

ترمودینامیک محلول های آبی

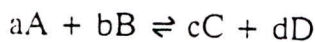
نمودارهای پوربه

ترمودینامیک محلول های شیمیایی

از آنجاکه در همه فرآیندهای هیدرومتالورژی با محلول های شیمیایی سروکار داریم و چگونگی انجام واکنش ها و کنترل یا سرعت دادن به آنها مورد توجه است ضرورتاً لازم است تا حدودی با مطالعه ترمودینامیک محلول های شیمیایی به خواص آنها آشنا شویم. چنانچه بتوانیم فرآیندهای شیمیایی را از طریق ترمودینامیکی و کینتیکی مورد مطالعه قرار دهیم، زمینه خوبی برای بررسی عملیات هیدرومتالورژی خواهیم داشت و حتی می توان در بسیاری موارد صاحب نظر بود و از اطلاعات و مفاهیم تئوری در صنعت و مراحل عملی نهایت استفاده را بعمل آورد. با توجه به ماهیت ترمودینامیک محلول های شیمیایی مطالعه آنرا بطور اجمالی شروع می کنیم.

۱-۲- نیروی الکتروموتیو واکنش - معادله نرنست

واکنش زیر را در نظر می گیریم:



می دانیم انرژی آزاد گیبس (G) که یک تابع ترمودینامیکی است با رابطه $G=H-TS$ تعریف می شود و تغییرات این تابع (ΔG) معرف حالت و چگونگی واکنش است. بدین معنی که می توان نوشت:

$\Delta G > 0$ واکنش از چپ به راست انجام نمی شود

$\Delta G = 0$ واکنش در حال تعادل است

$\Delta G < 0$ واکنش از چپ به راست و خودبخود انجام می شود

از نظر ماهیت تغییرات انرژی آزاد گیبس برابر کار غیر انبساطی انجام شده توسط سیستم با علامت مخالف است، یعنی سیستمی که ΔG منفی دارد یعنی W'_{max} آن مثبت است و کار انجام می دهد و انجام پذیر است. مقدار ΔG^0 معرف تغییرات انرژی آزاد گیبس برای حالت استاندارد است.

باید توجه داشت وقتی بکمک ترمودینامیک انجام نشدن یک واکنش نتیجه گیری می شود این واکنش قطعاً انجام پذیر نیست ولی وقتی انجام شدن یک پروسس را ترمودینامیک پیش بینی می کند از نظر کینتیکی نیز بایستی شرایط فراهم باشد تا واکنش انجام گیرد.

به طریق تجربی برای اندازه گیری تغییرات انرژی آزاد گیبس از رابطه $\Delta G = -ZEF$ استفاده می شود. در این رابطه Z تعداد الکترون های رد و بدل شده با ظرفیت می باشد. E اختلاف پتانسیل به ولت و یا پتانسیل

شیمیایی. F عدد فارادی برای ۹۶۵۰۰ Colomb و یا ۲۳۰۶۰ cal/volt. بکمک این رابطه واحد ΔG بر حسب کالری یا ژول بدست می آید. می دانیم ولت کولمب همان ژول است.

$$\Delta G[\text{ژول}] = -ZE[\text{Volt}] F [\text{colomb}]$$

همچنین از روابط ترمودینامیکی چنین حاصل می شود:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$K =$ ثابت تعادل واکنش و چنین تعریف می شود:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

که a_i اکتیویته جسم i می باشد.

با توجه به این روابط می توان نوشت:

$$\Delta G = -ZEF$$

$$\Delta G^\circ = -ZE^\circ F$$

$$E = E^\circ - \frac{8.314 \times 298.1 \times 2.303}{Z(96500)} \log k$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{Z} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

معادله نرنست

رابطه اخیر به معادله نرنست موسوم است.

در حالتی که اجسام بحالت خالص و اکتیویته ها برابر ۱ فرض شوند عبارت لگاریتمی صفر شده و $E = E^\circ$ بدست می آید. در این رابطه به اکتیویته اجسام برخوردیم و لذا لازمست معادلات خاصی را بیان کنیم تا اکتیویته الکترولیت ها را مشخص سازد.

۲-۲- اکتیویته الکترولیت ها

بنا به تعریف اکتیویته یک جسم برابر است با نسبت فشار آن جسم در مخلوط (یا محلول یا آلیاژ) به فشار آن جسم در حالت خالص.

$$a_i = \frac{P_i \text{ مخلوط}}{P_i \text{ خالص}}$$

اکتیویته یک جسم یا عنصر متناسب با غلظت یا مول جزئی آن جسم می باشد:

$$a \propto N$$

در حالت کلی اکتیویته برابر است با حاصلضرب غلظت یا مول جزئی (N) در ضریب اکتیویته (γ)

$$a = \gamma \cdot N \Rightarrow \gamma = \frac{a}{N}$$

برای محلول های ایده آل که از قانون راولت پیروی می کنند اکتیویته برابر مول جزئی است.

$$a_1 = N_1 \quad \text{قانون راولت}$$

در شرایط حدی که غلظت حلال به سمت ۱ میل می کند γ نیز به سمت ۱ میل کرده و اکتیویته به سمت مول جزئی میل می کند.

$$a_1 = N_1$$

$$N_1 \rightarrow 1$$

$$\gamma_1 \rightarrow 1$$

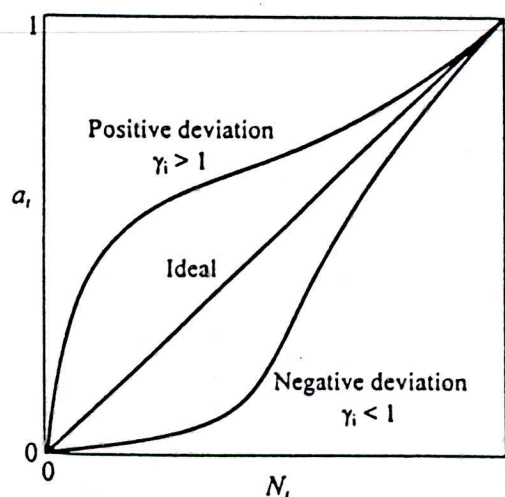
برای محلول های خیلی رفیق که از قانون هنری پیروی می کنند نیز ضریب اکتیویته به سمت ۱ میل کرده و اکتیویته برابر مول جزئی است.

$$a_2 = N_2$$

$$N_2 \rightarrow 0$$

$$\gamma_2 \rightarrow 1$$

اگر حلال از قانون راولت پیروی کند حل شونده از قانون هنری پیروی می کند. منحنی زیر رابطه اکتیویته و مول جزئی را در حالات مختلف نشان می دهد.



شکل ۱-۲ - منحنی رابطه اکتیویته و مول جزئی.

آنچه از روابط بین اکتیویته و ضریب اکتیویته و مول جزئی گنتیم در حالت کلی بود. برای الکترولیت های قوی که معمولاً دیسوسییه شدن آنها را در محلول صد در صد می گیریم بیان اکتیویته برای محلول و یون های مختلف به گونه ای دیگر و پیچیده تر است.

پتانسیل شیمیایی یک جزء در یک محلول که متناسب با انرژی آزاد آنست بنا به تعریف از رابطه زیر بدست می آید:

$$\zeta_i = \zeta_i^\circ + RT \ln a_i$$

پتانسیل شیمیایی یک الکترولیت قوی Mx با تجزیه کامل مساوی مجموع پتانسیل های شیمیایی یون های M^+ و X^- می باشد.



$$\zeta_{Mx} = \zeta_{M^+} + \zeta_{X^-}$$

$$\zeta_{Mx}^\circ + RT \ln a_{Mx} = \zeta_{M^+}^\circ + RT \ln a_{M^+} + \zeta_{X^-}^\circ + RT \ln a_{X^-}$$

ζ پتانسیل شیمیایی در اکتیویته ۱ است بنابراین:

$$\zeta_{Mx}^\circ = \zeta_{M^+}^\circ + \zeta_{X^-}^\circ$$

$$\ln a_{Mx} = \ln a_{M^+} + \ln a_{X^-}$$

یعنی اکتیویته الکترولیت برابر حاصلضرب اکتیویته های یون ها می باشد.

$$a_{Mx} = a_{M^+} \cdot a_{X^-}$$

اگر بنا به قرارداد اکتیویته یون ها را برابر حاصلضرب مولالیه (m) در ضریب اکتیویته γ بگیریم و نیز می دانیم مولالیه یونها برابر و مساوی مولالیه جسم می باشد لذا می توان نوشت:

$$a_{M^+} = m\gamma_+ \quad a_{X^-} = m\gamma_-$$

$$a_{Mx} = (m\gamma_+) (m\gamma_-) = m^2 \gamma_+ \gamma_-$$

حاصلضرب $\gamma_+ \cdot \gamma_-$ را مساوی γ_{\pm}^2 می گیریم. γ_{\pm} ضریب اکتیویته متوسط یونی نامیده می شود و در حالتی که یونها یک ظرفیتی باشند داریم:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$$

بنابراین می توان نوشت:

$$a_{Mx} = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

ضریب اکتیویته متوسط یونی به لحاظ اهمیت بطور تجربی قابل تشریح و اندازه گیری است در حالیکه ضرایب اکتیویته یونی را نمی توانیم مستقلاً اندازه گیری و تشریح کنیم.

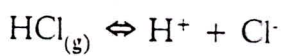
بنا به روابط بالا ضریب اکتیویته متوسط وقتی به سمت ۱ میل می کند که غلظت M_X به سمت صفر برود.
 $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ وقتی که $\zeta_{MX} \rightarrow 0$

بعنوان مثال اکتیویته محلول HCl را بررسی می کنیم.

گاز کلریدریک HCl در 25°C تا ۴۱٪ وزنی در آب قابل حل است در این غلظت فشار جزئی گاز HCl برابر اتمسفر می شود اگر فشار HCl را در غلظت های مختلف اندازه گیری کنیم اکتیویته شیمیایی HCl به فشار جزئی گاز در یک اتمسفر مربوط می شود و این اکتیویته با کاهش غلظت سریعاً افت می کند. چون با

$$a_i = \frac{P_i \text{ در محلول}}{P_i^0 \text{ حالت خالص}} \text{ می شود و گنیم}$$

دیسوسی شدن گاز HCl بدین ترتیب است:



H^+ کاتیون و Cl^- آنیون و ثابت تعادل این واکنش برابر است با:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{HCl}}}$$

a_{H^+} و a_{Cl^-} اکتیویته یونها نسبت به یک حالت استاندارد مناسب می باشد.

در رفت زیاد این اکتیویته ها به سمت غلظت یونها که گنیم برابر غلظت HCl می باشد میل می کنند و می توان نتیجه گرفت که اکتیویته شیمیایی اسید در محلول رقیق متناسب با غلظت به توان دو است.
 واحد غلظتی که برای الکترولیت ها بکار می رود مولالیته است و آن تعداد مول های موجود در یک کیلوگرم آب یا یک لیتر آب است. بنابراین حالت استاندارد برای اکتیویته یون ها در محلول های رقیق حالتی است که اکتیویته برابر مولالیته باشد:

$$a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+}$$

و در حالتی که انحراف از حالت استاندارد وجود دارد از ضریب اکتیویته (γ) استفاده می شود.
 $[\text{H}^+] \rightarrow 0$

$$a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \quad \text{لذا می توان نوشت:}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$$

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCl}} = m$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

$$a_{\text{HCl}} = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

در حالتی که الکترولیت چند ظرفیتی باشد ضریب اکتیویته را به شرح زیر می توان بدست آورد:

الکترولیت را در حالت کلی بصورت M_{yXz} در نظر می گیریم که y تعداد کاتیونها و z تعداد آنیونها

می باشد:

$$M_{y/z} = yM^{+z} + zX^{-y}$$

$$\mu_{M_{y/z}} = y \cdot \mu_{M^+} + z \mu_{X^-}$$

$$a_{M_{y/z}} = (a_{M^+})^y \cdot (a_{X^-})^z$$

$$\gamma_+ = \frac{a_{M^+}}{m_{M^+}} = \frac{a_{M^+}^{+z}}{ym}$$

$$\gamma_- = \frac{a_{X^-}}{m_{X^-}} = \frac{a_{X^-}^{-y}}{zm}$$

$$a_{M_{y/z}} = (y m \gamma_+)^y \cdot (z m \gamma_-)^z = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{y+z}$$

با مرتب کردن جملات این معادله مولالیت متوسط یونی (m_{\pm}) و ضریب اکتیویته متوسط یونی برای یونهای چند ظرفیتی بدست می آید:

$$m_{\pm} = m (y^y \cdot z^z)^{1/y+z}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^y \cdot \gamma_-^z)^{1/y+z}$$

مولالیت متوسط یونی برای چند الکترولیت در زیر آمده است:

ترکیب	NaCl	CaCl ₂	CuSO ₄	LaCl ₃
m_{\pm}	m	$m \cdot 4^{1/3}$	m	$m \cdot 27^{1/4}$
y-z	1-1	1-2	1-1	1-3

در معادلات وقتی به اکتیویته الکترولیت ها بر می خوریم این اکتیویته ها را می توان بر حسب مولالیت (m) و ضریب اکتیویته متوسط (γ_{\pm}) بدست آورد. بعنوان مثال اکتیویته اجسام جدول قبل را بدست می آوریم:

$$a_{M_{y/z}} = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^{y+z}$$

$$a_{NaCl} = m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad a_{CuSO_4} = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$a_{CaCl_2} = 4m^3 \gamma_{\pm}^3 \quad a_{LaCl_3} = 27m^4 \gamma_{\pm}^4$$

رابطه Debye-Huckle

این دو دانشمند رابطه زیر را برای ضریب اکتیویته یون های محلول های رفیق در سال ۱۹۲۳ بدست

آوردند:

$$\ln \gamma_i = \frac{-e^3 z_i^2}{(\epsilon K T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2 \mu N \cdot I}{1000}}$$

$\gamma_i = i$ ضریب اکتیویته جزء i

$z_i =$ بار یون i بدون در نظر گرفتن علامت

$e = 4.802 \times 10^{-19}$ colomb باریک الکترون

برای آب $\epsilon = 78.56$ = ثابت دی الکتریکی محلول

$$N_0 = 6.023 \times 10^{23} = \text{عدد آووگادرو}$$

$$K = 1.3805 \times 10^{-16} \text{ erg/K}^\circ = \text{ثابت بولتزمن} \quad I = \text{قدرت یونی محلول} = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots)$$

$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
با عددگذاری در رابطه Debye Huckle در 25°C برای محلول های آبی روابط زیر بدست می آید:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 Z_{\pm}^2 \cdot \sqrt{I}$$

تئوری دی - هوکل کاربرد زیادی در تعیین مشخصات الکترولیت ها دارد.

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$$

مثال: حلالیت Ag_2CrO_4 در آب برابر 8×10^{-5} مولار در محلول 0.04 NaNO_3 مولار برابر 8.84×10^{-5}

مولار در 25°C است. مقدار ضریب اکتیویته متوسط یونی کرومات نقره را در محلول نترات سدیم

مولار بدست آورید.



$$K_{So} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{Ag}^+}^2 \cdot m_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^y \cdot \gamma_-^z)^{1/y+z} = (\gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{CrO}_4^{2-}})^{1/3}$$

$$m_{\pm} = m(y^y \cdot z^z)^{1/y+z} = m(2^2 \cdot 1^1)^{1/3} = 4^{1/3} \cdot m$$

$$m_{\text{Ag}^+} = 2m \quad m_{\text{CrO}_4^{2-}} = m$$

$$K_{So} = \gamma_{\pm}^3 \cdot (2m)^2 \cdot m = 4m^3 \gamma_{\pm}^3$$

در محلول آب (استاندارد) چون کرومات نقره خالص وجود دارد و حلالیت هم کم است $\gamma_{\pm} = 1$ بوده و لذا:

$$K_{So} = 4m^3 = 4(8 \times 10^{-5})^3 = 2.048 \times 10^{-12}$$

ولی در محلول 0.04 مولار نترات سدیم می توان γ_{\pm} را بدست آورد:

$$2.048 \times 10^{-12} = 4(8.84 \times 10^{-5})^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$$

$$2.048 = 2.763 \times \gamma_{\pm}^3 \Rightarrow \gamma_{\pm}^3 = 0.741$$

$$\gamma_{\pm} = 0.905$$

چنانکه دیدیم اکتیویته یک الکترولیت برابر حاصلضرب اکتیویته یونها می باشد مثلاً در یک محلول NaCl

$$a_{\text{NaCl}} = a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

مقادیر اکتیویته بین صفر تا عدد ۱ تغییر می کند در حالی که برای بیشتر الکترولیت ها با غلظت مناسب γ_{\pm} بین

۱ تا ۰/۱ می باشد. این می رساند که غلظت یک یون می تواند بالغ بر ده برابر اکتیویته باشد. در غلظت های

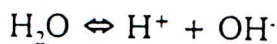
بالا γ_{\pm} در حدود ۱ تغییر و افزایش می یابد.

تاکنون فقط از الکترولیت های منفرد بحث داشتیم مثل محلول HCl در آب. در موقعی که علاوه بر این الکترولیت های دیگری مثل NaCl یا HNO₃ نیز در محلول HCl باشند، غلظت Cl⁻ یا H⁺ برابر است با مجموع غلظت یونها در الکترولیت های مختلف. با افزودن HNO₃ یا NaCl به یک محلول HCl اکتیویته HCl افزایش خواهد یافت. همچنین اکتیویته NaCl وقتی به محلول آن HCl یا یک نمک سدیم مثل NaNO₃ اضافه کنیم افزایش می یابد. در شرایط خاص این افزایش ممکن است آن قدر باشد که محلول از NaCl اشباع بنظر آید و حتی NaCl رسوب کند.

۳-۲- pH پتانسیل یون هیدروژن در محلول

برای الکترولیت های قوی که دیسوسییه شدن کامل است غلظت ترکیبات حل نشده عملاً صفر است. این حالت برای الکترولیت های ضعیف نظیر اسید کربنیک و اسید استیک و غیره صادق نیست و برای اینها غلظت ترکیبات تجزیه نشده می تواند قابل توجه باشد. اگرچه در این حالت نیز برای محلول های خیلی رقیق درجه دیسوسیاسیون را می توان صد در صد گرفت.

آب نیز یک الکترولیت ضعیف است که طبق این واکنش تجزیه می شود:



ثابت دیسوسییه شدن بسیار کوچک و حدود 10^{-14} در 25°C است.

این بدان معنی است که برای آب خالص اکتیویته یا غلظت یون های H⁺ و OH⁻ برابر 10^{-7} مولال است. اگر HCl یا اسید دیگری به محلول اضافه شود غلظت H⁺ بالا رفته و چنانچه به محلول، باز مثل NaOH اضافه شود غلظت OH⁻ در محلول بالا می رود.

از آنجا که حاصلضرب اکتیویته یونها همواره ثابت است ($a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$) لذا اکتیویته H⁺ بین ۱ برای یک اسید با اکتیویته ۱ (خالص) تا 10^{-14} برای یک باز با اکتیویته ۱ تغییر می کند. ممکن است این حدود برای محلول های اسیدی و بازی قوی تر افزایش یابد.

برای سهولت اکتیویته یون هیدروژن با لگاریتم منفی اش بیان می شود که بعنوان pH محلول می شناسیم:

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

pH یک محلول آبی یکی از مشخصات مهم آنست و تأثیر زیادی در رفتار هیدرومتالورژیکی محلول دارد. در واقع pH یک محلول مثل اکتیویته هر یون دیگر به تنهایی قابل اندازه گیری نیست ولی با روشهای استاندارد شده ای می توان بطور تخمینی آنرا بدست آورد که در اینجا با این روشها کاری نداریم.

با یک مثال وابستگی یک واکنش شیمیایی به pH محلول را نشان می دهیم:

نمودارهای پورب
POURBAIX DIAGRAMS

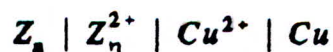
دیاگرامهای پوربه

دیاگرامهای پوربه یا دیاگرامهای (پتانسیل - pH) نمایشهای گرافیکی تعادلات الکتروشیمیایی و ترمودینامیکی ایجاد شده در سیستمهای آبی هستند بنابراین این دیاگرامها مقایسه الکتروشیمیایی دیاگرامهای پایداری شیمیایی بحث شده در بخش (۴-۱۳) هستند این تمایل به نمایش تعادل بوسیله "م پوربه" در بلژیک تکامل یافته و بر اساس آن علامت تبدیل EMF اروپایی استفاده می شود بسادگی می توان گفت که تبدیل اروپایی عکس تبدیل امریکایی است یعنی:

$$\Delta G' = -ZF \varepsilon' \quad (\text{آمریکایی})$$

$$\Delta G' = +ZF \varepsilon' \quad (\text{اروپایی})$$

برای تشخیص بین دو تبدیل بالا يك EMF نوشته شده به پیروی از تبدیل امریکایی ε خواهد بود و EMF نوشته شده به پیروی از تبدیل اروپایی E خواهد بود و بر اساس آن همواره $E = -\varepsilon$ است بطور مثال پیل دانیل را در نظر بگیرید:



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Zn/Zn^{2+}} + E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.763 + 0.337 = 1.1 \text{ Volt}$$

با تبدیل امریکایی:

$$\Delta G^{\circ} = -2FE^{\circ} = -212,300 \text{ Joules}$$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Zn/Zn^{2+}} + E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = -0.763 - 0.337 = -1.1 \text{ Volts}$$

با تبدیل اروپایی:

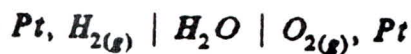
$$\Delta G^{\circ} = 2FE^{\circ} = -212,300 \text{ Joules}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}] a_{Cu}}{[Cu^{2+}] a_{Zn}}$$

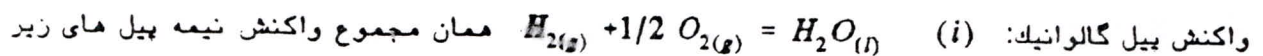
برای هر پیل دانیل:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}] a_{Cu}}{[Cu^{2+}] a_{Zn}}$$

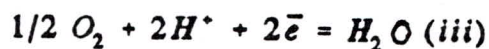
و یا:



بر نظر بگیرید پیل:



است:



$$\Delta G^{\circ}_{(i)} = \Delta G^{\circ}_{(ii)} + \Delta G^{\circ}_{(iii)}$$

بنابراین:

$\Delta G^{\circ}_{(i)} = -237,190 \text{ Joules}$ و $\Delta G^{\circ}_{(ii)} = 0$ است بنابراین پتانسیل احیاء استاندارد

برای واکنش (iii) برابر است با:

$$E^{\circ}_{(iii)} = \frac{\Delta G^{\circ}_{(iii)}}{2F} = \frac{-237,190}{2F} = -1.229 \text{ Volts}$$

و یا می‌توان گفت پتانسیل اکسیداسیون استاندارد برابر 1.229 Volt است در صورتی که همه مواد اولیه و محصولات واکنش در حالت استانداردشان باشند. تعادل الکتروشیمیایی هنگامی که EMF برگشتی بکار برده شود در پیل برابر 1.229 است و اگر EMF برگشتی کمتر از این مقدار باشد پیل یک پیل گالوانیک مولد جریان است و واکنش پیل به صورت مقابل است: $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$ که در آن

اکسیداسیون $2H_2 = 2H^+ + 2e^-$ بر آند و احیاء $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ بر کاتد اتفاق می‌افتد و در صورتی که EMF برگشتی بزرگتر از 1.229 V باشد پیل از نوع پیل الکترولیز مصرف کننده جریان است و واکنش آن به صورت مقابل است: $H_2O(l) = H_2(g) + 1/2 O_2(g)$. بنابراین با گاز هیدروژن و یونهای هیدروژن در اکتیویته واحد تعادل الکتروشیمیایی بوجود می‌آید در الکترومیدروژن هنگامی که الکتروود در پتانسیل صفر است.

اگر پتانسیل الکتروود به بالای صفر افزایش داده شود واکنش آندی $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ اتفاق می‌افتد و اگر پتانسیل الکتروود به زیر صفر کاهش داده شود واکنش کاتدی $2H^+ + 2e^- = H_2$ اتفاق می‌افتد. بطور مشابه با اکسیژن در فشار واحد پونهای هیدروژن در اکتیویته واحد تعادل الکتروشیمیایی در الکتروود هیدروژن بوجود می‌آید. هنگامی که پتانسیل الکتروود 1.229 V است و اگر پتانسیل الکتروود به بالای 1.229 V افزایش داده شود واکنش آندی $H_2O = 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$ اتفاق می‌افتد و اگر پتانسیل الکتروود زیر 1.229 V کاهش داده شود واکنش کاتدی $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ اتفاق می‌افتد بنابراین عموماً اگر پتانسیل E مربوط به یک الکتروود در تعادل افزایش داده شود یک واکنش اکسیداسیون آندی و اگر کاهش داده شود یک واکنش احیایی کاتدی اتفاق می‌افتد. پس در هر دو واکنش نیمه پیل (ii) و (iii) شامل یونهای هیدروژن پتانسیل های نیمه پیل تابعی از pH محلول آبی هستند.

در الکتروود هیدروژن تعادل الکتروشیمیایی (a) $1/2 H_2 = H^+ + e^-$ بوجود آمده:

$$E_{(a)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} = 0.0591 (pH) - 0.0298 \log P_{H_2}$$

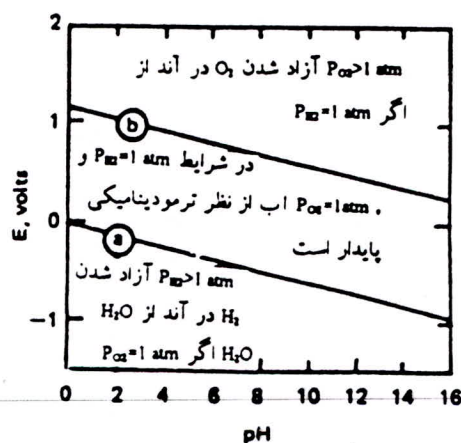
که با $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ خط (a) در شکل (۱۱-۱) کشیده می‌شود.

در الکتروود اکسیژن تعادل شیمیایی (b) $H_2O = 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$ بنا نهاده می‌شود

و:

$$E_{(b)} = 1.229 + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 P_{O_2}^{1/2} = 1.229 - 0.0591 (pH) + 0.0148 \log P_{O_2}$$

که با $PO_2 = 1 \text{ atm}$ خط (b) در شکل (۱۴-۱۱) کشیده می‌شود. خطوط (a) و (b) در شکل (۱۴-۱۱) "حوزه پایداری ترمودینامیکی آب" را در محلولهای آبی تحت فشارهای 1 atm از H_2 و O_2 تعریف می‌کنند. زیر خط (a) فشار تعادلی گاز هیدروژن بزرگتر از 1 atm است و بنابراین گاز هیدروژن به صورت کاتیونی خارج می‌شود (در یک محلول آبی در یک الکتروود) و اینکه پتانسیل بطرف زیر خط (a) حرکت می‌کند هنگامی که فشار گاز هیدروژن در الکتروود 1 atm است. بطور مشابه در خط (b) فشار تعادلی گاز اکسیژن بزرگتر از 1 atm است و بنابراین گاز اکسیژن بطور آندی از یک محلول آبی در الکتروود خارج می‌شود و پتانسیل بطرف بالای خط (b) هنگامی که فشار اکسیژن در الکتروود 1 atm است حرکت می‌کند.



شکل (۱۴-۱۱) دیاگرام تعادل ترمودینامیکی آب

بین خطوط (a) و (b) آب بطور ترمودینامیکی پایدار است همراه با فشارهای گازهای هیدروژن و

اکسیژن در 1 atm .

نمودار Pourbaix برای مس

انواع ترکیبات مس که بر واکنشهای تعادلی شیمیایی و الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند عبارتند از جامدات Cu , Cu_2O , CuO و یونهای Cu^{+2} , Cu^{+} و HCO_2^- و CuO_2^{2-} که انرژی آزاد این ترکیبات به صورت زیر است:

	ΔG_{298}° [Joules]
1) $2Cu_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = Cu_2O_{(s)}$	-146,360
2) $Cu_{(s)} + 1/2 O_{2(g)} = CuO_{(s)}$	-127,190
3) $Cu_{(s)} = Cu_{(m)}^{+} + \bar{e}$	50,210
4) $Cu_{(s)} = Cu_{(m)}^{+2} + 2\bar{e}$	64,980
5) $1/2 H_{2(g)} + Cu_{(s)} + O_{2(g)} + \bar{e} = HCO_2^{-}_{(m)}$	-256,980
6) $Cu_{(s)} + O_{2(g)} + 2\bar{e} = CuO_2^{2-}_{(m)}$	-182,000
7) $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$	-237,190

ابتدا به انواع تعادل هایی که بین یونها در محلولها اتفاق می‌افتد توجه می‌کنیم.

معادلات واکنشهای تعادلی الکتروشیمیایی همواره با درجه اکسیداسیون کم در سمت چپ و درجه

اکسیداسیون بیشتر در سمت راست نوشته و تنظیم می‌شود و برای موازنه کردن بار الکتریکی معادله نیز بار الکترون به سمت راست ^{باید} معادله اضافه می‌شود.

۱- تعادل بین Cu^{+2} و Cu^{+}



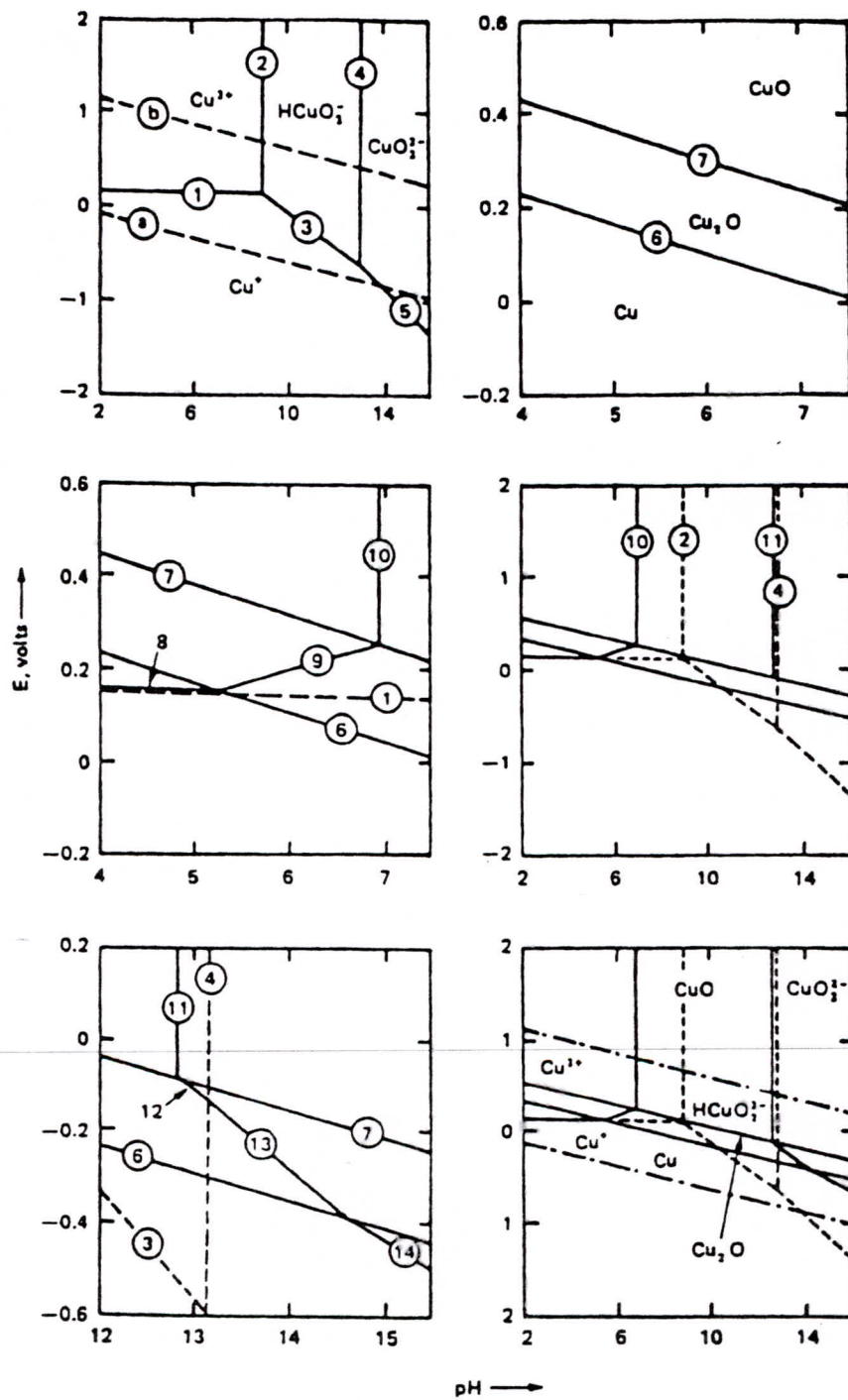
$$\Delta G^{\circ}_1 = 64,980 - 50,210 = 14770 \text{ Joules} = FE_1^{\circ}$$

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}$$

بنابراین:

$$= \frac{14770}{96487} + \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{96487} \text{Log} \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu^{+}]}$$

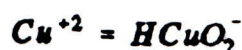
$$= 0.153 + 0.0591 \text{Log} \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu^{+}]}$$



شکل (۱-۱۴) دیاگرام پوره برای مس

و چون در $E=0.153$ ولت $[Cu^{+2}]=[Cu^+]$ است لذا $E=0.153$ ولت را با خط ۱ در شکل (۱۲۸ - ۱) رسم می‌شود. در پتانسیل های بزرگتر از 0.153 ولت $[Cu^{+2}] > [Cu^+]$ و در پتانسیل های کمتر از 0.153 ولت $[Cu^+] > [Cu^{+2}]$ است.

۲- تعادل بین یونهای Cu^{+2} و $HCuO_2^-$

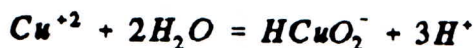


مراحل بدست آوردن رابطه جهت بیان حالت تعادل بصورت زیر است:

(I) بالانس کردن اکسیژن با H_2O یعنی:



(II) بالانس کردن هیدروژن با H^+ یعنی:

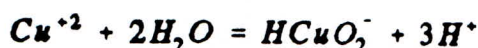


(III) بالانس کردن بار الکتریکی با e

چون تعادل بین Cu^{+2} با $HCuO_2^-$ الکتروشیمیایی نیست یعنی هیچ تغییری در حالت اکسیداسیون مس

روی نمی‌دهد لذا قسمت III مرحله بالا لازم نیست.

بنابراین رابطه مورد نظر به صورت:



بدست می‌آید که برای رابطه فوق:

$$\Delta G^{\circ}_2 = -256,980 + (2 \times 237,190) - 64,980 = 152,420 \text{ Joules}$$

$$= -8.3144 \times 298 \times 2.303 \text{ Log} \frac{[H^+]^3 [HCuO_2^-]}{a_{H_2O}^2 [Cu^{+2}]}$$

بنابراین در $pH=8.9$ مقدار $[HCuO_2^-] = [Cu^{+2}]$ می‌باشد که بصورت خط ۲ در شکل ۱۲۸ - ۱ رسم

گردیده است. در محلولهایی که میزان اسیدی بودن آنها بیشتر باشد یعنی pH آنها کمتر از 8.9 باشد

$[Cu^{+2}] > [HCuO_2^-]$ می‌شود و در محلولهایی که pH آنها بالای 8.9 است و کم اسیدی

می‌باشند $[HCuO_2^-] > [Cu^{+2}]$ است.

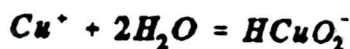
در نقطه تقاطع بر خط ۱ و ۲ $[Cu^+] = [Cu^{+2}] = [HCuO_2^-]$ می‌باشد.
 خطوط ۱ و ۲ تعریفی را بنام منطقه برتری نسبی یون Cu^{+2} ارائه می‌دهد یعنی در بالای خط ۱ و
 همچنین در سمت چپ خط ۲ یون Cu^{+2} در محلول آبی مس یون غالب می‌باشد.

۳- تعادل بین $HCuO_2^-$ و Cu^+

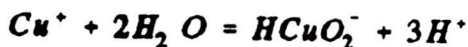
با قرار دادن حالت اکسیداسیون ضعیف در سمت چپ و حالت اکسیداسیون قوی در سمت راست
 مراحل زیر را برای بدست آوردن معادله تعادل دنبال می‌کنیم:



مانند قبل بالانس اکسیژن را با H_2O می‌نویسیم یعنی:



بالانس هیدروژن را نیز با H^+ می‌نویسیم یعنی:



و بالاخره بالانس بار الکتریکی را با e^- انجام می‌دهیم:



برای معادله فوق مقدار ΔG_3° عبارت خواهد بود از:

$$\Delta G_3^\circ = -256,980 + (2 \times 237,190) - 50,120 = 167,190 \text{ Joules} = FE_3^\circ$$

بنابراین:

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]^3 [HCuO_2^-]}{[Cu^+] a_{H_2O}^2}$$

$$= 1.733 + 0.0591 \text{ Log} \frac{[HCuO_2^-]}{[Cu^+]} - 0.1773 \text{ (pH)}$$

روی خط $E = 1.733 - 0.1773 \text{ (pH)}$ مقدار $[Cu^+] = [HCuO_2^-]$ ، که بصورت خط ۳ در شکل
 ۱-۱۲۸ رسم گردیده است بدیهی است بالای این خط $[HCuO_2^-] > [Cu^+]$ و زیر این خط
 $[Cu^+] > [HCuO_2^-]$ می‌شود.

۴- تعادل بین CuO_2^{2-} و HCuO_2^-



به موازنه کربن اکسیژن نیاز نیست و برای موازنه هیدروژن خواهیم داشت:



که از لحاظ بار الکتریکی نیز طرفین معادل موازنه است. پس:

$$\Delta G^\circ_4 = -182,000 + 256,980$$

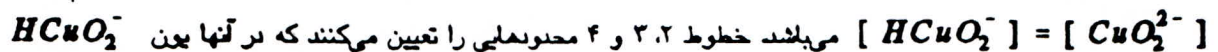
$$= 74,980 \text{ Joules}$$

$$= -RT \ln \frac{[\text{H}^+][\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]}$$

$$\text{Log} \frac{[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]} = -13.14 + \text{pH}$$

یا

بنابراین در $\text{pH}=13.14$ که بصورت خط ۴ در شکل ۱۲۸-۱ رسم شده است غلظت



غالب نسبی است و تقاطع خطوط ۳ و ۴ در این حالت نشان می‌دهد که



۵- تعادل بین Cu^+ و CuO_2^{2-}



و

برای این حالت:

$$\Delta G^\circ_5 = -182000 + (2 \times 237,190) - 50,310 = 242,170 \text{ Joules} = FE_3^\circ$$

بنابراین:

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{Cu}^+] a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= 2.510 + 0.0591 \text{ Log} \frac{[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{Cu}^+]} - 0.2364 (\text{pH})$$

روی خط $E = 2.510 - 0.2364 (pH)$ که در شکل ۱۲۸-۱ به شماره ۵ رسم شده است غلظت $[CuO_2^{2-}] = [Cu^+]$ می‌باشد. خطوط ۱، ۲ و ۵ محدوده ای که در آن یون Cu^+ غالب نسبی است مشخص می‌سازند و نیز خطوط ۴ و ۵ محدوده ای را که یون CuO_2^{2-} غالب است تعیین می‌کنند. خطوط a و b در شکل ۱۲۸-۱ معرف منطقه پایداری ترمودینامیکی آب در فشار ۱ اتمسفر می‌باشند که:

(الف) یونهای اسیدی در pHهای پایین پایداری دارند.

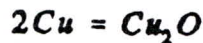
(ب) یونهای بازی در pHهای بالا پایداری دارند.

(ج) در مقادیر خیلی مثبت E ظرفیت زیاد وجود دارد.

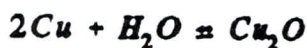
(د) در مقادیر خیلی منفی E ظرفیت پایین و کم وجود دارد.

حال تعادل هایی که بین فازهای جامد خالص اتفاق می‌افتد بررسی می‌شود:

۶- تعادل بین جامد Cu و جامد Cu_2O



موازنه اکسیژن:



موازنه هیدروژن:



و بالاخره موازنه بار الکتریکی:



برای معادله فوق مقدار ΔG_6° برابر خواهد بود با:

$$\Delta G_6^\circ = -146,360 + 237,190 = 90,830 \text{ Joules} = 2FE_6^\circ$$

بنابراین با $a_{Cu_2O} = a_{H_2O} = a_{Cu} = 1$ خواهیم داشت:

$$E_6 = E_6^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 = 0.471 - 0.0591 (pH)$$

که بصورت خط ۶ در شکل ۱۲b-۱ رسم شده است.

برای pH های دلخواه در بالای حالت تعادل، با افزایش پتانسیل واکنش در جهت آندی پیشروی می‌کند یعنی از سمت چپ به راست می‌رود بنابراین در بالای خط ۶ جامد Cu_2O نسبت به جامد Cu پایدارتر خواهد بود و همینطور در زیر خط Cu نسبت به Cu_2O حالت پایدارتری را دارا می‌باشد.

۷- تعادل بین جامد Cu_2O و جامد CuO

برای واکنش:



$$\Delta G_7^\circ = -(2 \times 129,170) + 237,190 + 146,360 = 129170 \text{ Joules} = 2 FE_7^\circ$$

بنابراین با $a_{Cu_2O} = a_{CuO} = a_{H_2O} = 1$ خواهیم داشت:

$$E_7 = E_7^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 = 0.669 - 0.059 (PH)$$

که بصورت خط ۷ در شکل ۱۲b-۱ رسم شده است.

دوباره اگر پتانسیل در هر pH بالای حالت تعادل افزایش یابد واکنش در جهت آندی پیش خواهد رفت یعنی از چپ بر راست می‌رود. بنابراین بالای خط ۷ جامد CuO نسبت به جامد Cu_2O پایدارتر است و در زیر خط ۷ جامد Cu_2O پایدار خواهد بود.

شکل ۱۲b-۱ حوزه های پایداری سه فاز جامد را نشان می‌دهد.

حال به انواع واکنشهای تعادلی شیمیایی و الکتروشیمیایی که بین یونها در محلولهای آبی و فازهای جامد اتفاق می‌افتد توجه می‌کنیم.

۸- تعادل بین Cu جامد و Cu^{+2} در محلول

برای واکنش زیر:



$$\Delta G_8^\circ = 64,980 \text{ Joules} = 2FE_8^\circ$$

بنابراین با $a_{Cu} = 1$

$$E_8 = E_8^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{+2}] = 0.337 + 0.0296 \text{ Log } [Cu^{+2}] \text{ Volt}$$

که معادله فوق تغییرات پتانسیل تک الکتروود را با یون Cu^{+2} در محلول آبی موقعی که الکتروود مس باشد را نشان می‌دهد.

Pourbaix پی برد که اگر غلظت یونها در تعادل های الکترو شیمیایی با فازهای جامد مساری و با کوچکتر از 10^{-6} مول در هر لیتر باشد جامد از خوردگی الکتروشیمیایی بوسیله محلول در امان خواهد بود. با غلظت $[Cu^{+2}] = 10^{-6}$ مول در لیتر مقدار $E_p = 0.159$ ولت می‌شود که به صورت خط ۸ در شکل ۱۲۰-۱۴ رسم شده است.

خط ۸ درست داخل منطقه ای قرار گرفته است که بر آن Cu^{+2} غالب نسبی است و از معادله ۱ غلظت یون Cu^+ متعادل با الکتروود Cu در 0.159 ولت برابر 8×10^{-7} مول در لیتر می‌باشد. خط ۸ با خط ۶ در نقطه $pH = 5.28$ متقاطع است که در این حالت جامد Cu و جامد Cu_2O و محلول آبی با غلظت یون $[Cu^{+2}] = 10^{-6}$ مول در لیتر با هم متعادل هستند.

۹- تعادل بین جامد Cu_2O و یون Cu^{+2} در محلول

برای واکنش زیر:



$$\Delta E_9^{\circ} = 30130 \text{ Joule} = 2FE_9^{\circ}$$

بنابراین

$$E_9 = E_9^{\circ} \pm \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{[Cu^{+2}]^2} = 0.203 + 0.0591 (pH) + 0.0591 \text{ Log} [Cu^{+2}]$$

با $[Cu^{+2}] = 10^{-6}$ مول در لیتر

$$E_9 = -5.1516 + 0.0591 (pH)$$

که بصورت خط ۹ در شکل ۱۲۰-۱ رسم گردیده است در نقطه تلاقی خط ۹ با خط ۷ ($E = 0.259$)

و ($pH = 6.94$) محلول آبی دارای غلظت یون $[Cu^{+2}] = 10^{-6}$ با الکترودهای Cu_2O و CuO در حال تعادل است.

۱۰- تعادل بین جامد CuO و Cu^{2+} در محلول



$$\Delta G_{10}^{\circ} = 45020 \text{ Joule} = -8.314 \times 298 \ln \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}]}$$

یا

$$\text{Log } [Cu^{2+}] = 7.89 - 2(\text{pH})$$

که معادله مستقل از پتانسیل الکتروود است بنابراین با $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ مول در لیتر مقدار pH لازم جهت تعادل با CuO برابر 6.94 می‌باشد که این بصورت خط ۱۰ در شکل ۱۲c-۱ رسم شده است. غلظت Cu^{2+} با کاهش pH افزایش می‌یابد.

۱۱- تعادل بین جامد CuO و یون $HCuO_2^-$ در محلول



$$\Delta G_{11}^{\circ} = 107400 \text{ Joule} = -8.314 \times 298 \ln [H^+] [HCuO_2^-]$$

$$\text{Log } [HCuO_2^-] = -18.82 + \text{pH}$$

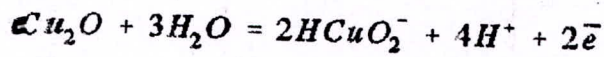
یا

بنابراین غلظت $[HCuO_2^-] = 10^{-6}$ مول در لیتر مقدار pH لازم برابر 12.82 می‌شود که بصورت خط ۱۱ در شکل ۱۲d-۱ رسم شده است. خط ۱۱ درست در داخل منطقه ای که یون $HCuO_2^-$ غالب است قرار گرفتند و همچنین از معادله ۴ در غلظت 4.8×10^{-7} مول در لیتر یون CuO_2^{2-} که این همان غلظت لازم در $\text{pH} = 12.82$ جهت تعادل با CuO است قرار دارد.

با افزایش pH غلظت هر دو یون $HCuO_2^-$ و CuO_2^{2-} متعادل با CuO افزایش می‌یابد اگر یون $HCuO_2^-$

در pH زیادتر از مقدار داده شده بوسیله خط ۴ یعنی بیشتر از $\text{pH} = 13.14$ باشد غلظت یون CuO_2^{2-} متعادل افزایش می‌یابد.

۱۲- تعادل بین Cu_2O و HCuO_2^- در محلول



برای واکنش:

$$\Delta G_{12}^\circ = 343,970 \text{ Joule} = 2FE_{12}^\circ$$

$$E_{12} = E_{12}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^4 [\text{HCuO}_2^-]^2$$

بنابراین

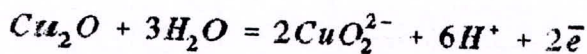
$$= 1.782 - 0.1182 (\text{pH}) + 0.0591 \text{ Log } [\text{HCuO}_2^-]$$

بنابراین با $[\text{HCuO}_2^-] = 10^{-6}$ مول در لیتر

$$E_{12} = 1.724 - 0.1182 (\text{pH})$$

که به صورت خط ۱۲ در شکل ۱۲۰-۱ رسم شده است. خط ۱۲ با خط ۴ در حالتی متقاطع است که غلظت یون HCuO_2^- و CuO_2^{2-} متعادل با الکتروود Cu_2O برابر 10^{-6} mole/lit است.

۱۳- تعادل بین جامد Cu_2O و CuO_2^{2-} در محلول



برای واکنش

$$\Delta G_{13}^\circ = 493,930 \text{ Joule} = 2FE_{13}^\circ$$

$$E_{13} = E_{13}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^6 [\text{CuO}_2^{2-}]^2$$

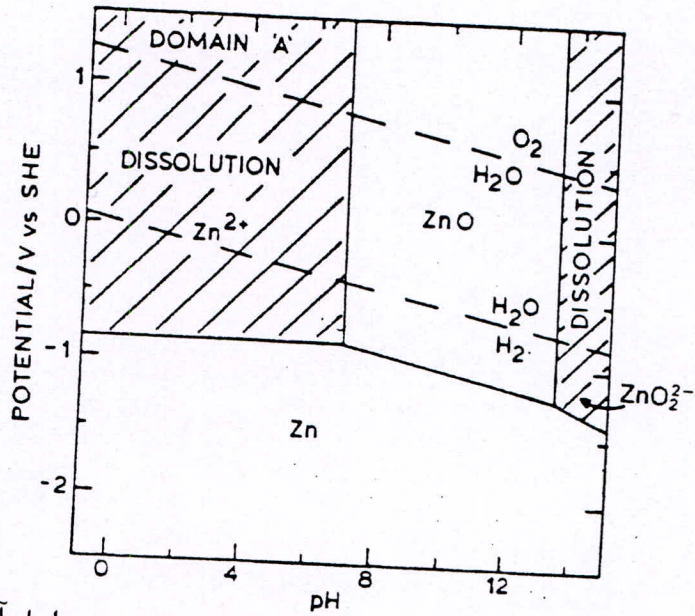
بنابراین

$$= 2.560 - 0.1773 (\text{pH}) + 0.0591 \text{ Log } [\text{CuO}_2^{2-}]$$

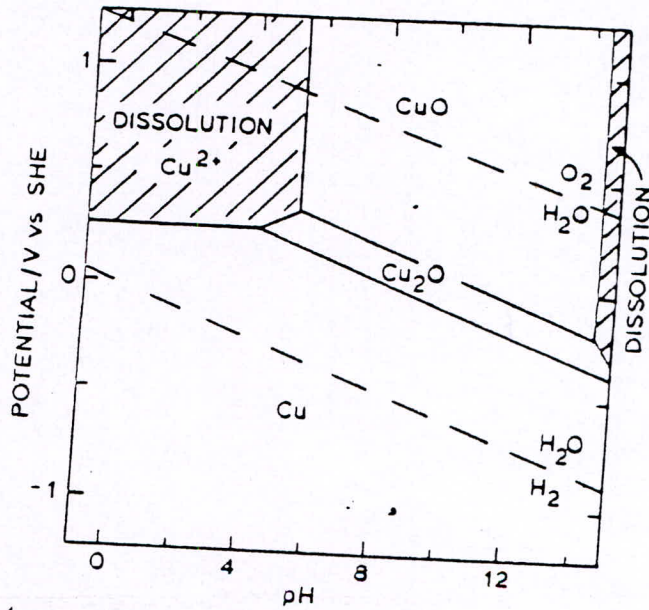
با $[\text{CuO}_2^{2-}] = 10^{-6}$ mole/lit

$$E_{13} = 2.205 - 0.1773 (\text{pH})$$

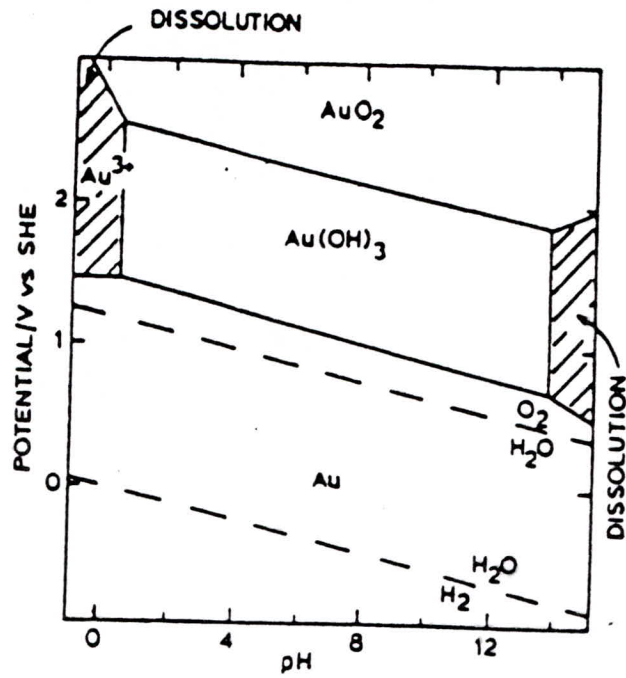
که بصورت خط ۱۳ در شکل ۱۲۰-۱ رسم شده است. خط ۱۳ خط ۶ را در نقطه $\text{pH}=14.67$ و $E=-0.396$ قطع می‌کند که در این حالت محلول دارای 10^{-6} مول بر لیتر یون CuO_2^{2-} با الکتروود $\text{Cu}-\text{CuO}_2$ در تعادل الکترو شیمیایی است.



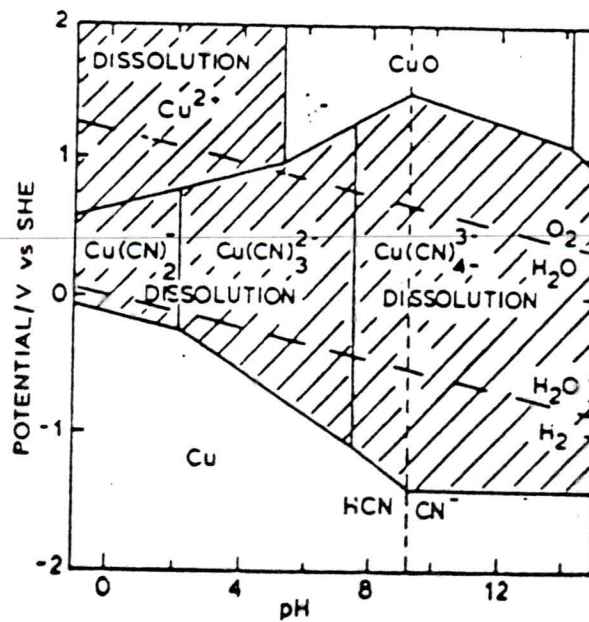
شکل ۱-۳- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم روی در محلول آبی
(برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ در 25°C).



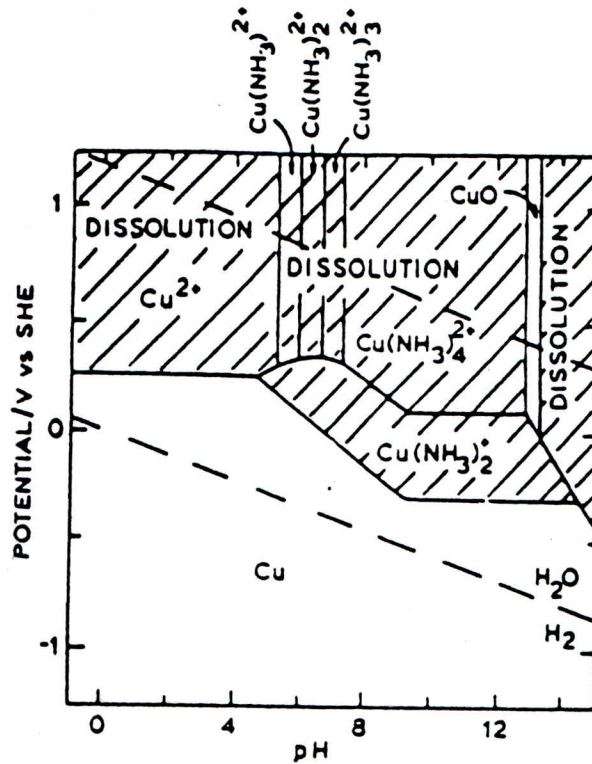
شکل ۲-۳- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم مس در محلول آبی
(برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ در 25°C).



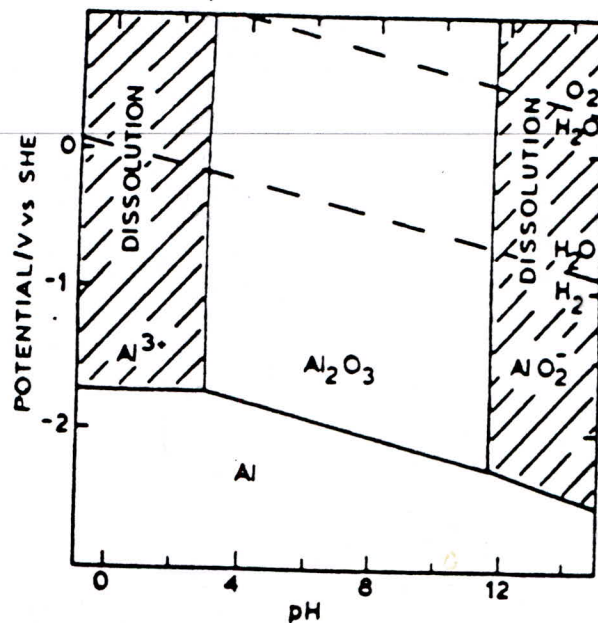
شکل ۳-۳- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم طلا در محلول آبی
(برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ در 25°C).



شکل ۳-۴- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم مس - سیانید در محلول آبی
(برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ و با اکتیویته یک برای سیانید در 25°C).



شکل ۵-۳- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم مس - آمونیاک در محلول آبی
 (برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ و با اکتیویته یک برای $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ در 25°C).



شکل ۶-۳- نمودار پتانسیل - pH برای سیستم آلومینیم در محلول آبی
 (برای اکتیویته یونی فلز $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ در 25°C).

۱۴- تعادل بین جامد Cu و یون CuO_2^{2-} در محلول



$$\Delta G_{14}^{\circ} = 292,380 \text{ Joule} = 2FE_{14}^{\circ}$$

برای واکنش

$$E_{14} = E_{14}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^4 [\text{CuO}_2^{2-}]$$

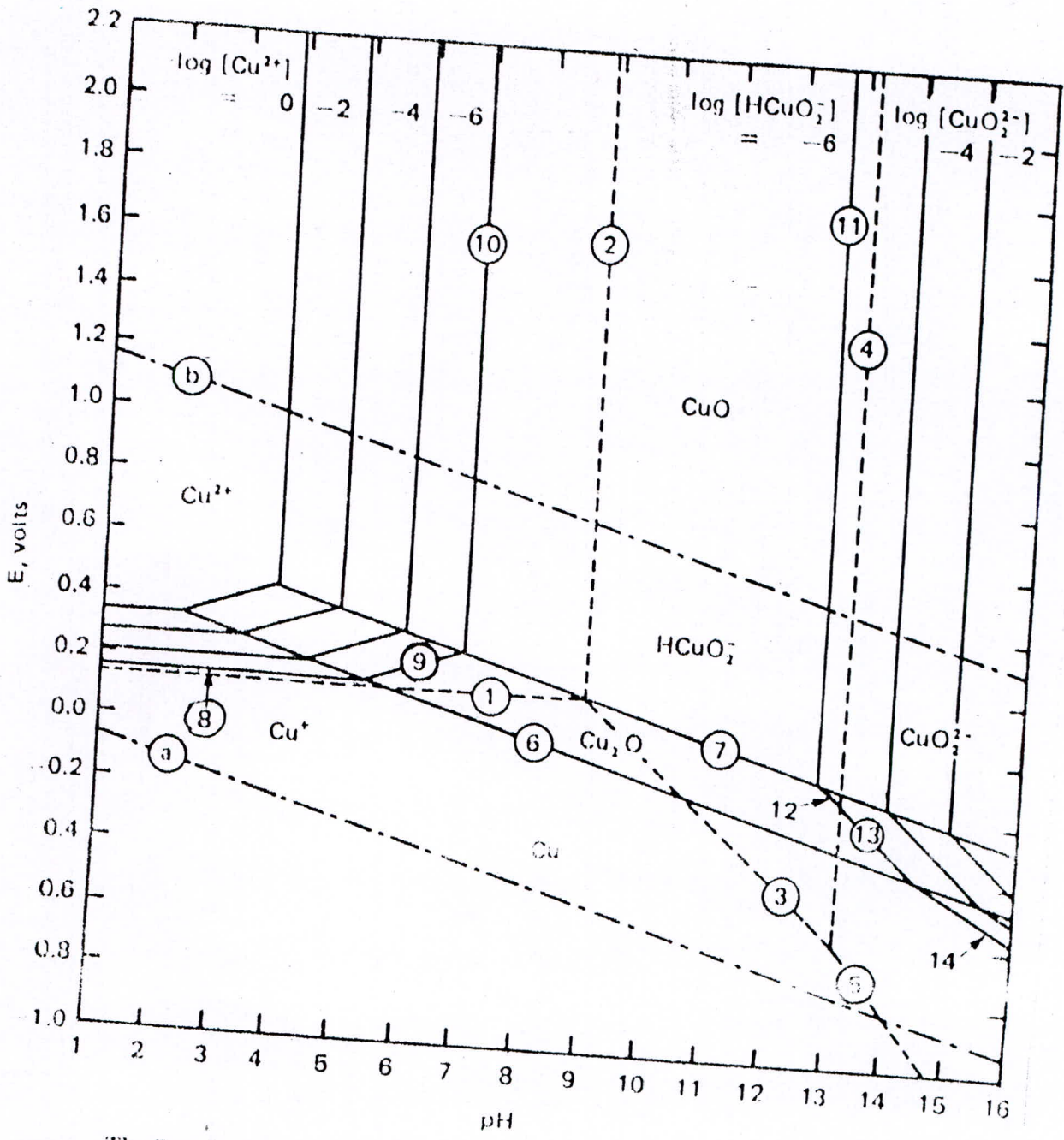
بنابراین

$$= 1.515 - 0.1182 (\text{pH}) + 0.0296 \text{ Log } [\text{CuO}_2^{2-}]$$

$$[\text{CuO}_2^{2-}] = 10^{-6} \text{ mole/lit} \text{ با}$$

$$E_{14} = 1.337 - 0.1182 (\text{pH})$$

که بصورت خط ۱۴ در شکل ۱۲۵-۱ نشان داده شده است. غلظت یونهای HCuO_2 و CuO_2 متعادل با هر یک از اجزاء Cu ، Cu_2O و CuO با افزایش pH افزایش می‌یابد. نمودار کامل Pourbaix برای $\text{Cu-H}_2\text{O}$ در شکل ۱۲-۱ نشان داده شده است. این نمودار شامل خطوطی است که از معادلات ۸، ۹ و ۱۰ بدست آمده اند که روی این خطوط غلظت های Cu^{2+} متعادل با هر یک از سد فاز جامد بترتیب ۱، 10^2 و 10^4 مول در لیتر است. همچنین نمودار شامل خطوطی است که روی آنها غلظت های یون CuO^2 متعادل با هر یک از سد فاز جامد برابر 10^2 و 10^4 مول در لیتر است.



The Pourbaix diagram for copper.

— مثال ها

الف - غلظت انواع یونهای مس راکه در محلول آبی با $pH=5$ قرار داشته و با الکتروود مس در حال تعادل هستند حساب کنید. محلول در اتمسفری که فشار $P_{H_2}=1 \text{ atm}$ می باشد قرار گرفته و از متصاعد شدن کاتدی گاز هیدروژن صرف نظر می شود.

در نمودار Pourbaix این حالت روی خط a در $pH=5$ قرار گرفته است. همچنین این نقطه داخل منطقه پایداری نسبی یون Cu^+ قرار دارد.

معادله خط a بصورت $E = -0.0591 (pH)$ است و بنابراین الکتروود مس در پتانسیل -0.2955 ولت می باشد.

برای تعادل الکتروشیمیایی بین الکتروود مس و یون Cu^{+2} در محلول با استفاده از معادله Δ

$$E = 0.337 + 0.0296 \text{ Log } [Cu^{+2}]$$

$$E = -0.2955 \text{ در } \Delta$$

$$[Cu^{+2}] = 4 \times 10^{-22} \text{ mole/lit}$$

برای تعادل الکتروشیمیایی بین Cu^+ و Cu^{+2} در محلول از معادله β می توان استفاده کرد.

$$E = 0.153 + 0.0591 \text{ Log } \frac{[Cu^{+2}]}{[Cu^+]}$$

$$\text{بنابراین با } E = -0.2955 \text{ ولت و } [Cu^{+2}] = 4 \times 10^{-22} \text{ mole/lit}$$

$$[Cu^+] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mole/lit}$$

برای تعادل الکتروشیمیایی بین Cu^+ و $HCuO_2^-$ در محلول معادله γ می دهد:

$$E = 1.733 + 0.0591 \text{ Log } \frac{[HCuO_2^-]}{[Cu^+]} - 0.1773 (pH)$$

بنابراین با مقدار داده شده pH و E و $[Cu^+]$ خواهیم داشت:

$$[HCuO_2^-] = 8 \times 10^{-34} \text{ mole/lit}$$

^۱ - این مثال محاسبه تعادل است و از هر نوع ولتاژ اضافی بر اثر هیدروژن در الکتروود مس صرف نظر می شود.

با استفاده از معادله ۵ و محاسبات مشابه $[CuO_2^{2-}] = 6 \times 10^{-42} \text{ mole/lit}$ خواهد بود. اگر
 ب- اکتانسیل Cu در pH ثابت افزایش باید در کدام پتانسیل Cu_2O تشکیل می‌شود؟

حالت مورد نظر در روی خط ۶ در $pH=5$ واقع در نمودار Pourbaix جایی که تعادل الکتروشیمیایی
 بین Cu و Cu_2O برقرار است وجود دارد. معادله خط ۶ به صورت زیر است:

$$E = 0.471 - 0.0591 (pH)$$

و بنابراین در $pH=5$ مقدار $E=0.1755$ ولت می‌شود.

ج - مشخصات الکتروود $Cu-Cu_2O$ و pH محلول چگونه تنظیم شود تا اینکه غلظت یونهای Cu^{+2} متعادل
 در محلول برابر 0.1 mole/lit باشد؟

حالت بالا را باید با حرکت کردن روی خط ۶ و رسیدن به $Cu^{+2}=0.1$ بدست آورد و برای تعادل بین
 جامد Cu و Cu^{+2} از معادله ۸ می‌توان استفاده کرد و خواهد داد:

$$E = 0.337 + 0.0296 \text{ Log } [Cu^{+2}]$$

بنابراین برای حالتی که $[Cu^{+2}]=0.1$ است مقدار E باید 0.307 ولت بشود و برای اینکه این نقطه روی خط
 ۶ واقع بشود باید از رابطه معادله ۶ یعنی $E = 0.471 - 0.0591 (pH)$ با قرار دادن $E = 0.307$ مقدار pH
 محلول باید 2.77 باشد. پس حالت مورد نظر $E = 0.307$ و $pH = 2.77$ می‌باشد.

د - در یک محلول بازی در صورت ثابت بودن پتانسیل در کدام pH CuO روی Cu_2O تشکیل
 می‌شود؟
 ($E = 0.307V$)

حالت مورد نظر با $E=0.307$ روی خط ۷ واقع است. معادله خط ۷ به صورت زیر است:

$$E = 0.669 - 0.0591 (pH)$$

بنابراین با $E=0.307$ مقدار $pH=6.11$ می‌شود.

ه - pH محلول باید روی چه مقدار تنظیم شود تا غلظت یون CuO_2^{2-} متعادل با CuO برابر 0.1 گردد؟
 غلظت $HCuO_2^-$ متعادل با CuO بر وسیله معادله ۱۱ که بصورت زیر است داده شده است.

$$\text{Log } [HCuO_2^-] = -13.32 + pH$$

و همچنین غلظت CuO_2^{2-} متعادل با $HCuO_2^-$ بر وسیله معادله ۴ بصورت زیر داده شده است:

$$\text{Log } [CuO_2^{2-}] = \text{Log } HCuO_2^- - 13.14 + pH$$

پایان

