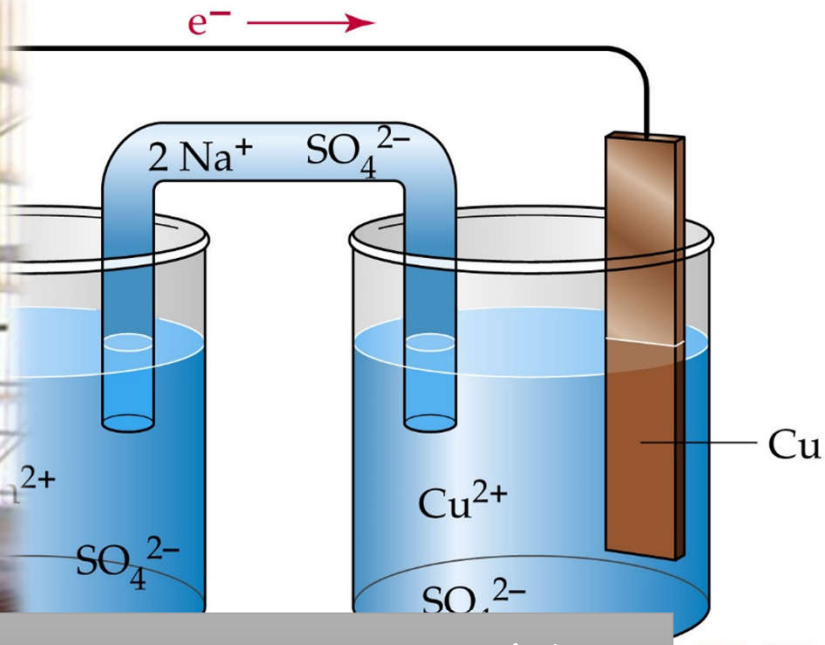
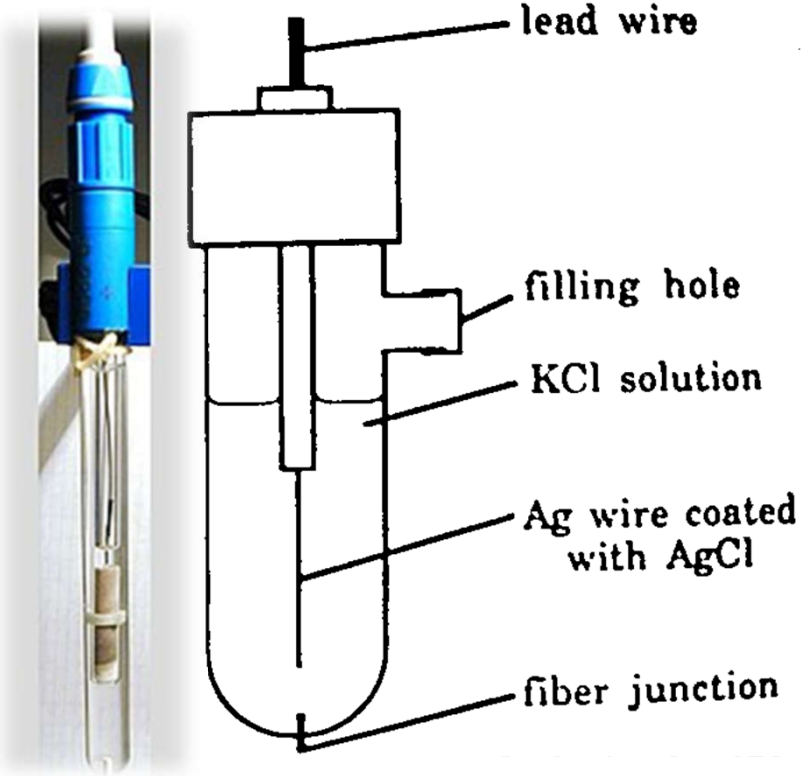


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

نمودار پوربایکس
جلسه ششم

الکترودهای مرجع



- الکترود نقره-کلرید نقره(Ag/AgCl):

$$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(aq)$$

$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$$E^0 \text{ (V vs. NHE)} = 0.222$$

در این الکترود، از محلول KCl ۳/۵ M استفاده می شود که پتانسیل نیم سل آن ۰/۲۰۵ V می باشد.

الکترودهای مرجع

- AgCl خیلی خوب به سطح فلز چسبیده و هیچگونه فلز مایع یا خمیر نمکی لازم نیست.
- استفاده از KCl در الکترود مرجع به این علت است که رسانایی Cl^- و K^+ تقریباً یکسان بوده و پتانسیل اتصال مایع با استفاده از آن، کمینه می شود.
- در الکترود مرجع Ag/AgCl هم می توان از محلول اشباع استفاده نمود.
- سطح الکترود مرجع، باید از سطح محلولی که در آن قرار می گیرد بالاتر باشد تا محلول به درون الکترود وارد نشود.

الکترودهای مرجع

- یک سلول الکتروشیمیایی ساده از دو الکترود (Conductors) و یک محلول رسانا (Electrolyte) تشکیل می شود.

- الکترود مرجع (Reference): دارای پتانسیل ثابت بوده و مستقل از خصوصیات محلول است.

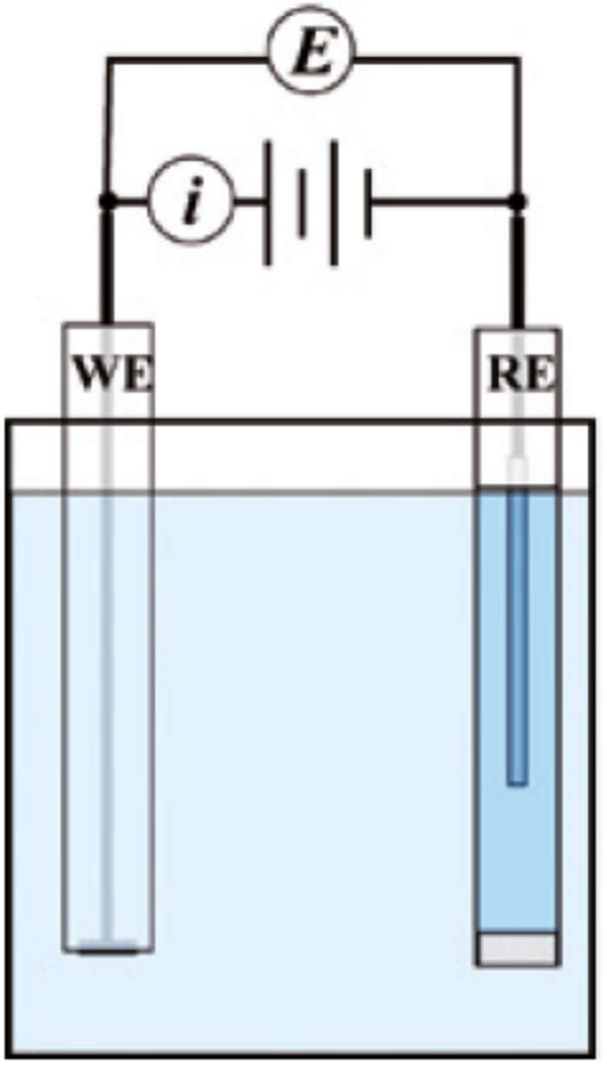
- الکترود کاری (Indicator/Working): با واکنش دهنده (آنالیت) در تماس است.

- در صورتیکه غلظت یون مشترک محلول و الکترود مرجع، در محلول کمتر از الکترود باشد، می توان از اتصال دوگانه (Double junction) استفاده نمود. که در آن از KNO_3 بعنوان پل نمکی استفاده می شود.

سلول های دو الکترودی

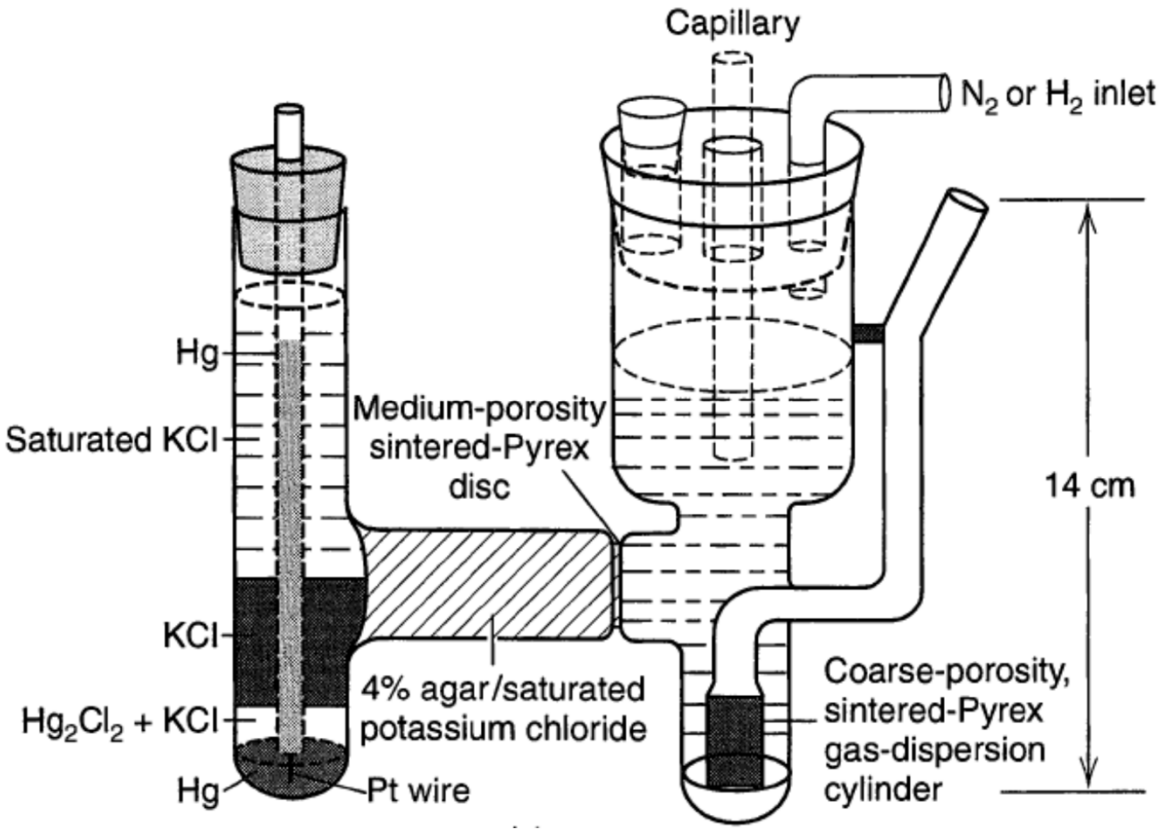
تست حالت جامد
←

تست در محلول
→



سلول های دو الکترودی

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^- \text{ (sat'd KCl)} \qquad 0.242$$



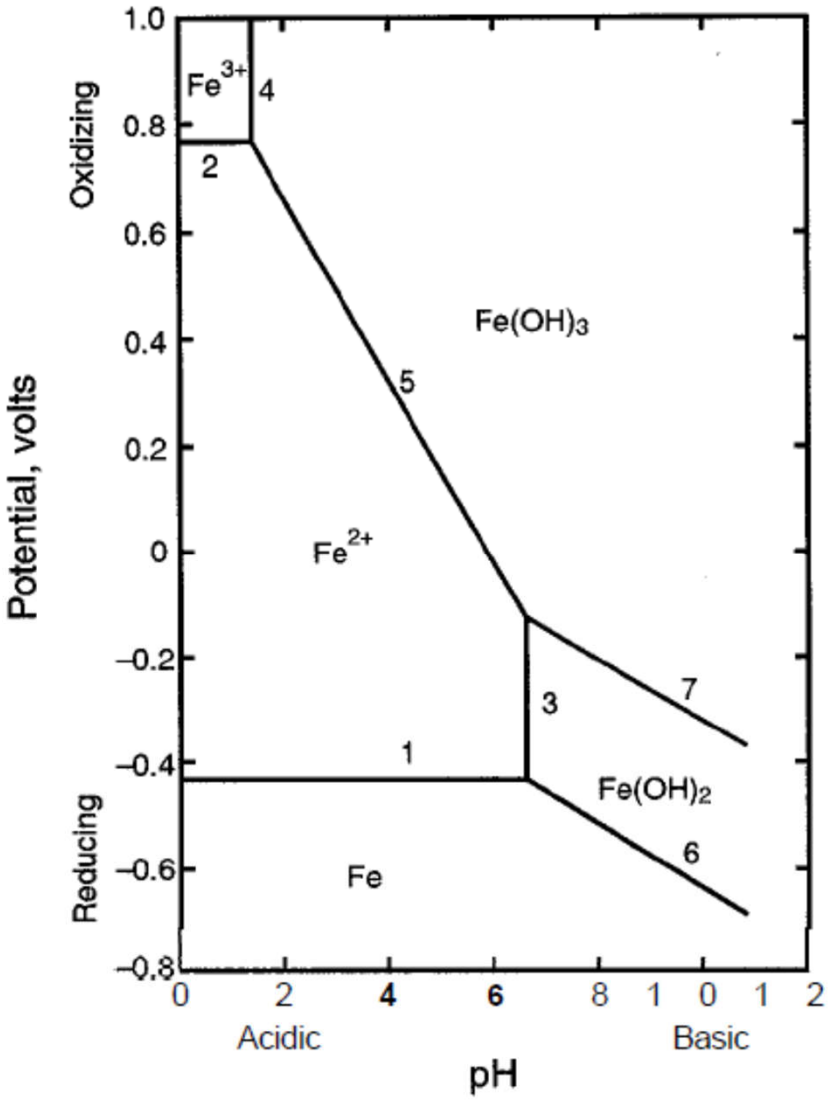
رابطه پتانسیل و pH

$$O + mH^+ + ne^- \leftrightarrow R$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_R}{a_O \times (a_{H^+})^m}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_R}{a_O} - \frac{m}{n} \times 0.0592pH$$

رابطه پتانسیل و pH



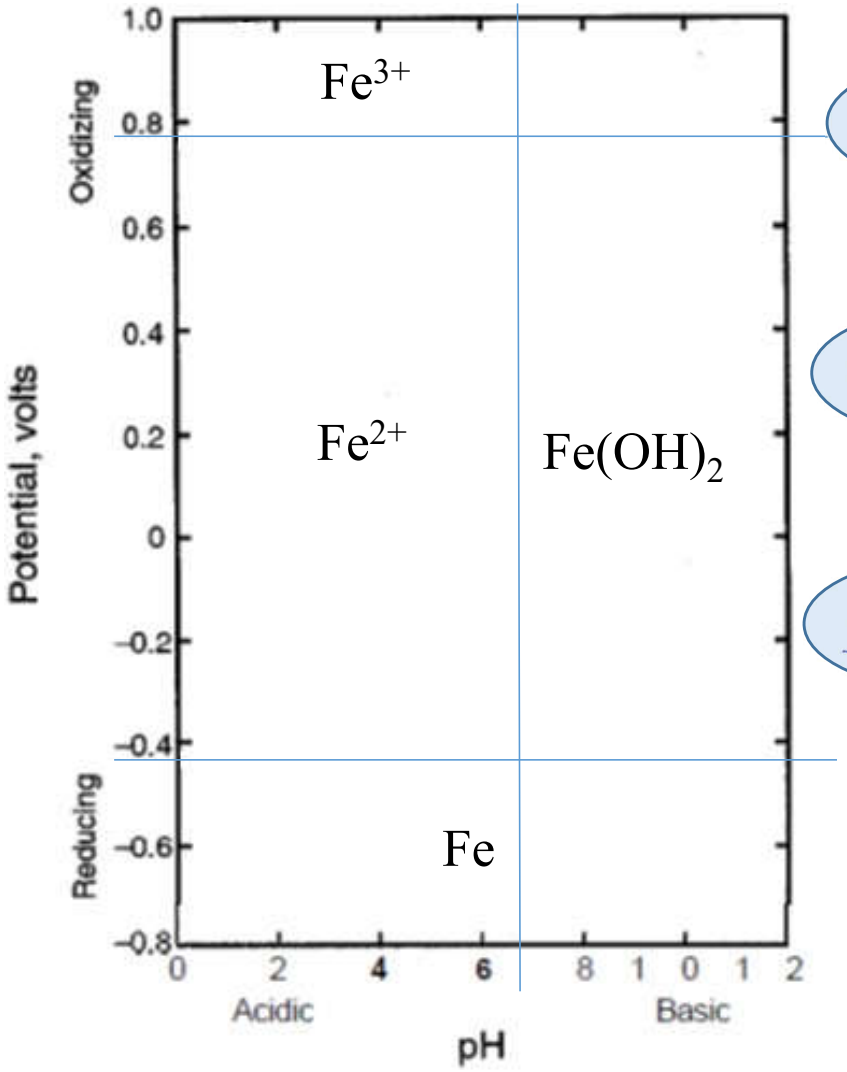
- **دیاگرام پوربایکس (Pourbaix)**

- برای گونه هایی که دارای اعداد اکسایش گوناگون هستند قابل رسم است.

- جهت رسم دیاگرام، باید واکنش های اکسیداسیون-احیا را از دیگر انواع واکنش ها تشخیص داد.

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس



line 1: OX-Re

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ $\quad E^\circ = -0.44\,V$

line 2: OX-Re

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^\circ = 0.77\,V$

line 3: اسیدی

$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$

$K_{SP} = [Fe][OH^-]^2 = 10^{-14.8}$

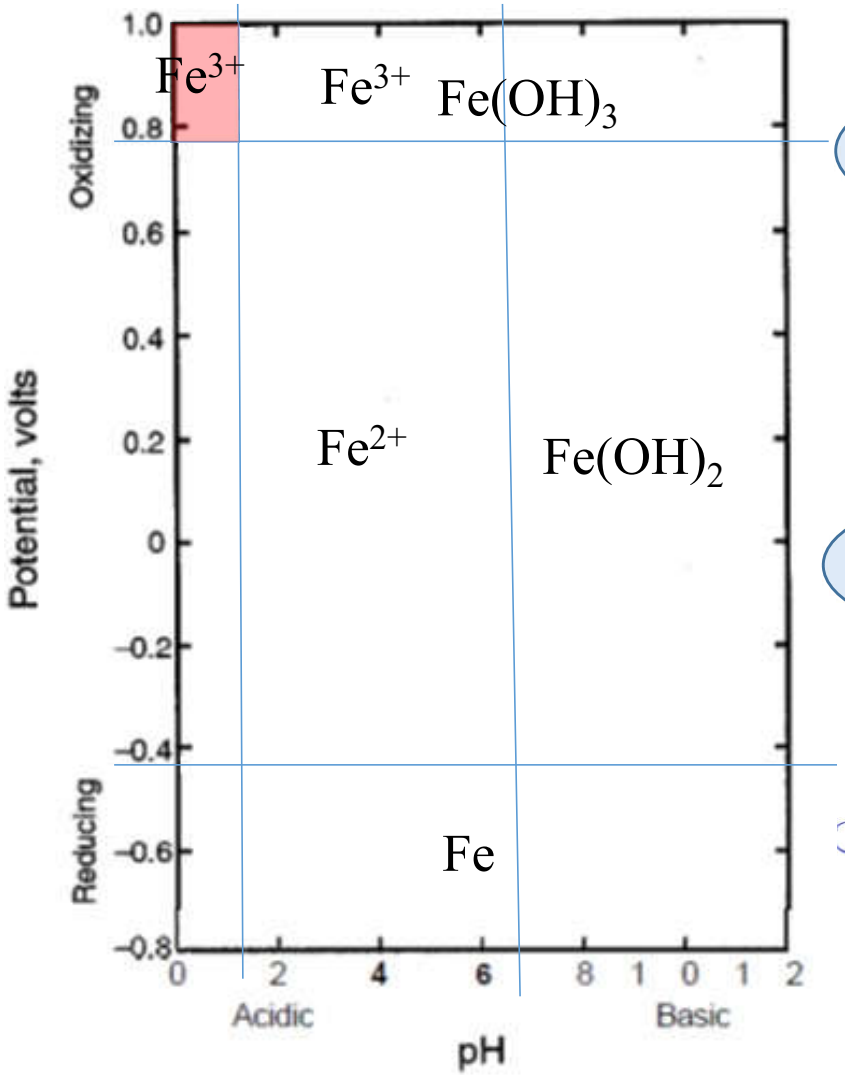
$[OH^-] = 10^{-7.4} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = 10^{-6.6}$

$pH = -\log[H^+] = 6.6$

وضعیتی که غلظت Fe^{2+} از دو طرف کمتر از 1 M باشد

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس



line 4: (اسیدی)

$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$

$K_{SP} = 10^{-37.4} \Rightarrow pH = 1.5$

line 5: (Ox-Re) (بازی)

$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$

یا

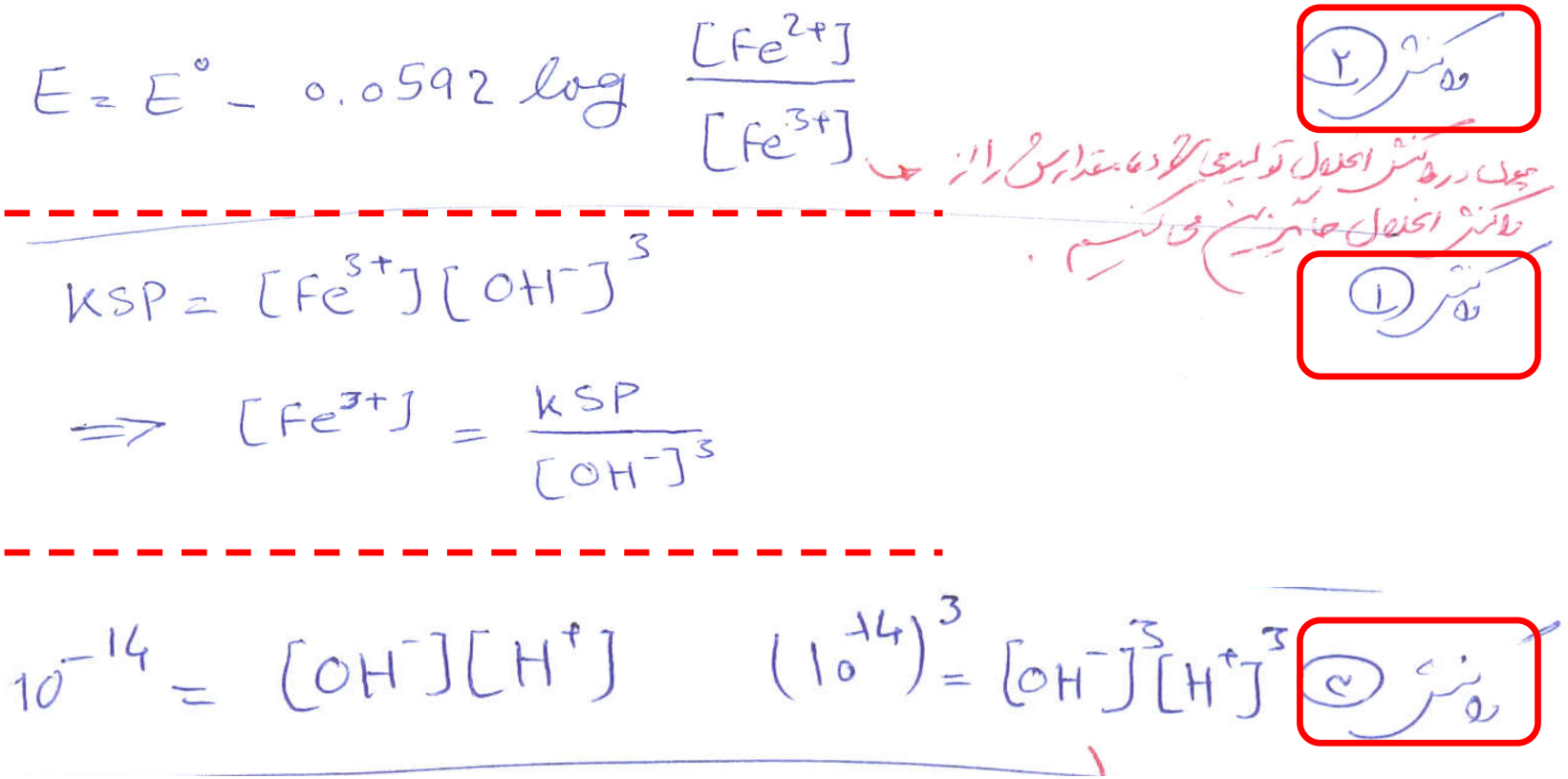
$Fe(OH)_3\,(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ (۱)

$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ Ox-Re (۲)

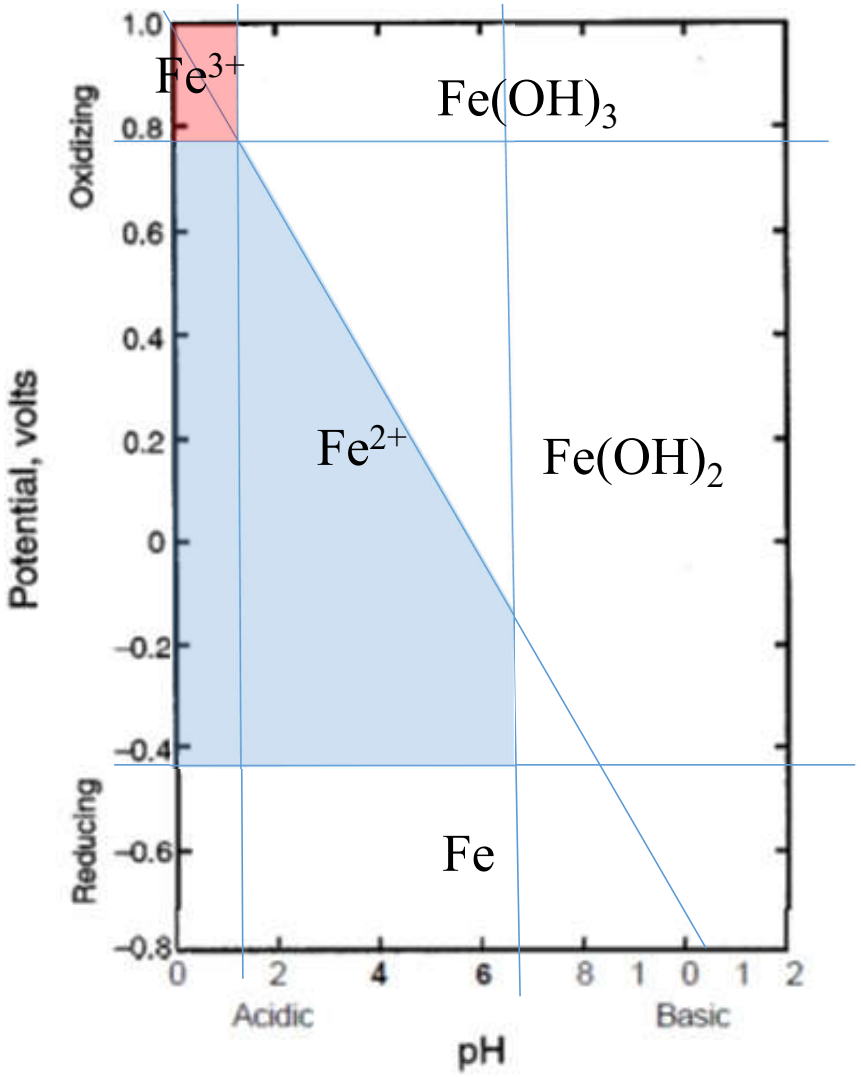
$3OH^- + 3H^+ \rightleftharpoons 3H_2O$ (۳)

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس



رابطه پتانسیل و pH



- رسم دیاگرام پوربایکس

$$E = E^\circ - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^3}{KSP}$$

$$= E^\circ - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]\cdot(10^{-14})^3}{KSP\ [H^+]^3}$$

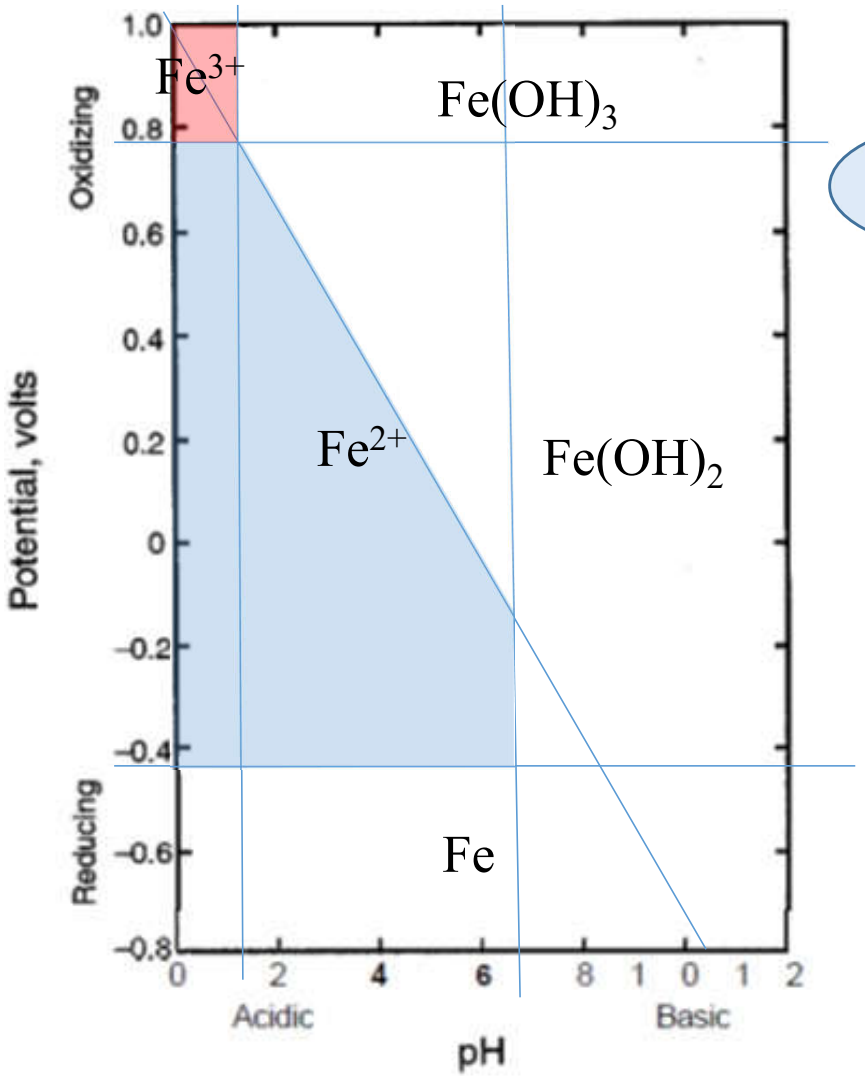
$$\begin{cases} KSP = 3.98 \times 10^{-38} \\ E^\circ = 0.77 \end{cases}$$

$$E = 0.77 - 3 \times 0.0592 \left(\log \frac{1}{[H^+]} + \log \frac{1 \times 10^{-14}}{(3.98 \times 10^{-38})^{1/3}} \right)$$

$$\Rightarrow E = 0.77 - 3 \times 0.0592\ (pH - 1.54)$$

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس

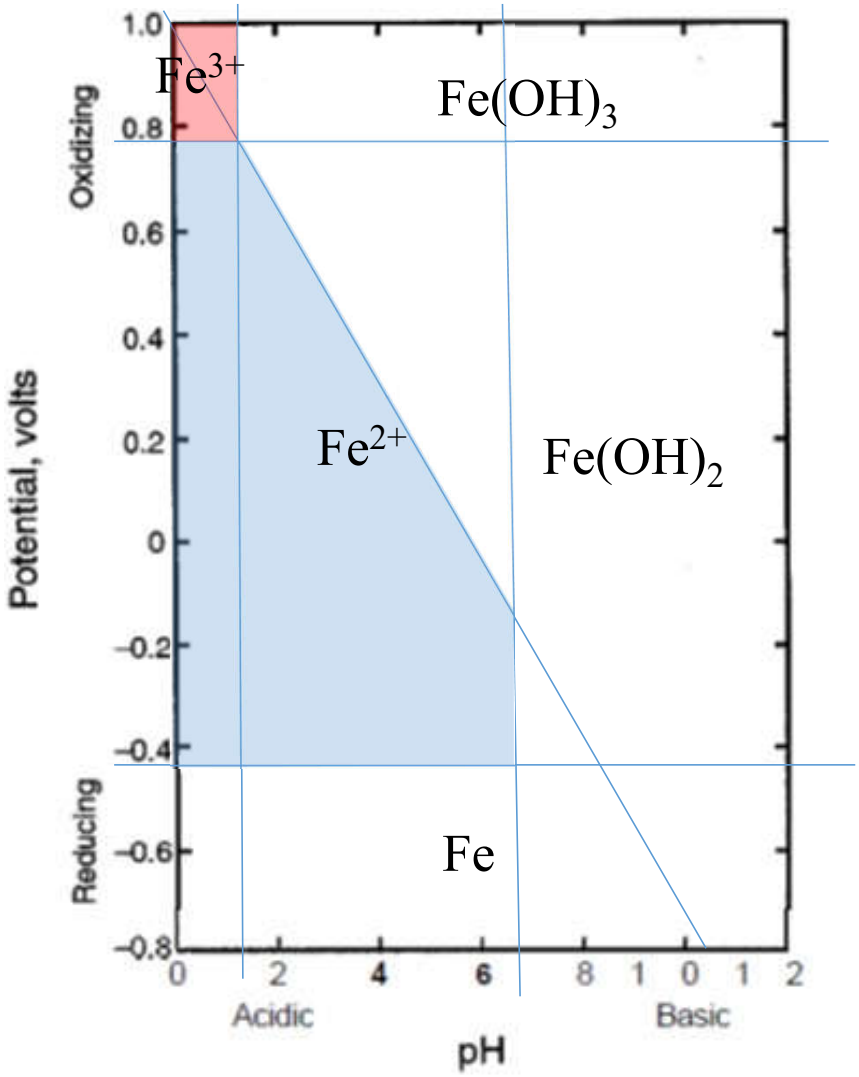


line 6

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + 2H_2O$$

$$\begin{cases} Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^- & 1 \\ Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe & 2 \\ 2OH^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O & 3 \end{cases}$$

رابطه پتانسیل و pH



- رسم دیاگرام پوربایکس

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Fe^{2+}]}$$ (2)

$$KSP = 8 \times 10^{-16} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

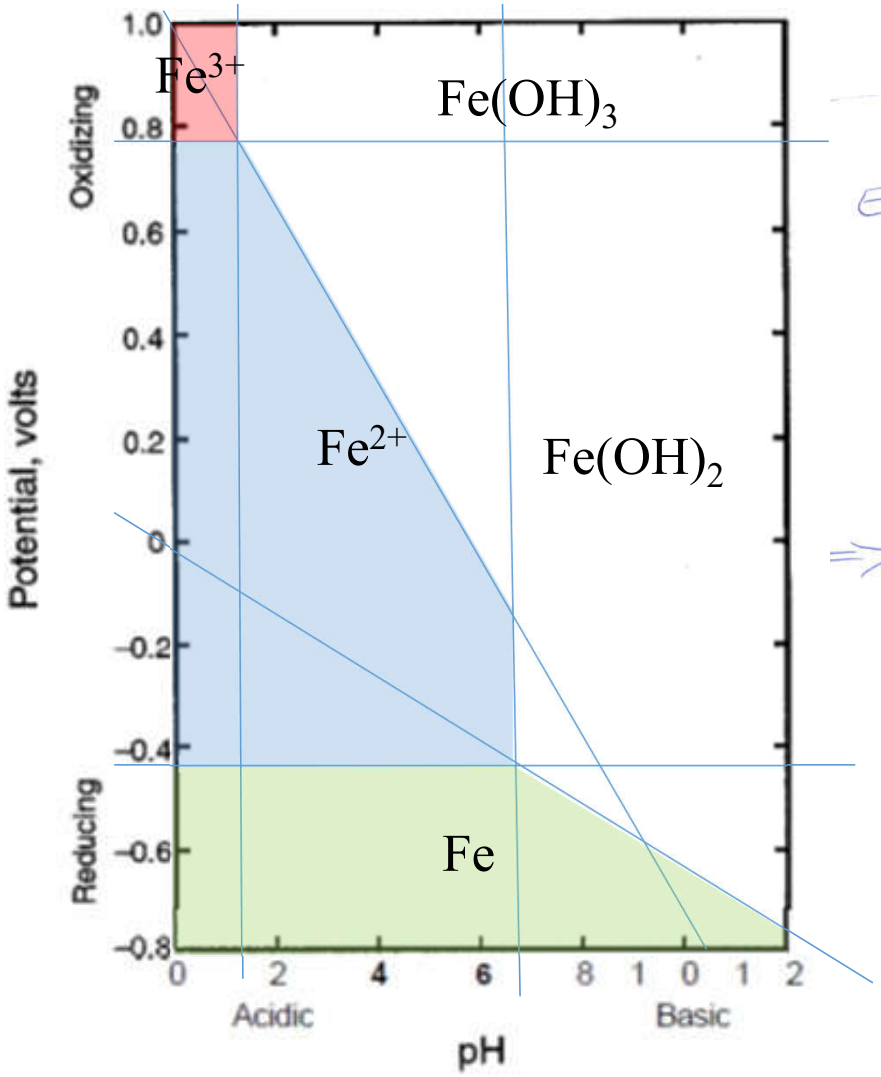
$$[Fe^{2+}] = \frac{KSP}{[OH^-]^2}$$ (1)

$$(10^{-14})^2 = [OH^-]^2 [H^+]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{(10^{-14})^2}{[H^+]^2}$$ (3)

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-14})^2}{[H^+]^2 . KSP}$$

$$= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(10^{-14})^2}{KSP}$$

$$\Rightarrow E = -0.44 - 0.0592(PH - 6.45)$$

رابطه پتانسیل و pH

line 7

$$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2O$$

① $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad KSP = 3.98 \times 10^{-38}$

② $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^\circ = 0.77$

③ $Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$ $\quad KSP = 8 \times 10^{-16}$

④ $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

a

رابطه پتانسیل و pH

معادله اول: $KSP = [Fe^{3+}][OH^-]^3$

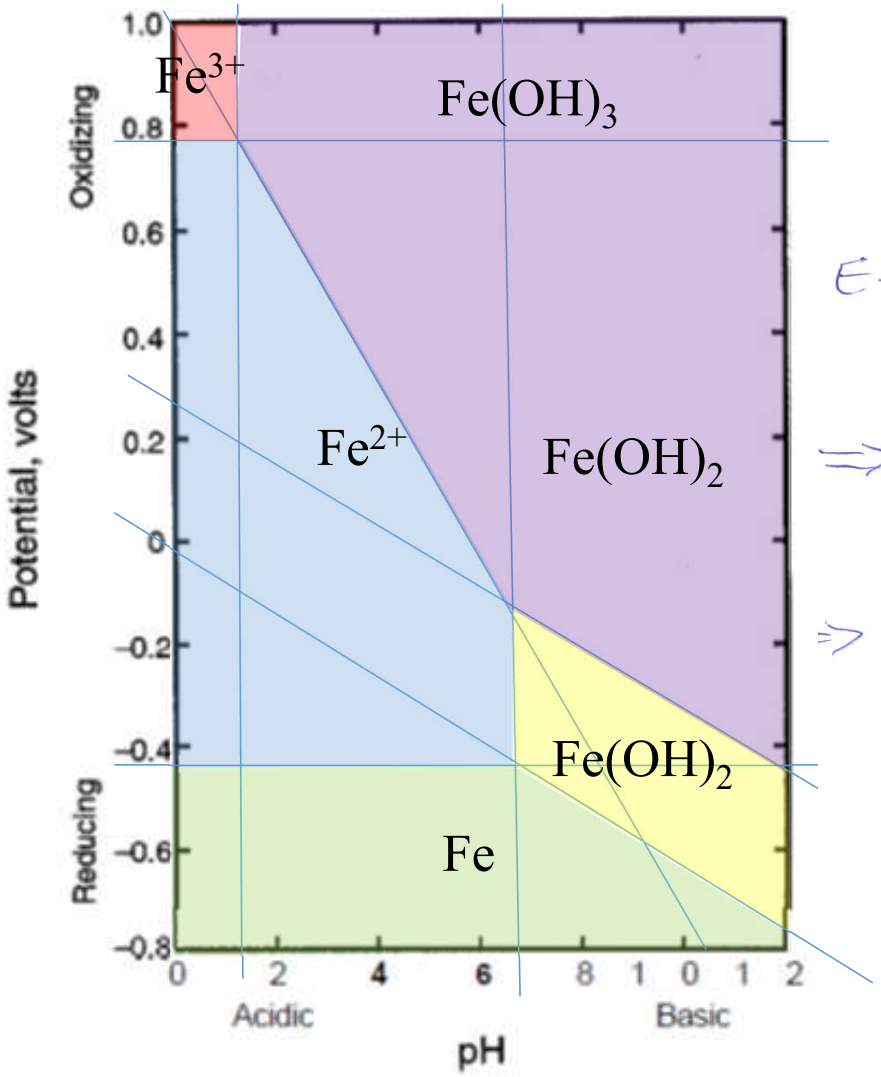
معادله دوم: $E = 0.77 - 0.0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

معادله سوم: $KSP' = [Fe^{2+}][OH^-]^2$

معادله چهارم: $10^{-14} = [OH^-][H^+]$

رابطه پتانسیل و pH

- رسم دیاگرام پوربایکس



$$E = 0.77 - 0.0592 \log \frac{KSP' [OH^-]}{KSP}$$

$$\Rightarrow E = 0.77 - 0.0592 \log \frac{10^{-14} \cdot KSP'}{KSP [H^+]}$$

$$\Rightarrow E = 0.77 - 0.0592 \log \frac{1}{[H^+]} - 0.0592 \log \frac{10^{-14} \times 8 \times 10^{-16}}{3.98 \times 10^{-38}}$$

$$E = 0.77 - 0.0592 (pH + 8.303)$$