

به نام خدا

www.1book.blog.ir

majidazizi06@gmail.com



- دانلود جزوات کمک آموزشی از اساتید برتر کشور
- دانلود سوالات کنکور های سراسری داخل و خارج کشور همراه با پاسخ تشریحی
- دانلود آزمون های آزمایشی قلمچی ، گزینه دو ، سنجش ، گاج و...
- دانلود تست های طبقه بندی شده همراه با پاسخ
- دانلود روش مطالعه انواع دروس اختصاصی و عمومی
- دانلود کارنامه رتبه های برتر همراه با مصاحبه
- دانلود پی دی اف تمامی کتب
- مشاوره و خدمات دیگر

مدیر سایت : مجید عزیزی



الکتروشیمی

علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله واکنش های شیمیایی 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 می دهند، الکترون را ارتباط دهنده شیمی و الکتریسته دانست. ذره ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم ها، تشکیل مولکول ها را ممکن می سازد و انتقال آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می آورد.

واکنش های اکسایش - کاهش

تعاریف قدیم اکسایش - کاهش

۱. بر اساس مبادله اکسیژن

۲. بر اساس مبدله هیدروژن

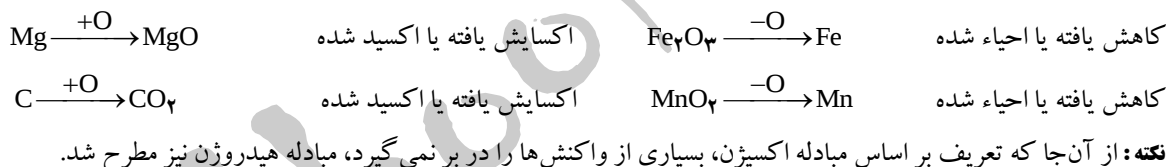
تعاریف جدید اکسایش - کاهش

۱. بر اساس مبادله الکترون

۲. بر اساس تغییر عدد اکسایش

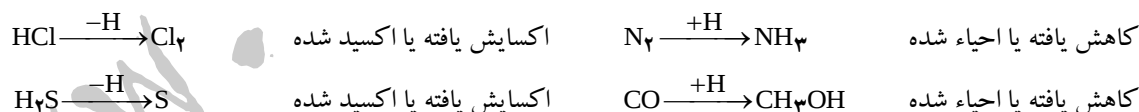
تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله اکسیژن

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



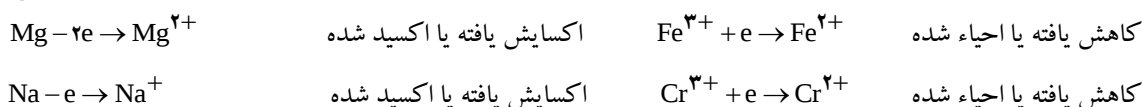
تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله هیدروژن

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

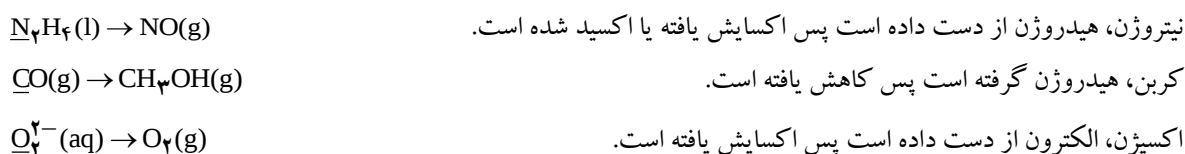


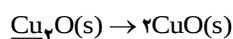
تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله الکترون

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



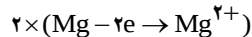
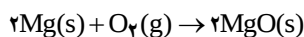
مثال: در هر یک از تبدیل های اتم زیر خط دار اکسایش یافته یا کاهش یافته است؟



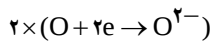


مس، اکسیژن گرفته است پس اکسایش یافته است.

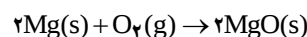
مثال: واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر گرفته، واکنش‌های اکسایش - کاهش و واکنش کلی را بنویسید.



اکسایش:



کاهش:



واکنش کلی:

نکته: 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.

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

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

الف) اکسایش - کاهش - اکسنده - کاهنده

ج) کاهش - اکسایش - اکسنده - کاهنده

ب) اکسایش - کاهش - کاهنده - اکسنده

د) کاهش - اکسایش - کاهنده - اکسنده

حل: گزینه (ج)

ک.س.ر.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.

ب) گرفتن - از - اکسید می‌کند - دادن - به - کاهش می‌دهد.

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

د) دادن - به - کاهش می‌دهد - گرفتن - از - اکسید می‌کند.

حل: گزینه (ب)

نکته: اکسایش (کاهنده): + اکسیژن - هیدروژن - الکترون + عدد اکسایش

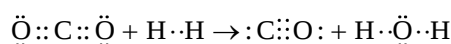
نکته: کاهش (اکسنده): - اکسیژن + هیدروژن + الکترون - عدد اکسایش

انتقال الکترون و عدد اکسایش

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

واکنش $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ تغییر 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

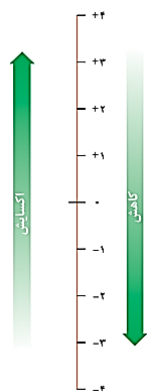
اکسایش نسبت داد.

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

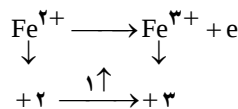
بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم با فرض یونی بودن پیوندها را عدد اکسایش گویند.

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

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

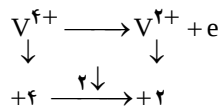


مثال: هنگامی که Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است:



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 ترکیب‌ها نکات زیر ضروری است:

۱. عدد اکسایش عناصر در حالت آزاد صفر است. $Fe, Cu, H_2, F_2, S_8, P_4, O_2, \dots$

۲. عدد اکسایش یون‌های تک اتمی برابر بار الکتریکی آن‌هاست. $Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, N^{3-}, \dots$

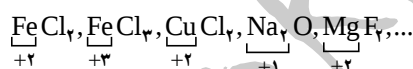
۳. عدد اکسایش فلوئور در همه ترکیب‌ها برابر ۱- است. $NaF, HOF, OF_2, O_2F_2, HF, \dots$

۴. عدد اکسایش هیدروژن در بیشتر ترکیب‌ها ۱+ است. اما در هیدریدهای فلزی ۱- است.

ترکیب‌های معمولی هیدروژن $HF, H_2O, NaOH, HClO_4, H_2SO_4, \dots$ (+۱)

هیدریدهای فلزی $NaH, MgH_2, LiH, \dots$ (-۱)

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



۶. عدد اکسایش اکسیژن در بیشتر ترکیب‌ها برابر ۲- است. $H_2O, NaOH, HClO_4, H_2SO_4, KMnO_4, \dots$

• عدد اکسایش اکسیژن در پراکسیدها ۱- است. $H_2O_2, Na_2O_2, \dots$

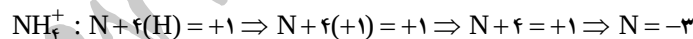
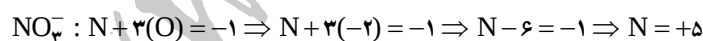
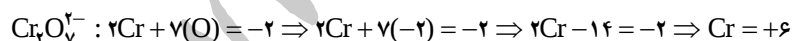
• عدد اکسایش اکسیژن در سوپراکسیدها $\frac{1}{2}$ - است. $KO_2, \dots$

• عدد اکسایش اکسیژن در OF_2 برابر ۲+ است.

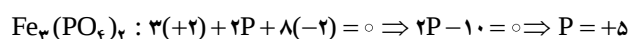
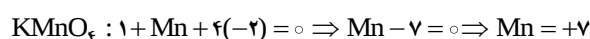
• عدد اکسایش اکسیژن در O_2F_2 برابر ۱+ است.

• عدد اکسایش اکسیژن در HOF برابر صفر است.

۷. مجموع عدد اکسایش همه عناصر در یک یون چند اتمی برابر بار الکتریکی آن یون است.



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



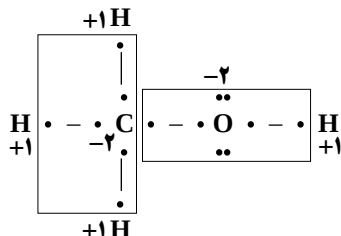
۹. تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار لوئیس

• 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 پیوندی بین دو اتم متفاوت، هر دو الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر نسبت دهید.
- الکترون‌های ناپیوندی 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 متانول مشخص کنید؟

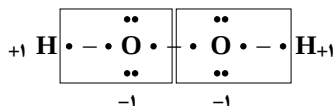


$$H : \circ \Rightarrow O.N = 1 - \circ = +1$$

$$C : \bullet \Rightarrow O.N = 4 - 6 = -2$$

$$O : \bullet \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

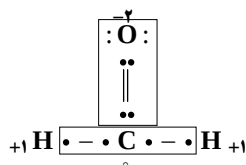
مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در هیدروژن پراکسید مشخص کنید؟



$$H : \circ \Rightarrow O.N = 1 - \circ = +1$$

$$O : \bullet \Rightarrow O.N = 6 - 7 = -1$$

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متانال مشخص کنید؟

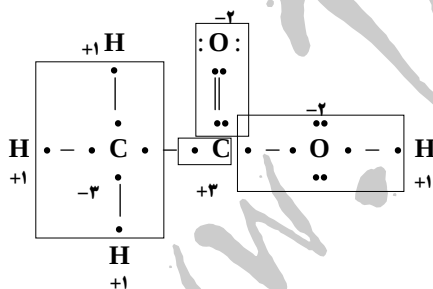


$$H : \circ \Rightarrow O.N = 1 - \circ = +1$$

$$C : \bullet \Rightarrow O.N = 4 - 4 = 0$$

$$O : \bullet \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

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



$$H : \circ \Rightarrow O.N = 1 - \circ = +1$$

$$C : \bullet \Rightarrow O.N = 4 - 7 = -3$$

$$C : \bullet \Rightarrow O.N = 4 - 1 = +3$$

$$O : \bullet \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

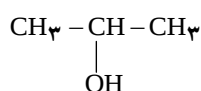
R-OH

C_nH_{m+1}-OH

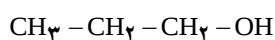
R = CH₃, C₂H₅, ...

الکرها

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



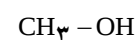
۲-پروپانول



۱-پروپانول



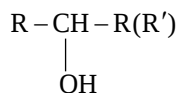
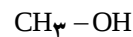
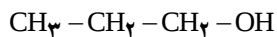
متانول (متیل الکل، الکل چوب) اتانول (اتیل الکل، الکل میوه)



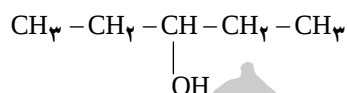
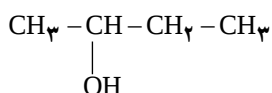
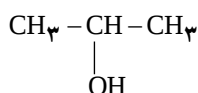
انواع الکلهای

الکلهای را بر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن حامل گروه عاملی OH به الکلهای نوع اول، دوم و سوم طبقه بندی می کنند:

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



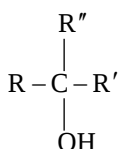
الکلهای نوع دوم: گروه عاملی OH به کربنی متصل است که به دو اتم کربن دیگر متصل شده است.



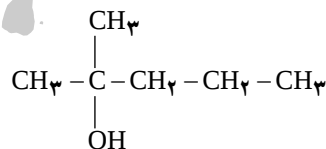
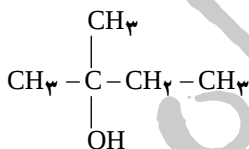
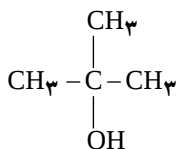
۲-پروپانول

۲-بوتانول

۳-پنتانول



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



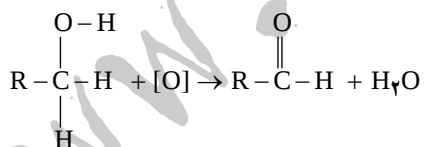
۲-متیل-۲-پروپانول

۲-متیل-۲-بوتانول

۲-متیل-۲-پنتانول

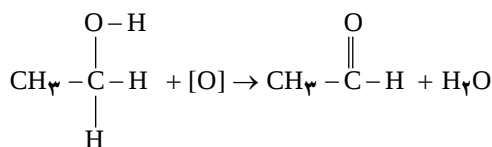
اکسایش الکلهای

اکسایش الکلهای نوع اول: از اکسایش الکلهای نوع اول، آلدهیدها به وجود می آیند.



الکلهای نوع اول

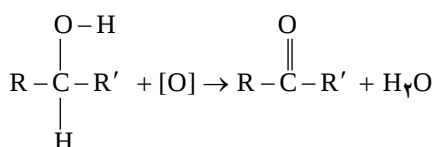
آلدهید



اتانول

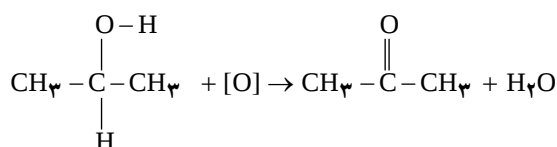
اتانال

اکسایش الکلهای نوع دوم: از اکسایش الکلهای نوع دوم، کتونها به وجود می آیند.



الکلهای نوع دوم

کتون

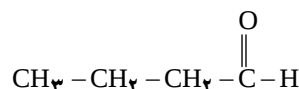
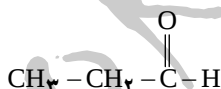
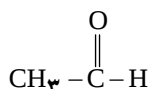


۲-پروپانول

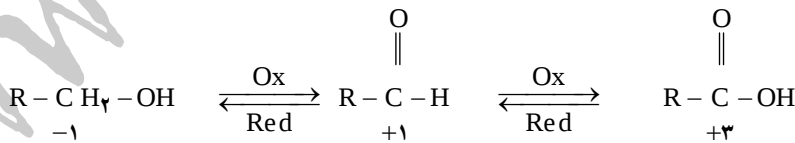
پروپانون

$$\begin{array}{c} \text{O-H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ | \\ \text{R}'' \end{array} + [\text{O}] \rightarrow \text{No Reaction}$$
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$


گروه کربونیل
 گروه آلکیل
 آلدهید
 کتون
 متانال
 (فرم آلدهید)
 مثالی از آلدهیدها
 پروپانون
 (استون)
 مثالی از کتون‌ها

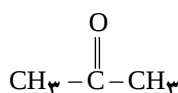
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$


يو تانال

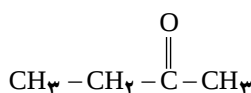
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{ox}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$$


گروه کربونیل
 گروه آلکیل
 متانال (فرم آلدهید)
 مثال: از آلدهیدها
 آلدهید
 کتون
 پروپانون (استون)
 مثال: از کتون‌ها

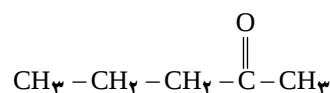
گرد آوری : مجید عزیزی



پروپانون (استون)



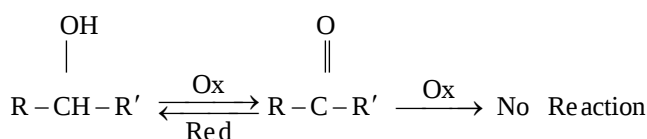
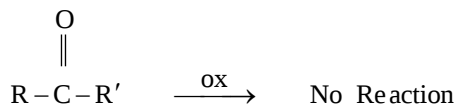
بوتانون



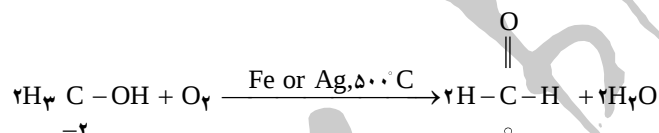
۲- پنتانون

نکته: ساده ترین کتون، پروپانون است که دارای سه اتم کربن می باشد. نام قدیمی آن استون است که به عنوان حلال لاک کاربرد دارد.

اکسایش کتون ها: کتون ها در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می دهند زیرا در کتون ها هیدروژن متصل به گروه کربونیل وجود ندارد:

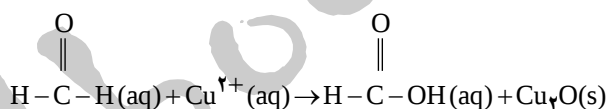


نکته: متانال را از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا به دست می آورند:



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

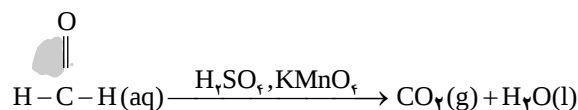
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ متانوئیک اسید به دست می آید:



متانال (فرمالدهید)

متانوئیک اسید (فرمیک اسید)

نکته: متانال در حضور یک اکسنده قوی به کربن دی اکسید تبدیل می شود نه به متانوئیک اسید:



اکسیدکننده های قوی: سولفومنگانیک اسید ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{KMnO}_4$) و سولفو کرومیک اسید ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

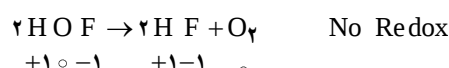
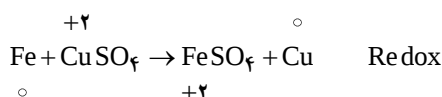
نکته: تفاوت مهم آلدهیدها و کتون ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. در حالی که این اتم در کتون ها وجود ندارد. از

این رو وجود اتم هیدروژن موجب اکسایش آلدهیدها به کربوکسیلیک اسیدها شده و به آن ها خاصیت کاهندگی چشم گیری می دهد. در حالی که

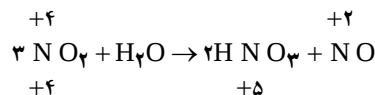
کتون ها اکسایش نیافته و از خود مقاومت نشان می دهند.

تشخیص واکنش اکسایش - کاهش

اگر در یک واکنش، عنصر به حالت آزاد وجود داشته باشد ($\text{Fe}, \text{F}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{P}_4, \dots$)، واکنش از نوع اکسایش کاهش است.



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



تسهیم نامتناسب: 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

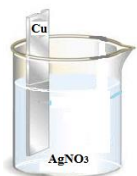
یکی از ویژگی‌های مهم فلزها، تمایل آن‌ها برای از دست دادن الکترون و تبدیل به یون مثبت است. لذا برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش لازم است تمایل نسبی دو گونه به اکسایش یا کاهش معین شود.



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



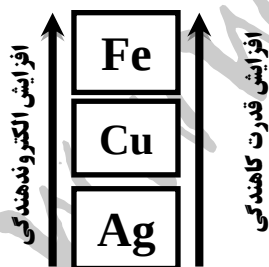
نتیجه: فلز آهن الکترون‌دهنده‌تر از فلز مس است پس آهن اکسید شده و از مس کاهنده‌تر است.



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:



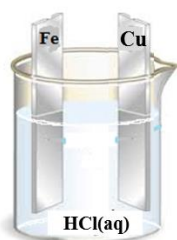
نتیجه: فلز مس الکترون‌دهنده‌تر از فلز نقره است پس مس اکسید شده و از نقره کاهنده‌تر است.



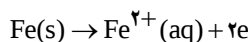
نکته: دو مثال فوق نشان می‌دهد که تمایل آهن برای از دست دادن الکترون بیشتر از مس و تمایل مس بیشتر از نقره است. بنابراین ترتیب دهندگی الکترون یا قدرت کاهندگی این سه فلز را در یک ستون مرتب خواهیم کرد.

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

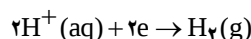
تعیین جایگاه هیدروژن



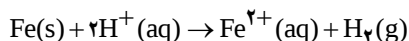
در یک بشر مقداری محلول هیدروکلریک اسید یک مولار، یک تیغه از فلز مس و یک تیغه از فلز آهن قرار می‌دهیم. مشاهده می‌شود که واکنش نسبتاً شدیدی بین آهن و هیدروکلریک اسید روی می‌دهد و حباب‌های گاز هیدروژن از آن متصاعد می‌شود. در حالی که در اطراف تیغه مس تغییری روی نمی‌دهد:



اکسایش در آند (کاهنده)

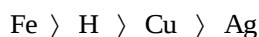


کاهش در کاتد (اکسنده)



واکنش کلی :

نتیجه: آهن الکترودهای خود را به یونهای هیدروژن می‌دهد و آن را به صورت گاز هیدروژن آزاد می‌کند. پس آهن از هیدروژن الکترود دهنده‌تر است.



اما هیدروژن الکترود 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 یا 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 پتانسیلی 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.

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

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

جریان الکترود: جهت جریان الکترودها 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 (پتاسیم کلرید یا پتاسیم نیترات) ارتباط دهنده دو نیم سلول است و دو نقش زیر را دارد :

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

۲. خنثی 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. آنیونهای پل نمکی به سمت آند و کاتیونهای آن به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند.

شرایط 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 را سمت چپ و کاتد یا قطب مثبت را در سمت راست رسم می‌کنند.

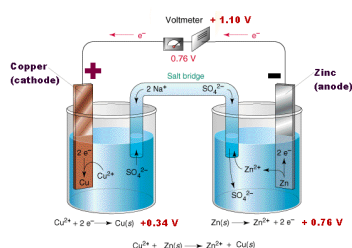
سلول الکتروشیمیایی روی - مس

الکتروود روی (Zn): اگر یک تیغه از جنس روی در یک بشر دارای محلول آبی یون‌های روی قرار داده شود، برای برقراری تعادل، تعدادی از اتم-

های روی الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی و محلول آن



الکتروود 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-



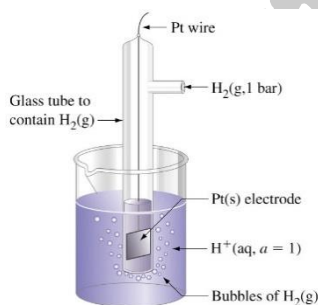
اگر این دو نیم سلول را به هم متصل کنیم، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن سلول الکتروشیمیایی روی - مس می‌گویند. در مدار بیرونی جریانی از الکترون‌ها از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس برقرار شده است. این مشاهده نشان می‌دهد که فلز روی تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون نسبت به الکتروود مس دارد.



پتانسیل‌های الکتروودی استاندارد

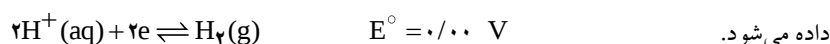
در یک سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکتروود با پتانسیل منفی‌تر به سمت الکتروود با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آن‌چه به وسیله ولت سنج اندازه‌گیری می‌شود تنها اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم سلول یاد شده است و اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و به طور مطلق اندازه‌گیری نمی‌شود.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

الکتروود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode)



الکتروود استاندارد هیدروژن شامل یک الکتروود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$

(محلولی که در آن $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ قرار دارد) و گاز هیدروژن با فشار ۱ atm از روی آن عبور

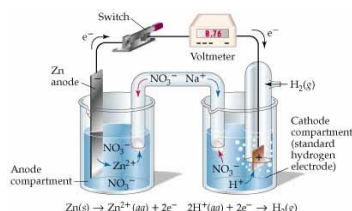


نکته: پتانسیل استاندارد هیدروژن در هر دمایی صفر در نظر گرفته می‌شود.

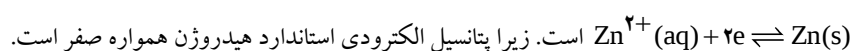
نکته: در یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و نیم سلول استاندارد هر عنصر، اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل



پتانسیل استاندارد روی (بالتر از هیدروژن)

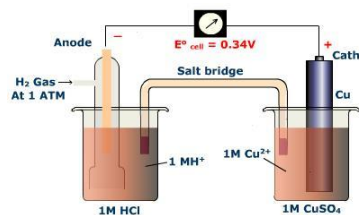


یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد روی را تشکیل می‌دهیم. اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکتروودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی



نکته: هر عنصری که بالاتر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکترودی آن منفی (-) بوده و از هیدروژن الکترون دهنده تر است و آند سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد.

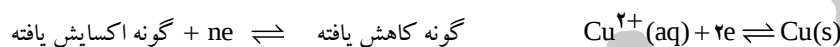
پتانسیل استاندارد مس (پایین تر از هیدروژن)



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

نکته: هر عنصری که پایین تر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکترودی آن مثبت (+) بوده و از هیدروژن الکترون گیرنده تر است و کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد.

نکته: طبق قرارداد پتانسیل الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل کاهشی استاندارد گزارش می شود:



نکته: پتانسیل کاهشی استاندارد برای عناصر بالای 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 (پایین تر باشد) توانایی بیشتری برای احیاء شدن دارد و کاتد سلول الکتروشیمیایی است.

سری الکتروشیمیایی: رتبه بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعه سودمندی را فراهم می کند که سری الکتروشیمیایی نامیده می شود.

نیروی الکتروموتوری سلول (emf)

نیروی الکتروموتوری سلول، بیشترین ولتاژی است که یک سلول الکتروشیمیایی می تواند تولید کند: $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ}$
توجه: جرم الکترود موجود در آند، همواره کاهش (لاغر) و جرم الکترود موجود در کاتد، همواره افزایش (چاق) می شود.

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 می تواند آهن را از محلول آبی دارای یون های آهن (II) خارج کند؟
 $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg} : E^{\circ} = -2/38 \text{ V}$

حل: چون پتانسیل استاندارد منیزیم منفی تر است پس آند و پتانسیل استاندارد آهن مثبت تر و کاتد است.
 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} : E^{\circ} = -0/44 \text{ V}$

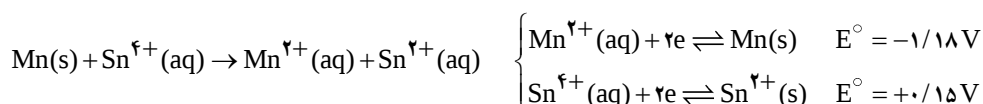
اکسایش در آند: $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^{\circ} = -2/38 \text{ V}$

کاهش در کاتد: $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^{\circ} = -0/44 \text{ V}$

واکنش کلی: $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = -0/44 - (-2/38) = +1/94 \text{ V}$

از آن جا که پتانسیل سلول الکتروشیمیایی مذکور مثبت است، بنابراین واکنش انجام پذیر است.

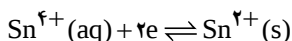
جبرانی دوم ۸۸-۸۷: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.



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



اکسایش در آند:



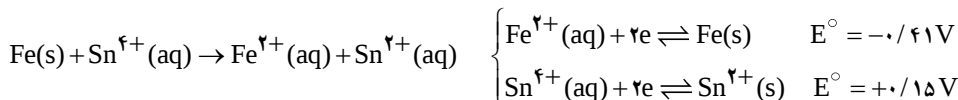
کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0.15 - (-0.18) = +0.33 \text{ V}$$

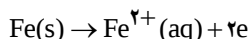
$$\Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$$

پس واکنش انجام پذیر است.

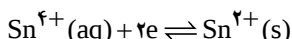
جبرانی دوم ۸۵-۸۴: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.



حل: پتانسیل آهن منفی تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد:



اکسایش در آند:



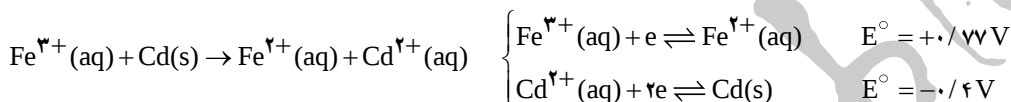
کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0.15 - (-0.41) = +0.56 \text{ V}$$

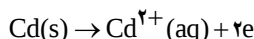
$$\Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$$

پس واکنش انجام پذیر است.

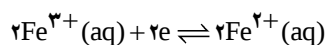
نیمسال دوم ۸۵-۸۴: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.



حل: پتانسیل کادمیم منفی تر است پس آند و پتانسیل آهن مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد:



اکسایش در آند:



کاهش در کاتد:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{C}}^{\circ} - E_{\text{A}}^{\circ} = +0.77 - (-0.4) = +1.17 \text{ V}$$

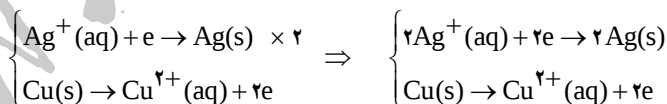
$$\Rightarrow E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$$

پس واکنش انجام پذیر است.

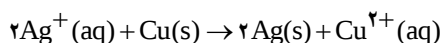
موازنه واکنش اکسایش - کاهش

هر واکنش را به دو نیم واکنش اکسایش و کاهش تبدیل کرده و هر یک را جداگانه موازنه می کنیم. سپس برای برابری تعداد الکترون ها در دو نیم واکنش، یکی یا هر دو را در اعداد مناسب ضرب می کنیم.

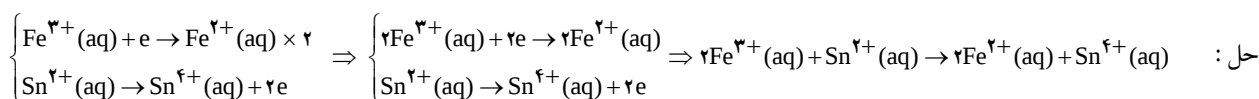
مثال: واکنش $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را موازنه کنید.



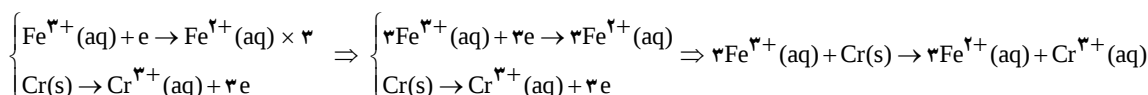
حل:



مثال: واکنش های اکسایش - کاهش داده شده را موازنه کنید.



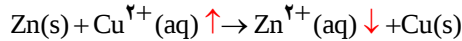
حل:



نکته: با گذشت زمان و کار کردن سلول، ولتاژ سلول کاهش می یابد.

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

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



انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

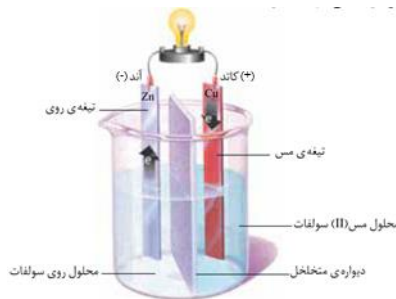
سلول‌های الکتروشیمیایی به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند:

۱. سلول گالوانی
۲. سلول الکترولیتی

سلول گالوانی

سلول‌های گالوانی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. به سلول گالوانی، سلول ولتایی نیز می‌گویند.
۲. انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند.
۳. هر دو نیم واکنش الکترودی به طور خودبه‌خود انجام می‌شوند. ($E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$)
۴. ارتباط بین دو نیم سلول توسط پل نمکی یا غشاء متخلخل انجام می‌شود.
۵. جریان الکترون در مدار خارجی از آند به کاتد است و لامپ روشن می‌شود.

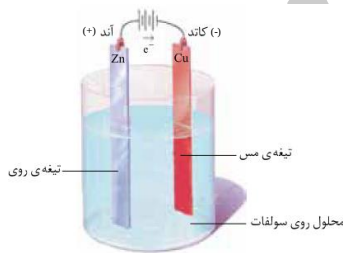


نکته: سلول‌های گالوانی خود به دو نوع، سلول‌های نوع اول و سلول‌های نوع دوم طبقه‌بندی می‌شوند.

سلول الکترولیتی

سلول‌های الکترولیتی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کنند.
۲. واکنش خودبه‌خود نیست و با اعمال ولتاژ خارجی هر دو واکنش به سمت ایجاد تغییر شیمیایی دلخواه پیش می‌روند و فرایند گرماگیر است.
۳. واکنش‌های اکسایش و کاهش در یک ظرف انجام می‌شوند.



نکته: در سلول الکترولیتی روی - مس با ادامه فرایند، لایه نازکی از فلز 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

- باتری‌های خشک (قلیایی، لکلانته) و 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 دوباره آن‌ها وجود ندارد.
- نیروی الکتروموتوری این سلول‌ها مثبت است ($E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$).

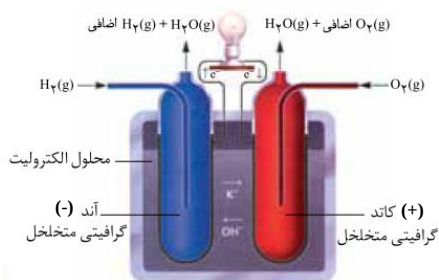


۲. سلول نوع دوم

- 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 الکترولیتی عمل می‌کنند.
- هنگام تولید برق، سلول گالوانی هستند.
- هنگام شارژ شدن، سلول الکترولیتی هستند.



سلول سوختی



سلول‌های سوختی، سلول گالوانی نوع اول هستند. در این سلول‌ها یک سوخت گازی شکل به آرامی اکسید می‌شود. این سلول‌ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد، برق تولید می‌کنند.

- این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.
- جنس الکترودها از گرافیت متخلخل و محلول الکترولیت 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.

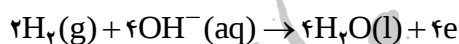
نکته: از معایب استفاده از گاز متان در سلول سوختی، تولید گاز کربن دی اکسید است که به علت اثر گلخانه‌ای برای محیط زیست زیان‌آور است.

کاربرد سلول سوختی

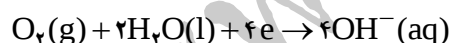
- تأمین برق و آب آشامیدنی فضاییماها
- تأمین برق بیمارستان‌ها
- تأمین نیروی محرکه وسایل نقلیه سبک و سنگین

واکنش‌های سلول سوختی

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



اکسایش در آند:



کاهش در کاتد:



واکنش کلی سلول سوختی:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{c}}^\circ - E_{\text{a}}^\circ = 0/4 - (-0/83) = +1/23 \text{ V}$$

نیروی الکتروموتوری سلول سوختی:

خوردگی آهن

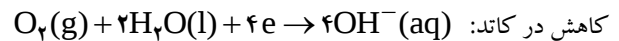
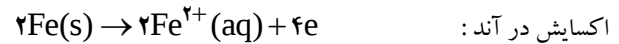
اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز به جز طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. واکنش‌پذیری بیش از اندازه اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن برای زنگ زدن، سبب تُرد شدن، خُرد شدن و فروریختن این فلزها می‌شود.

خوردگی: به تُرد و خُرد شدن و فروریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی گفته می‌شود.

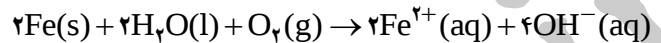
نکته: برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی نیز دچار خوردگی می‌شوند.

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

دهد:



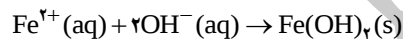
واکنش کلی خوردگی آهن به شرح زیر است:



نکته: الکترون ها از میان فلز و پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می یابند (مداردرونی رسانای الکترونی). در حالی که یون ها در قطره آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته مدار را کامل می کنند.

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

نکته: یون های آهن (II) هنگام عبور از آب به صورت Fe(OH)_2 رسوب می کنند. در ادامه این رسوب نیز اکسید می شود و به آهن (III) اکسید آب - پوشیده یا زنگ آهن تبدیل می شود.



راه های جلوگیری از خوردگی آهن

برای محافظت از آهن و ایجاد یک پوشش محافظ در برابر اکسیژن، آب و یون ها، راه های گوناگونی وجود دارد:

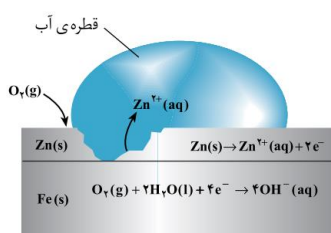
۱. رنگ کردن در و پنجره های آهنی و بدنه خودروها
۲. قیراندود کردن سطح لوله های نفتی
۳. حفاظت کاتدی (مهم ترین و پر کاربردترین روش محافظت فلزها)

حفاظت کاتدی

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

- فلزی که E° کوچکتری (منفی تر) دارد، نقش آند را ایفا می کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می شود.
- فلزی که E° بزرگتری (مثبت تر) دارد، نقش کاتد را ایفا می کند و با کاهش یافتن از خوردگی محافظت می شود. این فرایند را حفاظت کاتدی می گویند.

نکته: برای محافظت کاتدی آهن، آن را با کمک یک فلز فعال تر مانند منیزیم یا روی مجاور می کنند. در این سلول منیزیم یا روی نقش آند را ایفا کرده و با اکسایش خورده شده و موجب حفاظت کاتدی آهن می گردد.



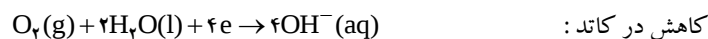
آهن سفید یا گالوانیزه

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

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



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



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



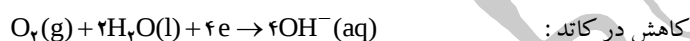
حلبی



به آهنی که سطح آن با لایه نازکی از فلز قلع پوشیده شده است، حلبی می‌گویند. که از آن برای ساختن قوطی‌های کنسرو 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، خورده می‌شود.



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



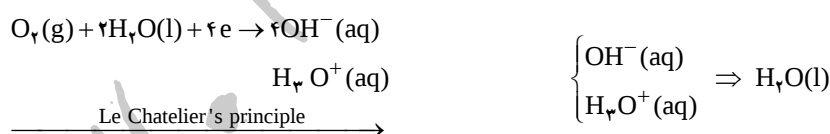
در نتیجه قلع به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.



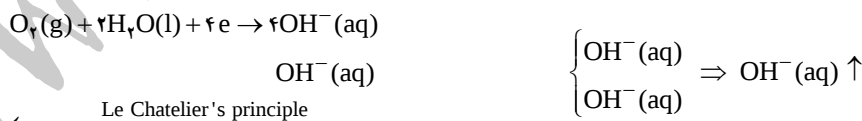
نکته: اسید میوه‌ها و اسید موجود در مواد غذایی بر قلع اثر نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت این فلز برای مدت بیشتری محفوظ می‌مانند. اگر قوطی - های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد خوراکی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و این امر موجب فاسد شدن مواد غذایی درون قوطی می‌شود.

عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی آهن

۱. **محیط اسیدی:** افزایش $[\text{H}_3\text{O}^+]$ طبق اصل لوشاتلیه سرعت زنگ زدن را افزایش می‌دهد:



۲. **محیط بازی:** افزایش $[\text{OH}^-]$ طبق اصل لوشاتلیه سرعت زنگ زدن را کاهش می‌دهد:



۳. **نمک‌های محلول:** وجود نمک‌های محلول مانند NaCl , KNO_3 , ... 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 خورده می‌شود و آهن زنگ نمی‌زند. مانند کلسیم، منیزیم، 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، آلومینیوم، روی و کروم ظاهراً زنگ نمی‌زنند. در این فلزات لایه سطحی اکسید شده و این لایه چسبنده، نفوذناپذیر و محافظ بوده و مانع ادامه خوردگی می‌شود (فلزات قنارک).

سلول‌های الکترولیتی

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

کاربرد سلول‌های الکترولیتی

۱. تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب
 ۲. پالایش فلزها (خالص سازی)
 ۳. آبکاری فلزها
- نکته: در سلول‌های الکترولیتی انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود (عکس سلول گالوانی).

ساختمان سلول الکترولیتی

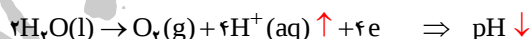
۱. سلول الکترولیتی شامل دو الکترود زغالی (گرافیت) است که در یک محلول الکترولیت فرو رفته است.
نکته: الکترولیت، یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یک ماده یونی در آب است.
۲. دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم وصل می‌شوند.
۳. آند، الکترودی است که در آن نیم واکنش اکسایش روی می‌دهد (چه در گالوانی منفی) و چه در الکترولیتی (مثبت).
۴. کاتد، الکترودی است که در آن نیم واکنش کاهش روی می‌دهد (چه در گالوانی مثبت) و چه در الکترولیتی (منفی).
۵. در رقابت کاتدی گونه‌ای برنده شده، کاهش می‌یابد که E° بزرگتری (مثبت‌تری) داشته باشد.
سایر کاتیون‌ها $\langle \text{Al}^{3+} \rangle \langle \text{Mn}^{2+} \rangle \langle \text{H}_2\text{O} \rangle \langle \text{Zn}^{2+} \rangle$ کاتیون‌های گروه ۱ و ۲
 E° بزرگتر $\leftarrow$ برنده در کاهش
 E° کوچکتر $\leftarrow$ بازنده در کاهش
نکته: اگر در رقابت کاتدی، مولکول آب برنده شود:



۶. در رقابت آندی گونه‌ای برنده شده، اکسایش می‌یابد که E° کوچکتری (منفی‌تری) داشته باشد.



- E° بزرگتر $\leftarrow$ بازنده در اکسایش
 E° کوچکتر $\leftarrow$ برنده در اکسایش
نکته: اگر در رقابت آندی، مولکول آب برنده شود:



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

برفکافت سدیم کلرید مذاب

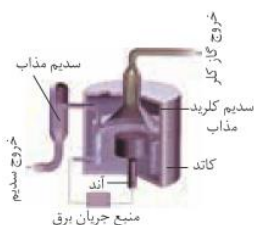
فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب‌ها به صورت یون Na^+ مشاهده می‌شود. برای به دست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. به عنوان مثال، اگر هدف تهیه فلز سدیم از NaCl باشد، باید واکنش زیر در جهت معکوس خودبه‌خود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



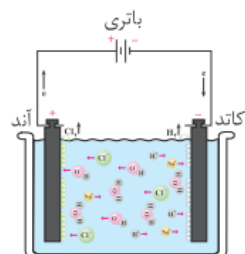
نکته: محاسبه نشان می‌دهد که برای خودبه‌خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمای ممکن نیست.

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

NaCl خالص در 801°C ذوب می‌شود. افزودن مقدار CaCl_2 به آن دمای ذوب را تا حدود 580°C پایین می‌آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟

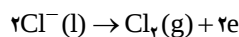


سلول دانز در فرایند تولید صنعتی سدیم، گاز کلر نیز به دست می‌آید.

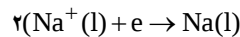


برقکافت محلول غلیظ نمک خوراکی در آب

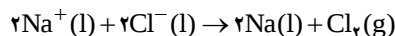
برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است. واکنش‌های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



نیم واکنش اکسایش آندی:



نیم واکنش کاهش کاتدی:

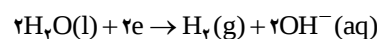
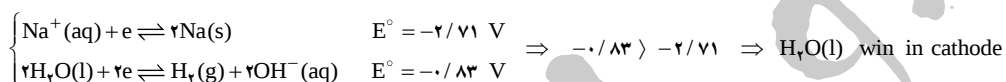


واکنش کلی سلول دانز:

برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

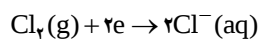
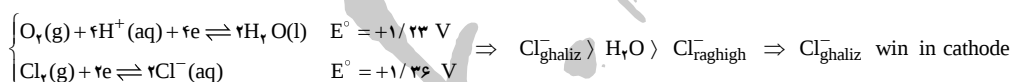
برای تعیین نیم واکنش‌های آندی و کاتدی باید رقابت گونه‌ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.

رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^{+} و مولکول آب وجود دارند. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهش آبی، مثبت‌تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.

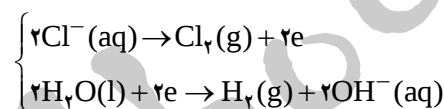


پس واکنش کاتدی:

رقابت آندی: در آند، آنیون Cl^{-} غلیظ و مولکول آب وجود دارند. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهش یون کلرید غلیظ، منفی‌تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می‌شود.



پس واکنش آندی:



نتیجه:



واکنش کلی:

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 تهیه 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 حلال 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.

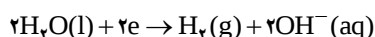
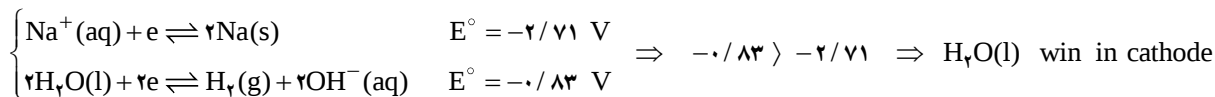
۴. در کاتد گاز هیدروژن آزاد می‌شود. به دلیل تولید یون هیدروکسید (OH^{-})، خاصیت قلیایی دارد و pH افزایش می‌یابد.

۵. در آند گاز کلر آزاد می‌شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

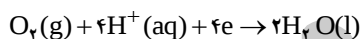
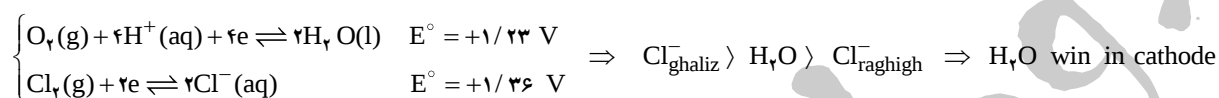
برای تعیین نیم واکنش های آندی و کاتدی باید رقابت گونه ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.

رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارند. از آن جا که پتانسیل استاندارد کاهش آبی، بزرگ تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می شود.

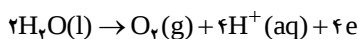


پس واکنش کاتدی:

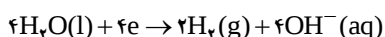
رقابت آندی: در آند، آنیون Cl^- رقیق و مولکول آب وجود دارند. از آن جا که پتانسیل استاندارد کاهش آبی، کوچک تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می شود.



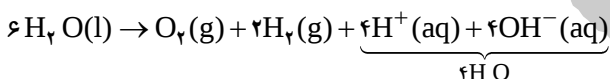
پس واکنش آندی:



اکسایش در آند:



کاهش در کاتد:



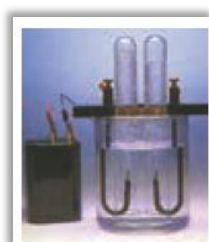
واکنش کلی:



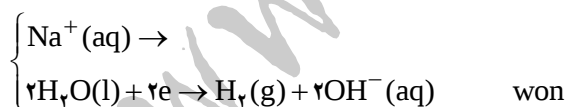
واکنش نهایی برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید:

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

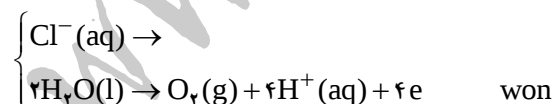
برقکافت آب



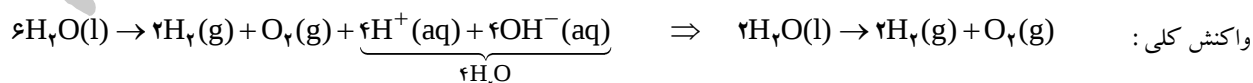
برقکافت آب فرایندی است که طی آن، آب به عنصرهای سازنده اش تجزیه می شود. برای برقکافت آب، باید نمکی را در آب حل کرد که یون های آن هم در آند و هم در کاتد نسبت به مولکول های آب بازنده باشند. بنابراین از محلول نمک هایی مانند NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 استفاده می کنند.



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 می توان کاتد و آند را تشخیص داد.

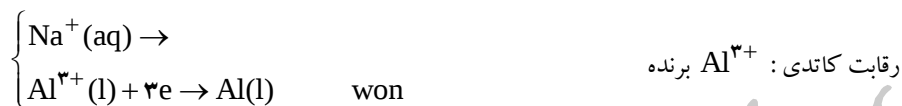
استخراج آلومینیم

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

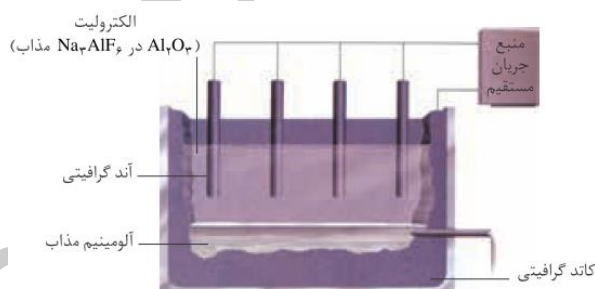
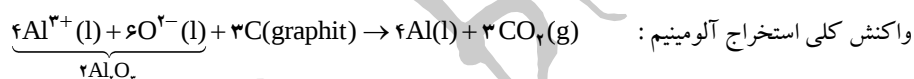


چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

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

آبکاری

پوشاندن یک جسم با لایه 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 باتری وصل شود.
۲. فلزی که باید روی جسم دیگر بنشیند باید در آند (قطب مثبت) قرار گیرد. یعنی باید به قطب مثبت باتری 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، $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

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

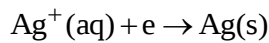
مثال: برای روکش کردن یک قاشق فلزی توسط فلز نقره، شکل دستگاه را رسم کرده، نیم واکنش های آندی و کاتدی را بنویسید.

حل: فلز نقره را در آند، فلز دیگر را در کاتد و الکترولیت را AgNO_3 انتخاب می کنند.

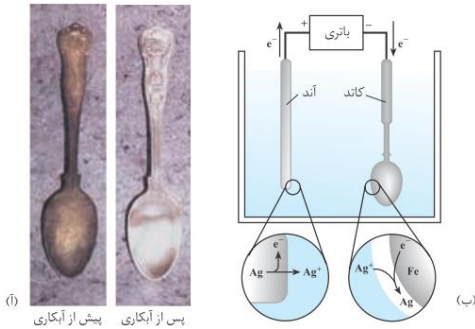
رقابت آندی: از بین Ag(s) ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ ، $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ در آند، فلز نقره برنده می شود.



رقابت کاتدی: از بین $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ در کاتد، یون های نقره برنده می شوند.



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



پالایش الکتروشیمیایی مس

پالایش الکتروشیمیایی فلزات، یکی دیگر از کاربردهای مهم برقکافت است. فلزهای ناخالص را می توان از راه برقکافت تصفیه کرد و به فلزهایی با

خلوص بسیار بالا تبدیل نمود. در پالایش الکتروشیمیایی مس به موارد زیر توجه کنید:

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

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

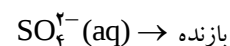
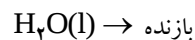
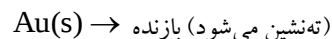
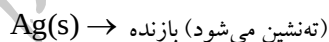
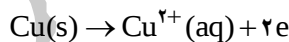
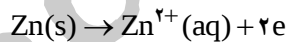
۲. **مس ناخالص** را به **قطب مثبت** باتری وصل می کنند تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. در مس ناخالص مقادیر اندکی از فلزهای روی، طلا

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 ولتاژ باتری را طوری تنظیم می کنند که اتم های مس و روی اکسایش یابند. اما اتم های طلا و نقره اکسایش نیافته و همراه سایر ناخالصی ها

زیر آند ته نشین می شوند که به آن لجن آندی می گویند. البته مولکول های $\text{H}_2\text{O(l)}$ ، $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ نیز در رقابت آندی مطرح هستند اما

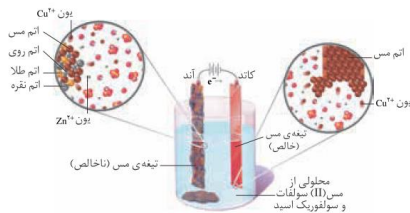
در برابر اتم های مس و روی بازنده هستند. بنابراین تیغه آندی ناخالص به تدریج حل شده، لاغر می شود.



این جزوه از سایت

رقابت آندی:

www.1book.blog.ir



دانلود شده است

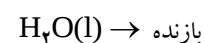
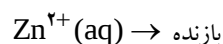
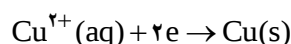
۳. **مس خالص** را به **قطب منفی** باتری وصل می کنند تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. کاتیون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ که در

آند تولید شده بودند به سمت کاتد مهاجرت کرده و در آن جا برای گرفتن الکترون رقابت می کنند. با توجه به این که E° یون های

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ بزرگتر از E° یون های $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ است، در کاتد برنده می شوند. البته مولکول های $\text{H}_2\text{O(l)}$ نیز مطرح هستند که در

رقابت با $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ بازنده خواهند بود. بنابراین در کاتد یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ با گرفتن الکترون به صورت اتم های Cu(s) بر سطح

تیغه مس خالص می نشینند. به این ترتیب بر جرم تیغه افزوده شده و مقدار قابل توجهی مس خالص (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) به دست می آید.



رقابت آندی: