

الکتروشیمی

علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله واکنش های شیمیایی را الکتروشیمی گویند.

مایکل فارادی

فارادی که کشف بنزن، تهیه کلر مایع در شیمی، ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک را به او نسبت می دهند، الکترون را ارتباط دهنده شیمی و الکتریسیته دانست. ذره ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم ها، تشکیل مولکول ها را ممکن می سازد و انتقال آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می آورد.

واکنش های اکسایش - کاهش

تعاریف قدیم اکسایش - کاهش

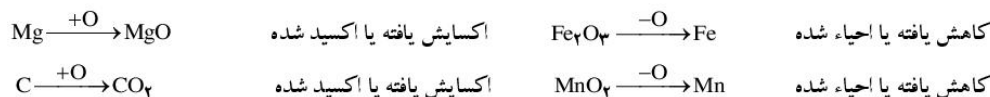
۱. بر اساس مبادله اکسیژن
۲. بر اساس مبدله هیدروژن

تعاریف جدید اکسایش - کاهش

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

تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله اکسیژن

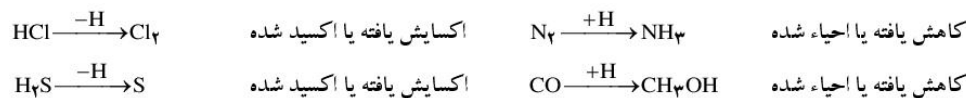
بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی به دست آوردن اکسیژن و کاهش به معنی از دست دادن اکسیژن است.



نکته: از آنجا که تعریف بر اساس مبادله اکسیژن، بسیاری از واکنش ها را در بر نمی گیرد، مبادله هیدروژن نیز مطرح شد.

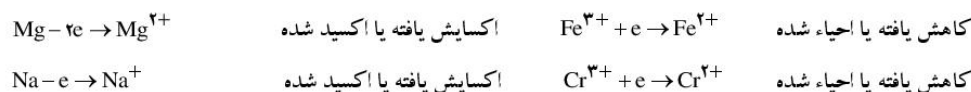
تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله هیدروژن

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

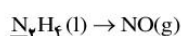


تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله الکترون

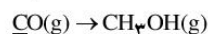
بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی از دست دادن الکترون و کاهش به معنی به دست آوردن الکترون است.



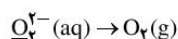
مثال: در هر یک از تبدیل های اتم زیر خط دار اکسایش یافته یا کاهش یافته است؟



نیتروژن، هیدروژن از دست داده است پس اکسایش یافته یا اکسید شده است.



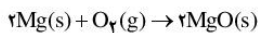
کربن، هیدروژن گرفته است پس کاهش یافته است.



اکسیژن، الکترون از دست داده است پس اکسایش یافته است.

مس، اکسیژن گرفته است پس اکسایش یافته است. $Cu_2O(s) \rightarrow 2CuO(s)$

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



اکسایش: $2 \times (Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+})$

کاهش: $2 \times (O + 2e \rightarrow O^{2-})$

واکنش کلی: $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$

نکته: واکنش های اکسایش و کاهش همزمان روی می دهند و در حالی که یک گونه اکسایش می یابد، گونه دیگر کاهش می یابد.

اکسنده (کاهش یافته یا احیاء شده): ماده ای است که با گرفتن الکترون از گونه های دیگر، آن ها را اکسید کرده و خود کاهش می یابد.

کاهنده (اکسایش یافته یا اکسید شده): ماده ای است که با دادن الکترون به گونه های دیگر، آن ها را کاهش داده و خود اکسایش می یابد.

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

کد.س.ت.۸۴: در واکنش $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$ اکسیژن، و منیزیم می یابد. اکسیژن و منیزیم است.

الف) اکسایش - کاهش - اکسنده - کاهنده

ب) اکسایش - کاهش - کاهنده - اکسنده

ج) کاهش - اکسایش - اکسنده - کاهنده

د) کاهش - اکسایش - کاهنده - اکسنده

حل: گزینه (ج)

کد.س.ر.خ.۸۶: اکسنده ماده ای است که با الکترون گونه های دیگر، آن ها را و کاهنده ماده ای است

که با الکترون گونه های دیگر، آن ها را

الف) دادن - به - اکسید می کند - گرفتن - از - کاهش می دهد.

ب) گرفتن - از - اکسید می کند - دادن - به - کاهش می دهد.

ج) گرفتن - از - کاهش می دهد - دادن - به - اکسید می کند.

د) دادن - به - کاهش می دهد - گرفتن - از - اکسید می کند.

حل: گزینه (ب)

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

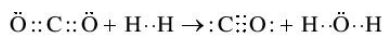
نکته: کاهش (اکسنده): - اکسیژن + هیدروژن + الکترون - عدد اکسایش

انتقال الکترون و عدد اکسایش

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

واکنش $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ تغییر در تعداد الکترون های ظرفیتی اتم ها مشاهده نمی شود بنابراین تشخیص اکسنده

و کاهنده دشوار است.



شیمیدان ها با معرفی مفهوم عدد اکسایش بر این مشکل غلبه کردند. به این ترتیب که به هر اتم موجود در یک ترکیب می توان یک عدد

اکسایش نسبت داد.

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

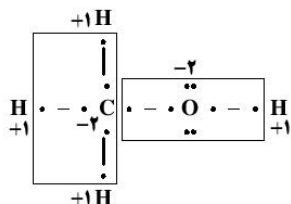
بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم با فرض یونی بودن پیوندها را عدد اکسایش گویند.

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

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

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

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متانول مشخص کنید؟

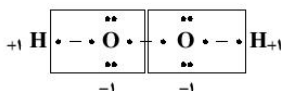


$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

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

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

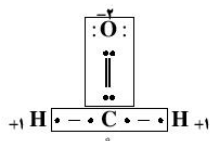
مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در هیدروژن پراکسید مشخص کنید؟



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

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

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متانال مشخص کنید؟

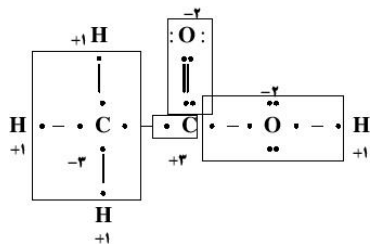


$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

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

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

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



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

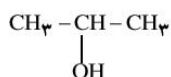
$$C: 7 \Rightarrow O.N = 4 - 7 = -3$$

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

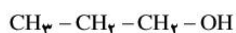
$$O: 8 \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

الکل‌ها R-OH C_nH_{2n+1}-OH R = CH₃, C₂H₅, ...

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



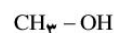
۲-پروپانول



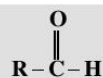
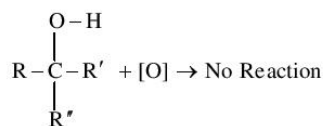
۱-پروپانول



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

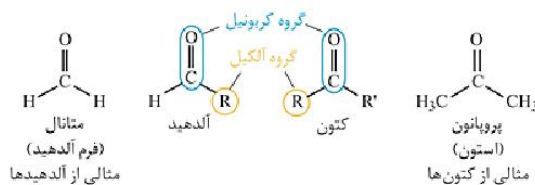


اکسایش الکل نوع سوم: الکل های نوع سوم در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می دهند. زیرا کربن حامل گروه هیدروکسیل، فاقد اتم هیدروژن می باشد.

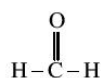


آلدهیدها (نام آلدهید بر وزن آنکانال)

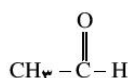
دسته ای از ترکیب های آلی اکسیژن دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می باشند. تفاوت اصلی آلدهیدها با کتون ها در هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این هیدروژن در آلدهیدها به آنها خاصیت کاهندگی چشمگیری می بخشد.



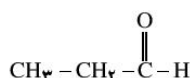
نکته: آلدهیدها را از اکسایش الکل های نوع اول در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می کنند.



متانال (فرمالدهید)



اتانال (استالدهید)

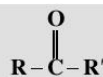
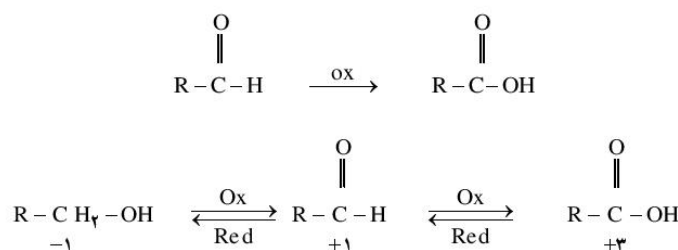


پروپانال

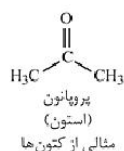
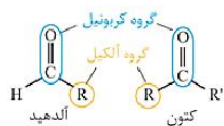
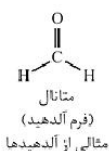


بوتانال

اکسایش آلدهیدها: در اثر اکسایش آلدهیدها، عامل آلدهیدی به عامل کربوکسیلیک تبدیل و یک کربوکسیلیک اسید به دست می آید:

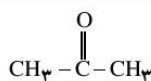


کتون ها (نام کتون بر وزن آنکانون)

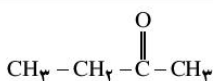


دسته ای از ترکیب های آلی اکسیژن دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می باشند. کتون ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می دهند.

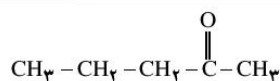
نکته: کتون ها را از اکسایش الکل های نوع دوم در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می کنند.



پروپانون (استون)



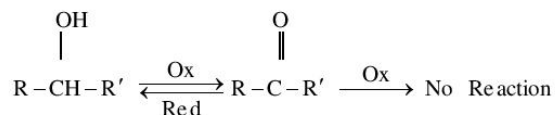
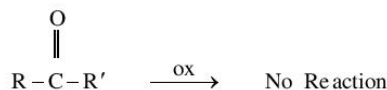
بوتانون



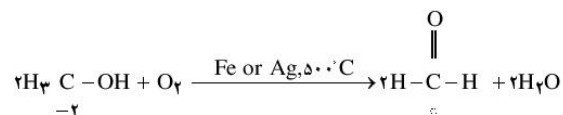
۲-پنتانون

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

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

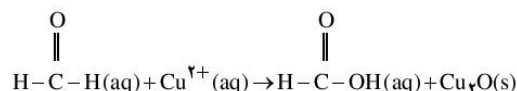


نکته: متانال را از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا به دست می‌آورند:



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

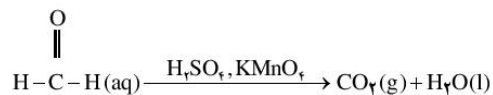
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ متانویک اسید به دست می‌آید:



متانال (فرمالدهید)

متانویک اسید (فرمیک اسید)

نکته: متانال در حضور یک اکسنده قوی به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود نه به متانویک اسید:



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

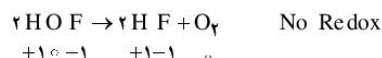
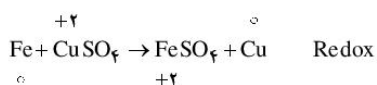
نکته: تفاوت مهم آلدئیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدئیدهاست. در حالی که این اتم در کتون‌ها وجود ندارد. از

این رو وجود اتم هیدروژن موجب اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدها شده و به آن‌ها خاصیت کاهندگی چشم‌گیری می‌دهد. در حالی که

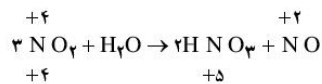
کتون‌ها اکسایش نیافته و از خود مقاومت نشان می‌دهند.

تشخیص واکنش اکسایش - کاهش

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



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



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

رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون

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



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



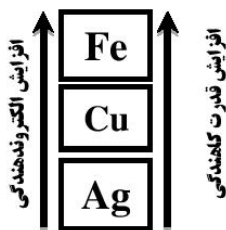
نتیجه: فلز آهن الکترون‌دهنده‌تر از فلز مس است پس آهن اکسید شده و از مس کاهنده‌تر است.



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



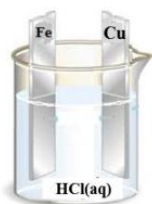
نتیجه: فلز مس الکترون‌دهنده‌تر از فلز نقره است پس مس اکسید شده و از نقره کاهنده‌تر است.



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

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

تعیین جایگاه هیدروژن



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



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

است. اما هیدروژن الکترون دهنده‌تر از مس است. پس: $\text{Fe} > \text{H} > \text{Cu} > \text{Ag}$

ساختار سلول الکتروشیمیایی

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

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

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

اجزای نیم سلول

اجزای یک نیم سلول عبارتند از:

۱. تیغه فلزی (الکترود)

۲. بشر

۳. محلول الکترولیت با غلظت معین

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

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

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

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

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

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

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

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

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

۲. خنثی کردن بار الکتریکی دو محلول

ویژگی‌های پل نمکی

۱. الکترولیت موجود در آن الکترولیت قوی باشد.

۲. الکترولیت موجود در آن با یون‌های موجود در الکترودها رسوب ایجاد نکند.

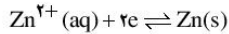
۳. آنیون‌های پل نمکی به سمت آند و کاتیون‌های آن به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند.

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

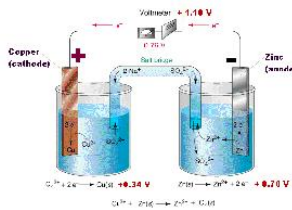
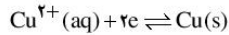
رسم سلول الکتروشیمیایی: طبق قرارداد آند یا قطب منفی را سمت چپ و کاتد یا قطب مثبت را در سمت راست رسم می‌کنند.

سلول الکتروشیمیایی روی - مس

الکتروود روی (Zn): اگر یک تیغه از جنس روی در یک بشر دارای محلول آبی یون‌های روی قرار داده شود، برای برقراری تعادل، تعدادی از اتم‌های روی الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی و محلول آن اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید:



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



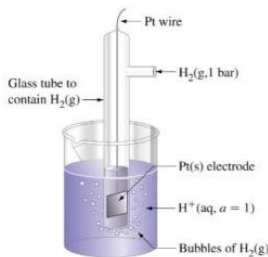
اگر این دو نیم سلول را به هم متصل کنیم، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن سلول الکتروشیمیایی روی - مس می‌گویند. در مدار بیرونی جریانی از الکترون‌ها از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس برقرار شده است. این مشاهده نشان می‌دهد که فلز روی تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون نسبت به الکتروود مس دارد.



پتانسیل‌های الکتروود استاندارد

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

الکتروود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode)

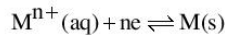


الکتروود استاندارد هیدروژن شامل یک الکتروود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ (محلولی که در آن $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ قرار دارد) و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

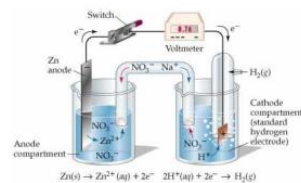
$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g) \quad E^0 = 0/00 \text{ V}$$

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

نکته: در یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و نیم سلول استاندارد هر عنصر، اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل استاندارد کاهش برای آن عنصر است.



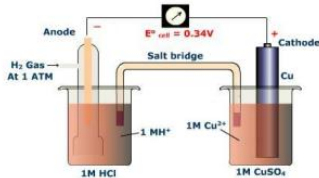
پتانسیل استاندارد روی (بالتر از هیدروژن)



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

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

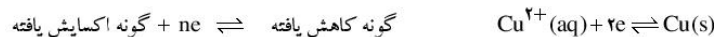
پتانسیل استاندارد مس (پایین‌تر از هیدروژن)



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

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

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



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

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

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

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

نیروی الکتروموتوری سلول (emf)

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

شرط انجام پذیر بودن واکنش

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

مثال: آیا فلز منیزیم می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟
 $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg} : E^{\circ} = -2 / 38 \text{ V}$

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

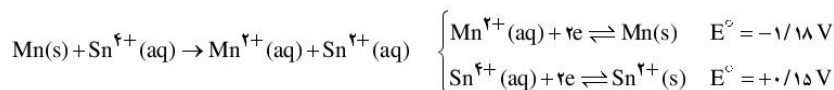
اکسایش در آند: $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \quad E^{\circ} = -2 / 38 \text{ V}$

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

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

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

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

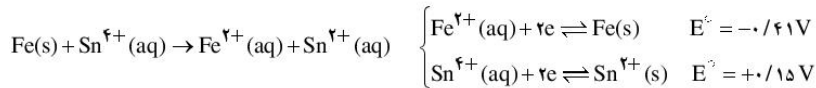


حل: پتانسیل منگنز منفی‌تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت‌تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد:



$E_{cell}^{\circ} = E_{c}^{\circ} - E_{a}^{\circ} = +0.15 - (-1/18) = +1/33 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

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

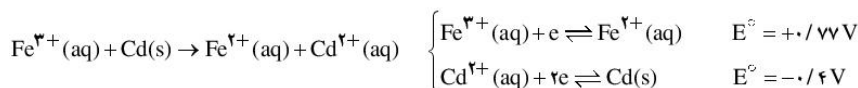


حل: پتانسیل آهن منفی تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد :



$E_{cell}^{\circ} = E_{c}^{\circ} - E_{a}^{\circ} = +0.15 - (-0.41) = +0.56 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

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



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

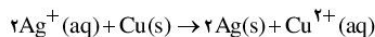
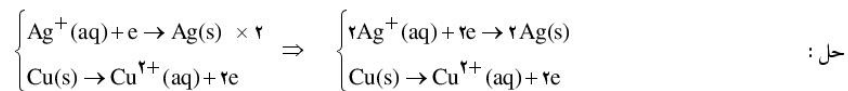


$E_{cell}^{\circ} = E_{c}^{\circ} - E_{a}^{\circ} = +0.77 - (-0.4) = +1.17 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

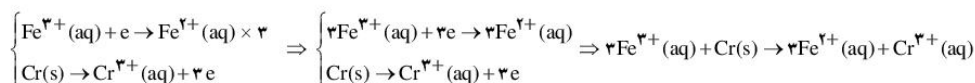
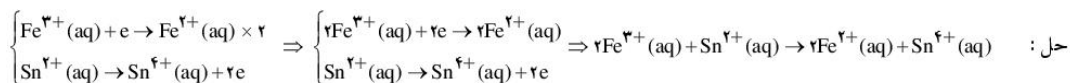
موازنه واکنش اکسایش - کاهش

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

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



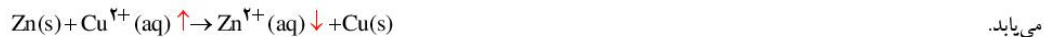
مثال: واکنش های اکسایش - کاهش داده شده را موازنه کنید.



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

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

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



انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

سلول‌های الکتروشیمیایی به دو دسته طبقه بندی می‌شوند:

۱. سلول گالوانی
۲. سلول الکترولیتی

سلول گالوانی

سلول‌های گالوانی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

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



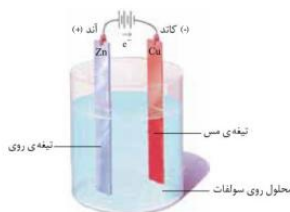
نکته: سلول‌های گالوانی خود به دو نوع، سلول‌های نوع اول و سلول‌های نوع دوم طبقه بندی می‌شوند.

سلول الکترولیتی

سلول‌های الکترولیتی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

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

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



انواع سلول گالوانی

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

۱. سلول نوع اول

- باتری‌های خشک (قلیایی، لکالتشه) و سلول‌های سوختی از جمله سلول‌های گالوانی نوع اول هستند.
- با تمام شدن واکنش دهنده‌های موجود در آن‌ها غیر فعال می‌شوند.
- امکان شارژ یا پر کردن دوباره آن‌ها وجود ندارد.
- نیروی الکتروموتوری این سلول‌ها مثبت است ($E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$).

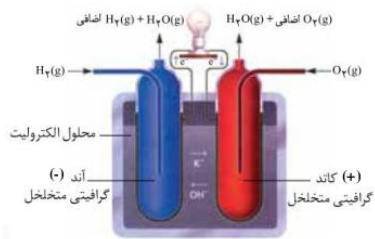


۲. سلول نوع دوم

- شامل سلول‌های انباره‌ای (باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ (نیکل-کادمیم، باتری تلفن همراه و ...) هستند.
- این سلول‌ها هم به عنوان سلول گالوانی عمل می‌کنند و هم به عنوان سلول الکترولیتی عمل می‌کنند.
- هنگام تولید برق، سلول گالوانی هستند.
- هنگام شارژ شدن، سلول الکترولیتی هستند.



سلول سوختی



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

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

کاربرد سلول سوختی

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

واکنش‌های سلول سوختی

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



نیروی الکتروموتوری سلول سوختی: $E_{cell}^c = E_c^c - E_a^c = 0/4 - (-0/83) = +1/23 V$

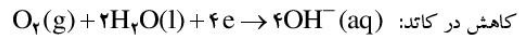
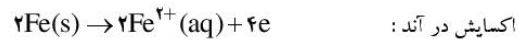
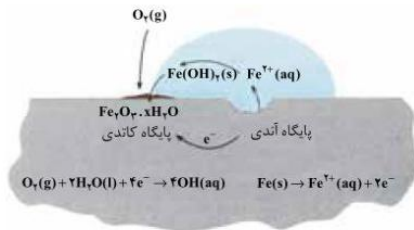
خوردگی آهن

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

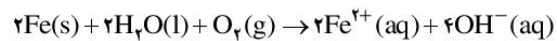
خوردگی: به تَر شدن و خُرد شدن و فروریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی گفته می‌شود.

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

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



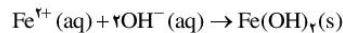
واکنش کلی خوردگی آهن به شرح زیر است:



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

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

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



راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

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

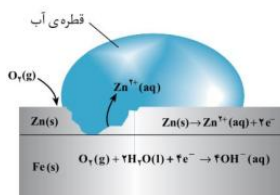
۱. رنگ کردن در و پنجره‌های آهنی و بدنه خودروها
۲. قیراندود کردن سطح لوله‌های نفتی
۳. حفاظت کاتدی (مهم‌ترین و پر کاربردترین روش محافظت فلزها)

حفاظت کاتدی

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

- فلزی که E^0 کوچکتری (منفی‌تر) دارد، نقش آند را ایفا می‌کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می‌شود.
- فلزی که E^0 بزرگتری (مثبت‌تر) دارد، نقش کاتد را ایفا می‌کند و با کاهش یافتن از خوردگی محافظت می‌شود. این فرایند را حفاظت کاتدی می‌گویند.

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



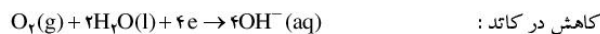
آهن سفید یا گالوانیزه

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

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



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



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



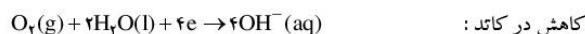
حلبی



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



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



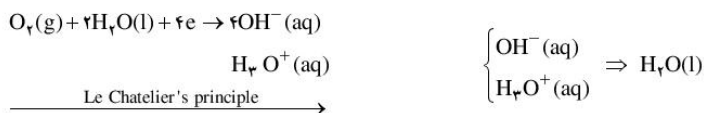
در نتیجه قلع به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.



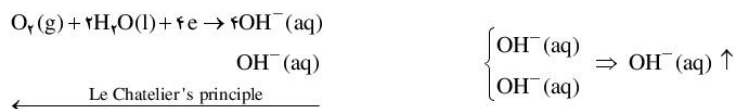
نکته: اسید میوه‌ها و اسید موجود در مواد غذایی بر قلع اثر نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت این فلز برای مدت بیشتری محفوظ می‌مانند. اگر قوطی‌های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد خوراکی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و این امر موجب فاسد شدن مواد غذایی درون قوطی می‌شود.

عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی آهن

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



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



۳. **نمک‌های محلول:** وجود نمک‌های محلول مانند NaCl , KNO_3 , ... به عنوان الکترولیت، سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهند.

۴. **مجاورت با فلزهای دارای E° کوچکتر:** آهن به عنوان کاتد عمل کرده، حفاظت می‌شود و فلز دیگر خورده می‌شود و آهن زنگ نمی‌زند. مانند کلسیم، منیزیم، روی و ...

۵. **مجاورت با فلزهای دارای E° بزرگتر:** آهن به عنوان آند عمل کرده، زنگ می‌زند و فلز دیگر در کاتد محافظت می‌شود. مانند مس، قلع و. **نکته:** فلزاتی مانند قلع، نیکل، آلومینیوم، روی و کروم ظاهراً زنگ نمی‌زنند. در این فلزات لایه سطحی اکسید شده و این لایه چسبنده، نفوذناپذیر و محافظ بوده و مانع ادامه خوردگی می‌شود (فلزات قنارک).

سلول‌های الکترولیتی

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

کاربرد سلول‌های الکترولیتی

۱. تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب
۲. پالایش فلزها (خالص سازی)
۳. آبکاری فلزها

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

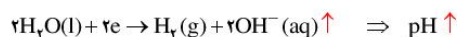
ساختمان سلول الکترولیتی

۱. سلول الکترولیتی شامل دو الکترود زغالی (گرافیت) است که در یک محلول الکترولیت فرو رفته است.
نکته: الکترولیت، یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یک ماده یونی در آب است.
۲. دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم وصل می‌شوند.
۳. آند، الکترودی است که در آن نیم واکنش اکسایش روی می‌دهد (چه در گالوانی منفی) و چه در الکترولیتی مثبت).
۴. کاتد، الکترودی است که در آن نیم واکنش کاهش روی می‌دهد (چه در گالوانی مثبت) و چه در الکترولیتی منفی).
۵. در رقابت کاتدی گونه‌ای برنده شده، کاهش می‌یابد که E° بزرگتری (مثبت‌تری) داشته باشد.

سایر کاتیون‌ها $\langle \text{Zn}^{2+} \langle \text{H}_2\text{O} \langle \text{Mn}^{2+} \langle \text{Al}^{3+} \langle$ کاتیون‌های گروه ۱ و ۲

E° بزرگتر \leftarrow برنده در کاهش E° کوچکتر \leftarrow بازنده در کاهش

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

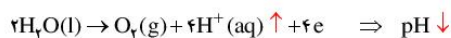


۶. در رقابت آندی گونه‌ای برنده شده، اکسایش می‌یابد که E° کوچکتری (منفی‌تری) داشته باشد.

$\text{F}^- \rangle \text{NO}_3^- \rangle \text{SO}_4^{2-} \rangle \text{Cl}^-_{\text{raghigh}} \rangle \text{OH}^- \rangle \text{Cl}^-_{\text{ghaliz}} \rangle \text{Br}^- \rangle \text{I}^-$

E° بزرگتر \leftarrow بازنده در اکسایش E° کوچکتر \leftarrow برنده در اکسایش

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



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

بر تکافت سدیم کلرید مذاب

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



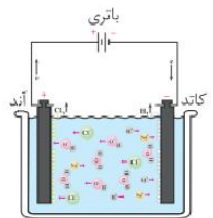
نکته: محاسبه نشان می‌دهد که برای خودبه‌خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

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

NaCl خالص در ۸۰۱ C ذوب می شود. افزودن مقداری CaCl_2 به آن دمای ذوب را تا حدود ۵۸۷ C پایین می آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟

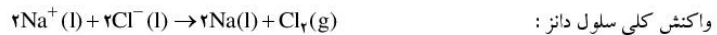


سلول دانز: در فرایند تولید صنعتی سدیم، گاز کلر نیز به دست می آید.



برقکافت محلول غلیظ نمک خوراکی در آب

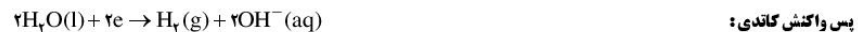
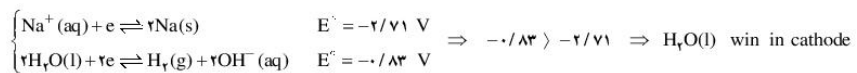
برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است. واکنش های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



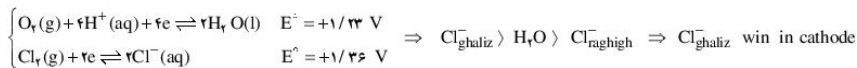
برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

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

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



رقابت آندی: در آند، آنیون Cl^- غلیظ و مولکول آب وجود دارند. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهش یون کلرید غلیظ، منفی تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می شود.



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

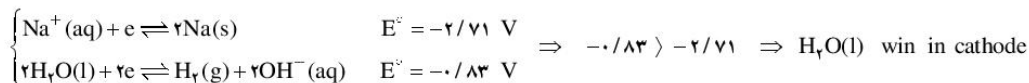
نکته: برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، فرآیندی صنعتی برای تهیه گاز کلر و محلول سدیم هیدروکسید است.

با ادامه برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

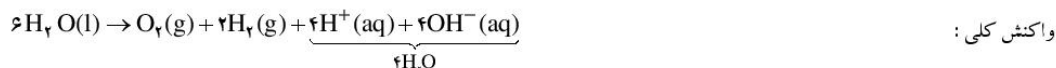
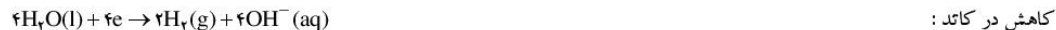
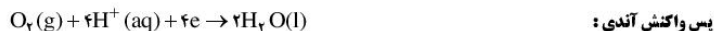
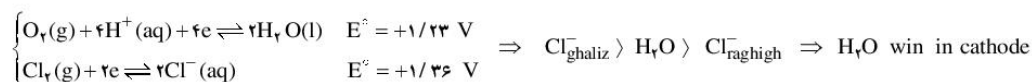
- غلظت $\text{OH}^- (\text{aq})$: افزایش می یابد. زیرا در کاتد تولید می شود.
- غلظت $\text{Na}^+ (\text{aq})$: افزایش می یابد. زیرا حلال آب در حال مصرف شدن است، حجم محلول کاهش و غلظت یون سدیم افزایش می یابد.
- غلظت $\text{Cl}^- (\text{aq})$: کاهش می یابد. زیرا این یون Cl^- در حال مصرف شدن است.
- در کاتد گاز هیدروژن آزاد می شود. به دلیل تولید یون هیدروکسید (OH^-) ، خاصیت قلیایی دارد و pH افزایش می یابد.
- در آند گاز کلر آزاد می شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

برای تعیین نیم واکنش‌های آندی و کاتدی باید رقابت گونه‌ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.
رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارند. از آن‌جا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، بزرگ‌تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.



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

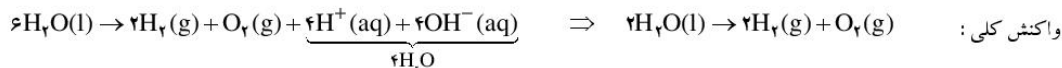


نکته: در جریان برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید محیط خنثی و pH ثابت می‌ماند.

برقکافت آب



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



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

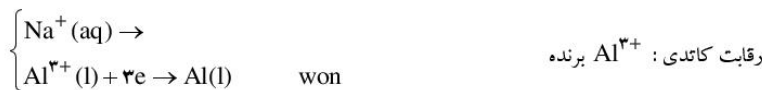
استخراج آلومینیم

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

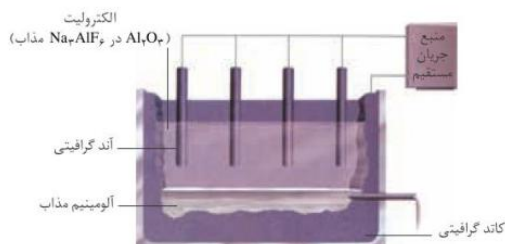
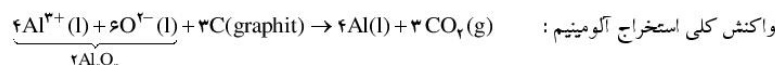
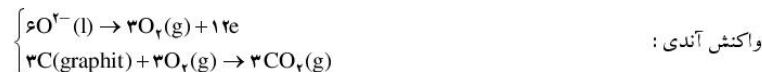


چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

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



تولید شده با گرافیت واکنش داده CO_2 آزاد می کند.



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

آبکاری

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

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

در آبکاری اجسام باید نکات زیر را رعایت کرد:

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

نکته: در رقابت کاتی، مولکول های H_2O نسبت به کاتیون های گروه ۱، ۲، $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

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

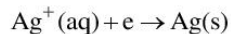
مثال: برای روکش کردن یک قاشق فلزی توسط فلز نقره، شکل دستگاه را رسم کرده، نیم واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

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

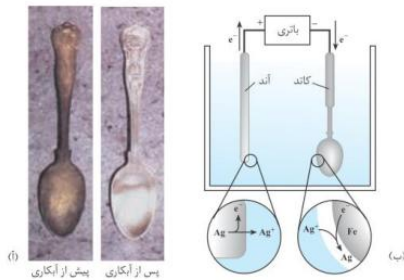
رقابت آندی: از بین Ag(s) ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ ، $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ در آند، فلز نقره برنده می‌شود.



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



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



(ب) پس از آبکاری (ف) پیش از آبکاری

پالایش الکتروشیمیایی مس

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

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

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

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

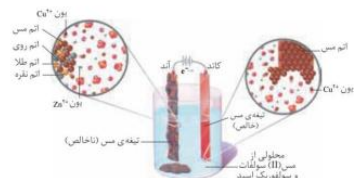
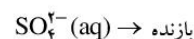
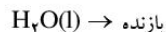
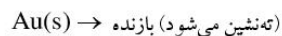
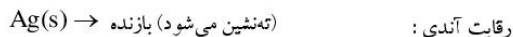
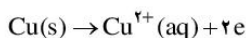
۲. **مس ناخالص** را به **قطب مثبت** باتری وصل می‌کنند تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. در مس ناخالص مقادیر اندکی از فلزهای روی، طلا

و نقره وجود دارد. در جدول پتانسیل الکترودی استاندارد فلزهای روی و مس دارای E^{\ominus} کوچکتری در مقایسه با طلا و نقره هستند. از این

رو ولتاژ باتری را طوری تنظیم می‌کنند که اتم‌های مس و روی اکسایش یابند. اما اتم‌های طلا و نقره اکسایش نیافته و همراه سایر ناخالصی‌ها

زیر آند ته‌نشین می‌شوند که به آن لجن آندی می‌گویند. البته مولکول‌های $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ نیز در رقابت آندی مطرح هستند اما

در برابر اتم‌های مس و روی بازنده هستند. بنابراین تیغه آندی ناخالص به تدریج حل شده، لاغر می‌شود.



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

آند تولید شده بودند به سمت کاتد مهاجرت کرده و در آنجا برای گرفتن الکترون رقابت می‌کنند. با توجه به این که E^{\ominus} یون‌های

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ بزرگتر از E^{\ominus} یون‌های $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ است، در کاتد برنده می‌شوند. البته مولکول‌های $\text{H}_2\text{O(l)}$ نیز مطرح هستند که در

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

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

