



هم کلاسی  
[Hamkelasi.ir](http://Hamkelasi.ir)



---

# الکتروشیمی کنکوری

---

کاری از: دکتر علیرضا زارع



الکتروشیمی و زندگی  
تالیف: دکتر زارع  
بیان مفاهیم اساسی و طبقه‌بندی  
مطالب  
نکات کنکوری

09389428112

## تعاریف «اکسایش و کاهش»

**الکتروشیمی:** شاخه ای از علم شیمی است که در مورد تبدیل انرژی الکتریکی به شیمیایی و بالعکس، مطالعه می‌کند. پیدایش علم الکتروشیمی مدیون پژوهشهای متعدد دانشمندی به نام فارادی، در زمینه‌ی شیمی و الکتریسیته است. کشف بنزن و کلر مایع در شیمی و ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک از افتخارات فارادی محسوب می‌شوند.

تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی و بالعکس، از طریق انجام واکنشهای «اکسایش-کاهش» امکان پذیر است. برای اکسایش و کاهش، سه تعریف مختلف ارائه شده است که در جدول زیر به هر یک اشاره شده است:

### جدول مقایسه‌ای تعاریف مختلف «اکسایش-کاهش»

تعریف	اکسایش (عامل کاهنده)	منتقل می‌شود	کاهش (عامل اکسنده)
1	گرفتن اکسیژن (ترکیب با اکسیژن) $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$ اکسایش یافته	اکسیژن	از دست دادن اکسیژن $CuO + C \rightarrow Cu + CO_2$ کاهش یافته
2	از دست دادن هیدروژن $H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$ اکسایش یافته	هیدروژن	گرفتن هیدروژن (ترکیب با هیدروژن) $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ کاهش یافته
3	از دست دادن الکترون (افزایش عدد اکسایش) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ اکسایش یافته	الکترون	گرفتن الکترون (کاهش عدد اکسایش) $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$ کاهش یافته

هر واکنش «اکسایش-کاهش»، از دو نیم واکنش اکسایش و کاهش تشکیل شده است.

در هر واکنش «اکسایش-کاهش» یک عنصر که اکسایش می‌یابد (اکسید می‌شود) عامل کاهنده است و هر عنصری که کاهش می‌یابد (کاهیده می‌شود) عامل اکسنده به حساب می‌آید. به عنوان مثال در واکنش زیر:



فلز Mg، اکسیژن گرفته و اکسایش یافته است پس عامل کاهنده می‌باشد. Mg کاهنده  $O_2$  است.  $O_2$  کاهش یافته است پس اکسنده می‌باشد. ذره‌ی اکسنده، الکترون می‌گیرد و ذره‌ی کاهنده، الکترون از دست می‌دهد.

## مفهوم و تعیین عدد اکسایش

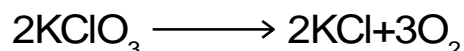
برای تشخیص آسانتر عوامل اکسنده و کاهنده در یک واکنش، می‌توان از عدد اکسایش و تغییر آن استفاده کرد.

«عدد اکسایش» یک اتم برابر تعداد الکترونی است که آن اتم برای تبدیل شدن به یک اتم خنثی، باید بگیرد یا از دست بدهد.

به عنوان مثال: یون آهن  $Fe^{2+}$  با گرفتن دو الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود. بنابراین عدد اکسایش آهن در یون  $Fe^{2+}$  برابر +2 است.

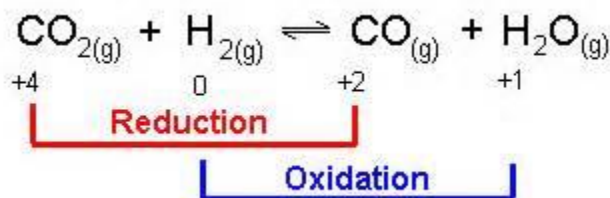
تفاوت حالت‌های اکسایش یک اتم را «تغییر عدد اکسایش» می‌گویند.

مثال: به واکنش زیر توجه کنید:



در واکنش فوق؛ هر اتم کلر 6 درجه کاهش و هر اتم O، 2 درجه اکسایش یافته است پس اتم کلر که کاهش یافته، عامل اکسنده (اکسندهی O) و اتم اکسیژن که اکسایش یافته، کاهندهی Cl است.

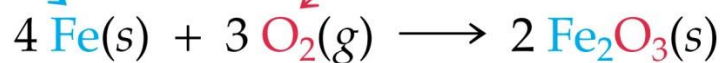
مثال:



در واکنش فوق؛ هر اتم کربن 2 درجه کاهش و هر اتم هیدروژن، 1 درجه اکسایش یافته است پس اتم کربن که کاهش یافته، عامل اکسنده (اکسندهی O) و اتم هیدروژن که اکسایش یافته، کاهندهی کربن است.

Undergoes oxidation  
from 0 to +3

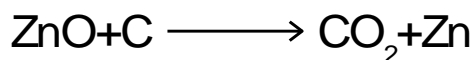
Undergoes reduction  
from 0 to -2



در واکنش فوق؛ هر اتم اکسیژن 2 درجه کاهش و هر اتم آهن، 3 درجه اکسایش یافته است پس اتم اکسیژن که کاهش یافته، عامل اکسنده (اکسندهی آهن) و اتم آهن که اکسایش یافته، کاهندهی کربن است.

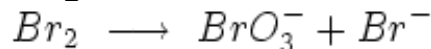
در اغلب واکنشهای «اکسایش-کاهش»، یونهای وجود دارند که عدد اکسایش آن ها تغییر نمی‌کند. این یونها در واقع در واکنشهای «اکسایش-کاهش» شرکت نمی‌کنند و **یون ناظر (تماشاچی)** هستند.

در مثال زیر، اتمهای O، یون ناظر هستند چون عدد اکسایش آنها تغییر نمی‌کند:

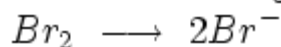
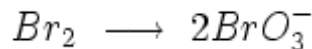


در برخی واکنشها «اکسایش-کاهش» ممکن است یک عنصر هم اکسایش یابد هم کاهش. در این صورت عنصر مذکور هم عامل کاهنده است هم عامل اکسنده. چنین واکنشهایی را واکنش «**تسهیم نامتناسب**» می‌گویند.

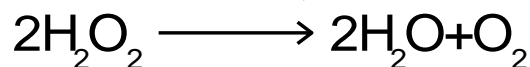
معادله واکنش زیر را در محلول قلیایی در نظر بگیرید:



در این واکنش یک ماده،  $\text{Br}_2$ ، هم اکسید و هم کاهش می‌شود. چنین واکنشی تسهیم نامتناسب یا خود اکسایش-کاهش نامیده می‌شود:



واکنش زیر هم یک واکنش تسهیم نامتناسب است:



نیمی از اتمهای O کاهش و نیمی از آنها اکسایش یافته است.

**نکته:** هرگاه یک عنصر در ترکیبی دارای بالاترین عدد اکسایش (برابر با شماره گروه اصلی) خود باشد، آن عنصر فقط می‌تواند اکسندده باشد زیرا توانایی اکسایش بیشتر را ندارد.  
مثال:

فلزات قلیایی	فلزات قلیایی خاکی	گروه 13	گروه 14	گروه 15	گروه 16	گروه 17
+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

**نکته:** اگر عنصر نافلزها در یک ترکیب دارای کوچکترین عدد اکسایش (برابر با -18 شماره گروه اصلی) خود باشد، فقط می‌تواند کاهنده باشد.  
مثال:

گروه 14	گروه 15	گروه 16	گروه 17
-4	-3	-2	-1

**نکته:** اگر عنصر مذکور دارای عدد اکسایش بینابین بزرگترین و کوچکترین عدد اکسایش خود باشد، هم می‌تواند کاهنده و هم اکسندده باشد.

گروه 14	گروه 15	گروه 16	گروه 17
$-4 < n < 4$	$-3 < n < 5$	$-2 < n < 6$	$-1 < n < 7$

**نکته:** از بین عناصر جدول تناوبی عنصرهای زیر فقط و فقط دارای یک نوع عدد اکسایش هستند:

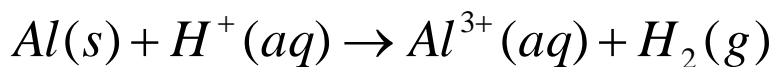
F <sup>-1</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	B <sup>+3</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	قلیایی خاکی	قلیایی
-1	+2	+2	+1	+3	+3	+3	+2	+1

**نکته:** بور در حالت کاتیونی پایدار نیست به همین خاطر در پیوندهای کوالانسی مشارکت می‌کند.

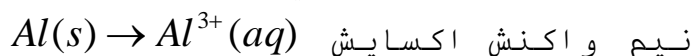
**موازنه‌ی واکنشهای «اکسایش- کاهش» از طریق: تنظیم نیم واکنشهای (OX-RED)**

در این روش با توجه به تغییر حالت‌های اکسایش و تعیین عنصرهای کاهش یافته و اکسایش یافته، معادله‌ی واکنش را به صورت دو نیم واکنش می‌نویسیم. سپس هر نیم واکنش را به

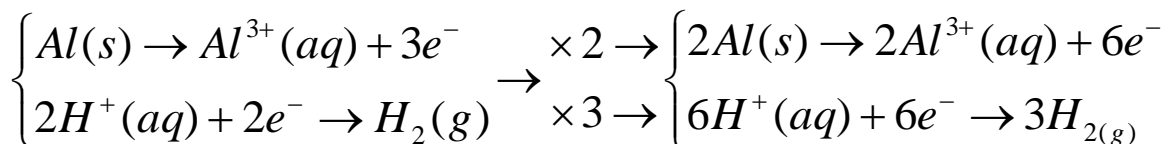
طریق واری موازنه کرده و در نهایت آن دو نیم واکنش را با هم جمع می‌کنیم.  
 مثال: معادله ی زیر را موازنه کنید.



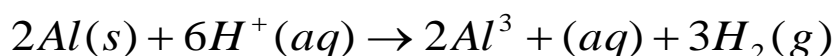
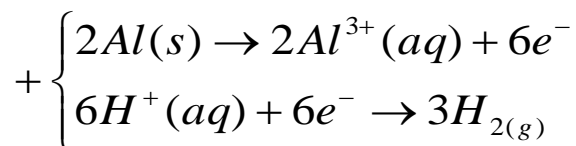
مرحله ی 1: نوشتن واکنشهای اکسایش و کاهش



مرحله ی 2: با توجه به این که در واکنشهای «اکسایش-کاهش» تعداد الکترونی که از دست داده می‌شود، توسط عنصر دیگر گرفته می‌شوند، پس معادله ی هر نیم واکنش را در ضریب الکترونیهای معادله ی دیگر، ضرب می‌کنیم تا ضرایب الکترونها برابر شود.



حال دو نیم واکنش را بعد از حذف کردن الکترونها از طرفین واکنش با هم جمع می‌کنیم:



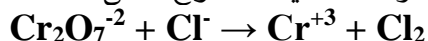
واکنشهای یونی «اکسایش-کاهش» را می‌توانید به روشی واری که در شیمی سال سوم یاد گرفته‌اید، موازنه نمایید. به طوری که علاوه بر موازنه ی اتم، مجموع بارهای الکتریکی دو طرف را هم بایستی برابر نمود.

## روش یون- الکترون برای موازنه معادلات اکسایش- کاهش

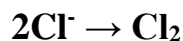
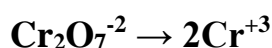
در موازنه معادلات به روش یون- الکترون، دو روش که با هم کمی متفاوتاند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی برای واکنشهایی که در محلول اسیدی انجام می‌گیرد و دیگری برای



واکنشهایی که در محلول قلیایی صورت می‌پذیرد. مثالی برای واکنشهایی که در محلول اسیدی رخ می‌دهد، عبارت است:

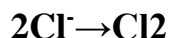
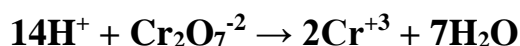


این واکنش موازنه نشده ، طی عملیات زیر موازنه می شود:  
ابتدا معادله را به صورت دو معادله جزئی که یکی برای نشان دادن اکسایش و دیگری برای نشان دادن کاهش است، تقسیم کرده و عنصر مرکزی را در هر یک از این نیم واکنش ها موازنه می-کنیم:

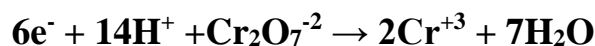


اتمهای O و H را موازنه می‌کنیم. در سمتی که کمبود اکسیژن دارد، به ازای هر اکسیژن یک  $\text{H}_2\text{O}$  اضافه می‌کنیم و در سمتی که کمبود هیدروژن دیده می‌شود، با افزودن تعداد مناسب  $\text{H}^+$  آن را جبران می‌کنیم. در مثال بالا، طرف راست ، معادله جزئی اول 7 اتم اکسیژن کم دارد، پس به طرف مزبور  $7\text{H}_2\text{O}$  افزوده می‌شود. پس اتمهای H معادله جزئی اول را با اضافه کردن چهارده  $\text{H}^+$  به طرف چپ معادله، موازنه می‌کنیم.

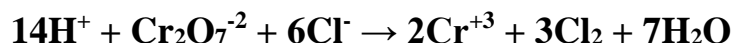
معادله جزئی دوم ، بصورت نوشته شده ، از لحاظ جرمی ، موازنه است:



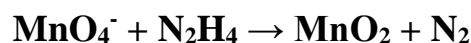
در مرحله بعد ، باید معادلات جزئی را از نظر بار الکتریکی موازنه می‌کنیم. در معادله جزئی جمع جبری بار الکتریکی طرف چپ برابر  $+12$  و در طرف راست  $+6$  است. 6 الکترون به سمت چپ اضافه می‌شود تا موازنه بار برای معادله جزئی اول حاصل شود. معادله دوم با افزودن دو الکترون به طرف راست آن موازنه می‌شود، ولی چون تعداد الکترونها از دسترفته در یک معادله جزئی باید برابر تعداد الکترونها بدست آمده در معادله جزئی دیگر باشد، بنابراین بایستی طرفین معادله جزئی دوم را در عدد 3 ضرب بنماییم تا اصل یادشده را رعایت



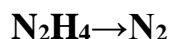
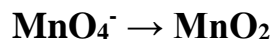
معادله نهایی ، با افزایش دو معادله جزئی و حذف الکترونها بدست می آید:



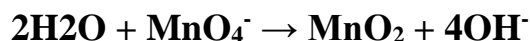
- مثالی برای واکنشهایی که در محلول قلیایی صورت می گیرد:



معادله به دو معادله جزئی تقسیم می شود:

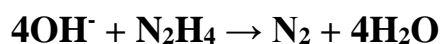


برای موازنه H و O در این واکنشها ، درسمتی که کمبود اکسیژن دارد، به ازای هر اتم اکسیژن  $2OH^-$  و سمت دیگر یک  $H_2O$  اضافه می کنیم و در سمتی که کمبود هیدروژن دارد به ازای هر اتم هیدروژن ، یک  $H_2O$  و در سمت مقابل یک  $OH^-$  اضافه می کنیم. سمت راست معادله جزئی اول دو اتم O کم دارد. لذا  $4OH^-$  به سمت راست و  $H_2O_2$  به سمت چپ می افزاییم:



برای موازنه جرمی معادله جزئی دوم ، باید چهار اتم هیدروژن به سمت راست اضافه کنیم، لذا  $4H_2O$  به سمت راست و

$4\text{OH}^-$  به سمت چپ اضافه می‌کنیم:



برای موازنه بار الکتریکی، هر جا لازم است، الکترون اضافه می‌کنیم و در این جا بطرف چپ معادله جزئی اول، سه الکترون و بطرف چپ معادله جزئی دوم، چهار الکترون افزوده می‌شود و برای موازنه کردن الکترونها بدست آمده و از دست رفته، مضرب مشترک گرفته و معادله اول را در 4 و معادله دوم را در 3، ضرب می‌کنیم:

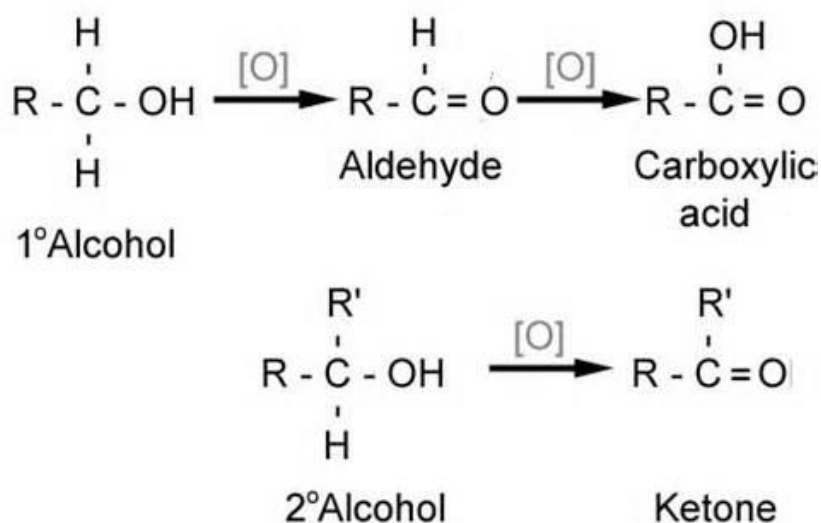


جمع دو معادله جزئی، معادله نهایی را بدست می‌دهد:



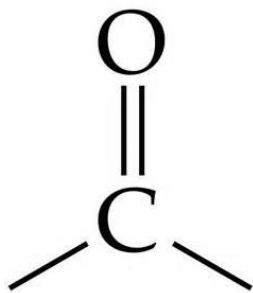
### الکلها، آلدئیدها و کتونها

الکلها: دسته ای از ترکیب های آلی هستند که دارای گروه عاملی  $\text{-OH}$  متصل به C (کربن) هستند و به سه دسته نوع اول، نوع دوم و نوع سوم، دسته بندی می‌شوند. از اکسایش الکلهای نوع اول و دوم به ترتیب آلدئیدها و کتونها حاصل می‌شوند.



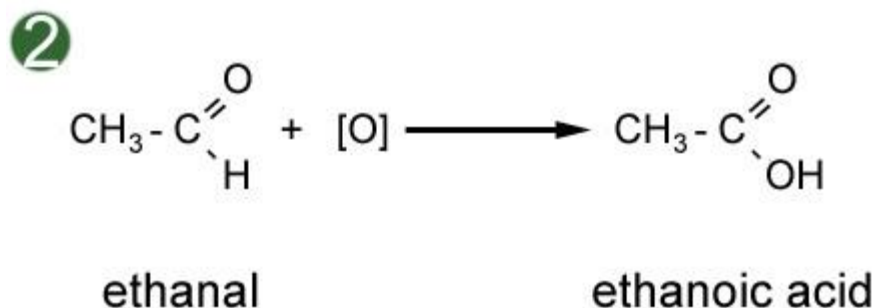
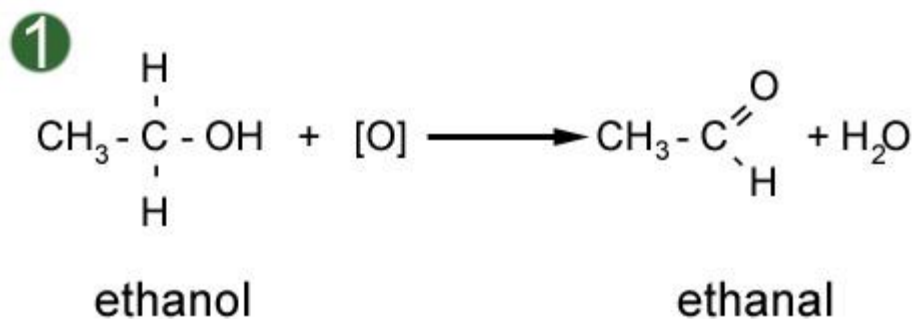
**نکته طلایی:** الکل های نوع سوم اکسایش نمی یابند. زیرا **H** متصل به **C** دارای گروه **OH** ندارند.  
**نکته:** آلدهیدها خاصیت کاهندگی قابل توجهی دارند و به سادگی اکسایش می یابند و به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می شوند. **کتونها** خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش مقاوم هستند.

علت خاصیت کاهندگی و اکسایش یافتن آلدهیدها، به وجود اتم **H** در کربن دارای گروه کربونیل مربوط می شود.

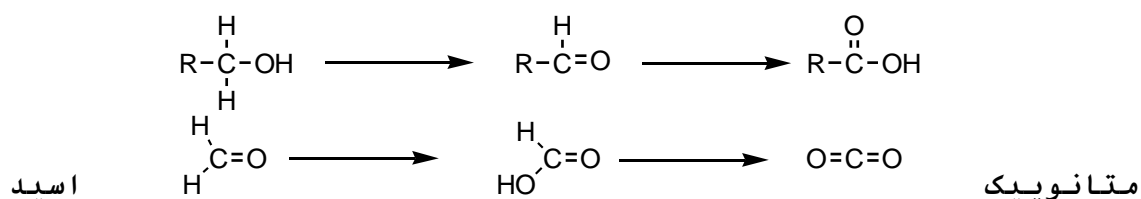


گروه عاملی کربونیل

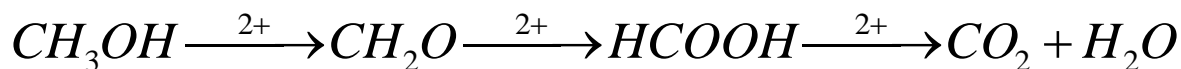
**نکته:** در اثر اکسایش آلدهیدها اسیدهای کربوکسیلیک بدست می آید.



از بین کربوکسیلیک اسیدها، متانوئیک اسیدها نیز دارای H متصل به کربن گروه کربوکسیل است. بنابراین متانوئیک اسید هم اکسایش یافته و به کربن دی اکسید و آب تبدیل می‌شود:



**نکته:** تغییر درجه ی اکسایش کربن، در هنگام اکسایش الکل ها و آلدهیدها، در هر مرحله برابر با 2 درجه است:



متانول

متانوئیک اسید  
اتانول

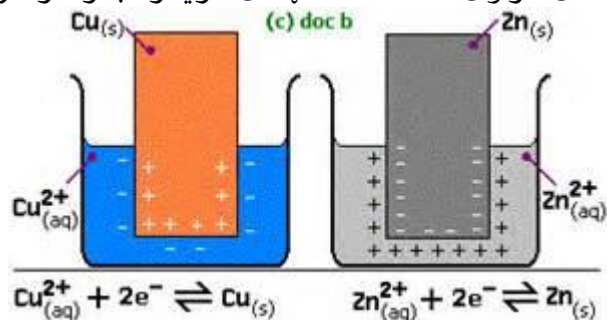
مفهوم الکتروود و نیم سلول

هنگامی که یک رسانای الکترونی (فلزی) در تماس با یک رسانای یونی (محلول الکتrolیت) قرار گیرد، مجموعه‌ی حاصل را «نیم سلول» می‌گویند.



### نیم سلولهای مس و روی

**نیم سلول روی:** به محض وارد کردن تیغه‌ی روی و مس در محلول آبی یون‌های روی، تعادل‌های زیر برقرار می‌شود:



هر الکتروود شامل تیغه‌ای فلزی است که در داخل محلول حاوی کاتیون‌های آبپوشیده‌ی خود قرار دارد.

**پتانسیل الکتروودی:** اختلاف پتانسیل بین تیغه و محلول دارای کاتیون آن را «پتانسیل الکتروودی» می‌گویند که در واقع یک اختلاف ولتاژ است.

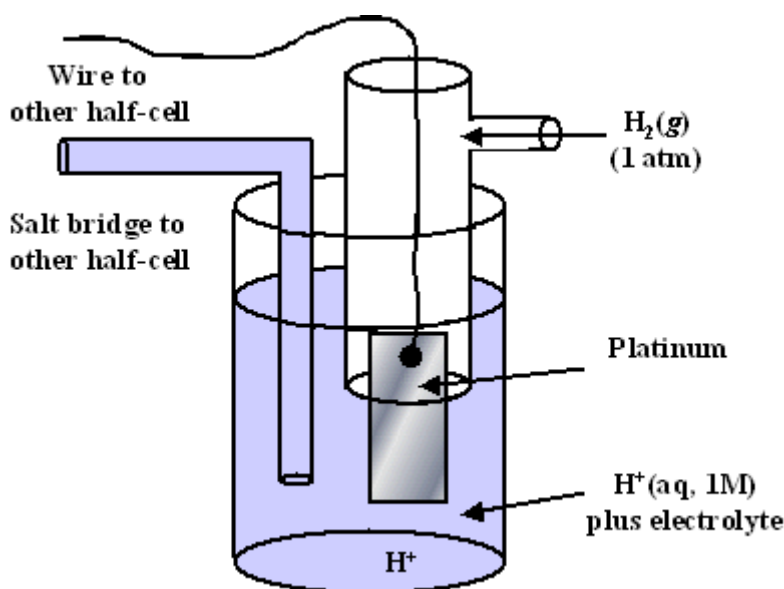
بسته به نوع فلز ممکن است پتانسیل تیغه نسبت به محلول (در هر نیم سلول)، مثبت یا منفی باشد:

فلزهایی که در سری الکتروشیمیایی بالای هیدروژن قرار دارند، فلزهای فعال محسوب شده و در نیم سلول آنها تیغه نسبت به محلول، منفی است. مثل: نیم سلول  $Zn^{2+}/Zn$ . (مطابق شکل بالا)

فلزهایی که در سری الکتروشیمیایی زیر هیدروژن قرار دارند، تیغه‌ی الکتروود آنها نسبت به محلول، بار مثبت دارد. مثل: نیم سلول  $Cu^{2+}/Cu$ . (مطابق شکل بالا)

## الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)

از آن جایی که اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود، به طور جداگانه امکان پذیر نیست، شیمییدانها تصمیم گرفتند که برای حل این مشکل یک نیم سلول استاندارد را به عنوان مبنا انتخاب کنند و مقدار پتانسیل آن را برابر صفر در نظر بگیرند. این نیم سلول استاندارد، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) است.



سلول استاندارد هیدروژن

- برای SHE، ویژگی‌ها و شرایط زیر را در نظر می‌گیرند:
1. جنس تیغه از فلز پلاتین (Pt) است.
  2. محلول الکتروولیت شامل هیدروکلریک اسید (HCl) یک مولار، با  $PH=0$  است.
  3. گاز هیدروژن با فشار  $100KPa = 1atm = 760mmHg$  وارد محلول شود.
  4. در SHE تعادل زیر برقرار است:  
$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g), E^0 = 0/00V$$
  5. در همه‌ی دماها، پتانسیل الکتروودی SHE برابر  $0/00$  ولت در نظر می‌گیرند.

پس پتانسیل استاندارد، یک کمیت نسبی است.

## سری الکتروشیمیایی و کاربردهای $E^\circ$

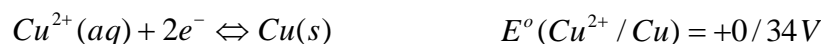
مفهوم  $E^\circ$

پتانسیل الکترودی استاندارد را با نماد  $E^\circ$  نشان می‌دهند. به  $E^\circ$  سلول‌ها، نیروی الکتروموتوری (emf) گفته می‌شود. پتانسیل الکترودی استاندارد نیم سلول هیدروژن ( $2H^+/H_2$ ) در هر دمایی به عنوان مبنا و صفر در نظر گرفته می‌شود.  $E^\circ$ ؛ عددی بر حسب ولت است که نشان دهنده‌ی میزان تمایل یک گونه برای جذب الکترون و کاهش یافتن است.

گونه‌ی کاهنده  $\Leftrightarrow +ne^-$  گونه‌ی اکسنده (کاهش می‌یابد)

یابد)

بنا به قرار داد؛ پتانسیل الکترودی استاندارد را به صورت پتانسیل کاهشی در نظر می‌گیریم و آن را با نماد  $E^\circ$  نشان می‌دهیم. به عنوان مثال پتانسیل الکترودی استاندارد چند عنصر در زیر معرفی می‌شود:



توصیه می‌شود مقدار عددی  $E^\circ$ ، پنج نیم واکنش فوق حفظ شوند.

مفهوم علامت  $E^\circ$ :

$E^\circ < 0$ ؛ نشان دهنده‌ی تمایل کمتر گونه، برای کاهش یافتن در مقابل  $H^+$  است، به عبارتی عنصری که  $E^\circ$  منفی دارد برای کاهش یافتن در برابر  $H^+$ ، اکسایش می‌یابد و برنده‌ی کاهش یافتن،  $H^+$  است.

یعنی هیدروژن در مقابل این گونه صددرصد احیا می‌شود.

$E^\circ > 0$ ؛ نشان دهنده‌ی تمایل بیشتر گونه، برای کاهش یافتن در مقابل  $H^+$  است. در میدان الکترونی برای کاهش یافتن، عنصر با  $E^\circ$  مثبت برنده می‌شود و هیدروژن اکسایش می‌یابد. عنصر با  $E^\circ$  مثبت نسبت به هیدروژن، اکسنده تر است.

یعنی هیدروژن در مقابل این گونه صددرصد اکسایش می‌یابد.



**نکته:** هر چه  $E^\circ$  بزرگتر (مثبتتر) باشد، تمایل گونه‌ی سمت چپ در نیم واکنشها، برای کاهش یافتن و اکسندگی بودن بیشتر است.

**$E^\circ$  بزرگتر = کاهش راحتتر = اکسندگی قویتر**

**نکته:** هر چه  $E^\circ$  کوچکتر (منفیتر) باشد، گونه‌ی سمت راست نیم واکنشها کاهنده‌ی قویتری است.

**$E^\circ$  کوچکتر = اکسایش راحتتر = کاهنده‌ی قویتر**

### سری الکتروشیمیایی

اگر فلزها (و سایر عنصرها) را به ترتیب افزایش پتانسیل کاهش استاندارد ( $E^\circ$ )، رتبه بندی کنیم، مجموعه‌ی سودمندی به نام «سری الکتروشیمیایی» به دست می‌آید. در سری الکتروشیمیایی؛ عنصرهایی که  $E^\circ$  کمتر (منفیتر) دارند در بالای جدول و عنصرهای با  $E^\circ$  بزرگتر، در پایین سری قرار می‌گیرند.

در سری الکتروشیمیایی؛ هیدروژن در میانه‌های جدول، عنصرهایی که  $E^\circ$  منفی دارند در بالای هیدروژن و عنصرهای با  $E^\circ$  مثبت، در زیر هیدروژن قرار می‌گیرند.

**نکته طلایی:** فلزهایی که  $E^\circ$  منفی دارند با هیدروکلریک اسید (HCl) وارد واکنش می‌شوند. بنابراین نمی‌توان محلول HCl را درون ظرفهایی نگه داری کرد که فلز سازنده‌ی آن‌ها،  $E^\circ$  منفی دارد.

کمترین  $E^\circ$  مربوط به فلزلیتیم (Li) است، پس این فلز کاهنده‌ترین و اکسایش یافتنی‌ترین عنصر سری است. هر عنصری که در برابر لیتیم قرار گیرد، کاهش می‌یابد. بیشترین مقدار  $E^\circ$  مربوط به گاز فلوئور ( $F_2$ ) است  $F_2(g)$  اکسندگی ترین و کاهش یافتنی‌ترین عنصر جدول سری الکتروشیمیایی است. هر عنصری که در برابر  $F_2$  قرار گیرد، اکسایش می‌یابد. فلز لیتیم، (Li) قوی-ترین کاهنده و گاز فلوئور ( $F_2$ )، قوی‌ترین اکسندگی، است.

Half Reaction (oxidant + e <sup>-</sup> reductant)	$E^\circ$ (V)
<b>Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> --&gt; Li</b>	<b>-3.04</b>
<b>K<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> --&gt; K</b>	<b>-2.92</b>
<b>Ba<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> --&gt; Ba</b>	<b>-2.90</b>
<b>Ca<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> --&gt; Ca</b>	<b>-2.87</b>
<b>Na<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> --&gt; Na</b>	<b>-2.71</b>
<b>Mg<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> --&gt; Mg</b>	<b>-2.37</b>
<b>Al<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> --&gt; Al</b>	<b>-1.66</b>
<b>2H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup> --&gt; H<sub>2(g)</sub> + 2OH<sup>-</sup></b>	<b>-0.83</b>

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.02
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.15
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.58
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.68
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0.78
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.78
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}(\text{s})$	0.86
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87

### کاربردهای $E^\circ$ و سری الکتروشیمیایی

با داشتن مقادیر  $E^\circ$  عنصرها می‌توان واکنش‌پذیری آنها را با هم مقایسه کرد. هم چنین می‌توان انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش میان آنها را پیش بینی کرد.

### جدول کاربردهای $E^\circ$

کاربردهای $E^{\circ}$	توضیح و مثال
مقایسه-ی واکنش پذیری فلزها	فلز با $E^{\circ}$ منفی‌تر، فعالیت شیمیایی (واکنش پذیری) بیشتری دارد. $E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2/38V$ و $E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1/66V$ در نتیجه: $Mg > Al$ : فعالیت شیمیایی
مقایسه‌ی فعالیت شیمیایی نافلزها	نافلز با $E^{\circ}$ مثبت‌تر، فعالیت شیمیایی بیشتری دارد. $E^{\circ}_{F_2/2F^-} = +2/87V$ و $E^{\circ}_{Br_2/2Br^-} = +1/07V$ در نتیجه: $F_2 > Br_2$ : فعالیت شیمیایی
مقایسه‌ی قدرت اکسندگی و کاهش‌دهندگی عناصرها	گونه ای که $E^{\circ}$ بزرگ تر (مثبت تر) دارد، راحت تر کاهش می یابد و اکسنده ی قوی تری است. یون $(E^{\circ} = 0/80V)Ag^+$ نسبت به $(E^{\circ} = 0/34V)Cu^{2+}$ اکسنده ی قوی تری است.
تشخیص قطب کاتد و آند سلولهای الکتروشیمیایی گالوانی	عنصر با $E^{\circ}$ مثبت‌تر (بزرگتر)، قطب کاتد سلول های گالوانی را تشکیل می دهد و کاهش می‌یابد. بین فلزهای Ag و Cu، فلز Ag قطب کاتد را تشکیل می‌دهد. ( $E^{\circ}$ نقره از مس بزرگتر است).
محاسبه ی ولتاژ تولیدی سلولها (سلول $E^{\circ}$ )	با استفاده از رابطه‌ی: آند $E^{\circ}$ - کاتد $E^{\circ}$ = سلول $E^{\circ}$ می‌توان ولتاژ تولید شده از یک سلول گالوانی را محاسبه کرد. سلول گالوانی «مس- نقره» دارای ولتاژی برابر با 0/4V ولت است: $E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{Ag} - E^{\circ}_{Cu} = 0/81 - 0/34 = 0/47V$
پیش بینی انجام پذیر بودن یا انجام ناپذیر بودن یک واکنش	با استفاده از رابطه‌ی: عنصر اکسایش یافته $E^{\circ}$ - عنصر کاهش یافته $E^{\circ}$ = واکنش $E^{\circ}$ می‌توان انجام پذیر بودن یا نبودن یک واکنش را پیش بینی نمود. اگر $E^{\circ}$ واکنش مثبت بود، واکنش انجام پذیر و اگر منفی بود، واکنش در جهت برگشت، انجام پذیر است. به عنوان مثال، واکنش زیر انجام پذیر است. $Zn_{(s)} + CuCl_{2(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + Cu(s)$ و انجام پذیر است $0 < E^{\circ}_{\text{واکنش}} = 0/34 - (-0/76) = 1/10V$ روی $E^{\circ}_{\text{واکنش}} = E^{\circ}_{\text{مس}} - E^{\circ}$
حفاظت کاتدی	عنصری که $E^{\circ}$ بزرگتر (مثبت تر) دارد نقش کاتد را ایفا کرده و محافظت می‌شود. عنصر با $E^{\circ}$ کمتر نیز نقش آند را داشته و دچار خوردگی می‌شود.

مثال: با توجه به این که در جدول پتانسیل کاهش استاندارد منگنز بالاتر از آهن و مس پایینتر از هیدروژن جای دارد، می‌توان دریافت که:

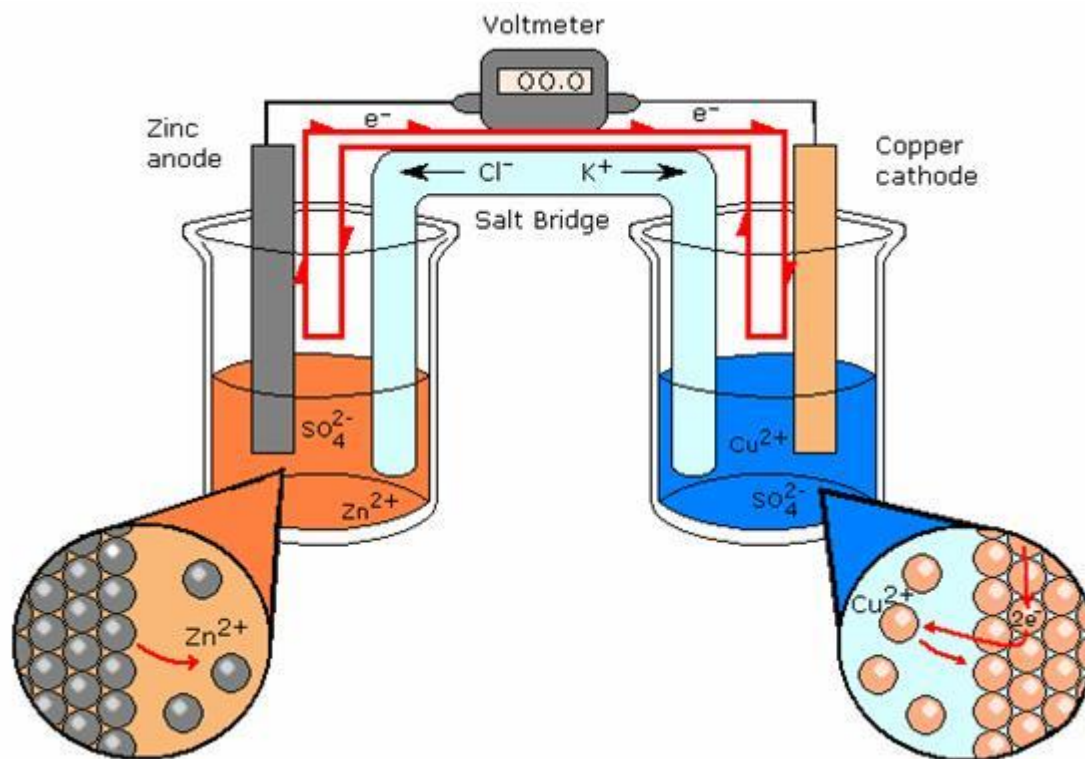
(سراسری ریاضی 91)

- 1)  $Cu^{2+}(aq)$  ، اکسندتر از  $Mn^{2+}(aq)$  است.
- 2)  $Fe(s)$  ، کاهنده‌تر از  $Mn(s)$  است.
- 3) محلول نمکهای مس را می‌توان در ظرف آهنی نگه داری کرد.
- 4)  $E^{\circ}$  سلول ولتایی «منگنز-مس» از  $E^{\circ}$  سلول ولتایی «منگنز-آهن» کوچکتر است.

**پاسخ:** مس در جایگاه پایینتری قرار دارد. پس  $Cu$  اکسید شونده‌ی ضعیفتر و  $Cu^{2+}$  کاهش‌یابنده یا اکسندهی قویتری است. پس گزینه ی یک پاسخ صحیح است.

### سلولهای الکتروشیمیایی

هر سلول الکتروشیمیایی، از دو نیم سلول کاهش و اکسایشی تشکیل شده است.



شکل یک سلول الکتروشیمیایی

در نیم سلول آندی، نیم واکنشی اکسایش روی، انجام می گیرد:  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$  و در نیم سلول کاتدی، نیم واکنش کاهش مس، انجام می شود:  $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

چون  $E^{\circ}$  مس از  $E^{\circ}$  روی بزرگتر است، الکتروود مس، قطب کاتد (+) سلول را تشکیل می دهد.

جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی سلول، از آند به سمت کاتد است.

جهت حرکت آنیون ها در مدار داخلی و در پل نمکی، از نیم سلول کاتدی به سمت نیم سلول آندی است.

جهت حرکت کاتیون ها در نیم سلول ها و در پل نمکی، برخلاف جهت حرکت آنیون ها است.

**نکات طلایی**

**آند:** الکتروودی است که در آن نیم واکنش اکسایش، رخ می دهد. کاتد: هم الکتروودی است که نیم واکنش کاهش در سطح الکتروود آن، رخ می دهد.

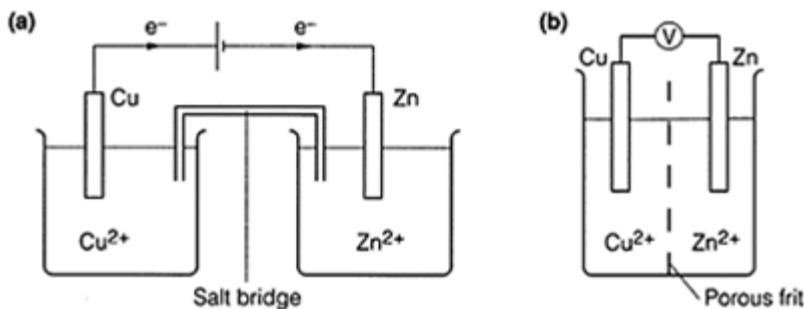
با کارکردن سلول، به مرور زمان، از جرم تیغی آندی کاسته و بر جرم تیغی کاتدی افزوده می شود.

**نکته:** با کارکردن سلول و به مرور زمان بر غلظت کاتیون ها در نیم واکنش آندی افزوده و از غلظت کاتیون ها در نیم واکنش کاتدی، کاسته می شود.

**نقش پل نمکی،** کامل کردن مدار الکتریکی سلول است. پل نمکی با به جریان انداختن گونه های باردار بین دو محلول الکتروولیت، باعث ادامه ی کار سلول می شود. در پل نمکی، آنیون ها به سمت آند و کاتیون ها به سمت کاتد مهاجرت می کنند.

### انواع پل نمکی:

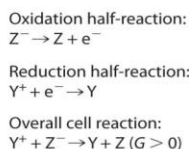
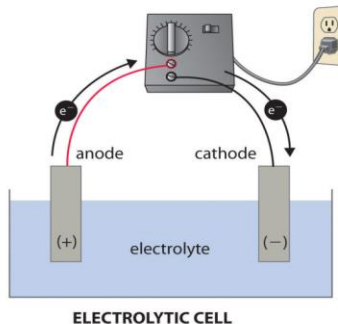
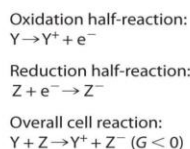
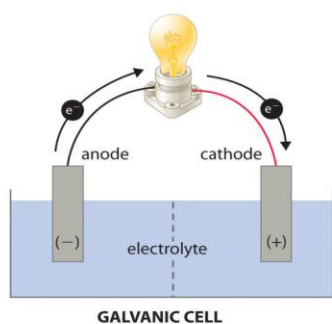
1. لوله ی U شکل حاوی محلول سیر شده ای از یک نمک 100% یونیده شده مثل: KCl،  $KNO_2$  و ... .
2. کاغذ صافی آغشته شده به محلول سیر شده ای از یک نمک 100% یونیده شده مثل: KCl،  $KNO_3$  و ... .
3. دیواره ی متخلخل از جنس سفال، آزبست، کائولن (خاک چینی) یا گرد شیشه خرد شده .



## انواع سلولهای الکتروشیمیایی

سلولهای الکتروشیمیایی را به دو دسته گالوانی و الکتrolیتی، طبقه بندی می‌کنند.

انواع سلولهای الکتrolیتی (برقکافت) عبارتند از:	انواع سلول های گالوانی (ولتایی) عبارتند از:
1- دستگاه برقکافت محلولها	1- گالوانی نوع اول (غیرقابل شارژ):
2- سلول دانز (برقکافت سدیم کلرید مذاب)	- سلولهای غلظتی
3- دستگاه آبکاری با فلزها	- سلولهای سوختی
4- سلو های خالص سازی (پالایش) الکتروشیمیایی	- سلولهای گالوانی استاندارد
5- سلول استخراج آلومینیم به روش هال	- سلولهای مربوط به خوردگی فلزها (آهن، قلع، گالوانیزه و...)
	2- گالوانی نوع دوم (قابل شارژ):
	- باتریهای تر (باتری خودرو = باتری انباره ای)
	- باتریهای خشک، نیکل-کادمیم (باتری موبایل و دوربین)



## مقایسه سلول گالوانی و الکتrolیتی

## جدول مقایسه‌ای سلولهای گالوانی و الکترولیتی

سلولهای الکترولیتی (برقکافت)	سلولهای گالوانی (ولتایی)
1- از یک سلول واحد، تشکیل شده است.	1- از 2 نیم سلول مستقل، تشکیل شده است.
2- انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند.	2- انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند.
3- واکنش «اکسایش- کاهش» غیر خودبه خودی و به کمک باتری انجام می‌شود و انرژی‌گیر است.	3- واکنشهای «اکسایش- کاهش» به طور خودبه خودی انجام می‌شوند، و انرژی ده است.
4- سطح انرژی فراورده‌ها بالاتر از واکنش دهنده‌هاست.	4- سطح انرژی فراورده‌ها پایینتر از واکنش دهنده‌هاست.
5- فاقد پل نمکی و دارای منبع تغذیه (باتری) است.	5- دارای پل نمکی و مصرف کننده‌ی برق (مثل لامپ) است.
6- آند قطب (+) و کاتد قطب (-) است.	6- کاتد قطب (+) و آند قطب (-) است.
7- نیم واکنش اکسایش در آند و کاهش در کاتد روی می‌دهد.	7- نیم واکنش اکسایش در آند و کاهش در کاتد روی می‌دهد.
8- جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی از آند به کاتد است.	8- جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی از آند به کاتد است.

### سلولهای سوختی

سلولهای سوختی از سلولهای گالوانی نوع اول هستند که به منظور تولید جریان برق، از یک سوخت گازی مانند  $H_2$  یا  $CH_4$  استفاده می‌کنند.

از سلولهای سوختی برای تأمین برق و آب آشامیدنی فضاپیماها، تأمین برق بیمارستان و وسایل نقلیه، استفاده می‌کنند.

سلول سوختی، بر مبنای واکنش میان یک سوخت گازی و گاز اکسیژن، کار می‌کنند.

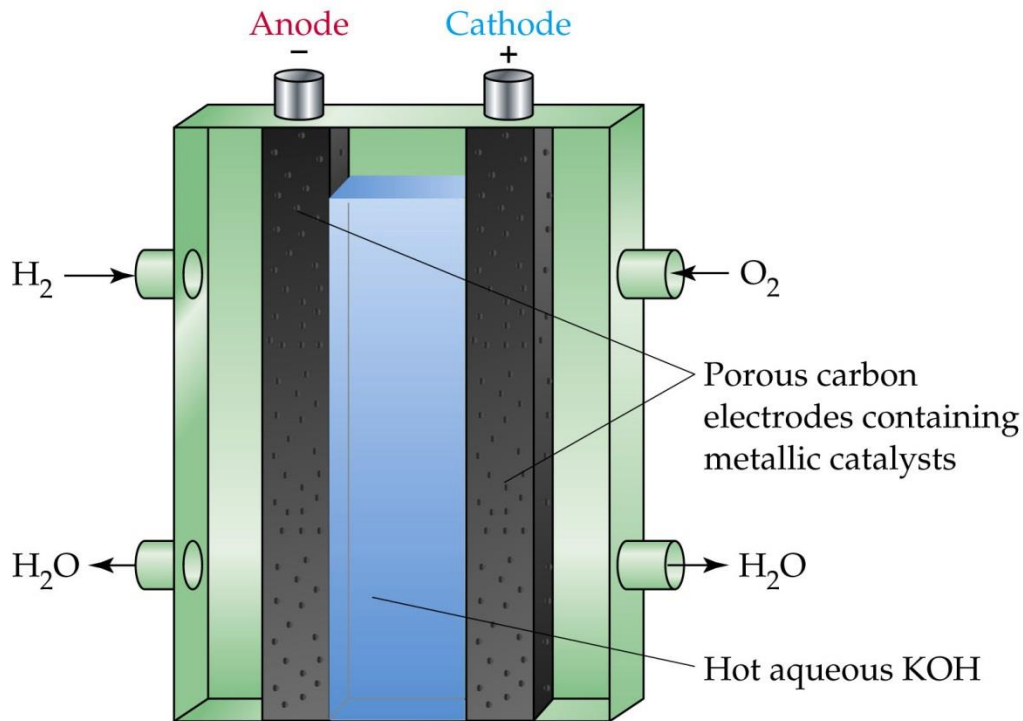
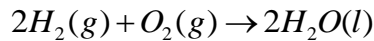
از دید محیط زیست، استفاده از گاز هیدروژن نسبت به گاز متان در سلولهای سوختی دارای این مزیت است که از آلودگی هوا، جلوگیری می‌شود.

در سلول سوختی «هیدروژن- اکسیژن»، گاز هیدروژن اکسایش می‌یابد و نیم سلول حاوی گاز  $H_2$  قطب آند (-) را تشکیل می‌دهد. در آند، نیم واکنش زیر انجام می‌شود:

همچنین در این سلول، گاز اکسیژن کاهش می‌یابد و در قطب کاتد، این گاز طی نیم واکنش کاتی زیر کاهش می‌شود:

نیم واکنش کاتی:  $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$   $E^\circ_{O_2/OH^-} = +0.40V$

واکنش کلی سلول سوختی  $O_2-H_2$  از جمع دو نیم واکنش آندی و کاتی، به دست می‌آید:



### سلول سوختی «هیدروژن-اکسیژن»

**نکته ۱:** در سلولهای سوختی، یون  $OH^-$  در کاتد تولید و در آن مصرف می‌شود.

**نکته ۲:** الکترولیت به کار رفته در سلولهای سوختی می‌تواند محلول KOH باشد.

**نکته ۳:** نوعی سلول گالوانی‌اند که آن‌د و کاتد در آن‌ها می‌تواند از جنس گرافیت منفذدار باشد.

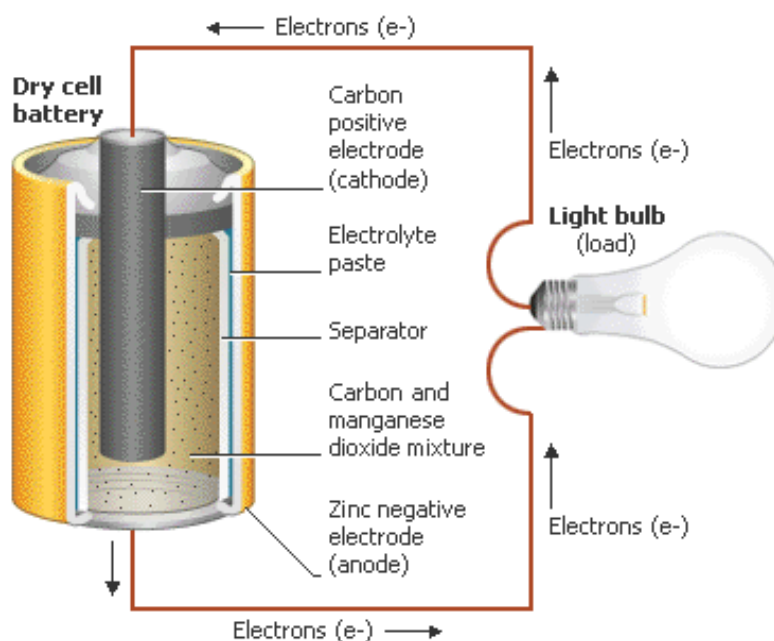
**نکته ۴:** جریان الکترون در مدار بیرونی آنها، با حرکت کاتیونها در الکترولیت همسو است.



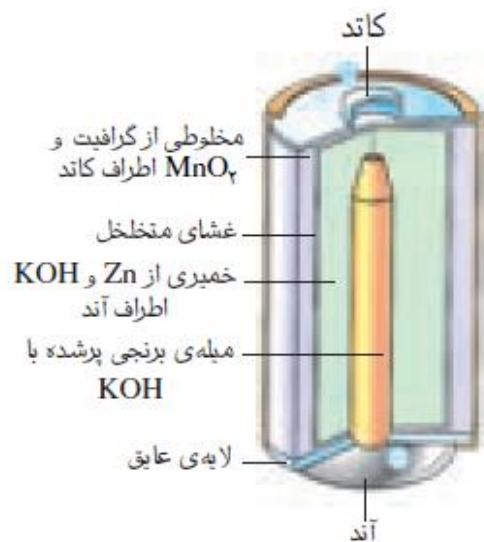
## تست نمونه

کدام مطلب درباره سلول‌های سوختی درست است؟  
(سراسری ریاضی 91)

- 1) الکترولیت به کار رفته در آنها می‌تواند از نوع محلول پتاسیم هیدروکسید باشد.
  - 2) واکنش آندی در آنها، اکسایش گاز  $H_2$  و واکنش کاتدی کاهش آب است.
  - 3) نوعی سلول الکترولیتی‌اند که آند و کاتد در آن‌ها می‌تواند از جنس گرافیت منفذدار باشد.
  - 4) جریان الکترون در مدار بیرونی آنها، با حرکت آنیونها در الکترولیت همسو است.
- پاسخ:** در سلول سوختی هیدروژن از محلول  $KOH$  به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. پس گزینه یک پاسخ سوال است.



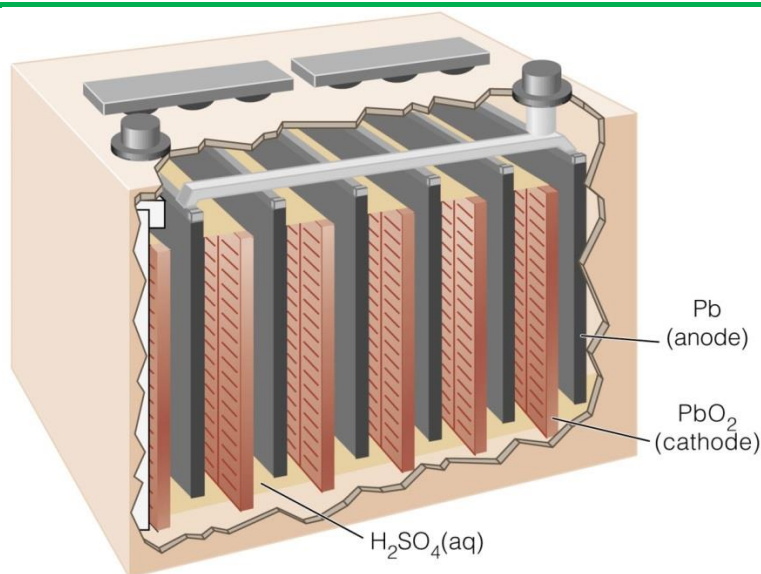
نکات طلایی باتری کربن- روی موسوم به لکلانسه:  
کربن نقش کاتد و روی نقش آند را دارد.  
از یک غشا از جنس منگنز اکسید بهره می‌برد.  
از یک خمیر از جنس  $ZnCl_2$  و  $NH_4Cl$  بهره می‌برد.



**شکل ب** باتری قلیایی. ولتاژ این باتری‌ها در هنگام کشیده شدن جریان الکتریکی بالا، از ثبات نسبی بهتری برخوردار است.

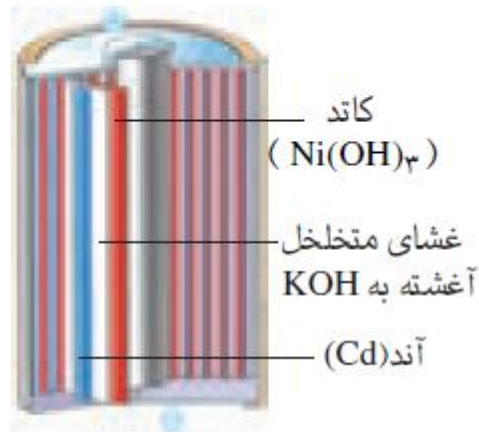
نکات طلایی:

گرافیت و  $MnO_2$  نقش کاتد و خمیری از روی و  $KOH$  را در اطراف آند دارد. از یک آند از جنس میله برنجی پوشیده شده از  $KOH$  بهره می‌برد.



نکات طلایی باتری خودرو:

سرب (II) اکسید نقش کاتد و سرب نقش آند را دارد و الکتروولیت آن از سولفوریک اسید است.



**شکلات** یک باتری نیکل -

کادمیم، این نوع، ولتاژی برابر

۱/۲۵V تولید می‌کند.

نکات طلایی باتری نیکل - کادمیوم:

جنس کاتد از نیکل (III) هیدروکسید است.

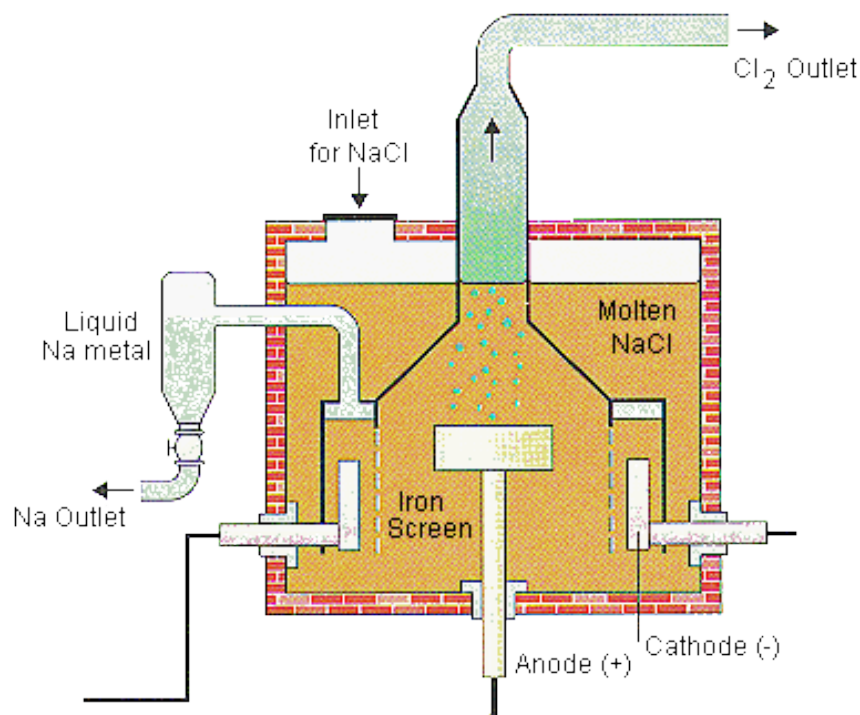
الکتروود آند کادمیوم است.

از یک غشا متخلخل با جنس باز قوی KOH بهره می‌برد.

### دستگاه برقکافت سدیم کلرید (آ برقکافت سدیم کلرید مذاب

NaCl خالص در دمای  $801^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شود که از نظر مصرف انرژی به صرفه نیست. از این رو مقداری کلسیم کلرید  $\text{CaCl}_2$  را به عنوان کمک ذوب به آن می‌افزایند تا دمای ذوب مخلوط را به  $587^{\circ}\text{C}$  کاهش دهند.

از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب، در **سلول دانز**، می‌توان در مقیاس صنعتی فلز سدیم و گاز کلر تولید نمود. شکل ساده شده‌ی دستگاه برقکافت سدیم کلرید مذاب، در زیر نشان داده است:



### سلول دانز

نیم واکنش آندی:  $2Cl^{-}(l) \rightarrow 2e^{-} + Cl_2(g)$

نیم واکنش کاتی:  $2(Na^{+}(l) + 1e^{-} \rightarrow Na(l))$

واکنش کلی:  $2Na^{+}(l) + 2Cl^{-}(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2Na(l)$

### نکات طلایی

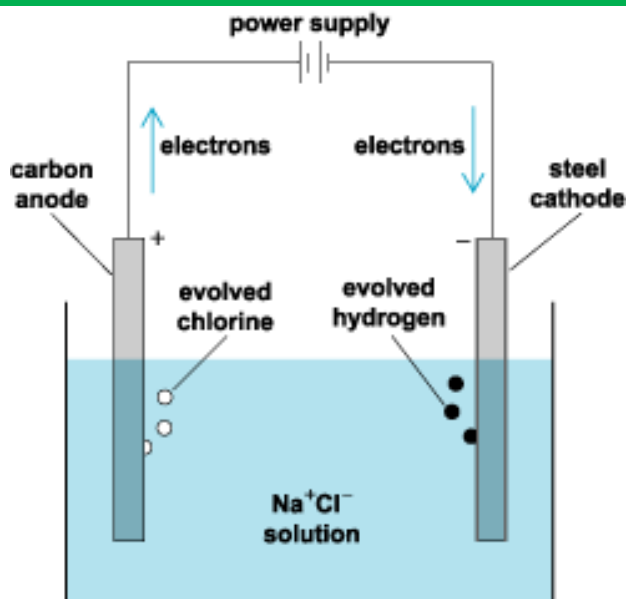
یون  $OH^{-}$  در کاتد تولید و در آند مصرف می‌شود. محصولات کاتی و آندی به ترتیب  $Na$  و  $Cl_2$  هستند. ✓جنس الکترود کاتد از آهن و آند از جنس گرافیت است.

### (ب) برقکافت محلول سدیم کلرید

در محلول سدیم کلرید، علاوه بر یونهای  $Na^{+}(aq)$  و  $Cl^{-}(aq)$ ، مولکولهای  $H_2O$  نیز برای کاهش و یا اکسایش یافتن، در رقابت هستند.

بسته به غلیظ یا رقیق بودن محلول سدیم کلرید، محصولات فرایندهای آندی و کاتی نیز متفاوت است. در جدول زیر برقکافت محلول رقیق و غلیظ سدیم کلرید و سدیم کلرید مذاب باهم مقایسه شده است:

محلول رقیق سدیم کلرید	محلول غلیظ سدیم کلرید	سدیم کلرید مذاب	
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	$Na^+(l) + 1e^- \rightarrow Na(l)$	نیم واکنش کاهش (در کاتد)
$H_2(g)$	$H_2(g)$	$Na(l)$	محصول فرایند کاتی
$2H_2O(l) \rightarrow 4e^- + 4H^+(aq) + O_2(g)$	$2Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$	$2Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$	نیم واکنش اکسایش (در آند)
$O_2(g)$	$Cl_2(g)$	$Cl_2(g)$	محصول فرایند آندی



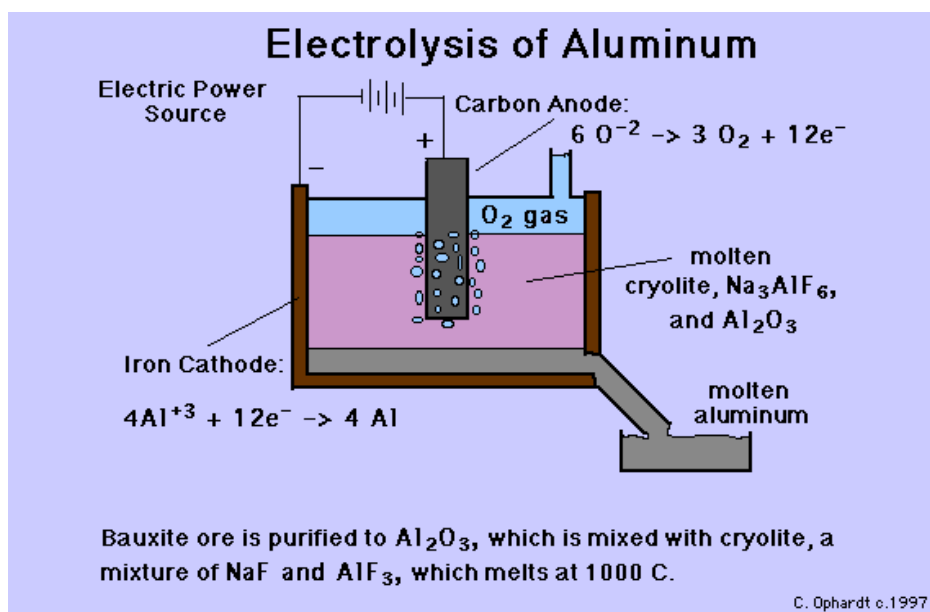
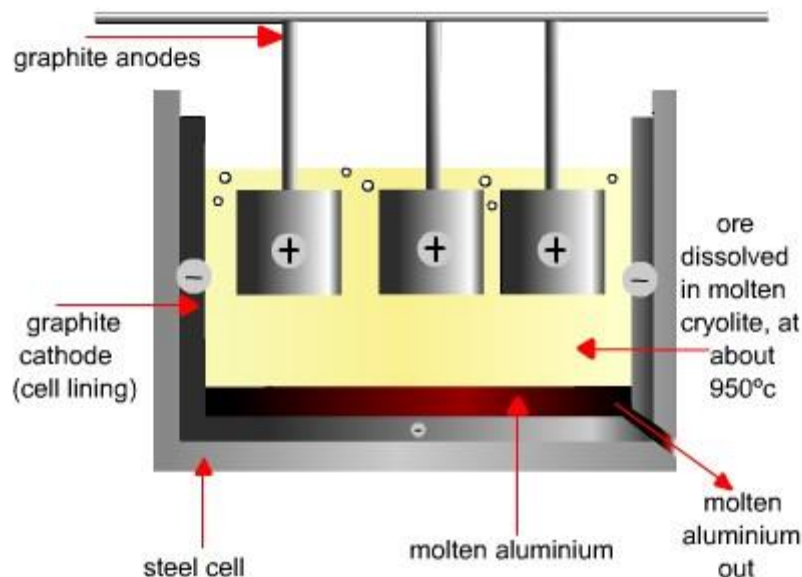
سلول الکترولیتی محلول نمک طعام

که یک سلول برقکافت محلول غلیظ نمک خوراکی را نشان می دهد نکات زیر برداشت می شود:

- 1) مولکول های آب در قطب منفی کاهیده می شوند.
- 2- یون های کلرید در بخش آندی اکسایش می یابند و به صورت گاز کلر آزاد می شوند و از کاتد هم گاز هیدروژن آزاد می شود.
- 4) محلول در بخش قطب منفی، با افزودن فنول فتالین، به رنگ ارغوانی در می آید. چون در برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، در کاتد، آب کاهش یافته و موجب افزایش  $[OH^-]$  می شود. بنابراین فنول فتالین در بخش قطب منفی (کاتد) به رنگ ارغوانی در می آید.
- 5- جنس الکترود آند از گرافیت و کاتد از جنس آلیاژ استیل است.

### استخراج آلومینیوم [فرایند هال]

آلومینیوم فراوانترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته زمین است. در صنعت آلومینیوم را از سنگ معدن آلومینیوم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می آورند. چون دمای ذوب آلومینای خالص، حدود  $2045^{\circ}C$  است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرایندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلومینای ناخالص را پس از خالص سازی، در دمایی حدود  $960^{\circ}C$  در کریولیت  $Na_3AlF_6$  مذاب به عنوان کمک ذوب حل می کنند و سپس الکترولیز می کنند و طی آن آلومینیوم را استخراج می کنند.



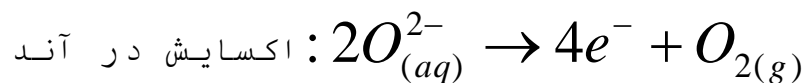
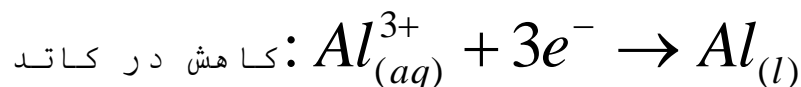
### سلول الکترولیزی هال

### نکات طلایی:

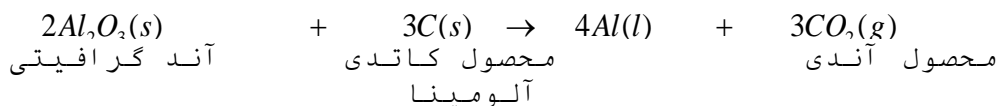
- 1- جنس الکترودهای آند از تیغه‌های کربن و کاتد از گرافیت لایه‌ای است.
- 2- از آند قاعدتا باید گاز اکسیژن آزاد شود اما اکسیژن با کربن آمیخته شده و خروج گاز کربن دی اکسید را خواهیم داشت.

- 3- آلومینیوم مذاب به علت چگالی بالاتر از الکترولیت در انتهای سلول قرار می‌گیرد.
- 4- آلومینای خالص همان  $Al_2O_3$  است اما آلومینای ناخالص دارای مقداری آب در ساختار خود می باشد یعنی یک نمک آبپوشیده تلقی می‌شود و بصورت  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  است.
- 5- اگر فرآیند "هال" نبود قیمت آلومینیوم از طلا و نقره هم به علت مصرف زیاد الکتریسته بیشتر می‌شد.

نیم واکنشهایی اکسایش و کاهش فرایند هال عبارتند از:



واکنش کلی فرایند هال به صورت زیر است:



### تست نمونه

در سلول الکترولیتی مورد استفاده در روش هال، در آند ..... تولید می شود و جنس آند و کاتد به کار رفته ..... است.

1) کربن دی اکسید، یکسان (2) آلومینیم، یکسان

3) اکسیژن، متفاوت (4) کربن دی اکسید، متفاوت

**پاسخ:** برای تهیه ی آلومینیم به روش هال، در آند کربن دی اکسید و در کاتد فلز آلومینیم تولید می‌شود. در ضمن کاتد و آند این سلول از گرافیت تشکیل شده است. بنابراین گزینه ی یک صحیح است.

### آبکاری

پوشاندن یک جسم، با لایه ی نازکی از یک فلز، به کمک یک سلول الکترولیتی، «آبکاری» نامیده می‌شود. برای انجام فرایند آبکاری، در سلول مربوطه، شرایط زیر، در نظر گرفته می‌شود:

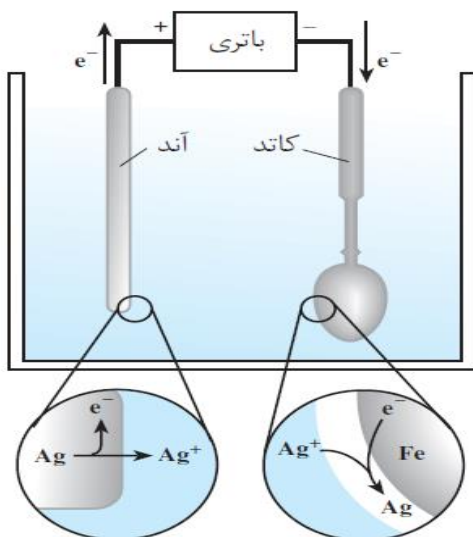


1. جسمی که روکش فلزی روی آن ایجاد می‌شود، باید رسانای جریان برق باشد.

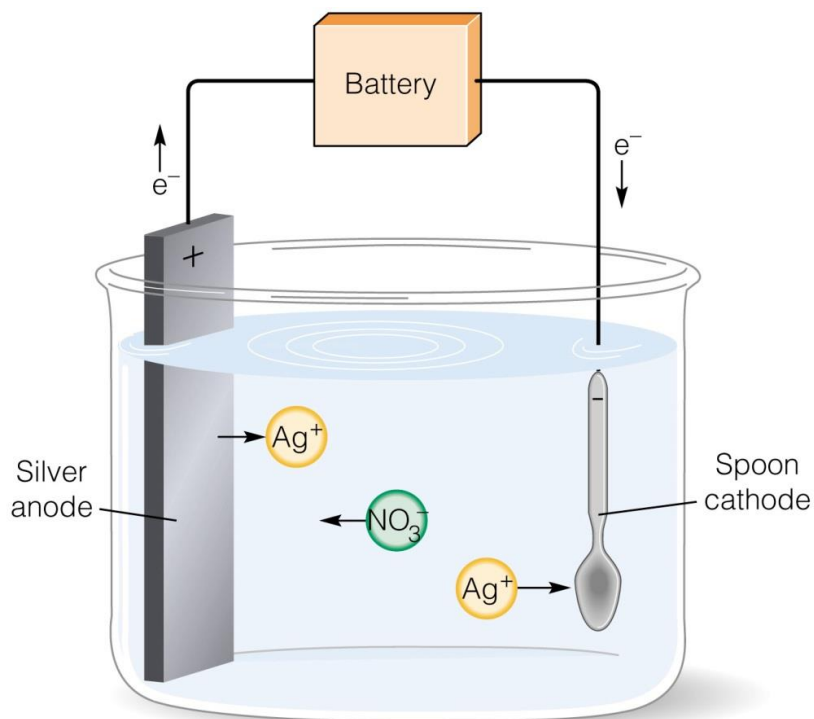
2. الکترولیت مورد استفاده برای آبکاری، باید دارای یون- قرار فلزی باشد، که قرار است لایه‌ی نازکی از آن روی جسم قرار بگیرد. در آبکاری با نقره، محلول نقره نیترات را به عنوان الکترولیت، مورد استفاده قرار می‌دهند.

3. جسمی که باید روکش روی آن را بپوشاند، باید به قطب منفی سلول (کاتد) وصل شود. و قطعه‌ی خالصی که قرار است به عنوان روکش روی جسم قرار گیرد، به قطب مثبت باتری (آند) وصل گردد.

شکل زیر یک سلول الکترولیتی مناسب برای آبکاری با نقره، را نشان می‌دهد:



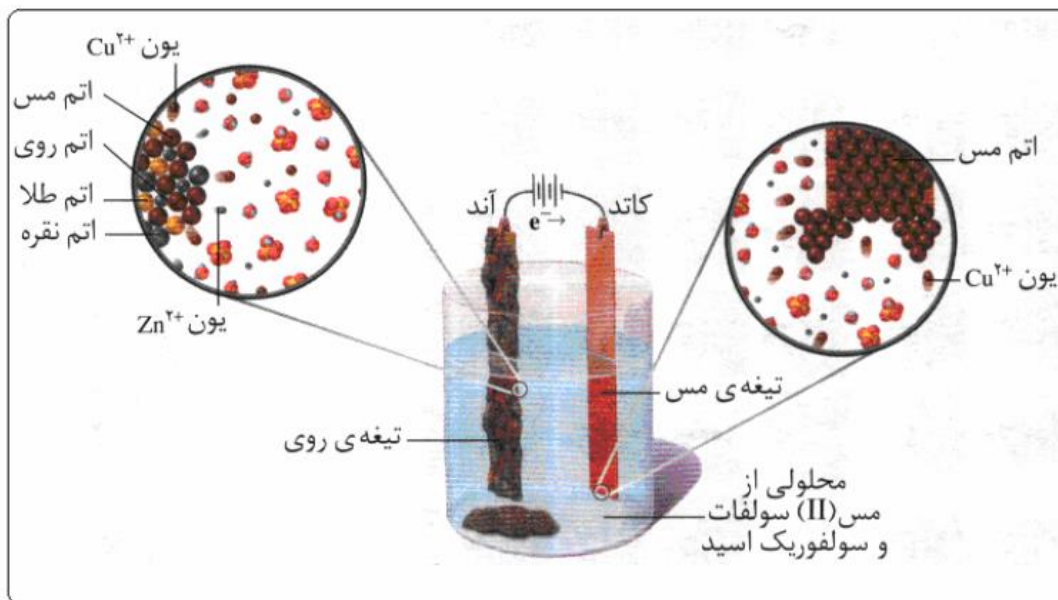
در این سلول، روکشی از فلز نقره، روی قاشق آهنی را می‌پوشاند.



### آبکاری نقره

## دستگاه پالایش و خالص سازی [پالایش الکتروشیمیایی مس]

شکل زیر، پالایش الکتروشیمیایی فلز مس را نشان می‌دهد.



جنس الکترولیت مورد استفاده، محلولی از مس (II) سولفات و سولفوریک یک اسید رقیق است.

قطعه‌ای از مس خالص را در کاتد و مس ناخالص را در آند، قرار می‌دهند.

نیم واکنشهای اکسایش و کاهش سلول به صورت زیر است:

نیم واکنش آندی:  $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$

نیم واکنش کاتی:  $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

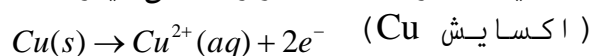
نقش سولفوریک اسید در سلولاسیدی کردن محلول، به منظور جلوگیری از تشکیل رسوب  $Cu(OH)_2$  است.

**نکته:** لجن آندی تولید شده در دستگاه پالایش الکتروشیمیایی مس گاهی اوقات از فلز مس ارزشمندتر است.

کدام مطلب درباره پالایش الکتروشیمیایی مس، نا درست است؟  
(سراسری ریاضی 91)

- 1) با گذشت زمان، از جرم تیغه آند کاسته می‌شود.
- 2) نیم واکنش انجام شده در کاتد،  $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$  است.
- 3) الکترولیت آن، آمیخته‌ای از محلول مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است.
- 4) ناخالصی‌های جدا شده از فلز مس، گاهی با ارزشتر از مس خالص‌اند.

**پاسخ:** در همه‌ی انواع سلولهای الکتروشیمیایی، کاهش در کاتد انجام می‌شود و اکسایش در آند صورت می‌گیرد.



این فرایند در آند صورت می‌گیرد نه در کاتد. بنابراین گزینه‌ی دو صحیح است.

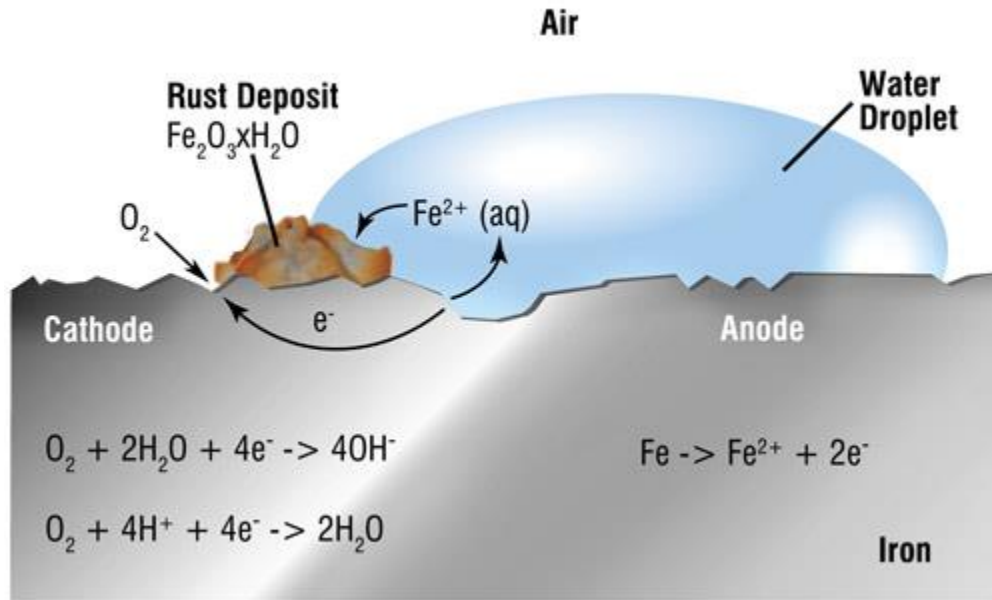
### خوردگی آهن و حفاظت کاتی

به ترد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش «خوردگی» می‌گویند.

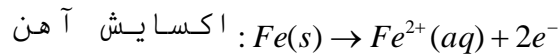
همه‌ی فلزها به جز فلزهای **نجیب (طلا، پلاتین و پالادیوم)** در شرایط مناسب با اکسیژن ترکیب شده و به طور خودبه خودی اکسید می‌شوند.

عوامل مؤثر بر خوردگی فلزها، عبارتند از:

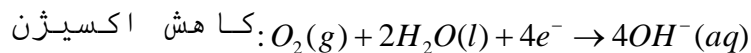
1. حضور اکسیژن یا هوا در تماس با فلز.
  2. حضور آب یا رطوبت در تماس با فلز.
  3. مجاورت با محیط اسیدی و حضور یونها (محلول الکترولیت) بر سرعت خوردگی فلزها می‌افزاید.
- وقتی یک قطعه‌ی آهن، در تماس با یک قطره‌ی آب و هوا قرار می‌گیرد، نوعی سلول الکتروشیمیایی گالوانی تشکیل می‌شود که منجر به اکسایش و خوردگی آهن می‌شود.



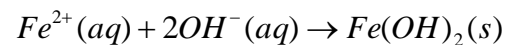
نیم واکنش اکسایش آهن، در بخشی از قطعه ی آهنی به نام «پایگاه آندی» صورت می‌گیرد. در این پایگاه، اتمهای آهن به یونهای  $Fe^{2+}(aq)$  تبدیل می‌شوند:



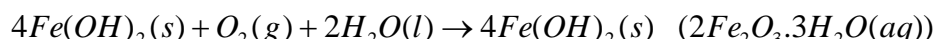
نیم واکنش کاهش اکسیژن ( $O_2$ ) به کمک مولکولهای آب در «پایگاه کاتی» رخ می‌دهد:



یونهای آهن (II)، از درون قطره ی آب، عبور کرده و به پایگاه کاتی می‌رسند و در آن جا با یونهای  $OH^-(aq)$  ترکیب شده و به آهن (II) هیدروکسید، تبدیل می‌شوند:



رسوب  $Fe(OH)_2$ ، به نوبه ی خود، با  $H_2O$  و  $O_2$  واکنش داده و مجدداً اکسایش می‌یابد و به رسوب  $Fe(OH)_2$  یا  $Fe_2O_3$  آبپوشیده، تبدیل می‌شود:



آهن (III) هیدروکسید      زنگ آهن

واکنش کلی خوردگی آهن به صورت زیر نوشته می شود:



## نکات طلایی:

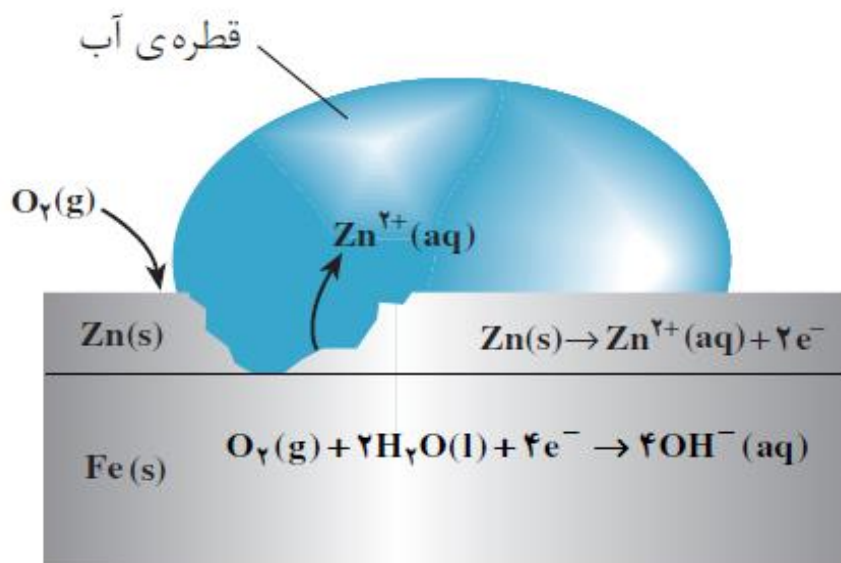
- 1- این واکنش دارای دو مرحله است که شامل یک واکنش اکسایش-کاهش (الکتروشیمیایی) است که منجر به تولید یون آهن (II) می‌شود و در ادامه یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد که زنگ آهن تولید می‌شود.
- 2- طی این واکنش جهت حرکت الکترونها از مدار درونی از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی است.
- 3- جهت حرکت یونهای آهن از مدار بیرونی از میان قطرات آب است تا مدار الکتریکی کامل شود.
- 4- وجود الکترولیتهای محلول در آب سرعت زنگ زدن آب را زیاد می‌کند.
- 5- آب نقش الکترولیت را دارد.

## جلوگیری از زنگ زدن آهن

- برای جلوگیری از خوردگی آهن، روشهای مختلفی به کار می‌رود. از جمله:
1. رنگ کردن و یا ضد زنگ زدن قطعات آهنی، مثل: درب و پنجره‌های آهنی و بدنه‌ی خودروها.
  2. قیراندود کردن و یا روغن مالی قطعات آهنی. مثل: سطح لوله‌های نفتی و سطوح خارجی بدنه‌ی قایقها.
  3. استفاده از روکشهای فلزی بر روی قطعات آهنی به روش آبکاری و ...
  4. حفاظت کاتدی. (یکی از مهمترین و پرکاربردترین روشهای محافظت فلزهاست)
- حفاظت کاتدی آهن:** روشی که در آن، آهن را با یک فلز فعالتر مانند Zn یا Mg مجاور می‌کنند. در این صورت فلزهای با  $E^{\circ}$  منفیتر از آهن، نقش آند را ایفا کرده و با از خودگذشتگی، از آهن محافظت می‌کنند.

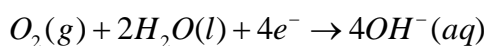
اگر دو فلز، که با یکدیگر در تماس هستند، در معرض هوا و رطوبت قرار بگیرند، نوعی سلول گالوانی به وجود می‌آید، که فلز فعالتر (با  $E^{\circ}$  منفی‌تر) فدای فلز کمتر فعال (با  $E^{\circ}$  مثبت‌تر) شده و فلز با  $E^{\circ}$  مثبت‌تر، حفاظت کاتدی می‌شود.

گالوانیزه (آهن سفید): آهن با روکش روی (Zn) را «گالوانیزه» یا «آهن سفید» می‌گویند.



هرگاه خراشی در سطح آهن سفید ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود که در این سلول، Zn به عنوان آند اکسایش یافته و آهن (Fe) به عنوان کاتد نجات می‌یابد و از خوردگی محافظت می‌شود.

نیم واکنش اکسایش در آند:  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$   
 نیم واکنش کاهش در کاتد: (در سطح آهن)

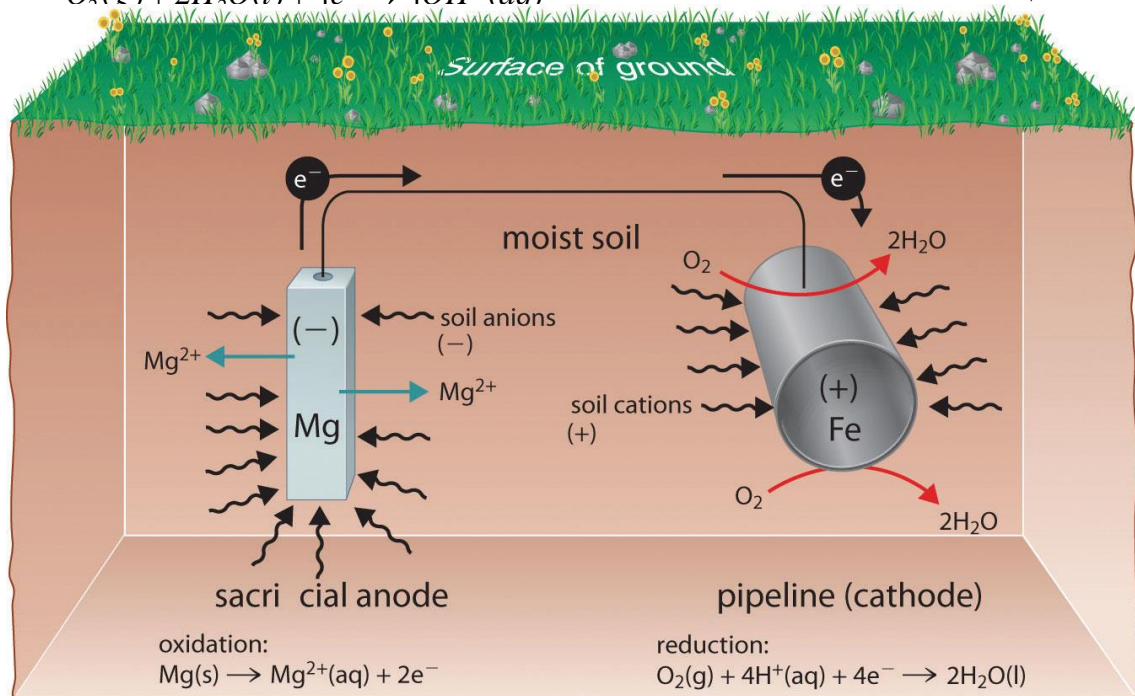
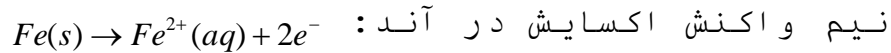


**یادآوری:**  $E^{\circ}$  روی و آهن به ترتیب  $-0/76$  و  $-0/44$  ولت است. چون  $E^{\circ}$  روی منفی‌تر (کوچکتر) است، برای اکسایش یافتن در برابر آهن، روی برنده می‌شود و اکسید می‌شود.

**حلی:** آهن با روکش قلع (Sn) را «حلی» می‌گویند که برای ساختن ظروف بسته بندی مواد غذایی مانند قوطی های کنسرو و روغن نباتی، استفاده می‌شود.



در اثر ایجاد خراش در سطح حلبی، چون  $E^{\circ}$  آهن کوچک تر از  $E^{\circ}$  قلع است، فلز آهن به عنوان آند عمل کرده و دچار خوردگی می شود و فلز قلع از خوردگی می گریزد. نیم واکنش های سلول، عبارتند از:



حفاظت کاتدی از لوله های انتقال گاز

موفق و موید باشید