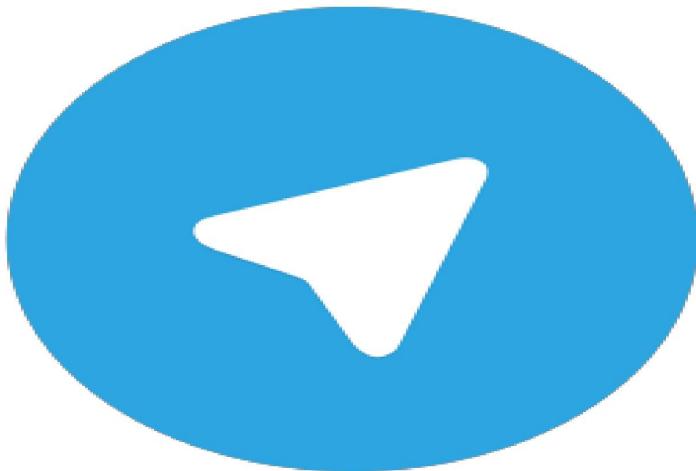


به کanal موسسه علمی سیمرغ پارس در تلگرام بپیوندید

دانلود خلاصه های مفید

نکات مشاوره ای

بخش ویژه (معما باجایزه- مصاحبه با نفرات برتر و طرح سوالات شما- معرفی رشته های
دانشگاهی و دانشگاه های کشور- هر شب با یک سوال ریاضی)



الکتروشیمی

علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیابی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله واکنش‌های شیمیابی را الکتروشیمی گویند.

مایکل فارادی

فارادی که کشف بنزن، تهیه کلر مایع در شیمی، ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک را به او نسبت می‌دهند، الکترون را ارتباط دهنده شیمی و الکتریسیته دانست. ذره‌ای باار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم‌ها، تشکیل مولکول‌ها را ممکن می‌سازد و انتقال آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می‌آورد.

واکنش‌های اکسایش - کاهش

تعاریف قدیم اکسایش - کاهش

۱. بر اساس مبادله اکسیژن
۲. بر اساس مبادله هیدروژن

تعاریف جدید اکسایش - کاهش

۱. بر اساس مبادله الکترون
۲. بر اساس تغییر عدد اکسایش

تعريف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله اکسیژن

بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی به دست آوردن اکسیژن و کاهش به معنی از دست دادن اکسیژن است.



نکته: از آنجا که تعریف بر اساس مبادله اکسیژن، بسیاری از واکنش‌ها را در بر نمی‌گیرد، مبادله هیدروژن نیز مطرح شد.

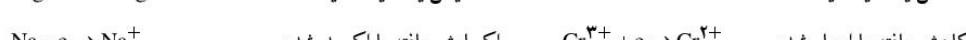
تعريف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله هیدروژن

بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی از دست دادن هیدروژن و کاهش به معنی به دست آوردن هیدروژن است.



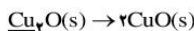
تعريف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله الکترون

بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی از دست دادن الکترون و کاهش به معنی به دست آوردن الکترون است.



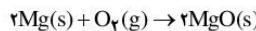
مثال: در هر یک از تبدیل‌های اتم زیر خط دار اکسایش یافته یا کاهش یافته است؟



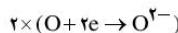


مس، اکسیژن گرفته است پس اکسایش یافته است.

مثال: واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر گرفته، واکنش‌های اکسایش - کاهش و واکنش کلی را بنویسید.



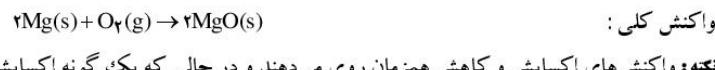
اکسایش :



کاهش :



واکنش کلی :



نته: واکنش‌های اکسایش و کاهش همزمان روی می‌دهند و در حالی که یک گونه اکسایش می‌یابد، گونه دیگر کاهش می‌یابد.

اکسنده (کاهش یافته یا احیاء شده): ماده‌ای است که با گرفتن الکترون از گونه‌های دیگر، آن‌ها را اکسید کرده و خود کاهش می‌یابد.

کاهنده (اکسایش یافته یا اکسید شده): ماده‌ای است که با دادن الکترون به گونه‌های دیگر، آن‌ها را کاهش داده و خود اکسایش می‌یابد.

نکه: در واکنش سوختن منیزیم، اکسیژن اکسنده است و احیاء شده است و منیزیم کاهنده است و اکسایش یافته است.

کس.ت.۸۴: در واکنش $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$ اکسیژن، ... و منیزیم ... می‌یابد. اکسیژن ... و منیزیم ... است.

(الف) اکسایش-کاهش-اکسنده-کاهنده-اکسنده

(ب) اکسایش-کاهش-کاهنده-اکسنده

(ج) کاهش-اکسایش-اکسنده-کاهنده-اکسنده

حل: گزینه (ج)

کس.و.خ.۸۶: اکسنده ماده‌ای است که با الکترون گونه‌های دیگر، آن‌ها را و کاهنده ماده‌ای است

که با الکترون گونه‌های دیگر، آن‌ها را

(الف) دادن-به-اکسید می‌کند-گرفتن-از-کاهش می‌دهد.

(ج) گرفتن-از-کاهش می‌دهد-دادن-به-اکسید می‌کند.

حل: گزینه (ب)

نکه: اکسایش (کاهنده):

نکه: کاهش (اکسنده):

انتقال الکترون و عدد اکسایش

در بسیاری از واکنش‌های اکسایش-کاهش، ردیابی مبدأ و مقصد جایه جایی الکترون و تعیین گونه اکسنده و کاهنده دشوار است. در

واکنش $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تغییری در تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم‌ها مشاهده نمی‌شود بنابراین تشخیص اکسنده

و کاهنده دشوار است.



شیمیدان‌ها با معرفی مفهوم عدد اکسایش بر این مشکل غلبه کردند. به این ترتیب که به هر اتم موجود در یک ترکیب می‌توان یک عدد اکسایش نسبت داد.

عدد اکسایش: تعداد الکترون‌هایی است که برای تبدیل شدن به اتم خنثی باید به یک اتم در یک ترکیب، داده شود یا گرفته شود.

بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم با فرض یونی بودن پیوندها را عدد اکسایش گویند.

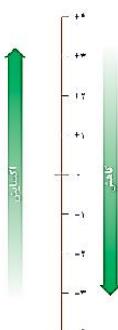
مثال: یون Fe^{3+} با گرفتن ۲ الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود پس عدد اکسایش آن $+2$ است (حالت اکسایش آن (II)) و یون Fe^{3+} با

گرفتن ۳ الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود پس عدد اکسایش آن $+3$ (حالت اکسایش آن (III)) است.

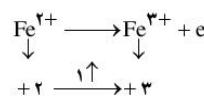
خانه نکور تجربی

شیمی (۲) پیش‌دانشگاهی (۲)

۲

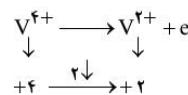


مثال: هنگامی که Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است:



اکسایش = افزایش درجه

مثال: هنگامی که V^{4+} به V^{2+} تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است:



کاهش = کاهش درجه

قواعد تعیین عدد اکسایش

برای مشخص کردن عدد اکسایش عناصر در حالت عنصری و در ترکیب‌های نکات زیر ضروری است:

۱. عدد اکسایش عناصر در حالت آزاد صفر است.

$\text{Fe}, \text{Cu}, \text{H}_2, \text{F}_2, \text{S}_8, \text{P}_4, \text{O}_2, \dots$

۲. عدد اکسایش یون‌های تک اتمی برابر باز کتریکی آن هاست.

$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{N}^{3-}, \dots$

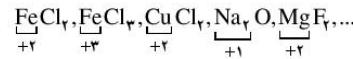
۳. عدد اکسایش فلور از همه ترکیب‌ها برابر -1 است.

۴. عدد اکسایش هیدروژن در بیشتر ترکیب‌ها +1 است. اما در هیدریدهای فلزی -1 است.

ترکیب‌های معمولی هیدروژن (+)

هیدریدهای فلزی (-)

۵. عدد اکسایش فلزها در ترکیب‌ها ممکن است و برابر ظرفیت آن‌ها (زیروند عنصر یا یون چنداتمی دیگر) است.



$\text{H}_2\text{O}, \text{NaOH}, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KMnO}_4, \dots$

۶. عدد اکسایش اکسیژن در بیشتر ترکیب‌ها برابر -2 است.

$\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \dots$

- عدد اکسایش اکسیژن در پراکسیدها -1 است.

KO_2, \dots

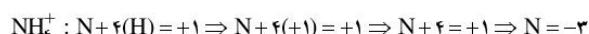
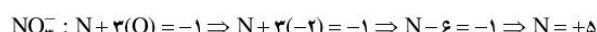
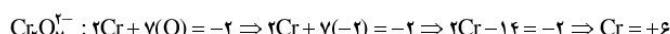
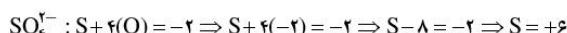
- عدد اکسایش اکسیژن در سوپراکسیدها $\frac{1}{2}$ است.

- عدد اکسایش اکسیژن در OF_2 برابر +2 است.

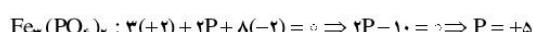
- عدد اکسایش اکسیژن در O_2F_2 برابر +1 است.

- عدد اکسایش اکسیژن در HOF برابر صفر است.

۷. مجموع عدد اکسایش همه عناصر در یک یون چند اتمی برابر باز کتریکی آن یون است.



۸. مجموع عدد اکسایش همه عناصر در یک ترکیب خنثی برابر صفر است.

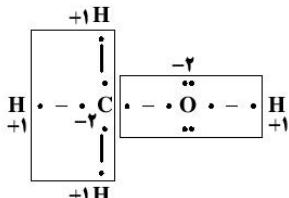


۹. تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار لوئیس

- ساختار الکترون - نقطه ترکیب را رسم کنید.

- از دو الکترون پیوندی بین دو اتم یکسان، به هر کدام یک الکترون نسبت دهید.

- از دو الکترون بیرونی بین دو اتم متفاوت، هر دو الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر نسبت دهید.
- الکترون‌های نایپوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.
- همه الکترون‌های نسبت داده شده به اتم‌ها را شمارش کنید.
- الکترون‌های شمارش شده را از تعداد الکترون‌های ظرفیتی هر اتم کسر کنید. عدد مثبت یا منفی بدست آمده عدد اکسایش اتم‌ها را نشان می‌دهد.

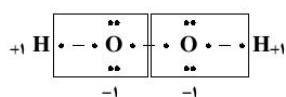


مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متابول مشخص کنید؟

$$\text{H} : \circ \Rightarrow \text{O.N} = 1 - 0 = +1$$

$$\text{C} : 6 \Rightarrow \text{O.N} = 4 - 6 = -2$$

$$\text{O} : 8 \Rightarrow \text{O.N} = 6 - 8 = -2$$



$$\text{H} : \circ \Rightarrow \text{O.N} = 1 - 0 = +1$$

$$\text{O} : \forall \Rightarrow \text{O.N} = 6 - 4 = -2$$

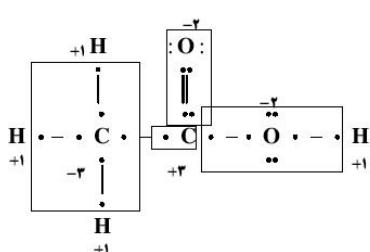
مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متابول مشخص کنید؟

$$\text{H} : \circ \Rightarrow \text{O.N} = 1 - 0 = +1$$

$$\text{C} : 4 \Rightarrow \text{O.N} = 4 - 4 = 0$$

$$\text{O} : \wedge \Rightarrow \text{O.N} = 6 - 8 = -2$$

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در استیک اسید مشخص کنید؟



$$\text{H} : \circ \Rightarrow \text{O.N} = 1 - 0 = +1$$

$$\text{C} : \forall \Rightarrow \text{O.N} = 4 - 4 = 0$$

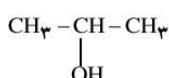
$$\text{C} : 1 \Rightarrow \text{O.N} = 4 - 1 = +3$$

$$\text{O} : \wedge \Rightarrow \text{O.N} = 6 - 8 = -2$$

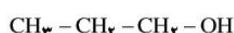
الکل‌ها



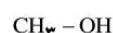
از جمله مهم‌ترین ترکیب‌های آلی اکسیژن دار هستند که دارای گروه عاملی هیدروکسیل (OH-) می‌باشند که به گروه آلکیل متصل شده است.



۲-پروپانول



۱-پروپانول



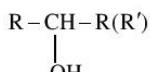
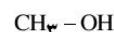
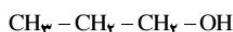
متانول (متیل الکل، الکل چوب) اتانول (ایتل الکل، الکل میوه)

انواع الکل‌ها

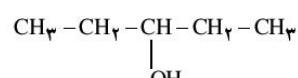
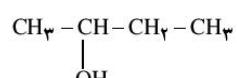
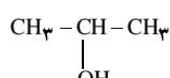
الکل‌های را برابر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن حامل گروه عاملی OH- به الکل نوع اول، دوم و سوم طبقه بندی می‌کنند:



الکل نوع اول: گروه عاملی OH- به کربنی متصل است که تنها به یک اتم کربن دیگر متصل شده است.



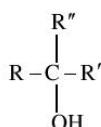
الکل نوع دوم: گروه عاملی OH- به کربنی متصل است که به دو اتم کربن دیگر متصل شده است.



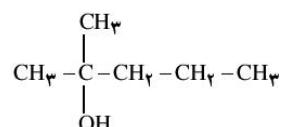
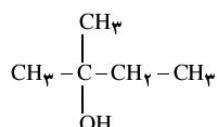
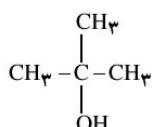
۲-پروپانول

۲-بوتanol

۳-پتانول



الکل نوع سوم: گروه عاملی OH- به کربنی متصل است که به سه اتم کربن دیگر متصل شده است.



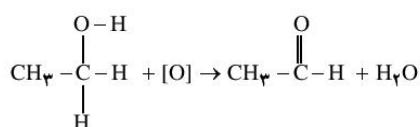
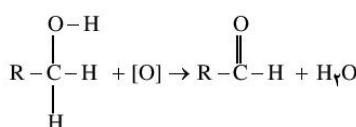
۲-متیل-۲-پروپانول

۲-متیل-۲-بوتanol

۲-متیل-۲-پتانول

اکسایش الکل‌ها

اکسایش الکل نوع اول: از اکسایش الکل‌های نوع اول، آلدید‌ها به وجود می‌آیند.



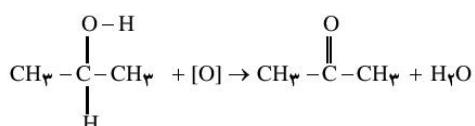
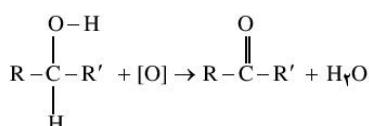
الکل نوع اول

آلدهید

اتانول

اتانال

اکسایش الکل نوع دوم: از اکسایش الکل‌های نوع دوم، کتون‌ها به وجود می‌آیند.



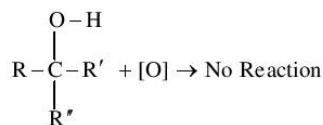
الکل نوع دوم

کتون

۲-پروپانول

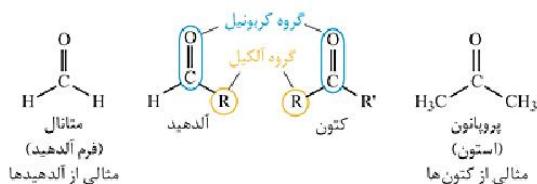
پروپانون

اکسایش الکل نوع سوم: الکل‌های نوع سوم در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می‌دهند. زیرا کربن حامل گروه هیدروکسیل، فاقد اتم هیدروژن می‌باشد.

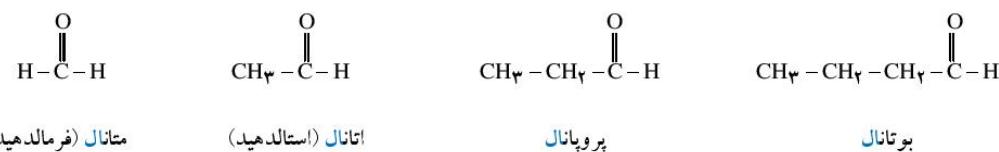


آلدهیدها (نام آلدھید بر وزن آلكانال)

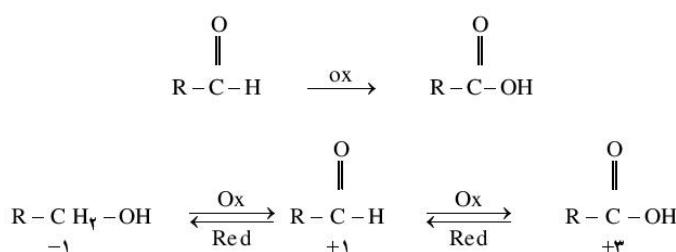
دسته‌ای از ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می‌باشند. تفاوت اصلی آلدھیدها با کتون‌ها در هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدھیدهاست. وجود این هیدروژن در آلدھیدها به آن‌ها خاصیت کاهنگی چشمگیری می‌بخشد.



نکته: آلدھیدها را از اکسایش الکل‌های نوع اول در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می‌کنند.

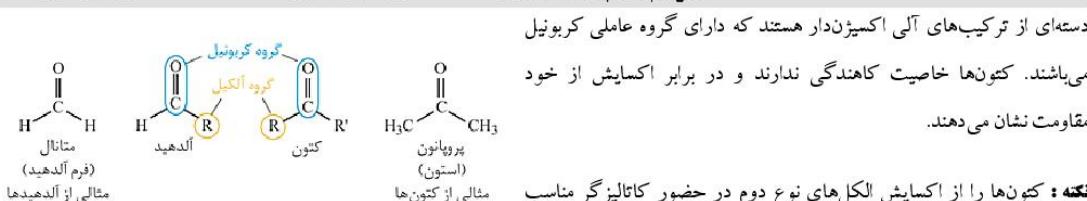


اکسایش آلدھیدها: در اثر اکسایش آلدھیدها، عامل آلدھیدی به عامل کربوکسیل تبدیل و یک کربوکسیلیک اسید به دست می‌آید:

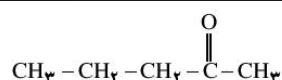
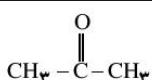


کتونها (نام کتون بر وزن آلكانون)

دسته‌ای از ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می‌باشند. کتون‌ها خاصیت کاهنگی ندارند و در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می‌دهند.



نکته: کتون‌ها را از اکسایش الکل‌های نوع دوم در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می‌کنند.



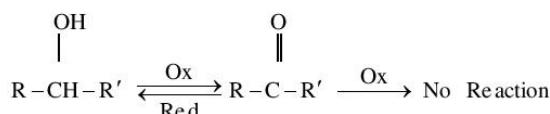
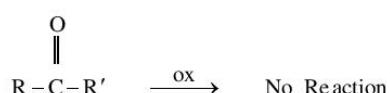
پروپانون (استون)

بوتانون

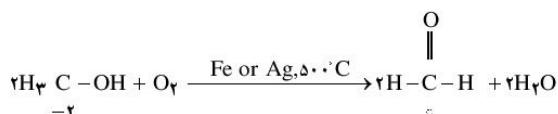
-پتانون

نکته: ساده‌ترین کتون، پروپانون است که دارای سه اتم کربن می‌باشد. نام قدیمی آن استون است که به عنوان حلال لاک کاربرد دارد.

اکسایش کتون‌ها: کتون‌ها در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می‌دهند زیرا در کتون‌ها هیدروژن متصل به گروه کربونیل وجود ندارد:

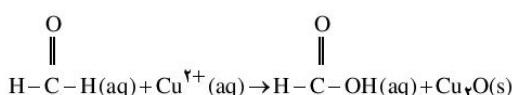


نکته: مثانال را از اکسایش مثانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا بدست می‌آورند:



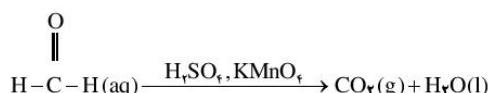
نکته: آلدهیدها نیز بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می‌شوند. پس در حضور یک اکسیده نسبتاً ضعیف، مانند یون مس (II) یا

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ مثانویک اسید بدست می‌آید:



مثانویک اسید (فرمالدهید)

نکته: مثانال در حضور یک اکسیده قوی به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود نه به مثانویک اسید:

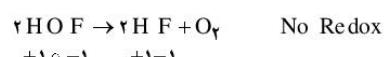
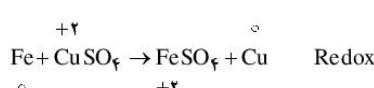


اکسید کننده‌های قوی: سولفورمنگازیک اسید (H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) و سولفوکرومیک اسید (H_2SO_4 , KMnO_4)

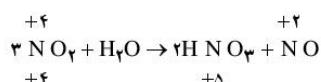
نکته: تفاوت مهم آلدهیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. در حالی که این اتم در کتون‌ها وجود ندارد. از این‌رو وجود اتم هیدروژن موجب اکسایش آلدهیدها به کربوکسیلیک اسیدها شده و به آنها خاصیت کاهنده‌گی چشم‌گیری می‌دهد. در حالی که کتون‌ها اکسایش نیافته و از خود مقاومت نشان می‌دهند.

تشخیص واکنش اکسایش - کاهش

اگر در یک واکنش، عنصر به حالت آزاد وجود داشته باشد (P_4 , Cl_2 , O_2 , F_2 , Fe , ...), واکنش از نوع اکسایش کاهش است.



نکته: واکنش جایه‌جایی یگانه و سوختن از نوع اکسایش - کاهش هستند. نباید تصور کرد اگر واکنشی فاقد عنصر آزاد باشد، اکسایش - کاهش نیست.



تسهیم فاعتلایسب: اگر در یک واکنش، یک عنصر هم اکسایش یابد و هم کاهش یابد، واکنش را تسهیم نامتناسب می‌گویند.

رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون

یکی از ویژگی‌های مهم فلزها، تمایل آن‌ها برای از دست دادن الکترون و تبدیل به یون مثبت است. لذا برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش لازم است تمایل نسبی دو گونه به اکسایش یا کاهش معین شود.



مثال: اگر چند میله آهنی را در محلول آبی رنگ مس (II) سولفات موجود در یک بشر وارد کنیم، لایه قرمز رنگی از فلز مس روی میله آهنی پدید می‌آید و به تدریج رنگ محلول سبز روشن خواهد شد. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر خواهد بود:



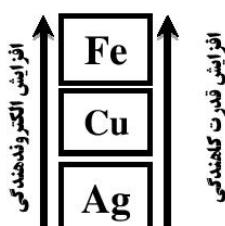
نتیجه: فلز آهن الکترون‌دهنده‌تر از فلز مس است پس آهن اکسید شده و از مس کاهنده‌تر است.



مثال: اگر یک سیم مسی را در محلول بی‌رنگ نقره نیترات موجود در یک بشر وارد کنیم، پس از مدتی بلورهای ریز نقره روی سیم مسی ظاهر می‌شود. واکنش‌های انجام شده عبارتند از:



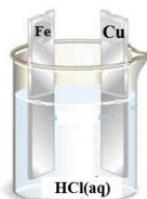
نتیجه: فلز مس الکترون‌دهنده‌تر از فلز نقره است پس مس اکسید شده و از نقره کاهنده‌تر است.



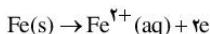
نکته: دو مثال فوق نشان می‌دهد که تمایل آهن برای از دست دادن الکترون بیشتر از مس و تمایل مس بیشتر از نقره است. بنابراین ترتیب دهنده‌گی الکترون یا قدرت کاهنده‌گی این سه فلز را در یک ستون مرتب خواهیم کرد.

نکته: فلز بالاتر به یون‌های فلز پایین‌تر الکترون می‌دهد اما فلز پایین‌تر نمی‌تواند به یون فلز بالاتر از خود الکترون بدهد.

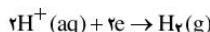
تعیین جایگاه هیدروژن



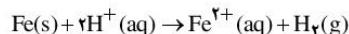
در یک بشر مقداری محلول هیدروکلریک اسید یک مولار، یک تیغه از فلز مس و یک تیغه از فلز آهن قرار می‌دهیم. مشاهده می‌شود که واکنش نسبتاً شدیدی بین آهن و هیدروکلریک اسید روى می‌دهد و حباب‌های گاز هیدروژن از آن متضاد می‌شود. در حالی که در اطراف تیغه مس تغییر روی نمی‌دهد:



اکسایش در آند (کاهنده)

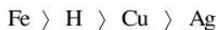


کاهش در کاتد (اکسنده)



واکنش کلی :

نتیجه: آهن الکترون‌های خود را به یون‌های هیدروژن می‌دهد و آن را به صورت گاز هیدروژن آزاد می‌کند. پس آهن از هیدروژن الکترون دهنده‌تر است. اما هیدروژن الکترون دهنده‌تر از مس است. پس:



ساختار سلول الکتروشیمیایی

یک واکنش اکسایش – کاهش شامل دو نیم واکنش اکسایش و کاهش است. به عبارت دیگر یک سلول الکتروشیمیایی شامل دو نیم سلول است.

سلول الکتروشیمیایی: دستگاهی است که در آن انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

نیم سلول با الکترود: هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکترود) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد، مجموعه حاصل نیم سلول یا الکترود نامیده می‌شود.

اجزای نیم سلول

اجزای یک نیم سلول عبارتند از:

۱. تیغه فلزی (الکترود)
۲. بشر
۳. محلول الکترولیت با غلظت معین

پتانسیل الکترودی: بین تیغه فلزی و محلول دارای یون‌های آن، اختلاف پتانسیل وجود دارد که پتانسیل الکترودی گفته می‌شود.

واکنش الکترودی: واکنش‌های اکسایش – کاهش در سطح الکترود روی می‌دهد. این واکنش‌ها را واکنش الکترودی گویند.

نکته: الکترود یا تیغه فلزی را رسانای الکترونی و محلول الکترولیت را رسانای یونی می‌گویند.

آنده: الکترودی است که در آن الکترون از رسانای یونی به رسانای الکترونی جریان می‌یابد. قطب منفی سلول است و در آن اکسایش روی می‌دهد.

کاتد: الکترودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی به رسانای یونی جریان می‌یابد. قطب مثبت سلول است و در آن کاهش روی می‌دهد.

جریان الکترون: جهت جریان الکترون‌ها در مدار خارجی سلول الکتروشیمیایی از آند (–) به کاتد (+) است.

جریان یون‌ها: ضمن جریان برق از مدار در سلول الکتروشیمیایی یون‌های منفی به طرف آند و یون‌های مثبت به طرف کاتد جریان می‌یابد.

پل نمکی و نقش آن: در یک سلول الکتروشیمیایی پل نمکی (پتانسیم کلرید یا پتانسیم نیترات) ارتباط دهنده دو نیم سلول است و دو نقش زیر را داد:

۱. ایجاد ارتباط الکتریکی بین دو محلول و کامل کردن مدار الکتریکی
۲. خشی کردن بار الکتریکی دو محلول

ویژگی‌های پل نمکی

۱. الکترولیت موجود در آن الکترولیت قوی باشد.
۲. الکترولیت موجود در آن با یون‌های موجود در الکترودها رسوب ایجاد نکند.
۳. آئیون‌های پل نمکی به سمت آند و کاتیون‌های آن به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند.

شرط استاندارد: شرایط استاندارد دمای 25°C ، غلظت محلول الکترولیت یک مولار و فشار گازها یک اتمسفر است.

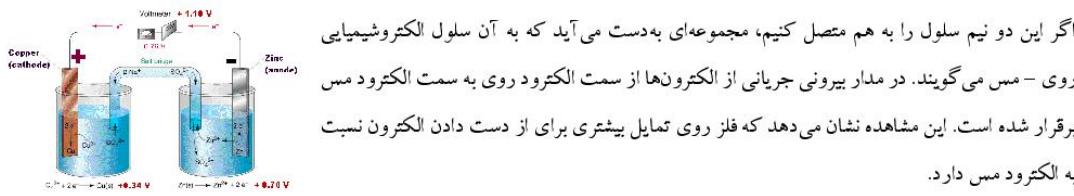
رسم سلول الکتروشیمیایی: طبق قرارداد آند یا قطب منفی راست چپ و کاتد یا قطب مثبت را در سمت راست رسم می‌کنند.

سلول الکتروشیمیایی روی - مس

الکترود روی (Zn): اگر یک تیغه از جنس روی در یک بشر دارای محلول آبی یونهای روی قرار داده شود، برای برقراری تعادل، تعدادی از اتمهای روی الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی می‌گذارند و به صورت یونهای Zn^{4+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی و محلول آن اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید:

$$Zn^{4+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$$

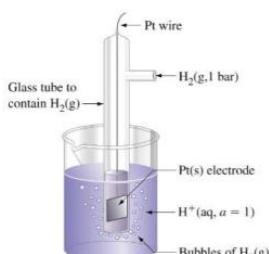
الکترود مس (Cu): تعادل مشابهی نیز با قرار دادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی یونهای مس (II) برقرار می‌شود و اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید:

$$Cu^{4+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(s)$$


پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

در یک سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکترودی با پتانسیل منفی‌تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آنچه به موسیله ولت سنج اندازه‌گیری می‌شود تنها اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم سلول یاد شده است و اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود به طور جداگانه ممکن نیست و به طور مطلق اندازه‌گیری نمی‌شود. شیمی‌دان‌ها برای حل این مشکل یک نیم سلول استاندارد انتخاب کرده و پتانسیل آن را صفر در نظر گرفته‌اند. این نیم سلول استاندارد، الکترود استاندارد هیدروژن (SHE) است.

الکترود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode)



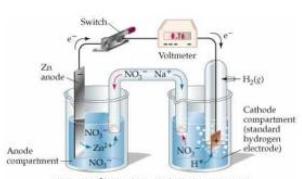
الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ قرار دارد و $1\text{ mol.L}^{-1} = 1\text{ mol.L}^{-1}$ محلولی که در آن $[H^+] = 1\text{ mol.L}^{-1}$ (قرار دارد) و گاز هیدروژن با فشار ۱ atm از روی آن عبور داده می‌شود.

$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g) \quad E^\circ = 0.00 \text{ V}$$

نکته: پتانسیل استاندارد هیدروژن در هر دمایی صفر در نظر گرفته می‌شود.
نکته: در یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و نیم سلول استاندارد هر عنصر، اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل استاندارد کاهشی برای آن عنصر است.

$$M^{n+}(aq) + ne \rightleftharpoons M(s)$$

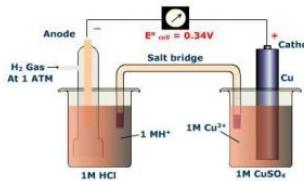
پتانسیل استاندارد روی (بالاتر از هیدروژن)



یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد روی را تشکیل می‌دهیم. اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی $Zn^{4+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$ است. زیرا پتانسیل الکترودی استاندارد هیدروژن همواره صفر است.

نکته: هر عنصری که بالاتر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکتروودی آن منفی (-) بوده و از هیدروژن الکترون دهنده‌تر است و آند سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد.

پتانسیل استاندارد مس (پایین قر از هیدروژن)

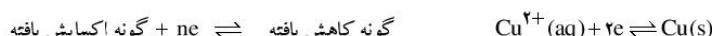


یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد مس را تشکیل می‌دهیم. اختلاف اندازه گیری شده، پتانسیل الکتروودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$ است. زیرا پتانسیل الکتروودی استاندارد هیدروژن همواره صفر است.

نکته: هر عنصری که پایین‌تر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکتروودی آن مثبت (+) بوده و از هیدروژن الکترون گیرنده‌تر است و کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد.



نکته: طبق قرارداد پتانسیل الکتروودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل کاهشی استاندارد گزارش می‌شود:



نکته: پتانسیل کاهشی استاندارد برای هیدروژن منفی (-) و برای عناصر پایین هیدروژن عددی مثبت (+) است.

نکته: هر چه یک گونه، پتانسیل کاهشی منفی تری داشته باشد (بالاتر باشد) توانایی بیشتری برای اکسید شدن دارد و آند سلول الکتروشیمیایی است.

نکته: هر چه یک گونه، پتانسیل کاهشی مثبت تری داشته باشد (پایین‌تر باشد) توانایی بیشتری برای احیا شدن دارد و کاتد سلول الکتروشیمیایی است.

سری الکتروشیمیایی: رتبه‌بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعه سودمندی را فراهم می‌کند که سری الکتروشیمیایی نامیده می‌شود.

نیروی الکتروموتوری سلول (emf)

نیروی الکتروموتوری سلول، یکشترین ولتاژی است که یک سلول الکتروشیمیایی می‌تواند تولید کند: $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ}$

توجه: جرم الکترود موجود در آند، همواره کاهش (lagr) و جرم الکترود موجود در کاتد، همواره افزایش (چاق) می‌شود.

شرط انجام پذیر بودن واکنش

اگر $E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$ باشد، واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است و در غیر این صورت در جهت عکس انجام پذیر است.

مثال: آیا فلز منیزیم می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟

حل: چون پتانسیل استاندارد منیزیم منفی تر است پس آند و پتانسیل استاندارد آهن مثبت تر و کاتد است.

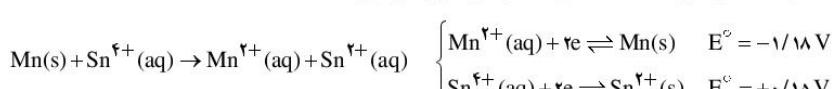
$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \quad E^{\circ} = -0.28 \text{ V}$ اکسایش در آند:

$\text{Fe(s)} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ کاهش در کاتد:

$\text{Mg(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe(s)} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = -0.44 - (-0.28) = +0.16 \text{ V}$ واکنش کلی:

از آن‌جا که پتانسیل سلول الکتروشیمیایی مذکور مثبت است، بنا براین واکنش انجام پذیر است.

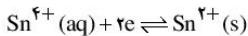
جبرانی دوم: ۸۷-۸۸: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش‌بینی کنید.



حل: پتانسیل منگنز منفی تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد:



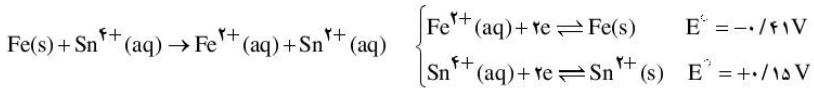
اکسایش در آند:



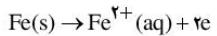
کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0/15 - (-1/18) = +1/33 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0 \quad \text{پس واکنش انجام پذیر است.}$$

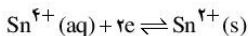
جبرانی دوم ۸۴-۸۵: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش یینی کنید.



حل: پتانسیل آهن منفی‌تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت‌تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد:



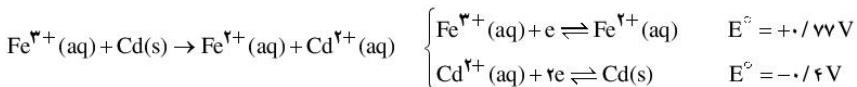
اکسایش در آند:



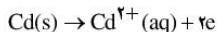
کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0/15 - (-0/41) = +0/56 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0 \quad \text{پس واکنش انجام پذیر است.}$$

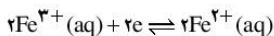
نیمسال دوم ۸۴-۸۵: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش یینی کنید.



حل: پتانسیل کادمیم منفی‌تر است پس آند و پتانسیل آهن مثبت‌تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد:



اکسایش در آند:



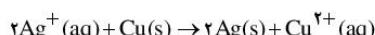
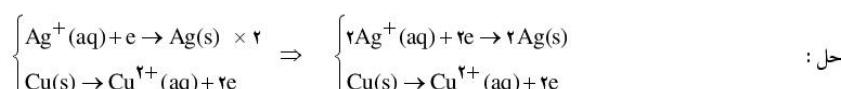
کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0/77 - (-0/4) = +1/17 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0 \quad \text{پس واکنش انجام پذیر است.}$$

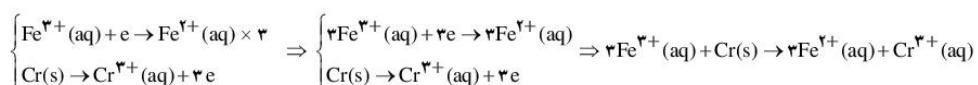
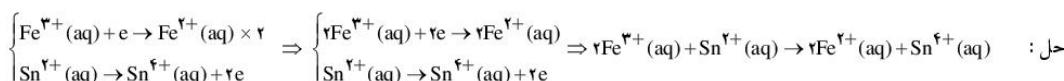
موازنۀ واکنش اکسایش - کاهش

هر واکنش را به دو نیم واکنش اکسایش و کاهش تبدیل کرده و هر یک را جداگانه موازنۀ می‌کنیم. سپس برای برابری تعداد الکترون‌ها در دو نیم واکنش، یکی یا هر دو را در اعداد مناسب ضرب می‌کنیم.

مثال: واکنش $\text{Ag}^{4+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cu}^{4+}(\text{aq})$ را موازنۀ کنید.



مثال: واکنش‌های اکسایش - کاهش داده شده را موازنۀ کنید.



نتجه: با گذشت زمان و کار کردن سلول، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد.

خانه نکور تجربی

شیمی (۲) پیش‌دانشگاهی (۲)

۱۳

نکته: پتانسیل سلول به غلظت کاتیون‌ها وابسته است. هرگاه غلظت کاتدی افزایش یا در محفظه آندی کاهش دهیم، پتانسیل سلول افزایش می‌یابد.

نکته: در سلول روی - مس با افزایش غلظت Cu^{2+} (aq) یا کاهش غلظت Zn^{2+} (aq) معادل در جهت رفت جابه‌جا شده و پتانسیل سلول افزایش



می‌یابد.

انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

سلول‌های الکتروشیمیایی به دو دسته طبقه بندی می‌شوند:

۱. سلول گالوانی

۲. سلول الکتروولتی

سلول گالوانی

سلول‌های گالوانی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. به سلول گالوانی، سلول ولتاوی نیز می‌گویند.

۲. انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند.

۳. هر دو نیم واکنش الکترودی به طور خودبدهود خود انجام می‌شوند. $(E_{\text{cell}}^{\circ})$

۴. ارتباط بین دو نیم سلول توسط پل نمکی یا اغشای متخالخل انجام می‌شود.

۵. جریان الکترون در مدار خارجی از آند به کاتد است و لامپ روشن می‌شود.

نکته: سلول‌های گالوانی خود به دو نوع، سلول‌های نوع اول و سلول‌های نوع دوم طبقه بندی می‌شوند.



سلول الکتروولتی

سلول‌های الکتروولتی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

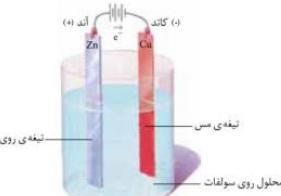
۱. انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کنند.

۲. واکنش خودبدهود نیست و با اعمال ولتاژ خارجی هر دو واکنش به سمت ایجاد تغییر شیمیایی

دخلخواه پیش می‌روند و فرایند گرم‌آگیر است.

۳. واکنش‌های اکسایش و کاهش در یک ظرف انجام می‌شوند.

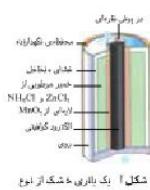
نکته: در سلول الکتروولتی روی - مس با ادامه فرایند، لایه نازکی از قلز روی بر سطح تیغه مس می‌نشیند.



انواع سلول گالوانی

از آنجایی که در سلول‌های گالوانی انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، از این سلول‌ها به عنوان منبع انرژی الکتروشیمیایی یاد می‌شود. سلول‌های گالوانی را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

۱. سلول نوع اول



• با ترتیب‌های خشک (قیلایی، لکلاش)، سلول‌های سوختی از جمله سلول‌های گالوانی نوع اول هستند.

• با تمام شدن واکنش دهنده‌های موجود در آن‌ها غیر فعال می‌شوند.

• امکان شارژ یا پر کردن دویاره آن‌ها وجود ندارد.



• نیروی الکتروموتوری این سلول‌ها مثبت است. $(E_{\text{cell}}^{\circ})$.

۲. سلول نوع دوم

شامل سلول‌های انباره‌ای (باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ (نیکل-کادمیم، باتری تلفن همراه و ...) هستند.

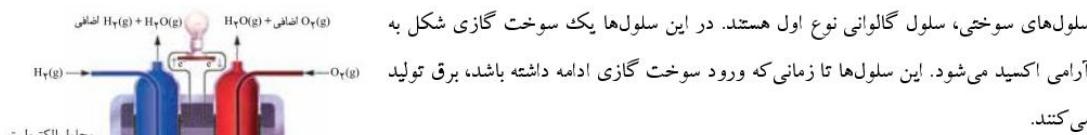


این سلول‌ها هم به عنوان سلول گالوانی عمل می‌کنند و هم به عنوان سلول الکتروولیتی عمل می‌کنند.

هنگام تولید برق، سلول گالوانی هستند.

هنگام شارژ شدن، سلول الکتروولیتی هستند.

سلول سوختی



این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.

جنس الکtroدها از گرافیت مخلخل و محلول الکتروولیت KOH است.

نکته: امروزه سلول‌های سوختی تازه‌ای به بازار راه یافته‌اند که به جای گاز خطرناک و آتش‌گیر هیدروژن، از سوخت ارزان و کم خطرتری مانند متان، گاز شهری یا برخی هیدروکربن‌های دیگر بهره می‌برند.

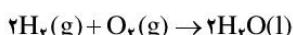
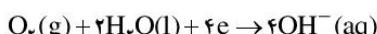
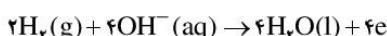
نکته: از معایب استفاده از گاز متان در سلول سوختی، تولید گاز کربن دی اکسید است که به علت اثر گلخانه‌ای برای محیط زیست زیان آور است.

کاربرد سلول سوختی

- تأمین برق و آب آشامیدنی فضایی‌ماها
- تأمین برق بیمارستان‌ها
- تأمین نیروی محرکه وسایل نقلیه سبک و سنگین

واکنش‌های سلول سوختی

در سلول سوختی نیم واکنش آنلی و کاتدی به صورت زیر انجام می‌شوند :



نیروی الکتروموتوری سلول سوختی :

اکسایش در آنلی :

کاهش در کاتد :

واکنش کلی سلول سوختی :

خوردگی آهن

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز به جز طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. واکنش‌پذیری بیش از اندازه اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن برای زنگ‌زدن، سبب ترد شدن، خرد شدن و فروریختن این فلزها می‌شود.

خوردگی: به ترد و خرد شدن و فروریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی گفته می‌شود.

نکته: برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی نیز دچار خوردگی می‌شوند.

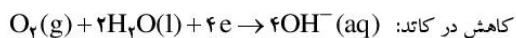
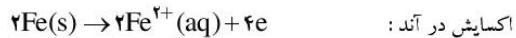
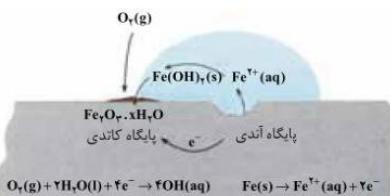
خانه نکور تجربی

شیمی (۲) پیش‌دانشگاهی (۲)

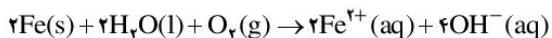
۱۵

فرآیند خوردگی آهن: هنگامی که یک قطعه آهن در تماس با یک قطره آب قرار می‌گیرد، یک واکنش اکسایش - کاهش در سطح آن روى می-

دهد:



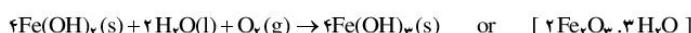
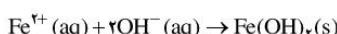
واکنش کلی خوردگی آهن به شرح زیر است:



نکته: الکترون‌ها از میان فلز و پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند (مدار درونی رسانای الکترونی). در حالی که یون‌ها در قطره آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته مدار را کامل می‌کنند.

نکته: بدون آب مدار یاد شده کامل نبوده و زنگ زدن روی نمی‌دهد.

نکته: یون‌های آهن (II) هنگام عبور از آب به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کنند. در ادامه این رسوب نیز اکسید می‌شود و به آهن (III) اکسید آب-پوشیده یا زنگ آهن تبدیل می‌شود.



راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

برای محافظت از آهن و ایجاد یک پوشش محافظت در برابر اکسیژن، آب و یون‌ها، راه‌های گوناگونی وجود دارد:

۱. رنگ کردن در پنجره‌های آهنی و بدن خودروها

۲. قیرانود کردن سطح لوله‌های نفتی

۳. حفاظت کاتدی (مهم‌ترین و پر کاربردترین روش محافظت فلزها)

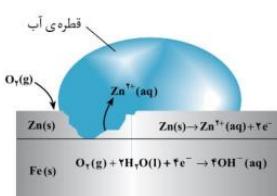
حفاظت کاتدی

اگر دو فلز که با یکدیگر در تماس هستند، در مجاورت هوای رطوبت قرار گیرند، بین آن دو نوعی سلول گالوانی به وجود می‌آید. در این سلول:

- فلزی که E° کوچکتری (منفی‌تر) دارد، نقش آند را ایفا می‌کند و با اکسایش یافتن چار خوردگی می‌شود.

- فلزی که E° بزرگتری (ثبت‌تر) دارد، نقش کاتد را ایفا می‌کند و با کاهش یافتن از خوردگی محافظت می‌شود. این فرایند را حفاظت کاتدی می‌گویند.

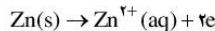
نکته: برای محافظت کاتدی آهن، آن را با کمک یک فلز فعال‌تر مانند منزیم یا روی مجاور می‌کنند. در این سلول منزیم یا روی نقش آند را ایفا کرده و با اکسایش خورده شده و موجب حفاظت کاتدی آهن می‌گردد.



آهن سفید یا گالوانیزه

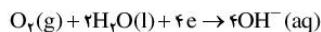
به آهنی که سطح آن با لایه نازکی از فلز روی پوشیده شده است، آهن سفید یا گالوانیزه می‌گویند.

هر گاه خراش در سطح آهن سفید ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول Zn به عنوان آند اکسایش یافته، خورده می‌شود.



اکسایش در آند:

الکترون‌های حاصل از اکسایش فلز روی در سطح فلز آهن و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می‌شود.

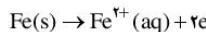


کاهش در کاتد:

در نتیجه آهن به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.

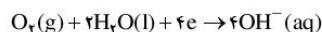
**حلبی**

به آهنه که سطح آن با لایه نازکی از فلز قلع پوشیده شده است، حلبی می‌گویند. که از آن برای ساختن قوطی‌های کسره و روغن نباتی استفاده می‌کنند. هر گاه در سطح حلبی خراش ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول Fe به عنوان آند اکسایش یافته، خوردگی می‌شود.



اکسایش در آند:

الکترون‌های حاصل از اکسایش فلز آهن در سطح فلز قلع و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می‌شود.

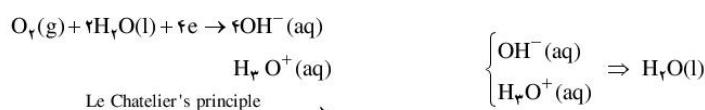
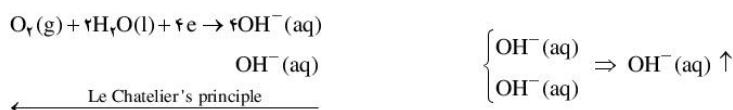


کاهش در کاتد:

در نتیجه قلع به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.



نکته: اسید میوه‌ها و اسید موجود در مواد غذایی بر قلع اثر نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت این فلز برای مدت یکشنبه محافظت می‌کنند. اگر قوطی‌های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد خوارکی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و این امر موجب فاسد شدن مواد غذایی درون قوطی می‌شود.

عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی آهن۱. **محیط اسیدی:** افزایش $[\text{H}_3\text{O}^+]$ طبق اصل لوشاپلیه سرعت زنگ زدن را افزایش می‌دهد:۲. **محیط بازی:** افزایش $[\text{OH}^-]$ طبق اصل لوشاپلیه سرعت زنگ زدن را کاهش می‌دهد:۳. **نمک‌های محلول:** وجود نمک‌های محلول مانند KNO_3 , NaCl , ... به عنوان الکترولیت، سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهند.۴. **مجاورت با فلزهای دارای E⁻:** کوچکتر: آهن به عنوان کاتد عمل کرده، حفاظت می‌شود و فلز دیگر خوردگی می‌شود و آهن زنگ نمی‌زند. مانند کلسیم، منزیم، روی و ...۵. **مجاورت با فلزهای دارای E⁺:** بزرگتر: آهن به عنوان آند عمل کرده، زنگ می‌زند و فلز دیگر در کاتد محافظت می‌شود. مانند مس، قلع و ... نکته: فلزاتی مانند قلع، نیکل، آلمینیوم، روی و کروم ظاهرآ زنگ نمی‌زنند. در این فلزات لایه سطحی اکسید شده و این لایه چسبنده، نفوذناپذیر و محافظت بوده و مانع ادامه خوردگی می‌شود (فلزات قمارک).

سؤالهای الکترولیتی

سلول الکترولیتی، سلولی است که با عبور جریان الکتریکی از درون محلول الکترولیت می‌توان یک واکنش شیمیایی را در جهت خلاف جهت طبیعی به پیش راند.

کاربرد سلولهای الکترولیتی

۱. تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب
۲. بالایش فلزها (حالص سازی)
۳. آبکاری فلزها

نکته: در سلولهای الکترولیتی انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود (عکس سلول گالوانی).

ساختمان سلول الکترولیتی

۱. سلول الکترولیتی شامل دو الکترود زغالی (گرافیت) است که در یک محلول الکترولیت فرو رفته است.

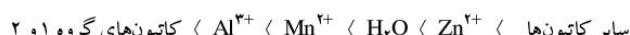
نکته: الکترولیت، یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یک ماده یونی در آب است.

۲. دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم وصل می‌شوند.

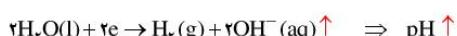
۳. آند، الکروودی است که در آن نیم واکنش اکسایش روى می‌دهد (چه در گالوانی (منفی) و چه در الکترولیتی (مثبت)).

۴. کاتد، الکروودی است که در آن نیم واکنش کاهش روى می‌دهد (چه در گالوانی (مثبت) و چه در الکترولیتی (منفی)).

۵. در رقابت کاتدی گونه‌ای برندۀ شده، کاهش می‌باید که E° بزرگتر (مثبت‌تری) داشته باشد.



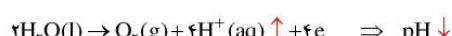
نکته: اگر در رقابت کاتدی، مولکول آب برندۀ شود:



۶. در رقابت آندی گونه‌ای برندۀ شده، اکسایش می‌باید که E° کوچکتر (منفی‌تری) داشته باشد.



نکته: اگر در رقابت آندی، مولکول آب برندۀ شود:



۷. یون‌های مثبت به سمت کاتد ($-$) و یون‌های منفی به سمت آند ($+$) مهاجرت می‌کنند. از این رو این یون‌ها به ترتیب کاتیون و آئیون نامیده می‌شوند.

برقکافت سدیم کلرید مذاب

فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب‌ها به صورت یون Na^+ مشاهده می‌شود. برای بدست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. به عنوان مثال، اگر هدف تهیه فلز سدیم از NaCl باشد، باید واکنش زیر در جهت معکوس خود به خود انجام گیرد.



نکته: محاسبه نشان می‌دهد که برای خود به خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالای حدود 4267°C نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

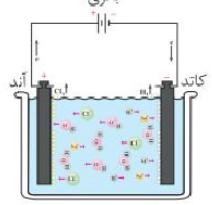
در صنعت فلز سدیم را از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب در سلول دانز (Downs cell) تهییه می‌کنند. سلول دانزیک سلول الکتروولتی است که نخستین بار در سال ۱۹۲۱ توسط شرکت (Du Pont) طراحی، ساخته و استفاده شد. در این سلول با کمک یک آند گرافیتی و یک کاتد آهنی، فلز سدیم خالص تهییه می‌شود.

۸۰°C NaCl مذاب در آند، آبیون Na^+ و مولکول آب وجود دارد. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، مثبت تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.



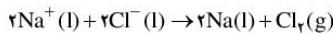
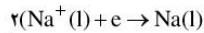
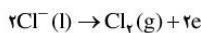
تولید صنعتی سدیم، گاز کلر

نیز به دست می‌آید.



برقکافت محلول غلیظ نمک خوارکی در آب

برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است. واکنش‌های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



نیم واکنش اکسایش آندی:

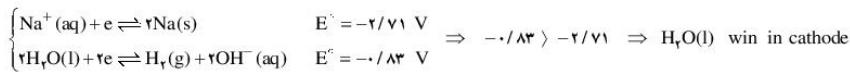
نیم واکنش کاهش کاتدی:

واکنش کلی سلول دانز:

برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

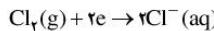
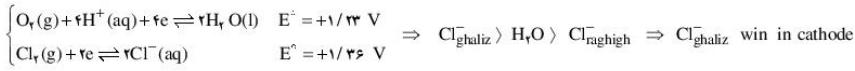
برای تعیین نیم واکنش‌های آندی و کاتدی باید رقابت گونه‌ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کیم.

رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارد. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، مثبت تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.



پس واکنش کاتدی:

رقابت آندی: در آند، آبیون Cl^- غلیظ و مولکول آب وجود دارد. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهشی یون کلرید غلیظ، منفی‌تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می‌شود.



پس واکنش آندی:



نتیجه:

نکته: در برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، در آند، گاز کلر و سدیم هیدروکسید و در کاتد، گاز هیدروژن آزاد می‌شود.

نکته: برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، فرآیندی صنعتی برای تهییه گاز کلر و محلول سدیم هیدروکسید است.

با ادامه برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

۱. غلظت $\text{OH}^- (\text{aq})$: افزایش می‌یابد. زیرا در کاتد تولید می‌شود.

۲. غلظت $\text{Na}^+ (\text{aq})$: افزایش می‌یابد. زیرا حال آب در حال مصرف شدن است، حجم محلول کاهش و غلظت یون سدیم افزایش می‌یابد.

۳. غلظت $\text{Cl}^- (\text{aq})$: کاهش می‌یابد. زیرا این یون (Cl^-) در حال مصرف شدن است.

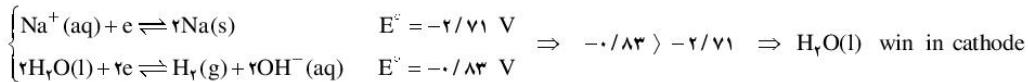
۴. در کاتد گاز هیدروژن آزاد می‌شود. به دلیل تولید یون $\text{OH}^- (\text{aq})$ ، خاصیت قلیایی دارد و pH افزایش می‌یابد.

۵. در آند گاز کلر آزاد می‌شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

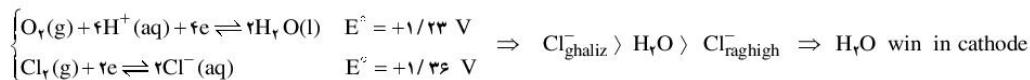
برای تعیین نیم واکنش‌های آندی و کاتدی باید رقابت گونه‌ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.

رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارند. از آن جا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، بزرگ‌تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.



پس واکنش کاتدی:

رقابت آندی: در آند، آئیون Cl^- رقیق و مولکول آب وجود دارند. از آن جا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، کوچک‌تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می‌شود.



پس واکنش آندی:

اکسایش در آند:

کاهش در کاتد:

واکنش کلی:

واکنش نهایی برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید:

نکته: در جریان برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید محیط خنثی و pH ثابت می‌ماند.

برقکافت آب



برقکافت آب فرایندی است که طی آن، آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود. برای برقکافت آب، باید نمکی را در آب حل کرد که یون‌های آن هم در آند و هم در کاتد نسبت به مولکول‌های آب بازنده باشند. بنابراین از محلول نمک‌هایی مانند Na_2SO_4 , KNO_3 , NaCl استفاده می‌کنند.

رقابت کاتدی: Na^+ بازنده است.

رقابت آندی: Cl^- بازنده است.

واکنش کلی:

نکته: از آن جا که حجم گاز هیدروژن تولید شده در کاتد دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده در آند است، بنابراین به راحتی می‌توان کاتد و آند را تشخیص داد.

استخراج آلمینیم

یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها، آلمینیم است. در صنعت، آلمینیم را از سنگ معدن آلمینیم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می آورند. چون نقطه ذوب آلومینای خالص $C = 2045^{\circ}$ است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرآیندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلمینای ناخالص را پس از خالص سازی در دمایی حدود $C = 960^{\circ}$ در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می کنند.

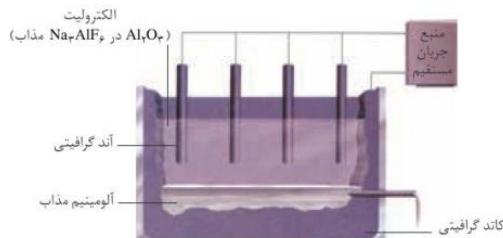
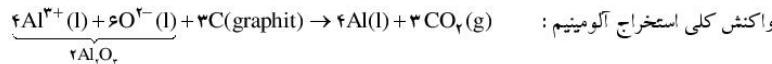


چارلزمارتن هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

شیمی دان آمریکایی، او در سن ۲۳ سالگی این روش را ابداع کرد.



تولید شده با گرافیت واکنش داده CO_2 آزاد می کند.



تولید آلمینیم به این روش، فرایند هال نامیده می شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶ میلادی آلمینیم به عنوان کمیاب بودن، از طلا و نقره گران تر بود. چون فرایند هال به عنوان مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی دارد، از این رو با بازیافت فلز آلمینیم می توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم ترین منابع تجدیدناپذیر، برخی از هزینه های تولید فلز آلمینیم را کاهش داد.

آبکاری

پوشاندن یک جسم بالایه نازک از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی، آبکاری نامیده می شود.

نکته: جسمی که روکش فلزی روی آن ایجاد می شود، باید رسانای جریان برق باشد.

در آبکاری اجسام باید نکات زیر را رعایت کرد:

۱. جسمی که باید روکش فلزی روی آن ایجاد شود، باید در کاتد (قطب منفی) قرار گیرد. یعنی باید به قطب منفی با تری وصل شود.
۲. فلزی که باید روی جسم دیگر بشنید باید در آند (قطب مثبت) قرار گیرد. یعنی باید به قطب مثبت با تری وصل شود.
۳. الکترولیت باید دارای کاتیون های فلز روکش (فلز آند) باشد.

نکته: در رقابت کاتدی، مولکول های H_2O نسبت به کاتیون های گروه ۱، ۲، $\text{Mn}^{4+}(aq)$ ، $\text{Al}^{3+}(aq)$ برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

نکته: در رقابت آندی، مولکول های H_2O نسبت به بنیان های اکسیژن دار معروف مانند NO_3^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، یون F^- و یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

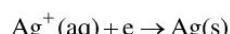
مثال: برای روکش کردن یک قاشق فلزی توسط فلز نقره، شکل دستگاه را رسم کرده، نیم واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

حل: فلز نقره را در آند، فلز دیگر را در کاتد و الکتروولیت را AgNO_3 انتخاب می‌کنند.

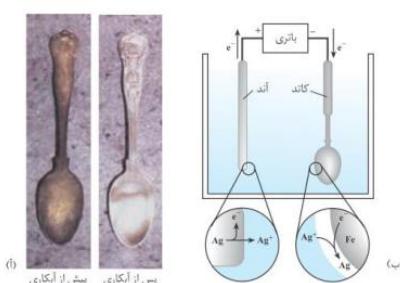
رقابت آندی: از بین $(\text{Ag}(s), \text{H}_2\text{O}(l), \text{NO}_3^-(aq))$ در آند، فلز نقره برند می‌شود.



رقابت کاتدی: از بین $(\text{Ag}^+(aq), \text{H}_2\text{O}(l))$ در کاتد، یون‌های نقره برند می‌شوند.



به این ترتیب پس از مدتی، لایه نازکی از فلز نقره، سطح قاشق فلزی را می‌پوشاند.



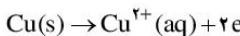
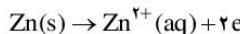
پالایش الکتروشیمیایی مس

پالایش الکتروشیمیایی فلزات، یکی دیگر از کاربردهای مهم برقکاف است. فلز‌های ناخالص را می‌توان از راه برقکاف تصفیه کرد و به فلزهای با خلوص بسیار بالا تبدیل نمود. در پالایش الکتروشیمیایی مس به موارد زیر توجه کنید:

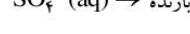
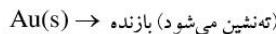
۱. محلول الکتروولیت شامل محلولی از مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است.

لکته: نقش سولفوریک اسید، اسیدی کردن محیط و جلوگیری از تشکیل رسوب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ است.

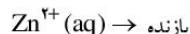
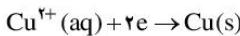
۲. مس ناخالص را به قطب مثبت باتری وصل می‌کنند تا در نقش قطب مثبت (آن) قرار گیرد. در مس ناخالص مقادیر اندکی از فلزهای روی، طلا و نقره وجود دارد. در جدول پتانسیل الکترودی استاندارد فلزهای روی و مس دارای E° کوچکتری در مقایسه با طلا و نقره هستند. از این رو و لذت بازتری را طوری تنظیم می‌کنند که اتم‌های مس و روی اکسایش یابند. اما اتم‌های طلا و نقره اکسایش نیافر و همراه سایر ناخالصی‌ها زیر آند تمنشین می‌شوند که به آن لجن آندی می‌گویند. البته مولکول‌های SO_4^{2-} نیز در رقابت آندی مطرح هستند اما در برابر اتم‌های مس و روی بازنده هستند. بنابراین تیغه آندی ناخالص به تدریج حل شده، لاغر می‌شود.



رقابت آندی :



۳. مس خالص را به قطب منفی باتری وصل می‌کنند تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. کاتیون‌های $\text{Zn}^{2+}(aq)$, $\text{Cu}^{2+}(aq)$ که در آند تولید شده بودند به سمت کاتد مهاجرت کرده و در آن‌جا برای گرفتن الکترون رقابت می‌کنند. با توجه به این که E° یون‌های $\text{Cu}^{2+}(aq)$ بزرگتر از $\text{Zn}^{2+}(aq)$ یون‌های $\text{Zn}^{2+}(aq)$ است، در کاتد برند می‌شوند. البته مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(l)$ نیز مطرح هستند که در رقابت با $\text{Cu}^{2+}(aq)$ بازنده خواهند بود. بنابراین در کاتد یون‌های $\text{Cu}^{2+}(aq)$ با گرفتن الکترون به صورت اتم‌های $\text{Cu}(s)$ بر سطح تیغه مس خالص می‌نشینند. به این ترتیب بر جرم تیغه افزوده شده و مقدار قابل توجهی مس خالص (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) بدست می‌آید.



رقابت آندی :

