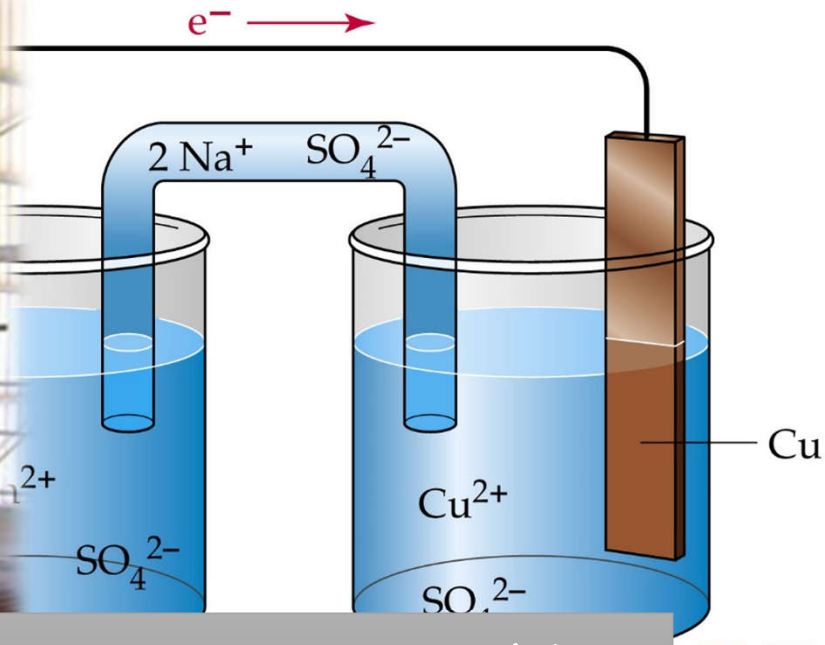


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

پتانسیل سلول
جلسه چهارم

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- واکنش مقابل را در نظر بگیرید:

$$\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D$$

در صورت انجام واکنش به سمت راست، تغییرات انرژی آزاد گیبس :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta}$$

در حالت تعادل، $\Delta G=0$ و بنابراین،

در این رابطه، ثابت تعادل به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta}$$

نیروی محرک انجام واکنش شیمیایی در جهت مورد نظر، در اثر عدم تعادل تامین خواهد شد.

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- از آنجاکه انرژی آزاد گیبس با پتانسیل رابطه دارد، می توان نوشت:

$$-nFE = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta}$$

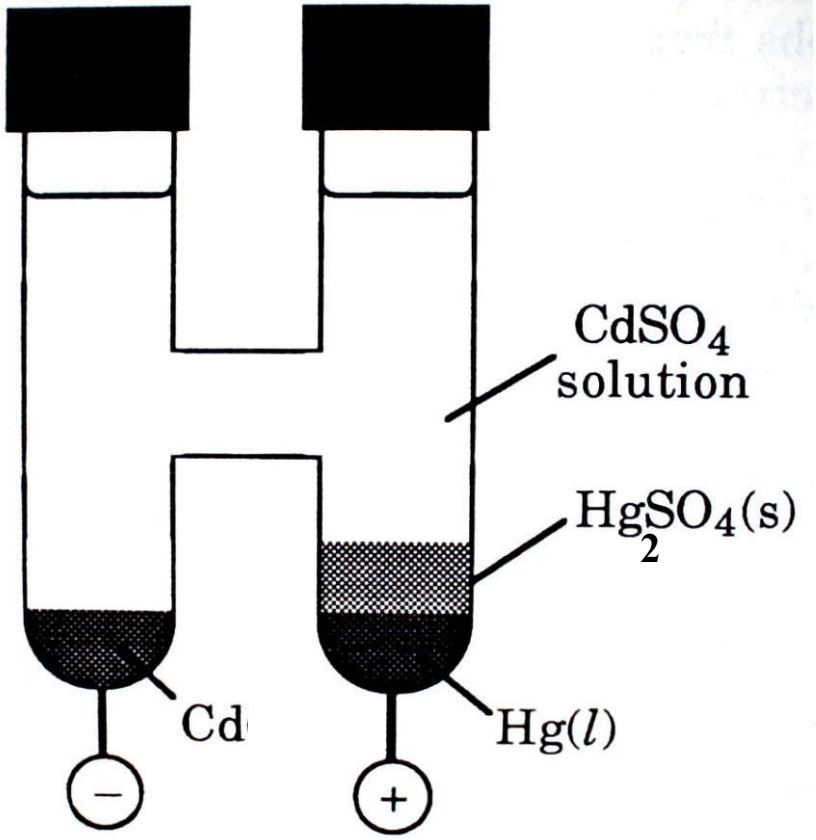
- پس، پتانسیل سلول الکترو شیمیایی، با فعالیت گونه های موجود در آن و پتانسیل استاندارد متناسب است.

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta}$$

رابطه نرنست

سلول الکتروشیمیایی



سلول گالوانیک

Less reactive metals	Zinc	+0.763
	Gallium	+0.53
	Iron	+0.440
	Cadmium	+0.403
	Indium	+0.335
	Thallium	+0.335
	Cobalt	+0.277
	Nickel	+0.250
	Tin	+0.140
	Lead	+0.126
	Hydrogen	0.00
Least reactive metals (noble)	Copper	−0.337
	Mercury	−0.789

تمایل به دادن الکترون

$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$ 0.613

نیم واکنش سمت چپ (اکسیداسیون-آند):

$$Cd \rightarrow Cd^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

نیم واکنش سمت راست (کاهش-کاتد):

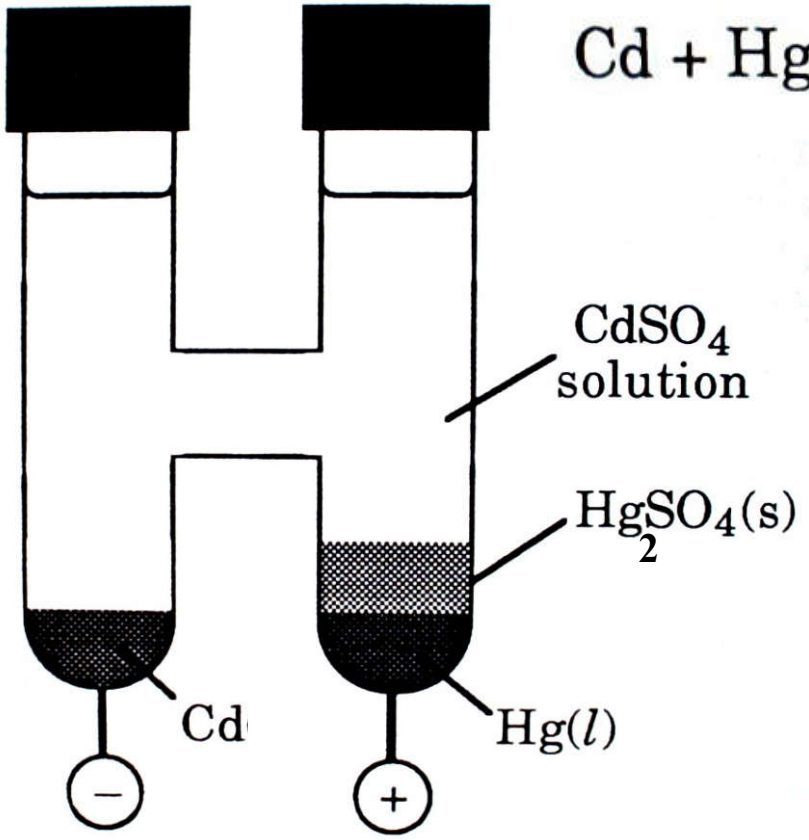
$$Hg_2SO_4(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg(l) + SO_4^{2-}(aq)$$

واکنش کلی:

$$Cd + Hg_2SO_4(s) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\ Hg(l)$$

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- بنابراین، رابطه نرنست (Nernst) برای سلول مقابل به شکل زیر نوشته می شود:



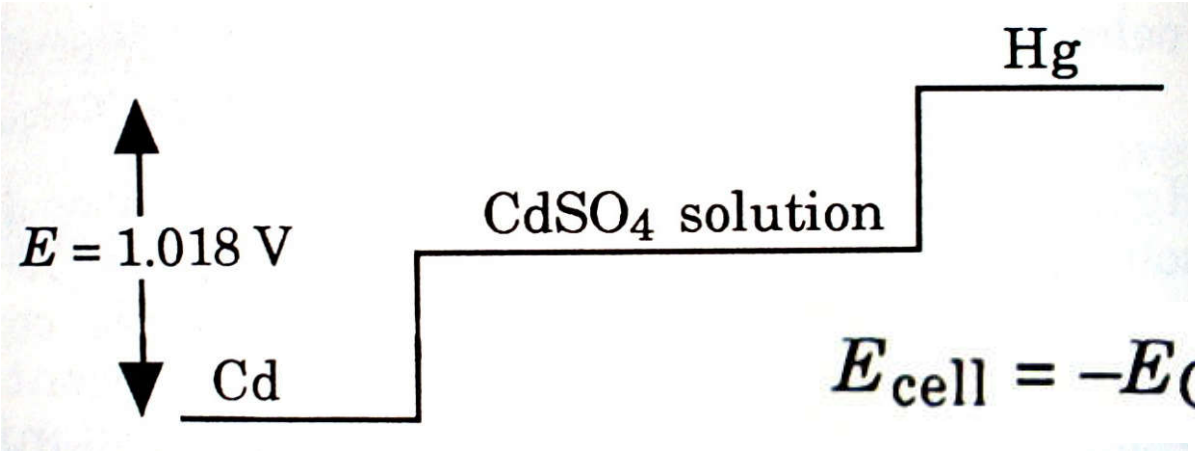
$$Cd + Hg_2SO_4(s) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\,Hg(l)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Cd^{2+}})(a_{SO_4^{2-}})(a_{Hg})^2}{(a_{Cd})(a_{Hg_2SO_4})}$$

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- جهت بدست آوردن مقدار n، لازم است تا واکنش سلول به صورت دو نیم واکنش نوشته شود.

- هر نیم واکنش دارای یک پتانسیل نیم سل (Half-cell potential) است و پتانسیل سل، حاصل جمع آنهاست.



$$E_{cell} = -E_{Cd^{2+}/Cd} + E_{Hg_2SO_4/Hg}$$

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- واکنش کاهش:

$$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-} \qquad 0.613$$

- واکنش اکسایش:

$$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd \qquad -0.403$$

$$E_{cell} = -E_{Cd^{2+}/Cd} + E_{Hg_2SO_4/Hg}$$

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- هریک از پتانسیل های نیم سل را می توان با توجه معادله نرست، به شکل زیر نوشت:

$$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-} \qquad 0.613$$

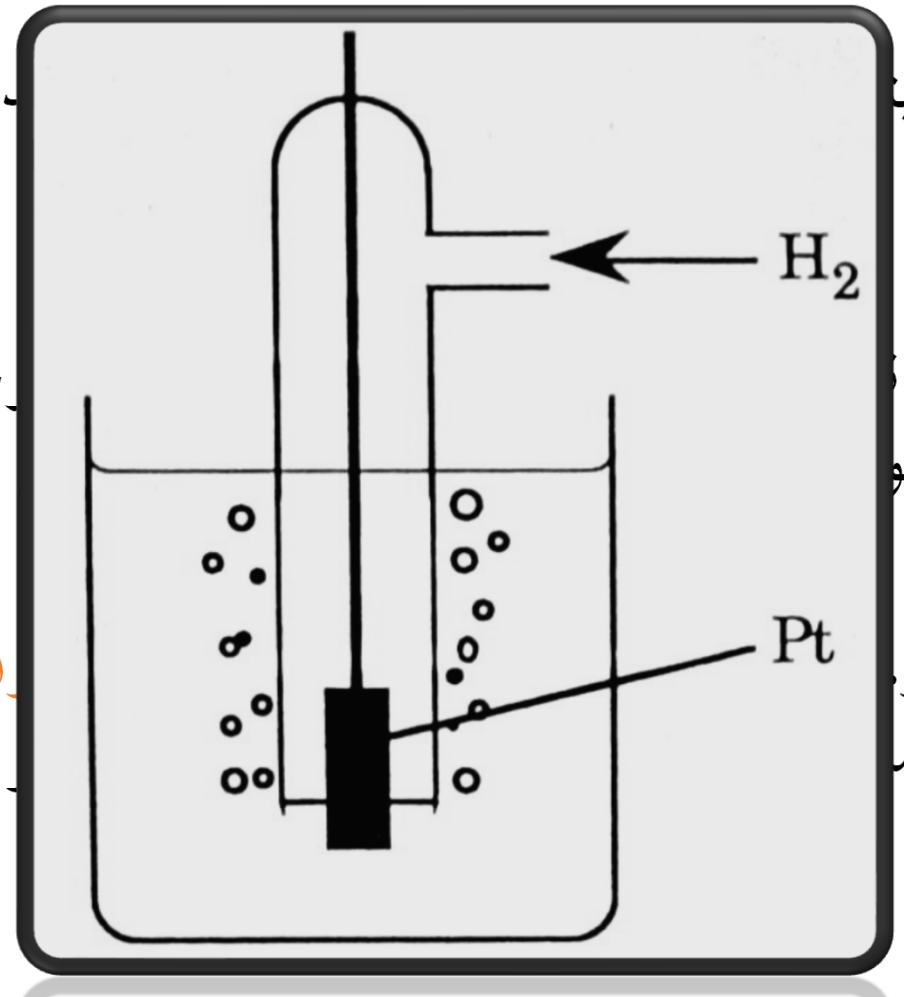
$$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd \qquad -0.403$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Cd})}{(a_{Cd^{2+}})}$$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = E^{\circ}_{Hg_2SO_4/Hg} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Hg})^2(a_{SO_4^{2-}})}{(a_{Hg_2SO_4})}$$

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- مقدار اختلاف پ… با محلول چگونه تعیین می شود؟
- این مقدار، قابل ا… جه به یک پتانسیل مرجع سنجیده شو…
- برای این منظور… ن (SHE) را در دمای ۲۵ درجه س… می گیریم.



$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.000

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

- در این سلول الکتروشیمیایی، فلز مورد نظر همیشه به عنوان کاتد و الکترود هیدروژن بعنوان آند شناخته می شود.

- بنابراین، در صورتیکه فلز مورد نظر تمایل به الکترون دهی بیشتری نسبت به H_2 داشته باشد، علامت منفی می گیرد.

- پس، پتانسیل های الکترودی، همیشه از واکنش های کاتدی بدست می آید و علامت آن، نشان دهنده قطبی است که فلز مورد نظر در آن قرار می گیرد.

پتانسیل سلول و پتانسیل استاندارد

Selected standard electrode potentials (V vs. NHE) in aqueous solution at 25 °C. Data from references (2–4)

Reaction	E^0 (V vs. NHE)
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.799
$Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$	1.980
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.071
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0.152
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0.440
$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	−0.040
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.911
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.796
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.268
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ (sat'd KCl)	0.242
$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	0.098
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0.613

الکترودهای مرجع

- برای مثال در یک سلول، با دو الکترود هیدروژن و روی، پتانسیل سلول، برابر است با پتانسیل Zn^{2+}/Zn.

- در صورت نیاز به اندازه گیری پتانسیل استاندارد یک واکنش، آن واکنش باید در کنار الکترود استاندارد هیدروژن انجام شود.

$$Pt|H_2|H^+,Zn^{2+}|Zn$$

- الکترود استاندارد هیدروژن را الکترود مرجع اولیه می نامیم.

الکترودهای مرجع

- سیستم نشانه گذاری (Notation System):

✓ویرگول: اجزای داخل یک فاز مشابه را از هم جدا می کند.

✓ممیز (خط عمود): مرز بین فازها را از هم جدا می کند.

✓دو ممیز(دو خط عمود): نشان دهنده پل نمکی است (دو مرز).

✓سلول از چپ به راست یعنی به ترتیب آند و کاتد نوشته می شود.

$$Cu|Cu^{2+},\ H^{+},SO_4^{2-}|Pt$$

$$Cu|H^{+}||Cu^{2+}|Pt$$

$$Cd|CdSO_4|Cd^{2+},\ SO_4^{2-}|Hg_2SO_4|Hg$$

- برای هر مرز مشترکی که در آن اختلاف پتانسیل داشته باشیم، از خط عمود استفاده می شود.