



Slévárenské materiály a progresivní technologie

Afinita

?

Ellinghamův diagram

1. Čím je zápornější hodnota ΔG^0 pro jednotlivé reakce prvku s kyslíkem, tím má prvek vyšší slučivost (afinitu) s kyslíkem.
 - Z diagramu - ke O_2 má největší afinitu Ca
2. Čím je zápornější hodnota ΔG^0 pro jednotlivé reakce prvku s kyslíkem, tím je oxid stabilnější.
 - Z diagramu – CaO je nejstabilnější oxid
 - U všech oxidů platí, že s rostoucí teplotou se jejich stabilita ke kyslíku snižuje, neboť záporná hodnota ΔG^0 se stává kladnější.
 - Jedinou výjimkou je C, resp. CO = stává se naopak stabilnější – to se využívá pro redukci.

Ca, Mg, Al, B, Ti, Si, Mn, W, Mo, Fe, Ni, CuCo

← největší afinita

menší afinita→

← nejstabilnější oxid prvků

méně stabilní oxidy→

Ellinghamův diagram

3. Pokud tvoří prvek několik oxidů (např. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$):
- nejstabilnější je oxid s nejnižším mocenstvím (nejjednodušší) – leží níže,
 - nejhůře se redukuje ten oxid, jehož ΔG^0 leží níže.

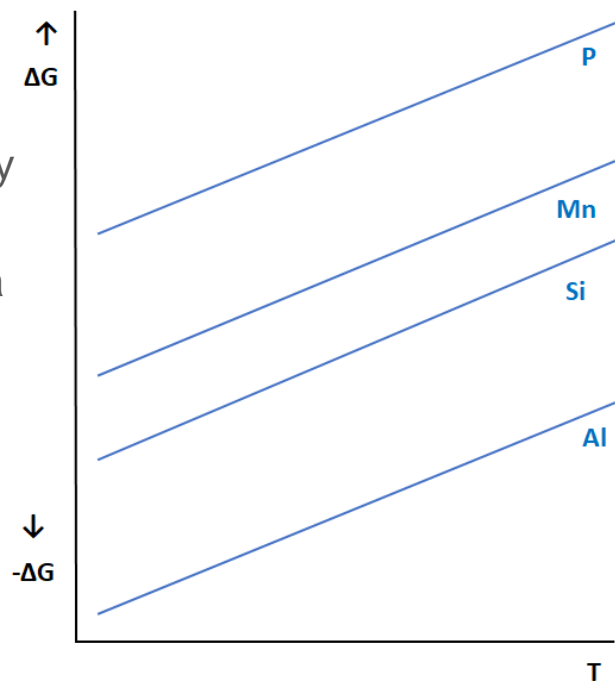
- Z diagramu – z oxidů železa se nejhůře redukuje FeO

4. Oxidace prvků – prvky vyhořívají (slučují se s O_2) podle polohy své křivky ΔG^0 :

- Oxidace je rychlejší u těch kovů, které mají stabilnější oxidy a leží v diagramu níže,
- Podle toho s jakou intenzitou se prvky slučují s O_2 , s takovou intenzitou vyhořívají.

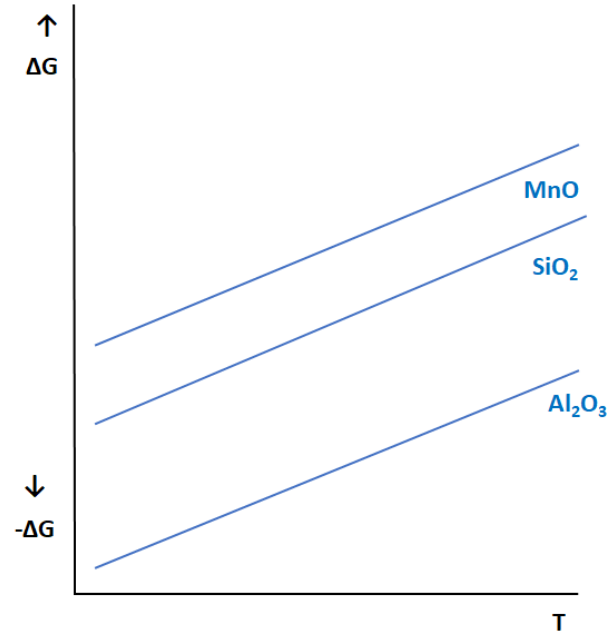
- Z diagramu – v oceli (litině) vyhořívají prvky v pořadí:

Al, Si, Mn, P



Ellinghamův diagram

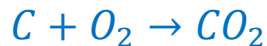
5. Selektivní oxidace – pokud máme stejné množství látek, které při stejné teplotě vystavíme oxidaci = potom mnohem rychleji oxidují ty prvky, jejichž oxidy leží níže,
- Podle toho, jak rychle reagují s O_2 vznikne vrstva oxidů = oxidický film.
 - Z diagramu – nejrychleji Al, Si a nakonec Mn.



Ellinghamův diagram

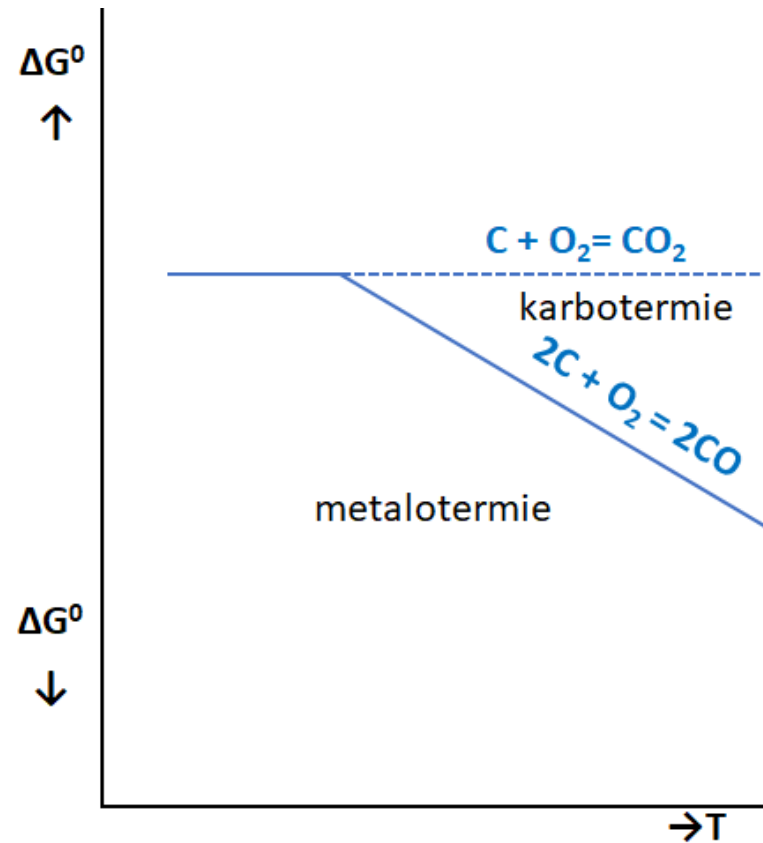
6. Redukce – odstraňování kyslíku ze sloučenin.

- Podstatou oxidačně-redukčních reakcí je výměna elektronů mezi prvky.
- Prvek, který elektrony přijímá – snižuje své oxidační číslo a redukuje se.
- Prvek, který elektrony odevzdává – zvyšuje své oxidační číslo a oxiduje.
- u všech oxidů platí, že s rostoucí teplotou se jejich stabilita ke kyslíku snižuje, neboť záporná hodnota ΔG^0 se stává kladnější \rightarrow jedinou výjimkou je C, resp. CO = stává se naopak stabilnější – to se využívá pro redukci.



- Rovnicemi přímé oxidace – diagram rozdělen na 2 oblasti: - oblast karbotermie,
- oblast metalotermie

Ellinghamův diagram



Ellinghamův diagram

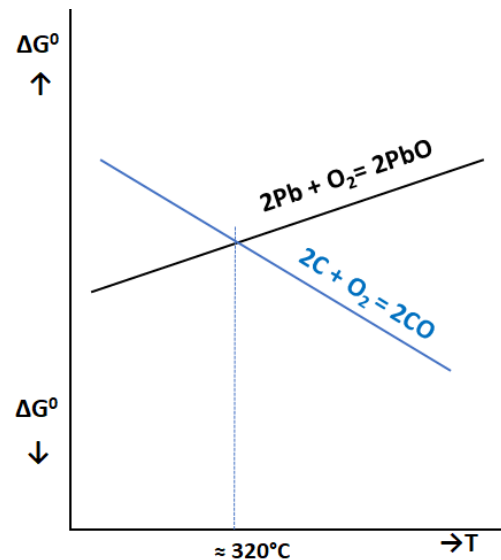
7. Oblast karbotermie:

- Oxidy kovů lze působením uhlíku (redukce přímá) nebo jeho oxidů (redukce nepřímá) za $\uparrow T$ teplot redukovat = rozkládat.
- V této oblasti jsou oxidy kovů méně stabilní = mají méně zápornou ΔG než má CO.

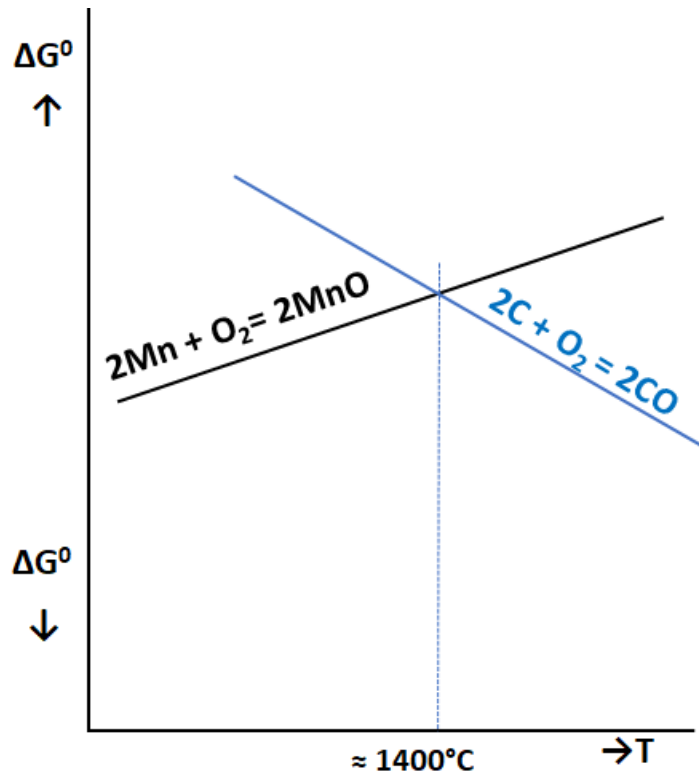
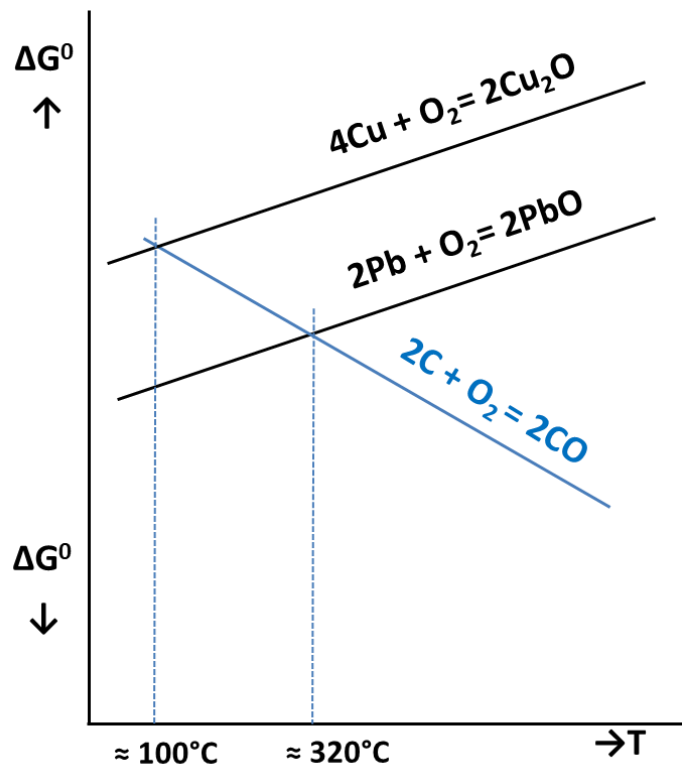
$T < 320^\circ\text{C}$ stabilnější je oxid PbO a k přímé redukci C nemůže docházet,

$T > 320^\circ\text{C}$ může docházet k přímé redukci C, ΔG pro CO je nižší než u Pb

- Nutný energetický spád (aby reakce běžela a byla výtěžná – potřebný rozdíl ΔG 400 000 až 500 000 [kJ.mol⁻¹]).

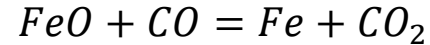
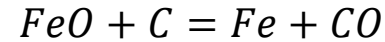
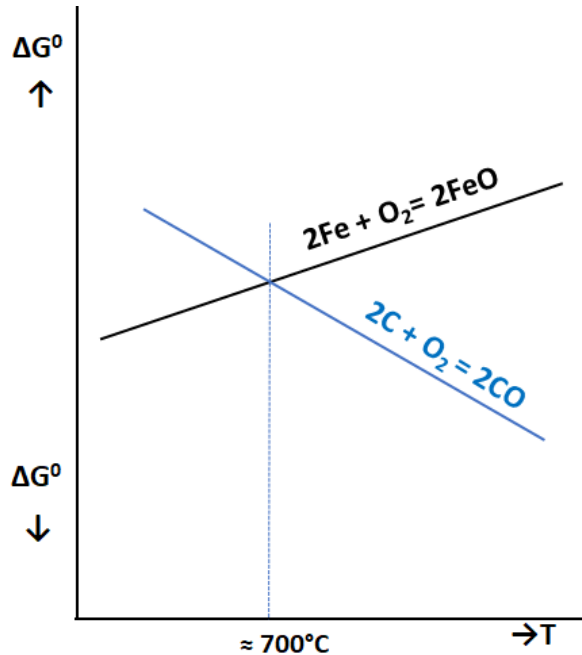


Ellinghamův diagram



Ellinghamův diagram

- Ve vysoké peci lze teoreticky redukovat FeO přímo C z koksu při $\approx 700^\circ\text{C}$, ve skutečnosti při vyšší teplotě – zajištění energetického spádu.

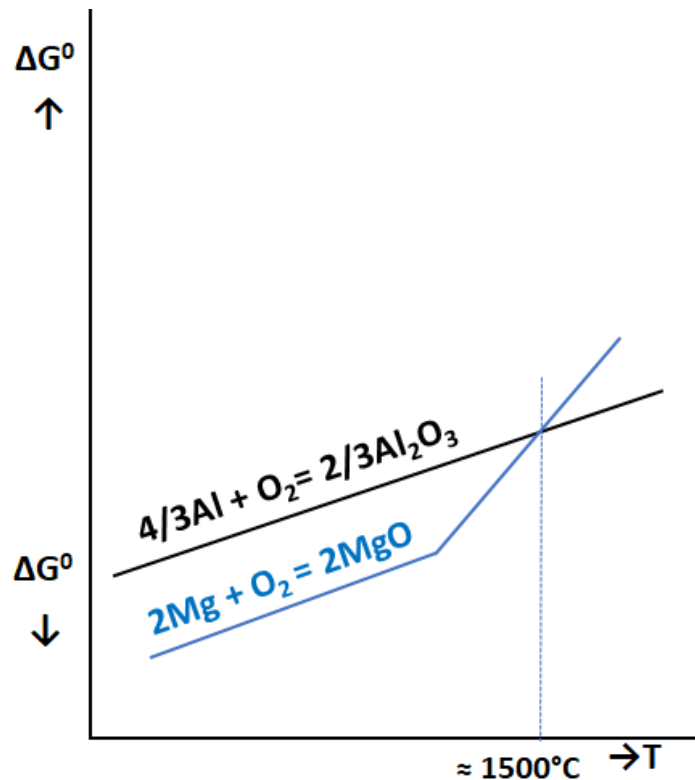


Přímá redukce C oxidu FeO

Ellinghamův diagram

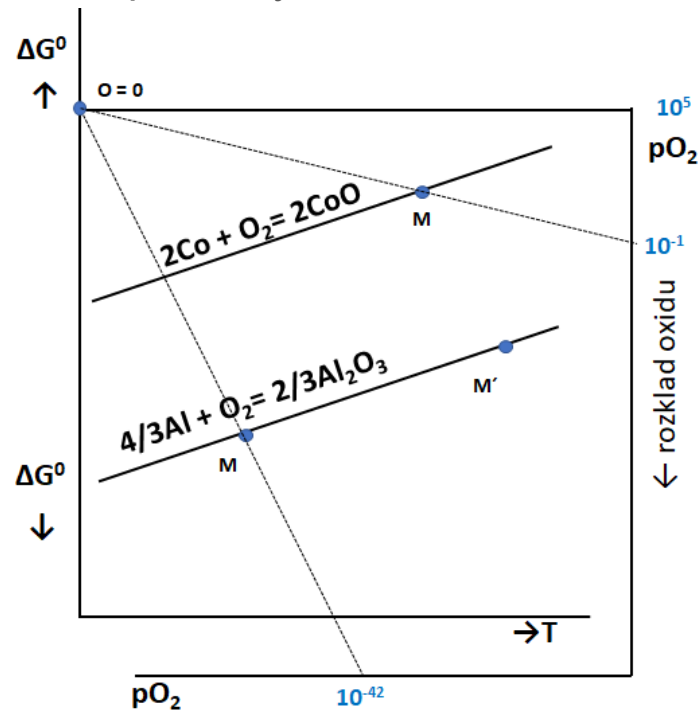
8. Oblast metalotermie:

- Uhlíkem nelze rozložit oxidy kovů, neboť při nižších teplotách mají zápornější ΔG než C a jeho reakce.
- Kovem, který má zápornější změnu ΔG lze rozložit oxidy kovu, který má méně zápornou hodnotu ΔG (tedy má nižší afinitu ke O_2).



Ellinghamův diagram

- diagram může být doplněn tlakovými stupnicemi - tlak pO_2 [Pa], poměr CO_2/CO , H_2O/H_2 .
- disociační (rozkladný) tlak pO_2 [Pa], tj. *parciální tlak kyslíku* – pro daný oxid lze odečíst podmínky pro jeho rozklad.
- Bod tání daného oxidu se spojí s výchozím bodem 0, na stupnici pO_2 vytíná přímka bod = rozkladné tlaky nižší než je tato hodnota zabezpečí rozklad tohoto oxidu.





Děkuji za pozornost

Iva Nováková