



بخش ۴ الکتروشیمی

انرژی الکتریکی، پرکاربردترین شکل انرژی در زندگی امروزی است. از انتقال یک پیام عصبی تا صنایع الکترونیک، حمل و نقل، مهندسی پزشکی، روشنایی خانه‌ها و... همگی به انرژی الکتریکی وابسته‌اند. از این‌رو، همه کشورهای جهان تلاش می‌کنند راه‌هایی برای تولید انرژی الکتریکی ارزان و پاک بیابند. امروزه بخش عمده انرژی الکتریکی از انجام واکنش‌های شیمیایی که با داد و ستد الکترون همراه‌اند، تأمین می‌شود. آگاهی از چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها و دانش الکتروشیمی می‌تواند راهکارهای مناسبی برای رفع چالش کمبود انرژی ارائه دهد.

بام مسی و سرخ‌فام آرامگاه حافظ با گذشت زمان تغییر رنگ داده است



واحد یادگیری ۲۶

موضوع: الکتروشیمی، اکسایش - کاهش

از صفحه ۹۱ تا صفحه ۹۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- واکنش‌های شیمیایی را یکی از راه‌های تولید انرژی الکتریکی بداند.
- ۲- با تاریخ ایران در تولید پیل اشکانی آشنا شود.
- ۳- با واکنش‌های اکسایش - کاهش آشنا شود.
- ۴- مفهوم نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش را درک کند.
- ۵- توانایی تشخیص نیم واکنش‌های اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با مفهوم اکسند و کاهنده آشنا شود.
- ۷- توانایی تعیین اکسند و کاهنده را در یک واکنش شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

از سلول لیمو یا سیب زمینی برای تولید الکتریسیته می‌توان استفاده کرد .



واحد یادگیری ۲۷

موضوع : موازنه واکنش ها - عدد اکسایش
از صفحه ۹۴ تا صفحه ۹۶ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف های آموزشی

- ۱- برابری الکترون های مبادله شده در یک واکنش اکسایش - کاهش را درک کند.
- ۲- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش را براساس یک واکنش کلی کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- با تعیین الکترون های مبادله شده در نیم واکنش های کاهش و اکسایش بتواند یک واکنش را موازنه کند.
- ۴- توانایی موازنه واکنش ها با استفاده از نیم واکنش ها را در واکنش های اکسایش - کاهش کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- با مفهوم عدد اکسایش آشنا شود.
- ۶- تغییر عدد اکسایش یک عنصر را نشانه ای از واکنش اکسایش - کاهش بداند.
- ۷- با محاسبه عدد اکسایش عناصر در ترکیبات آشنا شود.
- ۸- با گستره تغییر عدد اکسایش آشنا شود.
- ۹- توانایی تعیین گونه کاهش یا اکسایش یافته را با استفاده از تغییر عدد اکسایش کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی تعیین عدد اکسایش را با ساختار الکترون نقطه ای کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- توانایی تعیین اکسنده و کاهنده را با توجه به تغییر عدد اکسایش کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۸

موضوع: آلدهیدها و کتون‌ها

صفحه ۹۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلدهیدها و کتون‌ها به عنوان دو دسته از ترکیب‌های آلی آشنا شود.
- ۲- تشابه و تفاوت ساختاری آلدهید و کتون را بشناسد.
- ۳- با علت خاصیت کاهندگی در آلدهیدها آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن معادله اکسایش الکل‌های نوع اول را کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی نوشتن معادله اکسایش آلدهیدها را کسب و در خود تقویت کند.

واحد یادگیری ۲۹

موضوع: رقابت

از صفحه ۹۷ تا صفحه ۹۹ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم تمایل نسبی دو گونه به اکسایش یا کاهش آشنا شود.
- ۲- مفهوم رقابت برای داد و ستد الکترون را درک کند.
- ۳- در یک واکنش اکسایش - کاهش بتواند براساس گونه‌های اکسایش یا کاهش یافته رقابت گونه‌های اکسایش یا کاهش را با هم مقایسه کند.
- ۴- توانایی انجام عملی آزمایش و مقایسه تمایل یک گونه به اکسایش یا کاهش را داشته باشد.
- ۵- مفهوم رقابت و نتایج آن را در بُعد میکروسکوپی درک کند.



موضوع : سلول الکتروشیمیایی

از صفحه ۹۹ تا صفحه ۱۰۰ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم نیم سلول آشنا شود.
- ۲- اجزای تشکیل دهنده یک نیم سلول را بشناسد.
- ۳- نیم واکنش انجام شده در یک نیم سلول را درک کند.
- ۴- با مفهوم الکتروود و پتانسیل الکترودی آشنا شود.
- ۵- با مفهوم رسانای یونی و الکترونی آشنا شود.
- ۶- با سلول الکتروشیمیایی آشنا شده و ویژگی‌های ساختاری آن را بشناسد.
- ۷- مفهوم آند و کاتد را درک و نیم واکنش‌های انجام شده در سطح آنها را بشناسد.
- ۸- توانایی تعیین کاتد و آند در یک سلول الکتروشیمیایی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- توانایی تعیین جهت حرکت الکترون‌ها و آنیون‌ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش - کاهش و واکنش کلی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- با تغییر جرم در کاتد و آند آشنا شده و آن را درک کند.
- ۱۲- به تساوی الکترون‌ها در طی انجام واکنش توجه داشته باشد و با استفاده از آن بتواند معادله کلی واکنش را تشکیل دهد.
- ۱۳- با استفاده از اختلاف پتانسیل یک سلول بتواند درباره قدرت کاهندگی گونه‌های شرکت کننده در واکنش گفت و گو کند.



واحد یادگیری ۳۱

موضوع : S.H.E

از صفحه ۱۰۱ تا صفحه ۱۰۳ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- درک صحیحی از علت استفاده از S.H.E داشته باشد.
- ۲- با ویژگی‌های S.H.E آشنا شود.
- ۳- مفهوم اعداد مثبت و منفی برای پتانسیل الکترودی در مقایسه با S.H.E را درک کند.
- ۴- مفهوم سری الکتروشیمیایی را درک کند.
- ۵- با مقایسه E° بین دو گونه بتواند قضاوت صحیحی از تمایل آنها به اکسایش یا کاهش داشته باشد.
- ۶- مفهوم emf را درک کند.
- ۷- توانایی محاسبه emf را برای سلول‌های الکتروشیمیایی داشته باشد.
- ۸- توانایی پیشگویی انجام‌پذیر بودن یک واکنش اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- با کاربردهای روزمره رقابت و خودبه‌خودی بودن واکنش‌های اکسایش - کاهش آشنا شود.



واحد یادگیری ۳۲

موضوع : انواع سلول‌ها

از صفحه ۱۰۴ تا صفحه ۱۰۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با سلول‌های گالوانی و الکترولیتی آشنا شود.
- ۲- تفاوت سلول‌های گالوانی و الکترولیتی را درک کند.
- ۳- کاربردهای متفاوت سلول‌های گالوانی و الکترولیتی را بشناسد.
- ۴- تفاوت خودبه‌خود بودن و دلخواه بودن واکنش را در سلول‌ها درک کند.
- ۵- با انواع سلول‌های گالوانی آشنا شود و ویژگی‌های آنها را بشناسد.
- ۶- با ساختار کلی سلول‌ها آشنا شده و کاربردهای روزمره آنها را بشناسد.



واحد یادگیری ۳۳

موضوع: خوردگی آهن و راه‌های جلوگیری
از صفحه ۱۰۷ تا صفحه ۱۱۰ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم خوردگی آهن آشنا شود.
- ۲- با چگونگی واکنش اکسایش آهن آشنا شود.
- ۳- مفهوم پایگاه آندی و کاتدی را درک کند.
- ۴- توانایی نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش- کاهش را در خوردگی آهن کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی تعیین پایگاه آندی- کاتدی جهت حرکت الکترون‌ها و آنیون‌ها را در خوردگی آهن در خود تقویت کند.
- ۶- با راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن آشنا شود.
- ۷- مفهوم حفاظت کاتدی را درک کند.
- ۸- با ساختار ورقه گالوانیزه آشنا شده و علت محافظت آن در برابر خوردگی را درک کند.
- ۹- با ساختار ورقه حلبی آشنا شود.
- ۱۰- با تعیین کاتد و آند، علت زنگ زدن ورقه‌های حلبی را درک کند.
- ۱۱- با ارزش محافظت کاتدی به عنوان یک روش اقتصادی آشنا شود.

• فعالیت‌های پیشنهادی

پوستر آموزش: داستان خوردگی



واحد یادگیری ۳۴

موضوع : سلول های الکترولیتی

از صفحه ۱۱۰ تا صفحه ۱۱۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف های آموزشی

- ۱- با برقکافت آشنا شود.
- ۲- ویژگی های سلول های الکترولیتی را بداند.
- ۳- چگونگی کارکرد سلول های الکترولیتی را بشناسد.
- ۴- با نقش کاتد و آند در سلول های الکترولیتی آشنا شود.
- ۵- درک صحیحی از مفهوم کاتیون و آنیون داشته باشد.
- ۶- با کاربردهای سلول های الکترولیتی آشنا شود.
- ۷- با برقکافت سدیم کلرید مذاب به عنوان روشی صنعتی در تولید سدیم آشنا شود.
- ۸- علت استفاده از سلول دانز را بداند.
- ۹- توانایی تعیین آند و کاتد و گونه هایی که اکسایش یا کاهش می یابند را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- درک صحیحی از چگونگی تبادل الکترون در واکنش برقکافت داشته باشد.
- ۱۲- با برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید آشنا شود.
- ۱۳- توانایی تعیین گونه های رقابت کننده برای اکسایش یا کاهش را داشته باشد.
- ۱۴- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش برای گونه های پیروز را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۵- با کاربرد برقکافت و ارزش صنعتی آن در تولید عنصرهای خالص آشنا شود.

فعالیت های پیشنهادی

پوسترهای آموزش: کاربردهای سلول الکترولیتی برقکافت



واحد یادگیری ۳۵

موضوع : استخراج آلومینیم - آبکاری

از صفحه ۱۱۳ تا صفحه ۱۱۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلومینیوم به عنوان فلز پر کاربرد صنعتی و منبع تهیه آن آشنا شود.
- ۲- با فرایند برقکافت محلول مذاب آلومینا آشنا شود.
- ۳- توانایی نوشتن معادله واکنش استخراج آلومینیوم را کسب کند.
- ۴- فرایندها را در تولید آلومینیم به عنوان روش مقرون به صرفه بشناسد.
- ۵- با فرایند آبکاری آشنا شود.
- ۶- ویژگی‌های سلول لازم جهت آبکاری را بشناسد.
- ۷- توانایی تعیین کاتد و آند را در آبکاری کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی نوشتن نیم‌واکنش‌های کاهش و اکسایش را در فرایند آبکاری کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

استفاده از پوستر آموزشی آبکاری



واحد یادگیری ۳۶

موضوع : شیمی و زندگی

از صفحه ۱۱۴ تا صفحه ۱۱۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مشکلات ناشی از استفاده از سوخت‌های فسیلی آشنا شود.
- ۲- به عنوان یک شهروند نگران مشکلات ناشی از استفاده بی‌رویه از سوخت‌ها و یافتن جایگزینی برای آن باشد.
- ۳- با روش‌های مختلف تولید انرژی الکتریکی آشنا شود و بتواند درباره تعیین روش مناسب برای تولید این انرژی تصمیم درستی بگیرد.
- ۴- با سلول سوختی و ساختار آن آشنا شود.
- ۵- آند و کاتد و نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را در این سلول‌ها بنویسد.
- ۶- با جزئیات سلول سوختی آشنا شود.
- ۷- مزیت‌ها و مشکلات استفاده از سلول‌های سوختی را بشناسد و در جهت برطرف شدن آنها اظهار نظر کند.
- ۸- با صرفه‌ترین روش‌های تولید جریان الکتریکی را انتخاب و درباره به کارگیری آن گفت‌وگو کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

استفاده از پوستر سلول‌های سوختی



الکتروشیمی

اگر به دقت به هر واکنش‌های شیمیایی توجه کنیم در اصل، همه آنها ماهیت الکتریکی دارند. از انجام یک واکنش شیمیایی سنتز مانند تشکیل سدیم کلرید از فلز سدیم و گاز کلر گرفته تا یک واکنش جابه‌جایی مانند ترمیت، با تبادل الکترون همراه است. در تشکیل هر پیوند شیمیایی چه یونی و چه کووالانسی الکترون نقش اساسی دارد. فرایندهای اکسایش - کاهش که در آنها انتقال الکترون رخ می‌دهد، در حوزه الکتروشیمی قرار دارد که اگر این فرایندها در سلول‌های الکتروشیمیایی انجام نشوند تغییر انرژی شیمیایی مواد به صورت گرما خواهد بود. به‌طور مثال واکنش ترکیب هیدروژن با اکسیژن یک واکنش سریع، انفجاری، اکسایش - کاهش است که ضمن تشکیل آب عمده تغییر انرژی به صورت گرما و نور ظاهر می‌شود. در حالی که همین واکنش در یک سلول سوختی که تحت کنترل است به انرژی مفید الکتریکی تبدیل می‌گردد. از این‌رو واکنش‌های الکتروشیمی به آن دسته واکنش‌هایی گفته می‌شود که در آن تبدیل دو انرژی الکتریکی و شیمیایی به یکدیگر امکان‌پذیر باشد که این اتفاق در سلول‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهد.



شکل ۱- باتری اشکانیان

باتری اشکانیان

باتری اشکانیان در اوایل قرن بیست و در چهاردهم ژوئن ۱۹۳۶ به هنگام عملیات خاک‌برداری باستان‌شناسی در نزدیک تیسفون پایتخت قدیمی اشکانیان کشف شد، اما تا سال ۱۹۳۸ نامی بر این دستگاه گذاشته نشد. در این سال برای نخستین بار توسط کوینگ باستان‌شناس آلمانی که مسئول آزمایشگاه موزه عراق بود نام سلول گالوانیک به این دستگاه تعلق گرفت. وی در مقاله خود تحت عنوان «سلول گالوانیک عهد اشکانیان» نظریه‌ای را مطرح کرد که اشکانیان از این وسیله برای پردازش سطح استفاده می‌کردند. وی در مقاله خود بیان کرد که این دستگاه، ظرفی سفالی است که میله‌ای آهنی به‌طور عمودی در استوانه مسی قرار گرفته بود (شکل ۱). وی در مقاله خود توضیح داد که این قطعه فلز به وسیله مقداری قیر از یکدیگر جدا شده بودند. با این وجود سالیان درازی طول کشید تا تئوری وی مبنی بر سلول گالوانیک عهد اشکانیان مورد قبول و تأیید



دانشمندان و باستان‌شناسان قرار گیرد. یکی از دلایل قاطع کاربرد این دستگاه به عنوان باتری زمانی به دست آمد که یکی از مهندسين جنرال الكتريك در سال ۱۹۴۰ موفق به ايجاد جريان برق در دستگاهی مشابه آن شد. بعدها توسط محققانی تا سال ۱۹۷۰ این دستگاه به عنوان باتری اشکانيان به دنيا معرفي شد. اما تحقيق بر کاربردهای این دستگاه همچنان ادامه داشت به طوری که در سال‌های ۱۹۸۷ و ۱۹۹۳ محققان نتایج مطالعات دقيق و آزمایشگاهی خود را در سه مقاله با عنوان «باتری اشکاني و آب طلا کاری زرگران بغداد»، به چاپ رساندند. البته تئوری‌های دیگر مبنی بر کاربرد این دستگاه برای تولید جريان برق و درمان بیماری‌های اعصاب مطرح است.

فیلم‌های حساس به نور و پرتوها

پایه تمامی فیلم‌های عکاسی یا فیلم‌هایی که برای پرتونگاری استفاده می‌شود، امولسیون ژلاتینی از بلورهای نقره برمید یا نقره کلرید است که در فیلم‌های عکاسی تنها در یک طرف فیلم این امولسیون ژلاتینی وجود دارد در حالی که در اغلب فیلم‌های رادیولوژی دو طرف فیلم از این ماده با ضخامت معین پوشانده شده است. اندازه بلورهای نقره برمید در فیلم‌های عکاسی باعث می‌شود که حساسیت آنها به نور متفاوت باشد. به طوری که اگر اندازه بلورهای نقره برمید درشت باشند با نور کمتری تغییر می‌کنند.

هنگامی که نور به سطح بلورهای نقره برمید می‌رسد یون‌های برمید الکترون خود را از دست می‌دهند و باعث کاهش یون نقره می‌شوند و به این ترتیب یون نقره به فلز نقره سیاه تبدیل می‌شود ولی این تغییر شیمیایی هنوز تصویر قابل مشاهده را ارائه نمی‌دهد مگر آنکه سطح فیلم با محلول ظهور که معمولاً شامل ماده‌ای به نام هیدروکینون $C_6H_4(OH)_2$ است شسته شود. این محلول تنها بر نقره برمیدهای نور دیده اثر می‌کند و در واقع آنها را کاهش می‌دهد. در حقیقت محلول ظهور باید دارای این ویژگی خاص باشد که تنها بر بلورهای نور دیده اثر کند. واکنش اکسایش - کاهش رخ داده به صورت زیر است.



در حقیقت در این فرایند چون نقره‌های کاهش یافته بر سطح فیلم باقی می‌ماند نقاط تیره را تشکیل می‌دهند در حالی که نقره برمیدهای نور ندیده چون محلول ظهور بر آن اثر نمی‌کند به صورت بلورهای سفید بر سطح فیلم باقی می‌ماند به این ترتیب فیلم سیاه - سفید به صورت نگاتیو تشکیل می‌شود. مرحله پس از ظهور فیلم مرحله ثبوت است چرا که اگر فیلم‌های عکاسی در محلول ثبوت قرار نگیرند با (در معرض نور قرار گرفتن آنها) نقره برمیدهای نور ندیده نیز واکنش می‌دهند. و به این ترتیب یک نگاتیو سیاه به وجود می‌آید. محلول ثبوت که شامل یون‌های تیوسولفات است (نمک‌های سدیم یا آمونیوم



تیوسولفات) با یون های نقره ای که کاهیده نشده اند نوعی کمپلکس می دهد که محلول در آب است. به این ترتیب از سطح نگاتیو شسته شده و پس از شستشو با آب، نگاتیو به دست می آید. فرایند به طور خلاصه در شکل ۲ نشان داده شده است.

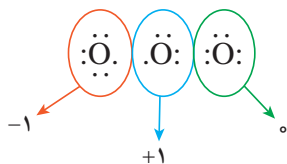


عدد اکسایش

همان طور که می دانید بسیاری از واکنش های اکسایش - کاهش همراه با انتقال کامل الکترون نیست. برای مثال در واکنش اکسایش - کاهش تشکیل آب که تمام گونه های شرکت کننده پیوند کووالانسی دارند انتقال الکترون انجام نمی شود. از این رو یک مفهوم یا ویژه قراردادی ارائه شده این مفهوم را «حالت اکسایش» یا «عدد اکسایش» نامیدند. این مفهوم قراردادی به صورت زیر تعریف می شود. عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب مقدار بار الکتریکی مثبت یا منفی است که به ظاهر می گیرد، به عبارت دیگر عدد اکسایش، مقدار بار الکتریکی مثبت یا منفی است که باید به اتم عنصر در آن ترکیب نسبت داد با فرض بر اینکه انتقال بار کامل است.

از این رو برای این واژه قراردادی قواعدی برای مشخص کردن عدد اکسایش تعیین شد که پیش از این با روش های تعیین عددهای اکسایش در کتاب راهنمای معلم شیمی ۲ و آزمایشگاه آشنا شده اید. در اینجا تنها به این مطالب اشاره می شود که محاسبه عدد اکسایش با کمک قواعد باعث می شود که عدد اکسایش میانگین برای اتم در گونه به دست آید. حال آنکه روش دیگر که با کمک رسم ساختار لوویس امکان پذیر است، عدد اکسایش

هر اتم در گونه به طور دقیق محاسبه می شود برای مثال عدد اکسایش اکسیژن در مولکول اوزون O_3 با استفاده از قواعد برابر با صفر است. در حالی که اگر عدد اکسایش اکسیژن با کمک ساختار لوویس محاسبه شود هر اتم اکسیژن در این ساختار عدد اکسایش گوناگونی دارد. (شکل ۳)



شکل ۳- عدد اکسایش اتم های اکسیژن در اوزون

و اگر ساختار هیبرید رزونانس آن را در نظر بگیریم میانگین سه عدد اکسایش یعنی صفر حاصل می شود.

در برخی از ترکیب های یونی به ویژه اکسیدهای فلزی مختلط مانند اکسید آهن مغناطیسی نیز این اختلاف به چشم می خورد. در شبکه بلور این ترکیب موقعیت های کاتیونی با آهن (II) و آهن (III) اشغال شده است. اگر به روش نخست محاسبه شود عدد اکسایش آهن در Fe_2O_3 عدد کسری $\frac{8}{3}$ است. در حالی که در شبکه بلوری این ترکیب یون آهن (II) و آهن (III) به نسبت ۱ و ۲ وجود دارد. و عدد اکسایش آنها به ترتیب ۲+ و ۳+ است.

مقایسه عدد اکسایش با ظرفیت یک عنصر

عدد اکسایش یا حالت اکسایش یک عنصر همان طور که در قبل بیان شد مقدار بار ظاهری است که با توجه به محیط شیمیایی اطراف اتم در ترکیب وجود دارد و به آن نسبت داده می شود. در حالی که ظرفیت عنصر مقیاسی برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز نجیب یا گنجایش با توان عنصر برای تشکیل پیوند است. ساده ترین مثال برای تفاوت عدد اکسایش و ظرفیت اتم ها در گونه ها اتم اکسیژن در ترکیب های H_2O و H_2O_2 است ظرفیت اکسیژن در هر دو ترکیب برابر ۲ است یعنی برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز نجیب اتم اکسیژن در هر دو مولکول ۲ پیوند تشکیل داده است در حالی که عدد اکسایش اکسیژن در آب برابر ۲- و عدد اکسایش این عنصر در هیدروژن پراکسید برابر ۱- است که برابر با همان بار قراردادی یا بار ظاهری اکسیژن است.

مثال دیگر: ظرفیت کربن در اتان، اتن و اتین برابر با ۴ است در حالی که عدد اکسایش اتم کربن در این سه ترکیب به ترتیب ۳-، ۲- و ۱- است. همین تفاوت است که باعث می شود با محاسبه تغییر عدد اکسایش در یک واکنش پیچیده اکسایش - کاهش راحت تر بتوان معادله را موازنه کرد.

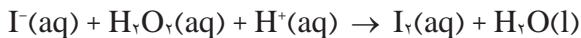
موازنه واکنش های اکسایش - کاهش

موازنه واکنش های اکسایش - کاهش به دو روش انجام می شود. در روش نخست که در کتاب درسی شرح داده شده است. با کمک نوشتن نیم واکنش های اکسایش و نیم واکنش کاهش معادله ها موازنه می شوند. معادله های داده شده در کتاب درسی معادله های ساده ای



هستند که در اینجا چند مثال پیچیده تر شرح داده می شود.

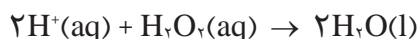
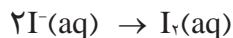
مثال یک: اکسایش یون یدید (I^-) به وسیله H_2O_2 در محیط اسیدی



مرحله یک: نوشتن نیم واکنش اکسایش و کاهش



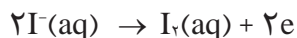
مرحله دوم: موازنه جرم هریک از نیم واکنش



در این مثال چون واکنش در محیط اسیدی انجام شده است در نیم واکنش کاهش

از H^+ برای موازنه کامل جرم استفاده می شود.

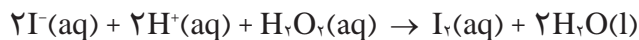
مرحله سوم: موازنه بار توسط قرار دادن تعداد مناسب الکترون در هر نیم واکنش



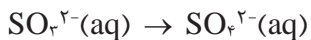
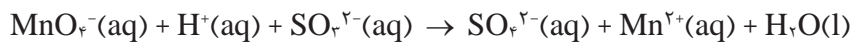
مرحله چهارم: در صورتی که تعداد الکترون ها در هر نیم واکنش با هم برابر بود

نیم واکنش ها را جمع می کنیم و در غیر این صورت با قرار دادن ضریب مناسب الکترون ها را

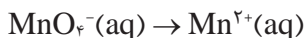
یکسان و پس از آن دو نیم واکنش را جمع می کنیم تا معادله نهایی موازنه شده به دست آید،



مثال دوم

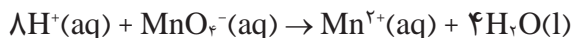
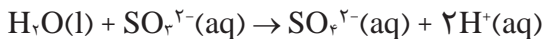


مرحله ۱: نیم واکنش اکسایش



نیم واکنش کاهش

مرحله دوم: موازنه جرم

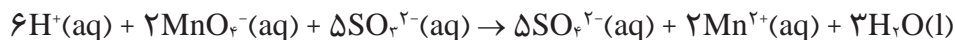


مرحله سوم: موازنه بار

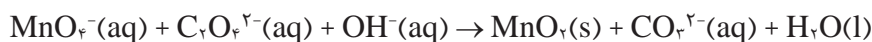


مرحله چهارم

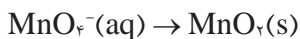




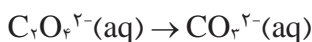
مثال سوم: کاهش پرمنگنات در حضور یون اگزالات در محیط بازی



مرحله یک

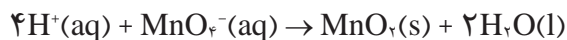


نیم واکنش کاهش

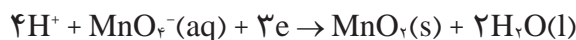


نیم واکنش اکسایش

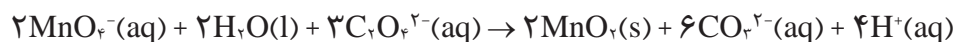
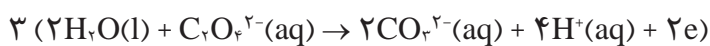
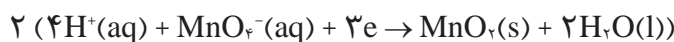
مرحله دوم



مرحله سوم

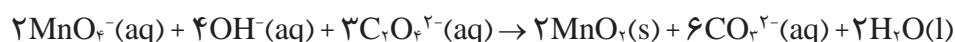
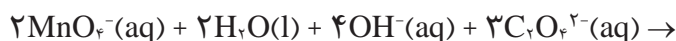


مرحله چهارم



مرحله پنجم: برای آنکه H^+ خنثی و مولکول های آب موازنه شود به دو طرف OH^-

افزوده می شود.



اکسایش – کاهش واکنش های آلی

اکسایش – کاهش در بسیاری از واکنش های آلی رخ می دهد. متداول ترین آنها

واکنش سوختن هیدروکربن ها است. اما در اینجا به واکنش های اکسایش – کاهش الکل ها

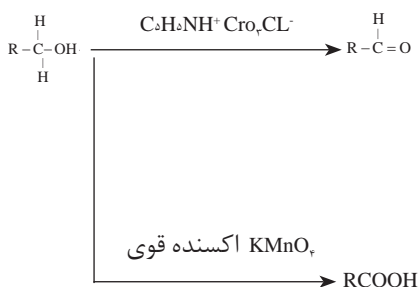
پرداخته می شود.

اکسایش الکل ها براساس تعداد هیدروژن متصل به کربن عامل الکی انجام می شود.

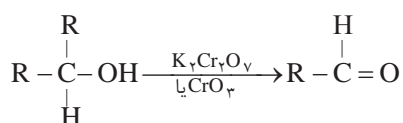
به طور کلی الکل نوع اول که دارای دو هیدروژن متصل به کربن دارای هیدروکسیل



است (هیدروژن α) در اثر اکسایش به آلدهید یا کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود.



و الکل نوع دوم در اثر اکسایش به کتون تبدیل می‌شود.



و الکل نوع سوم که فاقد هیدروژن α است اکسایش نمی‌یابد.

از مهم‌ترین اکسنده‌های الکل‌ها Mn^{VII} و Cr^{VI} هستند که به‌طور متداول از پتاسیم پرمنگنات، محلول اسیدی پتاسیم دی‌کرومات یا کرم (III) اکسید استفاده می‌شود. تنها الکل نوع اول در حضور اکسنده قوی چون پتاسیم پرمنگنات به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود.



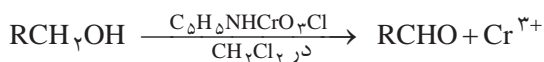
الکل نوع اول

محلول در آب

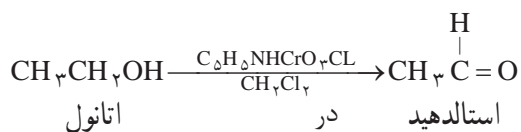


کربوکسیلیک اسید

از بهترین اکسنده‌ها برای تبدیل الکل نوع اول به آلدهید، پیریدینوم کلروکرومات است که از واکنش بین کرومیک اسید و پیریدینوم کلرید تشکیل می‌شود. در حضور این اکسنده الکل نوع اول به آلدهید اکسید و یون کرم (VI) به یون کرم (III) کاهش می‌یابد.



برای مثال اتانول در حضور این اکسنده به استالدهید تبدیل می‌شود.



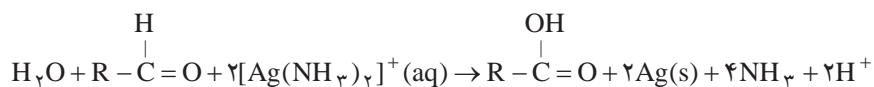
در تمام واکنش‌های اکسایش - کاهش بیان شده به ازای حذف دو هیدروژن آلفا و تبدیل به آلدهید یا کتون عدد اکسایش کربن عامل دار ۲ واحد افزایش می‌یابد و اگر اکسایش الکل نوع اول در حضور اکسنده قوی چون پرمنگنات باشد با حذف ۲ هیدروژن α و گرفتن یک اکسیژن و تبدیل به کربوکسیلیک اسید عدد اکسایش کربن عامل دار ۴ واحد افزایش می‌یابد.

اکسایش آلدهیدها

آلدهید به علت داشتن هیدروژن α به راحتی به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌شوند در حالی که چنین اتفاقی برای کتون‌ها رخ نمی‌دهد. آلدهیدها نه تنها با اکسنده‌های قوی چون یون پرمنگنات یا کرومات بلکه با اکسنده‌های ملایم‌تری چون یون نقره، اکسید شده و به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شوند. این ویژگی آلدهیدها باعث شده است که با به کارگیری شناساگرهایی مانند شناساگر تالن^۱ آلدهیدها را از کتون‌ها شناسایی کرد. شناساگر تالن یک اکسنده ملایم شامل محلول یون نقره آمونیوم است. آلدهید در اثر اکسایش در حضور این شناساگر به کربوکسیلیک اسید اکسید و یون نقره به فلز نقره کاهش می‌یابد و در اصطلاح آینه نقره‌ای تشکیل می‌شود. (شکل ۴)



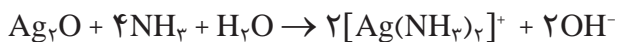
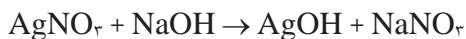
شکل ۴- الف - محلول اتانول به محلول آمونیاکی نقره نیترات افزوده می‌شود.
ب - محلول تیره که اتانول به اتانویک اسید اکسید شده و یون نقره به نقره کاهش می‌یابد.
پ - دیواره بشر با فلز نقره پوشیده شده است.



برای تهیه شناساگر تالن ۳ g نقره نیترات در ۳۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم (محلول شماره یک) و سپس محلول ۱٪ سدیم هیدروکسید را آماده می‌کنیم (محلول شماره ۲) یک میلی لیتر از محلول یک را با یک میلی لیتر از محلول ۲ مخلوط می‌کنیم رسوب نقره



اکسید تشکیل می شود سپس قطره قطره به آن محلول غلیظ آمونیاک می افزاییم تا رسوب حل شود به این ترتیب کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ یا شناساگر تالن آماده می شود. توجه داشته باشید شناساگر تالن را باید به مقدار کم تهیه و به طور کامل مصرف شود چون باقی مانده این شناساگر با گذشت زمان به مخلوط قابل انفجار نقره نیتريد و نقره آزيد تبديل می شود. بنابراین مقدار اضافی شناساگر تالن باید دفع شود.

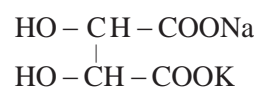


از دیگر اکسندهای ملایم محلول بندیک^۱ و محلول فهلینگ^۲ است این محلول ها با آلدهیدها واکنش داده و با کتون واکنش نمی دهند. در هر دو محلول عامل اکسنده کمپلکسی از یون مس (II) در محیط قلیایی است. محلول فهلینگ شامل یون های مس (II) که با یون های تارتارات کمپلکس شده و محلول در سدیم هیدروکسید است. تارتارات مانع از تشکیل رسوب مس (II) هیدروکسید می شود.

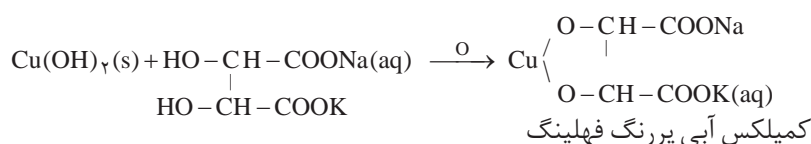
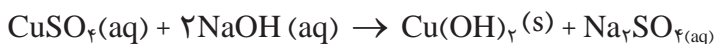
A محلول



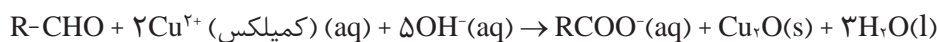
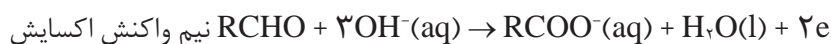
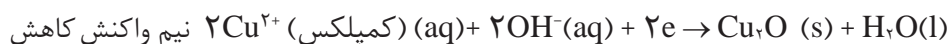
B محلول



محلول قلیایی سدیم پتاسیم تارتارات



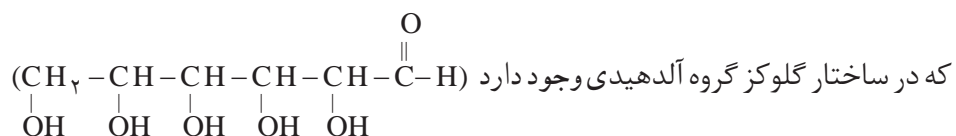
محلول بندیک شامل یون های مس (II) است که با یون های نیترات کمپلکس شده در محلول سدیم کربنات است. تشکیل کمپلکس مانع از رسوب مس (II) کربنات می شود. هر دو محلول فهلینگ و بندیک حاوی کمپلکس مس (II) است که برای خلاصه نویسی واکنش اکسایش - کاهش این شناساگرها با آلدهید از نماد (کمپلکس) Cu^{2+} استفاده می شود. نیم واکنش های اکسایش - کاهش آن به صورت زیر است:



دیابت، اکسایش آلدهید و آزمایش قند

هورمون انسولین تنظیم کننده سطح قند (گلوکز) خون است که در صورتی که این هورمون در بدن کم باشد یا ترشح نشود فرد دچار بیماری قند یا دیابت می شود. دو شکل از بیماری دیابت وجود دارد. در دیابت نوع اول غده پانکراس انسولین ترشح نمی کند. در این حالت بیمار باید برای کنترل سطح گلوکز خون خود هورمون انسولین تزریق کند. در دیابت نوع دوم، بدن به اندازه کافی انسولین تولید نمی کند که در این حالت بیمار افزون بر رعایت رژیم غذایی دارو نیز مصرف می کند.

اگر سطح قند خون بسیار زیاد باشد کلیه ها به شدت آسیب می بینند. به طور معمول در ادرار نباید گلوکز وجود داشته باشد. هنگامی که سطح گلوکز خون بیش از حد باشد مقداری از آن از کلیه و از طریق ادرار دفع می شود. یکی از روش هایی که سال ها برای تعیین گلوکز در ادرار بیماران دیابتی استفاده می شد آزمایش بندیک بود. از آنجا



که در ساختار گلوکز گروه آلدهیدی وجود دارد (CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C(=O)-H) گلوکز به شناساگر بندیک به خوبی پاسخ می دهد تغییر رنگ محلول آبی به رسوب نارنجی رنگ مس (II) اکسید وجود گلوکز را در ادرار اثبات می کند. هرچه قدرت رنگ بیشتر باشد مقدار گلوکز در ادرار بیشتر است. (شکل ۵)

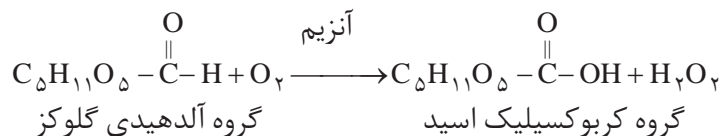


شکل ۵- آزمایش وجود گلوکز در ادرار

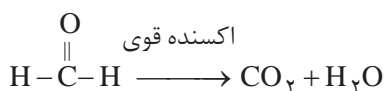
امروز به جای استفاده از شناساگر بندیک از کیت های شیمیایی دیگر که حاوی آنزیم اکسید کننده است استفاده می شود. امروزه از نوارهای مخصوص یا دستگاه های الکترونیکی برای تعیین سطح قند خون استفاده می شود. برای این کار چند قطره خون از سرانگشتان بیمار روی نوار پلاستیکی رنگی که حاوی آنزیم است قرار می دهند. این آنزیم گروه آلدهیدی گلوکز را اکسید می کند. ابتدا آنزیم عامل آلدهیدی گلوکز را به عامل کربوکسیلیک اسید



و هیدروژن پراکسید اکسید می کند. سپس هیدروژن پراکسید تولید شده با رنگ روی نوار واکنش می دهد و براساس تغییر رنگ ایجاد شده و مقایسه چارت رنگی یا به وسیله دستگاه الکترونیکی میزان قند خون اندازه گیری می شود.

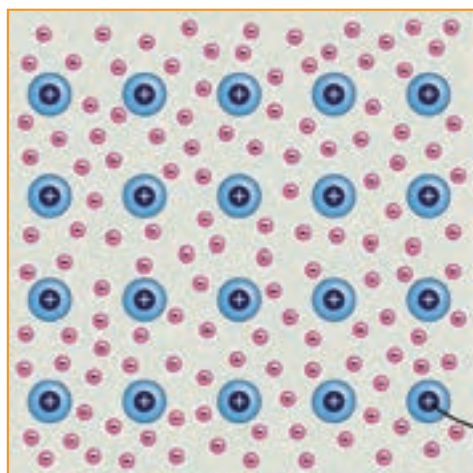


در پایان بحث اکسایش - کاهش ترکیب های آلی باید به اکسایش ویژه فرمالدهید اشاره کرد. متانال یا فرمالدهید به علت داشتن دو هیدروژن α خاصیت کاهندگی زیادتری در مقایسه با سایر آلدئیدها دارد. از این رو در مجاورت اکسند های قوی چون یون دی کرومات یا پرمنگنات یا پریدات به شدت اکسید شده به جای تشکیل کربوکسیلیک اسید گاز CO_2 تولید می کند.



رسانای الکترونی، یونی و پتانسیل الکترو

روان شدن بارهای الکتریکی یا انتقال بارهای الکتریکی در فلزها به وسیله الکترون ها انجام می شود. اگر الکترون ها با فشار از یک سر قطعه فلز به داخل فلز رانده شوند، الکترون ها از سر دیگر قطعه فلز خارج می شوند. در این حالت ماده یا قطعه فلز از لحاظ بار الکتریکی خنثی باقی می ماند فشاری که الکترون ها را به داخل قطعه فلز می راند فشار الکتریکی یا پتانسیل الکتریکی نامیده می شود. پتانسیل الکتریکی بر حسب حرکت (V) اندازه گیری می شود. باید توجه داشت که حرکت گرمایی ذرات تشکیل دهنده فلزها ایجاد یک مقاومت در برابر عبور جریان الکتریکی می کند که با افزایش دما این مقاومت بیشتر می شود.



با افزایش دما، جنبش ذرات در شبکه جامد فلزی افزایش می یابد و ضمن حرکت الکترون در شبکه، احتمال برخورد الکترون ها با یون های فلزی افزایش می یابد. بر طبق رابطه زیر $\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$ که در آن ρ و ρ_0 به ترتیب مقاومت ویژه جسم در دمای T و T_0 و α ضریب دمایی مقاومت ویژه است با تغییر دمای یک رسانا، مقاومت ویژه جسم و مقاومت جسم رسانا تغییر خواهد کرد.

شکل ۶- نمایی از شبکه بلوری یک فلز

بنابراین پتانسیل بیشتری باید اعمال شود تا بر این مقاومت غلبه کند. این در حالی است که انتقال جریان الکتریکی در یک الکترولیت به وسیله یون انجام می شود. هنگامی که یک تیغه فلزی در محلولی از یون های آن قرار داده شود. فلز به یون های فلزی اکسید شده و یون های فلزی وارد محلول می شوند در حالی که الکترون ها روی سطح فلز باقی می ماند. در این حالت بین یون مثبت فلزی و الکترون های روی تیغه فلزی پتانسیلی ایجاد می شود که به آن پتانسیل الکترود گفته می شود.



پتانسیل الکترود بر طبق قرارداد به صورت فرم اکسید به فرم کاهش گزارش می شود و با نماد $(E_{M^{n+}/M})$ نمایش داده می شود. چون بین تیغه فلزی و محلول الکترولیت تعادلی برقرار می شود بنابراین عواملی که روی تعادل یک الکترود مؤثر است روی پتانسیل آن نیز مؤثر است مانند دما و غلظت. بنابراین پتانسیل یک الکترود در دمای گوناگون، متفاوت خواهد بود. همان طور که غلظت محلول الکترولیت روی پتانسیل یک الکترود تأثیر خواهد گذاشت بنابراین با کاهش غلظت یون های فلزی اختلاف پتانسیل بین محلول و الکترود فلزی کمتر شده و پتانسیل الکترود کاهش می یابد. اما پتانسیل یک الکترود و یا یک نیم سلول (مجموع تیغه فلزی و محلول الکترولیت) به تنهایی قابل اندازه گیری نیست از این رو برای به دست آوردن پتانسیل نسبی یک نیم سلول از یک الکترود با نیم سلول مرجع استفاده می شود. در اینجا برای توضیح چگونگی اندازه گیری یک پتانسیل به انواع الکترودها یا نیم سلول ها می پردازیم.

انواع نیم سلول یا الکترود

الکترودهای نوع اول؛ فلز - یون فلز

الکترودهای گازی

الکترودهای ملغمه ای

الکترودهای آنیونی (الکترودهای فلز نوع دوم) که شامل

الکترود نقره - نقره کلرید

الکترود کالومل

الکترود جیوه - جیوه (I) سولفات

الکترود کینهدرون

الکترودهای فلز نوع سوم

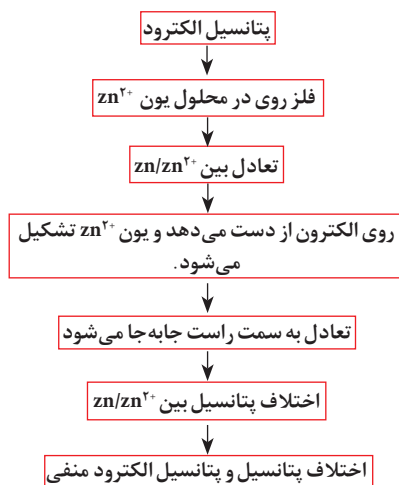
الکترودهای غشایی



که در اینجا به معرفی برخی از این الکترودها پرداخته می شود.

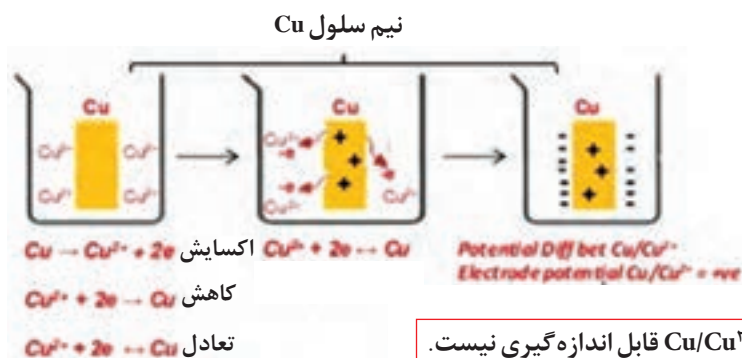
الکترودهای فلز یون: این الکترودها به الکترودهای فلزی نوع اول معروف اند. در

این الکترودها فلز در محلولی از یون های خودش قرار دارد. (شکل ۷) پتانسیل این الکترودها به فعالیت فلز و یون فلزی بستگی دارد. در هر الکترودهای فلزی معین فعالیت فلز ثابت است از این رو الکترودها نسبت به فعالیت یون فلز می تواند به عنوان یک شناساگر عمل کند و به تغییرات فعالیت یون فلزی حساس باشد. مانند الکترودهای نقره مس و روی و ...



الف) الکترودهای فلزی روی

ولتاژ Zn/Zn^{2+} قابل اندازه گیری نیست. پتانسیل الکترودها مطلق قابل اندازه گیری نیست. تنها اختلاف پتانسیل الکترودها قابل اندازه گیری است.



ب) الکترودهای فلزی مس

ولتاژ Cu/Cu^{2+} قابل اندازه گیری نیست. پتانسیل الکترودها مطلق قابل اندازه گیری نیست. تنها اختلاف پتانسیل الکترودها قابل اندازه گیری است.

شکل ۷

الکترودهای گازی: در این الکترودها به جای فلز از گازی که در حال تعادل با محلول یون‌های خود است؛ استفاده می‌شود. تعادل گاز - محلول الکترولیت باید روی سطح فلزی بی‌اثر مانند پلاتین انجام شود مانند الکترودهیدروژن. (شکل ۸)



شکل ۸- الکتروده استاندارد هیدروژن



در الکترودهیدروژن، گاز هیدروژن خالص با فشار یک اتمسفر از طریق شیشه‌ای متخلخل به جریان‌های ریز تبدیل می‌شود و روی سطح پلاتین سیاه هدایت می‌شود. هیدروژن جذب شده روی پلاتین، با یون‌های هیدروژن در محلول الکترولیت واکنش می‌دهد.

الکتروده ملغمه: تهیه الکتروده نوع اول برای فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی به علت واکنش‌پذیری شدید آنها با آب امکان‌پذیر نیست، اما با کم کردن فعالیت آنها می‌توان سرعت واکنش را کاهش داد. برای این منظور از الکترودهای ملغمه‌ای استفاده می‌شود. برای مثال برای ساختن الکتروده سدیم از محلول ۵ درصد سدیم در جیوه، ملغمه آن تهیه می‌شود. فرمول ملغمه سدیم دقیقاً تعیین شده و معمولاً به صورت Na_8Hg و Na_7Hg گزارش می‌شود از این رو نیم‌واکنش آن به صورت زیر است:

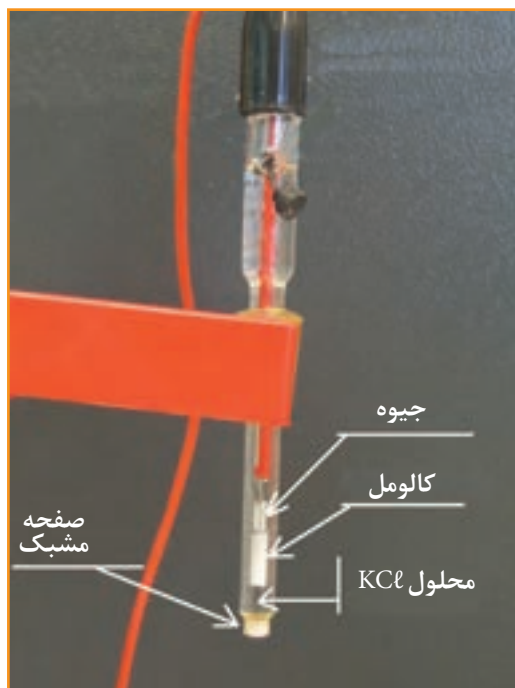


الکترودهای نوع دوم: اغلب از یک آنیون یا کاتیون با نمک سیر شده از آن است که اگر فعالیت یون ثابت باشد به عنوان الکتروده مرجع به کار می‌رود مانند الکتروده کالومل، ولی اگر فعالیت یون تغییر کند می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت آن یون از الکتروده شناساگر



استفاده کرد..

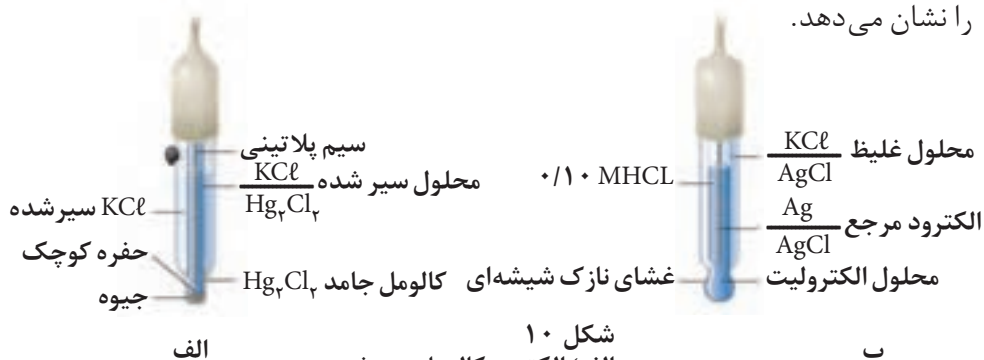
الکتروُد کالومل: این الکتروُد از یک ستون جیوه که در محلول KCl با غلظت مشخص و سیر شده با کالومل (Hg_2Cl_2) قرار داده شده، تشکیل می‌شود. (شکل ۹)



شکل ۹- الکتروُد کالومل

واکنش الکتروُدی به صورت $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l)$ است.

الکتروُد نقره - نقره کلرید: الکتروُد دارای یک لوله شیشه‌ای است که در زیر آن صفحه شیشه‌ای متخلخل وجود دارد. لایه‌ای از ژل (آگار) (یک پلی‌مر به عنوان نگهدارنده) سیر شده با محلول پتاسیم کلرید در درون صفحه شیشه‌ای قرار داده شده تا از خروج محلول از لوله و یا وارد شدن آن به محلولی که الکتروُد در آن قرار داده می‌شود جلوگیری کنند. لایه‌ای از پتاسیم کلرید جامد روی آن قرار داده شده و باقی‌مانده لوله با پتاسیم کلرید سیر شده پر شده است. شکل ۱۰ نمای ساده‌ای از دو الکتروُد کالومل و نقره - نقره کلرید را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰
الف) الکتروُد کالومل سیر شده
ب) الکتروُد نقره - نقره کلرید

الکترودهای فلزی نوع سوم: در این نوع الکترودها، یک فلز در تعادل با محلول سیر شده در نمک کم محلول یا در تعادل با دو کمپلکس که آنیون مشترک دارند قرار می گیرد.

الکترودهای غشایی: در الکترودهای غشایی یا یون گزین، پتانسیل الکترودها به علت انتقال مستقیم الکترون نیست بلکه در آنها ایجاد پتانسیل به علت نفوذ یون های مورد اندازه گیری به سمت داخل یا بیرون غشاء به وجود می آید. از نمونه های الکترودهای غشایی می توان از الکترودهای شیشه ای که برای اندازه گیری غلظت یون هیدرونیوم یا در حقیقت اندازه گیری pH یک محلول است نام برد. (شکل ۱۱)



الف) الکترودهای یون گزین

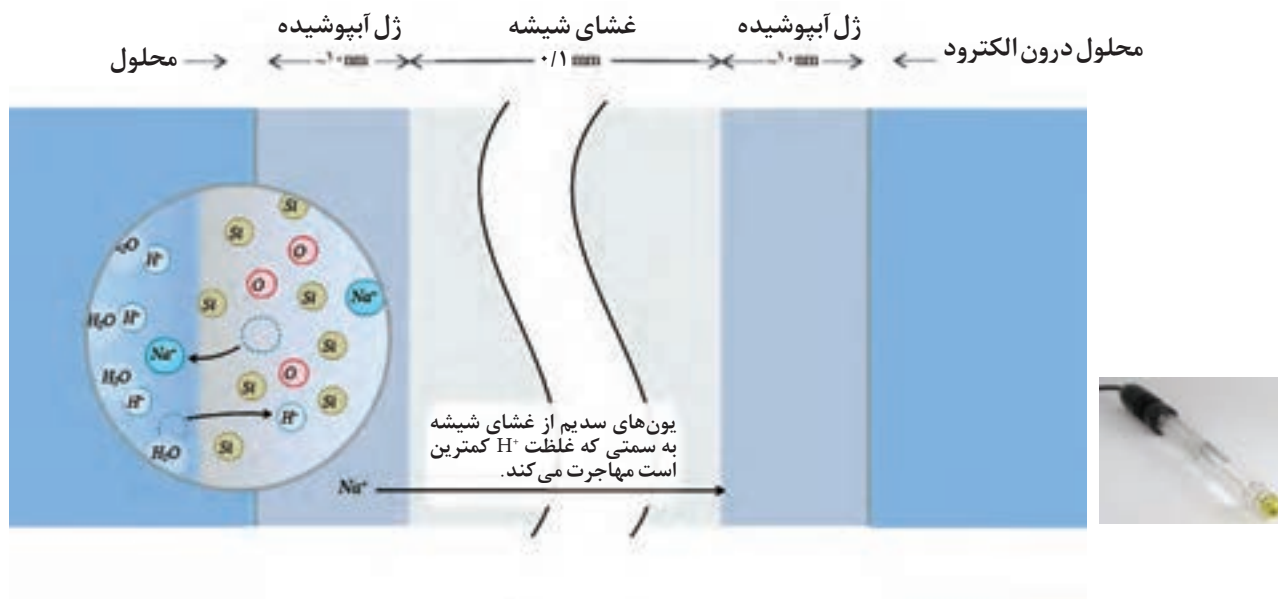
ب) بسیاری از واکنش ها در سلول های حیاتی از نوع اکسایش - کاهش هستند. که این واکنش ها به وسیله الکترودهای مینیاتوری مورد مطالعه قرار می گیرند.

شکل ۱۱

الکترودهای شیشه ای: این الکترودها یک غشاء نازک و ظریف شیشه ای دارد که درون یک الکترودمرجع نقره - نقره کلرید قرار دارد و حاوی محلول از هیدروکلریک اسید با غلظت ثابت ۱ M است. بخش انتهایی آن حبابی شکل است و به عنوان غشاء یون گزین عمل می کند. این الکترودها در مجاورت این الکترولیت الکترودها شاهد بیرونی مانند الکترودها کالومل به کار می رود.

ساز و کار عمل الکترودهای شیشه ای بر اساس اختلاف پتانسیل حاصل از تبادل یون های سدیم آب پوشیده درون غشاء شیشه ای (ماده سازنده شیشه) و یون H^+ در محلول اندازه گیری است. (شکل ۱۲)





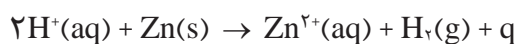
شکل ۱۲- اختلاف پتانسیل بین ژل - محلول داخل و خارج، پتانسیل مرزی را ایجاد می کند.

تعیین پتانسیل یک الکتروود

همان طور که از پیش بیان شد چون پتانسیل یک الکتروود به طور مطلق قابل اندازه گیری نیست از این رو برای تعیین پتانسیل یک الکتروود از الکتروود استاندارد مرجع استفاده می شود که برای این منظور بر طبق قرارداد از پتانسیل الکتروود استاندارد هیدروژن که یک نوع الکتروود گازی است استفاده می شود. بر طبق قرارداد پتانسیل الکتروود استاندارد هیدروژن^۱ (SHE) در هر دمایی صفر است از این رو هرگاه دو الکتروود (نیم سلول) را که هر دو در شرایط ترمودینامیکی استاندارد است را به یکدیگر از طریق یک مدار بیرونی متصل کنیم تا یک سلول تشکیل شود، عددی که دستگاه ولت سنج نشان می دهد پتانسیل الکتروودی است که به الکتروود مرجع هیدروژن متصل شده است.

مقایسه واکنش اکسایش - کاهش در یک سلول الکتروشیمیایی یا به طور مستقیم

هرگاه تیغه ای از فلز روی را در داخل محلولی از یون H^+ قرار دهیم واکنش خودبه خودی زیر انجام می شود. در این واکنش تبادل الکتروود مستقیم بوده و عمده انرژی تبادل شده توسط این سامانه به صورت گرما است.



در حالی که اگر این واکنش در یک سلول الکتروشیمیایی ولتایی - گالوانی انجام پذیرد، انرژی شیمیایی در این واکنش به صورت گرما و انرژی الکتریکی نمایان می شود،

۱- Standard Hydrogen Electrode

چون واکنش روی - هیدروژن یک واکنش خودبه خودی است. پس باید تغییرات انرژی آزاد گیبس آن منفی باشد پس حد رابطه بین فعالیت یون و انرژی آزاد گیبس در این واکنش خودبه خودی و به صورت معادله (۱) است.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2/3 \cdot RT \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2} \quad \text{معادله ۱}$$

فعالیت \rightarrow
 (ثابت عمومی گازها)
 \leftarrow انرژی آزاد گیبس
 دما (بر حسب کلوین) \downarrow

از طرفی رابطه بین انرژی آزاد گیبس و پتانسیل یک سلول به صورت زیر است.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{معادله ۲}$$

پتانسیل سلول \rightarrow
 ثابت فارادی \downarrow
 تعداد الکترون های معادله شده \leftarrow انرژی آزاد گیبس

n تعداد الکترون های مبادله شده F ثابت فارادی E پتانسیل سلول
از جای گذاری معادله ۲ به جای معادله یک خواهیم داشت.

$$-nFE = -nFE^\circ + 2/3 \cdot RT \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2}$$

$$E = E^\circ - \frac{2/3 \cdot RT}{nF} \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2}$$

$R = 8/314 \text{ J/Kmol}$ ثابت عمومی گازها و $F = 9648 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ثابت فارادی

با قرار دادن مقدارهای ثابت R در دمای 25°C و ثابت F معادله ۳ که همان معادله نرنست است به دست می آید.

$$E = E^\circ - \frac{0/592}{n} \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2} \quad \text{معادله ۳}$$

اگر سلول الکتروشیمیایی در حالت ترمودینامیکی استاندارد باشد یعنی غلظت محلول یا فعالیت یون ها یک باشد در آن صورت حاصل عبارت Q برابر یک و جمله دوم از این معادله حذف می شود و آنچه که به دست می آید پتانسیل سلول روی - هیدروژن در حالت استاندارد است.

$$E_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{سلول}} - \frac{0/592}{2} \log 1$$

$E_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{سلول}}$



با توجه به اینکه پتانسیل سلول از مجموع پتانسیل‌های نیم‌سلول روی و هیدروژن است.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{اکسایش}}^{\circ} + E_{\text{کاهش}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

از آنجا که متداول است E° برحسب E° کاهش‌ی بیان شود $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$ را در منفی ضرب می‌کنیم و رابطه به صورت زیر می‌شود.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

در حالت استاندارد E_{cell}° روی - هیدروژن برابر با $+0.76\text{V}$ است با عددگذاری

$$E_{\text{روی به دست می‌آید}}^{\circ} = +0.76\text{V} = -E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76\text{V}$$

بنابراین باید توجه داشت با مرور زمان که غلظت یون در هر دو نیم‌سلول تغییر می‌کند پتانسیل سلول نیز تغییر می‌کند و در حالت غیراز استاندارد برای محاسبه پتانسیل سلول در هر لحظه با توجه به فعالیت یون‌ها از معادله ۳ استفاده می‌شود.
از رابطه نرنست افزون بر محاسبه پتانسیل الکتروود می‌توان برای پیشگویی انجام‌پذیری واکنش‌های اکسایش - کاهش بهره برد.

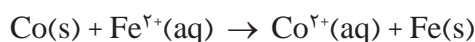
نمادگذاری IUPAC برای سلول‌های الکتروشیمیایی

مطابق قرارداد برای شرح سلول الکتروشیمیایی از نمادهای ساده استفاده می‌شود براساس رسم‌الخط لاتین که از چپ به راست است از الکتروود آند به پل نمکی و از پل نمکی به الکتروود کاتد ختم می‌شود، برای هر مرزفازی از یک خط (مستقیم یا مورب) استفاده می‌شود بنابراین سلول روی - هیدروژن در حالت استاندارد به صورت زیر نمادگذاری می‌شود.

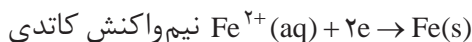
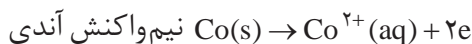


هر خط افزون بر آنکه مرز فازی را نشان می‌دهد بیان‌کننده یک اختلاف پتانسیل است در پل نمکی تماس دو محلول را داریم بنابراین از دو پتانسیل تماسی یا دو خط استفاده می‌شود.

مثال: واکنش اکسایش بین کبالت و آهن (II) در دمای 298K کلین امکان‌پذیر است؟ اگر بدانید غلظت یون کبالت 0.25M و آهن 0.94M مولار است.



پاسخ:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} \\ &= -0.44 - (-0.28) = -0.16\text{V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.16\text{V} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.25}{0.94}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.16\text{V} + 0.017\text{V}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.143\text{V}$$

با توجه به اینکه E_{cell} منفی به دست آمده امکان پذیر نیست.

تمرین: آیا واکنش بین فلز کادمیم و یون آهن (II) در دمای 25°C در حالی که

غلظت یون آهن (II) 0.06M و یون کادمیم برابر 0.1M باشد انجام پذیر است؟

تغییر غلظت پتانسیل غلظتی و سلول الکتروشیمیایی غلظتی

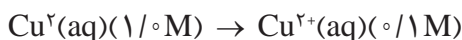
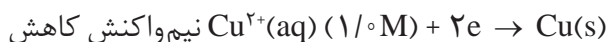
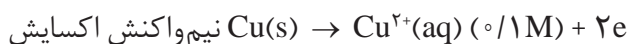
همان طور که دانستید غلظت محلول های الکترولیت در پتانسیل الکتروود و در نتیجه در پتانسیل سلول الکتروشیمیایی تأثیر بسزایی می گذارد. این ویژگی باعث شده است که سلول هایی به نام سلول های غلظتی ابداع شوند اساس این سلول بر مبنای تفاوت غلظت الکترولیت های دو نیم سلول است. برای مثال سلول غلظتی مس با تفاوت غلظت محلول های الکترولیت $1/10$ و یک مولار را در نظر می گیریم. بر طبق اصل لوشاتلیه در نیم سلولی که غلظت یون مس (II) کم است واکنش اکسایش برای افزایش غلظت مس (II) پیش می رود. پس خواهیم داشت $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ و در نیم سلولی که غلظت مس (II) زیاد است واکنش کاهش پیش می رود.



به این ترتیب با گذشت زمان نیم سلولی که غلظت آن کم است (پتانسیل کم) پتانسیل آن افزایش می یابد و در مقابل نیم سلولی که غلظت آن زیاد است (پتانسیل زیاد) با کاهش غلظت یون مس (II) پتانسیل آن کاهش می یابد تا جایی که پتانسیل های دو نیم سلول به تدریج به هم نزدیک شده و اختلاف پتانسیل دو نیم سلول به صفر می رسد و سلول از کار می افتد.



نماد سلول غلظتی مس، نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش و واکنش سلول به شرح زیر است:



پتانسیل یا نیروی الکتروموتوری این سلول از رابطه نرنست محاسبه می‌شود.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}(0.1)]}{[\text{Cu}^{2+}(1.0)]}$$

$$E_{\text{cell}} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}(0.1)]}{[\text{Cu}^{2+}(1.0)]}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{0.1}{1} = +0.0296\text{V}$$

اغلب سلول‌های غلظتی پتانسیل کمی دارند و می‌توان مقایسه این نوع سلول‌ها را با پتانسیل غشایی که در بدن موجودات زنده رخ می‌دهد انجام داد.

پتانسیل غشایی، پتانسیل الکتریکی است که در بین دو غشای سلول‌های گوناگون وجود دارد. (سلول‌های ماهیچه‌ها، اعصاب)

این پتانسیل باعث ایجاد جریان الکتریکی برای جریان‌های عصبی و ضربان قلب می‌شود.

پتانسیل غشایی زمانی ایجاد می‌شود که غلظت بین دو غشای (درون و بیرون) یک سلول متفاوت باشد. برای مثال غلظت یون‌های پتاسیم در داخل و خارج یک سلول عصبی به نسبت 400 میلی‌مولار و 15 میلی‌مولار است. از این رو تفاوت غلظت، بر طبق معادله نرنست پتانسیل غلظتی حدود 84 میلی‌ولت ایجاد می‌کند.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{K}^+]_{\text{خارج سلول}}}{[\text{K}^+]_{\text{داخل سلول}}}$$

$$E = 0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{15\text{mM}}{400\text{mM}} = 0.084\text{V} = 84\text{mV}$$

البته در بدن موجودات زنده انواع پتانسیل‌های غشایی دیگر نیز وجود دارد که در اینجا تنها به یکی از این پتانسیل‌ها اشاره شد. از این رو افزایش یا کاهش غلظت یون‌هایی چون پتاسیم و سدیم باعث بروز اختلالات زیادی در بدن موجودات زنده می‌شود.



بررسی یک سلول الکتروشیمیایی در سطح مولکولی

سلول گالوانی^۱ - ولتایی^۲ روی - مس را در نظر بگیرید. در این سلول هنگام اتصال دو رسانای یونی و الکترونی جریان الکتریکی برقرار می‌شود. با اکسایش فلز روی به یون‌های روی $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$ از جرم تیغه روی کاسته می‌شود و غلظت یون‌های روی و پتانسیل در نیم‌سلول آن افزایش می‌یابد. همچنین با عبور جریان الکترون‌ها از مدار بیرونی و وارد شدن به تیغه مس، یون‌های مس (II) با جذب الکترون کاهش یافته و روی تیغه مس رسوب می‌کنند. $Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$ و به این ترتیب غلظت یون مس (II) و پتانسیل در نیم‌سلول مس کاهش می‌یابد. در این حالت غلظت یون‌های مثبت و منفی در هر نیم‌سلول با هم برابر نیست، پس از مدتی جریان الکترون در مدار بیرونی قطع می‌شود. زیرا با افزایش غلظت کاتیون در نیم‌سلول آندی و کاهش غلظت کاتیون در نیم‌سلول کاتدی، دیگر یونی برای افزایش بار مثبت و کاهش بار منفی در دو نیم‌سلول وجود ندارد، پس واکنش اکسایش - کاهش انجام نمی‌شود و الکترون‌های تولید شده مستقیماً جذب یون مثبت می‌شود. پل نمکی در حقیقت راهبردی برای ادامه حیات یک سلول الکتروشیمیایی است. این پل که معمولاً حاوی محلول سیرشده‌ای از نمک‌های محلول پتاسیم یا سدیم نیتрат یا کلرید است که با مهاجرت آنیون‌های این نمک به سمت آند و کاتیون‌های آن به سمت کاتد باعث خنثی ماندن محلول‌های دو نیم‌سلول می‌شود و به این ترتیب واکنش اکسایش - کاهش تا زمانی که پتانسیل سلول به صفر برسد تولید جریان الکتریکی کند.

در پل نمکی غیر از این نمک‌ها از نمک آمونیوم نیترات هم استفاده می‌شود زیرا به عنوان یک الکترولیت در واکنش اصلی شرکت نمی‌کند و با اجزاء شیمیایی محلول واکنش نمی‌دهد و همچنین تفاوت چشمگیری میان سرعت مهاجرت^۳ آنیون و کاتیون این نوع نمک‌ها وجود ندارد.

سلول سوختی از انواع باتری‌های نوع اول

سلول سوختی نوعی سلول الکتروشیمیایی است که در آن به جای سوختن مستقیم یک سوخت مانند هیدروژن، اتانول یا متان در حضور اکسیژن که منجر به تولید مقداری انرژی گرمایی می‌شود. این واکنش به طور کنترل شده و به صورت آهسته در سلول الکتروشیمیایی،

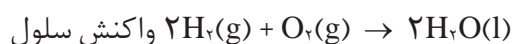
۱- Galvani دانشمند ایتالیایی که تولید جریان الکتریکی از واکنش‌های شیمیایی را در سال ۱۷۸۰ کشف کرد.

۲- Volta دانشمند ایتالیایی که نخستین طرح کاربرد یک سلول الکتروشیمیایی را در سال ۱۸۰۰ ارائه کرد.

۳- یون‌های گوناگون دارای جرم، اندازه و تراکم بار الکتریکی متفاوتی هستند که سرعت مهاجرت آنها نیز متفاوت خواهد بود. اگر تفاوت سرعت آنیون‌ها و کاتیون قابل ملاحظه باشد، اختلاف پتانسیل‌های موضعی درون محلول به وجود می‌آورد که باعث افت ولتاژ و افزایش مقاومت داخلی سلول‌ها می‌شود.



انرژی الکتریکی تولید می‌کند. انواع سلول سوختی شامل سلول سوختی قلیایی، فسفریک اسید، کربنات مذاب، اکسید جامد، پلیمری و متانولی است. آنچه مسلم است سلول‌های سوختی اغلب پرهزینه هستند اما براساس نوع کاربرد آن و ویژگی آنها استفاده از آنها در صنایع گوناگون مجاز می‌شود. برای مثال سلول سوختی قلیایی که شامل الکتروکاتود از جنس ۸٪ پلاتین و ۲٪ پالادیم است. به دلیل قابلیت هدایت الکتریکی خوب، کم شدن مقاومت اهمی، استحکام مکانیکی کافی و تخلخل مناسب، پایداری شیمیایی در مجاورت الکترولیت‌های قلیایی، پایداری الکتروشیمیایی در طول زمان، پایداری کاتالیست روی الکتروکاتود، این نوع سلول در صنایع فضایی نظامی به کار می‌رود. سلول سوختی قلیایی ساده‌ترین نوع سلول سوختی است که در آن از واکنش هیدروژن و اکسیژن جریان برق تولید می‌شود. واکنش آندی و کاتدی آن در محیط قلیایی به صورت زیر است:



نیروی محرکه‌ای که این سلول در حالت استاندارد تولید می‌کند برابر با ۱/۲۳ ولت است.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.40V - (-0.83V) = 1.23V$$

انواع سلول سوختی

سلول‌های سوختی براساس نوع الکترولیت دسته‌بندی می‌شوند.

۱- سلول سوختی غشای پلیمری (PEMFC)^۱

۲- سلول سوختی قلیایی (AFC)^۲

۳- سلول سوختی فسفریک اسید (PAFC)^۳

۴- سلول سوختی کربنات مذاب (MCFC)^۴

۵- سلول سوختی اکسید جامد (SOFC)^۵

۶- سلول سوختی متانولی (DMFC)^۶

سلول سوختی غشای پلیمری: جزء سلول‌های سوختی دمای پایین است. در

الکترودهای این سلول از کاتالیست‌هایی با کارایی بالا استفاده می‌شود. مهم‌ترین کاتالیست مورد استفاده پلاتین است.

۱- Proton Exchange Membrane Fuel Cell

۲- Alkaline Fuel Cell

۳- Phosphoric Acid Fuel Cell

۴- Molten Carbonate Fuel Cell

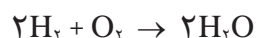
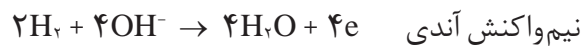
۵- Solid Oxide Fuel Cell

۶- Direct Methanol Fuel Cell



مزایای این نوع سلول: دمای پایین، شروع به کار سریع، عدم حساسیت به گاز کربن دی اکسید و امکان استفاده از گازهای مشتق از هیدروکربن به عنوان سوخت است.

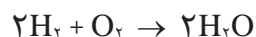
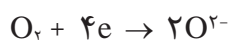
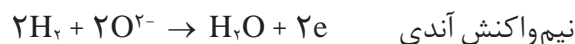
معایب این سلول: حساسیت به کربن منواکسید، به کارگیری فلزهای کمیاب و گران قیمت و پیچیده بودن سیستم جریان آب در الکتروود و غشاء است.



سلول سوختی قلیایی: سلول سوختی قلیایی با هیدروژن و اکسیژن خالص کار می کند و الکتروولیت آن پتاسیم هیدروکسید است. جنس آند از نیکل و کاتد آن اکسید نیکل لیتیومی شده می باشد.

مزایای این نوع سلول: عدم به کارگیری فلزات کمیاب و بالا بودن راندمان سلول است.

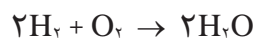
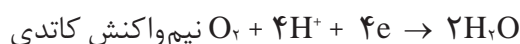
معایب: حساسیت زیاد به کربن دی اکسید و الزام به کارگیری هیدروژن خالص است.



سلول سوختی فسفریک اسید: این سلول در دمای حدود $150^\circ C$ تا $200^\circ C$ کار می کند. الکتروولیت آن فسفریک اسید و جنس الکتروودها از پلاتین که روی سطح آن پودر کربن فعال نشانداده شده است.

مزایای این سلول: توان تحمل ۱٪ - ۲٪ کربن مونوکسید، ثبات الکتروولیت در محیط شیمیایی و سادگی سامانه مدیریت آب و دما است.

معایب: کم بودن سرعت کاهش اکسیژن، حساس بودن به گاز H_2S است.

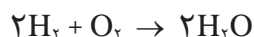


سلول سوختی کربنات مذاب: در این سلول، الکتروولیت ترکیبی از ۳۲٪ پتاسیم کربنات و ۶۸٪ لیتیوم کربنات است. الکتروود کاتد از جنس نیکل اکسید لیتیومی شده و آند آلیاژ نیکل کروم (۲٪ - ۱۰٪ کروم) است، این سلول جزو سلول های سوختی با کارکرد دمای بالا است.

مزایا: راندمان بالا و عدم به کارگیری از کاتالیزگر گران قیمت است.



معایب: حساسیت زیاد به گوگرد و انحلال پذیری نیکل اکسید است.



سلول سوختی اکسید جامد: سلول سوختی جامد از یک الکترولیت سرامیکی

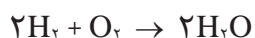
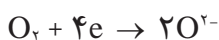
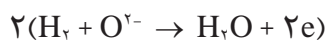
(ترکیبی از زیرکونیم (Zr) و ایتیریم (Y) با فرمول $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ است) الکترود آند ملغمه‌ای از نیکل زیرکونیم و کاتد منگنیت لانتانیم است. درجه حرارت کارکرد سلول $700^\circ C$ الی $1000^\circ C$ درجه سیلسیوس است.

مزایا: عدم حساسیت به کربن منواکسید، بالا بودن راندمان، امکان استفاده مستقیم

از گاز طبیعی به عنوان سوخت و عدم به کارگیری فلزهای گران قیمت و کمیاب در ساخت این سلول‌ها است.

معایب: طولانی بودن زمان شروع به کار، افزایش سرعت خوردگی و خرابی اجزای

سلول به علت کارکرد در دمای بالا است.



سلول سوختی متانولی: این سلول در حقیقت یک سلول سوختی پلیمری است

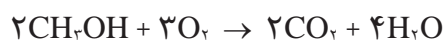
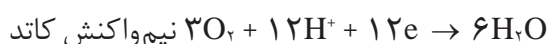
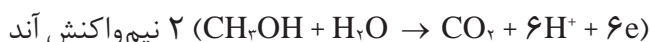
که در آن به طور مستقیم متانول مایع به عنوان سوخت مصرف می‌شود. الکترولیت آن از پلیمری به نام Nafion، آند از جنس آلیاژ پلاتین - روتینیم (Pt-Ru) و کاتد آن پلاتین است. این سلول در دمای $60^\circ C$ تا $120^\circ C$ کار می‌کند.

مزایا: به کارگیری متانول مایع به عنوان سوخت، سادگی، ساختار و مدیریت حرارت

سلول حذف سیستم پیچیده مدیریت آب و حرارت و کاهش قابل توجه وزن و حجم سلول است.

معایب: به علت عبور متانول از غشا و لتاژ در سلول، افت می‌کند همچنین پایین بودن

عملکرد این سلول در مقایسه با سلول‌های دیگر، الکترود گران قیمت و پایین بودن فعالیت کاتالیزور (Pt-Ru) در آند از دیگر معایب این سلول است.



جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های سلول‌های سوختی را نشان می‌دهد.

جدول ۱- چند سلول سوختی و ویژگی‌های آنها

نوع پیل سوختی	الکترولیت	یون هدایت دهنده	درجه حرارت کارکرد (سانتی گراد)	مرحله تکامل	دور نمای دستیابی به کاهش قیمت
پیل سوختی اکسید جامد	$Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$	O^{2-}	۷۰۰-۱۰۰۰	عملکرد در آزمایشگاه	متوسط تا خوب
چگالی انرژی متوسط به بالا، CO را به عنوان سوخت مصرف می‌کند					
پیل سوختی کربنات مذاب	Li_2CO_3/K_2CO_3	CO_3^{2-}	۶۵۰	عملکرد عملی	متوسط
چگالی انرژی پایین، عدم ثبات کاتالیست اکسید نیکل، احتیاج به چرخه CO_2					
پیل سوختی فسفریک اسید	H_3PO_4	H^+	۱۹۰-۲۱۰	کاربردهای اولیه تجاری	متوسط
چگالی انرژی متوسط، مصرف پلاتین به عنوان کاتالیست، حساس به CO					
پیل سوختی قلیایی	KOH	OH^-	۶۰-۸۰	کاربردهای فضایی	خوب
چگالی انرژی بالا، عدم تحمل CO_2					
پیل سوختی پلیمری	Nafion	$H^+(H_2O^+)$	۸۵	نمونه‌های اولیه	خوب
چگالی انرژی بالا، کاتالیست پلاتین، حساس به CO، احتیاج به مرطوب نگه داشتن دائمی غشاء					
پیل سوختی متانولی	Nafion	$H^+(H_2O, CH_3OH)$	۶۰-۱۲۰	نمونه‌های اولیه	خوب
چگالی انرژی متوسط، راندمان پایین، سادگی ساختار، کاهش وزن و حجم، کاتالیست پلاتین					

خوردگی آهن

خوردگی آهن یک واکنش اکسایش - کاهش خود به خودی است و هنگامی رخ می‌دهد که آب و اکسیژن وجود داشته باشد. در این فرایند، آهن در پایگاه آندی به یون آهن (II) اکسید می‌شود و در کاتد، اکسیژن در حضور آب به یون‌های هیدروکسید کاهیده می‌شود. در حقیقت فرایند اکسایش و خوردگی آهن همانند یک سلول الکتروشیمیایی است که الکترودها به یکدیگر اتصال دارند از این رو در هنگام انجام واکنش اکسایش - کاهش الکترون‌ها از طریق قطعه آهن و یون‌ها از طریق آب موجود در محیط منتقل می‌شوند. آنچه مسلم است سرعت خوردگی در حضور یون H^+ و آب نمک بیشتر می‌شود. در حضور H^+ که خود نقش یک اکسنده را ایفا می‌کند بر سرعت خوردگی افزوده می‌شود افزون



بر آن H^+ و نمک‌های محلول در آب به علت افزایش رسانایی آب و ایجاد جریان الکتریکی باعث افزایش سرعت خوردگی آهن می‌شوند.



از طرفی Fe^{2+} یا در حقیقت $Fe(OH)_2$ در حضور اکسیژن پایدار نیست و به آهن (III) اکسید می‌شود و رسوب آجری زنگ آهن با فرمول $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ را تشکیل می‌دهد.

راه‌های حفاظت

ساده‌ترین روش برای جلوگیری از خوردگی آهن، پوشاندن سطح آهن به‌طوری که رطوبت و اکسیژن با آن تماس پیدا نکند. از این‌رو در روش فیزیکی سطح آهن را با موادی چون گریس، لاک، رنگ و پوشش پلیمری می‌پوشانند یا به روش آبکاری حرارتی سطح آهن را با فلزهایی چون روی یا قلع می‌پوشانند. در روش آبکاری حرارتی با فروبردن قطعه آهن در روی یا قلع مذاب سطح آهن را با لایه‌ای از روی یا قلع می‌پوشانند. که در مورد اول آهن سفید (گالوانیزه) و در مورد دوم حلبی تشکیل می‌شود.

اگر سطح آهن سفید خراشیده شود در آن صورت سلول گالوانی تشکیل می‌شود که فلز روی به علت پتانسیل کاهشی کمتر، در آند اکسید می‌شود و مانع از اکسایش آهن می‌گردد. این پدیده که حفاظت کاتدی نام دارد برای محافظت قطعه‌های آهنی که در بدنه کشتی یا خطوط انتقال نفت یا پایه‌های پل به کار می‌رود، استفاده می‌شود. حتی با به کارگیری ماده قلیایی در یک سامانه بسته می‌توان اکسایش فلزهای فعال چون روی و منیزیم را کاهش داد تا خطر خوردگی نیز کاهش یابد. (شکل ۱۳)



شکل ۱۳- پل‌های آهنی در مجاور رطوبت و اکسیژن هوا به آهستگی خورده می‌شوند.



مس فلزی سرخ مایل به قهوه‌ای و نسبتاً فعال است که در اغلب محلول‌های بازی حل می‌شود. از دیر باز این فلز و آلیاژهای آن همچون برنج و برنز به عنوان اشیاء زینتی، ظروف و در لوله‌های انتقال آب و شیرآلات استفاده می‌شده است.

فراوانی مس در پوسته زمین در حدود 7° قسمت در میلیون پوسته زمین تخمین زده می‌شود که در بخش یک چهارم نخست عناصر موجود در پوسته زمین قرار می‌گیرد. مقادیر کم (در حدود یک قسمت در میلیون) در آب وجود دارد.

برنز که یکی از مهم‌ترین آلیاژهای مس است به مدت هزار سال به عنوان یکی از فلزهای مهم به کار گرفته می‌شد. این دوره به نام عصر برنز معروف است.

معادن مس در بیش از 5° کشور از جمله ایران، شیلی، آرژانتین، آلبانی یافت می‌شود. بزرگ‌ترین تولید کنندگان مس شیلی و ایالات متحده آمریکا می‌باشند. تقریباً نیمی از مس جهان را این دو کشور تولید می‌کنند.

امروزه در پزشکی از ایزوتوپ‌های پرتوزای مس ^{64}Cu و ^{67}Cu برای بررسی وضعیت تغییر و تشخیص بیماری ویلسون و درمان بیماری سرطان استفاده می‌شود. افزون بر کاربردهایی که بیان شد. مهم‌ترین ویژگی مس که باعث شده به طور وسیع در صنایع گوناگون به کار گرفته شود مقاومت در برابر خوردگی است. اما این فلز نسبتاً مقاوم در مدت زمان طولانی هنگامی که در معرض اکسیژن هوا، رطوبت و یا محیطی که در آن گازها با مواد شیمیایی گوناگون است (مانند محیط‌های شهرهای بزرگ، شرجی و صنعتی) قرار گیرد با سرعت‌ها و به حالت‌های گوناگون اکسید می‌شود. مهم‌ترین عامل اصلی در کنترل سرعت اکسایش مس رطوبت، دما و سطح آلودگی و گازهای شیمیایی موجود در هواست.

در این شرایط سطح درخشان سرخ فام به قهوه‌ای - زرد کدر تبدیل می‌شود و پس از چند سال فرآورده‌های خوردگی مس به رنگ زنگار سبز با نوعی از ترکیبات، مس کربنات، مس سولفات و مس کلرید تبدیل می‌شود. که البته در محیط‌هایی صنعتی که معمولاً اکسید گوگرد وجود دارد بیشتر مس (II) سولفات و در محیط‌هایی که غلظت کربن دی‌اکسید در هوا بیشتر است مس (II) کربنات تشکیل می‌شود.

مراحل و ترتیب اکسایش مس به شرح جدول (۲) است. البته ممکن است برخی از ترکیبات زیر در محیط به وجود نیایند. تبدیل مس به نمک سبز و آبی کربنات و سولفات یا رنگ زنگار سبز به مدت زمان طولانی نیاز دارد.



نام کانی	فرمول	رنگ
مس	Cu	سرخ
کوپریت ^۱	Cu _۲ O	سرخ
کاکلوکسیت ^۲	Cu _۲ O	خاکستری تیره
کاکلوپیریت ^۳	Fe _x Cu _y S	طلایی یا جلای فلزی
کوولیت ^۴	CuS	آبی
بُونیت ^۵	Cu _۵ FeS _۴	طلایی قهوه‌ای تا مسی
بُرفانیت ^۶	Cu _۴ SO _۴ (OH) _۶	سبز (مس سولفات آبدار)
مالاکیت ^۷	Cu _۲ CO _۳ (OH) _۳	سبز (مس کربنات آبدار)
آزوریت ^۸	Cu _۳ (CO _۳) _۲ (OH) _۲	آبی (مس کربنات آبدار)

جدول ۲- رنگ نمک‌های مس با آنیون یکسان براساس تعداد آب تبلور متفاوت می‌شود.

روش دیگر برای حفاظت قطعات فلزی که دچار خوردگی می‌شوند استفاده از آبکاری الکتریکی است. در این روش به کمک جریان برق مستقیم، در یک سلول الکترولیتی می‌توان سطح قطعه فلز را با لایه نازکی از فلز مقاوم در برابر خوردگی چون نیکل، کروم یا مس پوشاند. برای این منظور قطعه آهن را به قطب منفی (کاتد) یک باتری و فلز نیکل، مس یا کروم را به قطب مثبت (آند) باتری متصل می‌کنند و دو الکترود را در محلول الکترولیت از نمک فلز آندی قرار می‌دهند. با عبور جریان برق فلز روکش اکسایش یافته و کاتیون فلز به سمت کاتد مهاجرت می‌کند و با گرفتن الکترون کاهش یافته و روی سطح آهن می‌نشیند و به این ترتیب آهن با لایه‌ای از فلز مقاوم در برابر خوردگی پوشیده می‌شود.

برقکافت (الکتrolیز)

همان‌طور که می‌دانید بسیاری از فرایندها خودبه‌خودی نیستند و برای انجام چنین واکنش‌هایی باید انرژی مصرف شود. تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی یا در واقع انجام یک واکنش غیرخودبه‌خودی شیمیایی در سلول الکترولیتی انجام می‌پذیرد.

۱- Cuprite

۲- Chalcite

۳- Chalciprite

۴- Covellite

۵- Bornite

۶- Brochantite

۷- Malachite

۸- Azurite



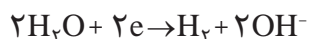
سلول‌های الکترولیتی در صنعت و فناوری کاربردهای فراوان دارند. ابتدایی‌ترین کاربرد سلول‌های الکترولیتی، تجزیه نمک و تبدیل آن به عنصرهای سازنده است. این روش برای تهیه فلزهایی چون سدیم، منیزیم و آلومینیم انجام می‌پذیرد. همچنین تهیه گاز کلر و محلول‌های قلیایی از آب نمک یا تهیه پرسولفات، پرکلرات و پرمنگنات در مقیاس تجاری نیز از کاربردهای وسیع برقکافت در صنعت است.

برقکافت آب نمک

حداکثر غلظت آب‌نمک در حالت سیرشده ۶ مولار است.

با قراردادن الکترودها در ظرف حاوی آب‌نمک و برقراری جریان برق، یون‌های (Na^+) و مولکول‌های آب به سمت کاتد (قطب منفی) مهاجرت می‌کنند. با تزریق الکترون از باتری روی الکترودها، مولکول‌های آب (H^+) کاهش می‌یابند و به گاز هیدروژن و یون OH^- تبدیل می‌شود. چون مقدار آب در محلول بسیار زیاد است با وجود کاهش مولکول‌های آب، غلظت Na^+ تغییر نمی‌کند. در مقابل، یون‌های Cl^- و مولکول‌های آب (OH^-) به سمت آند (قطب مثبت) مهاجرت کرده و با اکسایش Cl^- و تبدیل آن به گاز Cl_2 غلظت یون کلرید (Cl^-) کاهش می‌یابد.

پرسی که ممکن است ذهن را به خود مشغول کند آن است که چون غلظت محلول خوراکی یک مولار نیست بنابراین پتانسیل‌های کاهش ذرات باید متفاوت باشد برای مثال در غلظت ۶M محلول نمک خوراکی، پتانسیل $E_{[Na^+]} = -2/66$ است که تفاوت چندانی با $E_{Na^+}^\circ = -2/71$ ندارد. درحالی‌که پتانسیل کاهش آب برابر با $-0/83$ است که در این حالت آب برنده خواهد بود.



$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^\circ - \frac{0/592}{n} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$$

$$= 1/36 - \frac{0/592}{2} \log \frac{1}{6}$$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = 1/31V$$

$$E = E_{Cl_2/Cl^-} + E_{اورولتاژ \text{ کلر}}$$

$$E_{\text{کلر}} = 1/31 \cong \text{ناچیز} + 1/31$$

$$E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{\text{آب}} - \frac{0/592}{n} \log \frac{[H_2O]^2}{PO_2 \times [H^+]^4}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1/23 - \frac{0/592}{4} \log \frac{1}{1 \times (10^{-7})^4}$$

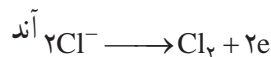


$$E_{O_2/H_2O} = 1/23 - \frac{0.0592}{4} \times 4 \log 10^{+7} = 0.815$$

$$E = E_{O_2/H_2O} + E_{\text{آب}}$$

$$E = 0.815 + 0.6 = 1.41 \text{ ولت آب}$$

از طرفی پتانسیل کاهشی استاندارد یون کلرید در حالتی که غلظت محلول 1M باشد برابر 1/36 ولت است درحالی که در محلول غلیظ نمک، پتانسیل الکترودی کاهش می‌یابد و به عدد 1/31 می‌رسد. از مقایسه ابتدایی پتانسیل اکسایش کلر با پتانسیل اکسایش آب به نظر می‌آید آب در مقایسه با یون کلرید برای اکسایش برنده است اما اورولتاژ گاز کلر ناچیز است در حالی که اورولتاژ اکسیژن حدود 0.6 ولت است که باعث رشد پتانسیل نهایی اکسایش آب به 1/41 می‌شود. از طرفی به علت آنکه غلظت Cl^- در تعادل $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ بالا است طبق اصل لوشاتلیه این تعادل تمایل جابه‌جایی به سمت چپ و تشکیل گاز کلر را دارد. از این رو در رقابت بین یون‌های Cl^- و آب، یون‌های Cl^- تمایل بیشتری به از دست دادن الکترون و اکسایش دارد.



در این برقکافت افزون بر تولید گاز H_2 و گاز Cl_2 به علت افزایش نسبی $[OH^-]$ محلول NaOH نیز به دست می‌آید.

بنابراین معادله کلی این سلول به صورت



از آنجا که احتمال واکنش Cl_2 با سدیم هیدروکسید وجود دارد در آن صورت محصول آب ژاول (گندزدا) نیز تشکیل می‌شود.



آنچه که مسلم است در عمل برقکافت، میزان ولتاژ اعمال شده به سلول الکترولیتی بیش از ولتاژ نظری است. برای مثال در برقکافت آب نمک براساس محاسبه در شرایط استاندارد داریم:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.83 - (+1.36) = -0.53V$$

حداقل ولتاژ برای این برقکافت 0.53V است. اما واقعیت آن است که پتانسیل الکترودی مورد نیاز برای تجزیه الکتریکی بیش از این عدد است. زیرا به علت تشکیل گاز در اطراف الکتروود و براساس نوع الکتروود و همچنین دمای سلول، میزان ولتاژ اضافی که



باید به سلول تحمیل شود متفاوت خواهد بود که به آن اورولتاژ می‌گویند. همان‌طور که بیان شد اورولتاژ به عواملی چون نوع گاز، سرعت تشکیل آن، دما، چگالی جریان و نوع الکتروود وابسته است.

از سوی دیگر با گذشت زمان و تغییر غلظت محلول الکترولیت، ولتاژ تحمیل شده به سلول را نیز تغییر می‌دهند تا برقکافت به‌خوبی انجام شود. این مسئله در برقکافت صنعتی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

روابط استوکیومتری و قوانین فارادی

بر طبق قانون نخست فارادی، مقداری از ماده که در یک فرایند الکتروشیمیایی در یک الکتروود آزاد می‌شود با مقدار جریان الکتریسیته‌ای که از سلول می‌گذرد، نسبت مستقیم دارد. برای مثال در برقکافت سدیم کلرید مذاب با عبور یک مول الکترون در این سامانه، ۲۳ گرم سدیم و ۳۵/۵ گرم کلر تولید می‌شود. از آنجا که بار الکتریکی یک مول الکترون برابر با یک فارادی^۱ (۱F) است. در واکنش‌های الکتروودی از یک مول و فاراد استفاده می‌شود. برای مثال، مطابق قانون اول فارادی اگر ۲F (۲مول الکترون) از سلول برقکافت سدیم کلرید مذاب عبور کند ۲ مول سدیم و یک مول گاز کلر آزاد می‌شود.

قانون دوم فارادی: مقدار ماده آزاد شده در الکترودهای یک سلول الکترولیتی که مقدار معینی جریان برق از آن عبور کرده است متناسب با اکی‌والان شیمیایی آن ماده است. **مثال:** چه مدت زمان لازم است که ۴۶ گرم فلز سدیم در یک سلول الکترولیتی آزاد شود به شرط آنکه شدت جریان عبور داده شده ۱۰ آمپر باشد.



$$\text{mol Na} = 46 \text{g Na} \times \frac{1 \text{mol}}{23 \text{g Na}} = 2 \text{mol}$$

$$\text{مقدار بار الکتریکی} = 2 \text{mol Na} \times \frac{1 \text{mole}}{1 \text{mol Na}} \times \frac{96500 \text{C}}{1 \text{mole}} = 193000 \text{C}$$

$$q = It = 193000 \text{C} = 10 \text{A} \times t(\text{s})$$

$$t = 19300 \text{s} = 5/36 \text{h}$$

تمرین: در برقکافت محلول مس (II) سولفات، اگر جریانی به شدت ۷۵/۰ آمپر به مدت ده دقیقه از مدار عبور کند، وزن مسی که در کاتد رسوب می‌کند چقدر است؟

۱- بار الکتریکی یک الکترون برابر 1.602×10^{-19} کولن و یک مول الکترون برابر با $1.602 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$ یا ۹۶۴۸۷ کولن است که به تقریب معادل ۹۶۵۰۰ که همان یک فاراد است.



آبکاری صنعتی، کاربردی برای سلول‌های الکترولیتی

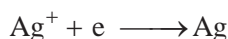
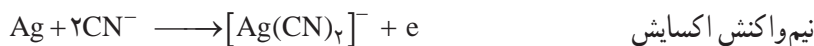
در اینجا چند نمونه آبکاری صنعتی توضیح داده می‌شود تا پیچ و خم‌های آبکاری صنعتی ارائه شود.

۱- آبکاری با مس

سازوکار واکنش‌ها در آبکاری با مس: همان‌طور که می‌دانید جسمی که آبکاری می‌شود به قطب منفی (کاتد) و فلز مس خالص به قطب مثبت (آند) باتری متصل می‌شود. محلول الکترولیت شامل مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است. برای جلوگیری از آبکافت یون مس (II) و تشکیل مس (II) هیدروکسید یا مس (II) اکسید روی سطح جسمی که آبکاری می‌شود به محلول الکترولیت سولفوریک اسید افزوده می‌شود.

۲- آبکاری با نقره

مطابق قبل جسم به قطب منفی و فلز نقره خالص به قطب مثبت باتری متصل می‌شود. الکترولیت آن نمک مناسبی از نقره مانند نمک دوتایی پتاسیم نقره سیانید $KAg(CN)_2$ است. از آنجا که درجه تفکیک نقره نیترات بسیار بالا و غلظت Ag^+ در محلول زیاد است باعث می‌شود که ذرات نقره درشت و غیربلوری تشکیل شود و رسوب لجن مانند، تیره و اسفنجی در سطح جسم تشکیل می‌شود. کمپلکس $Ag(CN)_2^-$ درجه تفکیک کمی دارد و غلظت یون نقره در محلول آن کم است. بلورهای درخشان نقره به آهستگی روی سطح جسم رسوب می‌کند.



نمک سیانید در بسیاری از آبکاری‌های دیگر چون، مس و طلا به کار می‌رود زیرا کمپلکس‌های سیانید مانع تشکیل سریع ذرات درشت و غیرچسبنده فلز روی جسم می‌شوند.

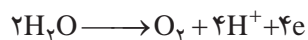
سیانید نمک بسیار سمی است که باید برای دفع آن دقت کرد زیرا ورود آن به فاضلاب و رودخانه‌ها یا محیط زیست زیان‌های جبران‌ناپذیری را به وجود می‌آورد.

۳- آندی کردن فلزها

شاید تاکنون نام فلزهای آندی را شنیده باشید، فلزهایی چون آلومینیم، فولاد، منیزیم یا پتاسیم به علت کم بودن پتانسیل الکترودی آن سریع اکسید می‌شوند. از این رو برای افزایش مقاومت فلز در برابر خوردگی ضخامت لایه اکسید را از طریق آندی کردن



افزایش می‌دهند. برای این منظور تحت شرایط کنترل شده از لحاظ ولتاژ و pH محلول الکترولیت، فلز را اکسید می‌کند. این اکسید متخلخل قابلیت جذب رنگ‌ها را دارد. این ویژگی باعث می‌شود که بتوان ورق‌های فلزی آندی شده به رنگ‌های متالیک و زیبا درآورد. گاهی فرایند آندی کردن پیش فرایند آبکاری فلزها با نیکل، مس یا نقره است. برای مثال برای آندی کردن آلومینیم در صنعت، از الکترولیت $1-5^\circ$ درصد سولفوریک اسید، $1-3^\circ$ درصد کروم (III) اکسید و اگزالیک اسید استفاده می‌شود. واکنش‌های آن در آند به شرح زیر است.

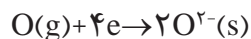


فکر کنید صفحه ۹۳

۱-

الف) عنصر اکسیژن الکترون می گیرد و منیزیم الکترون از دست می دهد.

ب) منیزیم اکسایش و اکسیژن کاهش یافته است



ت) نیم واکنش منیزیم اکسایش، چون منیزیم الکترون از دست داده است نیم

واکنش اکسیژن کاهش، چون اکسیژن الکترون گرفته است.

ث) Mg کاهنده و O_2 اکسند است.

خود را بیازماید صفحه ۹۴

الف) نیم واکنش کاهش $2Ag^+(s) + 2e \rightarrow 2Ag(s)$ (کاهش Ag^+ یافته)

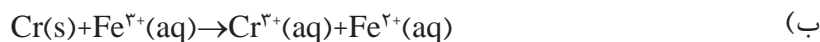
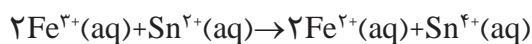
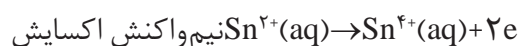
نیم واکنش اکسایش $2Br^-(s) \rightarrow Br_2(g) + 2e$ (اکسایش Br^- یافته)

ب) Ag^+ اکسند و Br^- کاهنده



خود را بیازماید صفحه ۹۵

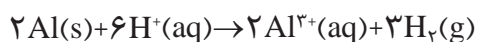
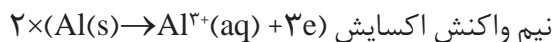
الف) $2 \times (Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq))$ نیم واکنش کاهش

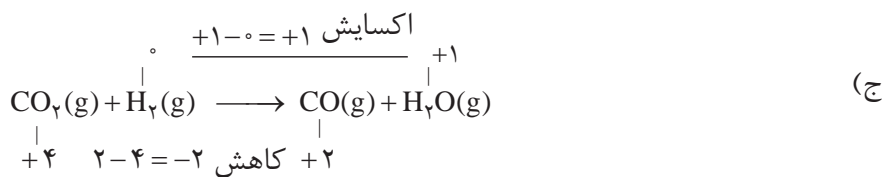
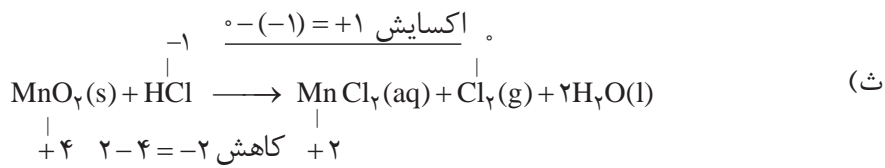
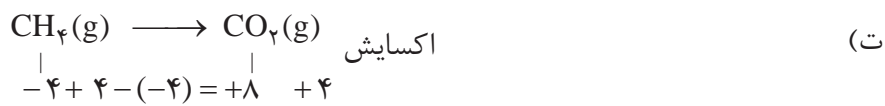
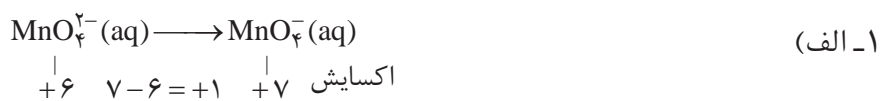


نیم واکنش کاهش $3 \times (Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq))$

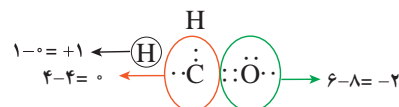
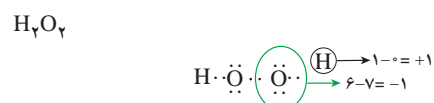
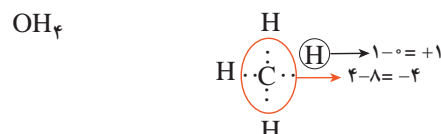
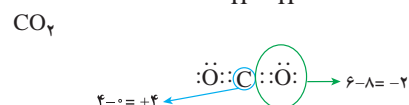
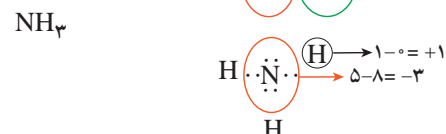
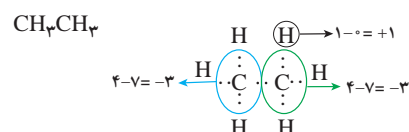
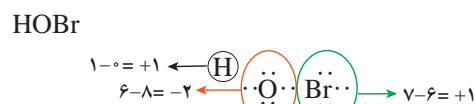
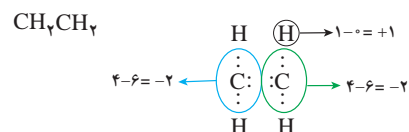


نیم واکنش کاهش $3 \times (2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g))$

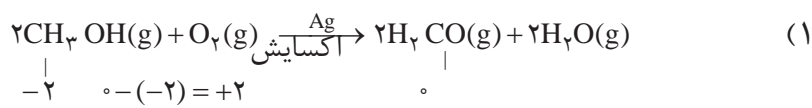




۲-



پاسخ فکر کنید صفحه ۹۷

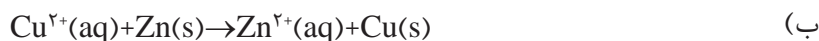


(۲) عدد اکسایش کربن در متانال صفر و در متانویک اسید +۲ است پس تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش $+2 - 0 = +2$ است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۹۸

۱-

الف) $\text{Zn}(\text{s})$ اکسایش و $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ کاهش یافته است



۲-

الف) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ب) $\text{Zn}(\text{s})$

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۰

۱- تعادل (۱) در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود و روی اکسایش می‌یابد.

تعادل (۲) در جهت رفت جابه‌جا می‌شود و یون مس (II) کاهش می‌یابد.

۲- در سطح الکترود روی اکسایش و در سطح الکترود مس کاهش رخ می‌دهد.

۳- الکترود روی آند و الکترود مس کاتد است.

۴- فلز روی قدرت کاهندگی بیشتری از نیکل دارد. از آنجا که روی و نیکل هر دو آند

هستند و الکترود مس در هر دو سلول الکتروشیمیایی کاتد است چون اختلاف پتانسیل

روی - مس بیشتر از اختلاف پتانسیل نیکل - مس است.



پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۲

۱- علامت منفی پتانسیل کاهش استاندارد به معنی آن است که گونه نسبت به هیدروژن که پتانسیل آن صفر است تمایل به از دست دادن الکترون دارد و قدرت کاهندگی آن از هیدروژن بیشتر است و علامت مثبت پتانسیل کاهش استاندارد به این معنی است که گونه نسبت به هیدروژن تمایل به گرفتن الکترون دارد. یا قدرت اکسندگی آن از هیدروژن بیشتر است.

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 1/1 - 0/76 = +0/347$$

پاسخ خود را بیازمایید صفحه ۱۰۲

$$\text{الف)} E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{سلول}}^{\circ} = 0/8 - (+0/34) = 0/467$$

$$\text{ب)} E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{سلول}}^{\circ} = -0/44 - (-0/76) = 0/327$$

$$\text{پ)} E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{سلول}}^{\circ} = +1/68 - (-2/38) = 4/067$$

پاسخ خود را بیازمایید صفحه ۱۰۴

$$\text{الف)} E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0 - 0/34 = -0/347$$

$$\text{ب)} E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\circ} = +1/36 - (+1/07) = +0/297 > 0$$

$$\text{پ)} E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0/14 - (-0/76) = +0/62 > 0$$

$$\text{ت)} E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = +0/4 - (-0/44) = +0/847 > 0$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۸

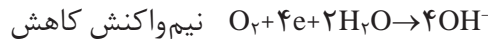
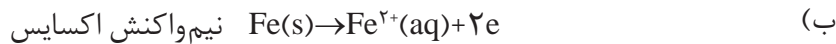
آب باران به علت وجود اکسیدهای نافلزی چون CO_2 و SO_2 حاوی مقداری یون $\text{H}^+(\text{aq})$ است که افزایش غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ باعث می شود که تعادل $\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ در جهت رفت پیشرفت کند و این باعث افزایش کاهش اکسیژن و افزایش سرعت خوردگی آهن می شود.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۱۰۹

الف) آهن نقش آند را ایفا می کند و خورده می شود و قلع در برابر خوردگی محافظت

می شود .



پ) زیر پتانسیل کاهشی استاندارد روی کوچک است از این رو در مقابل اکسنده هایی مانند H^+ که در اغلب چاشنی غذاهای بسته بندی شده و آماده وجود دارد اکسایش می یابد و طعم و رنگ غذا را تغییر می دهد. این در حالی است که قلع چون پتانسیل آن نزدیک به H^+ و معمولاً غلظت H^+ بوده در مواد غذایی به اندازه شرایط استاندارد یعنی یک مولار نیست. پس قلع اکسید نمی شود. این توضیح پاسخ مناسبی است برای آنکه ظروف آلومینیومی و یا ظروفی که از فلز روی ساخته شده اند مناسب پختن غذاهایی که حاوی چاشنی ها هستند نیست.

همچون دانشمندان صفحه ۱۱۲

۱- در کاتد گونه ای برنده است و کاهش پیدا می کند که پتانسیل کاهشی استاندارد آن بزرگ تر باشد چون E^- آب بزرگ تر از E^- یون سدیم است از این رو آب به هیدروژن کاهش می یابد.



۳- با افزایش غلظت نمک خوراکی و افزایش غلظت Cl^- پتانسیل ها در حالت استاندارد نیست و غلظت یون ها، پتانسیل الکترودها را تغییر می دهد و باعث می شود که یون کلرید به جای مولکول آب اکسایش یافته و به گاز کلر تبدیل شود.

۴- غلظت یون کلرید به علت اکسایش و تبدیل آن به کلر کاهش می یابد و به علت کاهش آب در کاتد غلظت OH^- افزایش و غلظت یون سدیم تغییر محسوسی نمی کند.

۵- از برقکافت محلول آب نمک غلیظ می توان گاز هیدروژن و گاز کلر و به علت تشکیل OH^- ، سدیم هیدروکسید نیز تهیه کرد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۴

قاشق فلزی به قطب منفی باتری متصل است که این الکتروود کاتد است. الکتروود

دیگر از جنس نقره است.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۱۱۵

الف) روش ۲ زیرا تعداد مراحل تبدیل به صورت‌های گوناگون انرژی کمتر است و به طور مستقیم سوخت به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۶

الف) ورودی گاز هیدروژن آند و ورودی گاز اکسیژن کاتد است.



$$E^\circ = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}}$$

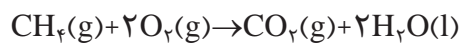
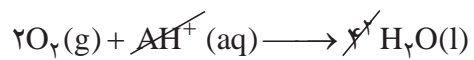
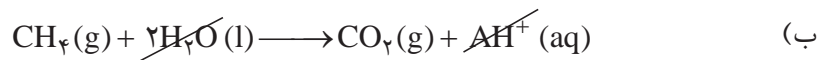
$$= 1/23 - 0 = 1/23 \text{V}$$

$$\text{ت) } 56/91\% = \frac{100 \times 1/23}{\frac{100 \times 1/23}{100}} = \frac{100 \times 1/23}{1/23} = 100\%$$

۲- کارایی و طول عمر کاتالیزگر در سلول‌های سوختی زیاد است به علت آلودگی کمتر در مقایسه با سوختن سوخت در نیروگاه‌های برق آبی به محیط‌زیست آسیب کمتری می‌رساند. بازدهی سلول در مقایسه با سوختن سوخت حدود ۳۰٪ بیشتر است. اما تولید انرژی در سلول‌های سوختی هزینه دارد در حالی که امروزه سوخت‌های فسیلی در موتورهای درون‌سوز هزینه کمی دارند. نگهداری و ایمنی گاز هیدروژن دشوار است چون این گاز در مقایسه با گاز طبیعی و بنزین یا سایر سوخت‌های فسیلی قابل انفجار و اشتعال‌پذیری آن بیشتر است.



پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۷



$$E^\circ = E^\circ - E^\circ \quad (\text{ب})$$

آند کاتد سلول

$$1/0.6 = 1/23 - E^\circ_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$$

$$0/17 = E^\circ_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$$



١. LIVING BY CHEMISTRY, ٢ND.pdf
٢. American Chemical Society-Chemistry in Context-McGraw-Hill Science_Engineering_Math (٢٠١١).pdf
٣. [Nivaldo_J_Tro]_Chemistry_in_Focus_ A_Molecular_(BookFi.org).pdf
٤. [Lucy_T_Eubanks]_Chemistry_in_Context__Sixth_Edi(BookFi.org).pdf
٥. The World of Chemistry (٤th Ed)(gnv٦٤).pdf
٦. General Chemistry Ninth Edition - Ebbing Gammon.pdf
٧. Kotz_Chemistry.pdf
٨. Chemistry in Your life (٢nd Ed)(gnv٦٤).pdf
٩. General, Organic, & Biological Chemistry (٢٠١٠).pdf
١٠. Chemistry - Zumdahl٧-e.pdf
١١. Focus on Life Science California, Grade٧ - Glencoe_Mcgraw-Hill (٢٠٠٧).pdf
١٢. Glencoe-Chemistry - Concepts and Applications (Mc Graw,٢٠٠).pdf

١٣- آموزش الکتروشیمی، خلخالی مرتضی

١٤- شیمی فیزیک، عابدین علیرضا، انتشارات پوران پژوهش

