

V tem poglavju bomo obravnavali elektrolizne procese pri pridobivanju in rafinaciji kovin.

Termodinamika elektrokemijskih reakcij je pomembna tudi kot osnova nekaterih preiskovalnih metod.

Električna prevodnost

- elektronski prevodniki,
- ionski prevodniki,
- mešani prevodniki

Tok prenašajo prosti elektroni. Tudi ta vrsta prevodnikov se deli v dve skupini:

a.) kovinski prevodniki

b.) polprevodniki

Prevodnost kovinskih prevodnikov je precej večja od prevodnosti polprevodnikov in pada z višjo temperaturo, medtem ko prevodnost polprevodnikov običajno narašča z višjo temperaturo. *

Tu se tok prenaša deloma z elektroni in deloma z ioni. Kot primer so staljeni železovi silikati in staljene mešanice svinčevega sulfida in svinčevega klorida.

Tok prenašajo pozitivni in negativni ioni in je združen s prenosom kemijske snovi. Na elektrodi, kjer elektroni vstopajo v elektrolit, je **katodna reakcija (redukcija)**: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2$. Na elektrodi, kjer elektroni nastajajo (zapuščajo elektrolit) pa je **anodna reakcija (oksidacija)**: $2 \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 + 2 \text{e}$ *

Ionski prevodnost *

Medtem, ko je velikostni red za specifično prevodnost kovin $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, je ta vrednost za vodo zelo majhna in je okoli $0,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Specifična prevodnost za vodo se močno poveča ob dodatku ionskih spojin (kislina, baze ali soli). Pri razredčenih raztopinah je specifična prevodnost sorazmerna koncentraciji elektrolita.

Če delimo vrednost k s številom ekvivalentov topljenca v 1 litru raztopine (= 1000 cm^3), dobimo **ekvivalentno prevodnost** λ .

$$\lambda = \frac{1000 \cdot k}{\text{normaliteta}}$$

Specifična prevodnost k [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] in ekvivalentna prevodnost λ za raztopino **KCl** [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

NORMALITETA	k pri 25 °C	λ
1	0,111	111
0,1	0,0129	129
0,01	0,00141	141
ZELO RAZREDČENA	–	150 = λ_0

1 ekvivalent snovi je tista množina snovi (oksidanta, reducenta), ki lahko izmenja 1 mol elektronov z nabojem **96487 As/mol**.

	λ (0,1 N)	λ_0
KCl	129	150
NaCl	107	126
AgNO ₃	109	133
KNO ₃	120	145
HCl	391	426

Staljene soli

Prevodnost trdnih soli pri sobni temperaturi je običajno majhna, vendar pa se zelo poveča z višjo temperaturo. Vzrok temu je deloma povečana gibljivost ionov ter deloma povečano število napak v strukturi rešetke, preko katerih se ioni lahko gibljejo. Prevodnost soli pod temperaturo tališča je manjša od njene prevodnosti v vodni raztopini. Pri tališču se poveča prevodnost za faktor tisoč ali več (za **KCl** je ta faktor okoli **3000**). Nad temperaturo tališča pa naraste prevodnost z višjo temperaturo več ali manj v skladu z Arrheniusovo enačbo:

$$k = k_o \cdot \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right)$$

Prevodnost staljenih soli pri temperaturi tališča **k** *

SOL	tališče [°C]	k_{tal} [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	gostota [g/cm ³]	molska masa [g/mol]	λ_{tal} [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$]
LiF	905	20,30	1,8	26,0	290
LiCl	780	7,59	1,5	42,4	214
NaCl	850	3,66	1,5	58,5	143
KCl	800	2,19	1,54	74,5	107
Hg ₂ Cl ₂	529	1,00	5,9	472,1	40
HgCl ₂	295	0,0052	5,1	271,5	0,01

Staljene žlindre so tudi ionski prevodniki.

SPOJINA	k pri 1750°C	k pri 1400°C
MgO.2SiO ₂	0,23	
MgO.SiO ₂	0,72	
2MgO.SiO ₂	2,15	
CaO.2SiO ₂	0,31	
CaO.SiO ₂	0,83	
2CaO.SiO ₂	1,15	
MnO.2SiO ₂	0,55	
MnO.SiO ₂	1,8	
2MnO.SiO ₂	6,3	
FeO.SiO ₂		1,5
2FeO.SiO ₂		3,25

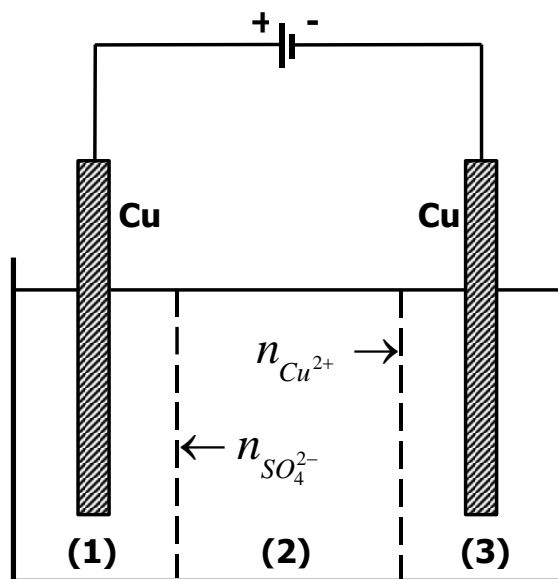
Trdni elektroliti

Nekatere trdne spojine imajo veliko ionsko prevodnost. Tak primer je **ZrO₂** s **5** do **10 % CaO** v trdni raztopini. Če **Ca²⁺** zamenja **Zr⁴⁺** v kationski rešetki, nastopijo odgovarjajoče praznine v anionski rešetki, preko katere se **O²⁻** ioni z lahkoto gibljejo. Tako je **ZrO₂ + CaO** prevodnik kisikovih ionov. Specifična prevodnost **k** za **ZrO₂** s **15 mol% CaO** (= **7,5 mas% CaO**) narašča z višjo temperaturo in sicer: od **10⁻⁴ Ω⁻¹cm⁻¹** pri **600 °C** do okoli **10⁻¹ Ω⁻¹cm⁻¹** pri **1200 °C**.

Trdni **ZrO₂** - elektroliti se precej uporabljajo pri metalurških raziskavah in meritvah. Tako lahko s primerno referenčno elektrodo napravimo merilno celico za merjenje kisikovega potenciala do tlaka **10⁻²⁰** pri **1000 °C** in do **10⁻¹⁰** pri **1600 °C**.

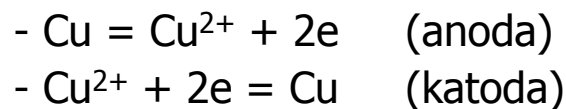
Trdni oksidni elektroliti se tudi uporabljajo kot grelni elementi v električnih uporovnih pečeh. Za preprečitev elektrolize je treba uporabljati izmenični tok. V nasprotju s kovinskimi grelnimi elementi se le-ti lahko uporabljajo na zraku do okoli **2000 °C**. Ker je njihova prevodnost zanemarljivo majhna pri sobni temperaturi, jih je treba ogrevati.

Transport ionov



Osnove transporta elektrolita:
 (1) anolit, (2) glavni elektrolit, (3) katolit

Dve bakreni elektrodi sta potopljeni v raztopino **CuSO₄**. Pri tem se vrše na elektrodah naslednje reakcije:



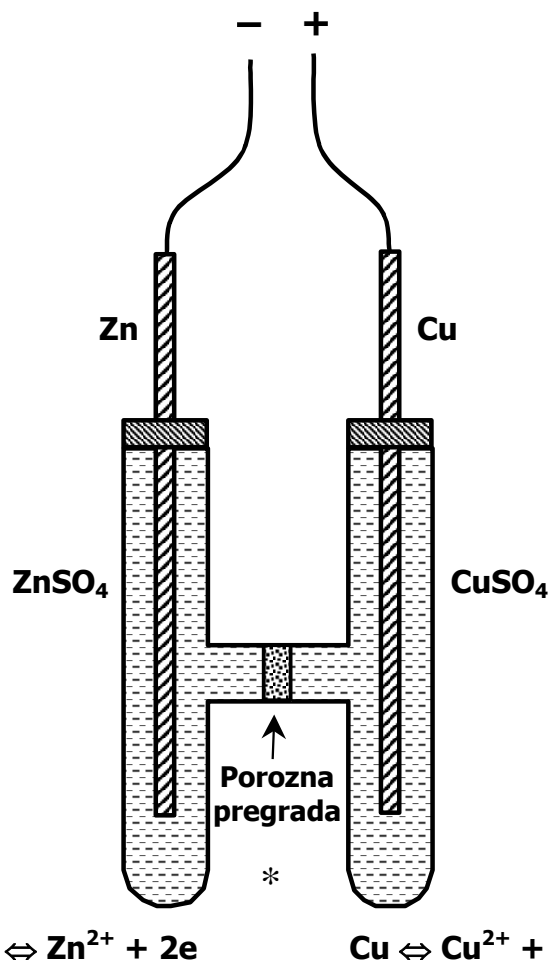
Če zanemarimo ostale reakcije v elektrolitu ter elektronsko prevodnost, se na vsak ekvivalent bakra prenaša **N_a** (Avogadrovo število) elektronov. Meritve so pokazale, da je potrebna elektrenina enaka:

F = 96487 coulombov/ekvivalent = 26,80 Ah/ekvivalent = 96,487 kJ/V.ekvivalent.
 Količina **F** se imenuje Faraday in je naboj **N_a** elektronov.

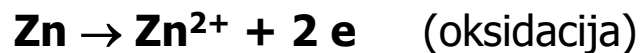
*

Vrste celic in potenciali

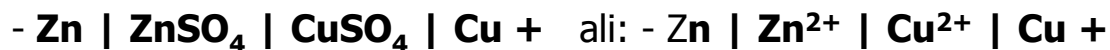
Elektrokemijska celica je naprava, ki lahko proizvaja električno delo v okolici, pri čemer pride do kemijske reakcije (reakcija celice).



V shemi celice je leva elektroda označena kot tista, na kateri poteka oksidacija (anoda), desna pa tista, na kateri poteka redukcija (katoda).



Po dogovoru se shema zapiše tako, da na poteka na levi elektrodi oksidacija (anodna reakcija), na desni pa redukcija (katodna reakcija).

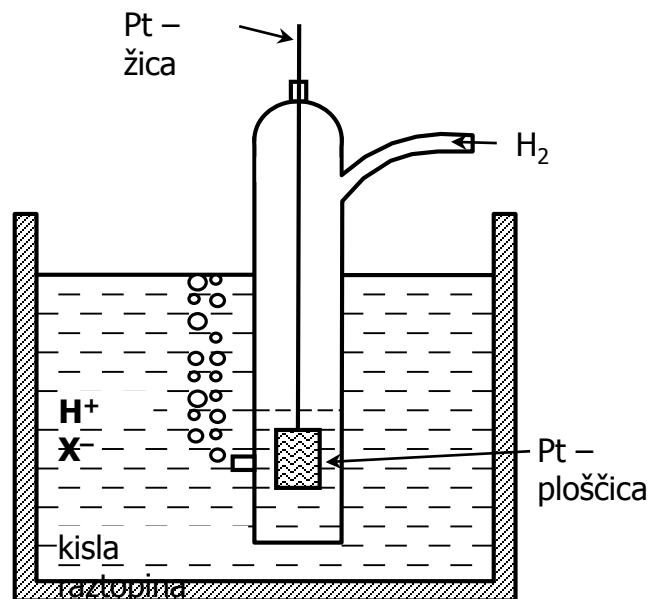


Lastna napetost (**E**) oz. napetost člena je:

$$E_{\text{člena}} = E_{\text{desni}} - E_{\text{levi}} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

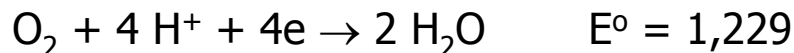
* Standardni oksidacijski potenciali oz. napetosti polčlenov

Referenčna točka za te reakcije je **standardna vodikova elektroda**, ki ima po definiciji (dogovoru) napetost nič. Pri tem sta reaktant (vodik) in produkt (vodikovi ioni) v svojih standardnih stanjih. Standardno stanje za vodik je čist plin pri atmosferskem tlaku $p = 1$. Standardno stanje za ione in vodne raztopine je običajno ion koncentracije enega mola na **1 liter** raztopine.



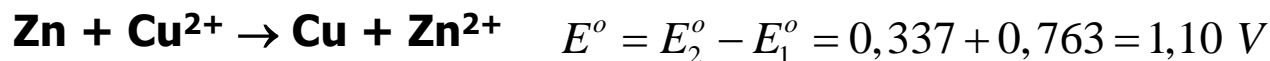
Elektrodne reakcije za kisle raztopine pri 298 K	E_H° [V]
$\text{Cl}^- \rightarrow 0,5 \text{Cl}_2 + e$	1,3595
$2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_{2(l)} + 2 e$	1,0652
$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2 e$	0,854
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	0,7991
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$	0,771
$2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 e$	0,5355
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e$	0,337
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$	0,153
$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 e$	0,000
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 e$	-0,036
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 e$	-0,126
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 e$	-0,136
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 e$	-0,403
$\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e$	-0,41
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$	-0,440
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e$	-0,763
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 e$	-1,66
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 e$	-2,37
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2,714
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 e$	-2,87
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 e$	-2,90
$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$	-2,923
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e$	-2,925
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3,045

Standardni potencial polčlena za redukcijo kisika pri 298 K, pri čemer se tvori voda:



Vsota obeh za skupno reakcijo **$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$** je **$E^\circ = 1,229 \text{ V}$**

Naslednja predstavitev izračuna potenciala celice naj bo z uporabo polčlena Daniellove celice, kjer sta elektrodi cink in baker. Reakciji sta naslednji:



Potenciali reakcij

Iz drugega zakona termodinamike vemo, da veljata za določeno reakcijo pri konstantnem tlaku in temperaturi naslednji enačbi:

$$dG_{p,T} = \delta W_{n,r} \quad \text{in} \quad dG_{p,T} < \delta W_{n,ir} \quad \text{pri tem je:}$$

$W_{n,r}$ ----- nemehansko delo, ki ga opravi sistem v reverzibilnem procesu

$W_{n,ir}$ ----- nemehansko delo, ki ga opravi sistem v ireverzibilnem procesu

Pri elektrokemijskih procesih je W_n enak električni energiji, ki jo proizvede celica, t.j. produktu napetosti in količine elektrenine. Če poteka elektrokemijska reakcija reverzibilno (pri neskončno nizki gostoti toka), označujemo napetost celice z E , ki se imenuje **lastna napetost celice**. V tem primeru je zveza med E in ΔG naslednja:

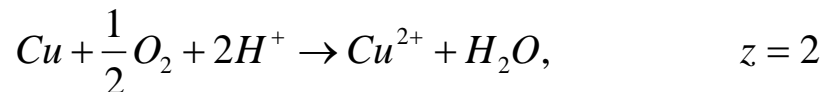
$$\Delta G = -zFE$$

z --- število elektronov, ki se prenašajo

F --- Faradayevo število, $F = 96487 \text{ J/V.mol}$

Lastna napetost **E** je pozitivna pri negativnih vrednostih ΔG , t.j. pri spontanih reakcijah ter negativna pri pozitivnih vrednostih ΔG , t.j. pri reakcijah, ki ne potekajo spontano (potekajo le, če je opravljeno delo od zunaj – delo okolice na sistem). Tako je **E** pozitivna za galvanske člene ter negativna za elektrolizne celice.

*



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \quad | \quad :(-2F)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln K$$

Nernstova enačba

ELEKTROKEMIJSKE MERITVE

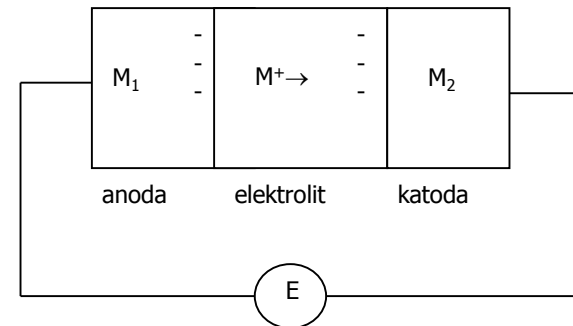
Elektrokemijske meritve omogočajo merjenje termodinamičnih vrednosti z veliko natančnostjo. Pogoji takšne meritve je, da lahko elektrokemično reakcijo razdeliti na dve delni (elektrodni) reakciji. S pomočjo elektrokemijskih meritev lahko določimo različne termodinamične vrednosti:

- aktivnosti
- parne tlake
- prosto Gibbsovo energijo...

Osnovna shema principa takšne meritve:

In spremljamo različne procese, kot so:

- korozija
- elektroliza
- galvanizacija...



Osnove elektrokemičnih meritev izhajajo iz pomembnega odnosa, ki pravi, da je:

$$\Delta G = -\Delta W = -z \cdot F \cdot E$$

$$E = E^o - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(K_a)$$

Koncentracijske celice

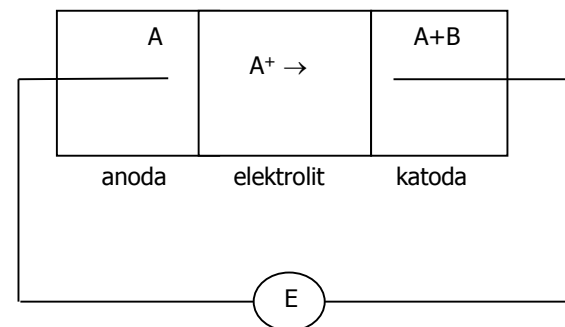
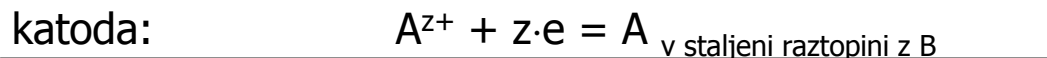
To so celice z enakimi elektrodami v raztopini različnih koncentracij. Pri takšnih celicah nastopa difuzijski potencial. V metalurgiji imajo velik pomen koncentracijske celice za merjenje kisika.

Določitev aktivnosti s pomočjo koncentracijskih celic

Termodinamsko aktivnost posameznih komponent v binarnem kovinskem sistemu lahko določimo z merjenjem napetosti ustreznih koncentracijskih členov. Reakcije v koncentracijskem členu:



lahko zapišemo tudi tako:

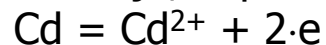


Primer:

Pri koncentracijskem členu:
 (-) Cd / CdCl₂ + (KCl + LiCl)_{evt} / Cd - Pb (+)

je anoda Cd ($E^0_{Cd} = -0,403 \text{ V}$), katoda pa Pb ($E^0_{Pb} = -0,126 \text{ V}$).

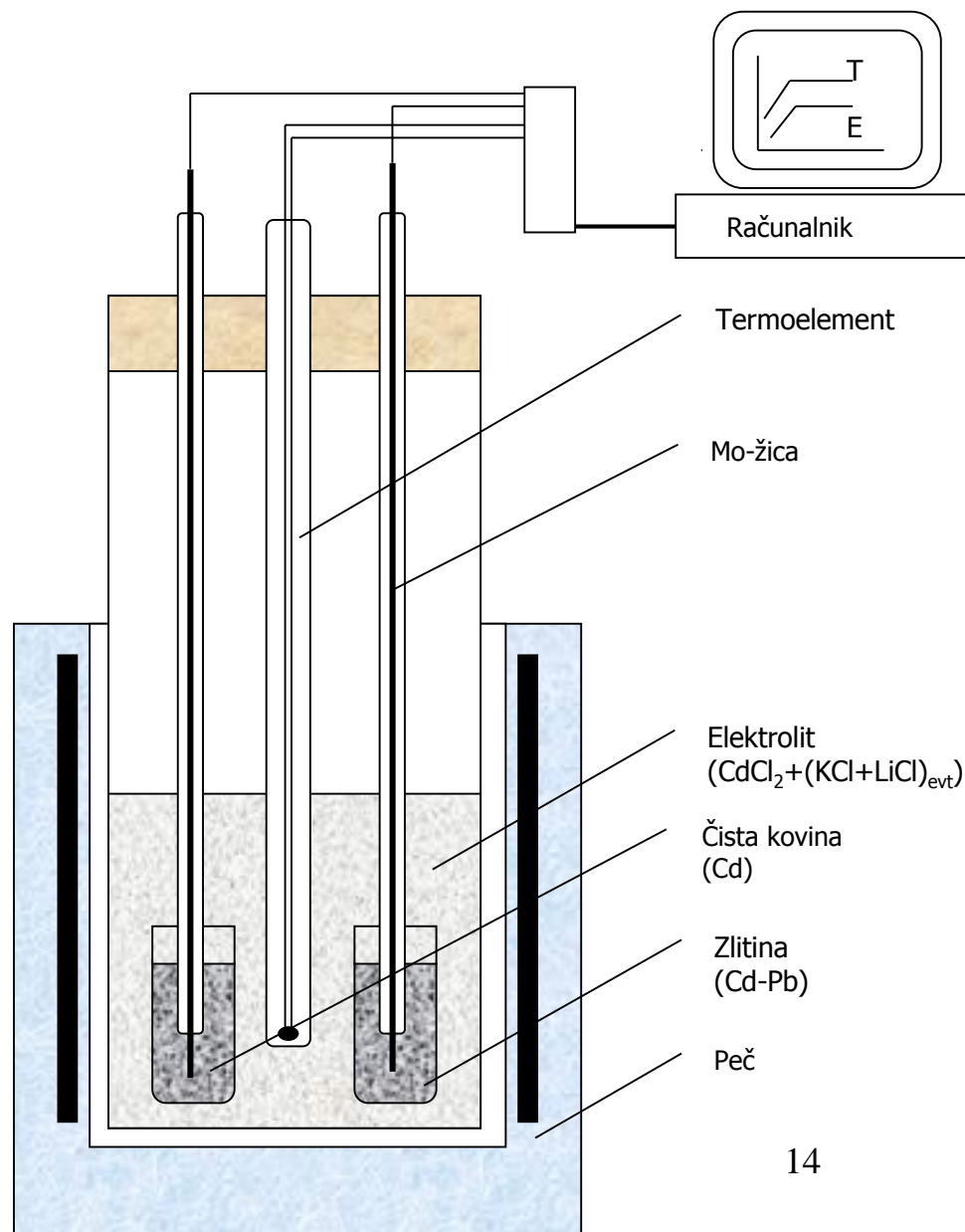
Reakcija, ki poteče v členu, je:



$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln a_A = -z \cdot F \cdot E$$

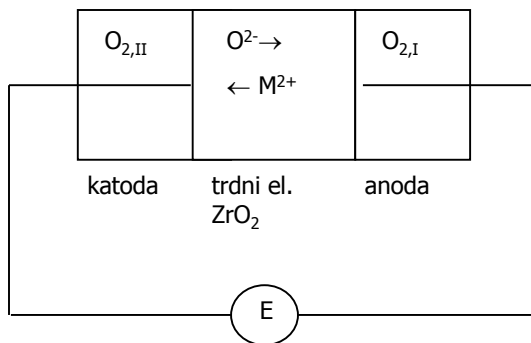
$$a_A = e^{\frac{z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}} = e^{\frac{11605,36 \cdot z \cdot E}{T}}$$

*



Kisikova sonda

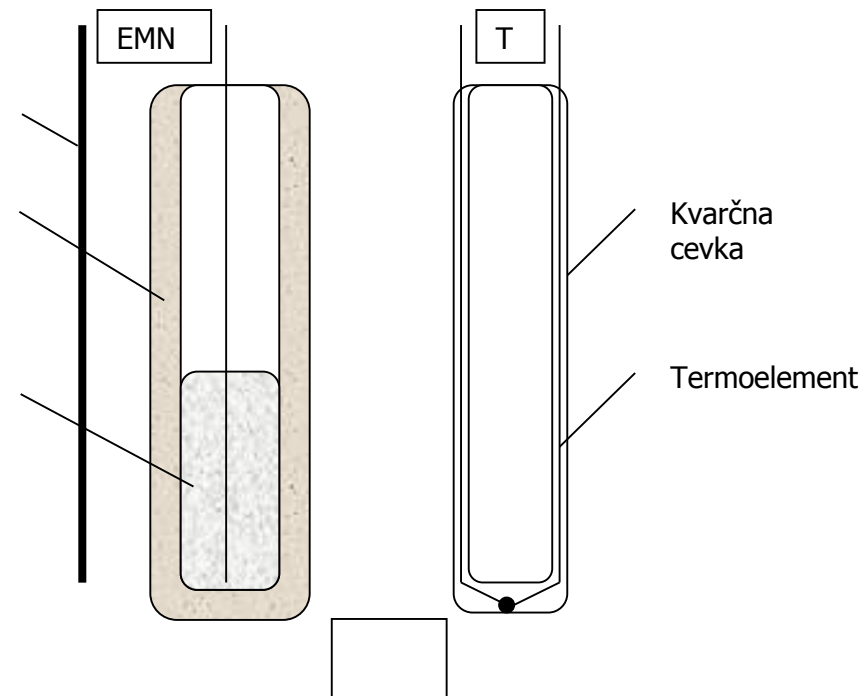
Kot drugi primer koncentracijske celice velja omeniti kisikovo sondo, ki služi za merjenje koncentracije kisika v plinih in kovinskih talinah. Za takšne namene uporabimo trdni elektrolit ZrO_2 , ki ga stabiliziramo z dodatki, kot so CaO , MgO , Y_2O_3 ali drugi. Princip delovanja in izvedbo kisikove sonde, ki se uporablja v metalurgiji za določitev aktivnosti kisika, raztopljenega v talinah železovih zlitin, kažeta naslednji skici.



Kovinska žica

Trdni elektrolit ZrO_2

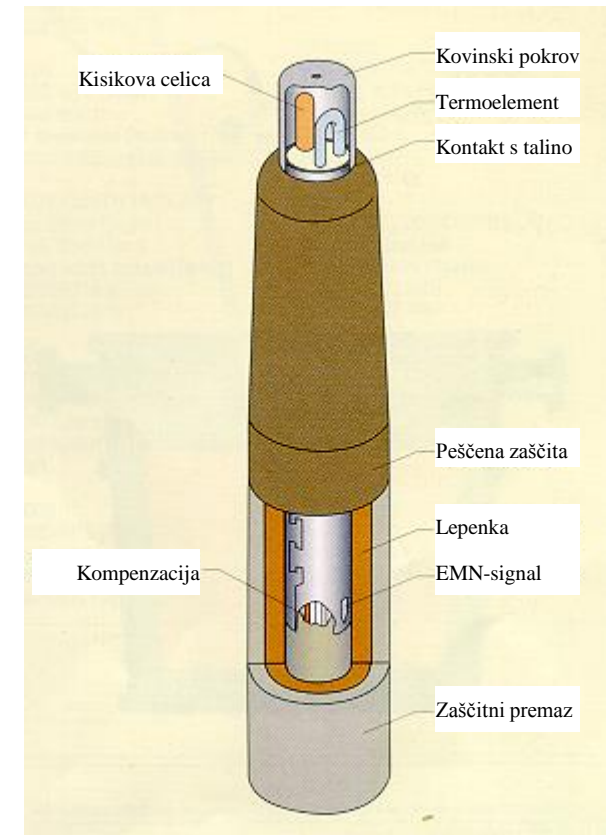
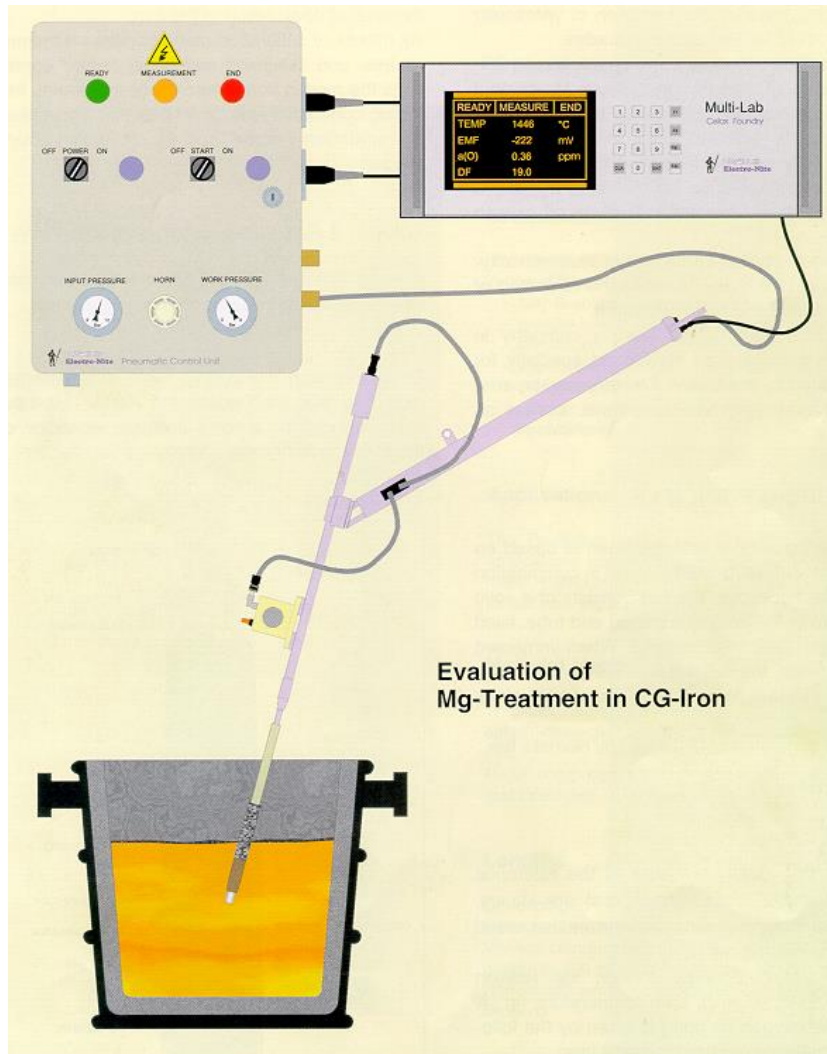
Prah mešanice kovine in kovinskega oksida (Cr/Cr_2O_3) -



Elektromotorska sila takšne koncentracijske celice je podana z:

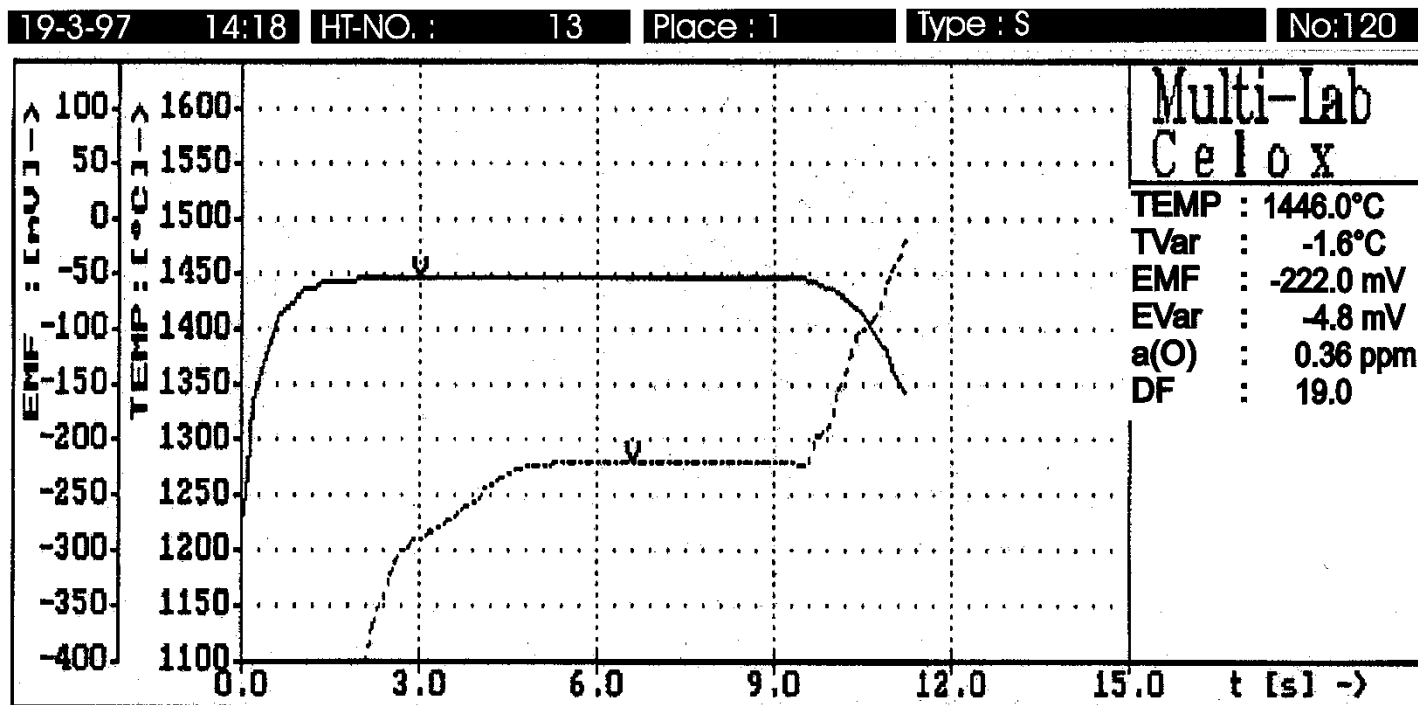
$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p_{O_2,II}}{p_{O_2,I}}$$

Aparatura za merjenje aktivnosti kisika v talini železovih zlitin:



$$\log a_{\text{O}} = 8,62 - \frac{13580 - 10,08 \cdot (E + 24)}{T}$$

Prikaz rezultatov meritve aktivnosti kisika:



POURBAIX–JEVI DIAGRAMI

Pourbaix je na osnovi termodinamičnih zakonitosti in vrednosti potencialov ravnotežnih reakcij sistema **Me–H₂O** skonstruiral diagrame "**električni potencial– pH**", ki predstavljajo grafično odvisnost termodinamičnega in elektrokemijskega ravnotežja v vodnih sistemih pri dani temperaturi.

S temi diagrami lahko hitro ocenimo korozijsko odpornost različnih kovin v vodi pri **25 °C**, vendar pa nam o kinetiki na povedo nič. Pourbaix je ocenil vsa mogoča ravnotežja med kovino **Me** in **H₂O** in vnesel v diagram področja, kjer so v odvisnosti od potenciala in **pH** obstojni kovina, kovinski kationi **Meⁿ⁺**, anioni **MeO_nⁿ⁻** in različni oksidi oz. področja korozije, pasivnosti in imunosti.

*

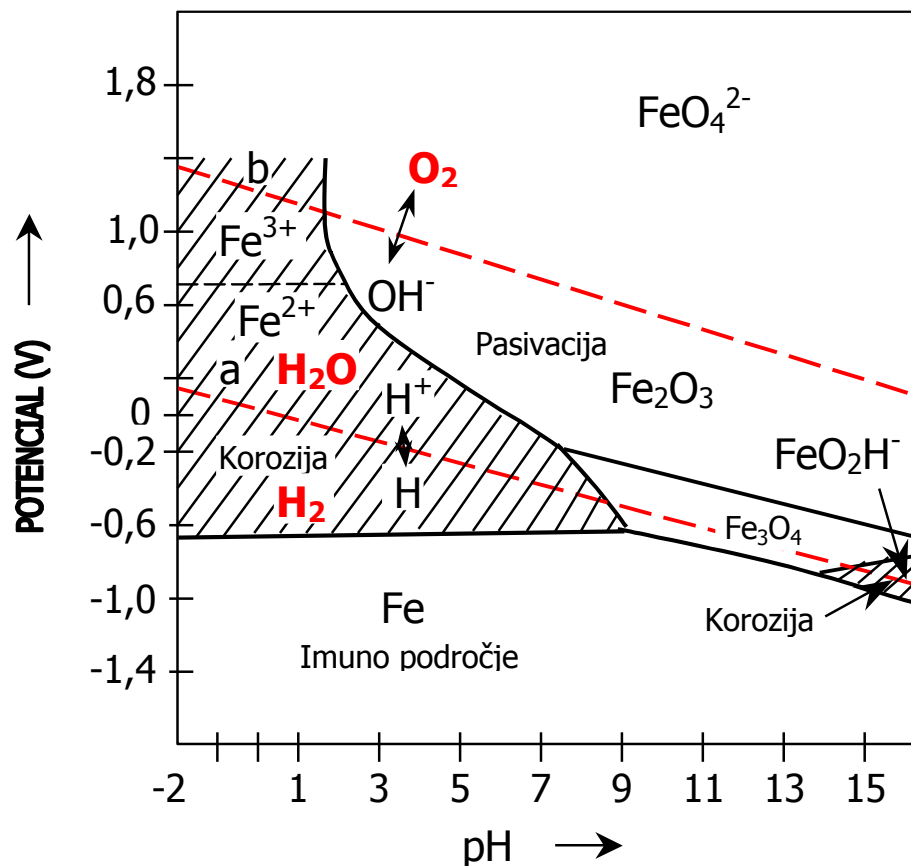
S privzetjem linearnosti aktivnosti s koncentracijo je aktivnost vodikovih ionov **H⁺** enaka njihovi koncentraciji v molih na liter.

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+]$$

$$E = 1,229 + 0,05916 \cdot \log [H^+] = 1,229 - 0,05916 \cdot pH$$

Pourbaix-jev diagram za železo.

Potencial je merjen glede na nasičeno vodikovo elektrodo



V primeru železa je korozija v razračeni vodi izražena z elektrokemično reakcijo **Fe → Fe²⁺ + 2e⁻**.

Z Nernstovo enačbo je možno izračunati ravnotežni potencial za sistem **Fe²⁺/Fe**:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln [Fe^{2+}]$$

Ta ravnotežni potencial, kjer sta v ravnotežju **Fe** in **Fe²⁺**, lahko predstavimo v diagramu na z vodoravno črto. Nad to črto je področje stabilnosti **Fe²⁺** ionov. Pri potencialih nad to črto železo ni stabilno, temveč se raztaplja kot **Fe²⁺**, kar povečuje koncentracijo kationov železa v tem korozijskem področju. V področju korozije se bo pri negativnejših potencialih **Fe₂O₃** reduciralo:



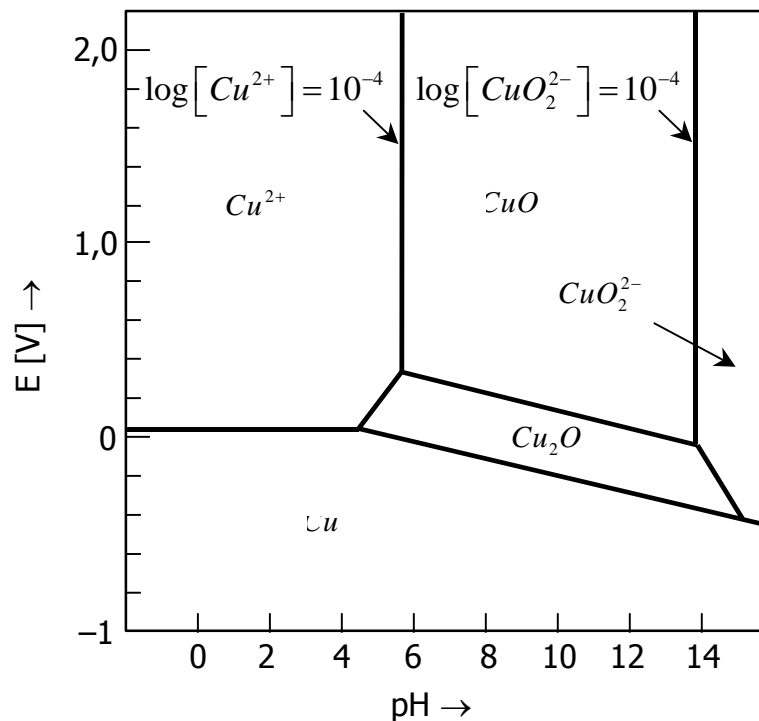
Pri višjih potencialih se železo odtaplja kot Fe^{3+} , ki pa z naraščanjem **pH** lahko preide v



V področju imunosti, t.j. pri potencialih pod ravnotežno črto, je železo katodno zaščiteno. Tu so možne le katodne reakcije, pri katerih so katerikoli oksidi izločeni na železu (tudi tisti oksidni filmi – npr. Fe_2O_3 in Fe_3O_4) ali v raztopini prisotni Fe^{2+} ioni reducirajo do kovinskega stanja.

V področju pasivacije se bo vse železo pretvorilo v stabilne okside vrste Fe_2O_3 oz. Fe_3O_4 . Pri veliki koncentraciji OH^- ionov (**pH = 13**) se ponovno pojavi korozija železa, ki deluje običajno interkristalno.

Kovinski baker je stabilen v področju (**Cu**), kjer ne bo korodiral. V območju (**CuO**) in (**Cu₂O**) pa sta oba oksida stabilna. Če vstavimo kos bakra v vodno raztopino, kjer sta dva oksida stabilna, se bo tvoril ustrezen oksid na površini bakra, ki ga bo zaščitil pred raztapljanjem (korozijo). Ta pojav se imenuje pasivacija. V področju (Cu^{2+}) in (CuO_2^{2-}) sta obe ionski obliki bakra stabilni. To pomeni, da bo kovinski baker korodiral pod pogoji, ki jih kaže Pourbaix-jev diagram.



REAKCIJSKA KINETIKA

Termodinamika ne pove nič o pogojih napredovanja nekega procesa proti ravnotežju ter nič o mehanizmu reakcij. Pri ekstraktivnih procesih često zavisi hitrost proizvodnje od hitrosti kemijskih reakcij, zato je potreben študij reakcijskih mehanizmov in vseh faktorjev, ki krmilijo reakcijske hitrosti.

*

Hitrost reakcije je lahko tudi krmiljena od težav pri prenosu kemijskih elementov oz. molekul od mesta reakcije.

Reakcijska kinetika heterogenih reakcij

Hitrost reakcije $\mathbf{A + B = AB}$ je enaka količini \mathbf{A} (ali \mathbf{B}), ki se pretvori v enoti časa:

$$\text{hitrost reakcije} = \frac{\text{količina pretvorjene snovi}}{\text{čas reakcije}}$$

Van't Hoff je izpeljal naslednjo enačbo: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Gornjo enačbo lahko delimo v dva dela, pri čemer tvorita reakciji v levo in desno ravnotežni sistem. *

Rezultirajoča enačba ima tako naslednjo obliko:

$$\frac{d \ln(k/k')}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

pri čemer je: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta Q_{\alpha}}{RT^2} + I$ $\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{\Delta Q'_{\alpha}}{RT^2} + I$ $Q'_{\alpha} - Q_{\alpha} = \Delta H$ I je konstanta.

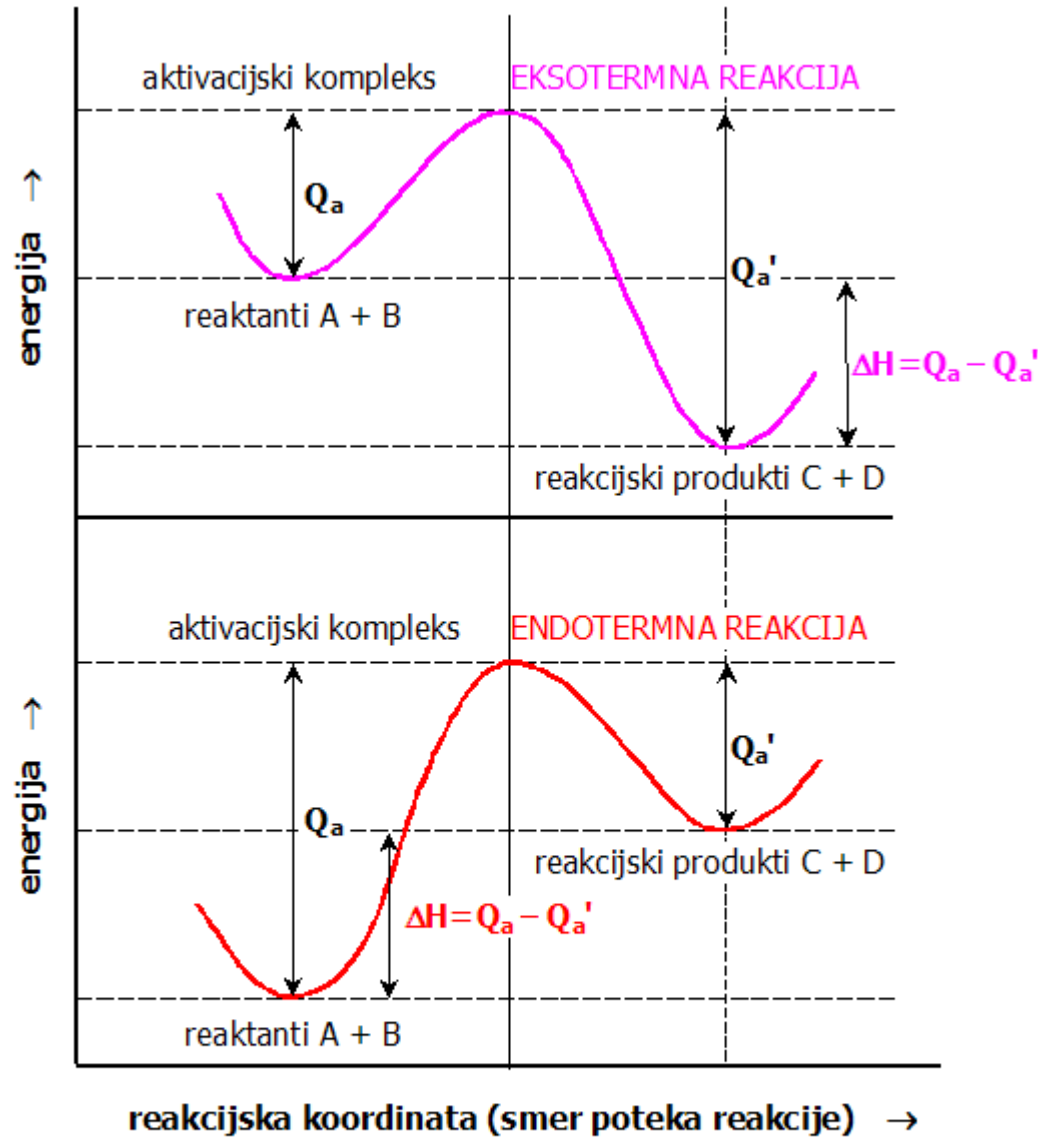
Če je $I = 0$, dobimo po integraciji gornjih enačb:

$$\ln k = -\frac{\Delta Q_{\alpha}}{RT} + \text{konstanta} \qquad \ln k' = -\frac{\Delta Q'_{\alpha}}{RT} + \text{konstanta} \qquad \text{ali:}$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q_{\alpha}}{RT}\right) \quad \rightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{Q_{\alpha}}{RT}$$

Enačbi podajata empirično zvezo, ki jo je podal Arrhenius.

Iz enačb je razvidno, da je med $\ln k$ in $1/T$ linearna odvisnost. Količino Q_{α} dobimo iz naklonskega kota gornje odvisnosti. Arrhenius je smatral, da predstavlja Q_{α} razliko energij med reaktanti in aktiviranimi delci (atomi, molekule). Predlagal je tudi, da je $I = 0$, kar je v skladu z vsemi znanimi reakcijami. Q_{α} se imenuje **aktivacijska energija**.



Shematski prikaz spremembe energije med
 a.) eksotermno reakcijo
 b.) endotermno reakcijo

*

Q_a ---- aktivacijska energija
 ΔH ---- energija reakcije $\rightarrow \Delta H = Q - Q_{a'}$

Hitrost homogenih reakcij

Poudariti je, da v naslednjih primerih niso upoštevane povratne reakcije, zato omenjene zveze veljajo le v začetni fazi reakcije:

*

Pri nekem procesu je odločilna hitrost najpočasnejšega procesa reakcije. *Red reakcije* je število atomov oz. molekul reaktantov, ki sodelujejo pri reakciji.

REAKCIJE NIČELNEGA REDA

Pri teh reakcijah je hitrost neodvisna od sprememb v koncentraciji enega ali več reaktantov, ker je določena od mejnega faktorja (ne od koncentracije), kot je npr. količina absorbirane svetlobe pri fotokemijskih reakcijah ali pa količina katalizatorja pri kataliznih reakcijah. Tako je:

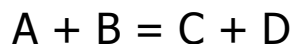
$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

Po integraciji gornje enačbe dobimo: $k.t = [A_o] - [A]$

*

REAKCIJE PRVEGA REDA

Reakcija je prvega reda, če je hitrost reakcije neposredno sorazmerna koncentraciji ene od reakcijskih sestavin. Oglejmo si naslednjo reakcijo:



Reakcija je prvega reda glede na reaktant A, če je padec koncentracije A pri nekem času sorazmeren njegovi koncentraciji:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

*

Če je c_0 začetna koncentracija A in x zmanjšanje koncentracije v določenem času t , je količina nezreagirane snovi enaka $c_0 - x$, ki pa je enaka koncentraciji A v kateremkoli trenutku. Tako je:

$$-\frac{d(c_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Ker je začetna koncentracija c_0 konstantna, je:

$$-\frac{d(c_0 - x)}{dt} = k_1 \cdot (c_0 - x)$$

S kombinacijo izrazov dobimo: $t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln c_o - \frac{1}{k_1} \cdot \ln(c_o - x)$

Enačbo integriramo: $-\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (c_o - x)$

Integral na desni strani enačbe je enak: $\int_0^t dt = \frac{1}{k_1} \cdot \int_0^x \frac{dx}{c_o - x}$

Pri $t = 0$, je tudi $x = 0$, zato je: $\int_0^x \frac{dx}{c_o - x} = -\ln(c_o - x) \Big|_0^x = -\ln(c_o - x) + \ln c_o = \ln \frac{c_o}{c_o - x}$

Tako je: $t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{c_o}{c_o - x}$ $t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln c_o - \frac{1}{k_1} \cdot \ln(c_o - x)$

V diagramu odvisnosti med **t** in **ln(c_o - x)** dobimo linearno odvisnost, t.j. premico z naklonom **-1/k₁**.

$$-\ln \frac{c}{c_o} = k_1 \cdot t$$

V enačbi upoštevajmo razpolovni čas **t_(1/2)**, ko pade koncentracija reaktanta na polovico glede na začetno koncentracijo. Torej pri **t_(1/2)** je **x = c_o/2** in tako je **c = c_o/2**:

$$-\ln \frac{1}{2} = k_1 \cdot t_{1/2} \quad \longrightarrow \quad t_{1/2} = -\frac{1}{k_1} \cdot \left(\ln \frac{1}{2} \right) = \frac{0,693}{k_1} = \text{konstanta}$$

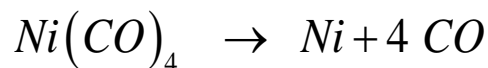
V diagramu odvisnosti med t in $\ln(c_0 - x)$ dobimo linearno odvisnost, t.j. premico z naklonom $-1/k_1$. Iz prejšnje enačbe sledi:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k_1 \cdot t \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{c_0}{c} = k_1 \cdot t \quad \Rightarrow \quad -\ln \frac{c}{c_0} = k_1 \cdot t$$

V enačbi upoštevajmo razpolovni čas $t_{1/2}$, ko pade koncentracija reaktanta na polovico glede na začetno koncentracijo. Torej pri $t_{1/2}$ je $x = c_0/2$ in tako je $c = c_0/2$:

$$-\ln \frac{1}{2} = k_1 \cdot t_{1/2} \quad t_{1/2} = -\frac{1}{k_1} \cdot \left(\ln \frac{1}{2} \right) = \frac{0,693}{k_1} = \text{konstanta}$$

Z drugimi besedami lahko rečemo, da je razpolovni čas za reakcijo prvega reda konstanta. Primer take reakcije je radioaktivni razpad, ali pa karbonilni postopek (pri 150 - 300 °C):



Plini, kot so vodik, kisik in dušik, so topni v večini staljenih kovin. V raztopinah so plini prisotni v atomskem stanju in se tako bistveno ne razlikujejo od drugih legirnih elementov. Lahko trdimo, da plin, ki je raztopljen v kovini, ni več plin.

$$\frac{1}{2} X_{2(g)} = [X]_{(v\ kovini)} \quad \mu_{H_2(plin)} = \mu_{H(talina)}$$

aktivnost raztopljenega plina **X** v kovinski talini pri standardnem stanju **1 mas% X**

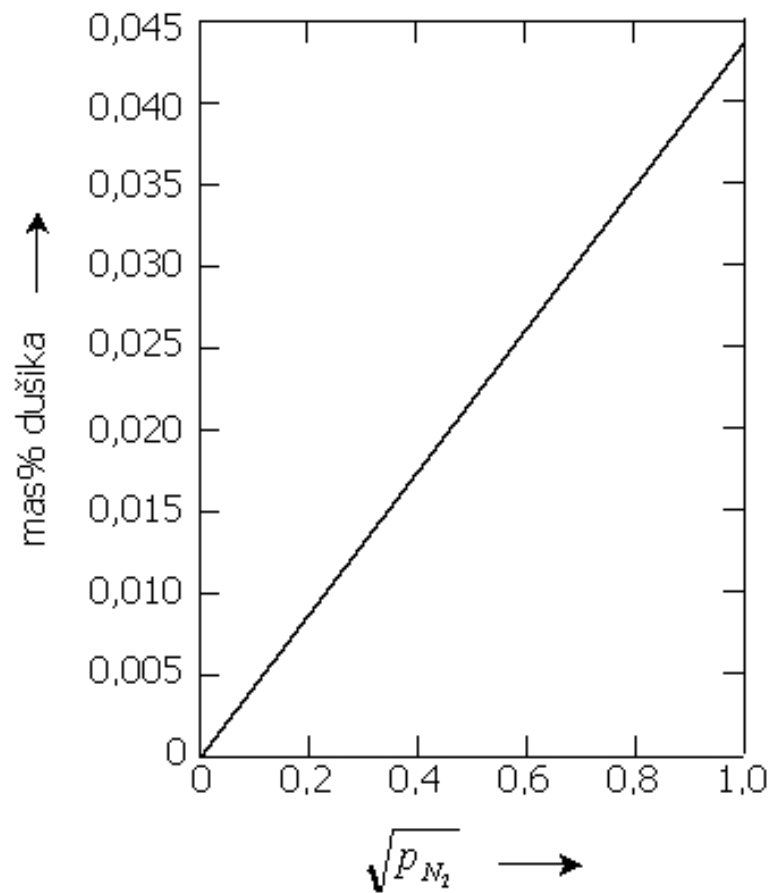
Ravnotežna konstanta reakcije je: $K = \frac{a_{X(mas\%)}}{a_{X_2}^{0,5}}$

Če je topljenec razredčeno raztopljen v kovinski talini in sledi Henryjevemu zakonu:

$$K = \frac{mas\% X}{p_{X_2}^{0,5}}$$

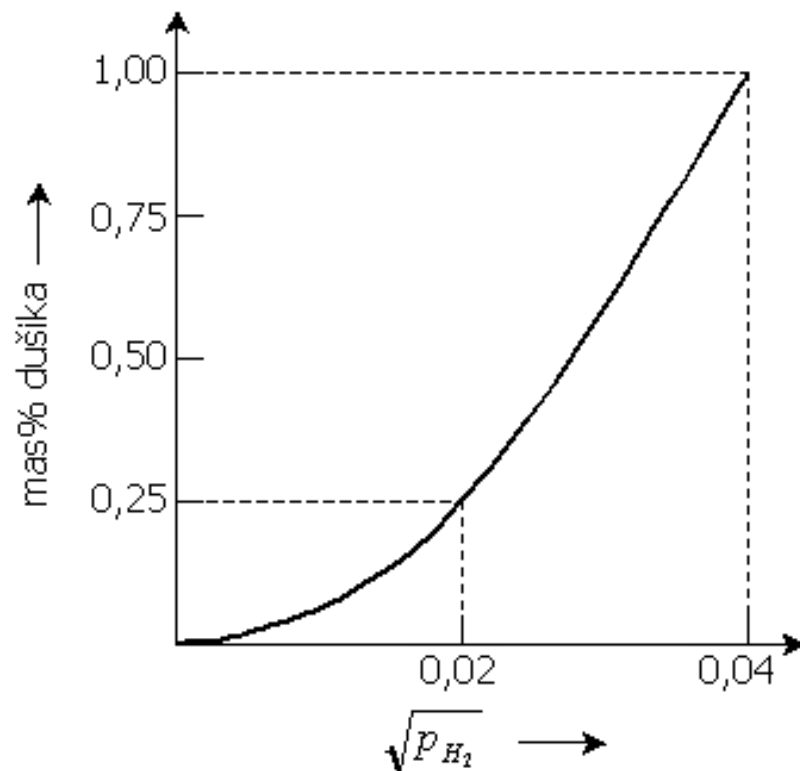
Sievertsov zakon

Standardno stanje je **1 mas. %** plinske sestavine **X**, ki je raztopljena v staljeni kovini. Ravnotežno konstanto **K lahko določimo** eksperimentalno.

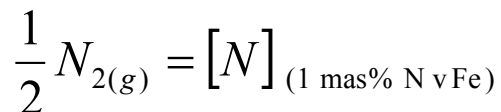


Tlak N_2 v sistemu železo – dušik pri 1600 °C.

Topnost dušika v staljenem železu kot funkcija pri 1600 ° C.



Reakcija je naslednja (standardno stanje je **1 mas. % N v Fe**):

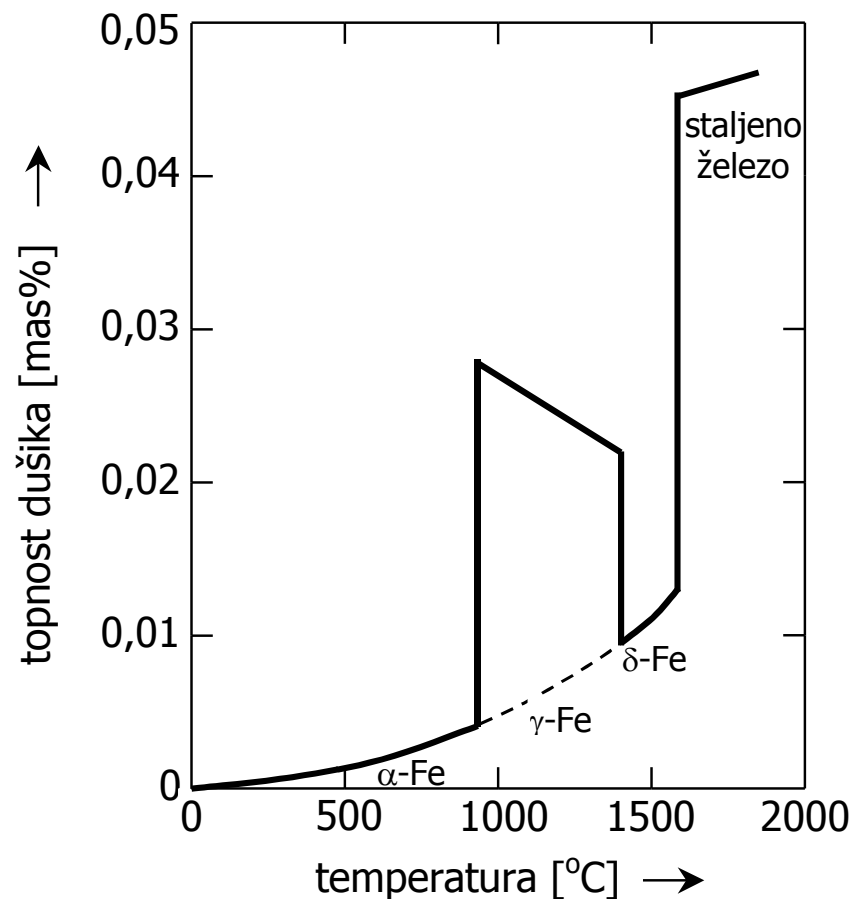


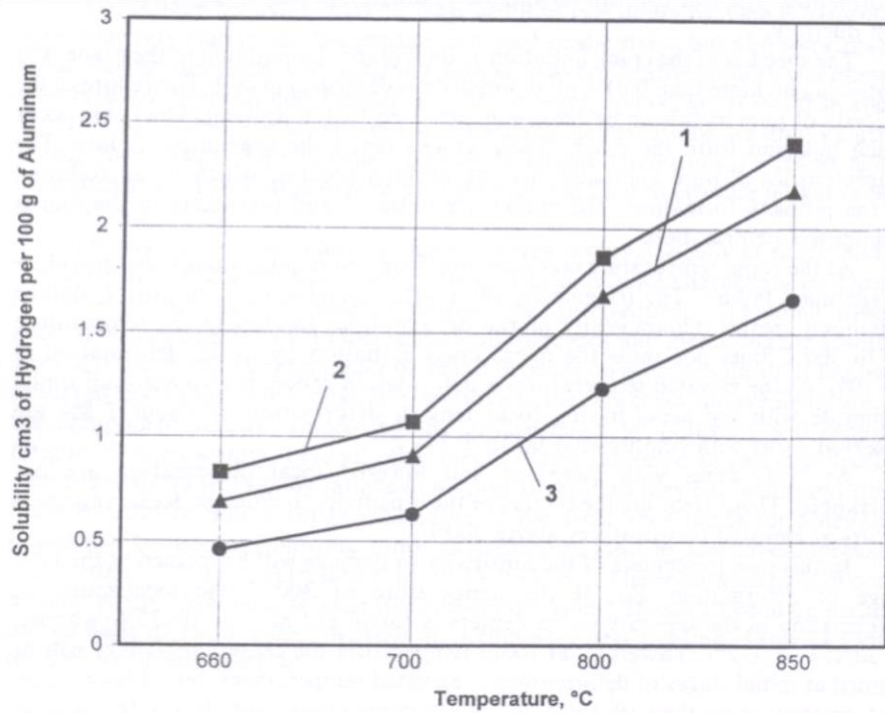
$$K = \frac{[N]_{(1 \text{ mas\%})}}{p_{N_2}^{0,5}} = \frac{\text{mas\% } [N]}{p_{N_2}^{0,5}}$$

Pri tlaku dušika $p=1$ raztoplja staljeno železo okrog **0,04 mas.% dušika**, medtem ko pri tlaku $p=0,25$ dvakrat manj, t.j. **0,02 mas. % [N]**.

Konstanta ravnotežja pri **1600 °C** je tako **K = 0,04**.

Temperaturna odvisnost dušika pri tlaku





Topnost vodika v staljenem aluminiju, pri tlaku vodika 1 atm nad talino.

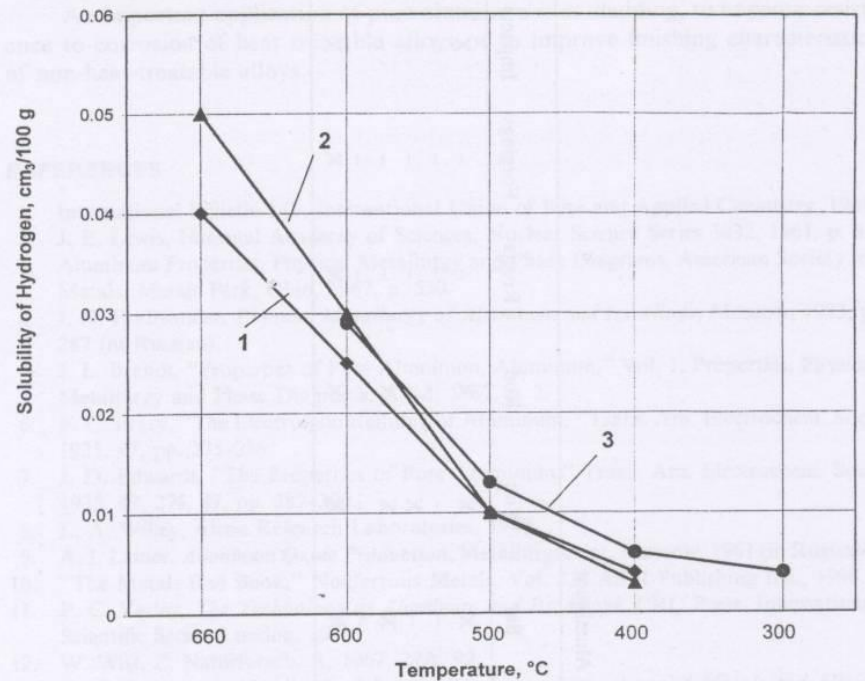


Figure 34 The solubility of hydrogen in solid aluminum [54,81,83]: (1) [81]; (2) [83]; (3) [54].

Topnost vodika v trdnem aluminiju.