostatické přitažlivé síly mezi nabitými částicemi. S rostoucí velikostí těchto sil roste teplota likvidu, při stejné teplotě roste viskozita. S rostoucí teplotou se zvyšuje energie tepelného pohybu proti elektrostatickým silám. Zde se projevuje rozměrový faktor.



Obr. 4.4: Závislost viskozity na teplotě pro zásadité a kyselé strusky

Teplota tání struskových soustav závisí na typu fázového diagramu (řádově 1500-1800 [K]), viskozity vysokopecních a ocelářenských strusek jsou řádově 0,2 – 3,5 [P.s⁻¹], roztavený SiO₂ má viskozitu řádově 10⁴ [Pa.s⁻¹]. Viskozity roztavených struskových soustav jsou tedy řádově vyšší než viskozity roztavených kovů.

Poměr dynamické viskozity a hustoty definuje viskozitu kinematickou.

Experimentální měření viskozity se provádí torzními, rotačními a vibračními viskozimetry. Teorie těchto zařízení je dosti složitá, všechna zařízení se musí kalibrovat kapalinou o známé viskozitě. Měření se zpravidla provádí v ochranné inertní atmosféře. Obtíže při měření působí reakce mnohdy agresivních strusek s materiálem kelímku při vysokých teplotách a sublimace a následná kondenzace těkavějších podílů taveniny na částech experimentálního zařízení.

POVRCHOVÉ A MEZIFÁZOVÉ NAPĚTÍ

Povrchové vlastnosti oxidických systémů představují, vedle jiných fyzikálně-chemických vlastností, další významné kritérium výrazně ovlivňující užité vlastnosti strusek v praktické metalurgii. Přesto je dostupnost informací k dané problematice dosud značně obtížná a provozování experimentálního zařízení výjimečné. K této situaci rovněž přispívá

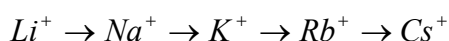
značná náročnost požadavků na šíři teplotního intervalu, ve kterém dochází k přechodu vzorku postupně sytkým, plastickým a následně tekutým stavem.

Povrchové a mezifázové napětí ovlivňují pronikání strusky do keramických materiálů vyzdívky metalurgických agregátů a tím jejich korozi, smáčení povrchů, vyplouvání nekovových vměstků a jejich přechod do struskových soustav. Vzhledem k značné heterogenitě struskových soustav nelze stanovit prakticky žádný univerzální matematický model a z tohoto důvodu se studium povrchových vlastností struskových systémů orientuje zejména na experimentální metody.

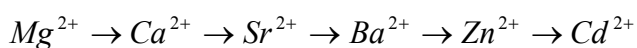
Povrchová napětí anorganických oxidických tavenin – strusek, jsou výsledkem vzájemných interakcí mezi částicemi. Obdobně jako viskozita závisí tedy na teplotě a chemickém složení.

Závislost povrchového napětí na chemickém složení

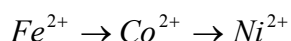
Appen sledoval vliv chemického složení dvousložkových alkalicko – křemičitanových soustav na povrchové napětí. Z naměřených výsledků vyplývá, že Li –systémy mají vyšší povrchové napětí, než Na –systémy a že K-systémy vykazují velmi malé hodnoty povrchového napětí. Alkalické kovy uspořádal podle klesající tendence hodnot povrchového napětí do řady:



Dále sledoval změny povrchového napětí při postupné záměně dvojmocných kationtů ve sklovitých taveninách. Seřadíme-li dvojmocné kationty do řady ve směru klesajícího povrchového napětí, dostáváme řadu:



Obdobně, sledujeme-li vliv iontů skupiny železa na povrchové napětí, můžeme tyto ionty rovněž seřadit do řady ve směru klesajícího povrchového napětí:



Obecně lze říci, že vliv kationtů na povrchové napětí oxidových tavenin závisí na jejich iontovém poloměru. Zvláštní postavení má iont Pb^{2+} , který silně snižuje hodnotu

povrchového napětí. Povrchové napětí je podle Appena možno nejvíce snížit přidáním látek málo rozpustných a netěkavých, jako například CrO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 .

Pro binární systémy bez chemických sloučenin lze pro výpočet povrchového napětí na složení užít vztahu:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{x_1}{\sigma_1} + \frac{x_2}{\sigma_2} \quad (4.25)$$

Kde σ_1, σ_2 [$N \cdot m^{-1}$] jsou povrchová napětí složek a x_1, x_2 jejich molové zlomky. Pro polykomponentní soustavy lze použít vztah:

$$\sigma = \sum_i x_i \sigma_i + \Delta\sigma \quad (4.26)$$

Zde je $\Delta\sigma$ opět korekční člen, při aditivitě vlastností nulový.

Povrchové napětí čistých oxidů se pohybuje v rozmezí 200-700 [$mN \cdot m^{-1}$], metalurgických strusek 200-1300 [$mN \cdot m^{-1}$].

Závislost povrchového napětí na teplotě

Teplotní závislost povrchového napětí kapalin udává rovnice:

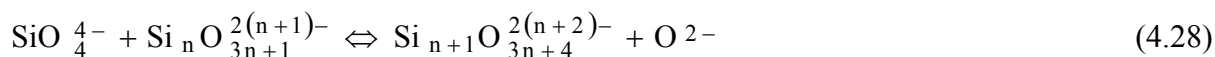
$$\sigma = k(T_k - T - 6) \quad (4.27)$$

Zde T_k [K] je kritická teplota, k [$J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] je konstanta závislá na povaze kapaliny.

Pro neasociované kapaliny (neobsahující polymerní struktury) platí zpravidla vztah (4.27) a vykazují tedy lineární charakter snižování povrchového napětí s rostoucí teplotou. Vykazuje-li teplotní závislost povrchového napětí opačný charakter, je příslušný jev obvykle vysvětlován disociací asociovaných molekul v důsledku zvyšování teploty.

Tuto teorii nelze beze zbytku aplikovat na iontové taveniny. Roztavené metalurgické strusky obsahující křemičitany mají specifický typ komplexní struktury a lze proto využít jen některých analogií s asociovanými systémy.

Polymerizační reakce v silikátových taveninách lze obecně vyjádřit rovnicí:



Rovnovážnou konstantu této reakce lze vyjádřit vztahem:

$$K_{1,n} = \frac{x_{n+1} \cdot x_{\text{O}^{2-}}}{x_n \cdot x_1} \quad (4.29)$$

Je-li v roztaveném silikátu přítomen kation – modifikátor struktury Me^{v+} , způsobuje disociaci silikátového řetězce. Stupeň disociace závisí na interakci mezi kationy Me^{v+} a kyslíkovými aniony O^{2-} .

Kationy Me^{v+} s větší elektronegativitou polarizují iony O^{2-} více než kationy s nižším ionovým potenciálem. Rovnovážná konstanta $K_{1,n}$ tedy vzrůstá s rostoucí hodnotou ionového potenciálu.

Hodnota změny entalpie ΔH^0 úplně disociovaného orthosilikátu závisí na chemické povaze kationu Me^{v+} . Je-li v tavenině přítomen kation s malou intenzitou elektrostatického pole, je hodnota ΔH^0 záporná, naopak za přítomnosti kationu s vysokým ionovým potenciálem nabývá ΔH^0 kladných hodnot.

Pro změnu rovnovážné konstanty rovnice (6.30) podle teploty platí:

$$\frac{dK_{1,n}}{dT} = \frac{-\left[\Delta H^0 \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)\right]RT^2}{RT^2} = \frac{-K_{1,n}(\ln K_{1,n})}{T} \quad (4.30)$$

Jestliže budou v tavenině přítomny ionty Me^{v+} s vysokým iontovým potenciálem I , bude hodnota ΔH^0 kladná a bude platit, že $\frac{dK_{1,n}}{dT} < 0$. Bude tedy narůstat depolymerizace síťové struktury s teplotou. V opačném případě, pro $\Delta H^0 < 0$, (nízký ionový potenciál kationu Me^{v+}), je $\frac{dK_{1,n}}{dT} > 0$ a depolymerizace s teplotou klesá.

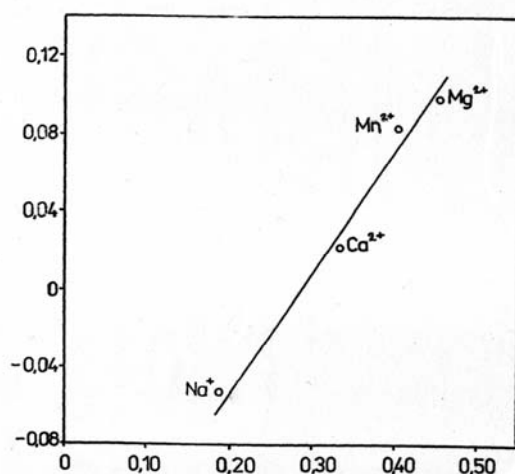
U křemičitanových tavenin je charakter teplotního koeficientu povrchového napětí $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ závislý na řadě faktorů, jako například na výše zmiňovaném iontovém poloměru kationtů složek v tavenině, basicitě taveniny (koncentraci volných kyslíkových iontů v tavenině), vlivu

změny teploty na síly vzájemného působení mezi částicemi. Závislost $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ na intenzitě elektrostatického pole znázorňuje obr. 4.5.

U binárních systémů $MeO - SiO_2$ a $Me_2O - SiO_2$ vykazuje řada soustav teplotní součinitel povrchového napětí záporný i kladný, v závislosti na obsahu SiO_2 (obr. 4.6). S rostoucím obsahem oxidu křemičitého součinitel $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ roste. Je to důsledkem snižování stupně polymerizace křemičitanových anionů s teplotou. Složitější aniony se štěpí na aniony s menším poloměrem – zvětšuje se jejich ionový potenciál. Tím se zvětšují síly vzájemného působení a v důsledku toho se zvyšuje povrchové napětí taveniny. (platí například pro soustavy $CaO - SiO_2$, $FeO - SiO_2$).

Na taveniny s vysokým obsahem zásaditých oxidů (například Li_2O , K_2O , Na_2O) nelze tuto představu aplikovat. V důsledku zeslabování sil vzájemného působení mezi částicemi vlivem rostoucí teploty vykazují $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$.

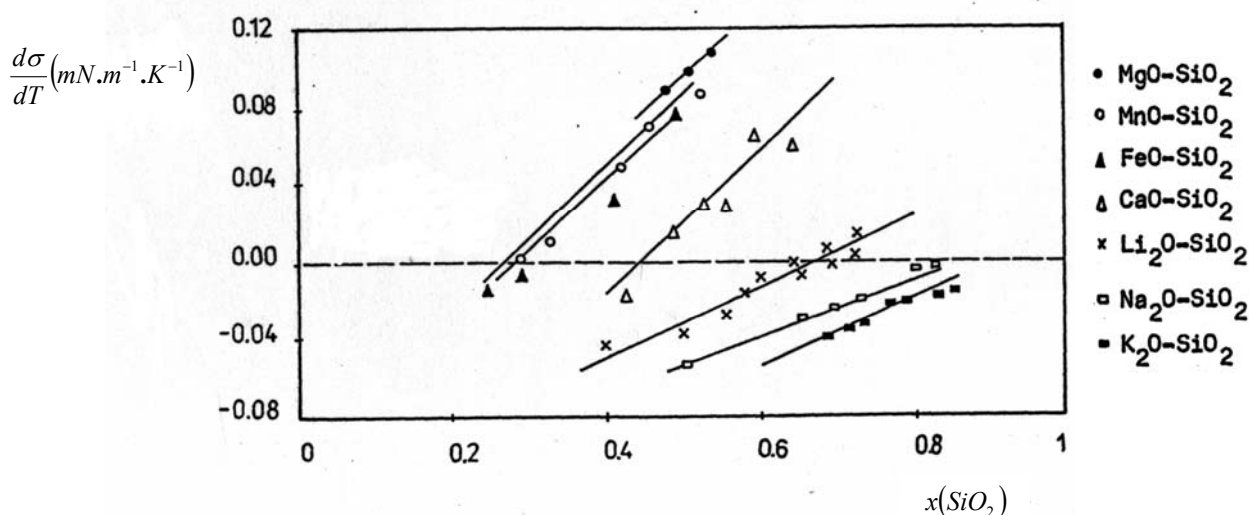
S. I. Popel připisuje vysokopecním ocelářským struskám sestávajícím z ternárních systémů $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ a $CaO - SiO_2 - MgO$ součinitel $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$. Tento předpoklad se v rámci experimentů potvrdil jen částečně pro určité poměry jednotlivých komponent, nebo v omezeném teplotním intervalu.



Obr. 4.5: Závislost teplotního koeficientu povrchového napětí pro metasilikáty $MeO-SiO_2$ na poměru z/a^2 , kde a ($\text{\AA}$) je vzdálenost atomů $Me - O$.

Různorodé chování předložených typů struskových soustav vysvětluje S. I. Popel různou adsorpcí SiO_2 .

Adsorpce má za následek přerozdělování složek mezi objemem a povrchovou vrstvou. To v důsledku vede ke změně chemického potenciálu, a proto lze celý děj posuzovat jako přeměnu povrchové energie na chemickou.



Obr. 4.6: Závislost teplotního koeficientu povrchového napětí na složení pro binární silikáty MeO-SiO_2 a $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$.

Mezifázové napětí

Mezifázové jevy hrají důležitou roli při definování a navrhování vlastností materiálů figurujících v heterogenních soustavách. Mezifázové jevy poskytují informace pro porozumění mezifázové nanostruktury, popřípadě struktur materiálů při vysokých teplotách.

Řada kroků primárního zpracování a rafinace vyráběného materiálu zahrnuje přenos přes mezifázové rozhraní, které významně ovlivňuje rychlost jednotlivých reakcí. Povrchová a mezifázová napětí mohou takto probíhající reakce urychlovat, popřípadě je úplně utlumit. Je tedy nezbytné znát vlastnosti mezifází, které stejně jako ostatní fyzikálně-chemické vlastnosti formují vlastnosti výsledného produktu. Hodnoty mezifázového napětí získávají na významu zejména při technologiích plynulého odlévání oceli. Nízké hodnoty mezifázového napětí zvyšují pravděpodobnost pro unášení struskové taveniny na rozhraní struska-kov, což vede ke vzniku vad na výrobku. Dále jsou údaje o hodnotách mezifázových napětí nezbytné pro studium nukleace, vyplouvání a přechodu oxidických vměstků z oceli do strusky. Čím větší je hodnota mezifázového napětí mezi ocelí a vměstkem, tím je z termodynamického hlediska snazší pohlcování nekovových vměstků struskou. Naopak, při extrémně vysoké hodnotě

mezifázového napětí, se mohou bubliny plynu vznikající během chladnutí kovu hromadit na mezifázové hranici a způsobovat vady výrobků.

Mezifázové napětí mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem závisí zejména na složkách obsažených v kovu. Tyto složky lze rozdělit do 3 skupin:

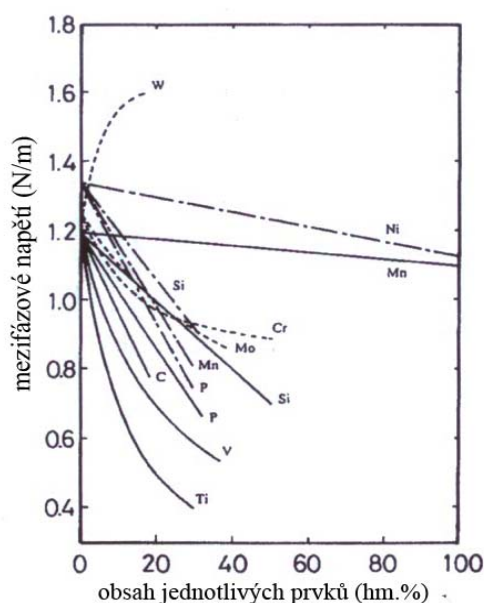
- 1/ malý vliv na mezifázové napětí: C, W, Mo, Ni. Prakticky nepřecházejí do strusky.
- 2/ větší vliv na mezifázové napětí: Si, Mn, Cr, P. Přecházejí do strusky za vzniku ; odpovídajících oxidů.
- 3/ značný vliv na mezifázové napětí: O, S.

Kyslík je obecně známý jako povrchově aktivní prvek, resp. následně ovlivňuje i hodnoty mezifázových silových poměrů na rozhraní kapalných kov – kapalná strusková fáze. Přítomnost kyslíku v roztaveném železe znatelně snižuje hodnoty mezifázových napětí. Obecně lze tedy odvodit i dvojitý vliv složení struskové fáze na mezifázové napětí struska-kov:

- 1/ přímý vliv složení strusky na mezifázové napětí
- 2/ vliv složení strusky na obsah kyslíku v kovu.

Běžné, komerčně vyráběné oceli, obsahují řadu prvků ovlivňujících mezifázové

napětí struska-kov. Na obr. 4.8 je prezentován vliv nejběžnějších prvků kapalných ocelí na mezifázové napětí. Je zřejmé, že mezifázové napětí klesá s přidávkou všech prvků, kromě wolframu.



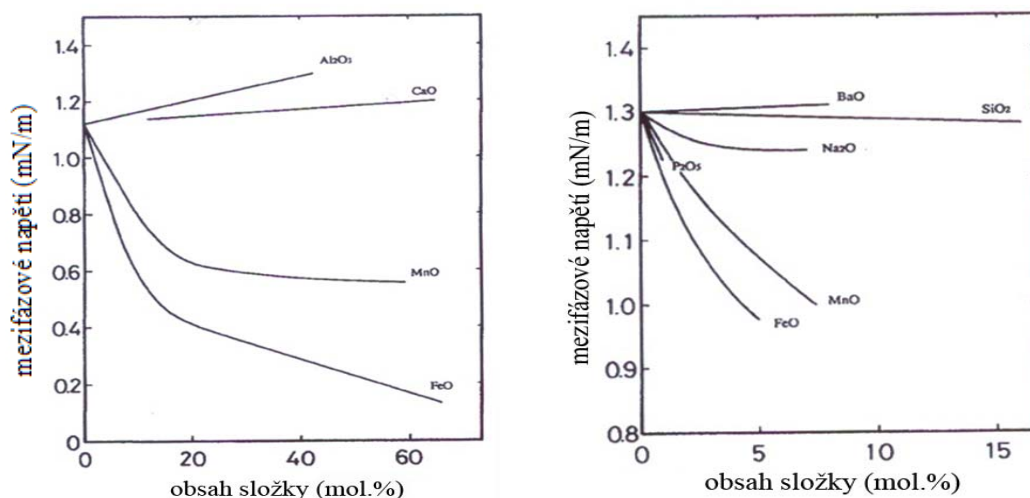
Obr. 4.8: Vliv vybraných prvků na mezifázové napětí roztavené strusky – roztavená ocel

Vedle kyslíku je v roztaveném kovu povrchově nejaktivnější síra. S její vzrůstající koncentrací značně klesá mezifázové napětí struska – ocel. Tento vliv je typický především ve struskách $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ve struskách typu CaO - SiO_2 -

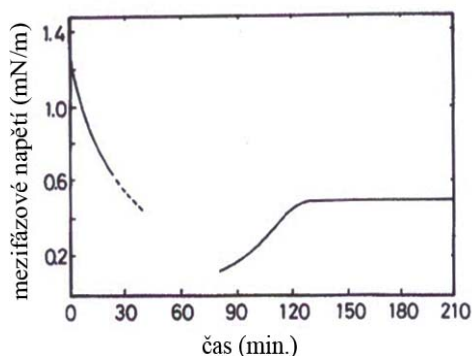
FeO má na mezifázové napětí převažující vliv kyslíku. Tyto efekty se vysvětlují adsorpcí kyslíku a síry na straně rozhraní kovu, přičemž maximální přebytek kyslíku vypočítaný z Gibbsovy adsorpční izotermie činí $\Gamma_{\max} = 15 \cdot 10^{-6} \text{ [mol.m}^{-2}\text{]}$ a síry $\Gamma_{\max} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ [mol.m}^{-2}\text{]}$.

Na obrázku 4.9 je prezentován vliv některých oxidů, obsažených ve struskové fázi, na mezifázové napětí ocel – struska.

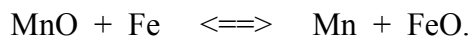
Mezifázové napětí mezi kapalnými struskami a kapalným železem značně klesá s přidávkou malých množství FeO a MnO. FeO disociuje za odštěpení kyslíku (viz kapitola 4.1.).



Obr. 4.9: Vliv obsahu jednotlivých složek na mezifázové napětí struskové soustavy typu CaO-Al₂O₃-SiO₂ (vlevo) a struskové soustavy typu CaO-MgO-Al₂O₃ (vpravo).



Tuto reakci podporuje přítomnost oxidu manganatého, který reaguje s železem za vzniku FeO, čímž opět zprostředkovaně snižuje mezifázové napětí zvyšováním obsahu kyslíku v roztaveném železe:



Obr. 4.10: Časové změny mezifázového složení.

Zanedbatelný vliv na mezifázové napětí mají obsahy oxidů: CaO, BaO, SiO₂ a Al₂O₃. Výraznější pokles mezifázového napětí způsobují dále sloučeniny Na₂O a P₂O₅. Mezifázové

napětí se může měnit i z hlediska dynamiky a podle Popela nejprve prudce klesá s časem a po vytvoření minima opět stoupá až k ustálené hodnotě (obr. 4.10).

Používané experimentální metody výzkumu povrchových vlastností tavenin lze rozdělit:

1/ Z hlediska stavu materiálu na:

a/ Statické – které je možno dále dělit na metody měření zakřivení menisku (jedná se především o různé modifikace metody ležící a visící kapky) a na metody odtrhové. Jejich princip spočívá v měření síly potřebné k odtržení tělesa, obvykle prstencového, nebo kruhového tvaru, od hladiny taveniny. Jejich výhodou je relativně vysoká přesnost, ale vyžadují značnou pečlivost při dodržení kolmého směru tahu kontaktního tělesa vzhledem k hladině.

b/ Dynamické – pracující na základě měření síly namířené proti cyklickému oddalování tělesa z hladiny taveniny. Speciální variantu této metody vhodnou pro taveniny vypracovali V. S. Ašanin a V. A. Levinskij. Spočívá v uchycení prstence na pružné struně, ve které je elektromagnetickými pulsy vybuzován oscilační vertikální pohyb, jehož frekvence je snímána. Povrchové napětí je vyhodnocováno na základě změn frekvence oscilací v okamžiku dotyku prstence hladiny taveniny. Výhodou je snadno zpracovatelný výstupní elektrický signál a vysoká přesnost měření (autoři uvádějí max. odchylku měření 0,01 %). Určitou komplikaci představuje nutnost manipulace s velkým objemem taveniny.

2/ Z hlediska styku kapaliny s jiným materiálem:

a/ Kontaktní – měřicí zařízení je v bezprostředním kontaktu se zkoumaným materiálem (metoda ležící kapky, metoda max. tlaku v bublince, některé dynamické a odtrhové metody)

b/ Bezkontaktní – jedná se například o variantu metody visící kapky, kdy je materiál ve formě trnu na konci odtavován tepelným zdrojem. Speciální bezkontaktní metodu měření představuje metoda oscilující kapky, využívající levitačního tavení, kdy je na základě Reyleyghovy rovnice porovnávána frekvence a povrchové napětí oscilující kapky. Tato metoda má omezené využití pouze pro roztavené kovy.

O volbě vhodné experimentální metody rozhoduje řada faktorů, jako např. charakter studované kapalně fáze, předpokládaný teplotní rozsah měření, strukturní a objemové změny v průběhu ohřevu a v neposlední řadě též předpokládané hodnoty povrchového napětí.

Pro měření povrchového napětí anorganických tavenin a jeho teplotních a chemických závislostí, vzhledem k relativně vysokým teplotám měření a strukturním změnám projevujících se často během natavování, připadají v úvahu dvě základní skupiny metod: metody maximálního tlaku v bublince a metody ležící kapky. V zásadě lze použít i některé metody dynamické a odtrhové, které jsou však pro danou problematiku omezeny řadou faktorů (objemová dilatace, možné odplynění vzorku a pod).

Metoda maximálního tlaku v bublince, kterou lze dělit na jedno a dvoukapilárovou, disponuje naproti ostatním metodám řadou výhod – technická nenáročnost měřicí aparatury, vysoká rychlost měření a relativní přesnost. Mezi omezující faktory patří především problematický výběr materiálu kapilár, který musí splňovat dvě základní kritéria: rezistenci vůči reakcím s taveninou a vysokou teplotní odolnost. V úvahu připadá korund, nebo slitiny Pt-Rh, jejichž limitním faktorem je vysoká cena. Mezi další nevýhody patří nutnost kalibrace kapilár před měřením. Rovněž v oblasti teplot fázové přeměny a u vysoce viskózních materiálů dochází u této metody ke značným odchylkám a nereprodukovatelným anomáliím v měření díky ucpávání kapilár.

Nejčastěji používanou metodou na zjišťování povrchových vlastností tavenin je metoda ležící kapky. Její princip spočívá ve vyhodnocování geometrických parametrů kapky taveniny na nesmáčivé podložce. Principiálně rovněž dovoluje určovat hustoty měřených vzorků a jejich úhly smáčení.

TEPLOTNÍ PARAMETRY TÁNÍ

Metalurgické strusky patří mezi složité polykomponentní soustavy oxidů, fluoridů a ostatních doprovodných prvků a sloučenin a při natavování se obvykle chovají jako amorfni materiál. Z tohoto důvodu není jejich fázová změna vázaná na konkrétní teplotu, ale taví se v určitém teplotním intervalu. Jeho šířka, počáteční a konečná teplota celého procesu náleží k základním údajům pro jejich posuzování.

Proces přechodu soustavy z práškové formy do kapalného stavu je možné zachytit pomocí žárové mikroskopie. Výstupem této metody je žárová křivka, která vyjadřuje geometrické změny výchozího vzorku na teplotě a umožňuje stanovit teploty charakterizující děj smršťování, slinování a tání. V rámci tohoto procesu dochází u pevných látek ke snižování povrchu a celkového objemu. Tento děj je možno popsat například modelem založeným na

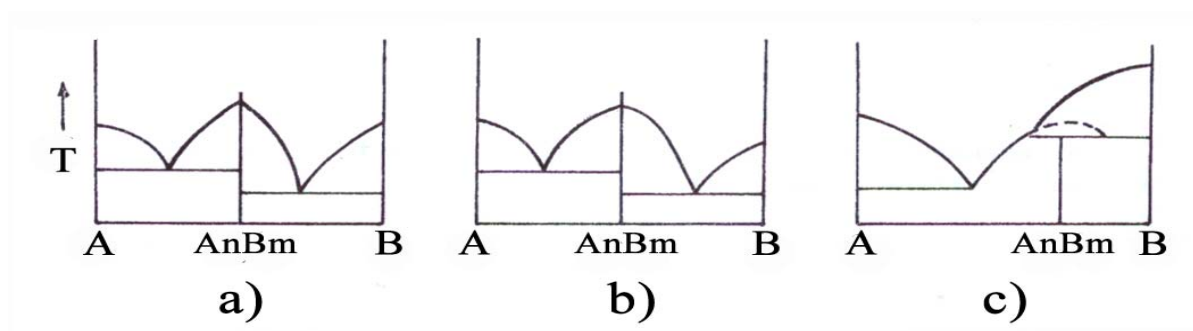
růstu částic a jejich spojovacích krčků. Současně popisuje vzájemné přibližování středů zrn. Celý proces charakterizuje Kingery-Bergova rovnice:

$$\alpha' = \frac{1}{4} \cdot r^{-\frac{6}{5}} \cdot k'^{\frac{1}{5}} \cdot t^{\frac{2}{5}} \quad (4.31)$$

Proces slinování může nastat relativně hluboko pod bodem tání soustavy, obvykle při 0,8-0,9 absolutní teploty tání. Proces slinování je ve své podstatě procesem fyzikálním, který není podmiňován chemickými ději.

FÁZOVÉ DIAGRAMY

Fázové diagramy jsou rovněž zdrojem informací o struktuře a vlastnostech anorganických tavenin a metalurgických strusek.

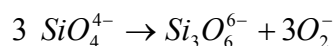
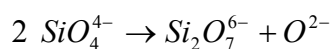


Obr. 4.11: Charakteristické fázové diagramy binárních soustav

Kvalitativní závěry se vyvozují z tvaru křivek likvidu a solidu fázových diagramů, zejména z hlediska existence chemických sloučenin, nebo intermediálních fází. Charakteristické tvary binární soustavy znázorňuje obr. 4.11

Tvary a), b), c), předpokládají existenci chemických sloučenin A_nB_m . Podle molekulární představy se existence chemické sloučeniny projeví maximem v zobrazení fázového diagramu. V případě a) jde o ostré singulární maximum, které svědčí o stabilitě chemické sloučeniny v tuhém i roztaveném stavu. Ploché maximum v případě b) ukazuje na disociaci při tání, disociace je tím větší, čím je maximum plošší. Příklad c) znázorňuje úplnou disociaci při tání, sloučenina A_mB_n taje inkongruentně, místo eutektických diagramů a), b) vzniká diagram peritektický. Maxima se mohou objevovat i na křivkách solidu. Složitější je zobrazování a výklad ternárních soustav.

Z hlediska iontové teorie se předpokládá nikoliv disociace sloučenin, ale disociace komplexních aniontů, např. křemičitanových, které jsou obsaženy ve struktuře tuhé fáze, např.



Tyto představy lépe vystihují podstatu metalurgických strusek.

Kvantitativní popis fázových diagramů vychází z termodynamických zákonitostí fázových rovnováh. Konkrétní formou je rovnice **Chatelier-Schrödingerova**:

$$\ln a_i = \frac{\Delta H_{i,f}}{R} \left(\frac{1}{T_{i,f}} - \frac{1}{T_i} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_i}^{T_{i,f}} \frac{dT}{T^2} \int_{T_i}^{T_{i,f}} \Delta C_{p,i} dT \quad (4.32)$$

Rovnice (4.32) udává vztah mezi aktivitou i -té složky a_i , teplotou likvidu T_i [K], teplotou tání $T_{i,f}$ [K], změnou entalpie tání $\Delta H_{i,f}$ [J.mol⁻¹] a změnou tepelné kapacity $\Delta C_{p,i}$ [J.K⁻¹] doprovázející přechod složky z tuhé do kapalně fáze. Není-li teplotní rozdíl mezi $T_{i,f}$ a T_i příliš velký, lze druhý člen pravé strany vztahu (4.32) zanedbat. Aktivita na levé straně rovnice (4.32) závisí na typu vznikajícího roztoku. Je-li roztok ideální, pak aktivita se rovná molovému zlomku $a_i = x_i$. s uvedenými předpoklady lze určit z rovnice (4.32) závislost teploty likvidu na koncentraci:

$$T_i = \frac{\Delta H_{i,f}}{\frac{\Delta H_i}{T_{f,i}} - R \ln x_i} = \frac{\Delta H_{i,f}}{\Delta S_{i,f} - R \ln x_i} \quad (4.33)$$

Zde $\Delta S_{i,f}$ [J.K⁻¹.mol⁻¹] udává změnu entropie tání. Derivací teploty likvidu podle složení se získá:

$$\frac{dT_i}{dx_i} = \frac{r\Delta H_{i,f} \cdot \frac{1}{x_i}}{(\Delta S_{i,f} - R \ln x_i)^2} \quad (4.34)$$

Při $x_i = 1$, tj. pro čistou složku přechází rovnice (4.34) na tvar:

$$\left(\frac{dT_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} = \frac{R\Delta H_{i,f}}{(\Delta S_{i,f})^2} = \frac{R.T_{i,f}^2}{\Delta H_{i,f}} = K_i \quad (4.35)$$

Konstanta K_i se označuje jako konstanta termické deprese (kryoskopická konstanta). Závisí pouze na termodynamických charakteristikách odpovídající složky, tj. $\Delta H_{f,i}, T_{i,f}$.

Dochází-li v tavenině k disociaci, pak rovnice (4.34) přechází na tvar:

$$\left(\frac{dT_i}{dx_i}\right)_{x_i=1} = k_{st}.K_i \quad (4.36)$$

Zde k_{st} představuje Stortenbekerův faktor udávající počet nových částic v tavenině, např. iontů.

Studium fázových diagramů a kryoskopická měření tak poskytují kvantitativní údaje o jejich struktuře. Termodynamická analýza fázových diagramů dnes představuje rozsáhlý obor fyzikální chemie.

4.4.3 Elektrochemické vlastnosti strusek

Mezi elektrochemické vlastnosti strusek náleží elektrická vodivost, převodová čísla iontů, elektrolyza a elektromotorická napětí galvanických článků. Měření těchto vlastností v roztavených struskách spolu s rentgenografickou analýzou ztuhlých strusek prokazují přesvědčivě iontovou povahu strusek.

Elektrická vodivost poskytuje kvantitativní údaje o vedení elektrického proudu anorganickými taveninami a metalurgickými struskami.

Pro měrnou vodivost H [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$; $S \cdot m^{-1}$] platí vztah:

$$H = \frac{1}{\delta} = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{C}{R} \quad (4.37)$$

Zde ρ [$\Omega \cdot m$] je měrný odpor, R [Ω] odpor, l [m] délka, δ [m^2] průřez vodiče. Veličina C [m^{-1}] určuje odporovou kapacitu, závisí na ploše a vzdálenosti elektrod v nádobce, ve které se měření vodivosti provádí. Odporovou kapacitu je nutné určit kalibrací elektrolytem se známou měrnou vodivostí. Roztavené strusky jsou elektrolyty, vodiče 2. řádu. Měření

elektrické vodivosti se proto provádí střídavým proudem s frekvencí 50-1000 Hz běžnými metodami měření odporu, např. Whetstonovým mostem. Obecně může elektrická měrná vodivost vykazovat závislost na frekvenci, což souvisí s pohybem iontů v silovém poli blízkých částic s elektrostatickým nábojem. Střídavý proud je nutný pro zamezení polarizačních jevů na elektrodách a elektrolyzy.

Měrná vodivost silně závisí na koncentraci, tj. povaze a množství iontů a molovém objemu taveniny. Pro porovnávání elektrické vodivosti různých roztavených elektrolytů se definuje **molová vodivost** vztahem:

$$\lambda = \frac{H}{C} \quad (4.38)$$

Zde λ [s.m².mol⁻¹] je molová vodivost. Měrná i molová vodivost jsou teplotně závislé formou Arrheniovy rovnice:

$$H = A_H \exp\left(-\frac{E_H}{RT}\right) \quad (4.39)$$

$$\lambda = A_\lambda \exp\left(-\frac{E_\lambda}{RT}\right) \quad (4.40)$$

Zde E_λ , E_H [J.mol⁻¹] odpovídají aktivační energie. Molová vodivost souvisí s viskozitou vztahem:

$$\lambda^\eta \cdot \eta = konst. \quad (4.41)$$

Tento vztah byl prokázán nejdříve empiricky. Z rovnic (4.39), (4.40), (146-3) vyplývá:

$$H^\eta \lambda = \eta_o A_\pi^\eta \exp\left[\frac{-\eta E_\lambda + E_\eta}{RT}\right] \quad (4.42)$$

Vztah (4.42) je nezávislý na teplotě, platí-li:

$$\frac{E_\eta}{E_\lambda} = \eta \quad (4.43)$$

Z hlediska měření elektrické vodivosti jsou metalurgické strusky málo systematicky prostudovány. Z výsledků studia roztavených vyplývá pokles elektrické vodivosti s rostoucím

obsahem oxidů. Totéž platí pro oxid fosforečný a hlinitý. Vysvětlení se nachází v tvorbě komplexních anionů, snižujících celkový počet iontů a zvyšujících svými rozměry viskozitu taveniny.

Vliv složení na elektrickou vodivost je složitý a není rovněž dostatečně objasněn. Pro binární soustavy s jedním společným iontem (např. kationem) se uvažuje vliv na aktivační energii elektrické vodivosti:

$$E = E_o + x_1 E_1 + x_2 E_2 \quad (4.44)$$

Zde E_o je konstanta. Z rovnic (4.40), (4.44) pak vyplývá:

$$\ln \lambda = a + bx_2 \quad (4.45)$$

Rovnice (4.45) se potvrdila experimentálně pro některé soli kyseliny trihydrokřemičité.

Výsledky studia elektrické vodivosti roztavených oxidů a metalurgických strusek prokazují, že hodnoty elektrické vodivosti jsou velmi blízké hodnotám pro typické elektrolyty. Odtud vyplývá závěr o iontové povaze elektrické vodivosti převažujících většiny studovaných soustav. Měrná vodivost soustav, blízkých metalurgickým struskám, se pohybuje v intervalu 0,1-5 [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$].

Kromě iontové vodivosti se vyskytuje rovněž smíšený typ vodivosti elektronové a iontové v soustavách, kde mohou existovat ionty s různými oxidačními čísly, např. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , tj. FeS , Cu_2S . Elektrická vodivost je pak výrazně vyšší.

Cenné informace poskytuje rovněž srovnání elektrické vodivosti a viskozity s fázovými diagramy. Nepravidelnosti na odpovídajících izotermách mohou indikovat existenci chemické sloučeniny.

Převodová čísla informují o podílu elektrického množství, přenášeného v roztaveném elektrolytu daným druhem iontu. Není-li elektrolyt umístěn v elektrostatickém poli, pohybují se ionty v podstatě neuspořádaně, obdobně jako částice plynu. Pod vlivem elektrostatického pole se pohybují určitou střední rychlostí směrem k odpovídající elektrodě. Označme rychlosti kationů V_K [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], rychlosti anionů V_A [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]. Pro přenos náboje pak platí:

$$Q_K = k \cdot V_K \quad Q_A = k \cdot V_K \quad (4.46)$$

Zde k je konstanta úměrnosti. Pro přenos celkového elektrického množství pak platí:

$$Q = Q_K + Q_A = k(V_K + V_A) \quad (4.47)$$

Převodové číslo kationu a anionu se definuje vztahem:

$$t_K = \frac{Q_K}{Q} = \frac{V_K}{V_K + V_A} = \frac{\lambda_K}{\lambda} \quad (4.48)$$

$$t_A = \frac{Q_A}{Q} = \frac{V_A}{V_K + V_A} = \frac{\lambda_A}{\lambda} \quad (4.49)$$

Mezi rychlostmi iontů a jejich molovými vodivostmi λ_K , λ_A , platí vztah:

$$\lambda = F(\lambda_K + \lambda_A) \quad (4.50)$$

Zde F [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$] je Faradayova konstanta. Z definic převodových čísel (4.48), (4.49) vyplývá:

$$t_K + t_A = 1 \quad (4.51)$$

Jsou-li rychlosti kationů a anionů stejné, převádějí oba ionty stejný elektrický náboj, pro převodová čísla platí $t_K = t_A = 0,5$. U vodných roztoků elektrolytů (s výjimkou hydroxoniového iontu H_3O^+ , kde se předpokládá přenos prostřednictvím vodíkových můstků) je tento poměr přibližně splněn. V anorganických taveninách a metalurgických struskách, kde jsou ionty v těsné blízkosti, se navzájem ovlivňují svými silovými poli. Elektrostatická pole, působící v soustavě mnoha částic, vytvářejí vlastně z anorganické taveniny jedinou makromolekulu.

Velmi složitá situace nastává v soustavách, kde jsou přítomny kationy (Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} , aj.), schopné vytvářet s kyslíkovými aniony komplexní aniony. Tyto komplexy mají ve srovnání s jednoduchými ionty (např. kationy I. Nebo II. hlavní podskupiny Mendělejevovy periodické soustavy) sníženou pohyblivost a tím rovněž nízká převodová čísla. Pohyblivosti a převodová čísla se velmi výrazně snižují s komplikovanější strukturou komplexu, někdy jsou prakticky nulová. Takový stav se experimentálně ověřil v soustavách typu oxidů alkalických kovů a kovů žíravých zemin s oxidem křemičitým. Prokázalo se, že pohyblivost a převodové číslo poměrně malých kationů Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} závisí nejen na pevnosti vazby s kyslíkem, nýbrž i na silách odpuzování mezi uvedenými kationy, které vzrůstají s rostoucím rozměrem kationu. Změna polarizace kyslíku všemi přítomnými kationy

mění pevnost vazby každého z nich. Důsledkem jsou různá převodová čísla, odlišná od 0,5, zejména pro kombinace kationů s oxidačními čísly 1 a 2.

Převodová čísla lze zjišťovat i u tuhých elektrolytů. Srovnání údajů o převodových číslech v různých soustavách poskytuje alespoň kvalitativní informaci o pevnosti vazby a struktuře.

Elektrolýza probíhá vlivem stejnosměrného elektrického proudu anorganické tavenině. Elektrolyticky se vyrábí řada kovů (Cu, Ni, Al). *Z hlediska studia metalurgických strusek podává elektrolýza informace o průběhu elektrodoových procesů a doplňuje údaje o povaze elektrické vodivosti.*

Kvantitativně se elektrolýza řídí Faradayovými zákony:

- 1) Hmotnost vyloučené látky je úměrná elektrickému množství
- 2) Při průchodu stejného elektrického množství je hmotnost vyloučené látky úměrná jejímu elektrochemickému ekvivalentu

Spojení obou zákonů lze vyjádřit vztahem:

$$m = \frac{M}{zF} \int_0^t I dt \quad (4.52)$$

Zde m [kg] je hmotnost, M [kg.mol⁻¹] je molová hmotnost, z oxidační číslo iontů. Elektrochemický ekvivalent udává poměr M/zF ; zde F [C.mol⁻¹] je Faradayova konstanta. Elektrické množství udává integrál:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (4.53)$$

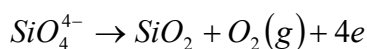
Zde I [A] je intenzita elektrického proudu, t [s] je čas. Nemění-li se intenzita elektrického proudu s časem, pak platí:

$$Q = I \cdot t \quad (4.54)$$

Proudový výtěžek φ [1] udává poměr teoretického elektrického množství podle (4.53) nebo (4.54) ke skutečnému:

$$\varphi = \frac{Q_t}{Q_s} \quad 0 < \varphi \leq 1 \quad (4.55)$$

Elektrolýza náleží k metodám studia vlastností křemičitanových tavenin. Na anodě dochází k uvolňování kyslíku podle reakce:



Při proudovém výtěžku $\varphi < 1$ lze usuzovat na určitý podíl elektronové vodivosti. K této situaci dochází při elektrolýze soustavy $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ kdy je při různých poměrech těchto komponent různý proudový výtěžek.

4.5 Termodynamika, kinetika a mechanismus rafinačních pochodů při výrobě kovů

4.5.1 Účel a principy rafinačních pochodů

Účelem rafinačních pochodů je zbavit vyrobený kov nežádoucích příměsí, které nepříznivě ovlivňují mechanické, chemické a jiné vlastnosti. Řada z těchto pochodů je založena na vhodných reakcích mezi struskou a kovem, reakcích v roztaveném kovu, případně fyzikálních metodách (destilace). V této stati uvedeme některé metalurgicky významné reakce pro ocel jako nejmasověji vyráběného kovu.

Rafinační reakce jsou většinou reakce oxidační; v jejich průběhu je vnášen do kovu kyslík, působící rovněž nepříznivě. Musí být proto snižován na přípustnou mez deoxidačními procesy. V důsledku některých z výše uvedených pochodů vznikají nekovové vměstky, které je nutné rovněž odstranit.

Fyzikálně - chemicky jde o reakce mezi dvěma různými fázemi. Výsledky předchozích statí zejména molekulární a iontové teorie roztavených strusek, zde budou aplikovány souběžně.

Výklad reakcí mezi roztaveným kovem a roztavenou struskou je složitější z hlediska iontové teorie strusek, přibližuje se však více fyzikálně-chemické realitě. Na mezifázovém rozhraní roztavená struska – roztavený kov probíhají elektrochemické reakce s účastí pozitivně i negativně nabitých iontů. **Rovnovážný stav mezi ionty a elektrony vyjadřuje Nernst-Petersova rovnice:**

$$\varepsilon = \varepsilon_o^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4.56)$$

Zde ε [V] je elektrodový potenciál, ε^0 [V] standardní elektrodový potenciál, R [Jmol⁻¹K⁻¹] molová plynová konstanta, F [C.mol⁻¹] Faradayova konstanta, Z [1] počet převáděných elektronů, T [K] absolutní teplota a_{ox} , a_{red} [1] aktivity oxidované a redukované formy.

Probíhají-li na mezifázovém rozhraní struska – kov dílčí reakce s elektrodovými potenciály:

$$(A^{2+}) + 2e \leftrightarrow [A] \quad \varepsilon_A = \varepsilon_A^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(A^{2+})}{a_{[A]}} \quad (4.57)$$

$$(B^{2-}) \leftrightarrow [B] - 2e \quad \varepsilon_B = \varepsilon_B^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{[B]}}{a_{[B^{2-}]}} \quad (4.58)$$

pak pro sumární reakci, při které se elektrony kompenzují, platí:

$$(A^{2+}) + (B^{2-}) \leftrightarrow [A] + [B] \quad (4.59)$$

V rovnovážném stavu se na mezifázovém rozhraní ustaví pouze jediný elektrický potenciál, tj. platí:

$$\varepsilon = \varepsilon_A = \varepsilon_B \quad (4.60)$$

Rovnovážnou konstantu rovnice (4.60) lze pak vyjádřit:

$$K = \frac{a_{[A]} \cdot a_{[B]}}{a_{(A^{2+})} \cdot a_{[B^{2-}]}} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (\varepsilon_A^0 - \varepsilon_B^0) \right] \quad (4.61)$$

Rovnovážná konstanta redukčně-oxidační reakce tedy závisí na standardních elektrodových potenciálech. Experimentální určení standardních elektrodových potenciálů však vyžaduje období standardní vodíkové elektrody s nulovým potenciálem. Obdobně lze vyjádřit rovnovážné konstanty jiných reakcí.

4.5.2 Rozdělení kyslíku mezi struskou a kovem

4.5.2.1. Rozdělení kyslíku mezi struskou a kovem z hlediska molekulární teorie strusek

Rozdělení lze popsat rovnicí:



Nová fáze (FeO) se začne vylučovat po překročení maximální rozpustnosti kyslíku v roztaveném železe. Rovnovážnou konstantu (Ernstův rozdělovací koeficient) rovnice (4.62) lze vyjádřit vztahem:

$$K_{(O)} = \frac{a_{(FeO)}}{a_{(FeO)}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.63)$$

Kde $a_{[FeO]}$, $a_{(FeO)}$ představují aktivity FeO v kovu a strusce.

Za předpokladu, že FeO v kovu tvoří nekonečně zředěný roztok, řídící se Henryho zákonem, platí: $a_{[FeO]} \approx [\%O]$, tj. aktivita se nahrazuje hmotnostním procentem kyslíku. Rovnice (4.63) pak přechází ve tvar:

$$K_{[O]} = \frac{a_{(FeO)}}{[\%O]} \quad T = \text{konst.} \quad (4.64)$$

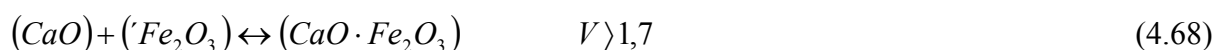
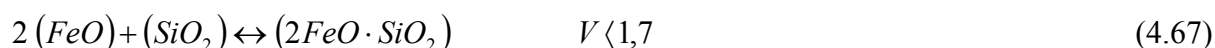
Sestává-li se nová fáze, struska, pouze z FeO , je $a_{(FeO)} = 1$ a obsah kyslíku v roztaveném železe je maximální, $[\%O]_{\max}$. Vztah (4.64) přechází na tvar:

$$K_{[O]} = \frac{1}{[\%O]_{\max}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.65)$$

Z (4.64) a (4.65) pak vyplývá pro strusku s libovolným obsahem FeO vztah pro určení aktivity (FeO):

$$\boxed{a_{(FeO)} = \frac{[\%O]}{[\%O]_{\max}}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.66)$$

kteřou lze stanovit pokusně analýzou koncentrace kyslíku v roztaveném kovu. Aktivita FeO ve strusce může klesat v kyselých i zásaditých struskách reakcemi:

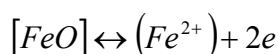


OXIDAČNÍ SCHOPNOST STRUSKY DEFINUJE MOLEKULÁRNÍ teorie roztavených strusek pomocí aktivity FeO ve strusce. Obdobný účinek jako FeO má i MnO , jehož rozdělení lze popsat formálně stejně. Ostatní oxidy (např. MgO , CaO , Al_2O_3 , aj.) nevykazují oxidační schopnost. Vysvětlení poskytuje molekulární teorie strusek; objasnění udává teorie iontová.

Formálně shodně lze popsat o rozdělení FeS mezi struskou a kovem.

4.5.2.2. Rozdělení kyslíku mezi struskou a kovem z hlediska iontové teorie strusek

Uvedené rozdělení lze vystihnout reakcemi:



Je zřejmé, že ionty železa a kyslíku putují souběžně, ke kompenzaci elektronů dochází na mezifázovém rozhraní struska-kov.

Rovnovážnou konstantu reakce (4.69) lze vyjádřit:

$$K_{[O]} = \frac{a_{(Fe^{2+})} \cdot a_{(O^{2-})}}{a_{[Fe]} \cdot a_{[O]}} = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[Fe]} \cdot a_{[O]}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.70)$$

protože podle iontové teorie strusek $a_{(FeO)} = a_{(Fe^{2+})} \cdot a_{(O^{2-})}$. Předpokládá-li se nízký obsah kyslíku v roztaveném kovu (tj. téměř čistý kov), lze položit $a_{[Fe]} \approx 1$. Vyhovuje-li rozpustnost kyslíku Henryho zákonu, lze dále položit: $a_{[O]} \approx \%O/$. S těmito zjednodušujícími předpoklady přechází vztah (4.70) v rovnici (4.69). Se stejnými zjednodušujícími předpoklady dochází tedy molekulární i iontová teorie strusek ke stejnému závěru. Další vývody jsou již shodné s rovnicemi (4.65) a (4.66).

OXIDAČNÍ VLASTNOST STRUSKY DEFINUJE IONTOVÁ TEORIE roztavených strusek rovněž aktivitou FeO v roztavené strusce, vyjádřenou ovšem součinem aktivit iontů kyslíku a železa. Oxidační schopnost oxidu manganatého vysvětluje iontová teorie blízkými hodnotami elektrodových potenciálů soustav Fe/Fe^{2+} a Mn/Mn^{2+} v elektrochemické řadě napětí kovů. Proto může Mn přecházet mezifázové rozhraní struska – kov podle schématu

(4.69). Ostatní oxidy, běžné v metalurgických struskách (CaO , MgO , Al_2O_3 , aj.), jejichž elektrodové potenciály kovů jsou v elektrochemické řadě napětí relativně vzdáleny od soustavy Fe^{2+}/Fe , nemohou proto vykazovat oxidační schopnost.

Formálně shodně lze z hlediska iontové teorie popsat rozdělení FeS mezi struskou a kovem.

4.5.3 Reakce odsíření

Síra v železe náleží mezi prvky s nepříznivým vlivem na mechanické vlastnosti železa v oceli. Při tuhnutí se vylučuje na hranicích zrn ve formě sulfidů a oxisulfidů s nízkými teplotami tání. Obdobně jako kyslík působí podstatné zhoršení mechanických vlastností a lámavost oceli v oblasti teplot 500 – 600°C. Maximální rozpustnosti jsou: α – železo 0,020 %, γ – železo 0,005 %, δ - železo 0,18 % (v hmotnostních % při 913°C).

Účelem odsíření je snížit obsah síry. Jeden z mechanismů odsíření na základě rozdělení mezi struskou a kovem byl připomenut ve statí 4.5.2.

4.5.3.1. Odsíření z hlediska molekulární teorie strusek

Odsíření lze popsat rovnicí:



s rovnovážnou konstantou

$$K_{[S]} = \frac{a_{(FeO)} \cdot a_{(CaS)}}{a_{[FeS]} \cdot a_{[CaO]}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.72)$$

Z (4.72) vyplývá:

$$a_{[FeS]} = \frac{a_{[FeO]} \cdot a_{[CaS]}}{a_{[CaO]} \cdot K_{[S]}} \quad (4.73)$$

Nízká aktivita $a_{[FeS]}$ vyžaduje z hlediska složení strusky nízkou aktivitu $a_{(CaS)}$ a $a_{(FeO)}$ a vysokou aktivitu $a_{(CaO)}$, tj. vysokou zásaditost strusky. Vliv teploty se promítá implicitně v $K_{[S]}$; odsíření vykazuje endotermní charakter a prospívá mu vysoká teplota.

Řídí-li se rozpustnost síry v kovu Henryho zákonem, je $a_{[FeS]} \approx \%S$; vztah (4.73) přechází na tvar:

$$[\%S] = \frac{a_{(FeO)} \cdot a_{(CaS)}}{a_{[CaO]} \cdot K_{[S]}} \quad (4.74)$$

Lze-li považovat strusku za ideální roztok, lze aktivity nahradit molárními zlomky; vztah (4.74) se pak dále zjednodušuje na tvar:

$$[\%S] = \frac{X_{(FeO)} \cdot X_{(CaS)}}{X_{[CaO]} \cdot K_{[S]}} \quad (4.75)$$

Úspěšnost odsíření se posuzuje podle **koeficientu odsíření (rozdělovacího koeficientu)**, určujícího poměr síry ve strusce a kovu, např.:

$$L_{[S]} = \frac{a_{(FeS)}}{a_{[FeS]}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.76)$$

Je žádoucí vysoká hodnota L_S . Kyselé složky (SiO_2 , P_2O_5 , aj.) tento poměr snižují. Odborná literatura uvádí řadu empirických a poloempirických vztahů pro jeho určení.

4.5.3.2. Odsíření z hlediska iontové teorie strusek

Reakční mechanismus předpokládá elektronové reakce na mezifázovém rozhraní struska – kov:



Je zřejmé, že ionty kyslíku a síry putují protisměrně, náboje se na mezifázovém rozhraní kompenzují. Rovnovážnou konstantu reakce (4.77) lze vyjádřit ve formě:

$$K_{[S]} = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{[O]}}{a_{[S]} \cdot a_{(O^{2-})}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.78)$$

Z (4.78) vyplývá:

$$a_{[S]} = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot a_{[O]}}{a_{(O^{2-})} \cdot K_{[S]}} \quad (4.79)$$

Nízká aktivita síry v kovu vyžaduje nízkou aktivitu siřníkových iontů ve strusce $a_{(S^{2-})}$, nízkou aktivitu kyslíku v roztaveném kovu $a_{[O]}$, vysokou aktivitu kyslíkových iontů ve strusce $a_{(O^{2-})}$, tj. vysokou zásaditost strusky z hlediska Lewisovy teorie. Vliv teploty se promítá implicitně, stejně jako v molekulárním výkladu, v rovnovážné konstantě K_S ; pro endotermní proces je příznivá vysoká teplota. Řídí-li se složky rozpuštěné v kovu Henryho zákonem, lze vyjádřit $a_{[S]} \approx [\%S]$, $a_{[O]} \approx [\%O]$ a vztah (4.79) se zjednodušuje:

$$[\%S] = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot [\%O]}{a_{(O^{2-})} \cdot K_{[S]}} = \frac{\gamma_{(S^{2-})} \cdot X_{(S^{2-})} \cdot [\%O]}{\gamma_{(O^{2-})} \cdot X_{(O^{2-})} \cdot K_{[S]}} \quad (4.80)$$

Vytváří-li struska dokonalý iontový roztok podle Těmkinovy teorie, pak $\gamma_{(O^{2-})} = \gamma_{(S^{2-})} = 1$ a dochází k dalšímu zjednodušení vztahu (4.80). Kritériem odsíření je opět rozdělovací koeficient; vyjádříme tento vztah z (4.80) ve tvaru:

$$L_{[S]} = \frac{x_{(S^{2-})}}{[\%S]} = K_{[S]} \cdot \frac{\gamma_{(O^{2-})} \cdot x_{(O^{2-})}}{\gamma_{(S^{2-})} \cdot [\%O]} \quad T = \text{konst.} \quad (4.81)$$

který se opět zjednodušuje pro dokonalý iontový roztok pro $\gamma_{(O^{2-})} = \gamma_{(S^{2-})} = 1$. Kyselé složky (P_2O_5 , SiO_2 , aj) a kationy s vysokým iontovým potenciálem snižují $\gamma_{(O^{2-})}$. Avšak i kationy Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} snižují $\gamma_{(O^{2-})}$, a to více, než $\gamma_{(S^{2-})}$ s ohledem na iontové poloměry O^{2-} a S^{2-} ($r_{O^{2-}} < r_{S^{2-}}$). Proto za přítomnosti uvedených kationů $\gamma_{(O^{2-})} / \gamma_{(S^{2-})} < 1$, koeficient odsíření klesá. Je proto účelné vnášení anionů O^{2-} přednostně z disociace CaO . Příznivě se projevuje i přísada CaF_2 za přítomnosti SiO_2 v důsledku reakce



4.5.4 Reakce odfosfoření

Fosfor v oceli snižuje zejména vrubovou houževnatost a působí křehkost oceli za studena. Nepříznivé působení fosforu se zhoršuje s vyšším obsahem uhlíku. V tuhém železe vytváří fosfory Fe_3P , Fe_2P , $(Fe_3P)_2$. V roztaveném železe se předpokládá atomární P , případně Fe_2P . Účelem odfosfoření je snížit obsah fosforu.

4.5.4.1. Odfosfoření z hlediska molekulární teorie strusek

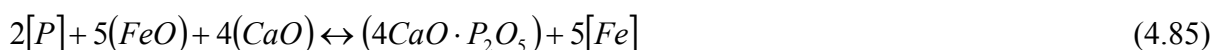
Molekulární teorie předpokládá dvě fáze reakce:



Tato fáze má oxidační charakter, je však zvrtná, tj. P_2O_5 se může roztaveným železem opět redukovat a přecházet do roztaveného kovu. Proto je nutné P_2O_5 vázat pomocí CaO na stabilní sloučeninu, znemožňující zpětnou reakci:



Součet (4.83) a (4.84) vede k výsledné reakci:



Rovnovážnou konstantu (4.85) lze vyjádřit ve formě:

$$K_{[P]} = \frac{a_{(Ca_4P_2O_5)} \cdot a_{[Fe]}^5}{a_{(P)}^2 \cdot a_{(FeO)}^5 \cdot a_{CaO}^4} \quad (4.86)$$

Vztah (4.86) lze zjednodušit, protože roztavený kov lze považovat za téměř čisté železo, lze položit $a_{[Fe]} \approx 1$. Odtud pak vyplývá:

$$a_{[P]} = \sqrt{\frac{a_{(Ca_4P_2O_5)}}{a_{(FeO)}^5 \cdot a_{(CaO)}^4 \cdot K_{[P]}}} \quad (4.87)$$

Nízká aktivita fosforu v roztaveném kovu vyžaduje nízkou aktivitu $a_{(Ca_4P_2O_5)}$ ve strusce, vysokou aktivitu $a_{(FeO)}$ ve strusce (tj. vysokou oxidační schopnost strusky) a vysokou aktivitu $a_{(CaO)}$ ve strusce (tj. vysokou zásaditost strusky). Vliv teploty se promítá implicitně

v rovnovážné konstantě $K_{[P]}$. Odfosfoření má exotermní charakter a termodynamicky jeho průběhu prospívá relativně nízká teplota. Řídí-li se rozpustnost fosforu v roztaveném kovu Henryho zákonem, lze položit $a_{[P]} \approx \%P$; vztah (4.87) se dále zjednoduší:

$$[\%P] = \sqrt{\frac{a_{(Ca_4P_2O_6)}}{a_{(FeO)}^5 \cdot a_{(CaO)}^4 \cdot K_{[P]}}} \quad (4.88)$$

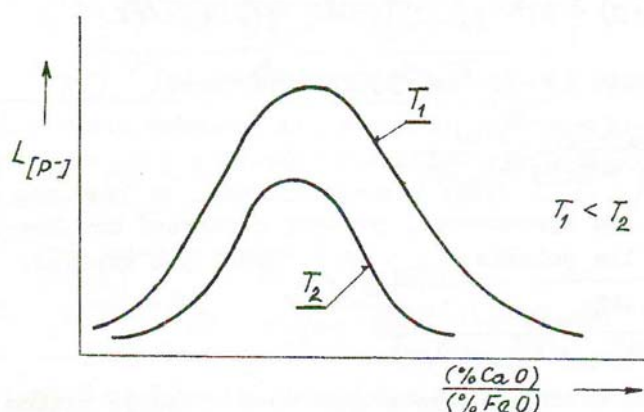
Lze-li považovat strusku za ideální roztok, lze nahradit aktivity složek molárními zlomky, pak (4.88) přechází na tvar:

$$[\%P] = \sqrt{\frac{X_{(Ca_4P_2O_6)}}{a_{(FeO)}^5 \cdot X_{(CaO)}^4 \cdot K_{[P]}}} \quad (4.89)$$

Účinnost odfosfoření charakterizuje opět **koeficient odfosfoření (rozdělovací koeficient)**, např. ve formě:

$$L_{[P]} = \frac{a_{(P)}}{a_{[P]}} \quad T = \text{konst.} \quad (4.90)$$

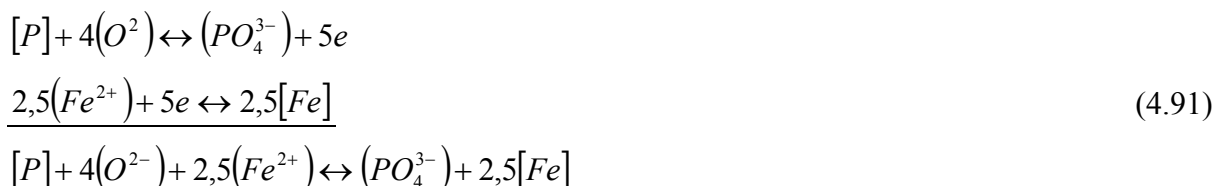
Požaduje se opět vysoká hodnota. Z obou fází reakce odfosfoření (4.84) a (4.85) vyplývá, že struska musí vykazovat jak oxidační schopnost, tak i zásaditost. Existuje tedy určitý optimální poměr CaO/FeO pro nejvýhodnější koeficient odfosfoření, jak schematicky ukazuje obr.4.12



Obr. 4.12: Závislost koeficientu odfosfoření na poměru CaO/FeO

4.5.4.2. Odfosfoření z hlediska iontové teorie strusek

Podle představ iontové teorie lze nejjednodušším způsobem vyjádřit odfosfoření reakcemi:



Ke kompenzaci elektronů dochází na mezifázovém rozhraní struska – kov. Rovnovážnou konstantu výsledné reakce (4.91) udává vztah:

$$K_{[P]} = \frac{a_{(PO_4^{3-})} \cdot a_{[Fe]}^{2,5}}{a_{[P]} \cdot a_{(O^{2-})}^4 \cdot a_{(Fe^{2+})}^{2,5}} \quad (4.92)$$

Pro téměř čistý roztavený kov lze položit $a_{[Fe]} \approx 1$. Z (4.92) lze odvodit:

$$a_{[P]} = \frac{a_{(PO_4^{3-})}}{a_{(O^{2-})}^4 \cdot a_{(Fe^{2+})}^{2,5} \cdot K_{[P]}} \quad (4.93)$$

Řídí-li se roztok fosforu v roztaveném železe Henryho zákonem, lze položit $a_{[P]} \approx \%P$; z (4.93) vyplývá:

$$[\%P] = \frac{a_{(PO_4^{3-})}}{a_{(O^{2-})}^4 \cdot a_{(Fe^{2+})}^{2,5} \cdot K_{[P]}} = \frac{\gamma_{(PO_4^{3-})} \cdot x_{(PO_4^{3-})}}{\gamma_{(O^{2-})}^4 \cdot x_{(O^{2-})}^4 \cdot \gamma_{(Fe^{2+})}^{2,5} \cdot x_{(Fe^{2+})}^{2,5} \cdot K_{[P]}} \quad (4.94)$$

Vytváří-li struska dokonalý iontový roztok podle Těmkinovy teorie, lze položit $\gamma_{(PO_4^{3-})} = \gamma_{(O^{2-})} = \gamma_{(Fe^{2+})} = 1$ a vztah (4.94) dále zjednodušit. Z (4.94) lze **určit rozdělovací koeficient fosforu ve formě:**

$$L_{[P]} = \frac{x_{[P_4^{3-}]}}{[\%P]} = K_{[P]} \frac{\gamma_{(O^{2-})}^4 \cdot x_{(O^{2-})}^4 \cdot \gamma_{(Fe^{2+})}^{2,5} \cdot x_{(Fe^{2+})}^{2,5}}{\gamma_{(PO_4^{3-})}} \quad (4.95)$$

Závěry o vlivu složení strusky a teploty na odfosfoření jsou obdobné jako u molekulární teorie, jsou však formulovány obecněji pomocí aktivit iontů. Kyselé složky

(SiO_2 , aj) snižují aktivitu kyslíkových iontů. Rovněž relativně silné kationy Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , vykazují silnější interakci s O^{2-} než relativně slabší kationt Ca^{2+} . Zásaditost strusky je proto účelné udržovat pomocí CaO . Kationy Fe^{2+} jsou však nezbytné. Pro závislost $L_{[P]}$ na obsahu CaO a FeO platí závislost obr.4.1. Kromě vztahu (4.95) uvádí literatura řadu dalších empirických nebo semiempirických vztahů.

Uvedené reakce jsou typickými příklady termodynamické analýzy reakcí mezi struskou a kovem. Dovolují posoudit základní vlivy složení strusky a teploty na rovnovážný stav reakce. Určení rovnovážných konstant, jejich teplotních závislostí a aktivit složek strusky však vyžaduje složité experimentální práce v oblasti vysokých teplot.

Obdobně lze analyzovat rozdělení a reakce jiných prvků (Mn , Cr , V , aj.).

4.5.4.3. Kinetika reakcí mezi roztavenou struskou a roztaveným kovem

Reakce výše uvedeného typu náleží mezi heterogenní reakce na rozhraní dvou kapalných fází. Obecně lze uvažovat schéma: difúze – adsorpce – chemická reakce – desorpce – difúze. Ustavuje-li se rovnováha chemických reakcí na mezifázovém rozhraní rychle, je celková rychlost procesu určena difúzí z obou fází k mezifázovému rozhraní. Je-li velmi nízký rozdíl mezi koncentracemi reagujících složek v hloubce obou fází a mezifázovým rozhraním, rozhoduje o rychlosti procesu soustava chemických reakcí. Konečným stavem je rovnováha za odpovídajících termodynamických podmínek.

Protože reakcí se zúčastňuje několik složek, je kinetická analýza obtížnějším problémem, než analýza termodynamická.

Z hlediska iontové teorie strusek se uplatňují rovněž rozdíly nábojů a elektrodových potenciálů na mezifázovém rozhraní. Nelze udat naprosto obecný předpis pro určení kinetiky reakcí; vyžaduje se opět rozbor jednotlivých dílčích článků a mechanismu procesu. Numerická řešení narážejí často na obtíže v určení difúzivit, rychlostních konstant a jiných faktorů ve složitých vícesložkových soustavách roztavené strusky a kovu. Zpravidla jsou nutné experimentální práce. Navíc se při kinetických problémech mohou uplatňovat ještě hydrodynamické vlivy a vlivy přenosu tepla. Podrobnější analýza je mimo oblast tohoto učebního textu.

Uvedme příklad řešení rychlosti reakce odsíření za předpokladu, že proces je řízen difúzí z kovu na mezifázové rozhraní, na kterém je rovnovážná koncentrace síry; difúze nechť se řídí I. Fickovým zákonem.

Pro difúzní tok pak platí:

$$J = F \cdot \frac{D}{h} \cdot (C_s - C_s^*) \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4.96)$$

kde $F[\text{m}^2]$ je plocha mezifázového rozhraní, $D [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ difúzivita síry v roztaveném kovu, $H[\text{m}]$ efektivní tloušťka difúzní vrstvy, $c_s[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ koncentrace síry v hloubce kovu, $c_s^*[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ rovnovážná koncentrace síry na mezifázovém rozhraní. Pro časovou změnu koncentrace v lázni za předpokladu konstantního objemu $V[\text{m}^3]$ platí:

$$-V \frac{dC_s}{dt} = J \quad (4.97)$$

Z (4.96) a (4.97) vyplývá diferenciální rovnice:

$$-\frac{dC_s}{dt} = \frac{F}{V} \cdot \frac{D}{h} \cdot (C_s - C_s^*) \quad (4.98)$$

Separací proměnných a integrací s počáteční podmínkou: $t = 0 \quad c_s = c_s^o$, lze z (4.98) za předpokladu všech dalších veličin rovnice konstantních odvodit:

$$\ln \frac{C_s^o - C_s^*}{C_s - C_s^*} = \frac{F}{V} \cdot \frac{D}{h} \cdot t \quad (4.99)$$

Náhradou molárních koncentrací hmotnostními procenty podle vztahu:

$$C = \frac{[\%S] \cdot \wp}{100 \cdot M_s} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (4.100)$$

kde $\wp[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ je měrná hmotnost, $m_s[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ molová hmotnost, $[\%S]$ hmotnostní procento síry, lze z (4.99) a (4.100) odvodit závislost koncentrace síry na čase:

$$[\%S] = [\%S]^o \cdot \exp\left(-\frac{F}{V} \cdot \frac{D}{h} \cdot t\right) + [\%S]^* \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{F}{V} \cdot \frac{D}{h} \cdot t\right)\right] \quad (4.101)$$

Uvedená analýza bere v úvahu pouze difúzi jedné složky, platí pro konstantní teplotu a rovnovážnou koncentrací na mezifázovém rozhraní při stacionární difúzi.

4.5.5 Desoxidace kovů

Účelem desoxidace (odkysličení) je zbavit kov přebytečného kyslíku. Principem desoxidace je afinitní řada prvků do kyslíku. Podle způsobu provedení lze rozdělit desoxidaci na několik metod.

- 1) srážecí (hlubinná) desoxidace;
- 2) difúzní desoxidace;
- 3) vakuová desoxidace;
- 4) desoxidace syntetickými struskami.

Z hlediska nejmasověji vyráběného kovu – oceli – se uplatňuje nejvíce metoda ad 1). Ostatní uvedené metody se používají v menším rozsahu ve speciálních případech.

4.5.5.1 Srážecí desoxidace

Při srážecí desoxidaci mohou probíhat reakce:



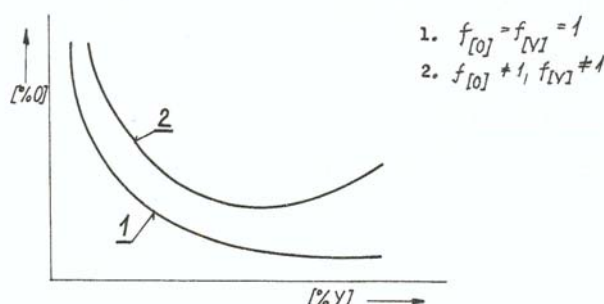
kde Me představuje obecně dvojmocný kov, Y desoxidující prvek. Oxidy MeO , Y_yO_z představují v reakcích (4.102) a (4.103) samostatné fáze. Je-li však koncentrace kyslíku pod hranicí jeho rozpustnosti v roztaveném kovu, je zřejmé, že samostatná fáze (MeO) nemůže vzniknout. Pro rovnovážnou konstantu reakce (4.103) platí:

$$K = \frac{a_{(Y_yO_z)}}{a_{[Y]}^y \cdot a_{[O]}^z} \quad (4.104)$$

Protože oxid Y_yO_z vytváří samostatnou fázi (tuhou nebo kapalnou), lze položit $a_{(Y_yO_z)} = 1$. Ze (4.104) pak vyplývá:

$$[\%O] = \frac{1}{a_{[Y]}^{y/z} \cdot K^{1/z} \cdot f_{[O]}} = \frac{1}{f_{[O]} \cdot f_{[Y]}^{y/z} \cdot K^{1/z} \cdot [\%Y]^{y/z}} \quad (4.105)$$

kde $f_{[O]}$, $f_{[Y]}$ jsou aktivitní koeficienty kyslíku a desoxidačního prvku vzhledem k Henryho zákonu. Řídí-li se složky rozpuštěné v kovu Henryho zákonem, lze položit $f_{[O]} = f_{[Y]} = 1$ a vztah (4.105) dále zjednodušit. Za této podmínky znázorňuje schematicky závislost koncentrace kyslíku na koncentraci desoxidační přísady křivka 1 na obr. 4.13.



Obr.4.13: Závislost obsah kyslíku na koncentraci desoxidačního prvku

Křivka 2 znázorňuje případ, kdy $f_{[O]} \neq 1$, $f_{[Y]} \neq 1$. Příčina takového průběhu spočívá v interakcích mezi složkami, obsaženými v roztaveném kovu. Kromě hlavních interakcí mezi kovem a kyslíkem $Me-P$, kyslíkem a desoxidačním prvkem $Y-O$ existují i v nejjednodušším ternárním systému $Me-O-Y$ ještě interakce mezi kovem a desoxidačním prvkem $Me-Y$. Zásadní podmínkou desoxidace je, aby energie interakce mezi kyslíkem a desoxidačním prvkem byla větší než mezi kovem a kyslíkem, tj. $\varepsilon_{Y-O} > \varepsilon_{Me-O}$. Energie interakce ε_{Me-O} , ε_{Me-Y} ovlivňují aktivitní koeficienty $f_{[O]}$, $f_{[Y]}$. Z průběhu křivky 2 na obr. 4.13 je zřejmé, že po dosažení obsahu desoxidačního prvku, odpovídající minimu křivky, se snižuje hodnota součinu $f_{[O]} \cdot f_{[Y]}$. Křivky typu 2 lze pokusně zjistit při desoxidaci železa, niklu, kobaltu, manganem, vanadem, chromem a jinými desoxidačními přísadami.

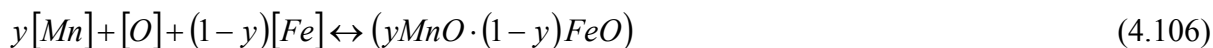
Reakce desoxidace jsou většinou exotermní, jejich průběhu prospívá proto relativně nízká teplota.

Nejmasověji vyráběný kov – ocel – se nejčastěji desoxiduje manganem (ve formě feromanganu), křemíkem (ve formě ferosilicia) a hliníkem. Kromě toho se používá titan, vápník, vzácné zeminy (lantan, cer, apod.) Vzácné zeminy vytváří stabilní sirníky a omezují nehomogenitu při tuhnutí oceli, zvyšují plastické hodnoty a vrbovou houževnatost.

Komplexní desoxidovadla jako silikomangan ($Fe-Mn-Si$), tzv. AMS-slitiny ($Fe-Mn-Si-Al$), alsimin ($Fe-Si-Al$), silikokalcium ($Ca-Si$), silicium – zirkon ($Fe-Si-Zr$) se při optimální volbě koncentrací uplatňují na zvýšení desoxidačního účinku, mohou snížit teploty tání a

měrnou hmotnost nekovových vměstků. Poslední dva faktory příznivě ovlivňují jejich odstraňování.

Uvedme hlavní reakce při desoxidaci. Pro mangan:



Reakce (4.106) se uplatňuje při nízkých obsazích manganu. Při vysokých obsazích probíhá reakce:



Výraznější desoxidační účinek má křemík. Při nízkých obsazích křemíku (0,02 – 0,05 % hmotnostních) mohou probíhat reakce:



Při vyšších obsazích probíhá reakce:



Nejsilněji působí hliník. Při velmi nízkých obsazích probíhá reakce:



Při vyšších obsazích pak:



Za přítomnosti dusíku vzniká nitrid hliníku. Al_2O_3 vytváří velmi jemně dispergované vměstky, které se obtížně odstraňují. Má vliv na tvar a uspořádání oxisulfidických vměstků, jejichž některé typy vedou ke snížení tažnosti, koncentrace a vrubové houževnatosti ocelí. Obecně platí postup desoxidace od méně účinných k účinnějším desoxidačním přísadám.

Nevýhodou srážecí desoxidace je vznik nekovových vměstků v roztaveném kovu.

4.5.5.2. Difúzní desoxidace

Difúzní desoxidace využívá rovnovážné konstanty (4.63) reakce (4.62). Snižováním aktivity FeO ve strusce se snižuje rovněž aktivita kyslíku v uvedeném kovu. Tím se vytváří podmínky pro platnost nerovnosti:

$$a_{[FeO]} \gg K_O \cdot a_{(FeO)} \quad (4.113)$$

případně obdobné nerovnosti, vyplývající z (4.64):

$$[\%O] \gg K_O \cdot a_{(FeO)} \quad (4.114)$$

Z nerovnosti (4.113), případně (4.114) a hodnoty rovnovážné konstanty K_O při stálé teplotě vyplývá převod kyslíku z hloubky roztaveného kovu k mezifázovému rozhraní struska – kov difúzí. Proto je pochod pomalý.

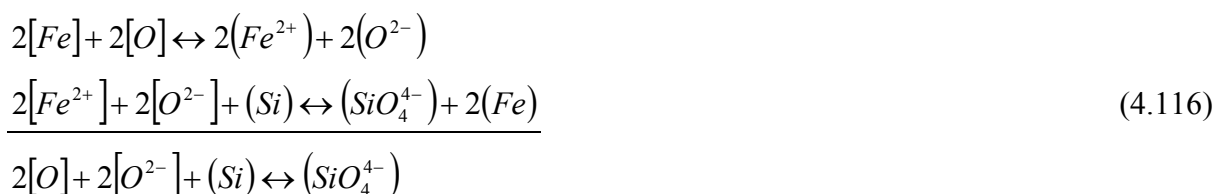
Oxid FeO ve strusce se redukuje uhlíkem (ve formě rozemletého koksu) za vzniku černých karbidických nebo polokarbidických strusek, nebo křemíkem (ve formě jemně rozemletého ferosilicia) za vzniku bílých redukčních strusek.

Odpovídající redukce jsou:



Desoxidační produktem reakce (4.115) je plyn.

Při redukci křemíkem:



Případně z hlediska molekulární teorie:



Výhodou difúzní desoxidace je vznik produktů na mezifázovém rozhraní a minimální znečištění kovové lázně. Pochod vyžaduje minimální oxidační atmosféru. Kineticky lze difúzi kyslíku k mezifázovému rozhraní popsat obdobně jako ve stati 4.5.5.

Prakticky se difúzní desoxidace používá v redukční periodě při výrobě oceli v elektrických obloukových pecích, případně při Siemens-Marinského pochodu.

4.5.5.3. Vakuová desoxidace a uhlíková reakce

Vakuová desoxidace je založena na uhlíkové reakci:



probíhající mezi uhlíkem a kyslíkem v roztaveném kovu. Reakci (4.118) nelze zaměňovat s reakcí mezi tuhým uhlíkem a plynným kyslíkem za vzniku plynného oxidu uhelnatého.

Mimopecním vakuováním roztaveného kovu se odvádí CO a tím porušuje rovnováha reakce (4.118). Je zřejmé, že při desoxidaci dochází rovněž ke snižování obsahu uhlíku.

Termodynamickou rovnovážnou konstantu reakce (4.118) lze vyjádřit vztahem:

$$K = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{f_C \cdot [\%C] \cdot f_{[O]} \cdot [\%O]} \quad (4.119)$$

kde $f_{[C]}$, $f_{[O]}$ udávají aktivitní koeficienty vzhledem k Henryho zákonu. Obsahy uhlíku a kyslíku v roztavené oceli nedovolují položit v rovnici (4.119) $f_{[C]} = f_{[O]} = 1$. Rovnovážný parciální tlak CO v rovnici (4.119) je nutné vyjádřit součtem:

$$P_{CO} = P_v + h_s \cdot \wp_s + h_K \cdot \wp_K + p_K \quad (4.120)$$

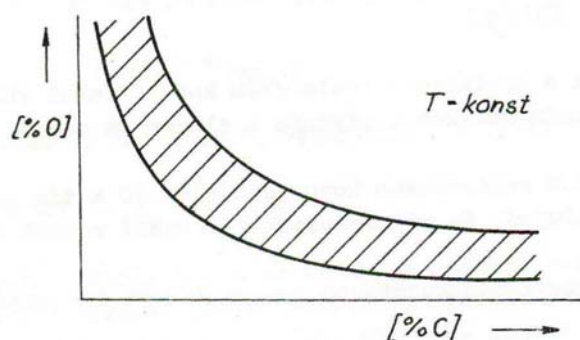
kde p_v představuje vnější tlak, h_s , h_K výšky sloupce strusky a kovu nad bublinou CO , $\wp_s$, $\wp_K$ měrné hmotnosti roztavené strusky a roztaveného kovu. Poslední člen (4.120) vyjadřuje tzv. kapilární tlak:

$$p_K = \frac{2\sigma_{e-g}}{r} \quad (4.121)$$

kde σ_{e-g} udává povrchové napětí, r poloměr bubliny CO . Výraz (4.121) se uplatňuje při $r \ll 1\text{ mm}$, vyplývá z něj, že kapilární tlak se podstatně zvyšuje s klesajícím poloměrem bublin CO . Pro $r \rightarrow 0$ a $p_K \rightarrow \infty$; platí, že bubliny CO nemohou vznikat v homogenní tavenině kovu. Bubliny CO mohou vznikat na vyzdívce vakuové aparatury, případně na nekovových

vměstcích, dispergovaných v tavenině. Jakmile již vzniknou, platí pro jejich další růst, případně zánik, termodynamické podmínky pro vznik zárodků nové fáze ve fázi staré.

Další problém v rovnici (4.121) představuje určení h_K ; bubliny CO mohou totiž vznikat po celé výšce roztaveného kovu. Je třeba poznamenat, že reakce (4.118) je velmi významná při tzv. „varu“ oceli. Pro obtížnost pokusů byl dlouho nejasný její tepelný efekt. Nové údaje prokazují slabě exotermní tepelné zabarvení uvedené reakce. Z výše uvedených důvodů – nezanedbání $f_{[C]}$, $f_{[O]}$, proměnná hodnota h_K , kapilární tlak p_K , tepelný efekt reakce – lze závislost koncentrace kyslíku na koncentraci uhlíku graficky znázornit nikoliv křivkou, ale oblastí, ve které se pohybují rovnovážné hodnoty podle obr. 4.14.



Obr. 4.14: Rovnovážný stav uhlíkové reakce

Neuplatňuje-li se kapilární tlak, je-li $h_S \cdot \varphi \ll h_K \cdot \varphi_K$, lze z (4.119) – (4.121) odvodit zjednodušený vztah

$$[\%O] = \frac{P_V + \bar{h}_K \cdot \varphi_K}{K' \cdot [\%C]} \quad T = konst. \quad (4.122)$$

Kde K' není pravá termodynamická rovnovážná konstanta; s touto souvisí vztahem

$$K' = K \cdot f_{[C]} \cdot f_{[O]} \quad (4.123)$$

Odtud vyplývá, že K' se mění s koncentrací obou prvků, rozpuštěných v roztaveném kovu. Střední hloubku roztaveného kovu vyjadřuje:

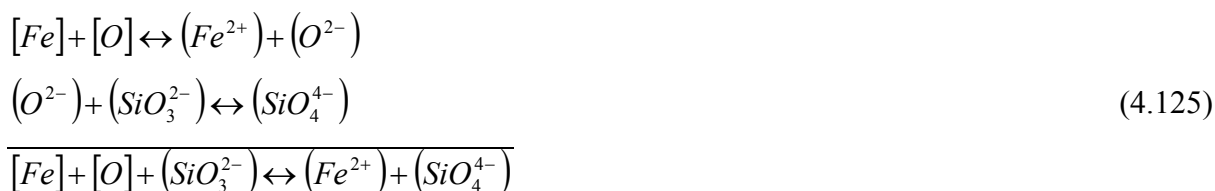
$$\bar{h}_K = \frac{V}{F} \quad (4.124)$$

kde $V[\text{m}^3]$ představuje objem roztaveného kovu, $F[\text{m}^2]$ plochu hladiny.

Vakuová desoxidace velmi účinně snižuje obsah kyslíku v kovu, produktem disociace je plyn, nedochází tedy ke znečišťování kovu tuhými nebo kapalnými vměstkami. Uplatňuje se při vakuovém tavení a vakuovém odlévání neuklidněných ocelí. Snižování obsahu kyslíku vede současně k rozpouštění oxidických vměstků. Dmýchání inertního plynu do roztaveného kovu podporuje vakuovou desoxidaci promícháváním roztaveného kovu a urychluje přechod neodplyněného kovu k povrchu. Nevýhodou vakuové desoxidace je její nákladnost, spojená s konstrukcí a provozem vakuové aparatury v technickém měřítku udržující velmi nízký tlak.

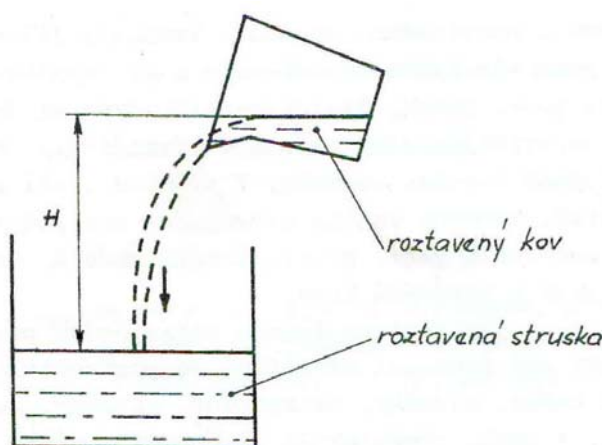
4.5.5.4. Desoxidace syntetickými struskami

Desoxidace syntetickými struskami je založena na reakcích:



Z reakce (4.125) vyplývá, že syntetické strusky, používané k desoxidaci, musí vykazovat kyselý charakter, daný vysokou koncentrací SiO_2 . Nesmějí obsahovat složky oxidační, tj. zejména FeO a MnO .

Prakticky se desoxidace syntetickými struskami provádí litím roztaveného kovu do roztavené strusky z velké výšky podle obr. 4.15



Obr. 4.15: Schéma desoxidace syntetickými struskami

Tím dochází k dispergování kovu na jemné kapičky, emulgované v roztavené strusce, a k podstatnému zvýšení reakčního povrchu, řádově 10^5 krát ve srovnání s difúzní desoxidací. Růstem reakčního povrchu roste i rychlost reakce. Kinetiku desoxidace lze podpořit promícháváním kovu i strusky.

Obsahuje-li roztavený kov mangan, probíhají další reakce zvyšující účinnost této metody desoxidace:



tj. mangan redukuje křemičitanové aniony v roztavené strusce. Vyredukovaný křemík přechází do roztaveného kovu, kde dále reaguje s kyslíkem:



Tekutost strusky a mezifázové napětí na rozhraní struska – kov rozhodují o schopnosti strusky ke koalescenci a usnadnění jejího vyplouvání z kovu. Proto se v syntetických struskách SiO_2 částečně nahrazuje Al_2O_3 a TiO_2 . K současnému odsíření při desoxidaci se používají i strusky, obsahující CaO (tj. zásadité), s nízkým obsahem SiO_2 a CaO , nahrazeným CaF_2 nebo CaC_2 .

Desoxidace syntetickými struskami a vakuová desoxidace vede k ocelím s vysokým stupněm mikročistoty.

4.5.6 Nekovové fáze v kovu

4.5.6.1. Vznik a vyplouvání vměstků

Nekovové fáze vytvářejí vměstky, podstatně se lišící svým chemickým složením, strukturou, tvarem, fyzikálními i mechanickými vlastnostmi od kovu. Působí obtíže při jeho mechanickém zpracování (válcováním, tažením, lisováním), vystavení kovu tepelnému a chemickému namáhání. Vznikají již v roztaveném kovu.

EXOGENNÍ VMĚSTKY jsou výsledkem korozivního a erozivního působení roztaveného kovu na vyzdívku pece, pánví, licích kanálů. Svým složením odpovídají používaným keramickým materiálům: jde o složité křemičitany. Mezi exogenními vměstky mohou být i stržené částice strusky. V průměru tvoří exogenní vměstky 30% podílu všech vměstků. Zábрана vzniku exogenních vměstků spočívá v pečlivé údržbě keramických materiálů pecí, pánví, licích kanálů, kokil, forem i opatřeními v průběhu tavby a odlévání kovu.

ENDOGENNÍ VMĚSTKY jsou převážně výsledkem rafinačních pochodů. Vylučují se z kovu změnou teploty při dosažení maximální rozpustnosti. Jejich složení je velmi pestré; jde o oxidy, sulfidy, oxisulfidy, nitridy, karbidy, fosfidy, kyanidy, kyanatany, aj. V oceli představují 70% podílu všech vměstků. Jsou součástí všech kovů, i v nejčistší oceli lze nalézt v 1 cm^3 $10^4 - 10^5$ submikroskopických vměstků.

Hlavní opatření při vzniku endogenních vměstků je poskytnutí dostatečného času pro jejich vyplouvání. Pro stanovení rychlosti vyplouvání uvažujeme nekovový vměstek kulového tvaru s poloměrem r , hmotností m , hustotou ρ_1 , vyplouvající laminárně v roztaveném kovu s hustotou ρ_2 a dynamickou viskozitou η .

Na vměstek působí gravitační síla a síla vztlaku v důsledku Archimédova zákona. Výslednici těchto dvou sil lze vyjádřit vztahem:

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot g (\rho_2 - \rho_1) \quad [\text{N}] \quad (4.128)$$

Sílu hydrodynamického odporu při rovnoměrné rychlosti vyplouvání a laminárním obtékání udává Stokesův vztah:

$$F_2 = 6\pi \cdot r \cdot \eta \cdot V \quad [\text{N}] \quad (4.129)$$

Z rovnováhy sil $F_1 = F_2$ vyplývá Stokesova rovnice pro rychlost vyplouvání vměstků:

$$\boxed{v = \frac{2}{g} r^2 \cdot \frac{\rho_2 \cdot \rho_1}{\eta} \cdot g} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4.130)$$

Rychlost vyplouvání vměstku je podle (4.130) přímo úměrná čtverci poloměru a rozdílu hustot vměstku a roztaveného kovu, nepřímo úměrná dynamické viskozitě roztaveného kovu. Vliv teploty se promítá implicitně převážně v hodnotě dynamické viskozity roztaveného kovu, podstatně méně ve změně hustot vměstku a kovu s teplotou.

Kritickou rychlost, kdy laminární proudění přechází v turbulentní, lze vyjádřit vztahem:

$$V_{kr} = \text{Re} \cdot \frac{\eta}{\rho_2 \cdot r} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (4.131)$$

kde Re představuje Reynoldsovo bezrozměrové hydrodynamické kritérium. Pro kritickou rychlost je $Re = 1160$; při této hodnotě přestává platit (4.130). Z (4.130) a (4.131) vyplývá kritický poloměr:

$$r_{kr} = \sqrt{\frac{g \cdot Re \cdot \eta^2}{2 \cdot \wp_2 (\wp_2 - \wp_1) \cdot g}} \quad [\text{m}] \quad (4.132)$$

Pro $r < r_{kr}$ se vměstky pohybují laminárně, pro $r > r_{kr}$ turbulentně. Rozdíl $(\wp_2 - \wp_1)$ závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech roztaveného kovu nebo slitiny a vměstku. Hodnotu Q_1 snižují některá komplexní desoxidovadla.

Za předpokladu všech konstantních veličin – s výjimkou poloměru nekovového vměstku – vyplývá ze Stokesovy rovnice (4.130) růst rychlosti vyplouvání se čtvercem poloměru, tj. parabolická závislost na poloměru vměstku. Větší poloměr je tedy výhodný pro vyplouvání vměstků.

Pro vměstky větší velikost vede výpočet podle Stokesovy rovnice (4.130) k příliš vysokým hodnotám. Pro sílu odporu pak platí Newtonův zákon.

$$F_2 = Kr^2 \eta V^2 \quad K = \frac{24}{Rl} \quad (4.133)$$

Zde Re představuje Reynoldsovo hydrodynamické kritérium v oblasti laminárního proudění. Pro rychlost vyplouvání tuhých vměstků pak lze odvodit.

$$V = \left(\frac{4\pi}{K} \frac{\wp_2 \cdot \wp_1}{\eta} r \right)^{1/2} \quad (4.134)$$

Pro kapalně vměstky platí vztah Adama-Rybčinského, uvažující pohyb kapalně fáze uvnitř vměstku:

$$V = \frac{2}{3} \frac{\wp_1 - \wp_2}{\eta} r^2 \frac{\eta + \eta_v}{2\eta + 3\eta_v} \quad (4.135)$$

Zde η [Pa·s] představuje dynamickou viskozitu kovu, η_v [Pa·s] dynamickou viskozitu kapalněho vměstku. Srovnání se Stokesovým vzorcem vede k závěru o větší rychlosti vyplouvání kapalných vměstků stejné velikosti, tj. o stejné hodnotě poloměru. Při $\eta_v \gg \eta$ přechází rovnice Adama-Rybčinského v rovnici Stokesovu (4.130).

Vzniká-li vměstek v tuhé fázi, zpravidla nezaujímá kulový tvar. Hydrodynamický odpor vzrůstá s odchylkou od kulového tvaru, nekulové vměstky vyplouvají s menší rychlostí. Korekce Stokesovy rovnice se provádí tzv. tvarovým faktorem, definovaným relací:

$$\chi = \frac{Meg}{r_{st}} \quad 2 \leq \chi \leq 5 \quad (4.136)$$

Zde r_{eg} [m] je tzv. ekvivalentní poloměr koule, jejíž objem je rovný objemu vměstku, r_{st} [m] je Stokesův poloměr koule se stejnou hustotou a rychlostí pohybu. Korigovaná Stokesova rovnice pak nabývá tvaru:

$$V = \frac{2}{g} \cdot \frac{r^2(\rho_2 - \rho_1)}{\eta \cdot \chi} \cdot g \quad (4.137)$$

4.5.6.2. Termodynamické a kinetické faktory růstu vměstků

Vznik a nárůst vměstku se řídí termodynamickými zákonitostmi o vzniku nové fáze ve fázi staré. Intenzitu vzniku vměstků v roztaveném kovu lze popsat rovnicí:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (4.138)$$

Zde I [Ncm²s⁻¹] je intenzita vzniku vměstků, N počet vměstků, T [K] absolutní teplota, k [J · K⁻¹] Boltzmannova konstanta, ΔG [J] změna Gibbsovy energie při vzniku zárodku vměstku (tj. nové fáze) s kritickou velikostí.

$$\Delta G = \frac{16\pi\tau^3V^2}{3(kT)^2(\ln \alpha)^2} \quad (4.139)$$

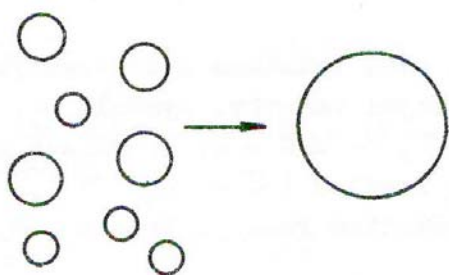
Zde τ [Jm⁻²] je mezifázové napětí, V [m³mol⁻¹] molový objem vměstku, α [1] stupeň přesycení. Pro desoxidační produkty se stupeň přesycení definuje poměrem součinu aktuálních koncentrací kyslíku a desoxidačního činidla, $\%Y / \%O$ k stejnému součinu při termodynamické rovnováze. Předexponenciální faktor se definuje vztahem:

$$A = N^* \left(\frac{\tau}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2V}{g\pi}\right)^{1/3} N \frac{kT}{h} \quad (4.140)$$

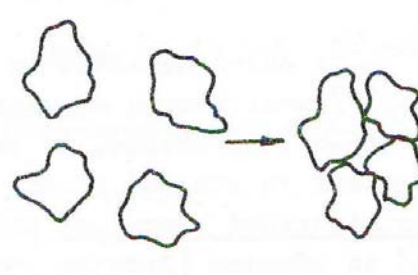
Zde N^* udává počet atomů na povrchu kritického zárodku, N počet atomů na jednotku objemu původní fáze, h [J·s] Planckovu konstantu. Výrazy předpokládají homogenní nukleaci. Stupeň přesycení, potřebný při heterogenní nukleaci, je podstatně nižší.

Vměstky mohou zvětšovat svůj rozměr difúzním růstem a srážkami koloidních částic-koalescencí a koagulací.

Je výhodou, vznikají-li nekovové vměstky v kapalně fázi. Vzniklé částice zaujímají kulový tvar; kromě toho se mohou seskupovat ve větší agregátní celky, tzv. koalescencí, jejíž schéma znázorňuje obr. 4.16.



Obr. 4.16 Schéma KOALESCENCE



Obr. 4.17 Schéma KOAGULACE

Podle tohoto schematu z několika menších kapek vzniká kapka větší, fázové rozhraní mezi původními kapkami zaniká. Změnu Gibbsovy energie při koalescenci udává vztah:

$$\Delta G = (S_2 - S_1) \cdot \sigma \quad [\text{J}] \quad T = \text{konst.} \quad (4.141)$$

Kde σ [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$] udává povrchovou energii, S_1 [m^2], S_2 [m^2] plochy povrchů před a po spojení. Protože $S_1 > S_2$, $\Delta G < 0$. Z rovnice (4.141) rovněž vyplývá, že pro koalescenci je výhodná vysoká hodnota mezifázového napětí. Je třeba znovu upozornit, že mezifázové napětí závisí na adsorpci z roztoků a povrchově aktivních látkách.

Koalescenci dvou kapalných nekovových vměstků předchází vznik kovového spoje (můstku). Změnu poloměru zakřivení a s časem popisuje Frenkelova rovnice:

$$a^2 = \frac{3}{2} \frac{\tau r}{\pi \eta} t \quad (4.142)$$

Zde r [m] je poloměr, η [Pa·s] dynamická viskozita, τ [Nm^{-1}] povrchové napětí kapek. Pro různé poloměry rychlost koalescence podmiňuje menší poloměr, při různých viskozitách

určuje rychlost koalescence viskozita nižší. Rovnici (4.142) vyhovují dobře experimentální údaje při $\eta > 7 [\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}]$. Při nižších hodnotách viskozity se uplatní relace:

$$a^2 = K \left(\frac{\tau r}{\eta} t \right)^{1/2} \quad (4.143)$$

Snížení teploty tání a tím možnosti vzniku vměstku v kapalně fázi napomáhají některá komplexní desoxidovadla. Větší agregátní celky z tuhých vměstku mohou vznikat koagulací, jejíž schéma znázorňuje obr. 4.17.

Je zřejmé, že při koagulaci zůstává zachováno fázové rozhraní mezi původními menšími částicemi. Změnu Gibbsovy energie při koagulaci udává vztah:

$$\Delta G = (\sigma - \sigma_V)(S_2 - S_1) \quad [\text{J}] \quad T = \text{konst.} \quad (4.144)$$

kde $\sigma [\text{Jm}^{-2}]$ udává mezifázovou energii mezi vměstkem a roztaveným kovem, $\sigma_V [\text{Jm}^{-2}]$ mezifázovou energii mezi tuhými vměstky. Symboly S_1, S_2 jsou totožné s (4.141). Je zřejmé, že pro $\sigma = \sigma_V$ je $\Delta G = 0$; koagulace neprobíhá. Pro koagulaci je výhodná vysoká hodnota rozdílu $(\sigma - \sigma_V) > 0$.

Perikinetické koagulaci podléhají částice o rozměru řádově pod 10^{-4} cm, pohybující se náhodně (Brownův pohyb).

Ortokinetické koagulaci podléhají částice o průměru nad 10^{-3} cm vlivem silových polí: gravitace (vyplouvání), elektrické pole (elektroporeza), koncentrační (pohyb vlivem sil adsorpce), elektrické pole (elektroporeza), koncentrační (pohyb vlivem sil adsorpce), konvektivní (přirozená nebo nucená konvekce).

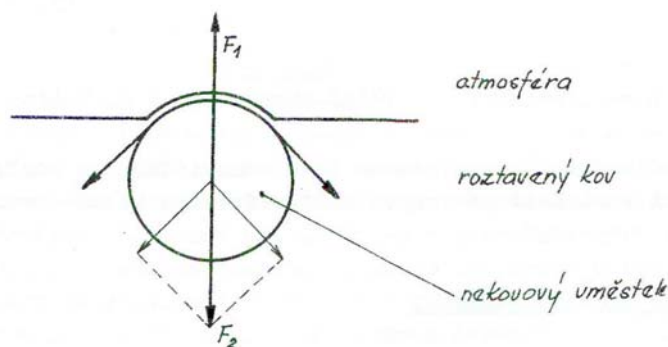
Pro částice o průměru řádově 10^{-4} cm se uplatňují oba typy koagulace. Ke koagulaci dochází u tuhých nebo polotuhých vměstků, jako jsou: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$, oxidem křemičitým nasycené křemičitany, hlinitokřemičitany s vysokým obsahem SiO_2 nebo Al_2O_3 , oxidické vměstky $\text{MnO} - \text{FeO}$ s nízkým obsahem FeO , aj.

Rovněž kineticky probíhá koagulace podstatně pomaleji, než koalescence. Vznik tuhých nekovových vměstků je tedy z hlediska jejich odstranění z roztaveného kovu nebo slitiny vyplouváním nevýhodný.

Teploty tání nekovových vměstků se pohybují v rozmezí 1190°C (FeS) do 2280°C (Cr_2O_3); měrné hmotnosti od $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (SiO_2) do $5,75 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (ZrO_2).

4.5.6.3. Průchod vměstků mezifázovým rozhraním

Vysoké mezifázové napětí mezi roztaveným kovem a nekovovým vměstkem vede ke špatné smáčitelnosti a podporuje tedy vyplouvání vměstků. Předpokládejme nyní, že nekovový vměstek dosáhne hladiny kovu, nepokrytého struskou, podle obr. 4.18.



Obr. 4.18. Přejít vměstku přes mezifázovou hranici kov – atmosféra

Zde na vměstek působí síla vztlaku z Archimédova zákona a síla gravitační s výsledkem:

$$F_1 = V(\rho_2 - \rho_1) \quad [\text{N}] \quad (4.145)$$

kde $V[\text{m}^3]$ je objem ponořené části vměstku, $\rho_2[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$, $\rho_1[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ měrné hmotnosti kovu a vměstku.

Proti přechodu vměstku přes mezifázovou hranici působí síla mezifázového napětí kov – atmosféra s výslednicí F_2 :

$$F_2 = \sigma \cdot S \quad [\text{N}] \quad (4.146)$$

kde $S[\text{m}^2]$ je plocha vnořujícího se vměstku. Pro úspěšný přechod přes mezifázovou hranici musí platit podmínka:

$$F_1 > F_2 \quad (4.147)$$

Je-li nerovnost (4.147) obrácená, vměstek se nemůže z roztaveného kovu vnořit.

Obdobná situace, charakterizována vztahy (4.145) – (4.147) nastává při přechodu vměstku přes mezifázovou hranici struska – kov. V rovnicích (4.145) a (4.146) je však nutné

uvažovat mezifázové napětí struska – kov. Je zřejmé, že snížení mezifázového napětí vede k úspěšné asimilaci vměstků ve strusce. Ke snížení mezifázového napětí mezi struskou a kovem vedou různé přísady do roztavených strusek nejen v průběhu vlastní tavby kovu a rafinačních pochodech, nýbrž i v průběhu odlévání kovů s použitím syntetických strusek.

Obecné zákonitosti pro vyplouvání vměstků na základě fyzikálně-chemických principů musí být v praktické metalurgické aplikaci analyzovány pro jednotlivé technologické etapy přípravy a odlévání kovů. Provedení a uplatnění této analýzy v technologické praxi vede k úspěšným výsledkům v dosahování výsledných výrobků s požadovanými fyzikálně-chemickými i mechanickými vlastnostmi.

Studium chování vměstků v roztaveném kovu a mezifázových rozhraní vyžaduje hlubší znalosti v oblasti povrchové a koloidní fyzikální chemie a hydrodynamiky.

4.5.6.4. Vliv vakua na nekovové vměstky

Metalurgické operace, prováděné ve vakuu, příznivě ovlivňují termodynamické i kinetické podmínky pro odstraňování nekovových vměstků z roztaveného kovu.

1. Podporuje se termická disociace (oxidů, nitridů, sulfidů, aj.) zvýšenou teplotou a nízkým tlakem.
2. Redukují se oxidické vměstky uhlíkem, rozpuštěným v roztaveném kovu, vznikající oxid uhelnatý se odvádí.
3. Podporuje se přechod vměstků na mezifázové rozhraní intenzivním promícháváním kovové lázně bublinami plynů, vznikajícími při oduhličení a adhezí částic vměstků na plynné bubliny.
4. Kyslík se odstraňuje vypařováním suboxidů (AlO , SiO), vznikajících redukcí SiO_2 , Al_2O_3 .
5. Zvýšená teplota a promíchávání lázně urychluje difúzní procesy.
6. Termickou disociací a redukcí vměstky dispergují na menší agregáty, intenzivním promícháváním zbytkové vměstky dispergují rovnoměrněji v roztaveném kovu.

Vysoké vakuum řádu $10^{-1} - 10^{-2}$ [Pa] ($10^{-3} - 10^{-4}$ toru) může vést až 50-60 % stupně odstranění nekovových vměstků.



Shrnutí pojmů 4.

Molekulární teorie strusek předpokládá existenci všech složek v podobě molekul, nebo jejich sloučenin.

Iontová teorie předpokládá úplnou disociaci taveniny.

Amfoterní oxidy mají kyselé, nebo zásaditý charakter podle prostředí, ve kterém se nachází.

Rozdílové kritérium bazicity pracuje s Chipmanovou rovnicí.

Podílové kritérium bazicity využívá podílu **kyselých a zásaditých oxidů**.

Vlastností iontů v taveninách jsou definovány **iontovým potenciálem**

Křemičitanový čtyřstěn je základní strukturní jednotkou struskových tavenin.

Fázové diagramy slouží k získání optimálních poměrů jednotlivých složek taveniny.

Kongurentní a inkongurentní tání dává informaci o stupni disociace oxidické taveniny během přechodu do fáze likvidu.

Kryoskopická měření slouží k zjištění molekulové hmotnosti rozpuštěné látky na základě snížení teploty tuhnutí rozpouštědla vlivem rozpouštěné látky.

Převodová čísla iontů určují přenesené elektrické množství daným druhem iontů.

Proudový výtěžek udává podíl elektronové vodivosti ve struskových taveninách.

Rafinační pochody – zbavení vyrobeného kovu nežádoucích příměsí, které ovlivňují mechanické, chemické a jiné vlastnosti.

Desoxidace kovu znamená zbavení kovu přebytečného kyslíku (srážecí, difúzní, vakuová a desoxidace syntetickými struskami).

Vměstky jsou nekovové fáze vznikající v roztaveném kovu, které se liší chemickým složením, strukturou, fyzikálními i mechanickými vlastnostmi od kovu.

Koalescence je seskupování menších částic kapalně fáze ve větší celky, přičemž fázové rozhraní mezi původními částicemi zaniká.

Koagulace je shlukování menších částic tuhé fáze ve větší agregátní celky, přičemž fázové rozhraní mezi původními menšími částicemi zůstává zachováno. Rozlišujeme: (i)

Perikinetická koagulace, (ii) Ortokinetická koagulace.



Otázky 4.

1. Jaké je složení struskových tavenin?
2. Jaká je úloha struskových tavenin?
3. Jmenujte základní strukturní teorie roztavených strusek
4. Jak se dělí oxidy podle molekulární teorie?
5. Vyjádření bazicity podle molekulární teorie.
6. Dělení kationtů a aniontů za předpokladu platnosti iontové teorie.
7. Vyjádření bazicity podle iontové teorie.
8. Na základě čeho posuzujeme strukturu křemičitanových tavenin.

9. Jaké jsou základní neelektrochemické vlastnosti struskových tavenin?
10. Na čem závisí viskozita oxidických tavenin a jakým způsobem lze experimentálně studovat?
11. Jaké jsou základní experimentální metody studia povrchového napětí tavenin?
12. Jaké typy maxim se objevují ve fázových diagramech?
13. Co je podstatou kryoskopických měření?
14. Jak se dělí kapaliny z hlediska elektrické vodivosti?
15. Definujte matematicky převodová čísla iontů
16. Jak zní Faradayovy zákony.
17. Jaký je účel rafinačních pochodů?
18. Co vyjadřuje Nernst – Petersova rovnice a jak je definovaná?
19. Které prvky mají vliv na kvalitu kovu a jakými mechanismy je odstraňujeme?
20. Jak je definován koeficient odsíření, resp. odfosfoření?
21. Co je to desoxidace kovů a jak ji rozdělujeme?
22. Kterými prvky se nejčastěji deoxiduje ocel?
23. Co to jsou vměstky a jak je dělíme?
24. Jak mohou vměstky vznikat, resp. růst?
25. Jak ovlivňuje vakuum podmínky metalurgických operací?



Úlohy k řešení 4.

Praktické úlohy formou řešených a neřešených příkladů – viz [4], [5].

5. INTERAKCE PLYNŮ S TUHÝM A ROZTAVENÝM KOVEM



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- definovat
 - základní děje procesu rozpouštění plynu v kovech a jeho závislost na tlaku, tzn. Sievertsův zákon, na teplotě a na druhu plynu a kovu,
 - podmínky homogenní a heterogenní nukleace.
- popsat
 - problematiku týkající se interakce mezi plynem a kovem jak v tuhém tak kapalném stavu, zejména otázku rozpustnosti plynu v kovech a slitinách.
- vyřešit
 - snížení množství plynu rozpuštěného v kovu pomocí 4 základních metod,
 - omezení vylučování plynových bublin z tavenin při tuhnutí,
 - určit obsah rozpuštěných plynů v kovech.



VÝKLAD

5.1 Charakteristika a obecné zákonitosti

Při ohřevu, tavení a odlévání přicházejí kovy a jejich slitiny do styku s plyny atmosféry použité při daném technologickém pochodu. Tím dochází ke vzájemným interakcím plynů a kovu v tuhém i kapalném stavu, jejichž výsledkem může být:

- 1) Vznik roztoku plynu v tuhém nebo kapalném kovu;
- 2) Vznik různých chemických sloučenin plynu se základním kovem a dalšími jeho složkami;
- 3) Vznik disperze plynu v kovu (plynových bublin).

Vlastní rozpustnost plynů v tuhém i kapalném kovu je zpravidla velmi malá, takže v prvním přiblížení můžeme plyny v kovech považovat za velmi zředěné roztoky. Překročí-li množství plynu v kovu hodnotu maximální rozpustnosti, může docházet buď ke vniku chemických sloučenin plynu s kovem nebo s jeho složkami nebo se plyn uvolňuje ve formě plynových bublin. Plynové bubliny vznikají především při prudkém snížení rozpustnosti při přechodu kovu z kapalně do tuhé fáze.

Celý proces rozpouštění plynů v kovech se skládá z několika po sobě následujících dějů:

1) **Adsorpce molekul plynu z atmosféry na mezifázové hranici atmosféra-kov.** Povrchová fyzikální adsorpce je počátečním stádiem pro většinu případů interakcí plynu s taveninou. Adsorpce vede ke zvyšování množství adsorbovaného plynu na povrchu s růstem teploty (tzv. aktivovaná adsorpce).

2) **Disociace dvouatomových adsorbovaných molekul plynu na atomy podle schématu**



doprovázená spotřebou tepla ($\Delta H_{dis} > 0$). Disociace molekul plynu adsorbovaného na povrchu je součástí výše uvedené aktivované adsorpce.

3) **Difúze atomů plynu z mezifázové hranice atmosféra-kov do objemu kovu,** podmínky difúze se řídí zákonitostmi difúze. Přitom je třeba brát v úvahu, že difúze v tuhém kovu probíhá obecně pomaleji než v tekutém kovu. Vyrovnávání koncentrace plynů uvnitř tekutého kovu se usnadňuje většinou prouděním taveniny (konvektivní difúze).

Nedochází-li k reakci atomů plynu se základním kovem nebo jinými prvky v něm obsaženými, vytvářejí plyny s kovem intersticiální roztoky.

4) **Chemická reakce mezi atomy plynu a kovem nebo mezi jeho složkami za vzniku chemických sloučenin (oxidů, hybridů, nitridů, apod.), které se mohou dále rozpouštět v kovu.**

Uvedená kinetická stadia 1 až 3 v obráceném pořadí charakterizují kinetiku procesu uvolňování plynu v kovu (desorpci). V obou případech rychlost výsledného procesu bude určena rychlostí nejpomalejšího děje; při jejím řešení je možno využít zákonitostí heterogenní kinetiky.

Celkový proces rozpouštění dvouatomového plynu v kovech můžeme obecně vyjádřit reakcí.



které odpovídá rovnovážná konstanta

$$K_{[X]} = \frac{a_{[X]}}{p_{X_2}^{1/2}} = \frac{f_{[X]} \cdot [\% X]}{p_{X_2}^{1/2}} \quad (5.3)$$

kde $a_{[X]}$, $f_{[X]}$, $[\% X]$ jsou aktivita, koeficient aktivity podle Henryho zákona a rovnovážná koncentrace vyjádřená v hmotnostních procentech uvažovaného plynu, atomárně rozpuštěného v kovu, p_{X_2} je relativní parciální tlak uvažovaného plynu v molekulární formě v plynné atmosféře.

Údaj o množství rozpuštěného plynu v kovu se vyjadřuje několika způsoby:

- hmotnostními procesy $-\left[\% X\right]$;
- 1 cm^3 plynu rozpuštěného ve 100 g kovu při normálních podmínkách; při 0°C a tlaku $101,3 \text{ kPa} - / \text{cm}^3 X_2 / 100 \text{ g kovu} /$;
- jednotkami ppm; ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$).

Rozpustnost plynů v kovech a slitinách ve značné míře závisí na následujících faktorech:

- na parciálním tlaku plynu v atmosféře,
- na teplotě,
- na druhu plynu,
- na druhu kovu.

5.1.1 Závislost rozpustnosti plynu v kovu na parciálním tlaku

Tuto závislost za konstantní teploty určuje tzv. Sievertsův zákon, jehož formální odvození vyplývá ze vztahu (4.3); za předpokladu, že plyny v kovech představují zředěné roztoky, můžeme zpravidla uvažovat v této rovnici $f_{[X]} \doteq 1$. Potom po úpravě obdržíme Sievertsův zákon ve tvaru

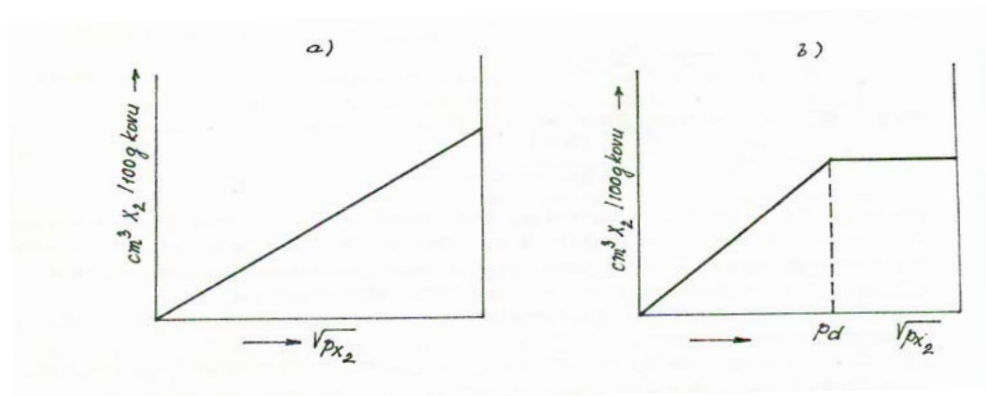
$$\boxed{[\% X] = K_{[X]} \cdot p_{X_2}^{1/2} = K_{[X]} \cdot \sqrt{p_{X_2}}} \quad (5.4)$$

Jehož vyjádření lze formulovat:

MNOŽSTVÍ ATOMÁRNĚ ROZPUŠTĚNÉHO PLYNU V KOVU JE ÚMĚRNÉ DRUHÉ ODMOCNINĚ PARCIÁLNÍHO TLAKU TOHOTO PLYNU V ATMOSFÉŘE.

Řídí-li se rozpouštění plynů v kovech přesně Sievertsovým zákonem, svědčí to o atomárním charakteru procesu rozpouštění. Tento případ znázorňuje obr. 5.1a; atomy plynu netvoří s kovem ani jeho složkami chemické sloučeniny, nýbrž atomární roztok.

Na obr. 5.1b je znázorněn průběh rozpustnosti plynu v kovu v závislosti na parciálním tlaku v případě, kdy může vzniknout jednak atomární roztok (při $p < p_d$), jednak chemická sloučenina nerozpustná v kovu (při $p > p_d$).



Obr. 5.1: Průběhy rozpouštění plynu v kovu v závislosti na parciálním tlaku při $T = \text{konst.}$

5.1.2 Závislost rozpustnosti plynu v kovu na teplotě

Teplotní závislost obsahu atomárně rozpuštěného plynu v kovu můžeme za konstantního tlaku plynu vyjádřit rovnicí

$$[\%X] = C \cdot e^{\frac{\Delta H}{2kT}} \quad (5.5)$$

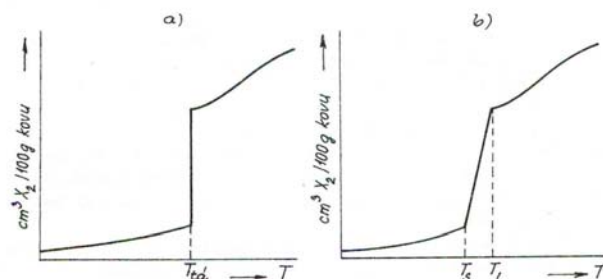
kde C je konstanta, závisující na povaze plynu a kovu, ΔH je celkové rozpouštěcí teplo 1 molu plynu, k je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota. Koeficient 2 ve jmenovateli exponentu ukazuje, že dvojatomová molekula plynu se rozpouští při disociaci na atomy.

Celkové rozpouštěcí teplo ΔH se skládá z dílčích tepelných efektů adsorpce, disociace, rozpouštění, příp. také chemické reakce plynu se složkami v kovu

$$\Delta H = \Delta H_{ads} + \Delta H_{dis} + \Delta H_{rozp} + \Delta H_{ch.r.} \quad (5.6)$$

Ze vztahu (5.5) je zřejmé, že závislost rozpustností plynu v kovu na teplotě je ovlivněna znaménkem hodnoty tepla ΔH . Je-li rozpouštění plynu v kovu doprovázeno spotřebou tepla ($\Delta H > 0$, endotermický děj), rozpustnost plynu s teplotou roste, je-li rozpouštění doprovázeno uvolněním tepla ($\Delta H < 0$, exotermický děj), rozpustnost plynu se vzrůstající teplotou klesá.

Na obr. 5.2 je znázorněn obecný průběh rozpustnosti plynu v čistém kovu (a) a ve slitině (b) na teplotě při $\Delta H > 0$:



Obr.5.2: Průběh rozpustnosti plynu v čistém kovu a ve slitině s teplotou

U uvedeného případu se rozpouštění plynu v tuhém kovu (při $T < T_{\text{ta}}$) a do určité teploty i v tekutém kovu s teplotou zvyšuje (jedná se o endotermický děj). Přitom rozpustnost plynu v tuhém kovu je poměrně nízká. K podstatnému zvýšení množství rozpuštěného plynu dochází při fázové přeměně tuhého kovu v taveninu (u čistého kovu při jediné teplotě T_{ta} , u slitin v intervalu teplot solidu a likvidu), což souvisí se změnou uspořádanosti struktury a ve značné míře závisí také na podmínkách tavení. V roztaveném kovu je proto množství rozpuštěného plynu podstatně větší; tato skutečnost způsobuje problémy při tuhnutí taveniny, kdy se přebytek rozpuštěného plynu uvolňuje formou plynových bublin. Snižování rozpustností plynu v roztaveném kovu od určité teploty k teplotě varu kovu souvisí s vypařováním kovu a se vzrůstem parciálního tlaku jeho par. K prudké změně rozpustnosti plynu může dojít i v tuhém kovu, a to při přeměnách krystalografických modifikací.

5.1.3 Závislost rozpustnosti plynu v kovu na druhu plynu

Z hlediska vzájemných interakcí mezi plynem a kovem lze plyny rozdělit do čtyř skupin:

1. skupina – vzácné plyny (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn),
2. skupina – jednoduché dvouatomové plyny (O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2),
3. skupina – víceatomové oxidující plyny (H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , NO , aj.),
4. skupina – další víceatomové plyny (CH_4 , H_2S , C_2H_2 , NH_3 , aj.).

Plyny první skupiny jsou při všech teplotách vůči kovům a slitinám netečné, nedochází k jejich disociaci ani k difúzi. Z těchto důvodů se některé z nich (He, Ar) používají jako spolehlivé ochranné atmosféry při ohřevu, tavení a odlévání kovů i jako prostředky ke snížení obsahu jiných plynů v taveninách kovů.

Část plynů druhé skupiny (O_2 , H_2 , N_2) je vždy obsažena v normální atmosféře a velmi silně působí na kovy a slitiny. Nejaktivnější z nich je kyslík, který vytváří s jednotlivými složkami kovu chemické sloučeniny – oxidy. Dusík a vodík může s některými kovy tvořit roztoky, s jinými kovy stabilní sloučeniny – nitridy, hybridy a pseudohydridy.

Plyny třetí skupiny jsou při styku s kovem schopny disociovat na jeho povrchu za vzniku atomů kyslíku a atomů uhlíku, vodíku a síry, dusíku, apod. v závislosti na složení. Tyto plyny se při vysokých teplotách projevují především jako oxidační činidla.

Plyny čtvrté skupiny jsou za určitých podmínek schopny při disociaci tvořit vodík a uhlík (uhlovodíky C_mH_n), dusík a vodík (amoniak NH_3) apod. Přitom jednotlivé prvky v atomárním stavu mohou s kovy tvořit roztoky nebo chemické sloučeniny – karbidy, nitridy, apod.

5.1.4 Závislost rozpustnosti plynu na druhu kovu

S plyny, obsaženými v atmosféře vstupují do vzájemných interakcí ve větší nebo menší míře prakticky všechny kovy a jejich slitiny. Chování jednotlivých kovů k různým plynům může být však rozdílné, proto je třeba posuzovat tyto děje pro konkrétní kov ve vztahu ke konkrétnímu plynu, některé příklady budou uvedeny dále.

Zásadně lze kovy a slitiny rozdělit – podle náročnosti na opatření ke snížení množství rozpuštěných plynů při ohřevu, tavení a odlévání – do dvou skupin:

1. kovy, jejichž ohřev, tavení a odlévání nevyžaduje zvláštních opatření ke snížení množství rozpuštěných plynů. Jsou to nejrozšířenější technické kovy – železo, hliník, hořčík, měď, nikl, cín, zinek, apod. a jejich slitiny. Jejich ohřev, tavení a odlévání se provádí v převážné míře ve vzdušné atmosféře při použití některých způsobů ke snížení bezprostředního styku taveniny s plyny (ochranné zásypy, krycí strusky, apod.).
2. kovy a slitiny, jejichž ohřev, tavení a odlévání je nutno provádět při sníženém celkovém tlaku (ve vakuu) nebo v atmosféře inertního plynu (Ar, He). Jde o titan, zirkon, vanad, niob, tantal, molybden, wolfram, berylium a jiné. Použití těchto prvků jako přísad ve slitinách kovů první skupiny vede ke zvýšení rozpustnosti plynů v těchto slitinách.

5.2 Rozpustnost některých plynů v kovech

5.2.1 Rozpustnost kyslíku v kovech

Jak je známo, kyslík tvoří s většinou kovů stabilní chemické sloučeniny – oxidy. Stabilita kovového oxidu závisí na afinitě daného kovu ke kyslíku, kterou lze vyjádřit též velikostí disociačního tlaku plynné složky P_{O_2} a disociačního tlaku oxidu při určité teplotě.

$$\Delta p = P_{O_2}^* - P_{O_2} \quad (5.7)$$

Tento rozdíl s rostoucí teplotou klesá. Na druhé straně však se zvyšováním teploty se oxidace kovů na vzduchu nejen nesnižuje, ale naopak zintenzivňuje v důsledku rychlejší difúze atomů kyslíku v kovu.

Podle charakteru interakcí s kyslíkem můžeme kovy rozdělit na tři skupiny:

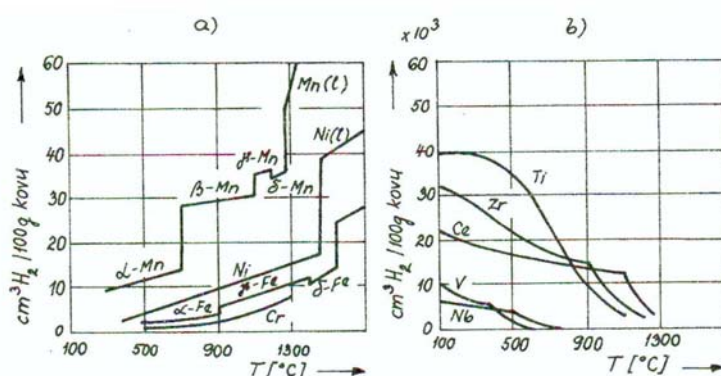
1. **K první skupině náleží kovy, které prakticky nerozpouštějí kyslík** ani v tuhém ani v kapalném stavu. Interakce mezi těmito kovy a kyslíkem jsou omezeny tvorbou oxidických vrstev (blan) na povrchu tuhého nebo kapalného kovu. Jedná se o kovy: hliník, hořčík, zinek, cín, olovo, kadmium atd. Lze je tavit na vzduchu bez speciální atmosféry. V případě, že oxidická vrstva není dostatečně pevná, je nutné použít jednoduchých ochranných prostředků, krycích strusek apod.
2. **Druhá skupina zahrnuje kovy, které v kapalném stavu rozpouštějí velké množství kyslíku** za vzniku roztoku. Při tuhnutí kyslíkem nasycené taveniny může docházet buď ke krystalizaci tuhého roztoku nebo k eutektické či peritektické přeměně podle typu příslušného rovnovážného fázového diagramu Me-O. Do této skupiny patří měď, nikl, železo, stříbro, titan vanad, chrom, molybden, wolfram a některé další. Tyto kovy nelze tavit a ohřívat bez ochrany a to od jednodušších metod (měď, stříbro – pod vrstvou dřevěného uhlí, železo, nikl – pod vrstvou roztavené strusky) až po náročné metody, jakými jsou ohřev a tavení ve vakuu nebo v atmosféře inertního plynu.
3. **Tuto skupinu tvoří kovy, které kyslík ani nerozpouštějí, ani s ním nereagují:** zlato, platina, rtuť. Ohřev a tavení těchto kovů lze provádět v atmosféře obsahující kyslík bez zvláštních opatření.

Charakter interakce kovů s kyslíkem určuje rozsah jejich znečištění oxidy i způsob jejich rafinace. Rozpuštěný kyslík (nebo oxidy) se odstraňují některým ze způsobů desoxidace

tavenin, mechanicky rozptýlené nerozpustné oxidy – nekovové vměstky – vyplouvají na hladinu taveniny. Podrobněji o těchto operacích pojednává kapitola 4.

5.2.2 Rozpustnost vodíku v kovech

Vodík je jediným plynem schopným difundovat do kovů už při běžné teplotě. Většina kovů rozpouští rozdílné množství vodíku v tuhém i kapalném stavu, jak znázorňují průběhy na obr.5.3.



Obr. 5.3: Rozpustnost vodíku v některých kovech v závislosti na teplotě

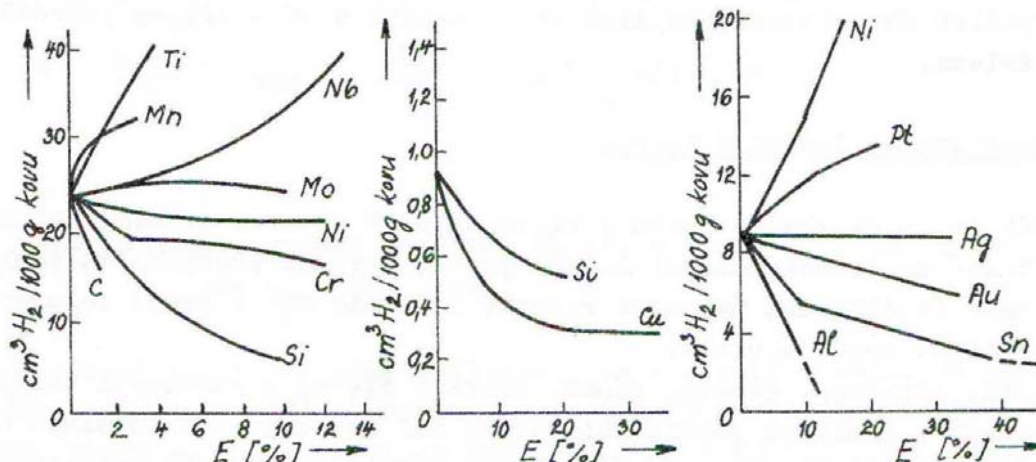
($p_{\text{H}_2} = 101,3 \text{ kPa}$)

Na obr. 5.3a jsou uvedeny případy zvyšování rozpustnosti vodíku v kovech s rostoucí teplotou (rozpouštění je endotermický děj), na obr. 5.3b jsou znázorněny případy, kdy rozpustnost s teplotou klesá (přitom množství rozpuštěného vodíku dosahuje hodnot řádově 10^3 krát vyšších než v prvním případě).

V závislosti na endotermickém nebo exotermickém rozpouštění vodíku můžeme kovy rozdělit v podstatě do dvou skupin. Uvedené rozdělení je víceméně umělé a neodpovídá zcela fyzikální podstatě rozpouštění vodíku. Např. u řady kovů (mangan, molybden, chrom, aj.) se u určitých teplotních intervalů mění exotermický charakter rozpouštění v endotermický a naopak, takže křivky vyjadřující teplotní závislost rozpustnosti vodíku vykazují lokální extrémy.

1) DO PRVNÍ SKUPINY MŮŽEME ZAŘADIT ŽELEZO, NIKL, KOBALT A MĚĎ, u nichž je rozpouštění vodíku endotermickým procesem. Kovy této skupiny se vyznačují relativně nízkou rozpustností vodíku, rostoucí se vzrůstající teplotou a víceméně přesným splňováním Sievertsova zákona.

Všimneme-li si blíže teplotní závislosti rozpustnosti vodíku v čistém železe, vidíme, že množství rozpuštěného vodíku v tuhé fázi závisí na krystalografické modifikaci železa. Rozpustnost vodíku v prostorově centrované mřížce $\alpha = \text{Fe}$ je menší než v plošně centrované mřížce $\gamma = \text{Fe}$. Předpokládá se, že vodík se v obou mřížkách rozpouští interstiticky. Nejnovější experimentální poznatky ukazují, že v tuhých i roztavených kovech první skupiny se vodík rozpouští v ionizovaném stavu jako proton H^+ . Rozpustnost vodíku v tavenině kovu závisí na přítomnosti dalších prvků, jak znázorňuje obr. 5.4 pro taveninu železa, hliníku a mědi.



Obr.5.4: Vliv některých prvků na rozpustnost vodíku v tavenině železa (a), hliníku (b), mědi (c)

2. KE KOVŮM DRUHÉ SKUPINY, U NICHŽ PROCES ROZPOUŠTĚNÍ VODÍKU MÁ EXOTERMICKÝ CHARAKTER, MŮŽEME ZAŘADIT VANAD, TITAN, ZIRKON, NIOB, CÍN, AJ. Kovy této skupiny se vyznačují velmi vysokou rozpustností vodíku a často nepřesným splňováním Sievertsova zákona. Na rozdíl od železa nebo niklu, kde rozpouštění vodíku v závislosti na tlaku představuje zvrtnou reakci, je pro většinu kovů druhé skupiny charakteristická určitá hystereze.

Při zvyšování teploty se rozpustnost vodíku v kovech druhé skupiny snižuje. Řada autorů vysvětluje tuto tendenci rozkladem hybridů. Existence hybridů jakožto stechiometrických sloučenin nebyla však u uvedených kovů prokázána, vzorce nestechiometrických tzv. pseudohybridů se odvozují pouze na základě údajů o rozpustnosti vodíku, a proto se podmíněně označují malými indexy u symbolu příslušného prvku, např. $\text{VH}_{0,72}$, $\text{TiH}_{1,75}$, $\text{NbH}_{0,47}$, $\text{TaH}_{0,78}$, atd.

Hlavními zdroji atomárního vodíku při ohřevu a tavení kovů jsou voda a uhlovodíky. Voda ve formě kapaliny nebo vodní páry se může vyskytovat v čerstvě vyzdvínce pece, adsorbovaná na povrchu vsázkových materiálů, apod. Vodní pára disociuje na povrchu taveniny na atomární kyslík a vodík. Uhlovodíky (např. metan) jsou přítomny v atmosféře plamenných pecí a při určitých teplotách také disociují na atomy.

Vliv vodíku rozpuštěného v kovech na vlastnosti kovů je vesměs nepříznivý. U železa a jeho slitin – ocelí – snižuje hodnoty mechanických vlastností, především houževnatost. V tuhé oceli může docházet ke vzniku tzv. „vloček“, což jsou vnitřní vady – mikrotrhliny se silně plasticky deformovaným okolím. V zárodečných mikrotrhlinách dochází v důsledku prudkého snížení rozpustnosti v α železe oproti γ - železu k asociaci atomů vodíku za vzniku plynné fáze a tím ke značnému vzrůstu tlaku v trhlíně. Při předcházení těmto vadám se provádí tzv. protivločkové žihání ocelových polotovarů (výkovků, vývalků), kdy se využívá skutečnosti, že difúzivita vodíku v α - železe je větší než v γ - železe.

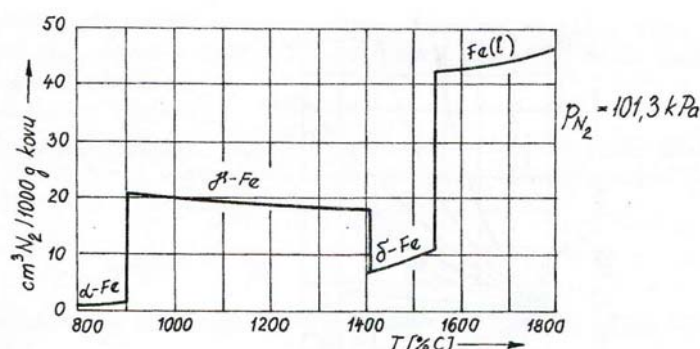
5.2.3 Rozpustnost dusíku v kovech

Dusík je ve vztahu ke kovům a slitinám méně aktivní plynem než kyslík a vodík. Stupeň disociace molekul dusíku je při obvykle používaných teplotách poměrně malý (v důsledku pevnosti vazby v molekule N_2) a proto rozpustnost dusíku ve většině kovů je nízká.

S mědí, stříbrem, zlatem, cínem, zinkem, olovem a některými dalšími kovy netvoří dusík v reálných podmínkách tavení ani roztoky, ani chemické sloučeniny – nitridy. V hliníku se dusík také nerozpouští, avšak při teplotě kolem 900°C vytváří stabilní nitrid AlN , který je v tavenině přítomen jako tuhý vměstek. Při teplotách přehřátí taveniny hliníku (700 – 750°C) je dusík vůči hliníku netečný. Hořčík tvoří při teplotě tání s dusíkem nitrid Mg_3N_2 , který snižuje korozní odolnost hořčíku a jeho slitin. Prakticky však lze konstatovat, že pro tuto skupinu kovů není dusík výrazně škodlivý a jejich ohřev a tavení v atmosféře obsahující dusík (tedy i na vzduchu) nezhoršuje podstatně jejich vlastnosti.

Kovy jako titan, chrom, molybden, wolfram, vanad, mangan, železo, v kapalném stavu dusík rozpouštějí. Při tuhnutí takových tavenin se tvoří jak tuhé roztoky kovu s dusíkem (obsah dusíku je v nich velmi nízký), tak různé chemické sloučeniny – nitridy. Z toho plyne, že dusík je pro tyto kovy a jejich slitiny při ohřevu a zejména tavení škodlivý.

Rozpouštění dusíku v železe je celkově endotermickým procesem. Teplotní závislost rozpustnosti dusíku v čistém železe znázorňuje obr.5.5.



Obr.5.5: Rozpustnost dusíku v železe v závislosti na teplotě ($p_{N_2} = 101,3 \text{ kPa}$)

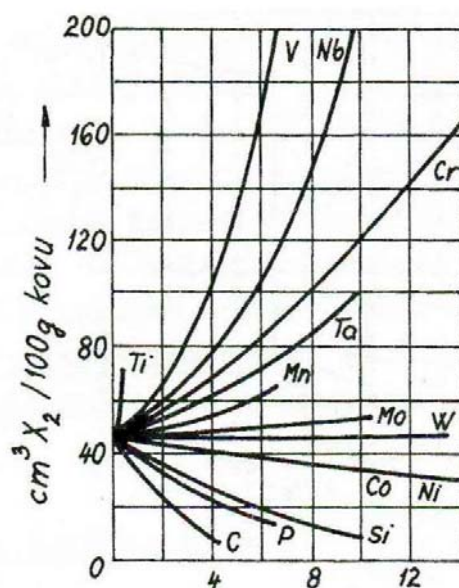
Pozvolnější průběh této závislosti ve srovnání s obdobnou závislostí u vodíku způsobuje nižší hodnota rozpouštěcího tepla (viz rovnice 5.5) dusíku, která se pohybuje okolo hodnoty $\Delta H_N \doteq 23\,000 [\text{J/mol}]$, zatímco při rozpouštění vodíku je $\Delta H_H \doteq 65\,000 [\text{J/mol}]$. Snižování rozpustnosti dusíku v γ – železe s rostoucí teplotou souvisí s tvorbou nitridů Fe_4N a Fe_2N podle reakcí



Obě reakce jsou exotermické a jejich záporný tepelný efekt převyšuje kladnou hodnotu rozpouštěcího tepla dusíku v železe, takže v souladu s rovnicí (5.5) rozpustnost dusíku v γ – železe s rostoucí teplotou klesá.

Rozpustnost dusíku v železe ovlivňuje přítomnost dalších prvků, jak je patrné z obr. 5.6. Některé z prvků – uhlík, křemík – rozpustnost snižují, jiné – vanad, chrom, mangan – rozpustnost zvyšují.

Vliv dusíku na mechanické vlastnosti slitin železa – ocelí je značný, zejména u legovaných ocelí. Způsobuje snížení tažnosti a vrubové houževnatosti, zvyšuje tvrdost a křehkost ocelí, je příčinou tzv. „stárnutí“ oceli. Na druhé straně je však sycení uhlíkem využíváno ke zvýšení tvrdosti povrchu ocelových výrobků (nitridace, nitrocementace).



Obr.5.6: Vliv různých prvků na rozpustnost dusíku v roztaveném železe

5.3 Podmínky vylučování plynových bublin z tavenin kovů

Při fázové přeměně kovu z kapalného do tuhého stavu se rozpustnost plynu prudce snižuje. To znamená, že určité množství rozpuštěných plynů se při tuhnutí taveniny vylučuje jako plynové bubliny. K vylučování bublin dochází tehdy, jestliže celkový vnější tlak, bránící vylučování plynů roztoku bude menší než celkový tlak plynů v dané části taveniny, tj.

$$P_{vn} < P_{plynů} \quad (5.10)$$

kde

$$P_{vn} = p_{atm.} + p_{st.kovu} + p_{kapilární} = p_{atm.} + q \cdot g \cdot h + \frac{2\sigma_{e-g}}{r} \quad (5.11)$$

$$P_{plynů} = \sum p_i = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2O} + \dots \quad (5.12)$$

Dosazením (5.11) a (5.12) do (5.10) dostaneme podmínku pro vylučování plynové bubliny o poloměru r z taveniny v hloubce h :

$$p_{H_2} + p_{N_2} + p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2O} + \dots > p_{atm} + \zeta \cdot g \cdot h + \frac{2\sigma_{e-g}}{r} \quad (5.13)$$

Zárodky plynových bublin v objemu tuhnoucí taveniny mohou vznikat (podobně jako zárodky krystalů tuhé fáze v tavenině) dvěma způsoby:

- a) homogenní nukleací,
- b) heterogenní nukleací.

HOMOGENNÍ NUKLEACE plynových bublin nastává, jestliže rozdíl celkového vnitřního tlaku plynu a celkového vnějšího tlaku je roven nebo větší než tlak potřebný k „roztržení“ taveniny, tj.

$$\Sigma p_i = p_{vn} \geq p_{tav} \quad (5.14)$$

Pro určení tlaku potřebného k „roztržení“ taveniny se udává vztah

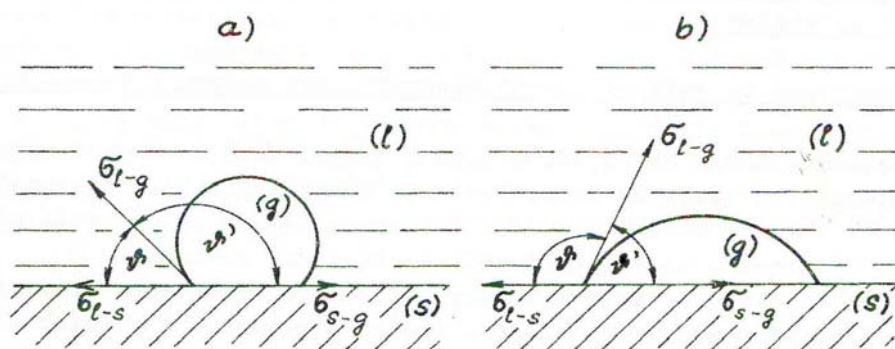
$$p_{tav} = \left[\frac{16\pi \cdot \sigma_{l-g}^3}{3RT \cdot \ln(N_A \cdot k \cdot T/h)} \right]^{1/2} \quad (5.15)$$

kde σ_{l-g} je povrchové napětí taveniny [$N \cdot m^{-1}$], N_A , k , h = Avogadrova, Boltzmanova a Planckova konstanta.

Výpočty ukazují, že homogenní nukleace plynových bublin v tavenině vyžaduje velmi vysokých hodnot vnitřního tlaku plynů (řádově až 200 MPa), což se v praxi nedosahuje.

HETEROGENNÍ NUKLEACE plynových bublin nastává mnohem snadněji; bubliny vznikají na mezifázových rozhraních mezi kapalnou a tuhou fází, tj. v místech, kde dochází k narušení souvislosti struktury taveniny (na krystalech tuhé fáze, v tavenině, na nekovových vměstcích, ale i na stěnách tavicího prostoru, pánve, formy, apod.). Výrazně se snižuje vliv kapilárního tlaku v rovnici (5.11).

Při vzniku plynové bubliny na rovinném vodorovném povrchu tuhé fáze v tavenině mohou nastat dva charakteristické případy znázorněné na obr. 5.7.



Obr.5.7: Vznik plynové bubliny na povrchu tuhé částice v tavenině

Obr. 5.7a znázorňuje příklad, kdy tavenina smáčí tuhou částici lépe než plyn ($\vartheta < 90^\circ$, resp. $\vartheta' > 90^\circ$), na obr. 5.7b je tomu opačně.

Rozměr plynové bubliny v okamžiku jejího odtržení od povrchu tuhé částice může být určen z podmínky rovnováhy mezi silami povrchového napětí a vztakovou silou působící na bublinu kulovitého tvaru. Potom poloměr bubliny lze určit (za předpokladu velmi malé hodnoty úhlu smáčení ϑ) ze vztahu:

$$r_O = 0,02 \cdot \vartheta \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{e-g}}{\varrho_{tav} - \varrho_{pl}}} \quad [\text{m}] \quad (5.16)$$

Kde ϑ je úhel smáčení [rad], σ_{l-g} povrchové napětí taveniny [$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$], ϱ_{tav} , ϱ_{pl} = hustota taveniny, resp. plynu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Při malých hodnotách úhlu smáčení ϑ je práce spojená s tvorbou zárodků plynových bublin minimální, a proto intenzita jejich vzniku v tavenině vzrůstá.

Do bubliny vznikající na rovinném povrchu tuhé částice z jednoho plynu mohou difundovat v atomárním stavu i jiné plyny, neboť jejich parciální tlak v dané bublině je prakticky roven nule. Uvnitř bubliny mohou atomy plynů asociovat na molekuly, což ovlivňuje další difúzi atomů těchto plynů k bublině. Po dosažení určitého rozměru se bublina odděluje od povrchu a vyplouvá k hladině. Jednotlivé bubliny se při vzájemném styku mohou spojovat ve větší, čímž se zvyšuje rychlost jejich vyplouvání.

Snížení teploty taveniny při tuhnutí způsobuje zmenšení rozpustnosti plynů a tím zvyšuje rychlost tvorby plynových bublin. Na druhé straně však dochází ke zvýšení viskozity taveniny a vyplouvání bublin je tím značně ztíženo. Proto může část plynových bublin zůstat uzavřena v tuhneoucím kovu a způsobit vady materiálu – bublinatost.

Podmínky nukleace a růstu plynových bublin je možno ovlivnit přidáním tzv. povrchově aktivních látek do taveniny. Jejich působením bylo vysvětleno v kapitole 3.4.3.

5.4 Možnosti snížení množství rozpuštěných a vyloučených plynů v kovech a slitinách

5.4.1 Opatření ke snížení zdrojů naplynění při ohřevu a tavení kovů

Hlavními zdroji plynů při ohřevu a tavení kovů jsou pecní atmosféra, vsázkové materiály a vyzdívka pece. Proto je třeba zajistit, aby přechod plynů do kovu či slitiny z těchto zdrojů byl minimální. K tomu slouží některá opatření pro přípravu a vedení ohřívacího a tavicího pochodu.

1. Čištění a předehřev kovové vsázky. Vsázku je třeba před vložením do pece zbavit adsorbované vody, oleje a emulzí a produktů korozních dějů. Lze toho dosáhnout předehřátím vsázky (sušením), otryskáním, odmaštěním; v některých případech je účelné přetavení výchozích vsázkových materiálů (např. třísek, apod.)

2. Vysušení vyzdívky pece, pánví, struskotvorných přísad, tavidel a rafinačních prostředků. Ve většině případů se podstatné množství adsorbované vody odstraní ohřevem na teplotu 250 – 300°C, k odstranění krystalické vody je potřebný dlouhodobý ohřev na 700 – 800°C. Pro odstranění krystalické vody ze struskotvorných přísad, tavidel a rafinačních prostředků se provádí jejich přetavování.

3. Použití krycích strusek při tavení kovů. Vytvoření souvislé vrstvy roztavené strusky na hladině kovové taveniny podstatně ztěžuje rozpouštění plynů v důsledku jiných podmínek průběhu difúze atomů plynů ve strusce.

Strusky s převážně krycím účinkem se používají při tavení neželezných kovů a slitin (hliníku, hořčíku a jejich slitin, apod.).

4. Použití přísadových prvků, které snižují rozpustnost daného plynu v tavenině základního kovu (viz obr. 5.4 a 5.6).

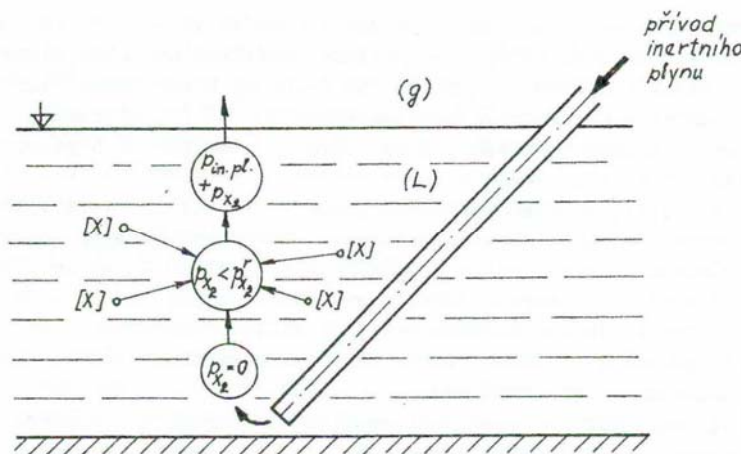
5. použití ochranných a inertních atmosfér při ohřevu a tavení kovů a slitin. Tyto atmosféry musí mít co nejmenší obsah těch plynů, které se v daném kovu mohou rozpouštět. Parciální tlak těchto plynů v atmosféře se blíží nule a na základě platnosti Sievertsova zákona (vztah (5.4)) se blíží k nule i množství rozpuštěného plynu.

6. Použití sníženého tlaku – ohřev a tavení ve vakuu. Snížením celkového tlaku směsi plynů (např. vzduchu) se snižují parciální tlaky jednotlivých složek směsi, tedy i plynů rozpustných v kovu. Tím se opět dosahuje na základě platnosti vztahu (5.4) snížení množství rozpuštěného plynu. Určitou nevýhodou tohoto postupu je nutnost použití složitějšího a dražšího zařízení pro ohřev a tavení.

5.4.2 Metody snižování množství rozpuštěných plynů v kovu (odplyňování)

Snižování množství plynů rozpuštěných v kovu při ohřevu a tavení se provádí u tavenin kovů nebo při fázové přeměně taveniny v tuhou fázi. Lze to uskutečnit pomocí některé z těchto metod:

1. Profukování taveniny inertním plynem. Princip této metody založené na platnosti Sievertsova zákona, vyplývá z obr. 5.8. Interní plyn je vháněn pod určitým přetlakem do taveniny a tou prochází ve formě bublin. Vzhledem k tomu, že parciální tlak plynů (např. H_2 , N_2 , aj.) v bublině inertního plynu je roven nule, difundují atomy rozpuštěných plynů do těchto bublin, kde asociují na molekuly a jako plynná fáze (směs) unikají do atmosféry. Pro zajištění potřebného odplyňujícího účinku je třeba udržovat taveninu po určitou dobu na určité teplotě.



Obr. 5.8: Schéma odplyňujícího účinku inertního plynu

Rozpuštěné plyny budou přecházet do objemu bublinek inertního plynu do té doby, pokud se na rozhraní plyn-kov neustaví rovnováha určená Sievertsovým zákonem, tj. kdy parciální tlak rozpuštěného plynu v dutině $p_{X_2}^r$ je úměrný čtverci koncentrace tohoto plynu v kovu

$$p_{X_2}'' = K_{[X]}' \cdot [\% X]^2; K_{[X]}'; K_{[X]}' = \frac{1}{K_{[X]}^2} \quad (5.17)$$

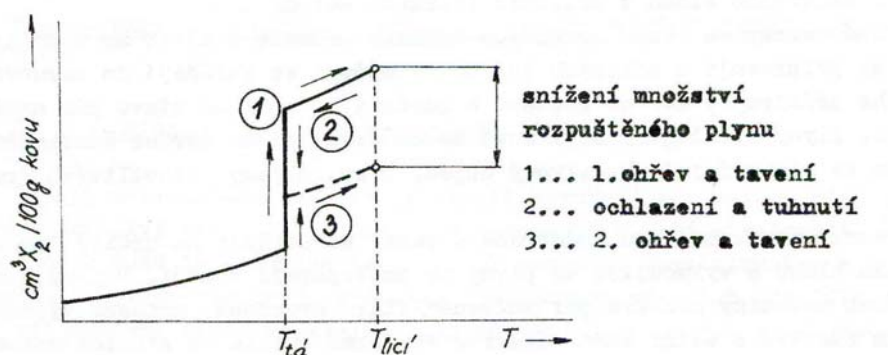
K profukování taveniny se nejčastěji používá argon, v některých případech (pro hliník a jeho slitiny) dusík nebo aktivní plyn chlór. U ocelí se stejného odplyňujícího účinku dosahuje probubláváním CO, který vzniká při „varu“ oceli v důsledku reakce



2. Odplyňování udržováním taveniny v atmosféře inertního plynu.

3. Odplyňování taveniny ve vakuu. Tato metoda je velmi účinná, neboť vedle snížení rozpustnosti plynu v tavenině se vytvářejí příznivější podmínky pro vznik a růst plynových bublin. Celkový tlak nad taveninou se při tom snižuje na hodnotu řádově 100 – 200 Pa. Doba vakuování se pohybuje od 5 do 30 minut.

4. Odplyňování taveniny dvojím tavením (tzv. „vymrazování“). Metoda je založena na změně rozpustnosti plynu v kovu při tuhnutí. Při pomalém ochlazení a částečném tuhnutí taveniny se rozpuštěný plyn v důsledku změny rozpustnosti vylučuje z roztoku ve formě plynových bublin a uniká do atmosféry. Opakované roztavení a přehřátí může být uskutečněno tak, aby naplynění taveniny bylo podstatně menší. Situaci vystihuje obr.5.9.



Obr. 5.9: Odplyňování taveniny metodou dvojího tavení

Této metody odplyňování se používá u slitin hliníku a u hliníkových bronzů.

5.4.3 Metody zabráňující vylučování plynových bublin z taveniny při tuhnutí

Použitím některých speciálních postupů při tuhnutí taveniny je možno zabránit vyloučení i poměrně značného množství rozpustných plynů ve formě plynových bublin. Nejrozšířenější jsou metody:

- 1) Tuhnutí taveniny při zvýšeném tlaku (v autoklávu). Vzhledem k tomu, že uvolňování plynových bublin je děj spojený se zvětšením objemu, lze jej podle principu akce a reakce brzdit zvýšením tlaku. Tuhnutí taveniny pod tlakem 0,4 – 0,5 MPa umožňuje získat odlitky podstatně méně bublinaté než při tuhnutí při normálním atmosférickém tlaku.
- 2) Zvýšení ochlazovací rychlosti při tuhnutí taveniny. Vyšší rychlost ochlazování taveniny (např. při odlévání do kovové formy) při tuhnutí umožňuje zabrzdit vylučování plynů z roztoku až do doby vzniku tuhé fáze a tím předejít tvoření plynových bublin v odlitku.

5.5 Principy metod pro stanovení obsahu rozpuštěných plynů v kovech

Metody, jimiž se určuje obsah rozpuštěných plynů v kovech a slitinách lze rozdělit v zásadě do dvou skupin:

- 1) Metody, při nichž se stanoví celkové množství rozpuštěných plynů bez ohledu na druh plynu.
- 2) Metody, při nichž se stanoví obsah jednotlivých druhů rozpuštěných plynů.

Častěji se používají metody první skupiny, neboť metodika měření i měřicí zařízení jsou oproti metodám druhé skupiny jednodušší.

Měření se provádí na vzorcích naplyněných kovů a slitin, jež jsou buď tuhé, nebo kapalné. V obou případech se k uvolnění rozpuštěných plynů využívá snížení celkového tlaku v soustavě (vakuové metody).

Tuhé vzorky ve tvaru kruhových tyčinek o průměru 6 až 10 mm a délky 15 až 20 mm se připravují z odlitých tyčí. Při měření se vkládají do vakuové pece měřicího přístroje, kde se roztaví a udržují v kapalném stavu při určité teplotě. Plyny vylučující se z kovu se odčerpávají do měřicí části přístroje, kde se stanoví jejich celkový objem, resp. objemy jednotlivých druhů plynů.

Vzorky tekutého kovu, odebrané z pece, se udržují na určité teplotě při sníženém tlaku a vylučující se plyny se odčerpávají a měří. U jiných metod se vzorek taveniny nechává při sníženém tlaku ztuhnout, přičemž vylučující se plyn zůstává z větší části uzavřen ve formě bublin v tuhém vzorku. Obsah plynů se hodnotí podle množství plynových dutin na rozříznutém vzorku ve srovnání s etalony.

Pro rychlé a orientační posouzení stupně naplynění tavenin kovů slouží některé technologické zkoušky (např. hodnocení povrchu vzorků odlitých do grafitové formy, aj.)



Shrnutí pojmů 5.

Proces rozpouštění plynu v kovech se skládá z (i) **adsorpce** molekul plynu z atmosféry na mezifázové hranici „atmosféra-kov“, (ii) **disociace** dvouatomových adsorbovaných molekul plynu na atomy, (iii) **difúze** atomů plynu z mezifázové hranice „atmosféra-kov“ do objemu, (iv) **chemické reakce** mezi atomy plynu s kovem za vzniku chemické sloučeniny.

Faktory ovlivňující rozpustnost plynu v kovech a slitinách jsou: (i) **parciální tlak**, (ii) **teplota**, (iii) **druh plynu**, (iv) **druh kovu**.

Sievertsův zákon je definován jako množství atomárně rozpuštěného plynu v kovu, které je úměrné druhé odmocnině parciálního tlaku tohoto plynu v atmosféře.

Nukleace je vznik plynových bublin v objemu tuhnoucí taveniny, jsou 2 typy: (i) homogenní a (ii) heterogenní.

Protivločkové žhání oceli předchází vnitřním vadám oceli, tzv. „vloček“ – mikrotrhliny se silně plasticky deformovaným okolím.



Otázky 5.

1. Které faktory ovlivňují rozpouštění plynu v kovech a slitinách?
2. Co vyjadřuje závislost rozpustnosti plynu na tlaku?
3. Jak závisí rozpustnost plynu na typu reakce z hlediska tepla?
4. Při kterém procesu rozpustnosti vodíku není splněn Sievertsův zákon?
5. Co je to „protivločkové žhání“ oceli?

6. Kdy dochází ke snižování rozpustnosti plynu a v jaké formě je plyn vylučován?
7. Co je to nukleace a jaké typy známe?
8. Jaké dva případy vzniku plynové bubliny na rovinném vodorovném povrchu tuhé fáze mohou nastat?
9. Které látky mohou ovlivnit podmínky nukleace a růst plynových bublin?
10. Které metody lze použít ke snížení množství rozpuštěných plynů v kovu

Jak zní Faradayovy zákony.



Úlohy k řešení 5.

Praktické úlohy formou řešených a neřešených příkladů – viz [4], [5].

6. NĚKTERÉ APLIKACE TEORIE HUTNÍCH POCHODŮ



Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl Po prostudování této kapitoly budete umět

- definovat základní pojmy z oblastí:
 - plazmové metalurgie
 - koroze kovů
 - radionuklidů
- popsat
 - Základní procesy a reakce probíhající v plazmě; rovnice, které tyto procesy a reakce charakterizují; termodynamické a kinetické aspekty ve fyzikální chemii plazmové metalurgie; technologické aspekty plazmové metalurgie.
 - Charakteristiku korozních dějů; chemickou korozi; elektrochemickou korozi; základní principy protikorozní ochrany.
 - Základní charakteristiky radioaktivního záření; interakce radioaktivního záření s hmotou; principy detekce a registrace radioaktivního záření, použití radioaktivních zářičů v hutnictví.



VÝKLAD

6.1 Plazmová metalurgie

6.1.1 Základní představy o plazmatu

Plazma představuje – kromě skupenství tuhého, kapalného, plynného- čtvrtý skupenský stav hmoty. Sestává se ze směsi elektronů, iontů a elektroneutrálních částic plynů. Jako celek je elektroneutrální. Vzniká ionizací plynů vysokými energiemi při chemických nebo jaderných reakcích a elektrickými výboji ve stejnosměrném, případně střídavém elektrickém poli. Fyzika plazmatu se studovala především v souvislosti s aerodynamickými problémy nadzvukových rychlostí, kosmického a jaderného výzkumu.

Struktura plazmatu je příčinou elektrické vodivosti. Zároveň vede k ovlivňování plazmatu elektrickým a magnetickým polem. Dosahované teploty jsou řádu $10^3 - 10^5$ [K]. Na

horní mezi tohoto intervalu se předpokládá úplná ionizace. V metalurgii se pracuje s nízkoteplotním plazmatem v teplotním intervalu $10^3 - 10^4$ [K]. Získává se výbojem ve vysokofrekvenčním elektrickém poli a výbojem mezi dvěma nebo větším počtem elektrod. Na tomto principu je zkonstruována celá řada různých plazmových hořáků.

V plazmatu probíhá celá řada složitých procesů, určených vzájemnou interakcí (srážkami) částic mezi sebou navzájem nebo se zářením.

Excitace je proces zvyšování vnitřní energie atomu, je-li dodávaná energie nižší než energie ionizační. Elektron přechází na energetickou hladinu – orbit – vzdálenější od atomového jádra. Přechod se řídí zákony kvantové fyziky: existuje určitá minimální energie, kterou je atom schopen absorbovat. Přechod ze základního energetického stavu do energeticky bohatších stavů se uskutečňuje pouze po energetických kvantech. V excitovaném stavu zůstává atom krátkou dobu (řádu 10^{-3} [s]), pak se vrací do základního stavu.

Pro uvolněnou energii platí:

$$E = h\nu \quad (6.1)$$

Zde ν [s^{-1}] je frekvence emitovaného záření, $h = 6,6256$ [J.s] je Planckova konstanta. Schéma excitace lze napsat vztahem:

$$A \xrightarrow{\text{Energie}} A^* \quad (6.2)$$

Symbol A^* zde označuje energeticky bohatší, excitovanou částici.

PRUŽNÁ SRÁŽKA nastává tehdy, je-li dodaná energie menší, než minimální excitační energie.

NEPRUŽNÁ SRÁŽKA vede k excitaci nebo ionizaci atomů. Při nepružné srážce I. druhu dochází pouze k výměně kinetické energie participujícími částicemi. Při nepružné srážce II. druhu dochází k výměně energie vnitřních částic atomů, nedochází k emisi přebytku vnitřní energie. Nepružná srážka II. druhu může odpovídat schématu:



Dva excitované atomy, A^* a B^* vedou při srážce ke vzniku atomu A, neexcitovaného, iontu B^+ a elektronu e.

Disociace je proces, kterému podléhají neutrální molekuly, radikály a molekulární ionty. Atomy jsou mezi sebou vázány různými typy vazeb; atomy zde vibrují okolo rovnovážných poloh. Při dostatečné dodávce energie dochází nejdříve ke zvyšování vibrační energie až k přerušení vazby. Potřebná energie se nazývá *disociační energie*. Produkty disociace mohou být atomy (např. H, N, O), jednodušší molekuly, radikály (např. OH), excitované atomy, ionty, případně molekulární ionty (např. O_2^- , He_2^+ , N_2^+ , aj.).

Ionizace je stav, ke kterému dochází při odtržení jednoho nebo více elektronů z elektronového obalu atomu. Potřebná energie se nazývá ionizační energie; je rovna vazebné energii elektronu v atomu. Nejsnáze se odtrhují elektrony v poslední, nejvzdálenější sféře, vyšší hodnoty ionizační energie je zapotřebí pro hlubší orbity. Ionizační energie je funkcí periodicity vlastností prvků podle jejich postavení v Mendělejevově periodické soustavě. Relativně snadno se ionizují páry I. hlavní podskupiny této soustavy, obtížněji vzácné plyny. Mechanismus ionizace se realizuje různým způsobem: srážkou neutrálního atomu s elektronem, srážkou s iontem nebo neutrálním atomem, srážkou II. druhu, přeměnou při srážce v oblasti vyšších teplot.

Rekombinace je proces, opačný disociaci. Rekombinace probíhá mezi elektricky nabitými částicemi. Zde mohou nastávat následující případy:

Rekombinace dvou opačně nabitých iontů se uskutečňuje podle schématu:



Vzniká elektroneutrální molekula a vyzařuje se energie.

Rekombinace dvou nabitých částic může probíhat rovněž podle schématu:



Touto rekombinací se z opačně nabitých iontů vytvoří neutrální částice v excitovaném stavu.

Rekombinace dvou nabitých částic s účastí inertní částice:



Zde vzniká elektroneutrální částice, inertní částice se bezprostředně neúčastní. Mechanismus je určen trojnou srážkou. Tato rekombinace se uplatňuje při vyšších tlacích, předchází rekombinace při tlacích nižších.

Rekombinovat mohou rovněž elektrony s kladně nabitými částicemi:



Zde vzniká neutrální atom v excitovaném stavu s vyzářením přebytečné energie.

Dvojnásobně excitovaný atom vzniká přemístěním dvou elektronů na vyšší energetický orbit energií, uvolněnou při rekombinaci.



Rekombinace se současnou disociací může nastat u plynů, vytvářejících molekulární ionty, např.:



Rekombinace s účastí tří částic je opakem ionizace srážkou s elektronem:



Zde vzniká excitovaný atom, přebytek energie vyrovnává zbylý elektron.

V principu může v plazmatu docházet i k rekombinaci elektroneutrálních částic – atomů a radikálů plynné fáze:



Rekombinace tohoto typu bude podporovat zvýšený tlak a relativně nižší teplota.

Kvalitativní přehled procesů, probíhajících v plazmatu, ukazuje na jejich složitost.

6.1.2 Termodynamické a kinetické aspekty ve fyzikální chemii plazmové metalurgie

Obecné fyzikálně-chemické zákonitosti termodynamiky a kinetiky lze použít i k aplikaci na procesy, probíhající v plazmatu.

V termodynamické oblasti se uplatňují pracovní metody statistické i fenomenologické termodynamiky. Statistická termodynamika vychází z výpočtu tzv. distribuční funkce soustavy. Ze znalosti distribuční funkce se pak vyvozují další termodynamické veličiny: vnitřní energie, entropie, Helmholtzova a Gibbsova energie, tlak, tepelné kapacity. Výklad statistické termodynamiky není elementární a leží mimo možnosti učebního textu.

V oblasti fenomenologické termodynamiky se uplatňují zákony chemické rovnováhy pro určení termodynamické rovnováhy v plazmatu, stupně ionizace plynu (konkrétním vyjádřením je zde tzv. Sahova rovnice), aplikace výpočtu rovnovážných konstant a disociačních stupňů plynů při teplotách plazmatu. Plně se uplatňují rovněž důsledky Le Chatelier – Braunova principu o vlivu vnějších podmínek na rovnováhu fyzikálně-chemických procesů v plazmatu. Zvýšená teplota podporuje posun rovnováhy ve prospěch produktů pro endotermní procesy, zvýšený tlak podporuje procesy, charakterizované zmenšením objemu plynné fáze, inertní složka působí v opačném smyslu než tlak. Kvantitativní formulace vyplývá z aplikací obecných termodynamických zákonitostí pro konkrétní analyzovanou soustavu.

Při přípravě velmi čistých kovů plazmové metalurgie se projevují termodynamické zákonitosti heterogenních fyzikálně-chemických rovnováh ve fázových diagramech. Při plazmovém zpracování slitin se dále uplatňují fyzikálně-chemické zákonitosti roztoků z hlediska aktivit, aktivitních a interakčních koeficientů. V oblasti kinetiky se předně využívají některé výsledky kinetické teorie plynů: počet srážek, střední volná dráha, střední rychlosti částic, translační a rotační energie částic. Vysoká teplota plazmatu výrazně ovlivňuje všechny závislosti Arrheiova typu: exponenciálně roste rychlostní konstanta reakcí a difuzivita, klesá viskozita. Z uvedených důvodů podstatně roste reakční rychlost homogenních i heterogenních procesů.

Metody formální chemické kinetiky se využívají při sestavení a řešení kinetických rovnic procesů v plazmě. Pro relativně jednodušší mechanismy (např. rychlost rekombinace) vedou k řešení kinetické rovnice 2. řádu. Z analogií poločasů chemické reakce se vyvozují střední doby existence elektronů a iontů v soustavě. Při ionizaci ve výboji vznikají elektronové laviny, které tvoří analogii chemické nebo jaderné řetězové reakce.

Pochody plazmové metalurgie, zejména v oblasti tekuté fáze roztavených kovů a slitin vyžadují údaje v difuzivitách a uplatnění zákonů difúze.

6.1.3 Technologické aspekty plazmové metalurgie

Technologicky se plazmová metalurgie uplatňuje v případě speciálních ocelí a slitin i v přípravě neželezných kovů a jejich slitin. Vysokých teplot, vedoucích k vysoké reaktivitě a vysoké reakční rychlosti se užívá k přetavování a rafinaci kovů, některé metody plazmové metalurgie se aplikují i při přípravě kovů z výchozích surovin.

Vysoké teploty plazmatu umožňují tavení kovů s teplotou tání vyšší, než odpovídá běžným metalurgickým agregátům. Odplynění kovů je v důsledku vyšších pracovních teplot účinnější. Jeho efektivnost je srovnatelná s ekonomicky náročnějšími vakuovými pochody. Plazmová metalurgie dovoluje řídit velmi přesně obsah plynů v kovech.

Plazma může vznikat v jakékoliv plynné atmosféře. Proto lze volit atmosféru inertní, oxidační, redukční s přesně řízeným a kontrolovaným složením. Podmínkou pro vytváření odpovídajícího druhu atmosféry je dostupnost řady plynů: vodík, helium, argon, dusík, halogeny a další hutnicky zajímavé plyny. Plyny musí být dostupné nejen co do kvantity, nýbrž i co do kvality, charakterizované vysokým stupněm čistoty. Součástí plazmové metalurgie jsou tedy metody výroby a čištění plynů a jim odpovídající aparatury. Metody čištění se zakládají na fyzikálních metodách (vymražování a nízkoteplotní destilace), fyzikálně-chemických metodách (adsorpce na vhodných adsorbentech se systémem párů, jejichž velikost je srovnatelná s rozměry molekul. Do této kategorie náleží syntetické alumosilikáty – aeolity). Chemické metody odstraňují nevhodné příměsi (zejména kyslík, dusík) vhodnými chemickými reakcemi (aktivní měď, vápník) nebo reakcemi, katalyzovanými vysoce aktivními platinovými a paládiovými katalyzátory.

Regulace tlaku plynné atmosféry nad kovovou lázní dovoluje potlačení vypařování žádoucích složek kovové taveniny. Plazmové přetavování kovů vede ke snížení obsahu nekovových vměstků. Oproti obloukovým pecím se zamezí znečištění taveniny uhlíkem grafitových elektrod. Technologie plazmové metalurgie umožňuje rychlé vytváření metalurgických strusek, prodmychávání a promíchávání kovu a jiné operace.

V oblasti přípravy kovů se uplatňují reakce termické disociace, halogenace, redukce oxidů a chloridů vodíkovým plazmatem, redukce uhlíkem (karbotermická redukce) oxidů v kapalně i plynné fázi.

Všechny uvedené procesy se zakládají na fyzikálně-chemických principech z oblasti termodynamiky, kinetiky, roztoků, popsaných podrobně v předchozích statích.

Vzhledem ke klasické metalurgii je provoz plazmových agregátů relativně velmi čistý a v řadě případů energeticky výhodný. Kromě fyzikálně-chemických aspektů zasahují do oblasti plazmové metalurgie i jiné vědní disciplíny: strojní a konstrukční, silnoproudé elektrotechniky, přenos a přestup tepla, slaboproudá elektrotechnika a elektronika v oblasti řízení, kontroly a regulace.

6.2 Koroze kovů

6.2.1 Charakteristika korozních dějů

Koroze kovů je soustava samovolně probíhajících fyzikálně-chemických dějů, vedoucích k celkovému nebo lokálnímu narušení struktury a mechanických vlastností kovů. Probíhá pod vlivem korozního (agresivního) okolního prostředí. Vede ke značným škodám zejména na různých druzích kovových konstrukcí a působí nezanedbatelné ztráty v ekonomice. Korozní produkty (plynné, kapalné i tuhé) navíc nepříznivě ovlivňují ekologii životního prostředí.

Z hlediska mechanismu se rozlišuje CHEMICKÁ a ELEKTROCHEMICKÁ koroze. Chemická koroze probíhá v důsledku chemických reakcí mezi kovem a prostředím (v řadě případů plynným), elektrochemická koroze je charakterizována elektrochemickými procesy. V souvislosti s použitím kovových materiálů v jaderné energetice se projevuje mechanismus koroze vlivem interakce radioaktivního záření s hmotou (viz část 6.3.2.). Mechanismy se mohou podílet na korozním ději konsektivně nebo paralelně.

Fyzikálně-chemicky se na korozi podílejí termodynamické a kinetické faktory. Odpovídající termodynamické funkce (změna entalpie, entropie a Gibbsovy, příp. Helmholtzovy energie) rozhodují v tepelném efektu a samovolnosti korozního děje. Kineticky náleží korozní děje do oblasti heterogenní kinetiky. Uskutečňují se na mezifázovém rozhraní (plyn – tuhá fáze, kapaliny – tuhá fáze, tuhá fáze – tuhá fáze). Obecně se uplatňují všechny složky heterogenní kinetiky (adsorpce, desorpce, difúze molekulární i konvektivní, mechanické reakce a jejich mechanismus), Zejména transport korozních produktů z reakční zóny může hrát významnou roli o omezování rychlosti korozního děje.

Studium korozních dějů je obtížné, zejména v kinetické oblasti. Působí zde totiž celá řada faktorů: teplota, složení korozního prostředí, případně tlak plynné fáze, vzájemná rychlost pohybu fází, rychlost a režim ohřevu, struktura kovu a jeho chemické složení, deformace, vakance, nekovové fáze uvnitř kovu, případně na hranicích zrn, povaha opracování povrchu kovu, aj. Většina experimentálních údajů pouze srovnává výsledky pro konkrétní korozní podmínky. Experimentální ukazatele kinetiky koroze lze vyjádřit různým způsobem: ztráta nebo přírůstek hmotnosti na jednotku povrchu; poměrnou částí povrchu, postiženého korozí; hloubkou korze; objemem vodíku, vznikajícího na jednotku plochy povrchu; objemem kyslíku, absorbovaného na jednotku plochy; čas, potřebný ke vzniku první známky koroze; intenzita elektrického proudu při korozi; změna elektrického odporu.

Důležitými kontrolami stavu materiálu jsou fyzikálně-mechanické případně metalografické zkoušky.

I stručný výklad ukazuje, že u korozní odolnosti materiálu se rozhoduje již při výrobě a zpracování kovů. Lokální typy koroze (interkrystalická, bodová, selektivní, aj.) je mnohem nebezpečnější, než koroze celková.

6.2.2 Chemická koroze

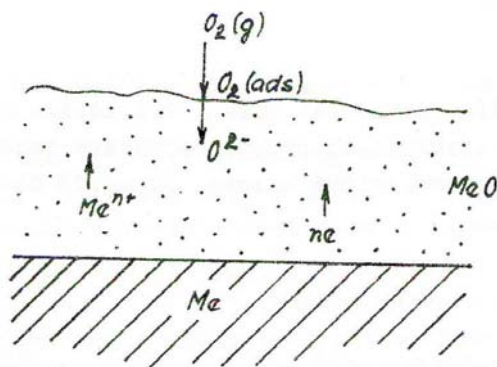
Nejčastěji vzniká chemická koroze reakcí kovů s atmosférickým kyslíkem. Kinetiku oxidace kovů popisuje stať 2.7. Vznikající oxidační vrstva snižuje chemickou aktivitu kovu. Vrstva vykazuje různou tloušťku: do 40 [nm] jde o neviditelný povlak; střední tloušťky dosahují hodnot 500 [nm]. Silné viditelné vrstvy přesahují tloušťku 500 [nm].

Prakticky používané kovy lze z hlediska ochranné oxidační vrstvy rozdělit do několika skupin;

- 1) *Na, K, Ca, Mg* nevytvářejí celistvé ochranné vrstvy. Závislost tloušťka vrstvy – čas má lineární charakter.
- 2) *Fe, Ni, Cu* vytvářejí celistvou ochrannou vrstvu oxidu. Závislost tloušťka vrstvy – čas se řídí parabolickým zákonem.
- 3) *Al* vytváří hustou celistvou ochrannou vrstvu. Koroze rychle roste do určité hodnoty, pak zůstává konstantní.
- 4) *Mo, Os* vytvářejí vrstvy, které se při vysokých teplotách vypařují. Závislost koroze na čase má lineární charakter.
- 5) *Au, Ag, Pt* nekorodují v kyslíku nebo vzduchu při vysokých teplotách; disociační tenze oxidů jsou za těchto podmínek vysoké.

Z hlediska Pilling-Bedworthova pravidla (stať 2.7.) vytvářejí dostatečné ochranné vrstvy oxidy kovů, zde platí; $2,5 < V_{MeO}/V_{Me} > 1$.

Mechanismus vytváření oxidické vrstvy znázorňuje obr. 6.1.



Obr. 6.1 Schéma vzniku oxidické vrstvy

Kov přechází ve formě iontů a elektronů do oxidické vrstvy. Kyslík přechází na povrch oxidické vrstvy, zde se adsorbuje a přechází ve formě iontů do oxidické vrstvy. Mezi ionty kovu a kyslíku dochází k chemické reakci. Transport v tuhé i plynné fázi se uskutečňuje difúzí.

6.2.3 Elektrochemická koroze

Základním předpokladem elektrochemické koroze je styk kovových složek s roztoky elektrolytů. Na mezifázovém rozhraní kov – elektrolyt vzniká elektrická dvojvrstva, vytvářející elektrodový potenciál. Odpovídají-li kationy v elektrolytu atomům kovu, řídí se potenciál elektrody Nernstovou rovnicí:

$$\varepsilon_{Me} = \varepsilon_{Me}^O + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}^{z+} \quad (6.12)$$

Zde ε [V] je potenciál elektrody, ε^O [V] standardní potenciál elektrody, určený vzhledem k standardní vodíkové elektrodě, R [J.mol⁻¹K⁻¹] molová plynová konstanta, T [K] absolutní teplota, F [C.mol⁻¹] Faradayova konstanta, z [1] počet převáděných elektronů. Nernstova rovnice je zvláštním případem rovnice Nernst-Petersovy: oxidovanou složkou je zde Me^{Z+} , redukovanou Me . Vzhledem k (4.56) je tedy $a_{Me} = 1$ rovnice (4.56) přechází v rovnici (6.12). Standardní elektrodové potenciály různých kovů vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě s konvenčně přijatou hodnotou $\varepsilon_{H_2}^O = 0$ lze seřadit v elektrochemickou (Becketovu) řadu napětí. V této řadě ušlechtilé kovy (Ag, Au, Cu, Pt) vykazují $\varepsilon_{Me}^O > \varepsilon_{H_2}^O$, pro ostatní neušlechtilé kovy platí $\varepsilon_{Me}^O < \varepsilon_{H_2}^O$. Spojením dvou elektrod z různých kovů vzniká galvanický článek. Koncentrační článek vzniká spojením elektrod ze stejného kovu, avšak s různou aktivitou

(koncentrací) elektrolytu. Elektromotorická síla článku se určí jako rozdíl dvou elektrodových potenciálů:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (6.13)$$

Od vyššího potenciálu se odečítá potenciál nižší. Při odběru proudu se napětí mezi elektrodami snižuje, na elektrodách probíhá soustava redukčně-oxidačních dějů, které jsou příčinou elektrochemické koroze. Na anodě článku probíhá anodická oxidace:



Na katodě probíhá katodická redukce, např.:



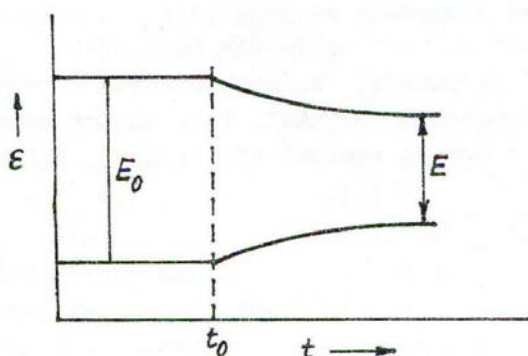
Koroze kovů obvykle probíhá na anodě.

Kromě elektrod, které jsou ve styku s vlastními ionty, se uplatňují při korozních dějích i elektrody ve styku s jinými než vlastními ionty. I zde vznikají elektrodové potenciály, které se označují jako nerovnovážné nebo nevratné.

Galvanické články při korozních dějích se v principu neliší od článků studovaných v oblasti elektrochemie. Rozměry a plochy elektrod jsou však malé, styk mezi katodou a anodou se uskutečňuje přímo, nikoliv prostřednictvím vodiče.

V kovu může existovat řada katod a anod. Proto se korozní články označují jako mnohaelektrodové mikročlánky. Soustavy katoda-anoda mohou vznikat nejen při různosti kovů, nýbrž při stejném kovu rovněž v důsledku různých fyzikálních stavů materiálů, např. deformací. Kromě koroze mikročlánky může probíhat i koroze mezi elektrodami větších rozměrů. Jsou-li katodová a anodová místa na povrchu kovu od sebe oddělena, vzniká při korozním ději elektrický proud. Elektrické množství se řídí Faradayovými zákony.

Potenciály elektrod se při korozním ději mění. Tento děj se označuje jako polarizace elektrod (katodová nebo anodová). Polarizací se snižuje potenciálový rozdíl mezi elektrodami. Schéma znázorňuje obr. 6.2.



Obr. 6.2 Změna elektrodových potenciálů

V čase $t < t_0$ je elektromotorická síla článku rovna E_0 . Po zahájení korozního děje v čase $t = t_0$ v čase $t > t_0$ elektromotorická síla článku klesá. Pokles vede ke snížení rychlosti korozního děje. Pro nepolarizované elektrody by rychlost koroze byla mnohonásobně vyšší. Faktory různého druhu (např. vybití kationu nebo redukce oxidačních látek) vedou k depolarizaci. Anodická polarizace se může realizovat třemi způsoby:

Koncentrační polarizace vzniká malou rychlostí difúze kovových iontů v roztoku elektrolytu; důsledkem je zvýšení koncentrace iontů v anodové oblasti.

Přepětí vzniká pomalejším přechodem iontů do roztoku vzhledem k rychlosti odvodu elektronů. Důsledkem je přesun potenciálu do kladnějších hodnot.

Pasivace vede ke vzniku ochranné vrstvy (např. oxidické), která snižuje korozní rychlost.

Podrobnější výklad vyžaduje hlubší studium aplikace elektrochemie v oblasti korozních dějů.

6.2.4 Principy protikorozní ochrany

Metody protikorozní ochrany vycházejí z fyzikálně-chemických zákonitostí, kterými se řídí korozní děje. Metody se orientují na vlastní kov a jeho zpracování, korozní prostředí a použití kovu v konstrukcích, strojích a aparaturách.

Z metalurgického hlediska je významné působení na vlastní kov, které se používá nelze-li použít jiných prostředků. Zde patří antikorozní legování, tepelné zpracování. K zamezení styku kovu s korozní atmosférou se používá různých překrytí materiálů ochrannými vrstvami, kovovými případně nekovovými nátěry, galvanické pokovení, metalizace, nanesení ochranné vrstvy ponořením do roztaveného kovu, vakuová kondenzace,

aj. K omezení rychlosti koroze se používají inhibitory (negativní katalyzátory), katodová nebo anodová polarizace, působící na elektrochemické děje.

Inertní nebo ochranné atmosféry se používají pro zamezení oxidace nebo jiných korozních reakcí zejména při zvýšených teplotách.

Konstrukční opatření se zaměřují na styk různých kovových i nekovových materiálů, přizpůsobení konstrukčních částí tak, aby se zamezilo kondenzaci a shromažďování vlhkosti a vzniku roztoků elektrolytů, deformacím a namáhání konstrukcí, apod.

6.3 Použití radionuklidů v hutnictví

6.3.1 Základní charakteristiky radioaktivního záření

Radioaktivní záření je výsledkem samovolně probíhajících dějů v atomovém jádře.

ZÁŘENÍ α jsou ionty helia, obsahující 2 protony a 2 neutrony, nesoucí dva kladné elektrické náboje. Relativní molová hmotnost je přibližně 4.

Řádová rychlost je 10^7 [ms⁻¹], v elektrickém a magnetickém poli dochází k zakřivení dráhy.

ZÁŘENÍ β je proud elektronů s řádovou rychlostí 10^8 [ms⁻¹]. Dráha v elektrickém a magnetickém poli se zakřivuje v opačném směru než u záření.

ZÁŘENÍ γ je proud fotonů, elektromagnetické záření velmi malé vlnové délky s vlastnostmi a účinky, podobnými rentgenovému záření. V elektrickém a magnetickém poli nedochází ke změně směru.

Vysílání radioaktivního záření vede ke změně energetického stavu jádra, mění se často počet protonů a chemické vlastnosti. V souvislosti s těmito změnami se definují pojmy:

Izotopy jsou nuklidy téhož prvku se stejným protonovým číslem Z .

Izobary jsou nuklidy různých prvků se stejným nukleonovým číslem A .

Izotony jsou nuklidy různých prvků se stejným neutronovým číslem N .

Izomary jsou druhy atomů téhož nuklidu s různými energetickými stavy jader.

Nuklidy jsou druhy neutrálních atomů se stejným protonovým číslem Z a stejným nukleonovým číslem A .

Mezi protonovým, neutronovým a nukleonovým číslem platí relace:

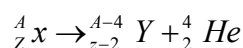
$$A = Z + N \quad (6.16)$$

Radioaktivní prvky jsou PŘÍROZENÉ a UMĚLÉ. Těžké radioaktivní prvky ($A > 80$) tvoří radioaktivní rozpadové řady: Uran- radiovou, aktiniovou a thoriovou.

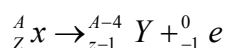
Uměle lze připravit radioaktivní izotopy téměř všech prvků, vyskytujících se v přírodě i tzv. transurany ($A > 92$). K přípravě se používá nejčastěji ozařování v jaderných reaktorech, cyklotronů, lineárních urychlovačů, zpracování štěpných produktů uranu a plutonia.

Umělou rozpadovou řadou je řada neptuniová. Pravidla přeměn v přirozených rozpadových řadách popisuje Soddy-Fajansův posunový zákon:

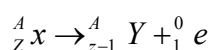
1) Vyzářením α - částice vzniká dceřinný izotop s protonovým číslem nižším o dvě jednotky a nukleonovým číslem nižším o 4 jednotky:



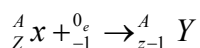
2) Vyzářením β - částice vzniká dceřinný izotop s protonovým číslem o jednotku nižším a nezměněným nukleonovým číslem



3) Pozitronový rozpad vede k dceřinnému izotopu s protonovým číslem nižším o jednotku a nezměněným nukleonovým číslem:



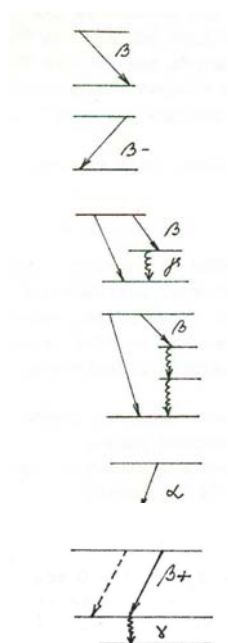
4) Záchyt orbitálního elektronu (K-záchyt) vede ke zmenšení protonového čísla o jednotku beze změny nukleonového čísla:



5) Zářením γ se nemění ani protonové, ani nukleonové číslo.

6) Izomerní přechod nevede ke změně protonového a nukleonového čísla.

Radioaktivní rozpad prvků může být obecně složitý a nemusí se omezovat na jediný děj. Různé typy rozpadu mohou probíhat paralelně nebo konsekutivně.



Jednoduchý β - rozpad

Jednoduchý pozitronový rozpad

Složitý β - rozpad s γ - zářením

Složitý β - rozpad, provázený tzv. kaskádovým zářením

Rozpad α s následným zářením

Pozitronový rozpad, provázený zachycením orbitálního elektronu
s následným γ - zářením

Umělé radioizotopy při výrobě v reaktorech vznikají jadernými reakcemi typu (n, γ) při pomalých (tepelných neutronech, reakcemi typu (n, p) , (n, α) , (n, d) při působení rychlých neutronů, např.:



Jaderné procesy se řídí obecnými energetickými zákonitostmi. Energetické změny se projevují ve formě:

a) kinetické energie reagujících a výsledných jader a hmotových částic:

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

b) energie elektromagnetického záření:

$$E_\gamma = h\nu$$

Zde h [J.s] je Planckova konstanta, ν [s^{-1}] je frekvence záření;

c) **potenciální energie jádra sestávající se z vazbové a excitační energie.** Vazbová energie jádra souvisí s jeho stabilitou, excitační energie je část kinetické energie, převzatá terčovým jádrem, které je uvedeno do excitovaného (vzbuzeného) stavu s vyšší energií.

Samovolný rozpad jádra je závislý na jeho vnitřním stavu a řídí se statistickými zákony. Kinetika jednoduchého radioaktivního rozpadu je formálně shodná s kinetikou chemické reakce 1. řádu: počet jader dN , podléhajících v časovém intervalu dt radioaktivnímu rozpadu, je úměrný tomuto časovému intervalu a počtu jader N , dosud nerozpadlých:

$$-dN = \lambda N dt \quad (6.17)$$

Integrace (6.17) s počáteční podmínkou $N = N_0$ při $t = 0$ vede k exponenciálnímu zákonu:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (6.18)$$

Veličina λ [s^{-1}] udává rozpadovou konstantu, formální analogii rychlostní konstanty chemické reakce. Poločas přeměny je doba, potřebná k rozpadu poloviny výchozího počtu atomů:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (6.19)$$

Převratná hodnota rozpadové konstanty udává střední dobu života.

Složitější formy radioaktivního rozpadu, probíhající paralelně nebo konsekutivně se řídí obdobnými zákonitostmi, platnými pro kinetiku chemických reakcí.

Druh záření, typ rozpadu, poločas (příp. Rozpadová konstanta) a energie jsou nejdůležitější charakteristiky radioaktivních izotopů. Tyto údaje se často zaznamenávají souběžně s výše uvedenými rozpadovými schématy.

6.3.2 Interakce radioaktivního záření s hmotou

α - částice jsou vysílány především přirozeně radioaktivními prvky a vysokým protonovým číslem, energie 4-9 MeV s prakticky stejnorodým energetickým spektrem. Při průchodu α - částic hmotou dochází k interakci s elektrony a brzdění α - částic. Počáteční kinetická energie vede k ionizaci. Dosah α - částic v plynech je řádově 10^2 m, v kapalinách a tuhých látkách $10^5 - 10^6$ m. Trajektorie jsou přímkové, pouze v bezprostřední blízkosti jádra může dojít k odchylkám. K výpočtu dosahu v závislosti na energii se používá různých

empirických nebo semiempirických vztahů. Vysoká ionizační schopnost může vést k různým chemickým reakcím.

β - částice vykazují složité interakce s hmotou. Energetické spektrum má spojitý charakter, na rozdíl od diskrétního energetického spektra α - částic. Pro různé radioizotopy se energie pohybuje řádově v mezích $10^{-2} - 10$ MeV. Procházející částice mění směr a ztrácí energii. Pružný rozptyl vede pouze ke změně směru, při nepružném rozptylu přechází část energie β - částic na atomy prostředí. Interakcí s obalovými elektrony dochází k excitaci a ionizaci. Interakci β - částic s elektrickým polem jádra dochází k elektromagnetickému brzděmu záření, zejména při vyšších energiích β - částic. Absorpce β - částic závisí na pružném i nepružném rozptylu. Protože hlavní příčinou snížení hustoty proudu částic jsou interakce s obalovými elektrony, závisí absorpce na elektronové hustotě absorbující látky; řídí se přibližně exponenciálním zákonem:

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (6.20)$$

Zde I_0 je vstupní, I výstupní hustota, μ [m^{-1}] lineární součinitel zeslabení, d [m] vzdálenost. Hmotnostní součinitel zeslabení se definuje:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (6.21)$$

Zde ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] je hustota. Hmotnostní součinitel zeslabení mírně roste s poměrem protonového a nukleonového čísla Z/A . Polotloušťka je taková tloušťka, která sníží hustotu na polovinu:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (6.22)$$

Jde o formální analogii poločasu. Dosah β - částic závisí na jejich energii, vyjadřuje se opět empirickými vztahy. Při srovnatelných energiích dosah β - částic mnohokrát převyšuje dosah α - částic. Kromě absorpce dochází i k odrazu β - částic, který závisí na tloušťce vrstvy a protonovém čísle. Při tloušťce vrstvy, rovné polovině dosahu β - částic odraz závisí pouze na protonovém čísle, vrstva je pro odraz nasycená.

γ - záření je podobné Roentgenovu záření, avšak s kratší vlnovou délkou. TVRDÉ záření má vyšší energii, MĚKKÉ záření energii nižší. Je podstatně pronikavější, než záření α , β . Absorpce se řídí přibližně exponenciálním zákonem (6.20). Vede k ionizaci. Při interakci

s hmotnou dochází k fotoelektrickému jevu, Comptonovu rozptylu a tvorbě elektronového páru. Při fotoelektrickém jevu γ - záření předává veškerou energii elektronu vytrženém z vnitřních vrstev elektronového obalu. Platí Einsteinova rovnice:

$$E_{\gamma} = E_q + E_K \quad (6.23)$$

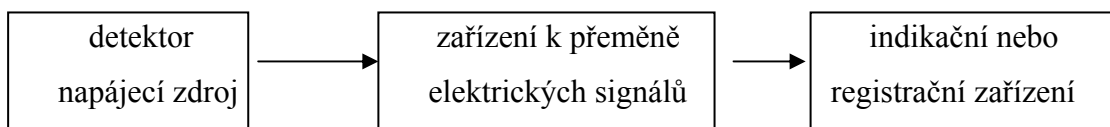
Zde E_q udává výstupní práci, tj. energii potřebnou k vytržení elektronu, E_K kinetickou energii elektronu. Jev lze očekávat u nižších energií a atomů s vysokým protonovým číslem.

Při Comptonovu rozptylu foton γ předá část své energie elektronu, rozptýlené γ - kvantum s nižší energií (větší vlnovou délkou) pokračuje v odchýleném směru. Jev se uplatňuje při absorpci γ - záření středních energií pro atomy s malým protonovým číslem do $Z=13$.

K tvorbě elektronového pole elektron-pozitron dochází při průchodu γ - záření elektrostatickým polem atomového jádra. Minimální energie γ - kvant je $1,02 \text{ MeV}$, případný přebytný impuls přebírá atomové jádro.

6.3.3 Principy detekce a registrace radioaktivního záření

Měřicí metody a měřicí přístroje jsou založeny na interakci radioaktivního záření s hmotou. Konstrukce přístrojů je záležitostí slaboproudé elektrotechniky a rychle se mění s rozvojem vědy a techniky v oblasti polovodičů, tranzistorů, logických a integrovaných obvodů, miniaturizací součástek a uplatněním počítačů. Aparatura pro měření se sestává ze základních částí:



Detektory se dělí do několika skupin:

1) Elektrické detektory (ionizační komory, Geiger-Müllerovy počítače, proporcionální počítače, krystalové a polovodičové detektory) vedou působením radioaktivního záření ke vzniku elektrického signálu.

2) Seintilační detektory využívají interakce radioaktivního záření s látkami organického i anorganického původu (scintilátory, fosfory), kdy vzniká luminiscenční záření; pomocí fotonásobiče se světelný signál mění na signál elektrický.

3) Samostatné detektory jsou založeny na látkách, které dlouhodobě mění fyzikální vlastnosti (barva, objem, složení) působením radioaktivního záření (fotografické emulze).

4) Kalorimetrické detektory využívají přeměny absorbovaného radioaktivního záření v teplo.

Záření k přeměně elektrických signálů zahrnuje zesilovače el. signálů, tvarovací obvody signálů, amplitudové analyzátory, časové diskriminátory, čítací obvody a jiná speciální zařízení.

6.3.4 Oblasti použití radioaktivních zářičů v hutnictví

V hutnictví, obdobně jako v jiných odvětvích vědy a techniky, nachází aplikace radioizotopů rozsáhlou oblast použití. Předně je však nutné upozornit, že ve všech státech platí přísné předpisy pro práci se zdroji ionizačního záření a manipulaci s radioaktivními látkami. V ČR jakákoliv práce s radioaktivními látkami, jejich transport, zřízení trvalých nebo přechodných pracovišť podléhá schválení orgánů hygienicko-epidemiologické služby, které vydají příslušné povolení při splnění zákonných podmínek. Z hlediska praktického použití se radioaktivní zářiče dělí do dvou skupin:

Uzavřený zářič je radioaktivní zářič, ve kterém je radioaktivní látka uzavřena v celistvém obalu, který vzdoruje rozbití a opotřebení za předvídatelných okolností, zabezpečuje zkouškami ověřenou těsnost a vylučuje únik radioaktivních látek.

Otevřený zářič nevyhovuje podmínkám definice uzavřeného zářiče. V hutnických aplikacích se využívá obou výše uvedených druhů zářičů. Otevřených zářičů se používá hlavně jako radioaktivních indikátorů, stopovačů. Radionuklid se zavádí přímo do sledované soustavy a slouží k prostorovému a časovému studiu procesů, probíhajících v soustavě. Izotopem stejného prvku se provádí chemické (izotopické) značení. Fyzikální (neizotopické) značení využívá vhodné chemické nebo fyzikální formy látky, obsahující radionuklid jiného prvku. Uzavřené zářiče se využívají jako zdroj radioaktivního záření, zejména β a γ . Výhodou použití obou druhů zářičů je velká citlivost a přesnost radiometrických metod.

Je mimo možnosti tohoto textu podat detailní rozbor a popis pracovních postupů. Omezíme se na stručný výčet aplikačních možností ve vědecko-výzkumné i technologické oblasti:

- měření tenze par málo těkavých kovů
- studium kinetiky vypařování
- určení termodynamických charakteristik slitin
- studium difúze v plynné, kapalně i tuhé fázi, určení koeficientů homo- hetero difúze a jejich teplotních závislostí
- studium rychlosti přestupu hmoty
- studium pohybu plynů v metalurgických agregátech
- rozdělení metalurgicky významných složek mezi kovem a struskou (např. síra, fosfor), stanovení rozdělovacích koeficientů a jejich teplotních závislostí
- studium rozdělování příměsí při přípravě kovů s vysokým stupněm čistoty při zonálním tavení
- studium kinetiky oxidace, mechanismu fázových přeměn (např. wústit-magnetit, hematit-magnetit)
- určení termodynamických aktivit některých složek strusky
- stanovení převodových čísel iontů v metalurgických struskách
- studium mechanismu a kinetiky vzniku nekovových fází v roztaveném kovu
- studium zdrojů a původu nekovových fází v roztaveném kovu
- studium kinetiky rozpouštění
- studium hydrodynamiky, cirkulace kovů a strusky a homogenizace lázně v metalurgických agregátech
- studium kinetiky odsíření
- měření rychlosti tavení vsázky
- určení koroze a eroze vyzdívek metalurgických agregátů
- určení hmotnosti lázně v metalurgických agregátech
- kontinuální radiometrické vážení materiálu
- kontrola úrovně v zásobnících kapalin a tuhých materiálů s různým rozsahem stupně disperzity
- studium pohybu vsázky ve vysoké peci
- měření vlhkosti materiálů ve slévárenství a koksárenství
- měření granulometrie a objemových (sypaných) hmotností tuhých materiálů
- analýzy plynů, kovatosti, čistoty grafitických surovin a koncentrátů, slitin
- měření měrné hmotnosti a chemického složení materiálu

- defektoskopie hutních materiálů pomocí γ - defektoskopie a průmyslového betatronu (odlitky, sváry)
- rozložení nekovových fází v ingotech

Přehled si nečiní nárok na úplnost, poukazuje však na rozsáhlé možnosti využití radioizotopů a radiometrických měřících metod v oblasti hutnictví.



Shrnutí pojmů 6.

Plazma – skupenský stav hmoty, sestává ze směsi elektronů, iontů a elektroneutrálních částic plynů.

Excitace – proces zvyšování vnitřní energie atomu.

Ionizace – odtržení jednoho nebo více elektronů z elektronového obalu atomu.

Disociace – přerušení vazby dodáním dostatečné energie (disociační energie).

Rekombinace – proces opačný disociaci.

Koroze kovů – soustava dějů vedoucích k celkovému nebo lokálnímu narušení struktury a mechanických vlastností.

Chemická koroze – probíhá v důsledku chemických reakcí mezi kovem a prostředím.

Elektrochemická koroze – probíhá v důsledku elektrochemických procesů.

Galvanický článek – spojení elektrod z různých kovů.

Koncentrační článek – spojení elektrod ze stejného kovu, avšak s různou aktivitou elektrolytu.

Záření α – ionty helia obsahující 2 protony a 2 neutrony, nesoucí dva kladné elektrické náboje.

Záření β – proud elektronů s řádovou rychlostí 10^8 /ms⁻¹.

Záření γ – proud fotonů, elektromagnetické záření velmi malé vlnové délky.

Poločas přeměny – doba potřebná k rozpadu poloviny výchozího počtu atomů.

Uzavřený zářič – radioaktivní zářič, ve kterém je radioaktivní látka uzavřena v celistvém obalu.

Otevřený zářič – zářič, který nevyhovuje podmínkám definice uzavřeného zářiče.



Otázky 6.

11. Jaký je rozdíl mezi nepružnou srážkou I. druhu a II. druhu?
12. Podle kterých schémat může probíhat rekombinace dvou opačně nabitých iontů.
13. Jaké jsou možnosti využití plazmové metalurgie a výhody této metody?
14. Které termodynamické a kinetické faktory se podílejí na korozi?

15. Které faktory ovlivňují korozní děje (zejména v kinetické oblasti)?
16. Popište schéma mechanismu vytváření oxidické vrstvy.
17. Jaký tvar má Nernstova rovnice pro elektrodu, kde kationty v elektrolytu odpovídají atomům kovu? (U jednotlivých veličin uveďte jednotky.)
18. Jakými způsoby může být realizována anodická polarizace?
19. Jaké jsou základní způsoby ochrany proti korozi?
20. Co popisuje Soddy-Fajansův posuvný zákon?
21. Vyjmenujte různé typy radioaktivního rozpadu.
22. Jak se projevují energetické změny při jaderných procesech?
23. Charakterizujte α -částice a β -částice.
24. Do jakých skupin se dělí detektory radioaktivního záření?
25. Vyjmenujte některé možnosti využití radioaktivních zářičů?

7. SEZNAM POUŽITÉ A DOPORUČENÉ LITERATURY

- [1] ATKINS, Peter Wiliam . *Fyzikálna chemia (Časť 1, 2a, 2b, 3)* . 1.vydání. Bratislava : Slovenská technická univerzita, 1999. 355, 204, 321, 308 s.
- [2] JAGOŠ, Jaroslav. *Teória hutnických procesov I*. Bratislava : Alfa, 1980. 192 s.
- [3] DOBROVSKÁ, Jana. *Fyzikální chemie - 1.část* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2010-08-15]. Dostupné z WWW: <<https://www.fmfi.vsb.cz/oblasti/studium-a-vyuka/studijni-opory/>>.
- [4] DOBROVSKÁ, Jana. *Teorie metalurgických pochodů : Sbírk příkladů*. 1.vydání. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2002. 51 s.
- [5] DOBROVSKÁ, Jana; PEŘINOVÁ, Kristina. *Teoretické základy technologických procesů v příkladech* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2010-08-15]. Dostupné z WWW: <<https://www.fmfi.vsb.cz/oblasti/studium-a-vyuka/studijni-opory/>>.
- [6] KALOUSEK, Jaroslav. *Základy fyzikální chemie*. 2.vydání. Ostrava : VŠB, 1991. 155 s.
- [7] KALOUSEK, Jaroslav; DOBROVSKÝ, Ľudovít. *Teorie hutních pochodů*. 2.vydání. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 1998. 174 s.
- [8] KELLÖ , Vojtech; TKÁČ, Alexander . *Fyzikálna chémia*. 3.upr.vyd. Bratislava : Alfa, 1977. 802 s.
- [9] KMEŤOVÁ, Dagmar. *Teoria pyro, hydro a elektrometalurgie*. 2.vydanie. Košice : Edičné stredisko Vysokej školy technickej, 1983. 377 s.
- [10] KOMOROVÁ, Ľudmila ; IMRIŠ, Ivan. *Termodynamika v hutníctve*. 1.vydanie. Bratislava : Alfa, 1990. 289 s.
- [11] LEITNER, Jindřich; VOŇKA, Petr. *Termodynamika materiálů*. 1.vydání. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická [Praha], 1992. 346 s.
- [12] MOORE, John Jeremy. *Chemical Metallurgy* . 2nd ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1990. 435 s.
- [13] MOORE, Walter John. *Fyzikální chemie*. 2.vydání. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. 974 s.
- [14] MYSLIVEC, Theodor. *Fyzikálně chemické základy ocelářství*. 2. vydání. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1971. 445 s.
- [15] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie I*. 1.vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [Praha], 1999. 229 s.

- [16] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie II.* 1.vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [Praha], 2001. 316 s.
- [17] PEŘINOVÁ, Kristina; SMETANA, Bedřich; ZLÁ, Simona; KOSTIUKOVÁ, Gabriela. *Teoretické základy fyzikální chemie v příkladech* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2010-08-15]. Dostupné z WWW: <<https://www.fmmi.vsb.cz/oblasti/studium-a-vyuka/studijni-opory/>>.
- [18] SCHMIEDL, Juraj. *Hutnictvo neželezných kovů.* 2.vydanie. Bratislava : Alfa, 1984. 279 s.
- [19] *Základy fyzikální chemie* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2004 [cit. 2010-08-15]. Dostupné z WWW: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/index.htm>>

