

TERMODYNAMICKÉ ŠTÚDIUM HETEROGÉNNYCH SYSTÉMOV VO VODNOM PROSTREDÍ

potenciál - pH alebo **E - pH** diagramy: zobrazujú oblasti stability jednotlivých uvažovaných zlúčenín v koordinátach **pH** a oxidačný potenciál **E**

podmienky: - normálne podmienky (teplota okolia - 25 °C a celkový tlak 0.1 MPa)
- zvýšené teploty

Proces lúhovania: heterogénna sústava tuhá fáza (s) - kvapalina (l) - plyn (g)

Prevod zložiek z rúd a koncentrátov do roztoku: lúhovanie v roztokoch elektrolytov (roztoky kyselín, zásad a solí) - oslabenie väzobných síl.

Lúhovadlo s dostatočne veľkou permitivitou - voda

Väčšina procesov lúhovania prebieha vo vodných roztokoch .

Diagramy potenciál - pH: typ diagramov, v ktorých sa uvádzajú rovnovážne podmienky existencie stabilných fáz jednotlivých prvkov vo vode za rovnovážnych podmienok.

Teoreticky popis hydrolýzy, oxidácie a redukcie vyskytujúce sa vo vodných roztokoch.

Teoretická podstata diagramov E - pH



Pri stálom tlaku a teplote reakcia prebieha samovoľne v smere udanom šípkou.
Zmena voľnej entalpie sústavy platí

$$\Delta G = p\mu_P + r\mu_R + \dots - a\mu_A - b\mu_B - \dots \quad (2)$$

kde μ = chemické potenciály jednotlivých látok - parciálne mólové Gibbsove energie.

Štandardný stav:

$$\Delta G^o = p\mu_P^o + r\mu_R^o + \dots - a\mu_A^o - b\mu_B^o + \dots \quad (3)$$

Rozdiel rovníc (2) a (3) je

$$\Delta G - \Delta G^o = p(\mu_P - \mu_P^o) + r(\mu_R - \mu_R^o) + \dots - a(\mu_A - \mu_A^o) - b(\mu_B - \mu_B^o) - \dots \quad (4)$$

Závislosť chemického potenciálu od aktivity zložky

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln a_i \quad (5)$$

po dosadení do rovnice (4) a úprave dáva

$$\Delta G - \Delta G^o = RT \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (6)$$

Rovnovážny systém: $\Delta G = 0$

$$-\Delta G^o = RT \ln \left[\frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right]_{rovn} \quad (7)$$

veličiny v hranatých zátvorkách = rovnovážne aktivity reagujúcich zložiek

ΔG^o - štandardná zmena Gibbsovej energie je pre určitý systém konštanta, potom je konštanta aj hodnota

$$K_a = \left[\frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right]_{rovn} \quad (8)$$

je rovnovážna konštanta reakcie.

Po dosadení reakcie (8) s (7) do rovnice (6) sa získa všeobecná rovnica *reakčnej izotermie*

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (9)$$

Obečný zápis reakčnej izotermie sa často udáva v skrátrenom tvare

$$\Delta G = -RT(\ln K_a - \Delta \ln a) \quad (10)$$

kde $\Delta \ln a$ značí stechiometrický súčet logaritmov aktivít reagujúcich zložiek.

Štandardná zmena Gibbsovej energie, pre ktorú platí

$$\Delta G^o = -RT \ln K_a \quad (11)$$

číselná miera chemickej afinity reagujúcich látok = maximálna práca reakcie, pričom sú počiatočné aktivity všetkých zúčastnených látok jednotkové, čiže sú v štandardnom stave.

Pri porovnávaní možných reakcií v jednom systéme za rovnakých podmienok je potom termodynamicky pravdepodobnejšia tá reakcia, ktorej ΔG^o nadobúda zápornejšiu hodnotu.

pH a jeho podstata

Molekula vody môže byť slabodisociovaná podľa rovnice



Rovnováhu medzi molekulami a iónmi charakterizuje disociačná konštanta vody

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (13)$$

alebo

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}{\gamma_{H_2O}} \cdot \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \quad (14)$$

kde γ_{H_2O} je aktivitný koeficient elektricky neutrálnych nedisociovaných molekúl vody, ktorý možno považovať za jednotkový, teda $\gamma_{H_2O} = 1$ a γ_{\pm} je stredný aktivitný koeficient ionizovanej vody. Keďže disociačný stupeň vody je veľmi malý, možno koncentráciu a teda aj aktivitu nedisociovanej vody považovať za konštantnú, čo znamená, že disociácia nemá na jej hodnotu podstatný vplyv. Súčin $K_a \cdot a_{H_2O}$ možno nahradiť novou konštantou K_V :

$$K_V = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad (15)$$

resp.

$$K_V = \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot c_{H^+} \cdot c_{OH^-} \quad (16)$$

Konštanta K_V daná súčinom aktivít vodíkových a hydroxidových iónov sa nazýva *iónový súčin vody*.

Keďže čistá voda je veľmi slabý elektrolyt ($\mu \rightarrow 0$), možno položiť $\gamma_{\pm} = 1$. Pre iónový súčin čistej vody potom platí

$$K_V = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} \quad (17)$$

V čistej vode vzniká disociáciou molekúl vody rovnaký počet vodíkových a hydroxidových iónov, takže platí :

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_V} \quad (18)$$

Hodnota iónového súčinu vody závisí od teploty

Hodnoty iónového súčinu vody

t [°C]	0	10	20	25	30	50	100
$K_V \cdot 10^{14} [mol^2 l^{-2}]$	0,11	0,29	0,68	1,01	1,47	5,47	59
pH	7,47	7,27	7,08	7	6,92	6,63	6,12

Pre štandardnú teplotu 25 °C platí s dostatočnou presnosťou, že $K_V = 10^{-14} mol^2 l^{-2}$, teda v čistej vode je $c_{H^+} = 10^{-7} mol l^{-1}$.

V čistej vode je

$$\begin{aligned}
c_{H^+} &= c_{OH^-} &&= \text{neutrálny roztok} \\
a_{H^+} &= a_{OH^-}, (c_{H^+} = c_{OH^-}) &&= \text{kyslý roztok (prevládajú vodíkové ióny),} \\
&&&\text{t.j. } a_{H^+} > a_{OH^-}, (c_{H^+} > c_{OH^-}) \\
a_{H^+} &< a_{OH^-}, (c_{H^+} < c_{OH^-}) &&= \text{zásaditý roztok}
\end{aligned}$$

Na charakterizovanie reakcie roztoku stačí poznať a_{H^+} (resp. c_{H^+}), pretože a_{OH^-} (resp. c_{OH^-}) možno jednoducho vypočítať podľa vzťahov (15) a (17).

Výhodné je charakterizovať reakciu záporným dekadickým logaritmom aktivity vodíkových iónov, ktorý sa označuje ako pH roztoku

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (19)$$

V čistej vode pri teplote 25 °C je $pH = 7$, v kyslých roztokoch je $pH < 7$ a v zásaditých $pH > 7$.

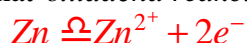
Potenciál E a jeho podstata

Pri určitých navolených podmienkach možno prácu chemickej reakcie premeniť na prácu elektrického prúdu v zariadení, ktoré sa nazýva *galvanický článok*. Každý galvanický článok sa skladá z dvoch elektród, navzájom vodivo spojených, medzi ktorými sa ustáli určitý potenciálový rozdiel. Nejednotlivých elektródach prebiehajú chemické deje - elektródové procesy, ktorých súhrn predstavuje celkovú chemickú reakciu daného článku.

Ponorený čistý kov **Me** do čistej vody = snaha po vyrovnaní chemických potenciálov kovu v tuhej a kvapalnej fáze vyvolá dej podobný rozpúšťaniu soli, t.j. snaha dosiahnuť rovnováhu medzi iónmi v kove a iónmi v kvapaline.

Rozdiel oproti rovnováhe medzi nasýteným roztokom a tuhú fázou pri rozpúšťaní solí a iných kryštalických látok je v tom, že spolu s iónmi nemôže súčasne do roztoku prejsť aj príslušné množstvo elektrónov. Elektróny zostávajú v kove a brzdia elektrostatickými silami prechod ďalších iónov do roztoku. Na rozhraní kovu a roztoku sa vytvorí *elektrická dvojvrstva*.

Galvanický článok je tvorený dvoma elektródami ponorenými do roztoku. Medzi elektródami vznikne potenciálový rozdiel, ktorý sa nazýva *elektromotorické napätie*, E , galvanického článku. Napr. zinková elektróda sa nabije vzhľadom na roztok zápornejšie než medená a má vyšší záporný potenciál. Spojením oboch elektród vodičom cez galvanometer, prejaví sa snaha po vyrovnaní nábojov a potenciálový rozdiel zapríčini prechod elektrónov od zápornejšej elektródy ku kladnejšej. Tým sa naruší rovnováha na rozhraní elektród a roztokov. Zmenšenie počtu elektrónov v kovovom zinku sa vyrovnáva jeho ďalším rozpúšťaním, čiže bude prebiehať *oxidačná reakcia*



Naopak, zväčšenie počtu elektrónov v medi je kompenzované jej ďalším vylučovaním - redukciou - z roztoku



Sumárne prebieha v takto usporiadanom článku reakcia



Na úkor jej užitočnej práce sa odoberá z článku elektrický prúd. Zinok sa bude na zápornej elektróde rozpúšťať a meď na kladnej elektróde vylučovať, pokiaľ sú elektródy vodivo spojené. *Elektromotorické napätie* sa rovná napätiu medzi elektródami za bezprúdového stavu.

Prechod elektrického prúdu v galvanickom článku je sprevádzaný prenosom iónov od jednej elektródy k druhej. Potenciálový rozdiel medzi elektródami U značí prácu pri preneseaní jednotkového elektrického množstva z jednej elektródy na druhú. Ak prejde náboj Q , vykonaná práca A' bude

$$A' = QU \quad (20)$$

Galvanický článok predstavuje obrátene pracujúce elektrolytické zariadenie. Kým sa pri elektrolýze dodáva elektrická energia zvonka, dôsledkom čoho je prenos iónov a elektrochemické reakcie, pri galvanickom článku sú pomery presne obrátené. Energia elektrochemickej reakcie vytvára na elektródach potenciálový rozdiel. Vzniká elektrické pole, v ktorom sa ióny pohybujú od jednej elektródy k druhej a vykonávajú prácu. Keď v galvanickom článku zreaguje 1 mól iónov daného elektrolytu, potom sa podľa Faradayovho zákona preniesie náboj $Q = zF$ kde z počet elementárnych nábojov a F je Faradayova konštanta. Vykonaná práca bude

$$A' = zFU \quad (21)$$

Keď galvanický článok pracuje termodynamicky vratne, potom je užitočná práca prebiehajúcej reakcie maximálna. Pri stálom tlaku a teplote sa rovná úbytku Gibbsovej energie

$$A' = -\Delta G \quad (22)$$

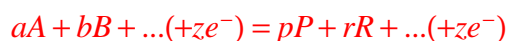
Keďže s maximálnou prácou podľa (21) súvisí aj maximálne napätie, ktoré sa rovná elektromotorickému napätiu,

$$U_{\max} = E \quad (23)$$

potom platí

$$-\Delta G = zFE \quad (24)$$

Vzťah medzi E článku a aktivitami reagujúcich látok sa určí s použitím reakčnej izotermy. Ak v obecnom galvanickom článku prebieha reakcia



pre jej maximálnu užitočnú prácu platí

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (34)$$

kde K_a je rovnovážna konštanta reakcie a $a_A, \dots a_P, \dots$ sú aktivity reagujúcich látok. Dosadením tohoto vzťahu do (24) sa získa

$$zFE = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (35)$$

kde z značí počet elektrónov, ktoré sa pri danej reakcii vymenia medzi reagujúcimi látkami. Pre elektromotorické napätie článku potom platí

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (36)$$

Ak sa v galvanickom článku dosiahne chemická rovnováha, t.j vtedy, keď sú aktivity rovnovážne, potom bude platiť

$$K_a = \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (37)$$

takže $E = 0$ a článok nedodáva elektrický prúd. Podľa (36) možno zo známeho E a aktivít stanoviť rovnovážnu konštantu reakcie.

Vzťah (36) možno vyjadriť v tvare

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (38)$$

Prvý člen na pravej strane tejto rovnice pri stálej teplote obsahuje konštantné veličiny. Možno ho nahradiť jedinou konštantou E^o , takže sa získa vzťah

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (39)$$

nazývaný **Nernstova rovnica**.

Veličina E^o značí elektromotorické napätie článku, kde sú aktivity všetkých reagujúcich látok jednotkové a nazýva sa preto *štandardné elektromotorické napätie* daného článku. Vyjadrením aktivít pomocou koncentrácií ($a_i = \mu_i \gamma$) sa získa

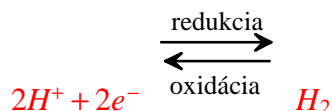
$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_A^a \cdot m_B^b \dots \cdot a_P^p \cdot a_R^r \dots}{m_P^p \cdot m_R^r \dots \cdot a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (40)$$

Pri zriedených roztokoch možno pomer aktivitných koeficientov na pravej a ľavej strane reakčnej rovnice považovať za približne jednotkový, takže platí

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{m_A^a \cdot m_B^b \dots}{m_P^p \cdot m_R^r \dots} \quad (41)$$

Elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná rozdielu potenciálov medzi elektródami v bezprúdovom stave. Hodnoty absolútnych elektródových potenciálov nemožno

stanoviť. Preto sa potenciály jednotlivých elektród stanovujú vzhľadom na potenciál konvenčne zvolenej *štandardnej elektródy*. Základnou je *štandardná vodíková elektróda (SVE)*, na ktorej prebieha reakcia



Smer procesu je daný polaritou vodíkovej elektródy. Podľa toho je elektródový potenciál daný elektromotorickým napätím článku zloženého z danej elektródy a štandardnej vodíkovej elektródy, pričom sa potenciál štandardnej vodíkovej elektródy rovná nule. Obecne možno písať, že

$$E_i = E_{oi} = \varphi V_i - \varphi V_o \quad (42)$$

kde E_i je elektródový potenciál i -tej elektródy, E_{oi} je elektromotorické napätie článku zloženého zo štandardnej vodíkovej elektródy a danej elektródy, ΔV_i je absolútny potenciál i -tej elektródy, ΔV_o absolútny potenciál štandardnej vodíkovej elektródy. Pre dve elektródy ľubovoľného galvanického článku platí

$$E = (\varphi V_1 - \varphi V_o) - (\varphi V_2 - \varphi V_o) = E_{o1} - E_{o2} \quad (43)$$

a teda

$$E = E_1 - E_2 \quad (44)$$

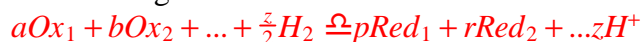
Elektromotorické napätie galvanického článku sa rovná rozdielu potenciálov oboch elektród. Elektródovú reakciu v uvažovanom systéme možno obecné znázorniť schémou



Na ľavej strane reakcie sú látky (**Ox**) s vyšším oxidačným stupňom, ktoré sa pribratím elektrónov redukujú a na pravej strane sú redukované látky (**Red**). Označenie a, b, \dots, p, r, \dots je príslušný počet mólov. Keďže na vodíkovej elektróde súčasne prebieha oxidácia



je celková reakcia galvanického článku zloženého z danej a vodíkovej elektródy



Pre elektromotorické napätie tohoto článku platí podľa (39)

$$E_i = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Ox_2}^b \cdot \dots \cdot a_{H_2}^{\frac{z}{2}}}{a_{Red_1}^p \cdot a_{Red_2}^r \cdot \dots \cdot a_{H^+}^z} \quad (45)$$

resp.

$$E_i = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\tilde{H}_2}^{\tilde{z}}}{a_{H^+}^{\tilde{z}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Ox_2}^b \cdots}{a_{Red_1}^p \cdot a_{Red_2}^r \cdots} \quad (46)$$

Keďže pri štandardnej vodíkovej elektróde je aktivita plynného vodíka i aktivita vodíkových iónov presne daná a konštantná, možno prvé dva členy na pravej strane rovnice (46) zlúčiť a napísať pre potenciál elektródy, na ktorej prebieha reakcia všeobecne platný vzťah

$$E_i = E_i^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox_1}^a \cdot a_{Ox_2}^b}{a_{Red_1}^p \cdot a_{Red_2}^r} \quad (47)$$

Veličina E^o je potenciál elektródy, pri ktorej sú aktivity všetkých reagujúcich látok jednotkové a nazýva sa *štandardný elektródový potenciál*.

V roztoku, v ktorom sa nachádzajú ióny danej látky v redukovanej i oxidovanej forme, na dosiahnutie rovnováhy prebiehajú *oxido-redukčné reakcie*, alebo tiež *redox reakcie*. Napríklad v roztoku obsahujúcom $FeCl_2$ a $FeCl_3$ prebieha oxido - redukčná reakcia



Štandardné potenciály bežných redoxných systémov

Redox systém	Redox potenciál [V]
$F_{2(g)} / 2 F^-$	+ 2.85
$O_3 + 2 H^+ / O_2 + H_2O$	+ 2.07
Co^{3+} / Co^{2+}	+ 1.84
$H_2O_2 + 2 H^+ / 2 H_2O$	+ 1.77
$MnO_4^- + 4 H^+ / MnO_2 + 2 H_2O$	+ 1.69
Mn^{3+} / Mn^{2+}	+ 1.50
$Cl_{2(g)} / 2 Cl^-$	+ 1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ / 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+ 1.33
$ClO_2 + 4 H^+ / Cl^- + 2 H_2O$	+ 1.25
$MnO_2 + 4 H^+ / Mn^{2+} + 2 H_2O$	+ 1.23
$O_2 + 4 H^+ / 2 H_2O$	+ 1.229
$Br_{(l)} / 2 Br^-$	+ 1.07
$2 Hg^{2+} / Hg_2^{2+}$	+ 0.907
Fe^{3+} / Fe^{2+}	+ 0.77
$O_2 + 2 H^+ / H_2O_2$	+ 0.69
MnO_4^- / MnO_4^{2-}	+ 0.558
$I_2 / 2 I^-$	+ 0.535
$O_2 + 2 H^+ / 2 OH^-$	+ 0.40
Cu^{2+} / Cu^+	+ 0.153
$2 H^+ / H_2$	0.00

Pre potenciál oxido - redukčných elektród platí obecný vzťah (47). Jeho aplikáciou na konkrétny príklad, napr. pre rovnicu (48) sa získa

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (49)$$

Štandardný oxido - redukčný elektródový potenciál sa rovná elektródovému potenciálu pri rovnakej aktivite oxidovanej i redukovanej formy. Ak sa rovná $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}}$, potom je pomer aktivít jednotkový, takže aj druhý člen v rovnici je nulový.

VÝPOČET A KONŠTRUKCIA E - pH DIAGRAMOV

V systéme existujú len tri druhy reakcií

1. reakcie neredoxné: prebiehajú za účasti vodíkových iónov.

Grafická reprezentácia v diagrame = zvislá čiara pri konštantnom pH.

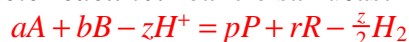
Vzťah medzi zmenou Gibbsovej energie a rovnovážnou konštantou je daný vzťahom

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_T^o}{RT} \quad (50)$$

čiže pre štandardné podmienky

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^o}{2477.69}$$

2. reakcie redoxné: reakcie sa zúčastňuje vodík, alebo vodíkový ión.



a pre reakciu polčlánku



Redukčný potenciál polčlánku, E_T , je daný Nernstovou rovnicou,

$$E_T = E_T^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (51)$$

a pre štandardné podmienky

$$E_{298} = E_{298}^o + \frac{0.02568}{z} \ln \frac{a_P^p \cdot a_R^r \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

a

$$E^o = -\frac{\Delta G_{298}^o}{z \cdot F}$$

pričom F je Faradayova konštanta rovná $96484.56 \text{ C mol}^{-1}$. Pri výpočte potenciálu sa za logaritmy vodíkových iónov v druhom člene rovnice (49) dosadí **pH**.

Táto reakcia závisí aj od **pH** aj od **E** grafická reprezentácia je v podobe šikmých čiar, ktorých sklon udáva pomer zúčastnených mólov na reakcii.

3. reakciám s výmenou elektrónov, t.j. oxidácii a redukcií, ale bez účasti vodíkových iónov:

Grafická reprezentácia: vodorovné čiary.

Reakcie sú nezávislé od pH a prebiehajú len pri konkrétnej hodnote potenciálu E.

Základné problémy pri konštrukcii E - pH diagramov:

- nedostatok potrebných termodynamických údajov.

E - pH diagramy pri zvýšených teplotách

Väčšina hydrometalurgických procesov prebieha efektívne pri zvýšených teplotách a/alebo tlakoch, čo dokonca viedlo aj k praktickej realizácii tzv. *vysokotlakého lúhovania*.

Ale aj hydrometalurgické procesy, prebiehajúce za tzv. *normálnych podmienok*, t.j. do 100°C a celkovom tlaku 0.1 MPa , sú efektívne poväčšine pri teplotách blízkyh bodu varu.

Hodnoty štandardnej zmeny Gibbsovej energie ΔG_T^o pri teplote T :

$$\Delta G_{T_2}^o = \Delta H_{T_2}^o - T_2 \Delta S_{T_2}^o \quad (52)$$

pričom sa hodnoty ΔH^o a ΔS^o pre zvýšené teploty získajú pomocou vzťahov

$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \int_{T_1}^{T_2} C_p^o dT \quad (53) \quad \text{a} \quad \Delta S_{T_2}^o = \Delta S_{T_1}^o + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^o}{T} dT \quad (54)$$

Funkcia (52) pre výpočet $\Delta G_{T_2}^o$ pochopiteľne nie je lineárna. Preto sa ako priemerná hodnota ΔC_p^o medzi uvažovanými teplotami použije hodnota C_p^o pri T_1 .

Potom sa vzťah (52) vyjadrí ako

$$\mathcal{G}_{T_2}^o = \mathcal{G}_{T_1}^o - \mathcal{S}_{T_1}^o(T_2 - T_1) + \bar{C}_p^o]_{T_1}^{T_2}(T_2 - T_1) - T_2 \bar{C}_p^o]_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (55)$$

Teplota T_1 sa pochopiteľne v tomto prípade rovná štandardnej, t.j. 298 K.

Priemerné hodnoty tepelných kapacít pre *neiónové látky* sa získajú z publikovaných renomovaných tabuliek.

Pre *látky v iónovom stave* sa použije niektorý so známych postupov - *korenšpodenčný princíp* Crissa a Cobbleho. Korenšpodenčný princíp možno popísať obecné vzťahom

$$\bar{S}_{T_2}^o(ABS) = a_{T_2} + b_{T_2} \cdot \bar{S}_{298}^o(ABS) \quad (56)$$

kde a_{T_2} a b_{T_2} sú konštanty závisiace od druhu iónov, t.j. či sú to katióny, anióny, oxianióny a kyslé oxianióny a tiež závisiace od uvažovanej teploty.

$$\bar{S}_{298}^o(ABS) = \bar{S}_{298}^o(KONV) - 20.92z \quad (57)$$

pričom z je iónový náboj.

Entropické konštanty a_{T_2} a b_{T_2} rovnice (56) v $\text{Jmol}^{-1}\text{deg}^{-1}$

	Jednoduché katióny		Jednoduché anióny a OH ⁻		Oxianióny MeO _n ^{-m}		Kyslé oxianióny MeO _n (OH) ^{-m}		Štand. stav (entropia H ⁺ _(aq))
teplota [K]	a_T	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T	
298	0	4,18	0	4,18	0	4,18	0	4,18	-20.92
333	16,32	4	-21.338	4.054	-58.576	5.092	-56.484	5.774	-10.46
398	43,09	3,67	-54.392	14.184	-129,7	6.176	-126,78	7.924	8,37
423	67,78	3,31	-89.119	4.138	-194.137	7.058	-209.2	9.962	27,2
473	97,49	2,98	126,36	4.104	-280.328	8.452	-292.88	12.385	53,72

$$\bar{C}_p^o]_{298}^{T_2} = \frac{\bar{S}_{T_2}^o(ABS) - \bar{S}_{298}^o(ABS)}{\ln \frac{T_2}{298}} \quad (58)$$

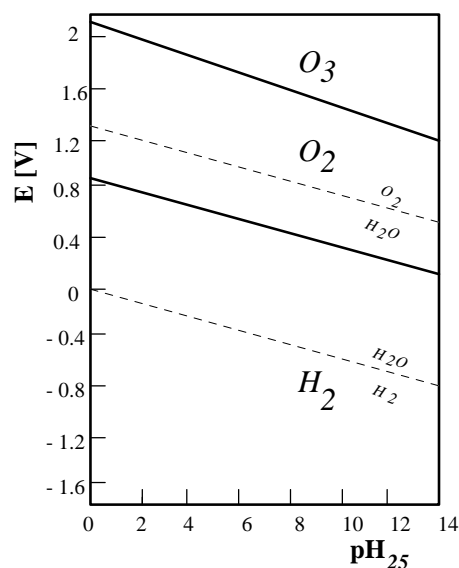
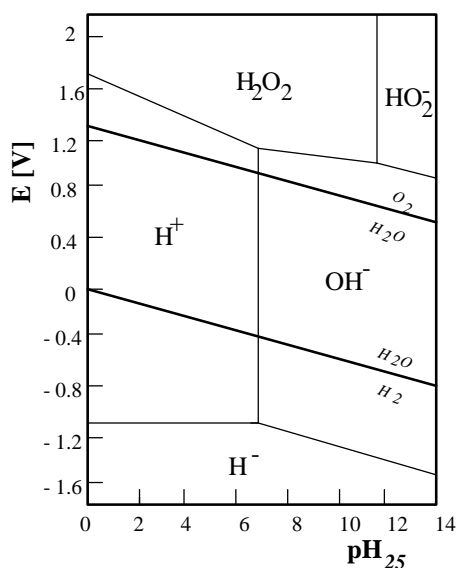
a z rovnice (56) vyplýva

$$C_p^o]_{298}^{T_2} = \alpha_{T_2} + \beta_{T_2} \bar{S}_{298}^o(ABS) \quad (59)$$

kde α_{T_2} a β_{T_2} sú konštanty závisiace od typu iónov a uvažovanej teploty a závisia už od spomenutých konštánt a_{T_2} a b_{T_2} .

$$\mathcal{G}_T^o = \mathcal{G}_{298}^o - (T - 298)\mathcal{S}_{298}^o + (T - 298) \bar{C}_p^o]_{298}^T \ln \frac{T}{298} \quad (60)$$

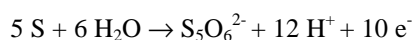
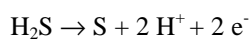
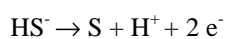
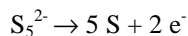
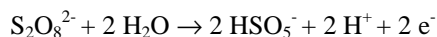
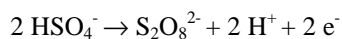
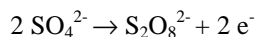
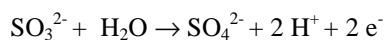
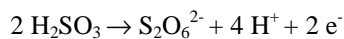
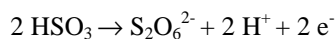
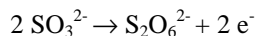
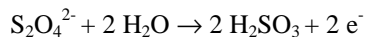
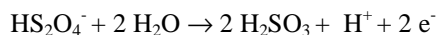
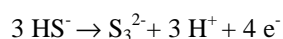
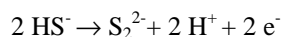
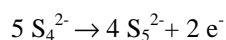
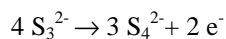
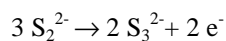
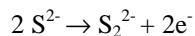
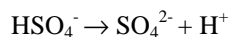
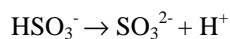
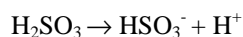
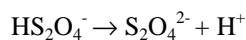
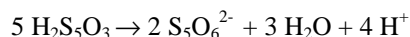
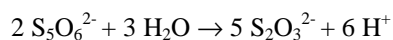
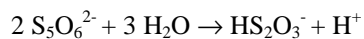
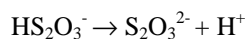
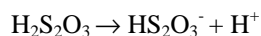
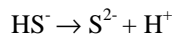
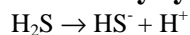
možno extrapolovať E - pH diagramy do vyšších teplôt.

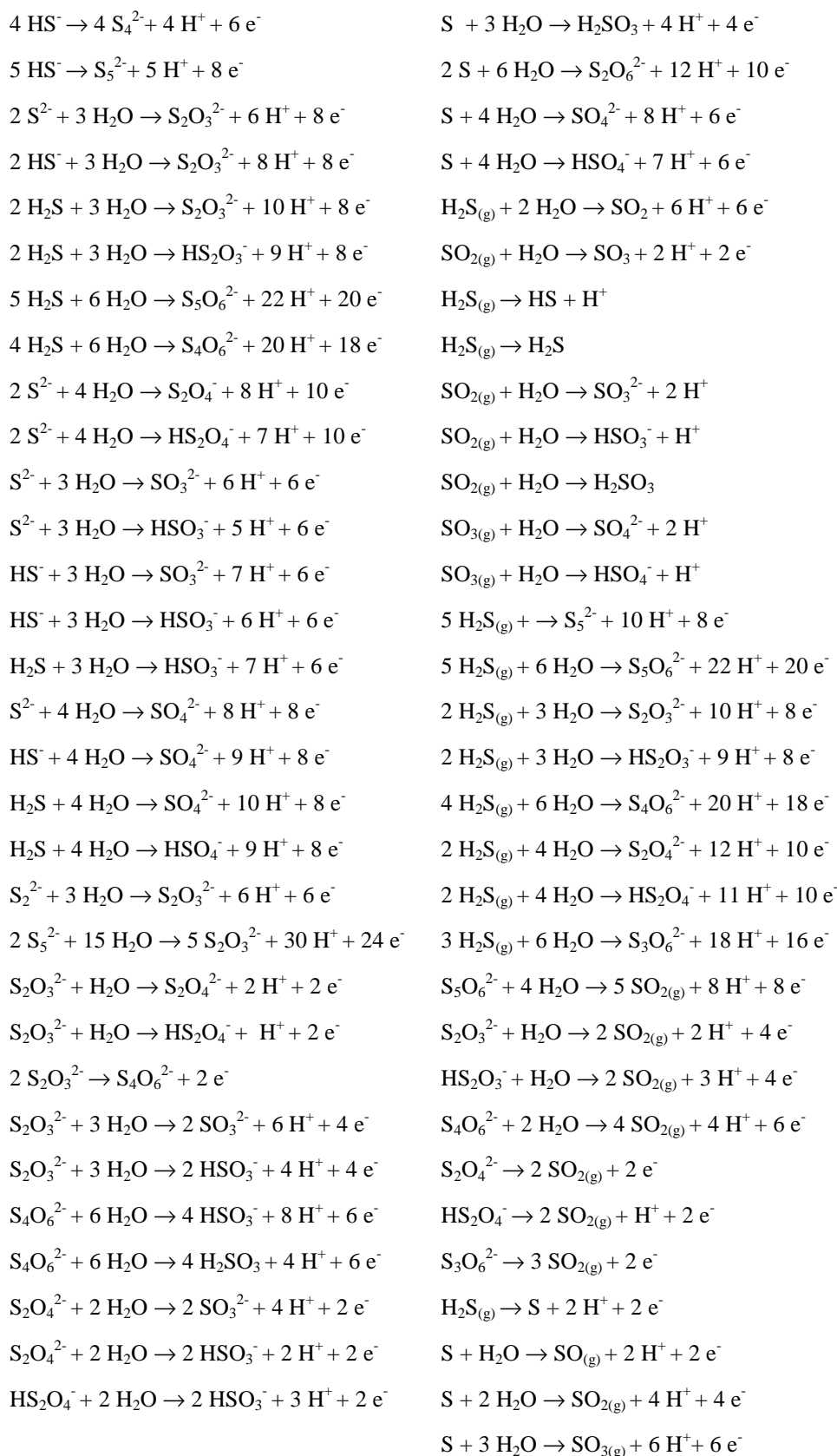


E - pH diagram systému H - O,
a.- oblasti stability jednotlivých iónov,
b.- oblasti stability plynných zložiek

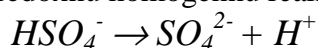
DIAGRAMY POTENCIÁL - pH V LÚHOVANÍ SULFIDOV MEDI

Rovnovážny systém S - H₂O



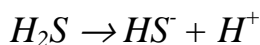


Pre neredoxnú homogénnu reakciu



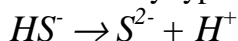
sa rovnovážna čiara posúva so vzrastom teploty smerom k vyšším hodnotám pH. Oblasť stability HSO_4^- sa rozširuje.

Pre reakciu



sa rovnovážna čiara $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ so vzrastom teploty presúva smerom k nižším hodnotám pH až kým nedosiahne teplotu 373 K. Nad touto hodnotou sa táto hodnota presúva smerom ku vyšším hodnotám pH vzhľadom na výskyt rovnováhy $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$.

Pre rovnaký typ reakcie



sa pre rozsah hodnôt pH od nuly po 14 táto rovnováha nebude uvažovať pri teplotách pod 25 °C. Nad touto hodnotou sa však prítomnosť iónov S^{2-} do úvahy brať musí.

Látky v roztoku majú rovnakú aktivitu - tieto tri rovnováhy sú nezávislé od iónovej aktivity a sú reprezentované rovnovážnym vzťahom

$$-pH + \log \frac{(A)}{(B)} = \log K$$

Zo zvyšných rovnovážnych reakcií sú niektoré homogénne, ostatné heterogénne, ale všetky sú závislé od pH a potenciálu, čo znamená, že graficky sú reprezentované šikmými čiarami.

Do 150 °C sú ióny H_2S , HS^- a S^{2-} stabilné vo vode a vodných roztokoch bez oxidantov, H_2S v kyslých roztokoch, HS^- hlavne v alkalických roztokoch, S^{2-} pri veľmi vysokých hodnotách pH. Stabilita HSO_4^- pri veľmi nízkych hodnotách pH.

Znižovanie aktivity iónov v roztoku vedie k zužovaniu oblasti stability elementárnej síry a k vymiznutiu reakcie medzi hydrosulfátovými iónmi a sírou.

Oblasť stability síry: úplne v oblasti stability vody a je stabilná v roztokoch bez obsahu oxidačných činidiel.

Horná hranica pH je ovplyvnená vzrastom teploty. Oblasť stability elementárnej síry zmenšuje a pri istej zvýšenej teplote sa úplne stratí.

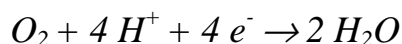
Tvorba elementárnej síry S

Oxidáciou H_2S sa tvorí elementárna síra (tuhá pod 119 °C a tekutá nad 119 °C) v závislosti od pH sa tvorí tiosulfát $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a tetrathionát $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

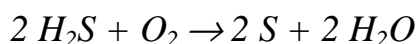
Ak prebieha oxidácia kyslíkom, potom platí



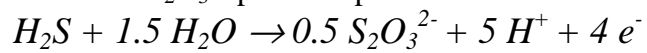
a



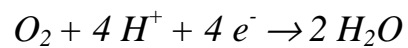
alebo



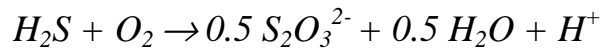
Tvorba tiosulfátu $S_2O_3^{2-}$ prebieha podľa reakcií



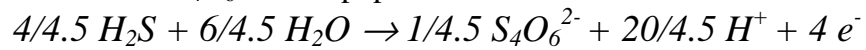
a



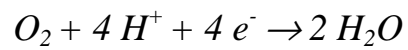
alebo



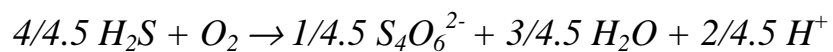
Tvorbu tetrathionátu $S_4O_6^{2-}$ možno popísať vzťahmi

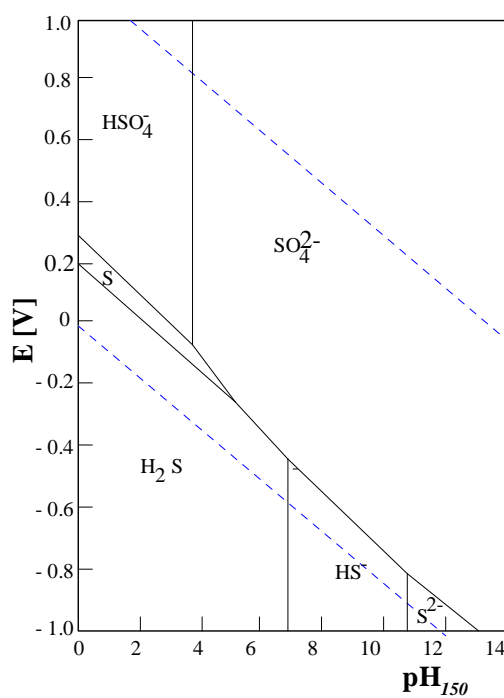
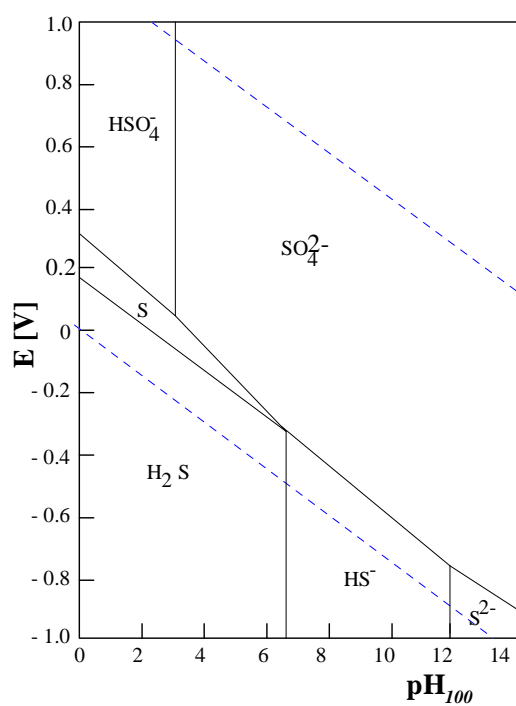
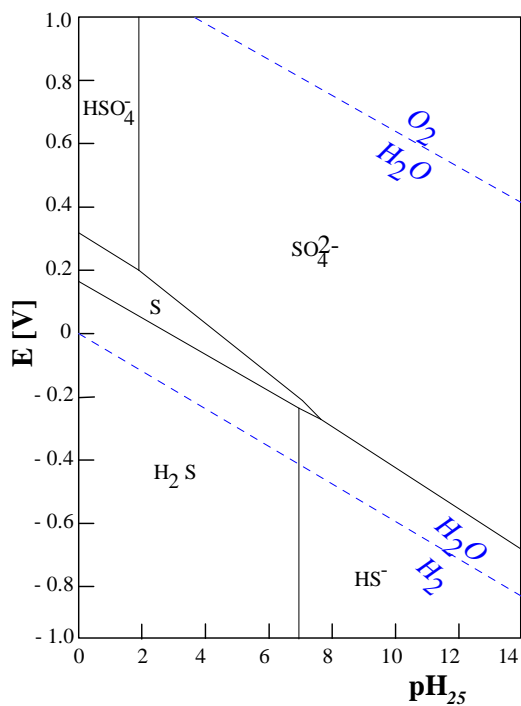


a

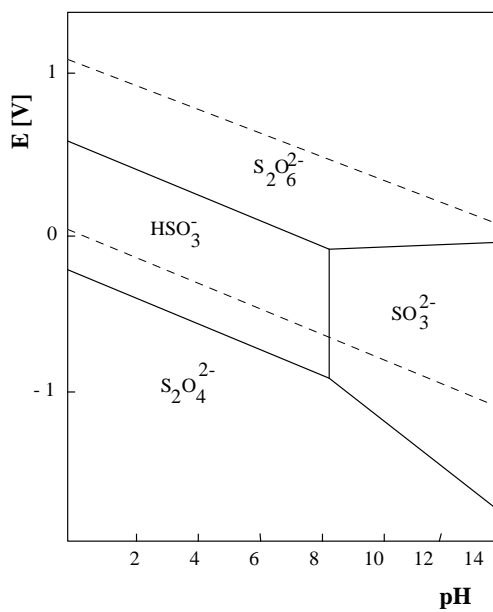
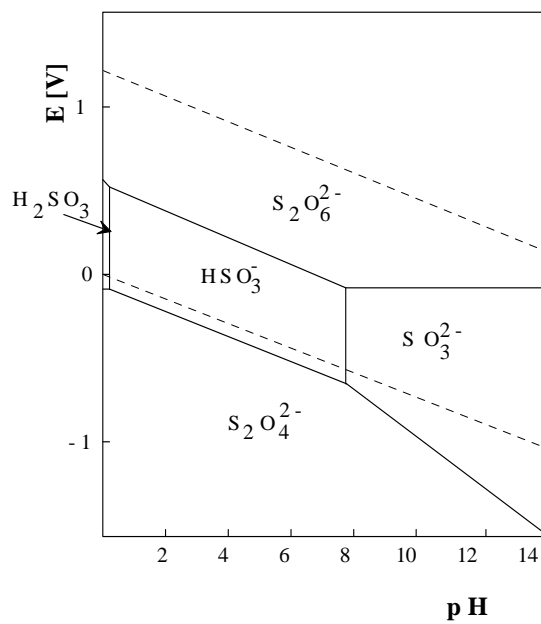
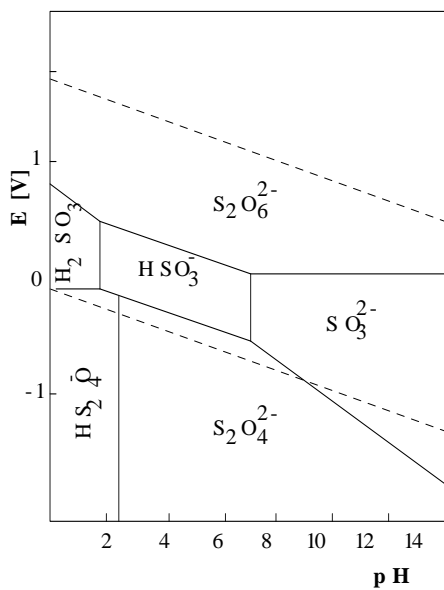


alebo





E-pH diagram systému $\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ pre $25, 100$ a 150°C a aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10^{-1} M pri celkovom tlaku 0.1 MPa

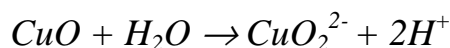
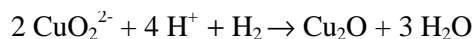
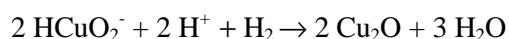
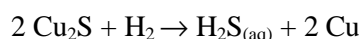
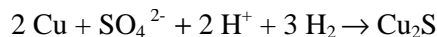
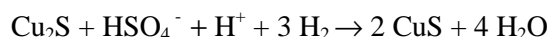
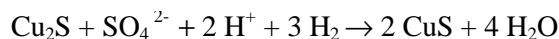
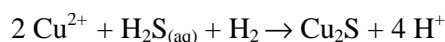
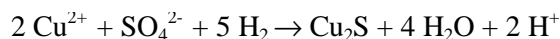
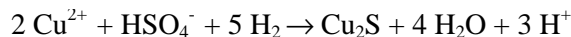
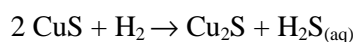
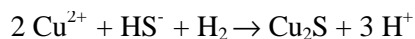
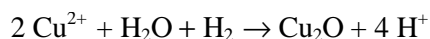
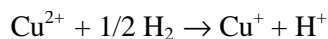
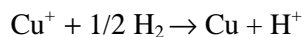
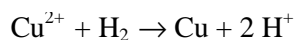
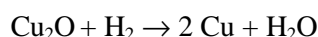
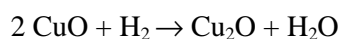
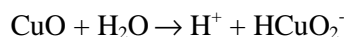
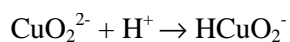
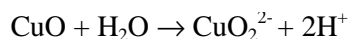
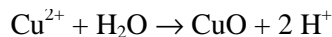


E - pH diagram systému síra - voda uvažující len hydrosulfity, sulfity a ditionáty pre 25, 100 a 150 °C

Rovnovážny systém Cu - S - H₂O

V minulosti sa uvažovali zvyčajne len Cu₂S a CuS v tomto systéme.

stabilné fázy: djurleit Cu_{1.96}S, anilit Cu_{1.75}S, Cu_{1.95-1.91}S, Cu_{1.86-1.80}S, Cu_{1.68-1.65}S, Cu_{1.40-1.36}S



je neredoxná reakcia a hranica CuO / CuO₂²⁻ je zvislá čiara.

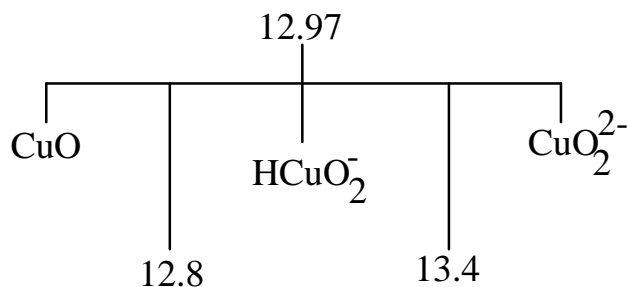
Porovnaním hodnôt pH pre toto rozmedzie a hranicami reprezentovanými rovnicami CuO₂²⁻ / HCuO₂⁻ a CuO / HCuO₂⁻ pre aktivity látok obsahujúcich med' rovné 10⁻⁶ M

rovnica 186
CuO / CuO₂²⁻
pH₂₉₈ = 12.97

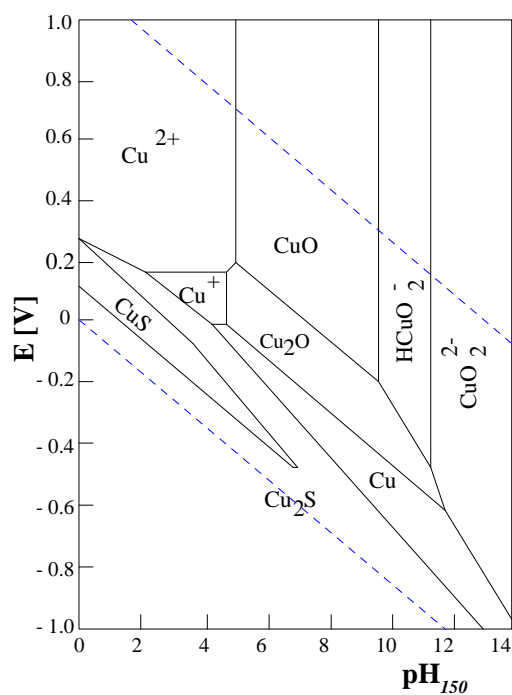
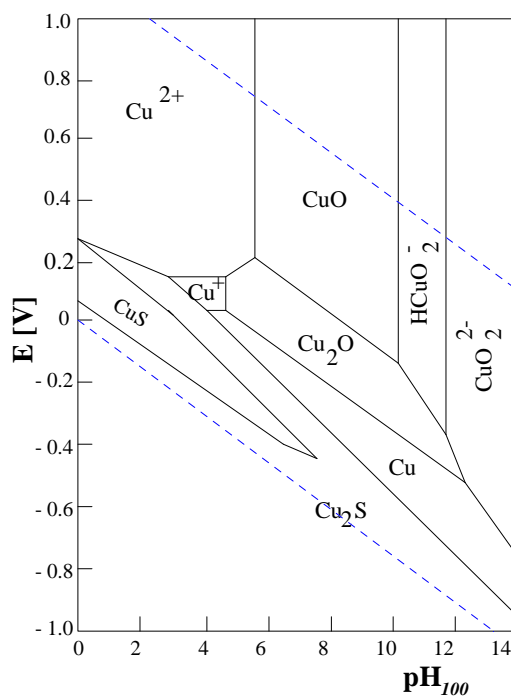
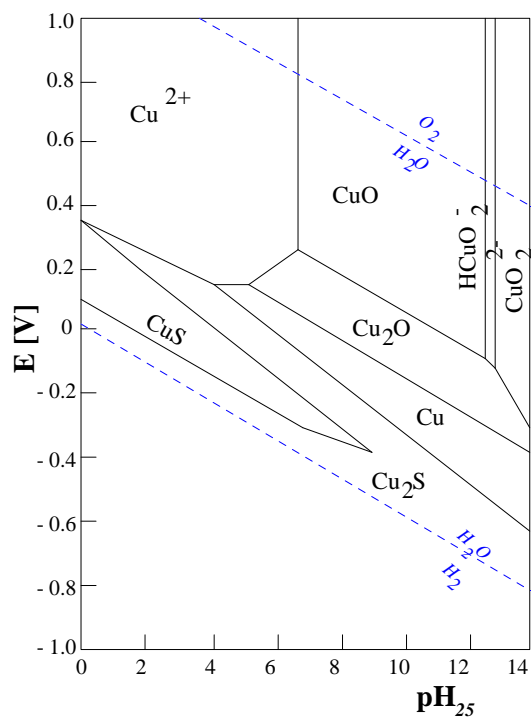
rovnica 187
CuO₂²⁻ / HCuO₂⁻
pH₂₉₈ = 13.14

rovnica 188
CuO / HCuO₂⁻
pH₂₉₈ = 12.8

Schématicky :

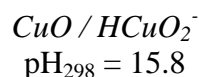
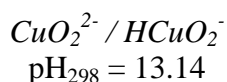
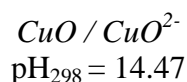


to znamená, že nie je rovnováha medzi CuO a CuO_2^{2-} , alebo presnejšie, koncentrácia CuO_2^{2-} pri hodnotách pH pod 13.4 je veľmi malá a z tohoto dôvodu sa môže rovnováha $\text{CuO} / \text{CuO}_2^{2-}$ zanedbať. Podobne to platí pre teploty 100 a 150 °C.



E-pH diagram systému Cu - S - H₂O pre 25, 100 a 150 °C, aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10⁻¹M a aktivitu med' obsahujúcich iónov 10⁻⁶M a celkovom tlaku 0.1 MPa.

Podobne platí :



	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$
E_{25}	+ 0.160 V	+ 0.166 V	+ 0.153 V
E_{100}	+ 0.115 V	+ 0.065 V	+ 0.165 V
E_{150}	+ 0.085 V	+ 0.008 V	+ 0.179 V

Pri 25 °C možno tieto rovnováhy reprezentovať nasledovne

Cu^+ / Cu	_____	+ 0.166 V		oblasť Cu^{2+}
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	_____	+ 0.160 V		
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	_____	+ 0.153 V		
				oblasť Cu

Pri potenciáloch nižších, než + 0.160 V je kovová med' stabilná a rovnováha $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ sa neuvažuje, pretože aktivita iónov Cu^+ je zanedbateľne malá.

Pri vyšších teplotách sú získané výsledky rozdielne

	100 °C	150 °C
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	+ 0.165 V	+ 0.179 V
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+ 0.115 V	+ 0.085 V
Cu^+ / Cu	+ 0.065 V	+ 0.008 V

Pri 150 °C a potenciále + 0.065 V je kovová med' oxidovaná na ión Cu^+ . Oblasť stability kovovej medi leží pod touto hodnotou a priama oxidácia kovovej medi na Cu^{2+} ión je veľmi nepravdepodobná. Možno však dosiahnuť oxidáciu Cu^+ na Cu^{2+} pri vyšších potenciáloch ako + 0.165 V. Výsledkom je, že rovnováha $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ sa pri 100 °C môže zanedbať, čo však neplatí pri 150 °C.

Sumárne platí: pre 25 °C sa existencia iónov Cu^+ môže zanedbať
pri 100 a 150 °C existuje významná oblasť stability iónov Cu^+ .

Zhrnutie:

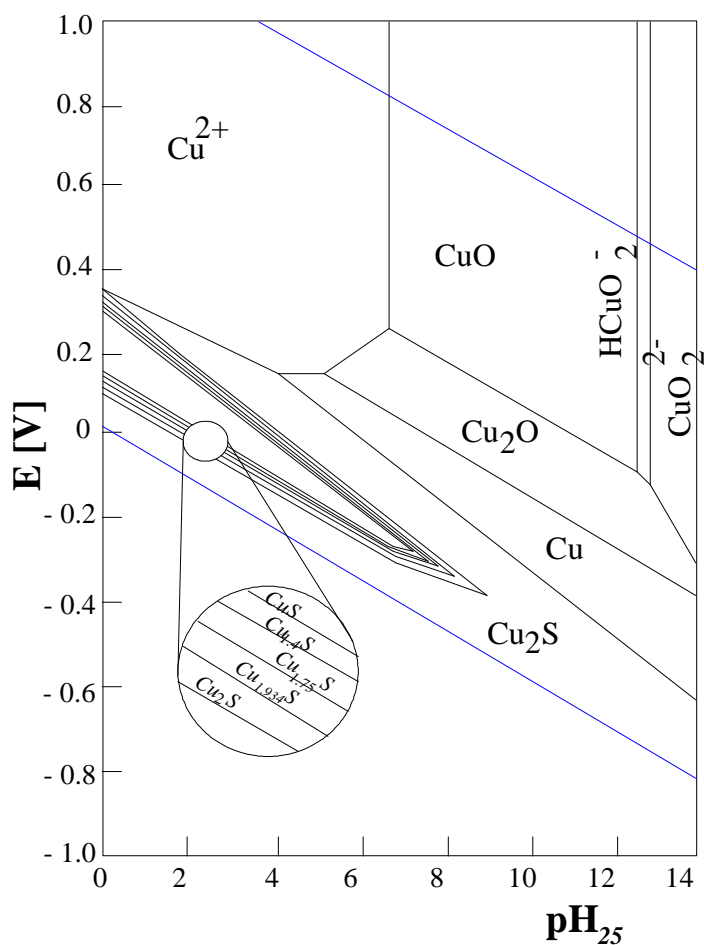
- Rovnovážny diagram systému med' - síra - voda leží vnútri oblasti stability vody pre celý rozsah uvažovaných teplôt.
- Kovelín a síra môžu existovať súčasne v rovnováhe v celom rozsahu uvažovaných teplôt.
- Ióny Cu^+ , metastabilné pri 25 °C, nadobúdajú významnú oblasť stability pri zvýšených teplotách nad 100 °C v roztokoch.
- Hydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sa v tomto prípade neuvažoval, pretože je menej stabilný, ako CuO.

Nové výsledky:

- V systéme sa vyskytuje:
- rad nestechiometrických sulfidov Cu_xS
 - metastabilné formy síry

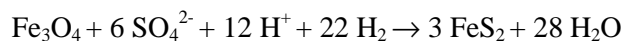
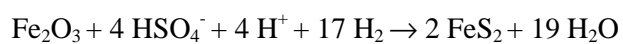
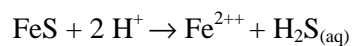
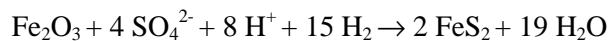
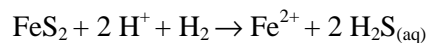
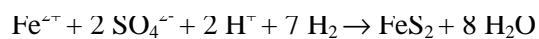
Hodnoty ΔG° tvorby nestechiometrických sulfidov

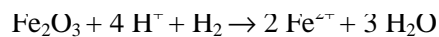
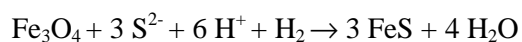
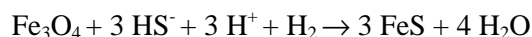
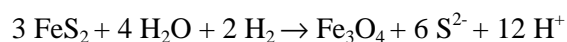
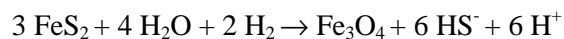
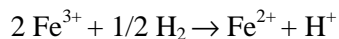
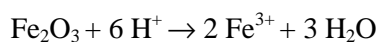
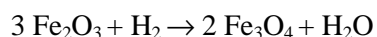
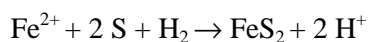
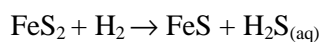
Látka	ΔG° [kJ/mol]	
	25 °C	100 °C
$\text{CuS}_{\text{metastabil}}$	- 47.06	- 47. 526
CuS	- 53.96	-54,48
$\text{Cu}_{1,1}\text{S}$	-56,98	-57,44
$\text{Cu}_{1,4}\text{S}$	-64,45	-65,56
$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$	-78,58	-78,56
$\text{Cu}_{1,934}\text{S}$	-83,99	-85,48
$\text{Cu}_{1,965}\text{S}$	-84,78	-86,34
Cu_2S	-85,71	-87,46



Súčasný E-pH diagram systému Cu - S - H₂O pre 25 °C

Rovnovážny systém Fe - S - H₂O



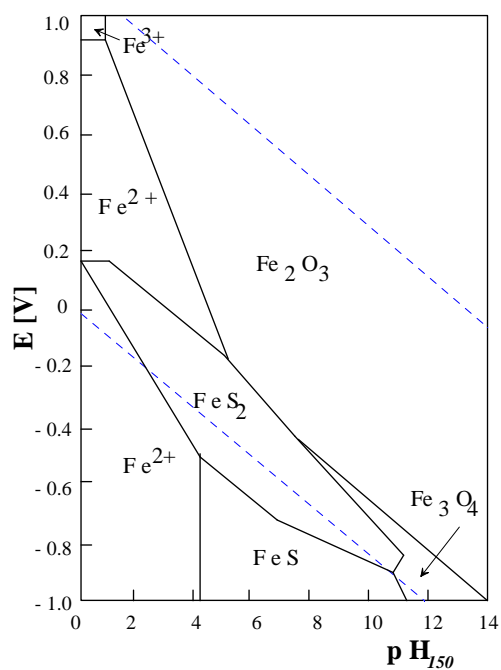
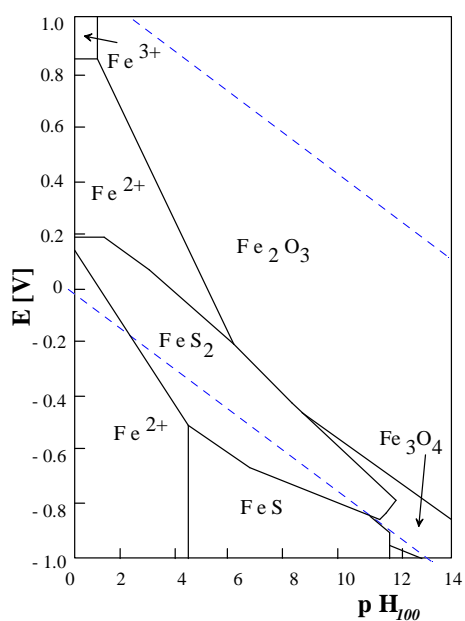
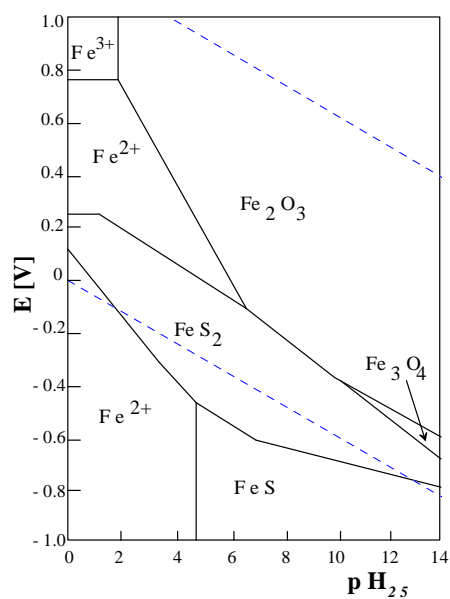


Tvar diagramov sa veľmi mení so vzrastajúcou teplotou.

Pri 25 °C sa prejaví zmeny pri zmene aktivity síry v roztoku - znižuje sa oblasť stability pyritu súčasne so zväčšovaním oblasti stability pyrhotínu FeS.

Oblasť stability pyritu je pri vysokých teplotách do 150 °C čiastočne prekrytá oblasťou stability síry, čo povoľuje vzájomnú koexistenciu týchto látok.

Oblasť stability iónov Fe^{2+} sa znižuje so vzrastom teploty, alebo so vzrastom aktivity iónov železa. Pri 25 °C je Fe_3O_4 stabilné pri silne redukčných podmienkach pri veľmi vysokých hodnotách pH, ale pri vyšších teplotách sa jeho oblasť stability rozširuje smerom ku nižším hodnotám pH.



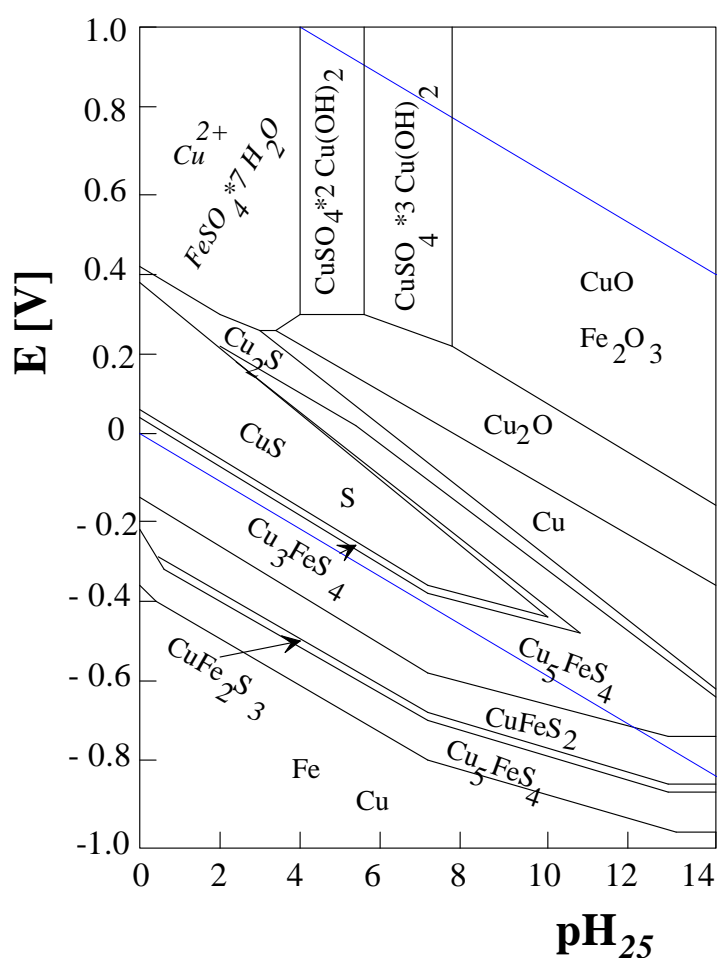
E-pH diagram systému Fe-S-H₂O pre 25, 100 a 150 °C a celkovom tlaku 0.1 MPa. Aktivita iónov obsahujúcich Fe je rovná 10^{-6} M a aktivita síru obsahujúcich iónov je rovná 10^{-1} M

Rovnovážny systém Cu - Fe - S - H₂O

Existencia sulfidov Cu_xFe_yS_z.

Hodnoty ΔG^0 tvorby niektorých sulfidov Cu_xFe_yS_z

Látka	ΔG^0 [kJ/mol] pre 25 °C
CuFeS ₂	- 187.51
CuFe ₂ S ₃	- 287
Cu ₃ FeS ₄	- 314
Cu ₅ FeS ₄	- 386.39

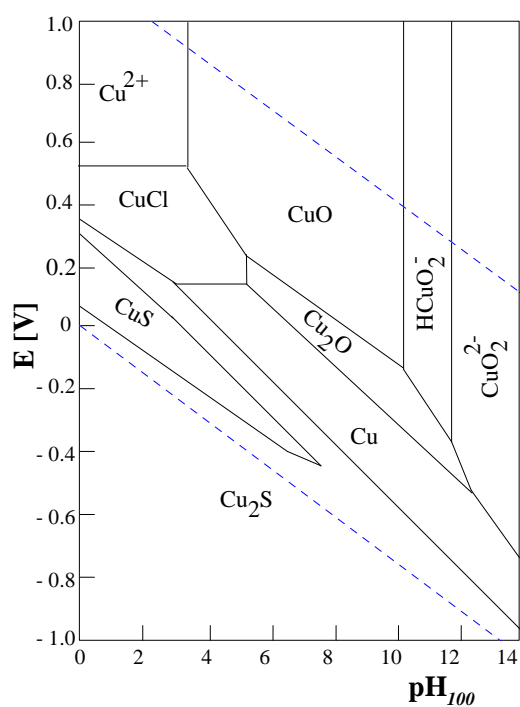
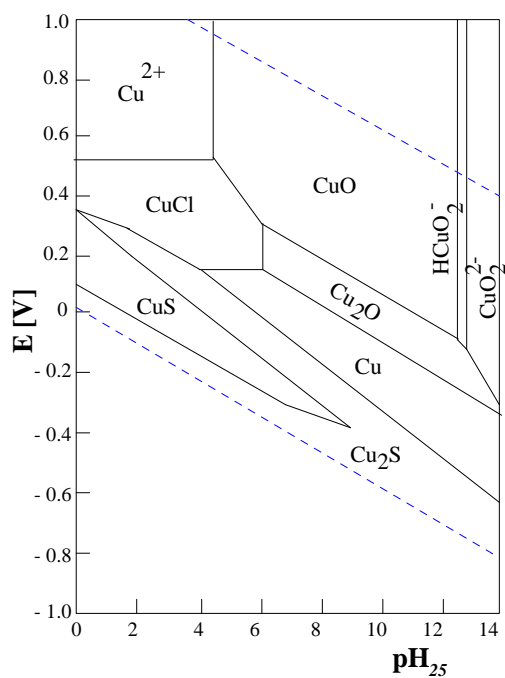


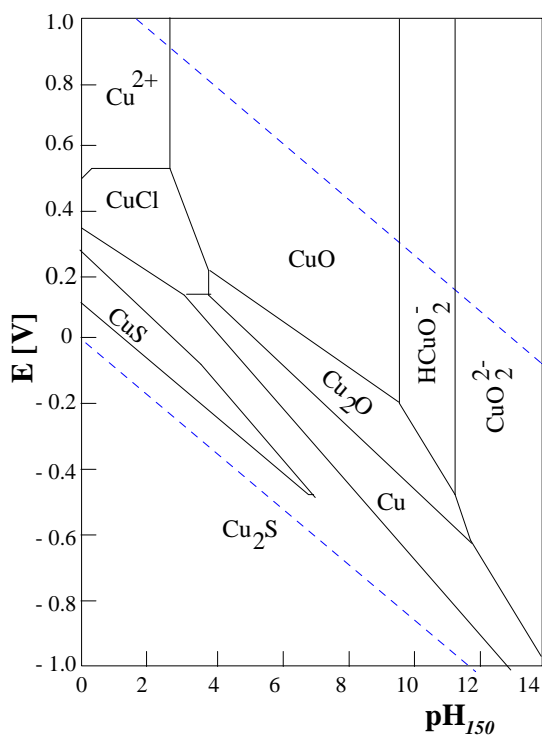
E-pH diagram systému Cu-Fe-S-H₂O pre 25 °C, aktivitu med' a železo obsahujúcich iónov rovnú 10⁻³ M, aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10⁻¹ M a celkovom tlaku 0.1 MPa.

Rovnovážny systém Cu - S - Cl - H₂O

Látky obsahující chlór rovnovážného systému Cu - S - Cl - H₂O

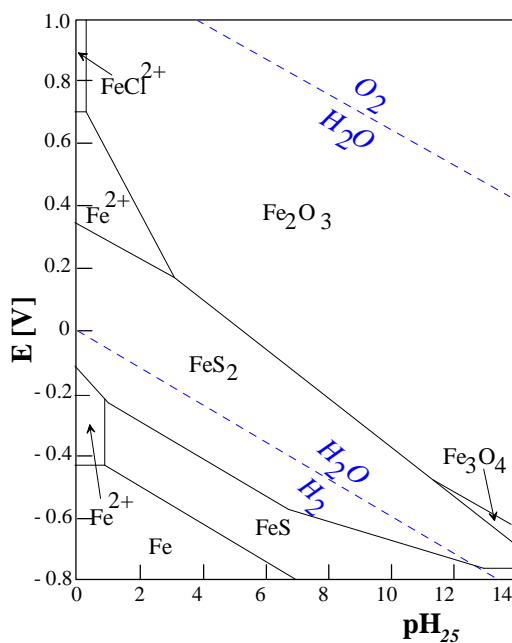
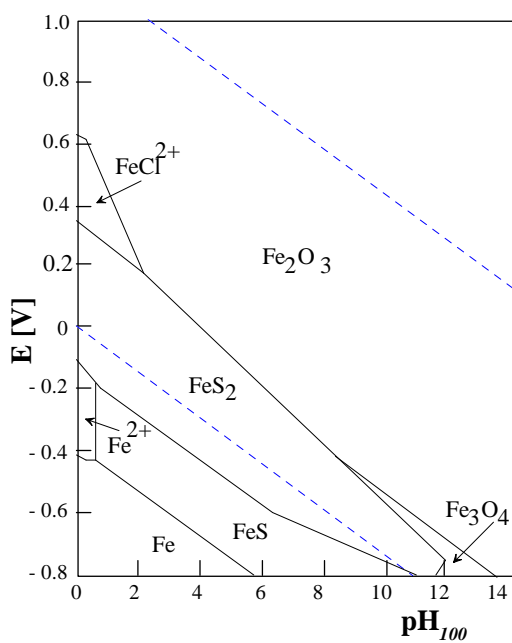
rozpuštěné látky	látky obsahující měď
$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	CuCl
$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	CuCl_2
$\text{Cl}_{2(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{ClO}_2^-_{(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})}$	$3 \text{CuCl}_2 \cdot 7 \text{Cu}(\text{OH})_2$
$\text{ClO}_4^-_{(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_2^-_{(\text{aq})}$
$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{CuCl}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
$\text{HClO}_{(\text{aq})}$	$\text{CuCl}^+_{(\text{aq})}$
$\text{HClO}_{2(\text{aq})}$	$\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$
	$\text{CuCl}_3_{(\text{aq})}$
	$\text{CuCl}_4^{2-}_{(\text{aq})}$

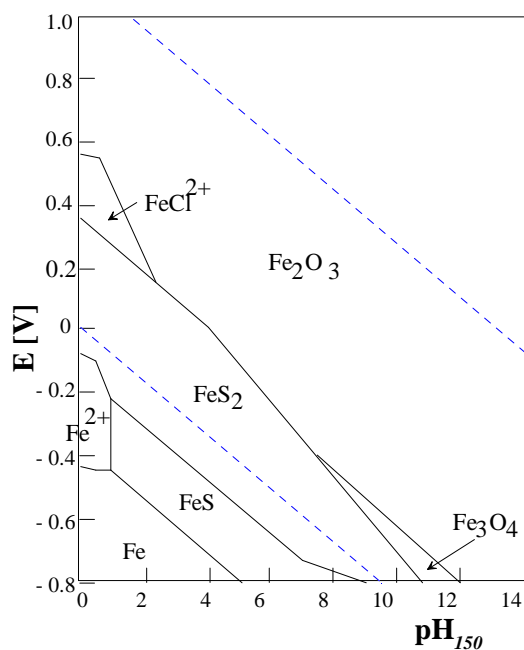




E-pH diagram systému Cu - S - Cl - H₂O pre 25, 100 a 150 °C, aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10⁻¹M, aktivitu med' obsahujúcich iónov 10⁻³M a celkovom tlaku 0.1 MPa.

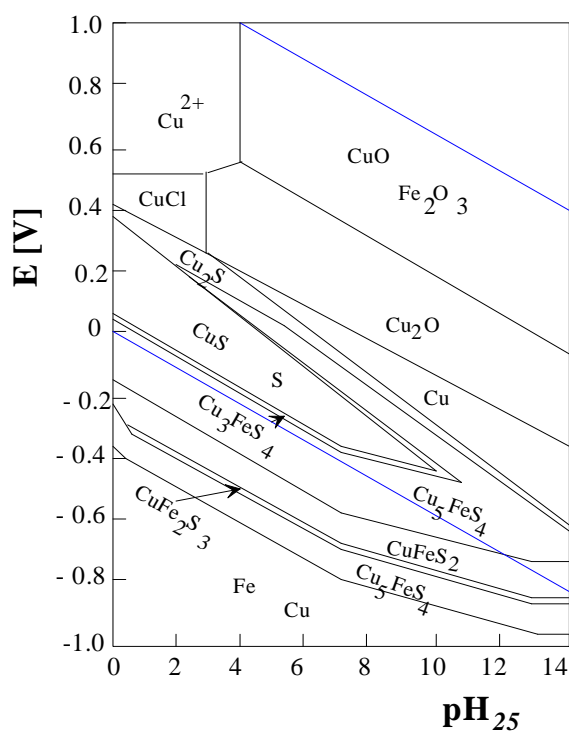
Rovnovážny systém Fe - S - Cl - H₂O





E-pH diagram systému Fe - S - Cl - H₂O pre 25 °C, jednotkovú aktivitu iónov v roztoku obsahujúcich železo a chlór a aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10⁻¹M pri celkovom tlaku 0.1 MPa

Rovnovážny systém Cu - Fe - S - Cl -



H₂O

E-pH diagram systému Cu-Fe-S-Cl-H₂O pre 25 °C, aktivitu med' a železo obsahujúcich iónov rovnú 10⁻³ M, aktivitu síru obsahujúcich iónov rovnú 10⁻¹ M a celkovom tlaku 0.1 MPa.