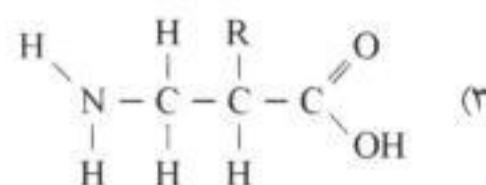
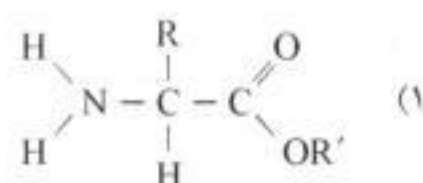
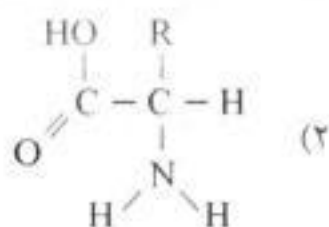


۵۷ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) آبکافت استرها در محیط قلیایی به طور برگشت پذیر و تعادلی روی می دهد.
- (۲) چربی ها و روغن ها (تری گلیسریدها) اسیدهای چرب طبیعی هستند.
- (۳) گلیسرین الکل سازندهی چربی یا روغن است.
- (۴) نمک سدیم اسیدهای چرب نوعی استر به شمار می رود.

۵۸ - فرمول همگانی آلفا - آمینواسیدها کدام است؟



۵۹ - کدام ویژگی مربوط به آمینواسیدها نیست؟

- (۱) آمفوترهای آلی به حساب می آیند.
- (۲) واحدهای سازندهی پلیمرهای طبیعی مهمی به نام پروتئین ها به شمار می آیند.
- (۳) در همهی آنها گروه آمین روی همان کربنی قرار دارد که گروه کربوکسیل قرار می گیرد.
- (۴) حدود ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد.

۶۰ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) گلی سین مایعی روغنی شکل است.
- (۲) پروپانویک اسید در دی اتیل اتر نامحلول است.
- (۳) انحلال پذیری گلی سین در اتانول بیش تر از انحلال پذیری بوتیل آمین در اتانول است.
- (۴) بوتیل آمین مایعی فرار است که انحلال پذیری آن در آب خیلی زیاد است.



پاسخ های تشریحی بخش ۳

اسید و بازها

۱ - گزینهی (۱) محصول واکنش N_2O_5 با آب، یک اسید قوی (HNO_3) است بنابراین خاصیت اسیدی آن از سایر گزینه ها که اسیدهایی ضعیف هستند بیش تر است.

۲ - گزینهی (۳) یون هیدروژن (H^+) به شدت آب پوشیده می شود و تبدیل به یون هیدرونیوم (H_3O^+) می شود. بررسی سایر گزینه ها:

گزینهی (۱): با حل شدن BaO در آب، Ba(OH)_2 حاصل می شود که یک باز قوی است.

گزینه‌ی (۲): اگر یون H_2O^+ توسط یک، دو و یا سه مولکول H_2O پوشیده شود به ترتیب یون‌های H_3O^+ ، $H_4O_2^+$ و $H_5O_2^+$ به دست می‌آید.

گزینه‌ی (۴): HNO_3 یک اسید ضعیف است پس یک مول از آن در آب مقدار بسیار کمی $H^+(aq)$ تولید می‌کند.

۳- گزینه‌ی (۲) CO_2 در آب تولید یک اسید (H_2CO_3) می‌کند در حالی که محلول NH_3 در آب خاصیت بازی دارد، پس غلظت یون

$OH^-(aq)$ در محلول یک مولار CO_2 در آب، کم‌تر از غلظت یون $OH^-(aq)$ در محلول یک مولار NH_3 است.

۴- گزینه‌ی (۴) در واکنش مورد نظر یون‌های $K^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ نقش یون تماشاگر را دارند و واکنش اصلی بین $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$

انجام می‌شود.

۵- گزینه‌ی (۱) اکسید فلزها (مانند K_2O) در آب تولید یون $OH^-(aq)$ می‌کنند بنابراین باز آرنیوس می‌باشند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): طبق نظر آرنیوس واکنش خنثی شدن به صورت: $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$ است.

گزینه‌ی (۳): مدل آرنیوس فقط در محیط‌های آبی کاربرد دارد پس نمی‌توان گفت که واکنش: $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$ طبق مدل

آرنیوس، نوعی واکنش خنثی شدن است.

گزینه‌ی (۴): در واکنش $HNO_3(aq)$ با $NaOH(aq)$ ، یون‌های $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ با یکدیگر واکنش می‌دهند و اثر هم را خنثی می‌کنند پس این

یون‌ها، یون تماشاگر نیستند.

۶- گزینه‌ی (۲) در واکنش $H_3O^+(aq)$ با $OH^-(aq)$ ، نقش گونه‌های مختلف به صورت زیر است:



اسید مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): اسید و باز لوری - برونستد بر مبنای مبادله‌ی یون هیدروژن (نه یون هیدرونیوم) تعریف می‌شود.

گزینه‌ی (۳): طبق مدل لوری - برونستد، همواره یک باز با گرفتن پروتون تبدیل به اسید مزدوج خود می‌شود.

گزینه‌ی (۴): در فاز محلول، هم مدل آرنیوس و هم مدل لوری - برونستد قابل استفاده هستند.

۷- گزینه‌ی (۱) نقش هر یک از گونه‌ها در واکنش مورد نظر به صورت زیر است.



باز مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): $NH_3(g)$ نقش باز لوری - برونستد (نه باز مزدوج) را دارد.

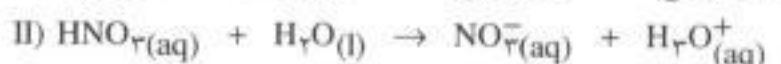
گزینه‌ی (۳): لوری - برونستد نه آرنیوس.

گزینه‌ی (۴): محصول واکنش یعنی NH_4Cl یک جامد یونی (نه مولکولی) سفیدرنگ است.

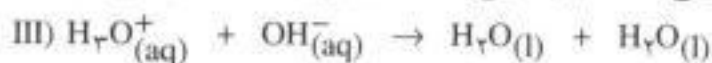
۸- گزینه‌ی (۲) نقش هر یک از گونه‌ها در واکنش‌های مورد نظر به صورت زیر است.



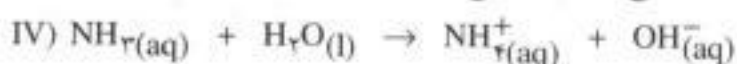
اسید مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج



اسید مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج



اسید مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج



باز مزدوج اسید مزدوج اسید مزدوج باز مزدوج

همان‌طور که مشاهده می‌شود اسید برونستد در واکنش IV (یعنی H_2O) با باز مزدوج در واکنش III (یعنی H_2O) یکسان است.

۹ - گزینه‌ی (۴)

۱۰ - گزینه‌ی (۱)

فقط $H_2O^+_{(aq)}$ می‌تواند به عنوان یک اسید عمل کند. اما سایر گزینه‌ها جزو آملفوترها هستند. Al_2O_3 یک ماده‌ی نامحلول است اما چون خاصیت آملفوتری دارد با افزودن اسید یا باز به آن، به صورت محلول در می‌آید.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): مخلوط Al_2O_3 در آب یک مخلوط شیری رنگ و کدر است که با افزودن اسید تبدیل به محلولی شفاف و بی‌رنگ می‌شود.

گزینه‌ی (۳): برعکس! هیدروکلریک اسید محلولی از هیدروژن کلرید در آب است.

گزینه‌ی (۴): لوری - برونستد، نه آرنیوس!

۱۱ - گزینه‌ی (۳)

منظور از قدرت پروتون‌دهی، همان قدرت اسیدی است که ترتیب آن به صورت زیر است.

$H_2CO_3 > HF > H_2PO_4^-$: قدرت اسیدی (قدرت پروتون‌دهی)

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): $pK_a : HNO_3 > H_2O^+ > HI$

اسید قوی اسید ضعیف

گزینه‌ی (۲): $K_a : HF > NH_4^+ > H_2O$

گزینه‌ی (۴): $HNO_3 > NH_4^+ > NH_3$: قدرت اسیدی

۱۲ - گزینه‌ی (۴) هر دو جزو اسیدهای قوی هستند و در محیط آبی قدرت اسیدی آن‌ها هم‌تراز با قدرت اسیدی

$H_2O^+_{(aq)}$ می‌شود بنابراین نمی‌توان قدرت اسیدی آن‌ها را در محیط آبی مقایسه نمود.

۱۳ - گزینه‌ی (۲) برای مقایسه‌ی قدرت اسیدی ابتدا همگی اطلاعات داده شده را یکسان می‌کنیم یعنی مثلاً همه را تبدیل به K_a می‌کنیم تا

بهرتر بتوانیم آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کنیم.

قدرت اسیدی : $HF > HOCl > HOBr > HCN$

$K_a = 10^{-3/25}$ $K_a = 3/7 \times 10^{-8}$ $K_a = 2/0 \times 10^{-9}$ $K_a = 10^{-9/20}$

۱۴ - گزینه‌ی (۴) ترتیب قدرت اسیدی و قدرت بازی در میان اسید و بازهای داده شده به صورت زیر است.

قدرت اسیدی : $HBr > H_2O^+ > NH_4^+ > H_2O$

قدرت بازی : $SO_4^{2-} > H_2O > Cl^-$

پس قوی‌ترین اسید، HBr و قوی‌ترین باز، SO_4^{2-} است. توجه داشته باشید که H_2O یک آملفوتر است به همین دلیل آن را هم در ترتیب قدرت اسیدی و هم در ترتیب قدرت بازی مطرح کرده‌ایم.

۱۵ - گزینه‌ی (۲) ترتیب قدرت اسیدی و بازی به صورت زیر است.

قدرت اسیدی : $HNO_3 > H_2PO_4^- > H_2CO_3 > NH_4^+$

قدرت بازی : $NO_3^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < NH_3$

۱۶ - گزینه‌ی (۳) در مورد گزینه‌ی (۳) می‌توان نوشت:

ترتیب قدرت اسیدی (K_a) : $H_2PO_4^- < HSO_4^- < H_2O^+$

ترتیب قدرت بازی (K_b) : $H_2PO_4^- > SO_4^{2-} > H_2O$

ترتیب pK_b : $H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < H_2O$

۱۷ - گزینه‌ی (۳) هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، باز مزدوج آن در حالت آب‌پوشیده پایدارتر است زیرا باز مزدوج آن ضعیف‌تر است و تمایل کم‌تری برای واکنش با H_3O^+ و جذب پروتون آن را دارد.

قدرت اسیدی : $HSO_4^- > HF > HNO_3 > H_2CO_3$

پایداری در حالت آب‌پوشیده : $SO_4^{2-} > F^- > NO_3^- > HCO_3^-$

۱۸ - گزینه‌ی (۴) هر چه اسید قوی‌تر و باز قوی‌تر باشد واکنش بین آن‌ها پیش‌تر پیشرفت می‌کند و مقدار K بزرگ‌تر می‌شود. در میان اسید

و بازهای داده شده، NH_3 قوی‌ترین باز و HSO_4^- قوی‌ترین اسید است پس مقدار K مربوط به واکنش بین آن‌ها از همه بزرگ‌تر است.

۱۹ - گزینه‌ی (۱) قدرت اسیدی HF نسبت به قدرت اسیدی H_3PO_4 کم‌تر است پس آنیون $F^-(aq)$ نسبت به آنیون $H_2PO_4^-(aq)$ ناپایدارتر است. (هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، آنیون آن در حالت آب پوشیده، پایدارتر است.)

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): قدرت بازی و K_b مربوط به H_2O از NO_3^- بیش‌تر است پس pK_b مربوط به H_2O از pK_b مربوط به NO_3^- کوچک‌تر است.

گزینه‌ی (۳): یون OH^- قوی‌ترین باز شناخته شده در محیط‌های آبی (نه در همه‌ی محیط‌ها) است.

گزینه‌ی (۴): قدرت اسیدی HNO_3 از قدرت اسیدی NH_3 بیش‌تر است پس یون $NO_3^-(aq)$ از یون $NH_4^+(aq)$ پایدارتر است یعنی واکنش‌پذیری آن با یون هیدرونیوم کم‌تر است.

۲۰ - گزینه‌ی (۲) در مراحل یونش H_2S در آب، یون‌های HS^- و S^{2-} نقش باز مزدوج را دارند که غلظت یون HS^- بیش‌تر است.



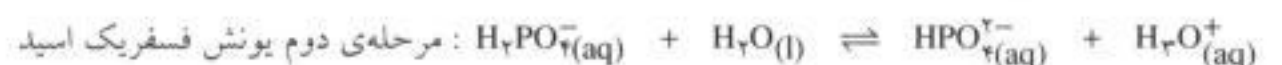
اسید مزدوج باز مزدوج باز پروتند اسید پروتند



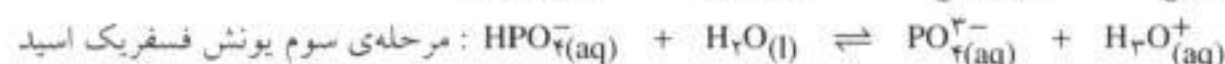
اسید مزدوج باز مزدوج باز پروتند اسید پروتند

۲۱ - گزینه‌ی (۳) در مرحله‌ی دوم یونش فسفریک اسید، یون هیدروژن فسفات (HPO_4^{2-}) به عنوان باز مزدوج و در مرحله‌ی سوم یونش

فسفریک اسید، یون هیدروژن فسفات به عنوان اسید پروتند عمل می‌کند.



اسید مزدوج باز پروتند اسید پروتند



اسید مزدوج باز پروتند اسید پروتند

بررسی سایر گزینه‌ها:

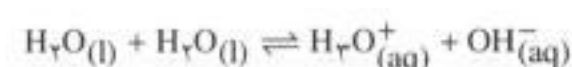
گزینه‌ی (۱): در مراحل یونش فسفریک اسید، جدا شدن سومین (نه دومین) پروتون از همه دشوارتر است.

گزینه‌ی (۲): نیترو اسید (HNO_3) اسید یک پروتون‌دار است.

گزینه‌ی (۴): در مراحل یونش کربنیک اسید، H_2O فقط به عنوان باز عمل می‌کند.

۲۲ - گزینه‌ی (۴) K_w مانند هر K دیگری فقط با تغییر -ما دچار تغییر می‌شود، پس با افزودن اسید یا باز به آب در دمای معین، غلظت

$[H_3O^+]$ و یا $[OH^-]$ تغییر می‌کند اما K_w ثابت باقی می‌ماند.



۲۳ - گزینه‌ی (۴) در فرایند خود یونش آب می‌توان نوشت:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \Rightarrow \frac{K \cdot [H_2O]^2}{K_w} = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

بررسی سایر گزینه‌ها:

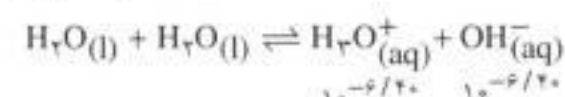
گزینه‌ی (۱): یکای K_w باید $mol^2 \cdot L^{-2}$ باشد.

گزینه‌ی (۲): با افزایش غلظت $[H_3O^+]$ ، باید غلظت $[OH^-]$ کاهش یابد تا K_w ثابت بماند.

گزینه‌ی (۳): محیط‌های آبی ممکن است اسیدی و یا بازی باشند پس ممکن است غلظت $H_3O^+(aq)$ با غلظت $OH^-(aq)$ برابر نباشد.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6/40}$$

۲۴ - گزینه‌ی (۳) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:



$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-6/40} = 6/40$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-6/40} \times 10^{-6/40} = 10^{-12/80}$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-12/80} = 12/80$$

طبق این توضیحات، گزینه‌ی (۳) درست است.

۲۵ - گزینه‌ی (۱) با افزایش دمای آب خالص، مقدار K_w تغییر می‌کند بنابراین حاصل ضرب غلظت یون‌های H_3O^+ و OH^- نیز تغییر می‌کند.

۲۶ - گزینه‌ی (۲) ابتدا pOH محلول آمونیاک را حساب می‌کنیم.

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow 11/3 + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 2/7$$

$$M \times \alpha = 10^{-pOH} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-2/7} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-3} \times 10^{+0/3}$$

همان طور که می‌دانید: $\log_{10}^a = b \Rightarrow 10^b = a$

از طرفی می‌دانیم که: $\log_{10}^2 = 0/3 \Rightarrow 10^{0/3} = 2$

پس می‌توانیم به جای $10^{0/3}$ عدد ۲ را قرار دهیم بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$M \times 0/01 = 10^{-3} \times 10^{+0/3} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-3} \times 2 \Rightarrow M = 0/2 \text{ مولار}$$

۲۷ - گزینه‌ی (۴) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = 0/2 \times \frac{1/8}{100} = 2.5 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 2.5 \times 10^{-4} = -\log 2.5 \times 10^{-4} = -\log 2^2 \times 2^2 \times 10^{-4}$$

$$= -(\log 2^2 + \log 2^2 + \log 10^{-4}) = -(2(0/5) + 2(0/3) + (-4)) = 2/4$$

۲۸ - گزینه‌ی (۱) pH محلول شماره‌ی (I) به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = 0/01 \times \frac{3/2}{100} = 3.2 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 3.2 \times 10^{-5} = -\log 2^5 \times 10^{-5} = -(\log 2^5 + \log 10^{-5})$$

$$= -(5 \log 2 + \log 10^{-5}) = -(5(0/3) + (-5)) = 3/5$$

pH محلول شماره‌ی (II) نیز به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$[OH^-] = M \times \alpha = 0/05 \times \frac{2/4}{100} = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 1.2 \times 10^{-4} = -\log 2 \times 2^2 \times 10^{-4}$$

$$= -(\log 2 + \log 2^2 + \log 10^{-4}) = -(0/5 + 2(0/3) + (-4)) = 2/9$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 2/9 = 14 \Rightarrow pH = 11/1$$

حال می‌توانیم اختلاف pH دو محلول را حساب کنیم.

$$11/1 - 3/5 = 7/6$$

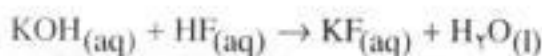
۲۹ - گزینه‌ی (۱) ابتدا غلظت مولار محلول HF را حساب می‌کنیم.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3/7}$$

$$M \times \alpha = [H_3O^+] \Rightarrow M \times \frac{2}{100} = 10^{-3/7} \Rightarrow M \times 2 \times 10^{-2} = 10^{-4} \times 10^{+0/3}$$

$$M \times 2 \times 10^{-2} = 10^{-4} \times 2 \Rightarrow M = 0/01 \text{ mol.L}^{-1}$$

به جای $10^{0/3}$ می‌توانیم عدد ۲ را قرار دهیم، پس:
حال با توجه به معادله‌ی واکنش می‌توان نوشت:



$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0/01 \times 4}{1} = \frac{M_2 \times 10}{1} \Rightarrow M_2 = 4 \times 10^{-3}$$

برای تبدیل غلظت مولار KOH به pH آن، می‌توان نوشت:

$$[OH^-] = M \times \alpha \Rightarrow [OH^-] = (4 \times 10^{-3}) \times 1 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 4 \times 10^{-3} = -(\log 2^2 + \log 10^{-3}) = -(2(0/3) + (-3)) = 2/4$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 2/4 = 14 \Rightarrow pH = 11/6$$

۳۰ - گزینه‌ی (۳) ابتدا غلظت معمولی اسید و سپس غلظت مولار آن را حساب می‌کنیم:

$$C = \frac{\text{مقدار گرم ماده‌ی حل شده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} = \frac{6/3g}{\frac{250}{1000} \text{ لیتر}} = 25/2 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{جرم } HNO_3 = 1 + 14 + 3(16) = 63$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} = \frac{25/2}{63} = 0.1 \text{ molL}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = 0.1 \times 1 = 1 \times 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

حال می‌توانیم pH محلول را حساب کنیم.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1 \times 10^{-1} = -(\log 1 + \log 10^{-1}) = -(0 + (-1)) = 1$$

۳۱ - گزینه‌ی (۲) برای این که pH محلول سود را دو درجه کاهش دهیم باید غلظت آن را ۱۰۰ مرتبه کم کنیم. به عبارت دیگر باید به

وسیله‌ی آب مقطر حجم محلول را ۱۰۰ برابر کنیم پس باید حجم محلول را از ۲۰ میلی‌لیتر به ۲۰۰۰ میلی‌لیتر برسانیم که بدین منظور ۱۹۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر نیاز داریم.

۳۲ - گزینه‌ی (۲) ابتدا باید مقدار گرم NaOH را در ۱۰ لیتر محلول NaOH با pH = ۱۱ به دست آوریم. بدین منظور ابتدا غلظت مولار (M)

و سپس غلظت معمولی (C) را حساب می‌کنیم.

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow 11 + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 3$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$M \times \alpha = [OH^-] \Rightarrow M \times 1 = 10^{-3} \Rightarrow M = 0.001 \text{ molL}^{-1}$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} \Rightarrow 0.001 = \frac{C}{40} \Rightarrow C = 0.04 \text{ gL}^{-1}$$

$$0.04 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 10 \text{ L} = 0.4 \text{ گرم}$$

پس در ۱۰ لیتر محلول NaOH با pH = ۱۱، ۰.۴ گرم NaOH وجود دارد. برای این که pH محلول را به ۱۲ برسانیم باید آن را ۱۰ مرتبه غلیظ کنیم بدین منظور مقدار ماده‌ی حل شونده (یعنی NaOH) را باید ۱۰ برابر کنیم یعنی از ۰.۴ گرم به ۴ گرم برسانیم، پس باید ۳/۶ گرم NaOH اضافه نماییم.

۳۳ - گزینه‌ی (۴) تمام غلظت‌ها و درصدهای یونش داده شده، سرکاری هستند! قدرت یک اسید فقط به ثابت یونش (K_a) بستگی دارد که

با تغییر غلظت اسید دچار تغییر نمی‌شود. هیدروکلریک اسید (HCl) جزو اسیدهای قوی است در حالی که سایر گزینه‌ها جزو اسیدهای ضعیف هستند پس گزینه‌ی (۴) درست است.

۳۴ - گزینه‌ی (۲) قدرت یک اسید فقط به ثابت یونش (K_a) بستگی دارد که مستقل از غلظت اسید است، پس با رقیق کردن یک اسید

توسط آب مقطر، قدرت اسیدی آن تغییر نمی‌کند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): با این که نیتریک اسید (HNO_3) از نیترو اسید (HNO_2) قوی‌تر است اما ممکن است pH محلول غلیظ HNO_2 از pH محلول رقیق HNO_3 کوچک‌تر باشد زیرا pH یک محلول علاوه بر قدرت اسیدی به غلظت اسید نیز بستگی دارد.

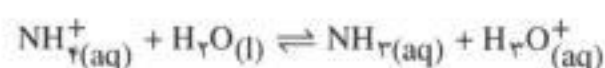
گزینه‌ی (۳): با رقیق کردن بازها، pH آن‌ها از منطقی بازی دور می‌شود پس pH آن‌ها کاهش می‌یابد نه افزایش.

گزینه‌ی (۴): برای این که pH بزرگ‌تر باشد بهتر است هم غلظت اسید و هم درصد یونش کم‌تر باشد.

۳۵ - گزینه‌ی (۳) هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، آنیون مربوط به آن شدیدتر آبکافت می‌شود.



۳۶ - گزینه‌ی (۲) یون NH_4^+ آبکافت می‌شود یعنی با آب واکنش می‌دهد و یک محلول اسیدی را ایجاد می‌کند.



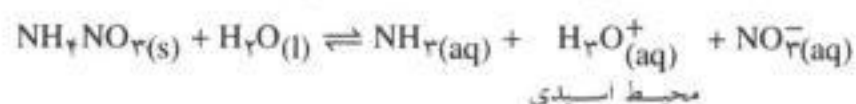
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌های (۱) و (۳): Na^+ و Cl^- آبکافت نمی‌شوند یعنی با آب واکنش نمی‌دهند.

گزینه‌ی (۴): یون Fe^{3+} آبکافت می‌شود یعنی با آب واکنش می‌دهد.

۳۷ - گزینه‌ی (۲) هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد یعنی K_a آن کوچک‌تر باشد آنیون مربوط به آن شدیدتر آبکافت می‌شود.

۳۸ - گزینه‌ی (۲) آمونیوم نترات (NH_4NO_3) یک نمک اسیدی است و محلول آن لیتموس را به رنگ قرمز در می‌آورد.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): نمک‌های قلیایی مانند سدیم اتانوات، متیل اورانژ (متیل نارنجی) را به رنگ زرد (نه ارغوانی) در می‌آورند.

گزینه‌ی (۳): نمک‌های خشی مانند CaBr_2 بر فنول فتالین بی‌اثرند و فنول فتالین در محلول آن‌ها هم‌چنان بی‌رنگ باقی می‌ماند.

گزینه‌ی (۴): نمک‌های قلیایی مانند پتاسیم سیانید (KCN)، متیل نارنجی را به رنگ زرد در می‌آورند.

۳۹ - گزینه‌ی (۴) گزینه‌ی (۴) معادله‌ی آبکافت یون NH_4^+ را به درستی نشان می‌دهد.

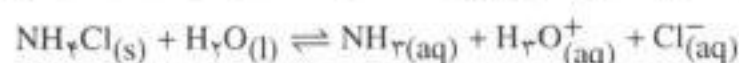
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): استیک اسید (CH_3COOH) یک اسید ضعیف است پس در سمت راست معادله‌ی آبکافت باید به صورت مولکولی نوشته شود نه به صورت تفکیک شده.

گزینه‌ی (۲): NO_3^- آبکافت نمی‌شود زیرا آنیون مربوط به یک اسید قوی است.

گزینه‌ی (۳): HCl یک اسید قوی است پس در سمت راست معادله‌ی آبکافت نباید به صورت مولکولی نوشته شود. ضمن آن که معادله‌ی

آبکافت NH_4Cl باید به صورت مقابل باشد.



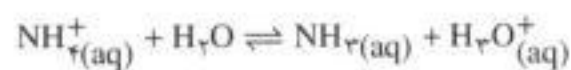
۴۰ - گزینه‌ی (۱) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۱) را در پاراگراف اول صفحه‌ی ۷۲ کتاب درسی خواهید یافت.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ اسید قوی نیست بلکه باز مزدوج یک اسید قوی است.

گزینه‌ی (۳): KCN یک نمک قلیایی است و متیل نارنجی را به رنگ زرد (نه سرخ) در می‌آورد.

گزینه‌ی (۴): یون آمونیوم (NH_4^+) بر اثر آبکافت، غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.

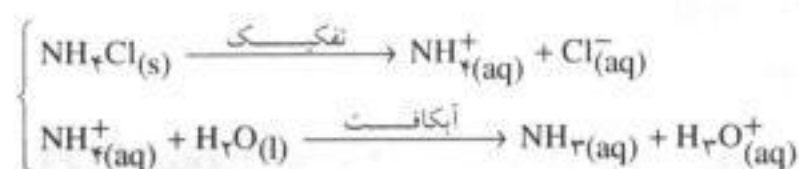


۴۱ - گزینه‌ی (۲) AlCl_3 و NH_4NO_3 نمک‌های اسیدی هستند. KCN ، Na_2CO_3 و LiF نمک‌هایی بازی باشند و CaBr_2 یک نمک

خشی است.

۴۲ - گزینه‌ی (۳) آمونیوم کلرید بر اثر انحلال در آب، ابتدا به طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود و سپس یون آمونیوم آبکافت

می‌شود.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): pH محلول‌های بافر الزاماً برابر ۷ نیست.

گزینه‌ی (۲): حداکثر نه حداقل!

گزینه‌ی (۴): کربنیک آنهیداز نوعی پروتیین است نه اسید.

۴۳ - گزینه‌ی (۴) با افزودن اسید، یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ موجود در بافر مصرف می‌شوند و تعادل بافر در جهت رفت پیش می‌رود و در نتیجه

غلظت $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ افزایش می‌یابد. اما با افزودن باز و زیاد شدن غلظت $\text{OH}^-(\text{aq})$ تعادل بافر در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود و غلظت $\text{NH}_4^+(\text{aq})$

کاهش می‌یابد.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): با اضافه کردن مقدار کمی $\text{OH}^-(\text{aq})$ ، فرایند (II) در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود اما فرایند (I) تعادلی نیست و جابه‌جا نمی‌شود.

گزینه‌ی (۲): فرایند (I) تعادلی نیست و جابه‌جا نمی‌شود.

گزینه‌ی (۳): با افزودن یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ، یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ با آن‌ها واکنش داده و تشکیل آب می‌دهند. اما غلظت یون $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ زیاد می‌شود و

$\text{NH}_3(\text{aq})$ نیز تولید نمی‌شود.

۴۴ - گزینه‌ی (۱) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} = 3/25 + \log \frac{1/24}{0.04} = 3/25 + \log 36 =$$

$$3/25 + \log 3^2 \times 2^2 = 3/25 + \log 3^2 + \log 2^2 = 3/25 + 2(0/5) + 2(0/3) = 1/85$$

۴۵ - گزینه‌ی (۴) در گزینه‌ی (۲) رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ برقرار است پس pH محلول به ۷ می‌رسد. توجه داشته باشید که گزینه‌ی (۳) نادرست است زیرا نمک حاصل از خنثی شدن HF توسط NaOH، یک نمک قلیایی (NaF) است و در نقطه‌ی هم‌ارزی pH برابر ۷ نمی‌شود.

۴۶ - گزینه‌ی (۳) نمک حاصل از سنجش حجمی NH_3 توسط HCl، یک نمک اسیدی (NH_4Cl) است پس pH نقطه‌ی هم‌ارزی کوچک‌تر از ۷ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): این نقطه را روی نمودار، نقطه‌ی هم‌ارزی می‌گویند نه نقطه‌ی پایانی.

گزینه‌ی (۲): در سنجش حجمی اسید ضعیف (HF) توسط باز قوی (KOH)، فنول فتالین شناساگر مناسبی است.

گزینه‌ی (۴): محلول استاندارد قطره قطره به محلول مجهول درون بشر اضافه می‌شود.

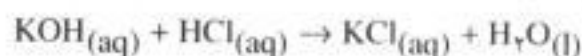
۴۷ - گزینه‌ی (۲) ابتدا غلظت مولار HCl را حساب می‌کنیم.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1/16}$$

$$M \times \alpha = [H_3O^+] \Rightarrow M \times 1 = 10^{-1/16} \Rightarrow$$

$$M = 10^{-1/16} = 10^{-2} \times 10^{-0/84} = 10^{-2} \times 7 = 0.07 \text{ mol.L}^{-1}$$

طبق منحنی داده شده، حجم محلول KOH در نقطه‌ی هم‌ارزی برابر ۲۵ میلی‌لیتر بوده است پس می‌توان نوشت:



اسید باز اسید

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0.07 \times 20}{1} = \frac{M_2 \times 25}{1} \Rightarrow M_2 = 0.056 \text{ mol.L}^{-1}$$

۴۸ - گزینه‌ی (۴) هر چه قدرت اسیدی بیشتر باشد مقدار pK_a کوچک‌تر خواهد بود. از طرفی هر چه تعداد کربن یک کربوکسیلیک اسید

کم‌تر و هالوژن‌های آن الکترونگاتیوتر باشند قدرت اسیدی بیشتر است. پس می‌توان نوشت:

ترتیب قدرت اسیدی: $CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < BrCH_2COOH < ClCH_2COOH$

ترتیب pK_a : $CH_3CH_2COOH > CH_3COOH > BrCH_2COOH > ClCH_2COOH$

$\frac{4}{87} \quad \frac{4}{76} \quad \frac{2}{90} \quad \frac{2}{86}$

۴۹ - گزینه‌ی (۱) با توجه به جدول موجود در صفحه‌ی ۶۷ کتاب درسی باید حفظ باشید که دو اتم کلر نسبت به یک اتم فلور، قدرت

اسیدی را بیشتر افزایش می‌دهند.

قدرت اسیدی: $Cl_2CHCOOH > FCH_2COOH > ICH_2COOH > CH_3COOH$

۵۰ - گزینه‌ی (۲) هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، باز مزدوج آن در حالت آب پوشیده پایدارتر است.

قدرت اسیدی: $F_3CCOOH > Cl_3CCOOH > BrCH_2COOH > CH_3COOH$

ترتیب پایداری آنیون‌ها: $F_3CCOO^- > Cl_3CCOO^- > BrCH_2COO^- > CH_3COO^-$

۵۱ - گزینه‌ی (۲) قدرت بازی متیل آمین از دی متیل آمین کم‌تر است پس اسید مزدوج متیل آمین قوی‌تر بوده دارای K_a بزرگ‌تر و pK_a

کوچک‌تری است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فرمول شیمیایی دی اتیل آمین به صورت $(CH_3CH_2)_2NH$ و اسید مزدوج آن $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$ است.

گزینه‌ی (۳): قدرت بازی دی اتیل آمین از دی متیل آمین بیشتر است پس K_b آن بزرگ‌تر و pK_b آن کوچک‌تر است.

گزینه‌ی (۴): اسید مزدوج CH_3NH_2 ، یون $CH_3NH_2^+$ است که یون متیل آمونیوم نام دارد.

۵۲ - گزینه‌ی (۴) طبق جدول داده شده قدرت بازی آنیلین از قدرت بازی پیریدین کم‌تر است پس با غلظت‌های یکسان، pH محلول آنیلین

از pH محلول پیریدین کوچک‌تر است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): قدرت بازی پیریدین از آنیلین بیشتر است پس قدرت اسیدی اسید مزدوج آن کم‌تر است.
 گزینه‌ی (۲): آنیلین نسبت به هیدرازین دارای pK_b بزرگ‌تر و در نتیجه K_b کوچک‌تر و قدرت بازی (قدرت پروتون‌گیری) کم‌تری است.
 گزینه‌ی (۳): فرمول نشان داده شده، اسید مزدوج است نه باز مزدوج.

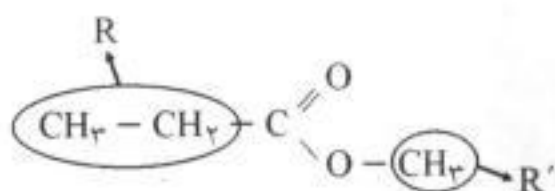
۵۳ - گزینه‌ی (۳) با جایگزین کردن اتم هیدروژن گروه کربوکسیل توسط یک گروه آلکیل، استر به دست می‌آید.



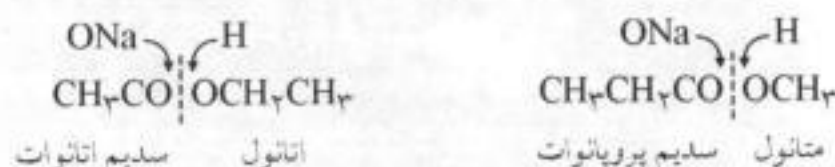
بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): برعکس! در پاراگراف دوم صفحه‌ی ۷۶ کتاب درسی می‌خوانید که استرها یکی از مهم‌ترین مشتق‌های کربوکسیلیک اسیدها هستند.
 گزینه‌ی (۲): استرهای سبک (نه سنگین) بوی بسیار مطبوعی دارند.
 گزینه‌ی (۴): واکنش الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها تعادلی است نه کامل.

۵۴ - گزینه‌ی (۴) ماده‌ی حاصل از واکنش پروپانویک اسید با متانول، متیل پروپانوات است که ساختار آن به صورت مقابل است.



۵۵ - گزینه‌ی (۱) گزینه‌های (۳) و (۴) مسلماً نادرست هستند زیرا دارای پنج کربن هستند در حالی که فرمول شیمیایی استر مورد نظر $C_7H_{14}O_2$ معرفی شده است. محصولات واکنش گزینه‌های (۱) و (۲) با NaOH به صورت زیر است.



۵۶ - گزینه‌ی (۴) عبارت مورد نظر را در پاراگراف اول صفحه‌ی ۷۷ کتاب درسی خواهید یافت.

۵۷ - گزینه‌ی (۳) چربی یا روغن و به طور کلی تری گلیسریدها، استرهایی هستند که اسید آن‌ها یک اسید چرب و الکل آن‌ها گلیسرین (گلیسرول) است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): منظور از آبکافت استرها در محیط قلیایی در واقع واکنش صابونی شدن است که به طور کامل و برگشت‌ناپذیر انجام می‌شود (رجوع کنید به سطر اول صفحه‌ی ۷۷ کتاب درسی).

گزینه‌ی (۲): چربی‌ها و روغن‌ها (تری گلیسریدها)، استر اسیدهای چرب هستند نه خود اسیدهای چرب.

گزینه‌ی (۴): نمک سدیم اسیدهای چرب، صابون است نه استر.

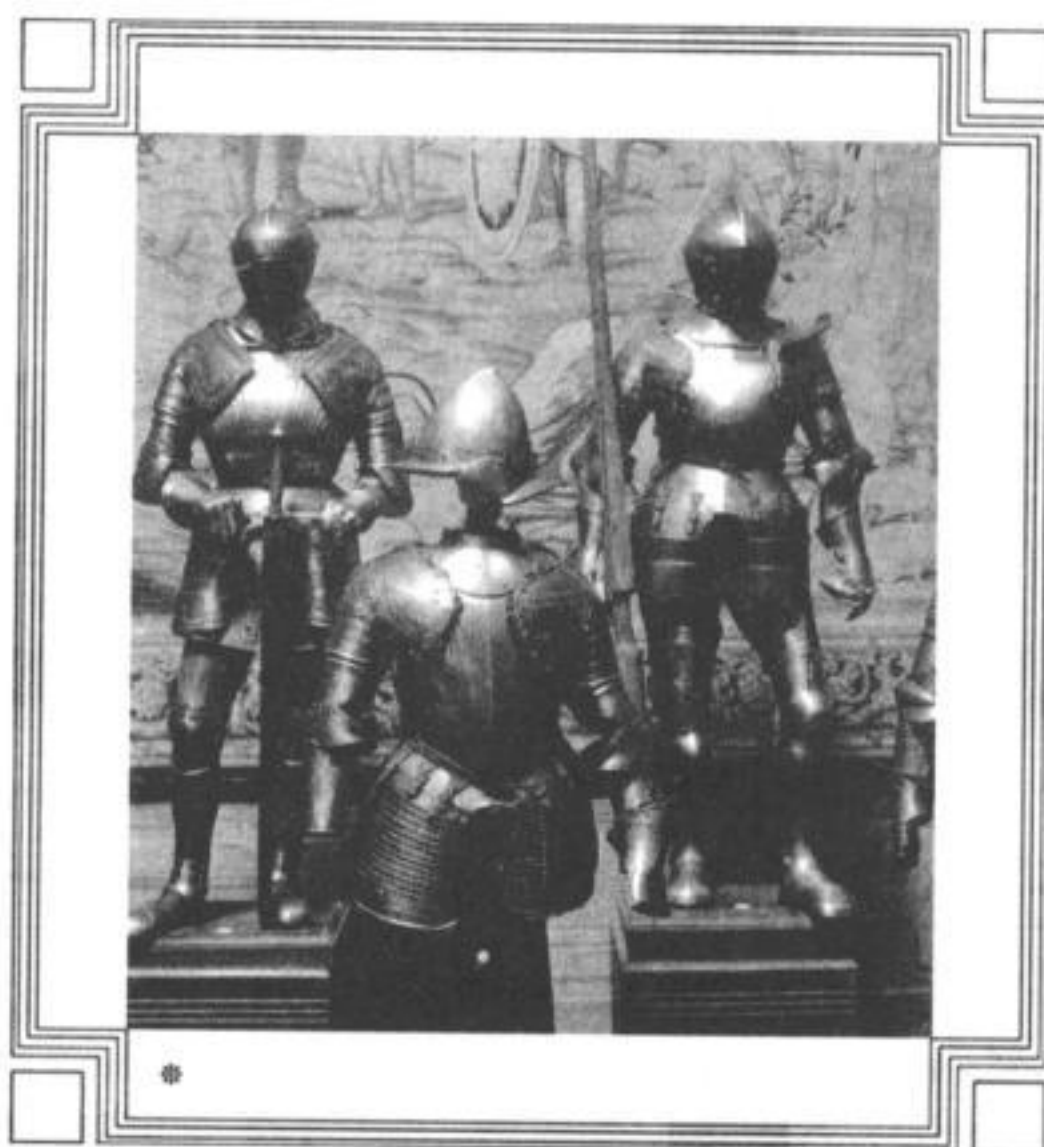
۵۸ - گزینه‌ی (۲) فرمول همگانی آلفا - آمینواسیدها را در بالای صفحه‌ی ۷۸ کتاب درسی خواهید یافت.

۵۹ - گزینه‌ی (۳) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۳) فقط در مورد آلفا - آمینواسیدها صدق می‌کند نه در مورد همه‌ی آمینواسیدها.

۶۰ - گزینه‌ی (۴) با توجه به جدول موجود در صفحه‌ی ۷۸ کتاب درسی، گزینه‌ی (۴) درست است.

بخش ۴

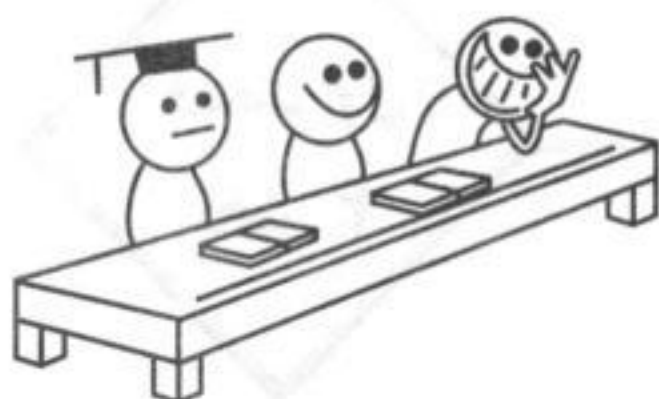
الکتروشیمی



• دانش الکتروشیمی به ما می آموزد که چگونه با قراردادن روکشی از یک فلز بر سطح فلز دیگر، آن را زیباتر و براق تر کنیم و در ضمن از آن در برابر زنگ زدن محافظت کنیم.

آشنایی با بخش ۴

الکتروشیمی



در این بخش می‌خواهیم در مورد رابطه‌ی الکتروسیسته با شیمی بحث کنیم. یعنی این که مثلاً چگونه می‌توان به کمک مواد شیمیایی، جریان الکتروسیسته تولید کرد و یا این که چگونه می‌توان از جریان الکتروسیسته در واکنش‌های شیمیایی بهره برد. از آنجایی که جریان الکتروسیسته به نوعی به معنای شارش الکترون است در این بخش با مفهوم مبادله‌ی الکترون و نیز اکسایش - کاهش در واکنش‌های شیمیایی سر و کار خواهیم داشت. به طور کلی مطالب این بخش را می‌توان به پنج قسمت تقسیم نمود.

قسمت اول - مفاهیم کلی اکسایش - کاهش

قسمت دوم - پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

قسمت سوم - بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°

قسمت چهارم - زنگ زدن و خوردگی آهن

قسمت پنجم - برقکافت (الکترولیز)

قسمت اول بخش ۴

مفاهیم کلی اکسایش - کاهش

در قسمت‌های مختلف این بخش به طور مکرر با عدد اکسایش و مفهوم آن برخورد خواهیم کرد. پس بهتر است ابتدا مفهوم عدد اکسایش و نحوه‌ی تعیین آن را مورد بررسی قرار دهیم.
عدد اکسایش^۱: به بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم، با فرض یونی بودن پیوندها، عدد اکسایش آن اتم می‌گویند.

پیششیدا! منظور از فرض یونی بودن پیوندها چیست؟



در یک پیوند کووالانسی، مانند پیوند $C \leftrightarrow Cl$ ، که بین دو اتم اختلاف الکترونگاتیوی وجود دارد اتم الکترونگاتیوتر (یعنی Cl)، جفت الکترون پیوندی را به سمت خود می‌کشد و دارای جزیی بار منفی (δ^-) می‌شود و اتمی که الکترونگاتیوی کم‌تری دارد (یعنی C) جفت الکترون پیوندی را از خود دور می‌کند و دارای جزیی بار مثبت (δ^+) می‌شود. بنابراین پیوند مورد نظر به صورت $C^{\delta+} \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ در می‌آید. به این پیوند، **کووالانسی قطبی** می‌گوییم. اما در تعیین عدد اکسایش، چنین پیوندی را **یونی فرض می‌کنیم**، یعنی فرض می‌کنیم که اتم کلر جفت الکترون پیوندی با کربن را به طور کامل می‌گند و پیوند مورد نظر به صورت $C^{\oplus} : Cl^{\ominus}$ در می‌آید.

تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار الکترون نقطه‌ای

- ۱- ابتدا ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول یا یون مورد نظر را رسم می‌کنیم.
- ۲- همه‌ی پیوندها را به صورت یونی فرض می‌کنیم. یعنی جفت الکترون پیوندی بین دو اتم متفاوت را به لایه‌ی والانس (لایه‌ی ظرفیت) اتم الکترونگاتیوتر نسبت می‌دهیم. اگر دو اتم یکسان باشند، هر یک از الکترون‌های پیوندی را به لایه‌ی والانس (لایه‌ی

ظرفیت) یک اتم نسبت می‌دهیم.

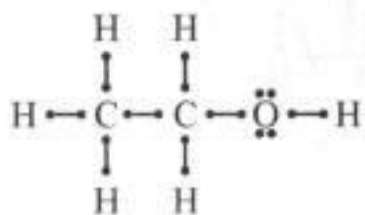
● ۳- همه‌ی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت می‌دهیم.

● ۴- عدد اکسایش هر اتم را به کمک رابطه‌ی زیر به دست می‌آوریم.

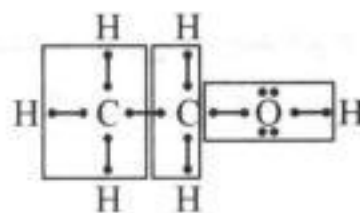
تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده به اتم مورد نظر - عدد یکان شماره‌ی گروه^۱ = عدد اکسایش هر اتم
(پس از یونی فرض کردن پیوندها)

بگذارید مراحل فوق را در مورد مولکول اتانول (C_2H_5OH) به کار ببریم.

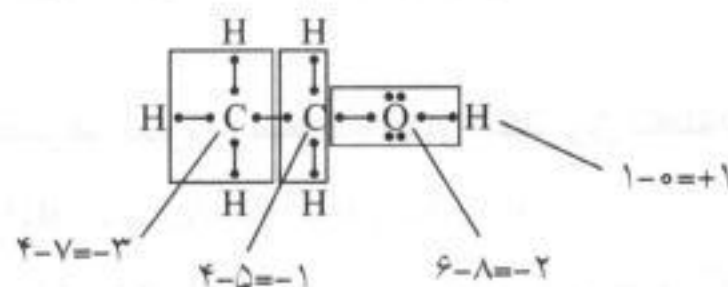
ساختار الکترون نقطه‌ای اتانول به صورت مقابل است:



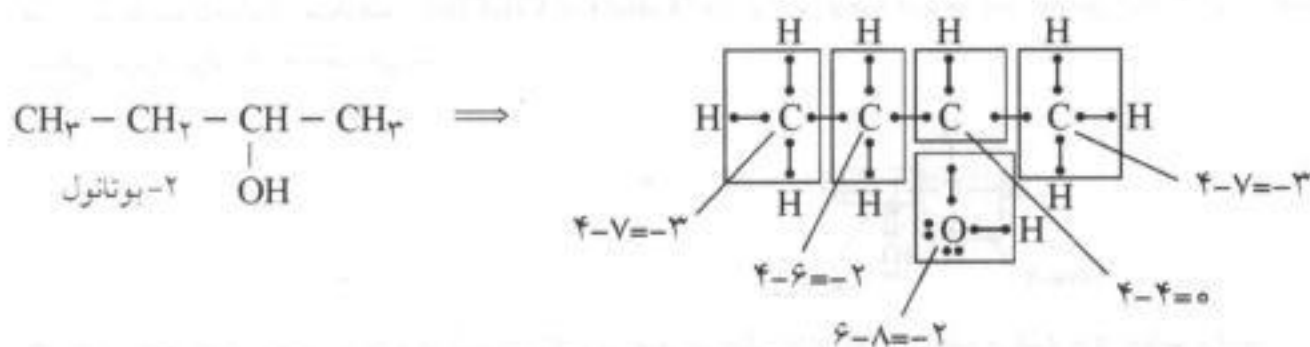
با توجه به این که الکترونگاتیوی اکسیژن از کربن و هیدروژن بیشتر است، در پیوند $C-O$ و نیز پیوند $O-H$ جفت الکترون پیوندی را به لایه‌ی والانس اکسیژن نسبت می‌دهیم. از طرفی چون الکترونگاتیوی کربن از هیدروژن بیشتر است در پیوند $C-H$ ، جفت الکترون پیوندی را به لایه‌ی والانس کربن نسبت می‌دهیم. در پیوند $C-C$ نیز که الکترونگاتیوی دو اتم یکسان است هر یک از الکترون‌های پیوندی را به لایه‌ی والانس یک اتم کربن نسبت می‌دهیم. بدین ترتیب الکترون‌های والانس نسبت داده شده به هر یک از اتم‌ها در اتانول به صورت زیر خواهد بود.



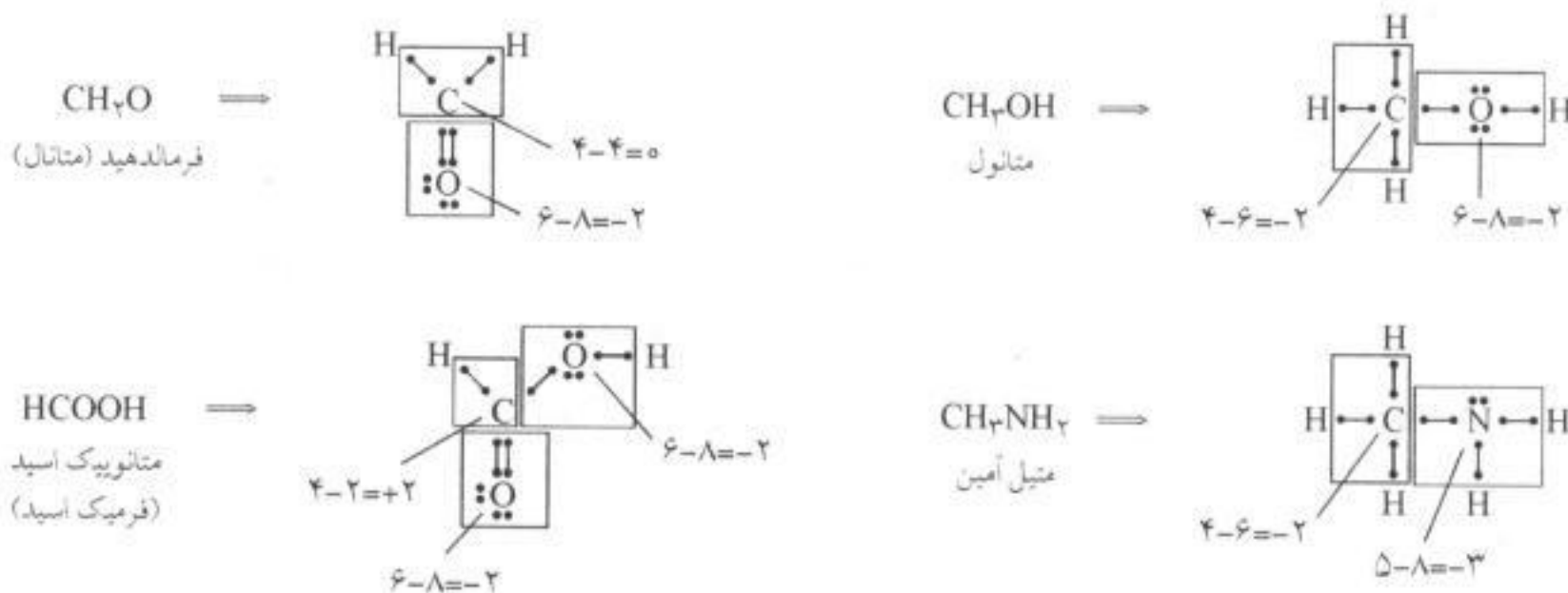
حال با توجه به رابطه‌ی ذکر شده در بند (۴)، عدد اکسایش هر یک از اتم‌ها در اتانول به صورت زیر تعیین می‌شود.^۲



تعیین عدد اکسایش اتم‌ها در چند ترکیب دیگر به صورت زیر است:



۱- عدد یکان شماره‌ی گروه در واقع تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم را در حالت تک اتمی نشان می‌دهد.
۲- در تعیین عدد اکسایش، شماره‌ی گروه هیدروژن را برابر یک فرض می‌کنیم.



بیخشید! تا آنجایی که یاد می‌آید در کتاب شیمی (۲)، برای تعیین عدد اکسایش اتم‌ها نیازی به رسم ساختار الکترون نقطه‌ای نبود و فقط به کمک یک معادله ساده، عدد اکسایش اتم‌ها را تعیین می‌کردیم.



بله، روشی که در کتاب شیمی (۲) برای تعیین عدد اکسایش اتم‌ها آموخته بودید، معمولاً برای ذره‌هایی قابل استفاده است که تعداد اتم‌های آن‌ها نسبتاً کم است اما اگر تعداد اتم‌ها زیاد باشد و یا این که چند اتم از یک عنصر داشته باشیم^۱ مجبوریم عدد اکسایش اتم‌ها را از روی ساختار الکترون نقطه‌ای تعیین کنیم^۲. به هر حال بهتر است که تعیین عدد اکسایش بدون رسم ساختارهای الکترون نقطه‌ای (یعنی روش کتاب شیمی ۲) را نیز از نظر بگذاریم.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱ و ۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

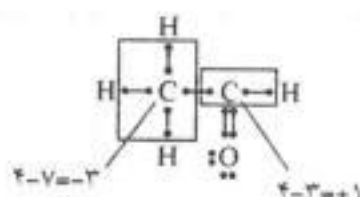
قواعد تعیین عدد اکسایش عنصرها بدون رسم ساختار الکترون نقطه‌ای

- ۱- عدد اکسایش عنصرها در حالت آزاد (مانند Fe ، Na ، H_2 ، N_2 ، P_4 و...) برابر صفر است.
- ۲- عدد اکسایش فلزات در ترکیب با سایر عنصرها همواره برابر -۱ است^۳. زیرا فلزات الکترون‌گاتیوترین عنصر است و همواره در پیوند با سایر عنصرها، الکترون‌ها را به سمت خود می‌کشد.
- ۳- عدد اکسایش اکسیژن معمولاً برابر -۲ است. اما در H_2O_2 ، O_2F_2 ، OF_2 و HOF عدد اکسایش اکسیژن به ترتیب برابر -۱، +۱، +۲ و صفر است^۴.

۱- مانند بسیاری از ترکیب‌های آلی که دارای چندین اتم کربن با عددهای اکسایش متفاوت هستند.

۲- اگر به جای استفاده از ساختار لوویس از روش تشکیل معادله (یعنی روش کتاب شیمی ۲) استفاده کنیم در واقع میانگین عدد اکسایش اتم‌های عنصر مورد نظر را به دست می‌آوریم. به عنوان مثال در استالدهید (CH_3CHO یا $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) دو اتم کربن وجود دارد که عدد اکسایش آن‌ها -۳ و +۱ است اما به روش کتاب شیمی (۲)، عدد اکسایش میانگین کربن‌ها برابر -۱ به دست می‌آید.

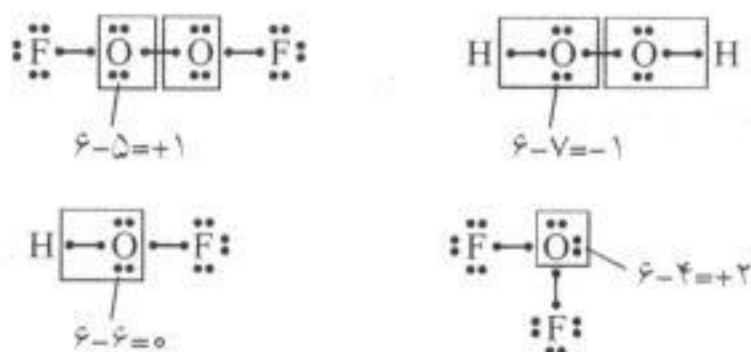
$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \Rightarrow 2x + 2(+1) + (-2) = 0 \Rightarrow x = -1$$



۳- فلزات عدد اکسایش صفر نیز دارد که البته عدد اکسایش صفر در حالت آزاد (Fe) مشاهده می‌شود نه در حالت ترکیب.

۴- در سوپراکسیدها (مانند KO_2) عدد اکسایش اکسیژن برابر $-\frac{1}{2}$ است که خارج از محدوده‌ی بحث ما است. در یون اوزونید (O_3^-) نیز که از تأثیر متقابل گاز O_3 با هیدروکسیدهای K ، Rb و Cs به دست می‌آید عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{2}$ است. همچنین در کاتیون دیوکسیژنیل (O_2^+) عدد اکسایش اکسیژن برابر $+\frac{1}{2}$ است. از واکنش PtF_6 با O_2 جسم جامد پرنفالی رنگ (O_2PtF_6) به دست می‌آید که دارای یون O_2^+ است.

به نحوی تعیین عدد اکسایش اکسیژن در این چهار ترکیب با توجه به ساختارهای الکترون نقطه‌ای، توجه فرمایید.



● ۴- عدد اکسایش **هیدروژن**، معمولاً برابر +۱ است. اما در هیدریدهای فلزی (مانند KH و CaH_2) عدد اکسایش هیدروژن برابر -۱ است.

● ۵- عدد اکسایش **فلزها** همواره مثبت و برابر ظرفیت آن‌ها است. به عنوان مثال پتاسیم جزو گروه اول است و ظرفیت آن همواره برابر یک است پس عدد اکسایش آن نیز همواره +۱ است، و یا در $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، ظرفیت آهن برابر ۳ است پس عدد اکسایش آن نیز برابر +۳ می‌باشد.

● ۶- **هالوژن‌ها** (I ، Br ، Cl) در ترکیب با عناصر الکتروپوزیتیوتر^۳ از خود دارای عدد اکسایش -۱ هستند، زیرا هالوژن‌ها دارای هفت الکترون در لایه‌ی والانس خود هستند پس تمایل دارند با گرفتن یک الکترون به آرایش الکترونی گاز نجیب هم‌دوره‌ی خود برسند. برای نمونه در ترکیب‌هایی مانند S_2Cl_4 و AlBr_3 عدد اکسایش کلر و برم برابر -۱ است.

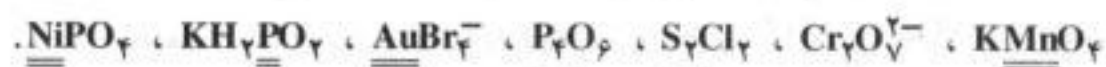
● ۷- عدد اکسایش **یون‌های تک اتمی** برابر بار یون است. به عنوان مثال عدد اکسایش آهن در Fe^{3+} برابر +۳ و عدد اکسایش گوگرد در S^{2-} برابر -۲ است.

● ۸- مجموع عدد اکسایش عنصرها در یک **مولکول** برابر صفر و در یک **یون** برابر بار یون است. با توجه به این نکته برای تعیین عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب معین می‌توان یک معادله تنظیم نمود و عدد اکسایش عنصر مورد نظر را به دست آورد. به عنوان مثال در فسفریک اسید، عدد اکسایش هیدروژن و اکسیژن به ترتیب برابر +۱ و -۲ است، پس برای تعیین عدد اکسایش فسفر می‌توان معادله‌ی زیر را تشکیل داد.

$$\text{H}_3\text{P}\underline{\text{O}}_4 \Rightarrow 3(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +5$$



تمرین: در هر یک از ترکیب‌های زیر، عدد اکسایش عنصری که زیر آن خط کشیده شده است را تعیین کنید.



جواب: معادله‌ی تشکیل شده در هر مورد به صورت زیر است:

$$\underline{\text{KMn}}\text{O}_4 \Rightarrow +1 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +7$$

$$\underline{\text{Cr}}_2\underline{\text{O}}_7^{2-} \Rightarrow 2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$$

$$\underline{\text{S}}_2\underline{\text{Cl}}_4 \Rightarrow 2x + 4(-1) = 0 \Rightarrow x = +1$$

۱- هیدریدها ترکیب‌هایی هستند که در آن‌ها عدد اکسایش هیدروژن برابر -۱ است در واقع دارای یون هیدرید (H^-) هستند.

۲- با توجه به این که یون سولفات (SO_4^{2-}) دارای بار -۲ است، برای خنثی شدن $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، یون آهن باید عدد اکسایش +۳ داشته باشد.

۳- منظور از عنصر الکتروپوزیتیوتر، عنصری است که الکترونگاتیوی کم‌تری دارد. می‌توان گفت که همه‌ی عنصرها از کلر، برم و ید الکتروپوزیتیوترند به جز عنصرهای F ، O و N .

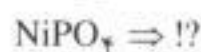
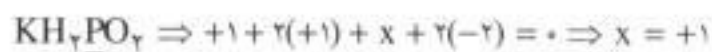
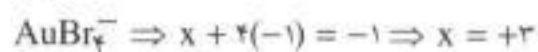
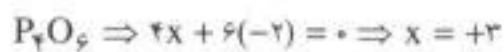
۴- هنگامی که هالوژن با عنصر الکتروپوزیتیوتر از خود ترکیب می‌شود معمولاً در سمت راست فرمول شیمیایی مشاهده می‌شود و در این گونه موارد عدد اکسایش آن -۱ است. اما

اگر هالوژن در سمت راست فرمول شیمیایی نباشد یعنی با عناصر الکترونگاتیوتر از خود (مانند O و F) ترکیب شده باشد باید عدد اکسایش آن را با تشکیل معادله حساب کنیم. به

عنوان مثال در ICl_3 به راحتی می‌توان گفت که عدد اکسایش کلر برابر -۱ است (زیرا کلر در سمت راست فرمول شیمیایی قرار دارد)، اما در مولکولی مانند HClO_3 که کلر در

سمت راست فرمول مولکولی قرار ندارد و با عنصر الکترونگاتیوتر از خود (یعنی اکسیژن) ترکیب شده است، عدد اکسایش آن با تشکیل معادله محاسبه می‌شود که با این روش عدد

اکسایش کلر +۵ به دست می‌آید.



راستی، می دانید در $NiPO_4$ باید چگونه عمل کنیم؟



: (تفاتی من می خواستم پرسیم! در $NiPO_4$ ، هم عدد اکسایش Ni و هم عدد اکسایش P مجهول است یعنی دو مجهول داریم و نمی توانیم با تشکیل یک معادله عدد اکسایش Ni را به دست آوریم.

خب، پس به نظر شما باید چکار کنیم؟



: به نظر من چون یون فسفات (PO_4^{3-}) دارای بار ۳- است پس برای خنثی شدن این ترکیب، عدد اکسایش Ni باید برابر ۳+ باشد.

آفرین، عالی بود. بله، در $NiPO_4$ برای تعیین عدد اکسایش Ni، نیازی به تشکیل معادله نیست! فقط توجه داشته باشید که چون آنیون موجود به صورت PO_4^{3-} است پس کاتیون آن باید Ni^{3+} باشد تا یک ترکیب خنثی به دست آید.



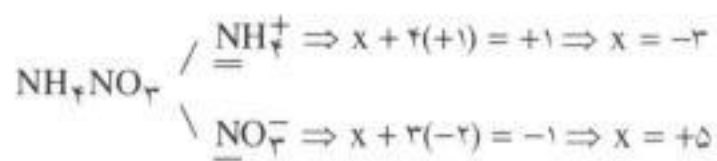
نکته: عدد اکسایش نافلز در یک اسید معین با عدد اکسایش آن در یون چند اتمی یا نمک آن اسید برابر است.

به عنوان مثال با توجه به این که عدد اکسایش گوگرد در H_2SO_4 برابر ۶+ است پس عدد اکسایش گوگرد در HSO_4^- ، SO_4^{2-} ، Na_2SO_4 ، $KHSO_4$ ، $Fe_2(SO_4)_3$ و... نیز برابر ۶+ می باشد.



نکته: اگر در یک ترکیب، عدد اکسایش دو اتم مجهول بود، ابتدا آن را به صورت یونهای جداگانه می نویسیم سپس دو معادله ی جداگانه تشکیل می دهیم.

به عنوان مثال در NH_4NO_3 ، عدد اکسایش هر دو اتم N مجهول است بنابراین آن را به صورت یونهای NH_4^+ و NO_3^- می نویسیم سپس دو معادله ی جداگانه تشکیل می دهیم.



نکته: مهم ترین عنصرهایی که در ترکیبهای خود فقط یک نوع عدد اکسایش دارند عبارتند از:

۱- فلزهای گروههای ۱ و ۲ که به ترتیب فقط عدد اکسایش ۱+ و ۲+ دارند.

۲- عناصر F ، Al و Zn که به ترتیب فقط عدد اکسایش ۱-، ۳+ و ۲+ دارند.

۱- عنصرهای زیرین Al (یعنی Ga، In و Tl) عددهای اکسایش ۱+ و ۳+ دارند پس جزو عنصرهای دارای عدد اکسایش ثابت محسوب نمی شوند.

۲- برخی از عنصرهای دیگر مانند Sc ، Y و Cd نیز عدد اکسایش ثابت دارند که مورد بحث ما نیستند. نقره (Ag) نیز معمولاً دارای عدد اکسایش ۱+ است ولی عدد اکسایش ۲+ نیز به ندرت برای آن گزارش شده است.

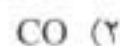
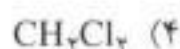


نکته: در تست‌ها و سؤالات، هنگامی که می‌پرسند «کدام عدد اکسایش کوچک‌تر است؟» هر چه عدد اکسایش منفی‌تر باشد آن را کوچک‌تر در نظر می‌گیریم. به عنوان مثال عدد اکسایش -3 را از عدد اکسایش $+1$ کوچک‌تر محسوب می‌کنیم!

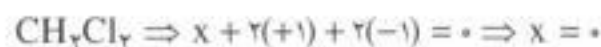
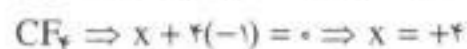
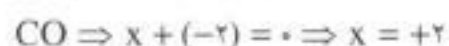
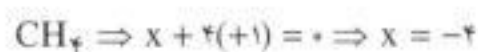
برای درک بهتر این نکته، به تست زیر توجه کنید.



مثال: در کدام مولکول، عدد اکسایش کربن کوچک‌تر است؟



جواب: عدد اکسایش کربن در هر یک از گزینه‌ها به صورت زیر است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود عدد اکسایش کربن در گزینه‌ی (۱)، یعنی در CH_4 ، از همه کوچک‌تر (منفی‌تر) است.

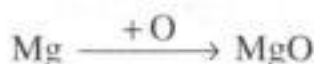


آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳ و ۴ در پایان این بخش را حل فرمایید.

تعریف‌های مختلف برای اکسایش - کاهش

از زمان‌های قدیم تعریف‌های مختلفی برای اکسایش^۲ - کاهش^۳ پیشنهاد شده است که آن‌ها را به طور خلاصه بررسی می‌کنیم.

● **آ - براساس مبادله‌ی اکسیژن:** اگر عنصری^۴ اکسیژن بگیرد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است و اگر عنصری، اکسیژن از دست بدهد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. به مثال‌های زیر توجه فرمایید.

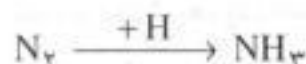


اکسایش یافته یا اکسید شده است



کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است

● **ب - براساس مبادله‌ی هیدروژن:** اگر عنصری، هیدروژن بگیرد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است و اگر عنصری هیدروژن از دست بدهد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است.^۵ به مثال‌های زیر توجه فرمایید.



کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است



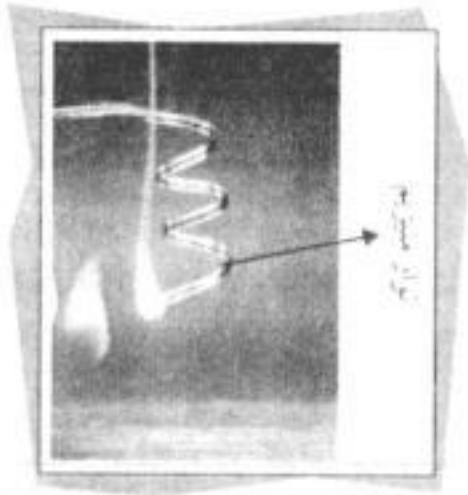
اکسایش یافته یا اکسید شده است

۱- تأکید من روی این نکته، به خاطر این است که برخی از دانش‌آموزان و یا داوطلبان کنکور تصور می‌کنند که باید قدر مطلق عددهای اکسایش را با یکدیگر مقایسه کنند.

2. Oxidation
3. Reduction

۴- گرفتن اکسیژن گاهی در قالب واکنش با $\text{O}_2(\text{g})$ و گاهی در قالب واکنش با یک ماده‌ی اکسیژن‌دار (مانند CuO ، Fe_2O_3 و ...) است. به همین دلیل به طور کلی بالای پیکان مربوط به واکنش اکسایش، معمولاً O می‌نویسند نه O_2 ، تا بدین وسیله مجموعه‌ی وسیع‌تری از فرایندهای گرفتن اکسیژن را در برگیرند.

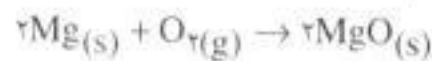
۵- تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یک تعریف قدیمی است و با گذشت زمان مشخص شد که بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش را پوشش نمی‌دهد. به همین دلیل در نخستین گام از روند تکاملی آن، علاوه بر مبادله‌ی اکسیژن، مبادله‌ی هیدروژن را نیز به عنوان معیاری برای اکسایش - کاهش پیشنهاد کردند.



شکل (۱) - سوختن نوار منیزیم

● پ - براساس مبادله‌ی الکترون: اگر عنصری الکترون بگیرد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. اما اگر عنصری الکترون از دست بدهد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است.

به عنوان مثال فلز منیزیم با شعله‌ی خیره‌کننده‌ای در گاز اکسیژن می‌سوزد و به منیزیم اکسید، که یک ترکیب یونی است، تبدیل می‌شود. واکنش انجام شده به صورت زیر است:



در این واکنش گونه‌های خنثی (یعنی Mg و O₂) به ذره‌هایی با بار الکتریکی تبدیل شده‌اند، پس مسلماً بین گونه‌های یاد شده مبادله‌ی الکترون صورت گرفته است. اگر واکنش سوختن منیزیم را به دو نیم واکنش تفکیک کنیم خواهیم داشت:

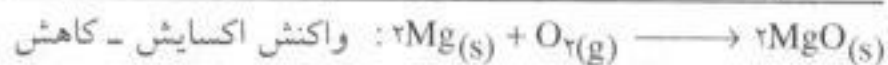
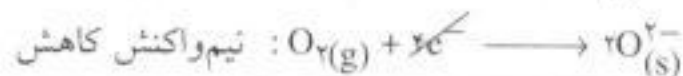
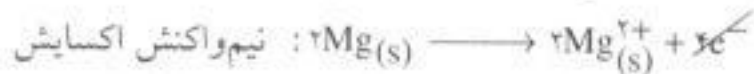


منیزیم الکترون از دست می‌دهد
(یعنی اکسایش می‌یابد یا اکسید می‌شود)



اکسیژن الکترون می‌گیرد
(یعنی کاهش می‌یابد یا کاهیده می‌شود)

توجه داشته باشید که از جمع دو نیم واکنش^۳ فوق، واکنش سوختن منیزیم به دست می‌آید که یک واکنش اکسایش - کاهش است.



● **ت - بر مبنای تغییر عدد اکسایش:** طبق این تعریف که جدیدترین و کامل‌ترین تعریف برای اکسایش - کاهش است، اگر عدد اکسایش عنصری، کاهش یابد (یعنی به سمت منفی‌ها میل کند) می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. اما اگر عدد اکسایش عنصر مورد افزایش یابد (یعنی به سمت مثبت‌ها میل کند) می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است. به عنوان مثال تبدیل: CH₄ → CO₂، را در نظر بگیرید. در این تبدیل عدد اکسایش کربن از -۴ (در CH₄) به +۴ (در CO₂) افزایش یافته است، بنابراین می‌گوییم عنصر کربن اکسایش یافته یا اکسید شده است. همچنین در تبدیل: N₂ → NH₃، عدد اکسایش نیتروژن از صفر (در N₂) به -۳ (در NH₃) کاهش یافته است پس می‌گوییم اتم نیتروژن کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است. تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش، کامل‌ترین و جامع‌ترین تعریف برای اکسایش - کاهش است.



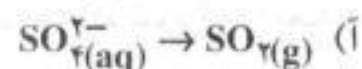
پیششید! کامل‌تر بودن تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش نسبت به دو تعریف اولیه (یعنی بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یا هیدروژن) کاملاً واضح و قابل درک است زیرا بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش ممکن است فاقد هیدروژن یا اکسیژن باشند. اما من نمی‌فهمم که چرا تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای عدد اکسایش نسبت به تعریف آن بر مبنای مبادله‌ی الکترون، جامع‌تر و کامل‌تر است؟

۱- منظور از «ذره‌هایی با بار الکتریکی»، یون‌های Mg²⁺ و O²⁻ است که ذره‌های سازنده‌ی منیزیم اکسید (MgO) هستند.
۲- بله، درست می‌بینید! Mg²⁺ در فاز جامد (s) قرار دارد نه در فاز محلول (aq). بسیاری از دانش‌پژوهان به محض دیدن یون، فاز آن را محلول (aq) در نظر می‌گیرند. در حالی که محصول سوختن منیزیم، MgO(s) است که یکی از اعضای سازنده‌ی شبکه‌ی بلوری آن، Mg²⁺(s) است.
۳- وجه تسمیه‌ی اصطلاح «نیم‌واکنش» این است که فرایندهای مذکور نیمی از یک واکنش اکسایش - کاهش را نشان می‌دهند که ممکن است نیمه‌ی کاهش یا نیمه‌ی اکسایشی باشد. توجه داشته باشید که در سمت چپ یا راست نیم‌واکنش‌های اکسایش یا کاهش، الکترون (e⁻) وجود دارد. در قسمت‌های بعدی در مورد نیم‌واکنش‌ها به طور مفصل بحث خواهیم کرد.

سؤال خوبی است. تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای الکترون فقط در مواردی کاربرد دارد که در سمت چپ یا راست واکنش، یون تک عنصری داشته باشیم^۱ (مانند واکنش سوختن منیزیم که راجع به آن توضیح دادم) اما در بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش (مانند تبدیل N_2 به NH_3) پیوندهای اولیه و نیز پیوندهای حاصل از نوع کووالانسی هستند و مبادله‌ی کامل الکترون صورت نمی‌گیرد^۲. در این گونه موارد می‌توان از تغییر عدد اکسایش به عنوان مبنای اکسایش - کاهش استفاده نمود^۳.



تمرین: در هر یک از موارد زیر مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یافته است یا کاهش؟ پاسخ خود را بر مبنای تعریف مناسب شرح دهید. (معادله‌های شیمیایی داده شده، کامل نیستند).



در این تبدیل، عنصر گوگرد کاهش یافته است زیرا تعدادی از اتم‌های اکسیژن خود را از دست داده است. هم‌چنین می‌توان گفت که عدد اکسایش گوگرد از $+6$ (در SO_4^{2-}) به $+4$ (در SO_2) تبدیل شده است پس طبق تعریف جدید نیز اتم گوگرد، کاهش یافته است.

بله، فرایند فوق یک فرایند کاهش است که می‌توان آن را طبق مبادله‌ی اکسیژن و نیز طبق تعریف جدید (براساس تغییر عدد اکسایش) توجیه نمود. در این تبدیل مسلم است که نمی‌توان فرایند کاهش را براساس مبادله‌ی هیدروژن تفسیر نمود زیرا اصولاً در این تبدیل، هیدروژن وجود ندارد. راستی! به نظر شما آیا می‌توان در این تبدیل طبق مبادله‌ی الکترون، فرایند مورد نظر را تفسیر نمود؟

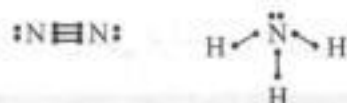


آقا اجازه، بذارید ما بگیم. بله، می‌شه! چون در SO_4^{2-} ، یون مورد نظر ۲ واحد بار منفی داره، ولی SO_2 اصلاً پاری نداره، پس کوته‌ی مورد نظر ما، یعنی SO_4^{2-} ، الکترون از دست داده و طبق تعریف (براساس مبادله‌ی الکترون) عمل اکسایش صورت گرفته!

متأسفم، توضیح شما قابل قبول نیست. همان‌طور که قبلاً توضیح دادم به شرطی می‌توانید از راه مبادله‌ی الکترون برای تفسیر اکسایش یا کاهش استفاده کنید که در سمت چپ یا راست فرایند، یون تک عنصری داشته باشیم ولی در این فرایند یون تک عنصری نداریم پس

۱- مانند تبدیل $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ یا $Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq)$ و یا $O_2 \rightarrow O_3$ که در سمت چپ یا راست آن‌ها، یون تک عنصری مشاهده می‌شود. علت تأکید من روی یون تک عنصری این است که گاهی در طرفین واکنش یون‌های چند عنصری داریم (مانند تبدیل: $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$) که با تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای مبادله‌ی الکترون قابل تفسیر نیست زیرا به عنوان مثال هم در ساختار لوویس NH_4^+ و هم در ساختار لوویس NO_3^- ، هشت الکترون در لایه‌ی ظرفیت اتم N وجود دارد پس در واقع تغییری در تعداد الکترون‌های N رخ نداده است.

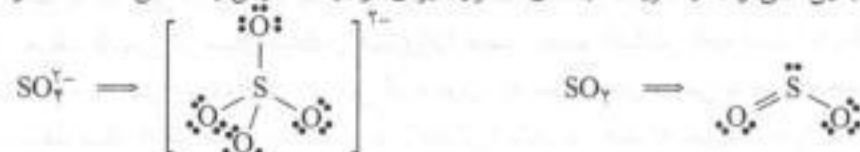
۲- با توجه به ساختارهای الکترون نقطه‌ای NH_3 و N_2 ، در هر دو مولکول، اتم N دارای ۸ الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود است بنابراین اگر بخواهیم بر مبنای مبادله‌ی الکترون (به طور کامل و نه به طور جزئی) قضاوت کنیم باید بگوییم این تبدیل از نوع اکسایش - کاهش نیست [!] ولی آزمایشات مختلف (از قبیل قابلیت اکسندگی و کاهش‌گری) خلاف این امر را نشان می‌دهند.



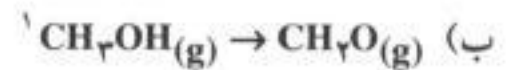
۳- ضمن این که حالت‌هایی که یون تک عنصری داشته باشیم نیز تحت پوشش این تعریف قرار می‌گیرند.

۴- در ادامه خواهید دید که این جواب نادرست است، اما به هر حال توجه داشته باشید که تعریف‌های مختلفی که برای اکسایش یا کاهش پیشنهاد شده است، همواره باید ما را به یک جواب (اکسایش و یا کاهش) برسانند. یعنی هیچ‌گاه نباید طبق یک تعریف (مثلاً مبادله‌ی اکسیژن) به یک جواب و طبق تعریف دیگر (مثلاً مبادله‌ی الکترون یا هیدروژن) به جواب دیگری برسیم. اگر بین جواب حاصل از تعریف‌های مختلف، اختلاف وجود داشت، باید از تعریف جدید، یعنی تغییر عدد اکسایش، استفاده کنیم.

۵- با توجه به ساختار لوویس SO_4^{2-} و SO_2 هیچ تغییری در تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس این گونه‌ها صورت نگرفته است و در هر دو گونه، اتم گوگرد دارای ۸ الکترون در لایه‌ی والانس خود است. به همین دلیل در این تبدیل نمی‌توان از تعریف مبادله‌ی الکترون برای توجیه اکسایش یا کاهش استفاده نمود.

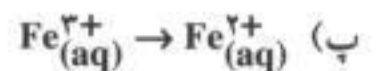


در این مثال نمی‌توان فرایند اکسایش یا کاهش را براساس مبادله‌ی الکترون تفسیر نمود.



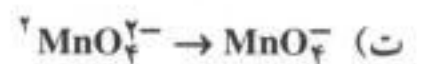
در این تبدیل عنصر کربن اکسایش یافته است زیرا تعدادی از هیدروژن‌های خود را از دست داده است. هم‌چنین عدد اکسایش کربن از ۲- (در CH_3OH) به صفر (در CH_2O) افزایش یافته است پس می‌گوییم عمل اکسایش انجام شده است.

آفرین، درست است. لازم به ذکر است که در این تبدیل نمی‌توان از تعریفی که براساس مبادله‌ی اکسیژن است استفاده نمود (زیرا تعداد اتم اکسیژن در دو طرف فرایند یکسان است) هم‌چنین نمی‌توان از تعریفی که براساس مبادله‌ی الکترون است استفاده نمود (زیرا یون تک‌عنصری نداریم).



در این فرایند مسلماً نمی‌توان از تعریف‌های قدیمی (بر مبنای اکسیژن یا هیدروژن) استفاده نمود. اما طبق تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است در این فرایند عنصر آهن الکترون گرفته است پس می‌گوییم کاهش یافته است. هم‌چنین طبق تعریفی که براساس تغییر عدد اکسایش است، در این تبدیل عدد اکسایش آهن از ۲+ به ۳+ کاهش یافته است. پس می‌گوییم عنصر آهن کاهش یافته است.

آفرین، کاملاً درست توضیح دادید.



در این فرایند تعداد اتم اکسیژن تغییر نکرده است و اتم هیدروژن نیز وجود ندارد پس نمی‌توان از تعریف‌های قدیمی (بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یا هیدروژن) استفاده نمود. از طرفی یون تک‌عنصری نیز مشاهده نمی‌شود پس نمی‌توان از تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است استفاده نمود. در نتیجه فقط می‌توانیم از تعریف جدید که بر مبنای تغییر عدد اکسایش است استفاده کنیم. پدین ترتیب که عدد اکسایش منگنز از ۶+ (در MnO_4^{2-}) به ۷+ (در MnO_4^-) افزایش یافته است بنابراین می‌گوییم عنصر منگنز، اکسایش یافته است.

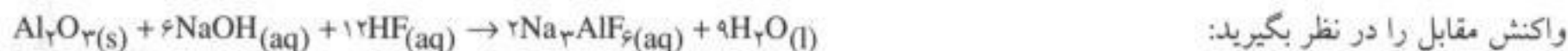
بله، توضیحات شما کاملاً درست است. از این مثال‌ها نتیجه می‌گیریم که بسیاری از فرایندهای اکسایش - کاهش را نمی‌توان طبق تعریف‌های قدیمی (بر مبنای مبادله اکسیژن یا هیدروژن) و یا طبق تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است توجیه نمود اما همه‌ی فرایندهای اکسایش - کاهش را می‌توان طبق تعریف جدید یعنی براساس تغییر عدد اکسایش توجیه و تفسیر نمود.^۱

۱- حتماً دریافته‌اید که در سمت چپ این فرایند متانول و در سمت آن متانال (فرمالدهید) داریم.

۲- یون‌های MnO_4^{2-} و MnO_4^- به ترتیب منگنات و پرمنگنات نام دارند. توجه داشته باشید که لفظ «پره» هنگامی استفاده می‌شود که عنصر مورد نظر به بالاترین عدد اکسایش خود رسیده باشد. در MnO_4^- عدد اکسایش منگنز به بالاترین میزان خود یعنی ۷+ رسیده است به همین دلیل به آن، یون پرمنگنات می‌گوییم.

۳- تبدیل $\text{KH} \rightarrow \text{K}$ را در نظر بگیرید. طبق تعریف قدیمی (بر مبنای مبادله‌ی هیدروژن) عنصر پتاسیم اکسایش یافته است اما براساس تغییر عدد اکسایش، باید بگوییم عنصر پتاسیم کاهش یافته است. زیرا عدد اکسایش آن از ۱+ به صفر رسیده است. در این گونه موارد که تعریف‌های قدیمی با تعریف جدید هماهنگی ندارند، باید ملاک را تعریف جدید (براساس تغییر عدد اکسایش) قرار دهیم، زیرا شواهد دیگر (مانند قدرت اکسندگی و کاهش‌دهندگی) نشان می‌دهند که تعریف جدید ما را به جواب درست می‌رساند.

چه واکنش‌هایی از نوع اکسایش - کاهش محسوب می‌شوند؟



واکنش مقابل را در نظر بگیرید:

آیا می‌توانید بگویید که عدد اکسایش چه عنصرهایی در این واکنش تغییر کرده است؟



عدد اکسایش Al، Na، F، O و H در هر دو طرف واکنش به ترتیب برابر +۳، +۱، -۱، -۲ و +۱ است یعنی در این واکنش، عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است.

آفرین، درست فهمیدید. در این واکنش عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است^۱ بنابراین می‌گوییم این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست. به طور کلی منظور از واکنش اکسایش - کاهش، واکنشی است که در آن عدد اکسایش یک یا چند عنصر تغییر کرده باشد.

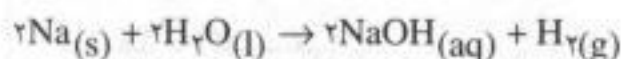


آقا اجازه! یعنی شما می‌گید که ما باید عدد اکسایش تک تک عنصرها رو بررسی کنیم و ببینیم که عدد اکسایش چه عنصری تغییر کرده، تا بتونیم بگیم که واکنش اکسایش - کاهش هست یا نه؟! اینجوری که بررسی چهارگزینه در یک تست ممکنه خیلی طول بکشه!

برای تشخیص سریع‌تر واکنش‌های اکسایش - کاهش، بهتر است به نکته‌ی زیر توجه کنید.

نکته‌ی مهم: اگر در سمت چپ یا راست واکنشی، عنصری به حالت آزاد با عدد اکسایش صفر (مانند H_2 ، Na ، O_2 ، Fe ، P_4 و...) داشته باشیم آن واکنش از نوع اکسایش - کاهش است.

به عنوان مثال، واکنش زیر مسلماً از نوع اکسایش - کاهش است زیرا در آن عنصر آزاد (Na و H_2) وجود دارد.

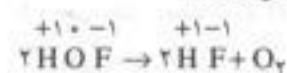


آقا ببخشید! چرا اینجوریه؟ یعنی چرا اگر عنصری به حالت آزاد داشته باشیم اون واکنش مسلماً از نوع اکسایش - کاهشه!!

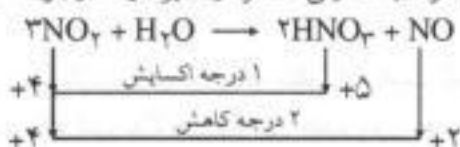
علت این است که در عنصرهای آزاد عدد اکسایش برابر صفر است اما در حالت ترکیب، عدد اکسایش عنصر مورد نظر عددی مثبت و یا عددی منفی است پس بالاخره تغییر عدد اکسایش خواهیم داشت^۲ و واکنش از نوع اکسایش - کاهش خواهد بود^۳.

۱- در بررسی تغییر عدد اکسایش عنصرها در یک واکنش، توجه داشته باشید که عدد اکسایش فلزهای گروه‌های ۱ و ۲، Al و F در ترکیب‌های خود همواره ثابت است بنابراین عدد اکسایش عنصرهای مذکور مسلماً بدون تغییر باقی می‌ماند (مگر این که در سمت چپ یا راست واکنش به صورت آزاد وجود داشته باشند)، هیدروژن نیز فقط در صورتی در تغییرات عدد اکسایش مطرح است که در سمت چپ یا راست واکنش به صورت آزاد (H_2) و یا هیدریدهای فلزی (مانند KH ، CaH_2 و...) دیده شود زیرا در سایر موارد عدد اکسایش هیدروژن همواره +۱ است.

۲- یکی از مواردی که ناقص این نکته است واکنش تجزیه‌ی هیپوفلوئورو اسید (HOF) است که در این واکنش با این که عنصر آزاد (O_2) داریم ولی عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است پس این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست! چنین واکنش‌هایی بسیار نادر هستند و معمولاً در آزمون‌های ورودی دانشگاه‌ها، مورد نظر نیستند.

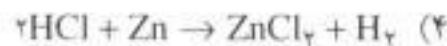
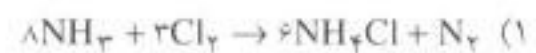
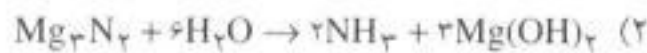


۳- توجه داشته باشید که عکس این نکته، صادق نیست، یعنی نباید تصور کنید که اگر در یک واکنش، عنصری به حالت آزاد نداشته باشیم آن واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست، زیرا ممکن است در یک واکنش عدد اکسایش عنصرها تغییر کرده باشد ولی عنصر آزاد نیز در آن وجود نداشته باشد. مانند واکنش زیر که از نوع اکسایش - کاهش است.





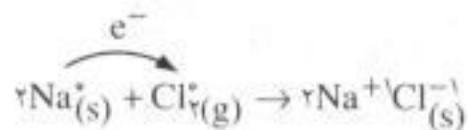
مثال: کدام واکنش زیر از نوع اکسایش - کاهش نیست؟ (ریاضی آزر - ۸۳)



جواب: در گزینه‌های (۱)، (۳) و (۴) عنصر آزاد وجود دارد پس این واکنش‌ها از نوع اکسایش - کاهش هستند. اما در گزینه‌ی (۲) عنصر آزاد وجود ندارد و عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است پس این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست.

بازی با کلمات [!] در واکنش‌های اکسایش - کاهش

واکنش سدیم با گاز کلر، که یک واکنش اکسایش - کاهش است، را در نظر بگیرید.



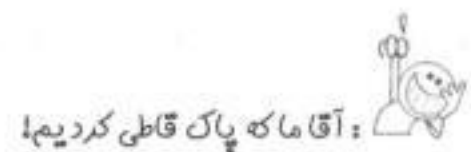
در این واکنش، انتقال الکترون از سدیم به کلر انجام شده است، به همین دلیل می‌گوییم فلز سدیم **دهنده‌ی الکترون** یا **کاهنده** یا **احیاء کننده** است و گاز کلر، **گیرنده‌ی الکترون** یا **اکسنده** یا **اکسید کننده** است.

در این واکنش فلز سدیم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است اما گاز کلر، **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. در این واکنش سدیم، کلر را کاهش داده^۱ یا کاهیده یا احیاء کرده است، اما کلر، سدیم را اکسایش داده^۲ یا اکسید کرده است.

به طور کلی در واکنش‌های اکسایش - کاهش، می‌توان نوشت:

ا - عنصری که عدد اکسایش آن کاهش یافته^۳ است بدین معنی است که الکترون گرفته است^۴ پس می‌گوییم الکترون گیرنده یا اکسنده یا اکسید کننده است. این عنصر، خودش کاهش می‌یابد یا کاهیده می‌شود یا احیاء می‌شود و دیگر مواد را اکسایش می‌دهد یا اکسید می‌کند.

ب - عنصری که عدد اکسایش آن افزایش یافته است^۵، بدین معنی است که الکترون از دست داده است^۶ پس می‌گوییم الکترون دهنده یا کاهنده یا احیاء کننده است. این عنصر، خودش اکسایش می‌یابد یا اکسید می‌شود و دیگر مواد را کاهش می‌دهد یا می‌کاهد یا احیاء می‌کند.



بله، قبول دارم که واژه‌های فوق خیلی به هم نزدیک و گیج‌کننده هستند. ولی چاره‌ای نیست! باید این واژه‌ها را در واکنش‌های اکسایش - کاهش مختلف به کار ببرید و حساسی آن‌ها را تمرین کنید تا در ذهنتان به خوبی جا بی‌افتند.

۱- یعنی سدیم باعث شده که عدد اکسایش کلر کاهش یابد به بیان دیگر سدیم باعث شده که عدد اکسایش کلر به سمت منفی‌ها میل کند.

۲- یعنی کلر باعث شده که عدد اکسایش سدیم افزایش یابد، به عبارت دیگر کلر باعث شده که عدد اکسایش سدیم به سمت مثبت‌ها میل کند.

۳- یعنی عدد اکسایش آن به سمت منفی‌ها میل کرده است.

۴- در این جا منظور از «گرفتن الکترون» الزاماً انتقال واقعی و کامل الکترون نیست بلکه منظور این است که عدد اکسایش آن منفی‌تر شده است به عبارت دیگر منظور این است که اگر پیوندها را یونی «فرض» کنیم، تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس عنصر مورد نظر بیش‌تر شده است.

۵- یعنی عدد اکسایش آن به سمت مثبت‌ها میل کرده است.

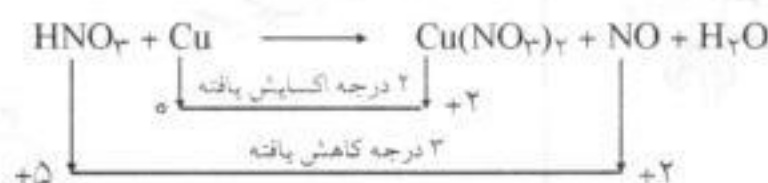
۶- در این جا منظور «از دست دادن الکترون»، الزاماً انتقال واقعی و کامل الکترون نیست بلکه منظور این است که عدد اکسایش آن مثبت‌تر شده است. به عبارت دیگر منظور این است که اگر پیوندها را یونی «فرض» کنیم، تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس عنصر مورد نظر کم‌تر شده است.



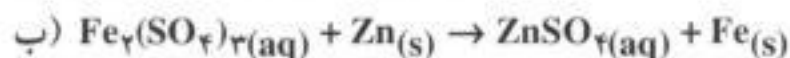
تمرین: در هر یک از موارد زیر تغییر عدد اکسایش عنصرها را تعیین نموده و ماده‌ی اکسنده و کاهشنده را مشخص کنید.
(واکنش‌ها موازنه نشده‌اند)



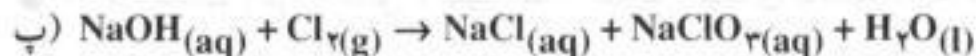
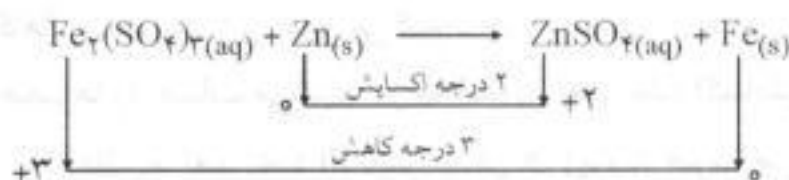
بگذارید من توضیح دهم. در این واکنش عدد اکسایش هیدروژن در هر دو سمت واکنش برابر +۱ و عدد اکسایش اکسیژن در هر دو سمت واکنش برابر -۲ است پس عنصرهای هیدروژن و اکسیژن در تغییرات عدد اکسایش شرکت ندارند. در این واکنش عدد اکسایش مس از صفر (در Cu) به +۲ (در $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) افزایش یافته است پس عنصر مس الکترون دهنده یا کاهشنده است. از طرفی عدد اکسایش نیتروژن از +۵ (در HNO_3) به +۲ (در NO) کاهش یافته است پس نیتروژن موجود در HNO_3 ، الکترون گیرنده یا اکسنده است!



آفرین، توضیحات شما کاملاً درست بود.



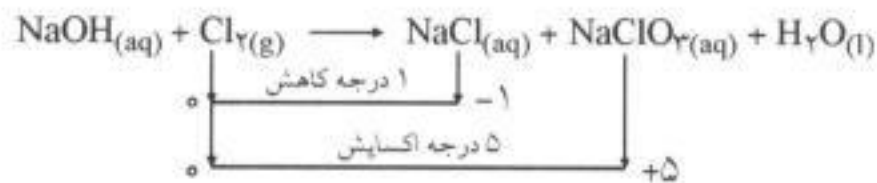
در این واکنش، عدد اکسایش آهن از +۳ (در $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) به صفر (در Fe) کاهش یافته است پس عنصر آهن، الکترون گیرنده یا اکسنده است. از طرفی، عدد اکسایش روی از صفر (در Zn) به +۲ (در ZnSO_4) افزایش یافته است پس عنصر روی، الکترون دهنده یا کاهشنده است.



در این واکنش عدد اکسایش ...

بیخشید! این مثال یک نکته‌ی خاص دارد، پس بگذارید خودم توضیح بدهم. در این واکنش عدد اکسایش Na، O و H در هر دو طرف واکنش به ترتیب برابر +۱، -۲ و +۱ است پس این سه عنصر هیچ نقشی در اکسایش - کاهش ندارند. در این واکنش عنصر کلر (Cl_2) هم اکسایش و هم کاهش یافته است، پس Cl_2 هم نقش اکسنده و هم نقش کاهشنده را دارد!

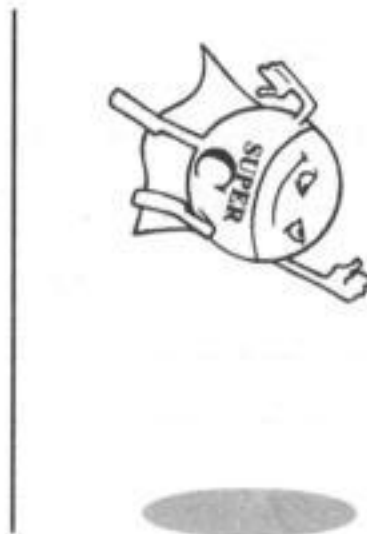
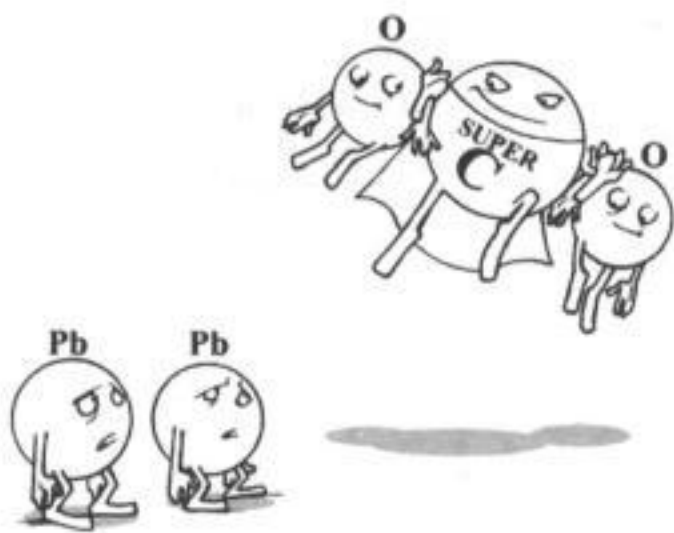
- ۱- در $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ مانند HNO_3 ، یون نترات (NO_3^-) وجود دارد پس عدد اکسایش نیتروژن در هر دو ترکیب برابر +۵ است.
- ۲- در واقع بهتر است بگوییم تعدادی از یونهای نترات (NO_3^-) نقش اکسنده را دارند و تبدیل به NO شده‌اند اما تعدادی از یونهای نترات به عنوان یون ناظر یا تماشاگر عمل نموده و در سمت راست واکنش در ساختار $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ تکرار شده‌اند.
- ۳- در واقع بهتر است بگوییم یون $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ، اکسنده است.
- ۴- به این گونه واکنش‌های اکسایش - کاهش، که در آن یک عنصر هم اکسایش و هم کاهش می‌یابد واکنش تسهیم نامناسب (disproportionation) می‌گویند.



فکر کنید: با توجه به طرح کارتونی زیر، معادله‌ی واکنش را نوشته و مشخص کنید که چه عنصری اکسایش و چه عنصری کاهش یافته است؟

سکانس دوم

سکانس اول

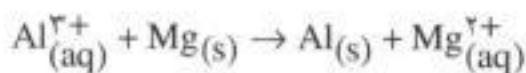


آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۵ و ۶ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

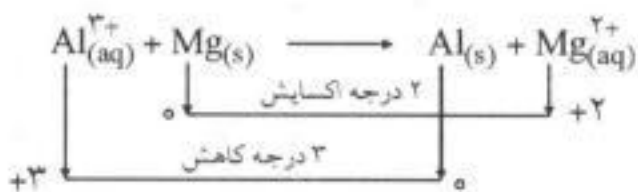
موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش

برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش به ترتیب زیر عمل می‌کنیم.

- ۱- تغییر عدد اکسایش هر یک از عنصرها را حساب می‌کنیم. در محاسبه‌ی تغییر عدد اکسایش عنصرها، اگر عنصر مورد نظر در سمت چپ واکنش زیروندی به غیر از یک داشت، تغییر عدد اکسایش را در آن زیروند ضرب می‌کنیم.
- ۲- در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش ماده‌ی کاهنده را به عنوان ضریب ماده‌ی اکسنده و تغییر عدد اکسایش ماده‌ی اکسنده را به عنوان ضریب ماده‌ی کاهنده قرار می‌دهیم و پس از آن شروع به موازنه‌ی عنصرها می‌کنیم. برای درک بهتر این روش، فرض کنید می‌خواهیم واکنش زیر را موازنه کنیم.



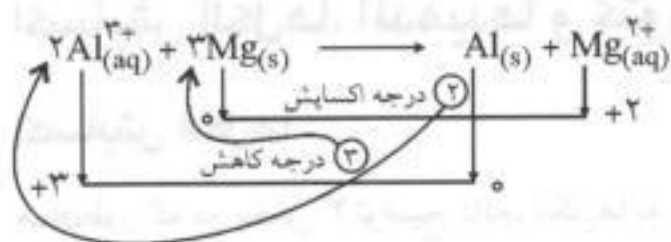
ابتدا تغییر عدد اکسایش هر یک از عنصرها را حساب می‌کنیم.



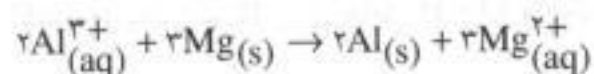
حال در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش Al^{3+} را به عنوان ضریب Mg و تغییر عدد اکسایش Mg را به عنوان ضریب Al^{3+}

۱- البته برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش، می‌توان از روش واریسی مطرح شده در کتاب شیمی (۳) نیز استفاده نمود.
 ۲- در برخی از موارد موازنه به روش اکسایش - کاهش، تغییر عدد اکسایش عنصرها را در سمت راست واکنش مبادله می‌کنیم که بحث آن خارج از محدوده‌ی کتاب درسی ما است.

قرار می‌دهیم^۱.

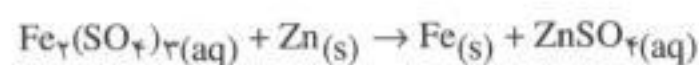


در پایان، با توجه به شمارش عنصرهای آلومینیم و منیزیم، ضریب مواد سمت راست واکنش را نیز تعیین می‌کنیم که در نتیجه واکنش مورد نظر به صورت زیر در می‌آید:

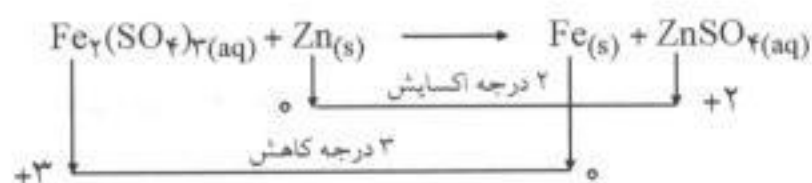


با یک مثال دیگر چطورید؟!

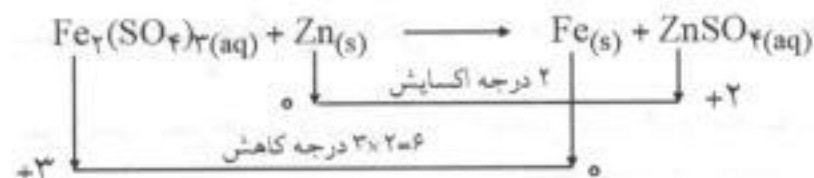
فرض کنید می‌خواهیم واکنش زیر را به روش اکسایش - کاهش موازنه کنیم:



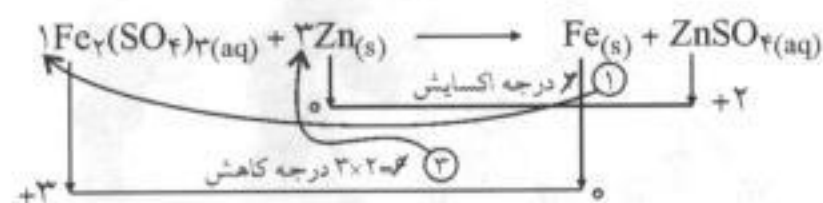
ابتدا تغییر عدد اکسایش عنصرها را حساب می‌کنیم.



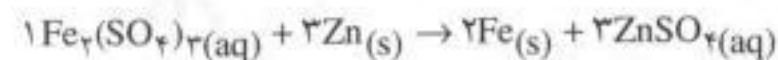
حالا خوب دقت کنید! در سمت چپ واکنش، عنصر آهن دارای زیروند ۲ است یعنی به ازای هر مول $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دو اتم آهن در فرایند کاهش شرکت کرده‌اند پس باید تغییر عدد اکسایش آهن را در ۲ ضرب کنیم.



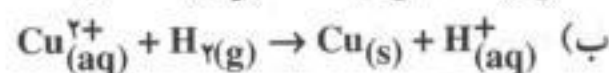
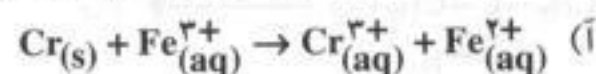
از آنجایی که تغییر عدد اکسایش آهن و روی قابل ساده شدن هستند، ابتدا آن‌ها را ساده می‌کنیم و سپس در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ را به عنوان ضریب Zn و تغییر عدد اکسایش Zn را به عنوان ضریب $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ قرار می‌دهیم.



پس از موازنه‌ی مواد سمت راست واکنش، خواهیم داشت:



تمرین: واکنش‌های زیر را به روش اکسایش - کاهش موازنه کنید.



۱- توجه داشته باشیم که هر اتم Mg دو الکترون از دست می‌دهد و هر یون Al^{3+} سه الکترون می‌گیرد پس برای این که تعداد الکترون داده شده توسط Mg با تعداد الکترون گرفته توسط Al^{3+} برابر شود ضریب Mg را برابر ۳ و ضریب Al^{3+} را برابر ۲ در نظر می‌گیریم.

اکسایش الکل‌ها، آلدئیدها و کتون‌ها

اکسایش الکل‌ها

همان‌طور که در بخش ۳ توضیح دادم، الکل‌ها به سه نوع اول، دوم و سوم تقسیم می‌شوند که در این قسمت، اکسایش هر یک را به‌طور جداگانه بررسی خواهیم کرد.

● ۱ - اکسایش الکل نوع اول: بر اثر اکسایش الکل نوع اول، یک آلدئید به‌دست می‌آید. بدین ترتیب که اکسیژن مربوط به ماده‌ی اکسنده، یک اتم H را از عامل O-H و یک اتم H دیگر را از کربنی که به عامل O-H متصل است می‌گیرد و به‌صورت آب از منطقه

متواری [1] می‌شود. بدین ترتیب عامل الکلی و کربن متصل به آن (یعنی $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$) با از دست دادن دو اتم H، تبدیل به عامل کربونیل

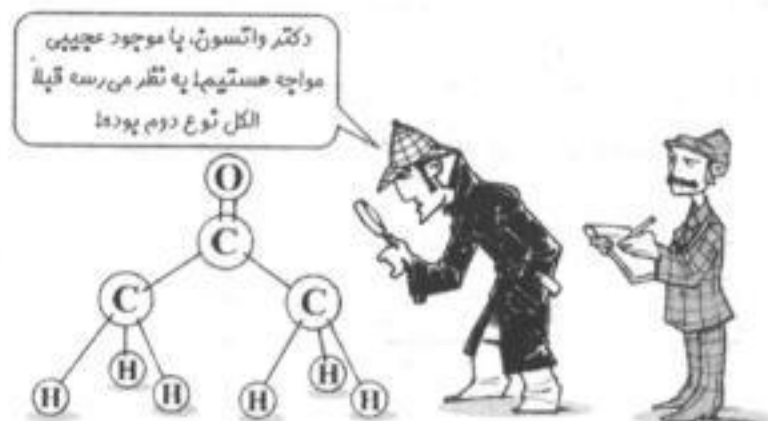
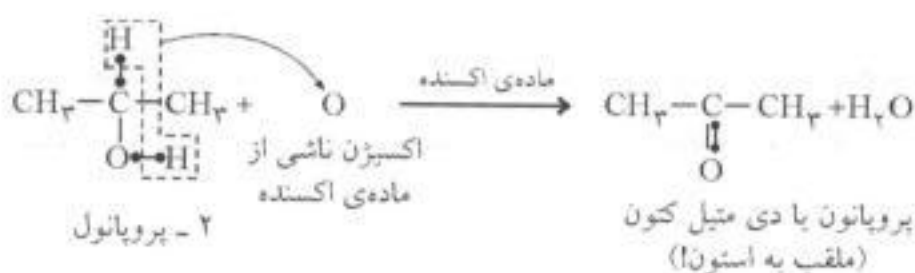
$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ می‌شوند و چون در الکل نوع اول، عامل هیدروکسیل (OH-) سرزنجیر است، عامل کربونیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ نیز سر زنجیر خواهد بود و یک آلدئید به‌دست می‌آید.

به مثال زیر توجه کنید:

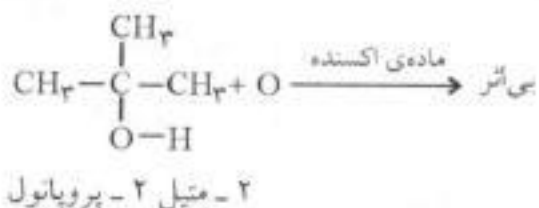


● ۲ - اکسایش الکل نوع دوم: بر اثر اکسایش الکل نوع دوم، یک کتون به‌دست می‌آید. زیرا در الکل نوع دوم، عامل O-H سرزنجیر نیست بنابراین هنگامی که الکل نوع دوم اکسایش می‌یابد و عامل O-H آن تبدیل به عامل کربونیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ می‌شود، عامل کربونیل

سر زنجیر نخواهد بود پس ماده‌ی حاصل یک کتون محسوب می‌شود. به مثال زیر توجه کنید:



نکته: در توجیه اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم می‌توان گفت که طی این واکنش، الکل‌ها، اتم هیدروژن را از دست داده‌اند پس اکسایش یافته‌اند.



● ۳ - اکسایش الکل نوع سوم: الکل‌های نوع سوم در برابر اکسایش، از خود مقاومت نشان می‌دهند زیرا در ساختار آن‌ها، کربن متصل به عامل O-H فاقد اتم H است.

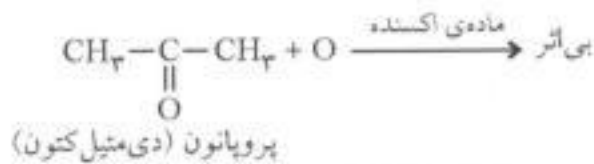
اکسایش آلدئیدها

بر اثر اکسایش آلدئیدها، عامل آلدئیدی $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---H} \end{matrix}$ تبدیل به عامل کربوکسیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---OH} \end{matrix}$ می‌شود و یک کربوکسیلیک اسید به‌دست می‌آید. به مثال زیر توجه کنید.



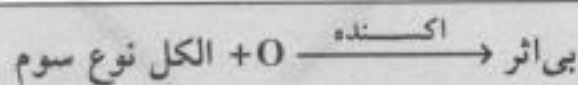
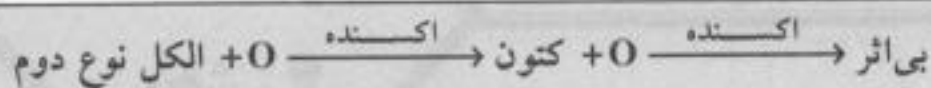
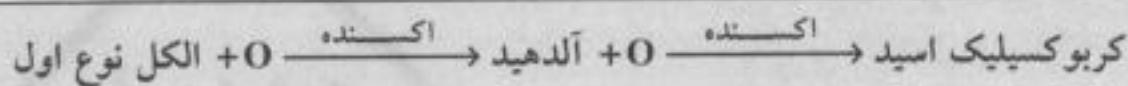
اکسایش کتون‌ها

در ساختار کتون‌ها، هیدروژن متصل به عامل کربونیل وجود ندارد بنابراین کتون‌ها در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند.



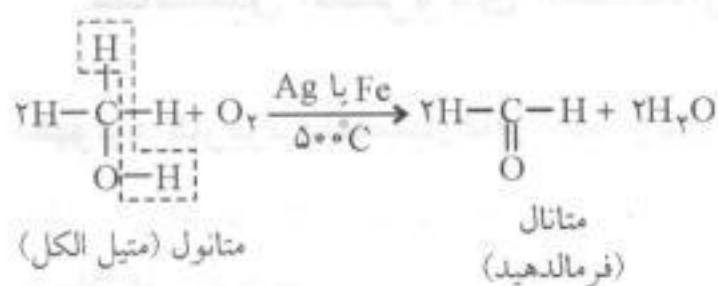
نکته: با توجه به این که آلدهیدها می‌توانند اکسایش یابند اما کتون‌ها قابلیت اکسایش یافتن را ندارند می‌توان گفت که: آلدهیدها خاصیت کاهش‌دهندگی دارند اما کتون‌ها خاصیت کاهش‌دهندگی ندارند.

به‌طور خلاصه می‌توان نوشت:

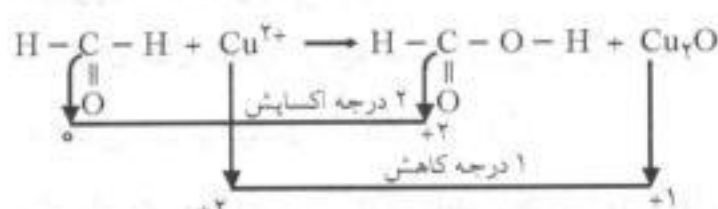
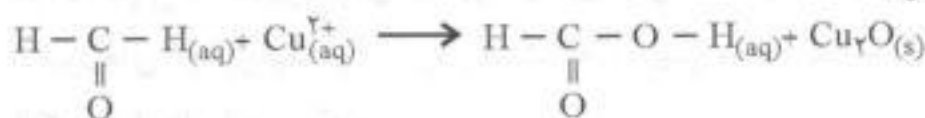


از متانول تا CO₂!

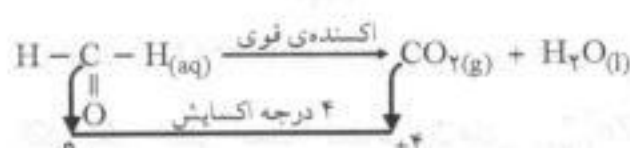
از اکسایش متانول به وسیله‌ی اکسیژن در حضور کاتالیزگر و در دمای بالا، متانال (فرمالدهید) به دست می‌آید.



همان‌طور که می‌دانید از اکسایش آلدهیدها، کربوکسیلیک اسید به دست می‌آید. بنابراین چنان‌چه یک اکسنده‌ی نسبتاً ضعیف مانند $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را بر متانال (فرمالدهید) اثر دهیم، فرمیک اسید تولید می‌شود.



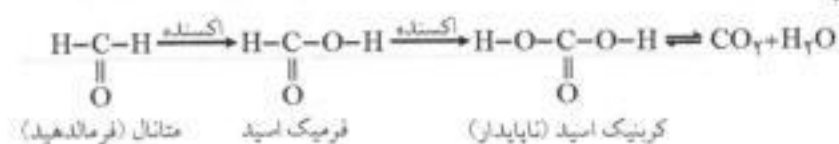
البته در واکنش فوق که در متن کتاب درسی آمده است موازنه‌ی جرم و نیز موازنه‌ی بار برقرار نیست و هدف فقط بررسی تغییرات عدد اکسایش بوده است. تغییر عدد اکسایش کربن و مس در این واکنش به صورت مقابل است.



اگر از یک اکسنده‌ی قوی^۱ برای اکسایش متانال (فرمالدهید) استفاده کنیم فرآورده‌های نهایی H_2O و CO_2 خواهند بود. یعنی شدت اکسایش کربن بیش‌تر بوده و از صفر به +۴ می‌رسد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۷ و ۸ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

۱- اکسنده‌های قوی متداول محلول سولفومنگانیک (مخلوط KMnO_4 و H_2SO_4) و یا محلول سولفوکرومیک (مخلوط $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و H_2SO_4) هستند.
۲- می‌توان این‌طور تصور نمود که به هنگام تبدیل متانال به CO_2 ، تغییرات زیر صورت می‌پذیرد.



قسمت دوم

بخش ۴

پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

مفهوم و کاربرد پتانسیل‌های الکترودی استاندارد



به‌طور کلی سلول الکتروشیمیایی، دستگاهی شامل دو نیم سلول است، پس ابتدا به بررسی نیم سلول‌ها می‌پردازیم.

نیم سلول^۱ یا الکتروود^۲: در فلزها منظور از نیم سلول یا الکتروود، یک تیغه فلزی می‌باشد که در محلولی از کاتیون‌های آب پوشیده‌ی خودش قرار دارد. در شرایط استاندارد، غلظت کاتیون‌های آب پوشیده، یک مولار است که در این صورت به آن **نیم سلول استاندارد یا الکتروود استاندارد** می‌گویند.

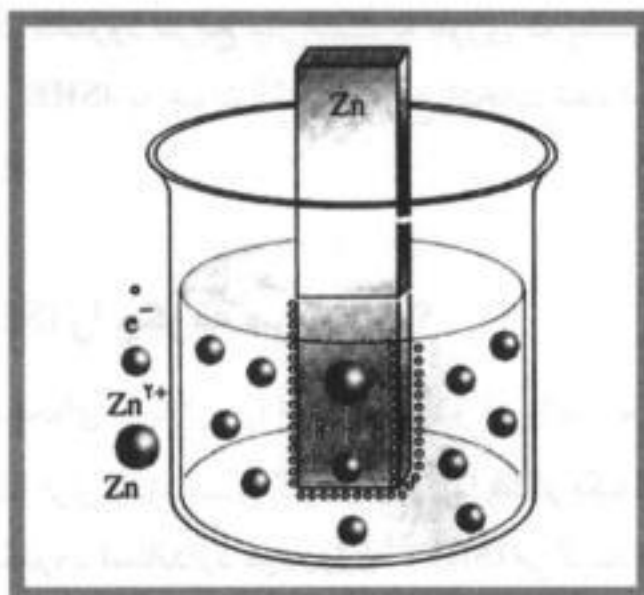
به عنوان مثال منظور از نیم سلول روی یا الکتروود روی، تیغه‌ی روی است که در محلولی از یون‌های آب پوشیده‌ی Zn^{2+} قرار دارد.

شکل (۲) - نیم سلول استاندارد روی

برای تهیه‌ی محلول Zn^{2+} ، باید نمکی را به داخل آب بریزیم که یون‌های Zn^{2+} تولید کند به عنوان مثال با ریختن نمک روی سولفات ($ZnSO_4$) به داخل آب، یون‌های Zn^{2+} و SO_4^{2-} تولید می‌شوند. پس یادتان باشد که در محلول اولیه (که از لحاظ الکتریکی خنثی است) تعداد یون‌های Zn^{2+} با تعداد یون‌های SO_4^{2-} برابر است.

بررسی تعادل موجود در یک نیم سلول: با توجه به این که فلزهایی مانند روی تمایل دارند که الکترون خود را از دست بدهند و تبدیل به کاتیون شوند، با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول کاتیون آن، تعدادی از اتم‌های Zn موجود در تیغه‌ی روی، الکترون خود را روی سطح تیغه بر جای می‌گذارند و خود به صورت کاتیون Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. بدین ترتیب تیغه‌ی روی که الکترون‌های اضافی را در سطح خود نگه داشته است دارای بار منفی و محلول الکترولیت که تعدادی Zn^{2+} وارد آن شده‌اند دارای بار مثبت می‌شود.

1. half-cell
2. Electrode



شکل (۳) - تعادل موجود در نیم‌سلول روی

ولی شما قبلاً گفتید که در محلول مورد نظر یون‌های SO_4^{2-} وجود دارند که یون‌های Zn^{2+} را خنثی می‌کنند. پس محلول الکترولیت باید خنثی باشد.

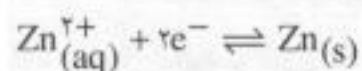
نه، ببینید، در محلول اولیه (یعنی قبل از قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول) تعداد یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ با تعداد یون‌های $SO_4^{2-}_{(aq)}$ برابر بود و محلول از لحاظ الکتریکی خنثی بود. اما با قرار دادن تیغه‌ی روی در این محلول تعدادی یون Zn^{2+} جدید وارد محلول می‌شود و در نتیجه تعداد یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ از تعداد یون‌های $SO_4^{2-}_{(aq)}$ بیش‌تر می‌شود پس محلول الکترولیت دارای بار مثبت می‌گردد.

یون‌های Zn^{2+} تا چه میزان وارد محلول الکترولیت می‌شوند؟

پس از این که تعداد معینی از یون‌های Zn^{2+} وارد محلول الکترولیت شدند و محلول الکترولیت به اندازه‌ی کافی دارای بار مثبت شد، طبیعی است که محلول الکترولیت دیگر نمی‌تواند یون Zn^{2+} جدیدی را بپذیرد، بنابراین بین تیغه‌ی روی و محلول الکترولیت یک تعادل برقرار می‌گردد. بدین معنی که به ازای هر یون Zn^{2+} که از تیغه‌ی فلزی وارد محلول الکترولیت می‌شود یک یون $Zn^{2+}_{(aq)}$ از محلول الکترولیت به تیغه‌ی فلزی برمی‌گردد.

نکته‌ی مهم: طبق یک قرارداد، در نوشتن معادله‌ی مربوط به تعادل یک نیم‌سلول، الکترون (e^-) باید در سمت چپ تعادل قرار گیرد به عبارت دیگر در جهت رفت باید عمل کاهش (گرفتن الکترون) صورت گیرد.

پس برای نمونه تعادل مربوط به نیم سلول روی را به صورت مقابل نشان می‌دهیم.



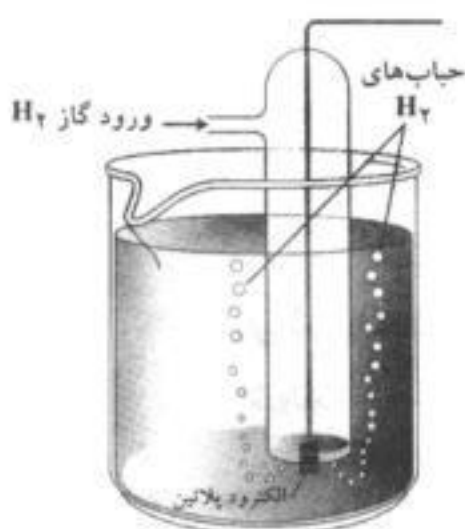
پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus): به اختلاف پتانسیل الکتریکی میان تیغه و محلول الکترولیت، در یک الکتروود استاندارد، پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus) می‌گویند.

متأسفانه راه مستقیمی برای اندازه‌گیری پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus) یک الکتروود در دست نیست اما خوشبختانه می‌توان پتانسیل یک الکتروود را به خوبی با پتانسیل الکتروود دیگر مقایسه کرد و اختلاف بین آن دو را به طور تجربی با دقت زیاد اندازه گرفت. این امر به ما امکان می‌دهد تا برای هر الکتروود، یک **پتانسیل نسبی** به جای **پتانسیل مطلق** تعیین کرده، آن را به کار ببریم.

برای تعیین پتانسیل نسبی هر الکتروود، به یک الکتروود مرجع نیاز است، به طوری که پتانسیل مطلق آن برحسب قرارداد مقدار مشخصی فرض شود. الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)، به عنوان الکتروود مرجع انتخاب شده است و پتانسیل الکتروودی آن را در هر دمایی صفر در نظر می‌گیرند. یعنی: $E^{\circ}(\text{SHE}) = 0\text{V}$

الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) را چگونه می‌سازند؟

برای ساختن الکتروود استاندارد هیدروژن، صفحه‌ای از پلاتین را انتخاب کنید و آن را در محلولی که غلظت یون $\text{H}^+(\text{aq})$ در آن یک مولار است (یعنی pH آن مساوی صفر است) قرار دهید. سپس گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر را از اطراف صفحه‌ی پلاتینی درون محلول مرتباً عبور دهید. به این مجموعه، الکتروود استاندارد هیدروژن^۱ (SHE) می‌گویند.



شکل (۴) - الکتروود استاندارد هیدروژن

شیمی‌دان‌ها پتانسیل الکتروودی مربوط به SHE را در هر دمایی برابر صفر در نظر می‌گیرند و پتانسیل الکتروودی سایر الکتروودها را در همان دما نسبت به آن می‌سنجند. البته معمولاً همه‌ی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق (25°C) انجام می‌گیرد اما توجه داشته باشید که دمای 25°C جزو شرایط الزامی مربوط به حالت استاندارد نیست.

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره کردم، طبق یک قرارداد، در نوشتن معادله‌ی مربوط به تعادل یک الکتروود، الکترون (e^-) باید در سمت چپ تعادل قرار بگیرد. پس تعادل مربوط به SHE را به صورت مقابل نشان می‌دهند.



بی‌خوشید! من نمی‌فهمم که نقش صفحه‌ی پلاتینی در این میان چیست؟



نقش صفحه‌ی پلاتینی را می‌توان در چند مورد زیر بیان نمود.

- ۱- الکترون‌هایی که در تعادل مربوط به SHE باید مبادله شوند از طریق صفحه‌ی پلاتینی تأمین یا منتقل می‌شوند. بدین ترتیب که مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ به هنگام تبدیل به یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ ، الکترون‌های خود را روی صفحه‌ی پلاتینی بر جای می‌گذارند و یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ نیز به هنگام تبدیل به مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ ، الکترون‌ها را از سطح صفحه‌ی پلاتینی پس می‌گیرند.
- ۲- پلاتین این خاصیت را دارد که می‌تواند مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ را در سطح خود جذب نماید تا از این طریق مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ فرصت کافی برای در تماس بودن با محلول الکتروولیت را داشته باشند.
- ۳- پلاتین در واقع نقش کاتالیزگر مربوط به تعادل: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ را نیز دارد.

ویژگی‌های مربوط به SHE را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- ۱- فشار گاز هیدروژن (H_2) یک اتمسفر.
- ۲- غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ یک مولار، به عبارت دیگر $\text{pH} = 0$.
- ۳- دما هر عددی می‌تواند باشد.
- ۴- نیم‌واکنش مربوط به SHE به صورت: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ است.
- ۵- تیغه‌ی پلاتینی نقش جاذب فیزیکی $\text{H}_2(\text{g})$ را دارد.

1. Standard Hydrogen Electrode (SHE)

۲- به طور کلی اگر هیچ یک از مواد مربوط به تعادل یک الکتروود، در فاز جامد (s) نباشند، از یک فلز بی‌اثر مانند پلاتین استفاده می‌شود تا نیم‌واکنش مورد نظر در سطح آن انجام شود. برای نمونه نیم‌واکنش: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ بر سطح یک صفحه‌ی پلاتینی انجام می‌شود.

● **تذکر:** به طور کلی شرایط استاندارد برای گونه‌ی گازی (g)، دارا بودن فشار یک اتمسفر، برای گونه‌ی محلول (aq) دارا بودن غلظت یک مولار و برای گونه‌ی جامد (s) یا مایع (l) خالص بودن آن است.

پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) سایر الکترودها را نسبت به SHE چگونه می‌سنجند؟

برای اندازه‌گیری پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) سایر الکترودها نسبت به SHE، به ترتیب زیر عمل می‌کنیم.

● ۱- الکترودها یا نیم‌سلول مورد نظر را با سیم به الکترودها استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و در مسیر آن نیز یک ولت‌سنج قرار می‌دهیم. برای بستن مدار الکتریکی، بین دو الکترودها، یک پل نمکی نیز قرار می‌دهیم. (در مورد پل نمکی و نقش آن در قسمت‌های بعدی توضیح خواهیم داد).

● ۲- اختلاف پتانسیل بین الکترودها مورد نظر با SHE را از روی ولت‌سنج می‌خوانیم. این عدد برحسب ولت، در واقع بیان‌گر قدر مطلق پتانسیل الکترودی (E°) مربوط به الکترودها مورد نظر است.

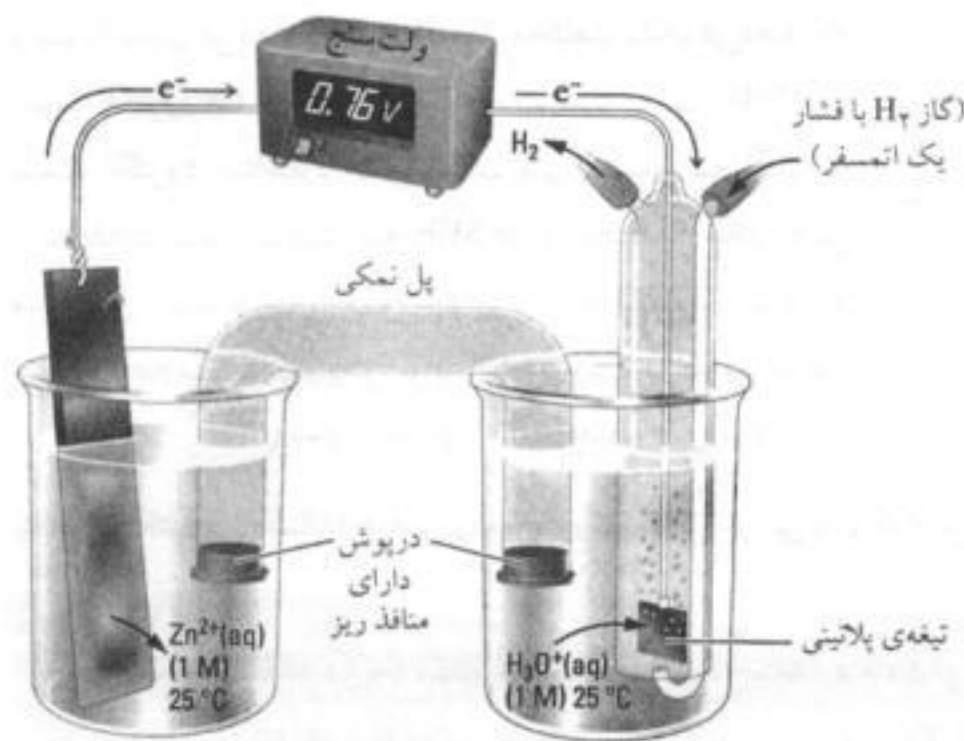
● ۳- اگر جهت جریان الکترون‌ها از الکترودها مورد نظر به سمت SHE باشد^۱ می‌فهمیم که الکترودها مورد نظر نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی منفی‌تری بوده است پس علامت E° (که از روی ولت‌سنج خوانده‌ایم) را منفی در نظر می‌گیریم. اما اگر جهت جریان الکترون‌ها از SHE به سمت الکترودها مورد نظر باشد می‌فهمیم که الکترودها مورد نظر نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی مثبت‌تری است پس علامت E° را مثبت در نظر می‌گیریم.

برای درک بهتر مراحل فوق، نحوه‌ی تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی و نیز مس را بررسی می‌کنیم.

چگونگی تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی:

ابتدا الکترودها استاندارد روی را با سیم به الکترودها استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و یک ولت‌سنج را در مسیر جریان قرار داده و یک پل نمکی را نیز بین آن‌ها قرار می‌دهیم تا مدار الکتریکی کامل شود. بدین ترتیب شکل مقابل را خواهیم داشت.

بعد از چند لحظه مشاهده می‌کنیم که ولت‌سنج عدد ۰/۷۶ ولت را نشان می‌دهد و چون شواهد مختلف نشان می‌دهند که جهت الکترون‌ها از الکترودها استاندارد روی به سمت الکترودها استاندارد هیدروژن (SHE) است می‌فهمیم که الکترودها استاندارد روی نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی منفی‌تری است پس E° مربوط به الکترودها استاندارد روی را با علامت منفی، یعنی برابر ۰/۷۶- ولت در نظر می‌گیریم.



شکل (۵) - تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی نسبت به SHE



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

پتانسیل الکترودی استاندارد روی را به صورت مقابل نیز می‌توان گزارش داد:

نکته: هر چه مقدار E° یک الکترودها استاندارد منفی‌تر باشد نشان‌دهنده‌ی آن است که تراکم بار منفی (در مقایسه با SHE) روی الکترودها مورد نظر بیش‌تر است و آمادگی الکترودها مورد نظر برای دادن الکترون بیش‌تر است به همین دلیل می‌گوییم الکترودها مورد نظر **کاهنده‌تر** است.

۱- جهت جریان الکترون‌ها را به طرق مختلفی می‌توان تعیین نمود. به عنوان مثال اگر تیغه‌ی فلزی در یک الکترودها خورده شود و جرم تیغه کم شود می‌فهمیم که تیغه‌ی مورد نظر در حال اکسایش و از دست دادن الکترون است پس الکترون‌ها در حال خروج از آن الکترودها و مهاجرت به سمت SHE هستند. اما اگر جرم تیغه‌ی فلزی افزایش یابد نشان‌دهنده‌ی آن است که کاتیون‌های موجود در محلول در حال گرفتن الکترون از سطح تیغه‌ی مورد نظر هستند پس حتماً جریان الکترون از SHE به طرف الکترودها مورد نظر بوده است.

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1/18\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0/14\text{V}$$

به عنوان مثال به پتانسیل‌های الکترودی مقابل توجه بفرمایید.

آیا می‌توانید بگویید که آمادگی کدام الکتروود (منگنز یا قلع) برای از دست دادن الکترون بیشتر است؟



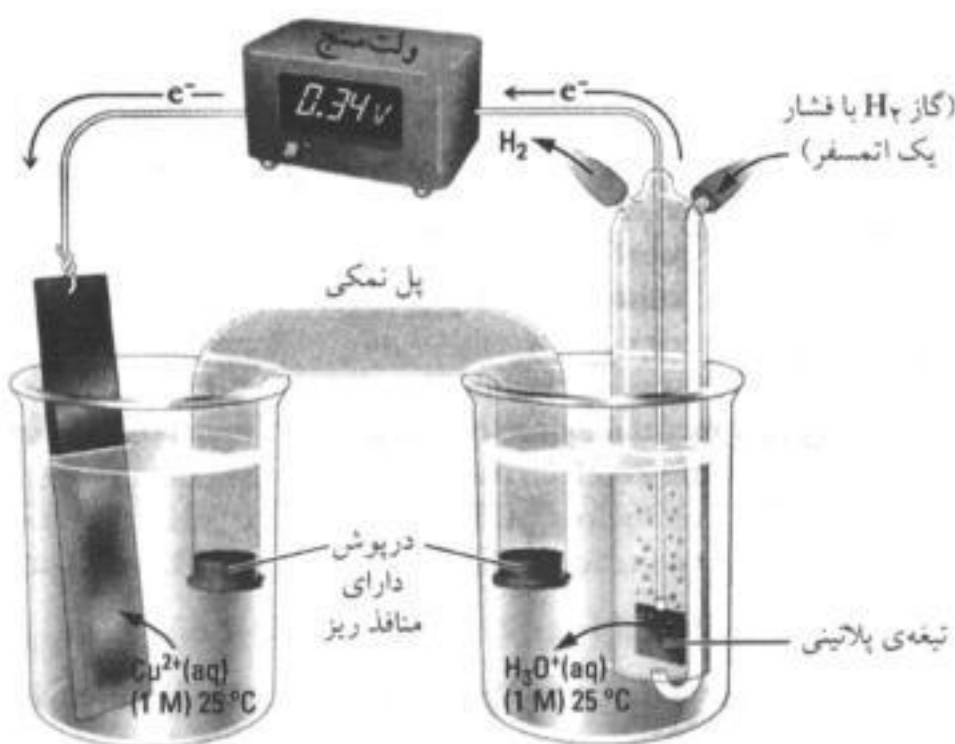
با توجه به این که پتانسیل الکترودی منگنز منفی‌تر است می‌توان دریافت که تراکم بار الکتریکی منفی، روی الکتروود منگنز بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم آمادگی الکتروود منگنز برای از دست دادن الکترون بیشتر است به عبارت دیگر الکتروود استاندارد منگنز، کاهنده‌ی قوی‌تری است.

آفرین، کاملاً درست توضیح دادید.

چگونگی تعیین E° مربوط به الکتروود استاندارد مس: ابتدا

الکتروود استاندارد مس را با سیم به الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و یک ولت‌سنج را در مسیر جریان قرار می‌دهیم. برای کامل شدن مدار الکتریکی، یک پل نمکی نیز بین دو الکتروود قرار می‌دهیم. بدین ترتیب شکل مقابل را خواهیم داشت.

بعد از چند لحظه مشاهده می‌کنیم که ولت‌سنج عدد 0/34 را نشان می‌دهد و چون شواهد مختلف نشان می‌دهند که جهت الکترون‌ها از الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) به سمت الکتروود استاندارد مس است می‌فهمیم که الکتروود استاندارد مس نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی مثبت‌تری است به همین دلیل E° مربوط به الکتروود استاندارد مس را با علامت مثبت، یعنی برابر 0/34+ ولت در نظر می‌گیریم.



شکل (۶) - تعیین E° مربوط به الکتروود استاندارد مس نسبت به SHE



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0/34\text{V}$$

پتانسیل الکترودی استاندارد مس را به صورت مقابل نیز می‌توان گزارش داد:



نکته: هر چه مقدار E° یک الکتروود استاندارد مثبت‌تر باشد نشان‌دهنده‌ی آن است که تراکم بار مثبت (در مقایسه با SHE) روی الکتروود مورد نظر بیشتر است و آمادگی الکتروود مورد نظر برای گرفتن الکترون بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم الکتروود مورد نظر **اکسنده‌تر** است.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0/34\text{V}$$

به عنوان مثال به پتانسیل‌های الکترودی مقابل توجه بفرمایید.

$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = +0/80\text{V}$$

آیا می‌توانید بگویید که آمادگی کدام الکتروود (مس یا نقره) برای گرفتن الکترون بیشتر است؟

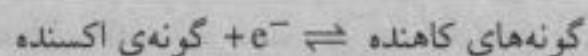


با توجه به این که پتانسیل الکترودی نقره مثبت‌تر است، می‌توان دریافت که تراکم بار الکتریکی مثبت، روی الکتروود نقره بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم آمادگی الکتروود نقره برای گرفتن الکترون بیشتر است به عبارت دیگر الکتروود استاندارد نقره، اکسنده‌ی قوی‌تری است.

بله، توضیحات شما درست است.

نحوه‌ی مقایسه‌ی قدرت اکسندگی و قدرت کاهش‌دهندگی به کمک E°

همان‌طور که قبلاً توضیح دادم طبق یک قرارداد، معادله‌ی واکنش مربوط به تعادل‌های یک الکتروود استاندارد، همواره در جهت کاهش نوشته می‌شوند به عبارت دیگر در تعادل‌های مربوطه، الکترون (e^-) همواره در سمت چپ تعادل قرار دارد. با توجه به این توضیحات، گونه‌ای که در سمت چپ تعادل مربوط به یک الکتروود استاندارد قرار دارد یک گونه‌ی الکترون گیرنده (اکسنده) محسوب می‌شود و گونه‌ای که در سمت راست تعادل مربوطه قرار دارد یک گونه‌ی الکترون دهنده (کاهنده) محسوب می‌شود. فرم کلی معادله‌ی واکنش تعادل‌های مربوط به یک الکتروود استاندارد به صورت زیر است.



پس یادتان باشد که در یک نیم واکنش کاهش، هنگامی که صحبت از مقایسه‌ی قدرت اکسندگی می‌شود باید مواد سمت چپ نیم واکنش‌های E° را با یکدیگر مقایسه کنیم و هنگامی که مقایسه‌ی قدرت کاهش‌دهندگی صورت می‌گیرد باید مواد سمت راست نیم واکنش‌های E° را با یکدیگر مقایسه نماییم. بدین ترتیب که:

- ۱- هر چه مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد، ماده‌ی سمت چپ آن اکسنده‌ی قوی‌تر یعنی الکترون‌گیرنده‌ی قوی‌تری است.
- ۲- هر چه مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، ماده‌ی سمت راست آن کاهنده‌ی قوی‌تر یعنی الکترون‌دهنده‌ی قوی‌تری است.

به‌عنوان مثال دو نیم‌واکنش زیر را در نظر بگیرید:



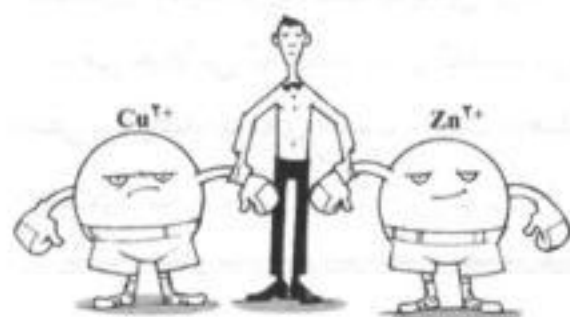
حال با توجه به مقادیر E° داده شده، به سؤال‌های زیر پاسخ دهید.

■ سؤال ۱: به نظر شما $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{Ag}(\text{s})$ ؟



به نظر من $\text{Ag}(\text{s})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است زیرا E° مربوط به آن مثبت‌تر است.

متأسفم، نظر شما درست نیست.

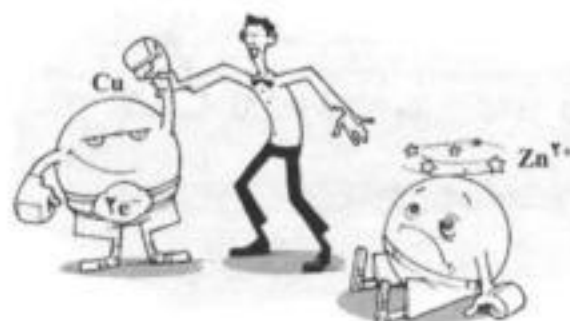


پیششید، به نظر من سؤال شما غلط است! زیرا $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{Ag}(\text{s})$ هر دو

در سمت راست تعادل قرار دارند و گونه‌های کاهنده محسوب می‌شوند پس

با توجه به اطلاعات داده شده، مقایسه‌ی قدرت اکسندگی بین آن‌ها بی‌معنی

است.



در رقابت برای گرفتن الکترون، کاتیونی برنده می‌شود که پتانسیل کاهش (E°) آن بزرگ‌تر است، یعنی اکسنده‌ی قوی‌تری است.

آفرین به شما که این قدر حواستان جمع است. بله، همان‌طور که قبلاً توضیح دادم

هنگامی که صحبت از قدرت اکسندگی می‌شود باید گونه‌های سمت چپ تعادل

مربوط به الکترودهای استاندارد را با یکدیگر مقایسه کنیم در حالی که $\text{Ag}(\text{s})$ و

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ هر دو در سمت راست تعادل‌های مربوطه جای دارند.

■ سؤال ۲: به نظر شما $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ؟



: یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ و $Sn^{2+}_{(aq)}$ هر دو، گونه‌های سمت چپ تعادل‌های الکترودها هستند پس هر دو به عنوان اکسنده مطرح هستند. از طرفی چون E° مربوط به یون $Ag^+_{(aq)}$ بزرگ‌تر (مثبت‌تر) است می‌گوییم قدرت اکسندگی $Ag^+_{(aq)}$ از $Sn^{2+}_{(aq)}$ پیش‌تر است.

بله، کاملاً درست توضیح دادید.

■ سؤال ۳: به نظر شما $Sn^{2+}_{(aq)}$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $Ag(s)$ ؟



: $Ag(s)$ و $Sn^{2+}_{(aq)}$ هر دو، گونه‌های سمت راست تعادل‌های الکترودها هستند پس هر دو به عنوان کاهنده مطرح هستند. از طرفی چون E° مربوط به $Sn^{2+}_{(aq)}$ کوچک‌تر (منفی‌تر) است می‌گوییم قدرت کاهندگی $Sn^{2+}_{(aq)}$ از $Ag(s)$ پیش‌تر است.

بله، درست است.



مثال: با توجه به اطلاعات مقابل، ضعیف‌ترین اکسنده و ضعیف‌ترین کاهنده به ترتیب کدامند؟

$$E^\circ(Hg^{2+} / Hg) = +0.85V$$

(۱) Cl^- و Ni^{2+}

$$E^\circ(Cl_2 / 2Cl^-) = +1.36V$$

(۲) Cl_2 و Ni

$$E^\circ(Br_2 / 2Br^-) = +1.07V$$

(۳) Br_2 و Hg

$$E^\circ(Ni^{2+} / Ni) = -0.25V$$

(۴) Br^- و Hg^{2+}

جواب: هنگامی که صحبت از اکسنده می‌شود منظور گونه‌های سمت چپ تعادل مربوط به E° است. هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی قوی‌تری است پس هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ اکسنده‌ی ضعیف‌تری است بنابراین یون Ni^{2+} در این میان ضعیف‌ترین اکسنده است.

از طرفی هنگامی که صحبت از کاهنده می‌شود منظور گونه‌های سمت راست تعادل مربوط به E° است. هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است پس هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی ضعیف‌تری است یعنی یون Cl^- در این میان ضعیف‌ترین کاهنده است. با توجه به این توضیحات، گزینه‌ی (۱) درست است.



نکته: از آنجایی که در تعادل‌های مربوط به یک الکتروده، الکترون را در سمت چپ تعادل می‌نویسیم در جهت رفت عمل کاهش انجام می‌شود به همین دلیل به E° علاوه بر پتانسیل الکترودی استاندارد، پتانسیل کاهش استاندارد نیز می‌گویند.

جدول پتانسیل‌های کاهش یا پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°)

در جدول پتانسیل‌های کاهش یا پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°) قرارداد این است که هر چه مقدار E° منفی‌تر باشد آن را بالاتر و هر چه مقدار E° مثبت‌تر باشد آن را پایین‌تر قرار دهیم.

نیم‌واکنش	$E^\circ(V)$
$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-۲/۹۲
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ba_{(s)}$	-۲/۹۰
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-۲/۸۷
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-۲/۷۱
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-۲/۳۸
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-۱/۶۶
$V^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons V_{(s)}$	-۱/۲۰
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mn_{(s)}$	-۱/۱۸
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-۰/۸۳
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-۰/۷۶
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-۰/۷۴
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-۰/۴۱
$Cr^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}_{(aq)}$	-۰/۴۰
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-۰/۴۴
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-۰/۲۸
$V^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}_{(aq)}$	-۰/۲۶
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-۰/۲۵
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-۰/۱۴
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-۰/۱۳
$Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-۰/۰۴
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰/۰۰
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)}$	+۰/۱۵
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+۰/۱۶
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq)$	+۰/۴۰
$Cu^2+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu^+_{(aq)}$	+۰/۵۲
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+۰/۵۴
$MnO_4^-(aq) + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(aq)$	+۰/۵۶
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+۰/۶۸
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+۰/۷۷
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+۰/۸۰
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+۰/۸۵
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+۱/۰۷
$Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pt_{(s)}$	+۱/۲۰
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+۱/۲۳
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+۱/۳۶
$MnO_4^-(aq) + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O(l)$	+۱/۵۲
$Au^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+۱/۶۸
$Co^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}_{(aq)}$	+۱/۸۲
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+۲/۰۷
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+۲/۸۷

جدول (۱) - پتانسیل‌های کاهش استاندارد

حال به دقت به جدول (۱) نگاه کنید و به سؤال‌های من پاسخ دهید.
به نظر شما کاهنده‌ترین گونه در این جدول چیست؟

با توجه به این که E° مربوط به $K^+_{(aq)}$ از همه کوچک‌تر

(منفی‌تر) است کاهنده‌ترین گونه‌ی موجود در این جدول،

$K^+_{(aq)}$ است.

متأسفم! جواب شما قابل قبول نیست.

به نظر من با توجه به این که می‌خواهیم قدرت کاهندگی را

مقایسه کنیم باید گونه‌های سمت راست این جدول را با

یک‌دیگر مقایسه نماییم، از طرفی چون تعادل اول (از بالا)

منفی‌ترین E° را دارد پس کاهنده‌ترین گونه $K_{(s)}$ است نه

$K^+_{(aq)}$.

آفرین، کاملاً درست گفتید. حال می‌توانید بگویید ضعیف‌ترین کاهنده

چیست؟

باز هم چون قرار است قدرت کاهندگی را مقایسه کنیم باید

به گونه‌های سمت راست این جدول توجه کنیم. در این جدول

پایین‌ترین پتانسیل کاهش، دارای مثبت‌ترین E° است

پس گونه‌ی سمت راست آن یعنی $F^-(aq)$ ضعیف‌ترین

کاهنده است.

بسیار عالی. حال بگویید قوی‌ترین و ضعیف‌ترین اکسنده‌ها چه

گونه‌هایی هستند؟

بگذارید من توضیح دهم. چون صحبت از اکسنده‌ها است

باید به گونه‌های سمت چپ این جدول توجه کنیم. قوی‌ترین

اکسنده $F_2(g)$ است زیرا بزرگ‌ترین (مثبت‌ترین) E° را

دارد. اما ضعیف‌ترین اکسنده $K^+_{(aq)}$ است زیرا کوچک‌ترین

(منفی‌ترین) E° را دارد.

بسیار خوب. توضیحات شما نیز کاملاً درست بود.

● تذکر: با توجه به مطالب موجود در متن کتاب درسی و تأکید کتاب

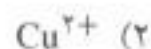
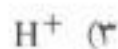
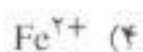
درسی روی E° مربوط به برخی از عنصرها، باید جایگاه چند عنصر را

در جدول E° به صورت زیر حفظ کنید!

جدول E°	
عنصرهای گروه‌های ۱ و ۲	
Al	
Mn	
Zn	E° منفی‌تر
↑ سایر فلزها	
— H^+ — صفر —	
↓	
Cu	E° مثبت‌تر
Ag	
Hg	
Pd	
Pt	
Au	



مثال ۱: کدام یون قدرت اکسندگی بیش‌تری دارد؟ (کنکور سراسری ریاضی)



جواب: ابتدا توجه داشته باشید که در این تست کنکور سراسری، مقادیر E° داده نشده است یعنی از داوطلبان کنکور انتظار می‌رفته است که جایگاه گونه‌های مورد نظر را در جدول E° حفظ باشند. خوب، نظر تان چیست؟ کدام گزینه را انتخاب می‌کنید؟



هر چه در جدول E° به سمت پایین می‌رویم مقدار E° مثبت‌تر می‌شود و گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی قوی‌تری محسوب می‌شود. از طرفی طبق جدولی که قرار بود حفظ کنیم، Ag^+ نسبت به سایر گزینه‌ها جایگاه پایین‌تری در جدول E° دارد پس قوی‌ترین اکسنده، Ag^+ است. یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

آفرین. حال اگر در همین تست، قوی‌ترین کاهنده را خواسته بودند چه جوابی می‌دادید؟



در این صورت گزینه‌ی (۴) را انتخاب می‌کردیم زیرا Fe^{2+} در جدول E° نسبت به سایر گزینه‌ها بالاتری دارد پس قوی‌ترین کاهنده است.

متأسفم! توضیح شما قابل قبول نیست!



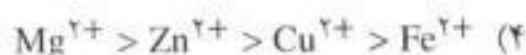
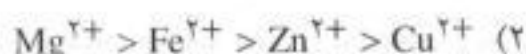
بیخوشید! به نظر من اگر در تست فوق، قوی‌ترین کاهنده را خواسته بودند این تست از نظر علمی غلط می‌شد! چون که گزینه‌های این تست همگی در سمت چپ نیم‌واکنش‌های مربوط به E° ها قرار دارند و همگی نقش اکسنده را دارند نه کاهنده.

آفرین به شما! بله، اگر قرار بود قدرت کاهندگی را مقایسه کنیم باید Ag (نه Ag^+)، Cu (نه Cu^{2+})، H_2 (نه H^+) و Fe (نه Fe^{2+}) در گزینه‌ها قرار می‌گرفتند که البته در این صورت، Fe قوی‌ترین کاهنده محسوب می‌شد، زیرا در جدول E° جایگاه بالاتری دارد.

۱- در واقع برای معرفی یک پتانسیل کاهش (E°) معین، باید یک نیم‌واکنش را مشخص کنیم و ذکر نام یک عنصر به تنهایی (مثلاً Cu) کافی نیست زیرا به عنوان مثال Cu در دو نیم‌واکنش که یکی به صورت $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ و دیگری به صورت $Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ است و مقادیر E° آن‌ها با یکدیگر متفاوت است مطرح می‌باشد. اما در این جدول من برای سادگی، به ذکر نام یک عنصر بسنده کرده‌ام و منظور من متداول‌ترین نیم‌واکنش مربوط به آن عنصر بوده است.
۲- منظور از سایر فلزها این است که اگر فلزی را در این جدول مشخص نکرده‌ایم (مانند Ni ، Sn ، Fe و...) جایگاه آن را حدوداً در این جا فرض می‌کنیم.



مثال ۲: کدام ترتیب در مورد افزایش قدرت الکترون‌گیری کاتیون‌ها درست است؟ (کنکور سراسری تهرین)



جواب: همان‌طور که ملاحظه می‌فرمایید، در این تست کنکور سراسری نیز مقادیر E^\ominus داده نشده‌اند و این موضوع باز هم لزوم حفظ کردن جایگاه برخی از عناصرها در جدول E^\ominus را نشان می‌دهد. خوب حالا نظرتان چیست؟ کدام گزینه را انتخاب می‌کنید؟



هر چه یک کاتیون فلزی در جدول E^\ominus پایین‌تر قرار داشته باشد، قدرت اکسندگی (یا قدرت الکترون‌گیری) آن پیش‌تر است پس گزینه‌ی (۱) درست است.

بله، درست گفتید.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۹ و ۱۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

از به هم متصل نمودن دو نیم‌سلول (یا دو الکتروود) یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی یا ولتایی دستگامی است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند به عبارت دیگر به کمک فرایندهای شیمیایی، جریان برق تولید می‌کند.

قبل از این که به بررسی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی بپردازیم لازم است که تعریفی از آند و کاتد و قطب‌های + و - ارایه دهیم.

آند^۱: الکتروودی است که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد.

کاتد^۲: الکتروودی است که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد.

قطب (-): الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن بیش‌تر است.

قطب (+): الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن کم‌تر است.

شاید تعریف قطب (+) و (-) شما را گیج کرده باشد، ولی نترسید! تعریف‌های فوق را ضمن بررسی چگونگی کار کردن سلول‌های الکتروشیمیایی پیش‌تر شرح خواهم داد.

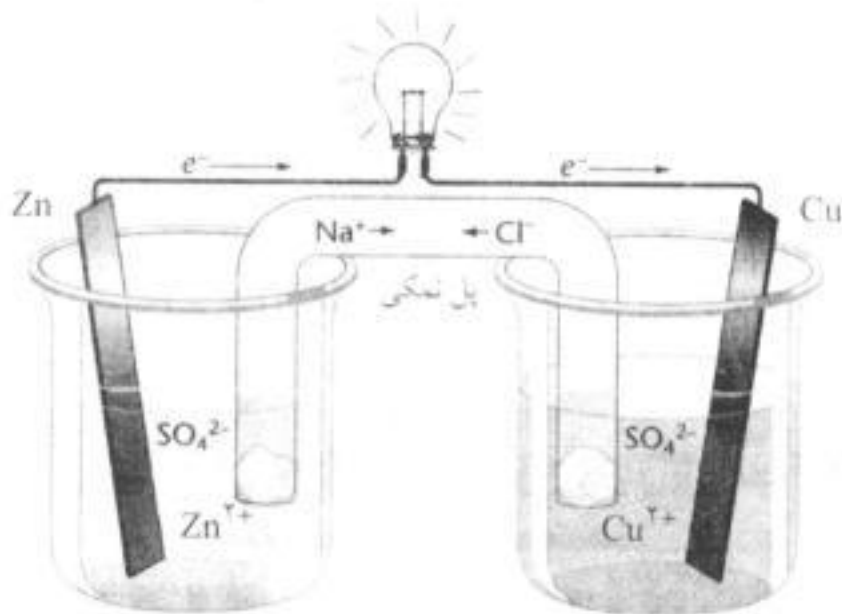
بیا یاد برق تولید کنیم!

تجسم کنید در آزمایشگاه شیمی هستید و مشغول انجام آزمایشی هستید. که ناگهان برق می‌رود! فرض کنیم هیچ وسیله‌ی روشنایی (برق اضطراری، چراغ قوه، شمع ... و حتی دروغ از یک کبریت!) ندارید. حال می‌خواهید خودتان به کمک مواد شیمیایی موجود در آزمایشگاه، لامپی را روشن کنید. (این لامپ به دستور کارگردان ماجرا در دست شما قرار داده شده است!) مسلماً باید یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی بسازید. یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی شامل دو نیم‌سلول است. به عنوان مثال سلول الکتروشیمیایی گالوانی (Zn - Cu) از دو نیم‌سلول زیر تشکیل شده است.

۱- این نام‌گذاری برای قدردانی از دو دانشمند ایتالیایی به نام‌های گالوانی (Luigi Galvani) و ولتا (Alessandro Volta) انتخاب شده است.

2. Anode
3. Cathode

نیم سلول روی (Zn): شامل تیغه‌ای از فلز روی است که در محلولی از روی سولفات یک مولار قرار دارد.
نیم سلول مس (Cu): شامل تیغه‌ای از فلز مس است که در محلولی از مس (II) سولفات یک مولار قرار دارد.



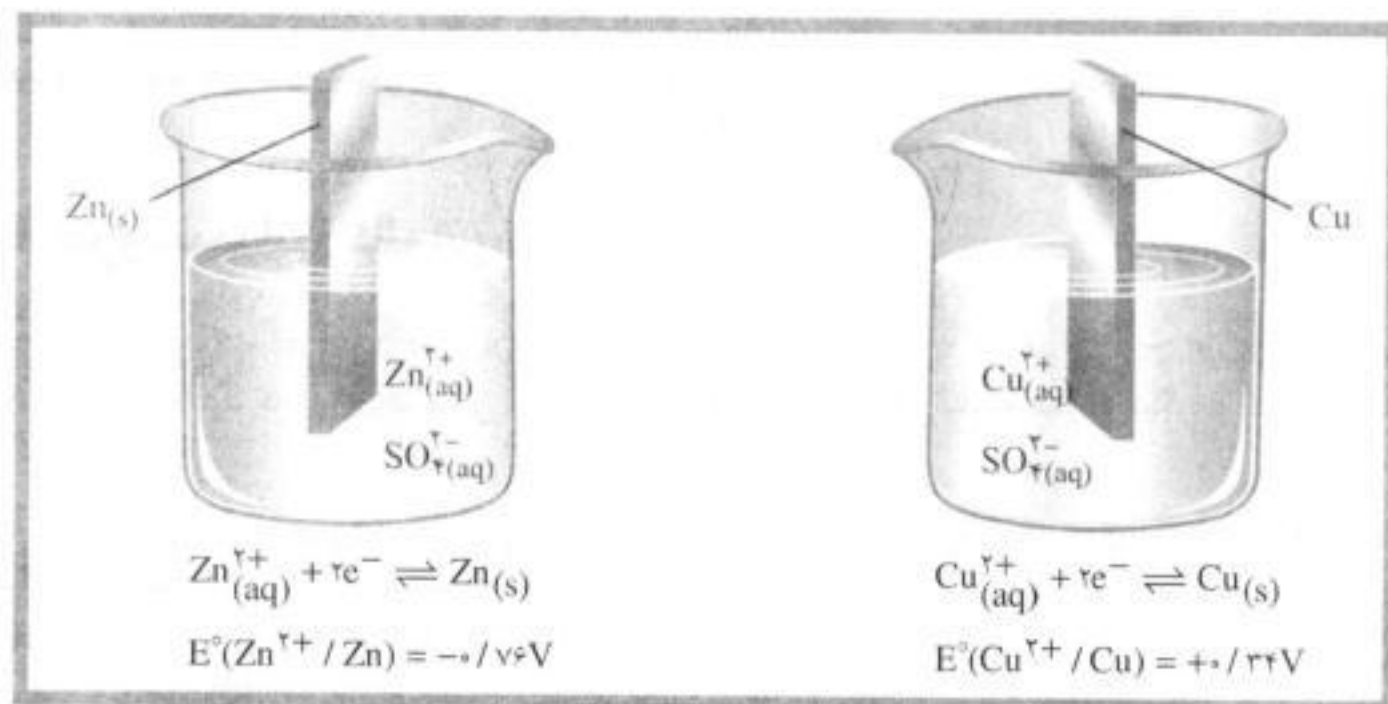
شکل (۷) - تولید برق توسط سلول الکتروشیمیایی گالوانی Zn - Cu

اگر دو نیم سلول فوق را با سیم به هم متصل کنید و یک پل نمکی (نقش پل نمکی را در ادامه توضیح خواهیم داد) را به عنوان رابط بین آنها قرار دهید مشاهده خواهید کرد که لامپی که در این مدار الکتریکی قرار می‌گیرد روشن می‌شود. به شکل (۷) نگاه کنید.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.34\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

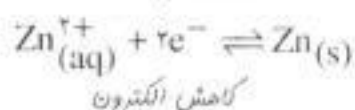
حال این سؤال مطرح است که این دستگاه چگونه تولید برق می‌کند. برای بررسی نحوه‌ی کار کردن این دستگاه، بگذارید وضعیت هر یک از نیم سلول‌ها را بررسی کنیم. قبل از این که نیم سلول‌ها را به یکدیگر متصل کنیم تعادل‌های موجود در هر نیم سلول به صورت زیر است:



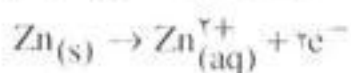
شکل (۸) - نیم سلول‌های مس و روی قبل از اتصال به هم

با مقایسه‌ی پتانسیل‌های الکتریکی درمی‌یابیم که پتانسیل الکتریکی منفی در الکتروود روی نسبت به الکتروود مس بیش‌تر است به عبارت دیگر چون نیم سلول روی دارای E° کوچک‌تری (منفی‌تری) است تمایل بیشتری برای دادن الکترون دارد، بنابراین به محض این که دو نیم سلول را با سیم به یکدیگر متصل می‌کنیم، الکترون‌ها از الکتروود روی خارج شده و به سمت الکتروود مس مهاجرت می‌کنند. با خروج الکترون‌ها از الکتروود روی، تعادلی که قبل از اتصال دو نیم سلول، ایجاد شده بود به هم می‌خورد و در نیم سلول روی با کم شدن الکترون، طبق اصل لوشاتلیه تعادل مربوط به نیم سلول روی در جهت برگشت یعنی در جهت اکسایش پیش می‌رود تا از این راه الکترون‌های منتقل شده را جبران کند.

جابه‌جایی در جهت برگشت

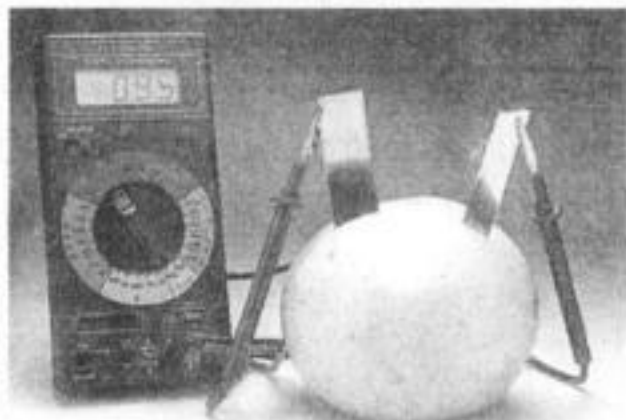


جابه‌جایی تعادل روی در جهت برگشت بدین معنی است که اتم‌های روی به یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ تبدیل می‌شوند و الکترون‌های تولید شده نیز از طریق سیم برای الکتروود مس پُست می‌شوند! بدیهی است که به مرور جرم تیغه‌ی روی کاهش می‌یابد و در واقع تیغه‌ی روی لاغر می‌شود! با توجه به این که تعادل مربوط به نیم سلول روی در حال جابه‌جایی در جهت برگشت است می‌توان واکنش انجام شده در نیم سلول روی را به صورت مقابل نشان داد.





پیششید! شما قبلاً گفته بودید که در نوشتن معادله‌ی واکنش یک نیم‌سلول، طبق قرارداد همواره الکترون (e⁻) را در سمت چپ معادله‌ی واکنش می‌نویسیم. پس چرا در واکنش فوق الکترون در سمت راست واکنش قرار دارد؟

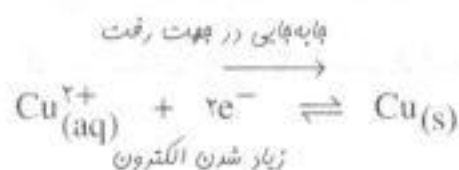


Charles D. Winters

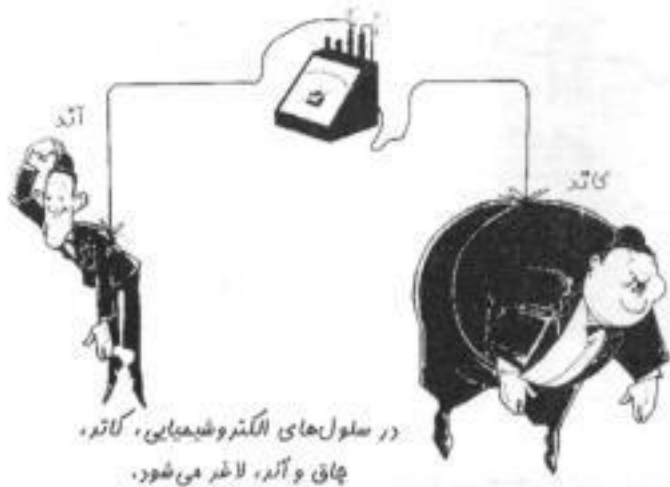
شکل (۹) - یک باتری گریپ فروتی! با قرار دادن تیغه‌ی مس و تیغه‌ی روی در داخل یک گریپ فروت جریانی با ولتاژ حدود ۰/۹۵ ولت به وجود می‌آید. آب و سیتریک اسید موجود در گریپ فروت نقش الکترولیت را ایفا می‌کنند.

آن مطلب که الکترون (e⁻) باید در سمت چپ معادله‌ی واکنش باشد مربوط به یک نیم‌سلول در حال تعادل، یعنی قبل از اتصال به نیم‌سلول دیگر بود. هنگامی که نیم‌سلول روی را به نیم‌سلول مس متصل می‌کنیم واکنش مورد نظر از حالت تعادل خارج می‌شود و در جهت اکسایش (از دست دادن الکترون) پیش می‌رود به همین دلیل الکترون (e⁻) باید در سمت راست نیم‌واکنش قرار گیرد.

و اما ادامه‌ی داستان! الکترون‌های خارج شده از الکتروود روی از طریق سیم به سطح الکتروود مس مهاجرت می‌کنند. با ورود الکترون‌ها به الکتروود مس، تعادلی که قبل از اتصال دو نیم‌سلول در الکتروود مس ایجاد شده بود به هم می‌خورد و با زیاد شدن الکترون، طبق اصل لوشاتلیه تعادل مربوط به نیم‌سلول مس در جهت رفت، یعنی در جهش کاهش پیش می‌رود تا از این راه الکترون‌های وارد شده مصرف شوند.



جابه‌جایی تعادل فوق بدین معنی است که کاتیون‌های Cu²⁺ موجود در محلول الکترولیت، الکترون‌ها را از سطح تیغه‌ی مس می‌گیرند و خود تبدیل به اتم‌های Cu شده و به تیغه‌ی مس می‌چسبند بدین ترتیب جرم تیغه‌ی مس افزایش می‌یابد و در واقع تیغه‌ی مس چاق می‌شود!



حال ببینیم کدام الکتروود نقش کاتد و کدام الکتروود نقش آند را دارد؟ همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، **آند** به الکتروودی گفته می‌شود که در آن، عمل **اکسایش** انجام می‌شود و چون عمل اکسایش (از دست دادن الکترون) در الکتروود روی انجام شد، می‌گوییم الکتروود روی نقش آند را دارد. از طرفی **کاتد** به الکتروودی گفته می‌شود که در آن، عمل **کاهش** انجام می‌شود و چون عمل کاهش (گرفتن الکترون) در الکتروود مس انجام شد، می‌گوییم الکتروود مس نقش کاتد را دارد.

حال ببینیم قطب‌های + و - کدام‌اند؟ همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، قطب منفی (-) الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن بیش‌تر و قطب مثبت (+) الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن کم‌تر است. از آنجایی که E° مربوط به نیم‌سلول روی کوچک‌تر (منفی‌تر) است و الکترون‌ها از نیم‌سلول روی به طرف نیم‌سلول مس سرازیر می‌شوند می‌فهمیم که تراکم نسبی الکترون در سطح الکتروود روی بیش‌تر و در سطح الکتروود مس کم‌تر است پس الکتروود روی نقش قطب منفی (-) و الکتروود مس نقش قطب مثبت (+) را دارد!

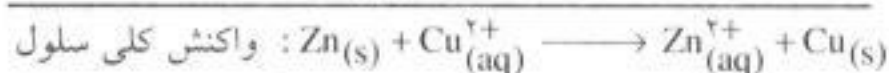
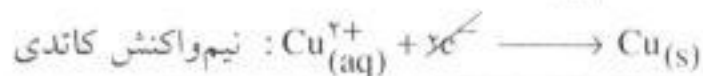
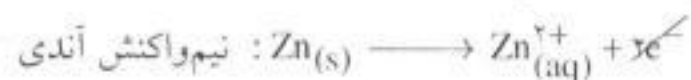
۱- بعضی از دانش‌پژوهان و داوطلبان کنکور تصور می‌کنند که (+) و (-) علامت اختصاری کاتد و آند هستند! بدین ترتیب که بعد از مبحث سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی پیش خود می‌گویند که: «آهان! یاد گرفتم! از این به بعد یادم باشد که (-) علامت آند و (+) علامت کاتد است!» اما همین افراد وقتی به مبحث برق‌کافت می‌رسند می‌بینند که آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارد و خلاصه این که حسابی فاطمی می‌کنند! در پاسخ به این عزیزان باید گفت که وظیفه‌ی علامت‌های (+) و (-) کاملاً مستقل از نام‌گذاری الکتروودها به صورت کاتد و آند است. بدین ترتیب که قطب‌های (+) و (-) جاهایی را نشان می‌دهند که تراکم نسبی الکترون کم‌تر و یا بیش‌تر است اما آند و کاتد محل اکسایش و محل کاهش را مشخص می‌کنند.



نکته: به طرز کلی در مورد سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی می‌توان نوشت:

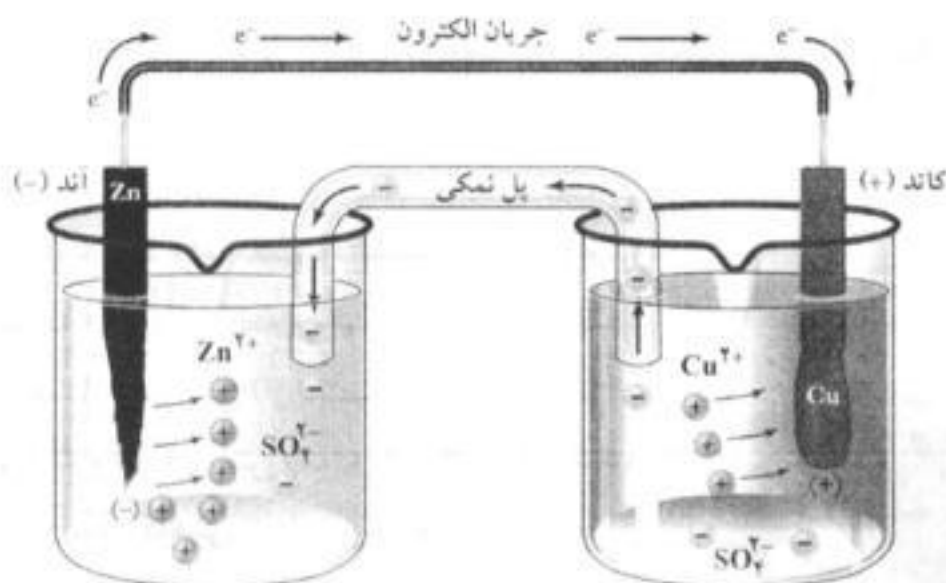
- ۱- الکترودی که E° کوچک‌تری (منفی‌تری) دارد نقش آند و قطب منفی (-) را دارد.
- ۲- الکترودی که E° بزرگ‌تری (مثبت‌تری) دارد نقش کاتد و قطب مثبت (+) را دارد.

با توجه به این توضیحات، نیم‌واکنش‌های آنودی و کاتدی در سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» به صورت زیر است. در ضمن توجه داشته باشید که از جمع نیم‌واکنش‌های آنودی و کاتدی، واکنش کلی سلول مورد نظر به دست می‌آید.

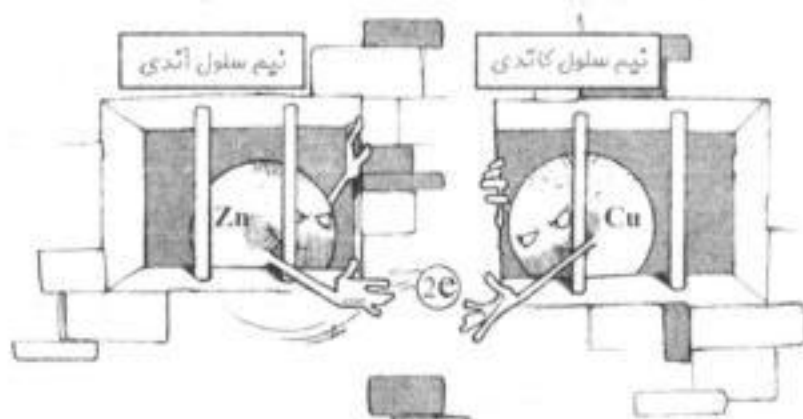


بی‌بخشید! چرا به فرایندهای انجام شده در آند و کاتد، «نیم‌واکنش» می‌گویید؟ یعنی آیا فرقی بین واکنش و نیم‌واکنش هست؟

بله، هنگامی که صحبت از «نیم‌واکنش» می‌شود منظور نیمی از یک فرایند اکسایش - کاهش است که در آن با گرفتن الکترون (e^-) و یا از دست دادن الکترون (e^-) انجام می‌شود. بنابراین اگر در سمت چپ یا راست فرایندی الکترون (e^-) دیدید بدانید که فرایند مورد نظر یک نیم‌واکنش محسوب می‌شود.



شکل (۱۰) - در سلول الکتروشیمیایی Zn - Cu، پس از مدتی تیغی Zn لاغر و تیغی Cu چاق می‌شود! به موقعیت آند و کاتد و قطب‌های + و - و نیز جهت حرکت الکترون‌ها توجه فرمایید.



محاسبه E° سلول: اختلاف پتانسیل‌های الکترودی استاندارد دو نیم‌سلول در یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول می‌نامند و آن را با $E^\circ_{\text{سلول}}$ نمایش می‌دهند. برای محاسبه $E^\circ_{\text{سلول}}$ از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم.

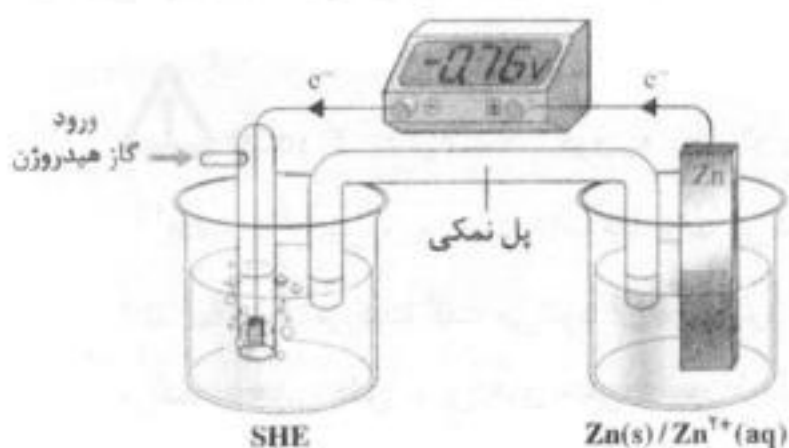
$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}}$$

پس با این حساب، نیروی الکتروموتوری یا سلول E° مربوط به سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{(Cu}^{2+}/\text{Cu)}}^{\circ} - E_{\text{(Zn}^{2+}/\text{Zn)}}^{\circ} = +0/34\text{V} - (-0/76\text{V}) = +1/10\text{V}$$

● **توجه:** در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، سلول E° همواره باید

عددی مثبت باشد و اگر سلول E° را منفی به دست آوریم نشان دهنده آن است که آند و کاتد را برعکس فرض کرده‌ایم.



شکل (۱۱) - اتصال اشتباه قطب‌های + و - سلول گالوانی

به قطب‌های + و - ولت‌سنج

نکته: اگر اتصال قطب‌های + و - سلول گالوانی به قطب + و - یک ولت‌سنج دیجیتال، اشتباه انجام شود، روی صفحه‌ی نمایشگر علامت منفی ظاهر می‌شود.

بررسی نقش پل نمکی

پل نمکی^۱ یک لوله‌ی U شکل پر شده از یک محلول الکتrolیت مانند محلول سیر شده‌ی KNO₃ یا KCl است که دو دهانه‌ی آن را معمولاً به وسیله‌ی کمی پشم شیشه گرفته تا از سرعت اختلاط الکتrolیت آن با دو محلول اولیه کاسته شود. در آزمایشگاه می‌توان به جای لوله‌ی شیشه‌ای، از یک تکه کاغذ صافی استفاده کرد که آن را لوله کرده و در محلول سیر شده‌ی الکتrolیت مانند KNO₃ یا KCl خیس می‌کنند^۲، آن‌گاه یک سر کاغذ را در محلول بشر سمت راست و سر دیگر آن را در محلول بشر سمت چپ فرو می‌برند. **حالا ببینیم**

نقش پل نمکی در روند کار سلول الکتروشیمیایی چیست؟

ابتدا ظرف آند را بررسی می‌کنیم. همان‌طور که توضیح داده شد در ظرف آند به دلیل تولید یون‌های Zn²⁺ محلول آند دارای بار مثبت می‌شود و اگر فکری

به حال خشتی شدن آن نکنیم به دلیل تجمع زیاد بار مثبت در محلول آند، الکترون‌ها نمی‌توانند از نیم‌سلول آند به سوی نیم‌سلول کاتد مهاجرت کنند. این جاست که پل نمکی به داد ما می‌رسد! بدین ترتیب که تعدادی از یون‌های Zn²⁺ از طریق پل نمکی از نیم‌سلول آند خارج می‌شوند و تعدادی دیگر از یون‌های Zn²⁺ که در محلول آند باقی می‌مانند نیز به وسیله‌ی مهاجرت یون‌های منفی پل نمکی (مثلاً NO₃⁻ یا Cl⁻) خشتی می‌گردند.

از طرفی در نیم‌سلول کاتد به دلیل مصرف یون‌های Cu²⁺ و کاهش تعداد یون‌های Cu²⁺ نسبت به تعداد یون‌های SO₄²⁻، محلول کاتد دارای بار منفی می‌شود و اگر فکری به حال خشتی شدن آن نکنیم به دلیل تجمع زیاد بار منفی در محلول کاتد، الکترون‌ها به سمت نیم‌سلول کاتد مهاجرت نخواهند کرد. در این جا بازم پل نمکی مشکل‌گشا است! بدین ترتیب که تعدادی از یون‌های SO₄²⁻ از طریق پل نمکی از نیم‌سلول کاتد خارج می‌شوند و تعدادی دیگر از یون‌های SO₄²⁻ که در محلول کاتد باقی می‌مانند نیز به وسیله‌ی مهاجرت یون‌های مثبت پل نمکی (مثلاً K⁺) خشتی می‌گردند.

۱- همان‌طور که گفتیم، E° سلول از تفاضل E° کاتد - E° آند به دست می‌آید و چون قرار است E° کاتد از E° آند بزرگ‌تر باشد، حاصل عبارت مورد نظر باید همواره مثبت باشد.

2. Salt bridge

۳- در انتخاب الکتrolیت مناسب برای پل نمکی باید به پتانسیل اتصال (Junction potential) توجه کنیم. منظور از پتانسیل اتصال، اختلاف پتانسیل کوچکی است که در سطح تماس بین پل نمکی و هر نیم‌سلول ایجاد می‌شود. نمکی مانند KCl، الکتrolیت مناسبی برای پل نمکی است زیرا تحرک (Mobility) یون‌های K⁺(aq) و Cl⁻(aq) تقریباً برابر است. بنابراین پتانسیل اتصال در سطح تماس KCl با محلول‌های دو نیم‌سلول کم خواهد بود.

- بدین ترتیب می‌توان گفت که نقش پل نمکی عبارت است از:
- ۱- ایجاد ارتباط الکتریکی بین دو محلول و بستن مدار الکتریکی
 - ۲- خنثی کردن بار الکتریکی دو محلول

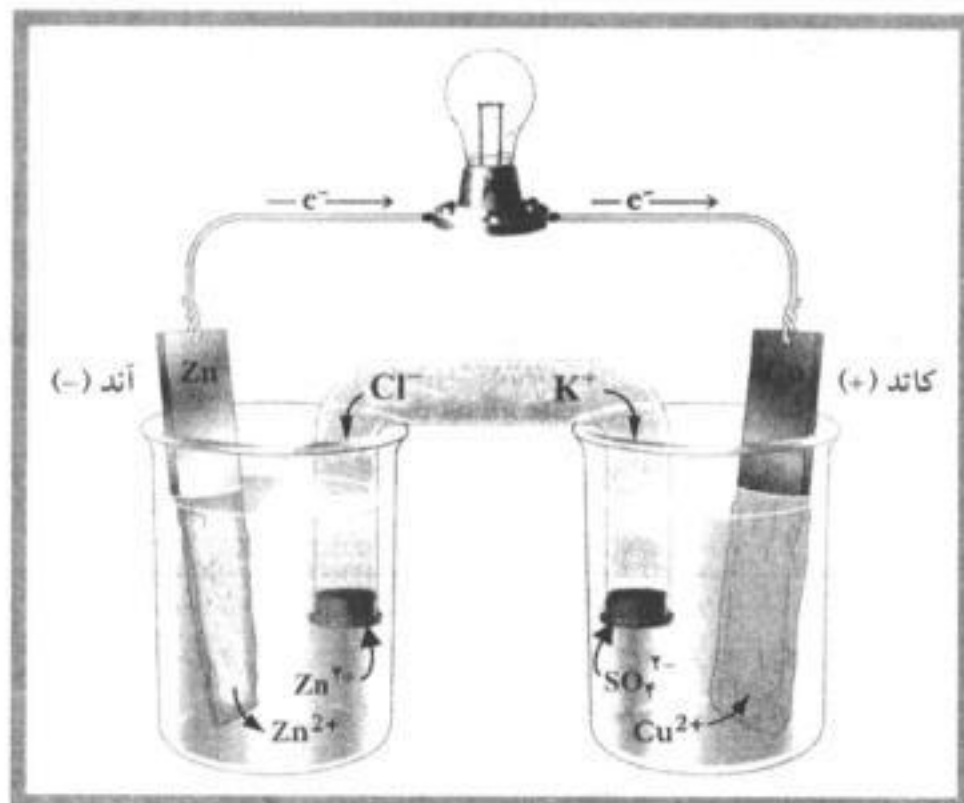
نکته: اگر به توضیحات فوق به‌خوبی توجه کرده باشید متوجه خواهید شد که یون‌های مثبت (مانند K^+ ، Zn^{2+} و ...) همواره به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند به همین دلیل به یون‌های مثبت، **کاتیون** (یعنی یونی که به سمت کاتد مهاجرت می‌کند) گفته می‌شود. از طرفی یون‌های منفی (مانند Cl^- ، NO_3^- و ...) نیز همواره به سمت آند مهاجرت می‌کنند به همین دلیل به یون‌های منفی، **آنیون** (یعنی یونی که به سمت آند مهاجرت می‌کند) گفته می‌شود.



نکته: با توجه به توضیحات فوق می‌توان دریافت که:

۱- در نیم سلول آندی، یون‌های منفی (آنیون‌ها) از پل نمکی به درون محلول وارد می‌شوند زیرا آنیون‌ها باید به آند نزدیک شوند و یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) از محلول به درون پل نمکی نفوذ می‌کنند، زیرا کاتیون‌ها باید از آند دور شوند.

۲- در نیم سلول کاتدی، یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) از پل نمکی به درون محلول وارد می‌شوند زیرا کاتیون‌ها باید به کاتد نزدیک شوند و یون‌های منفی (آنیون‌ها) از محلول به درون پل نمکی نفوذ می‌کنند، زیرا آنیون‌ها باید از کاتد دور شوند.



شکل (۱۳) - به جابه‌جایی یون‌ها در سلول الکتروشیمیایی گالوانی «Zn - Cu» توجه فرمایید.

حالا یک سؤال! جریان برق چیست؟!

جریان برق به حرکت الکترون‌ها گفته می‌شود.

تعریف شما دقیق نیست!

منظور از جریان برق، شارش بار الکتریکی از پتانسیل الکتریکی منفی‌تر به پتانسیل الکتریکی مثبت‌تر است.

بله، توجه داشته باشید که جریان برق، شارش بار الکتریکی (نه الزاماً الکترون) است. در فلزها (مانند تیغه‌های فلزی و یا سیم فلزی) عبور جریان برق از طریق حرکت الکترون‌ها است به همین دلیل به تیغه‌های فلزی یا سیم فلزی، **رسانای الکترونی** می‌گوییم. اما عبور جریان در محلول‌های الکترولیت و پل نمکی^۱ از طریق مهاجرت یون‌ها است به همین دلیل به محلول‌های الکترولیت و پل نمکی، **رسانای یونی** می‌گوییم.

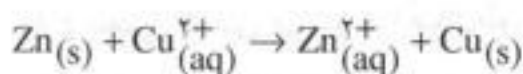
آقا اجازه! من متوجه نشدم که جریان برق چگونه از داخل محلول‌های الکترولیت عبور می‌کند؟

همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، ضمن کار کردن یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی، کاتیون‌ها (Cu^{2+} و K^+ ، Zn^{2+}) به سمت کاتد و آنیون‌ها (SO_4^{2-} و Cl^-) به سمت آند مهاجرت می‌کنند و چون این یون‌ها دارای بار الکتریکی هستند در واقع نوعی شارش بار الکتریکی رخ می‌دهد که به آن، جریان برق می‌گوییم. توجه داشته باشید که الکترون‌ها نمی‌توانند از داخل محلول‌ها عبور کنند و عبور جریان برق از داخل محلول‌ها فقط از طریق مهاجرت یون‌ها صورت می‌گیرد.

بیخشید! مدتی است که یک سؤال فکر من را مشغول کرده است! چرا در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی اصدار داریم که الکتروکاتد و الکتروکاتد در دو ظرف مختلف باشند تا مجبور باشیم که از پل نمکی به عنوان رابط بین آن‌ها استفاده کنیم؟ آیا نمی‌شود در یک بشر بزرگ، هم الکترولیت آندی و هم الکترولیت کاتدی داشته باشیم؟ یعنی مثلاً در مورد سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» آیا نمی‌توان از دستگاهی شبیه شکل مقابل استفاده نمود.

اگر دستگاهی مطابق این شکل تشکیل دهید هیچ برقی تولید نمی‌شود! می‌پرسید چرا؟! پس خوب دقت کنید.

با توجه به توضیحاتی که در مورد سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» گفته شده واکنش کلی این سلول به صورت زیر است:



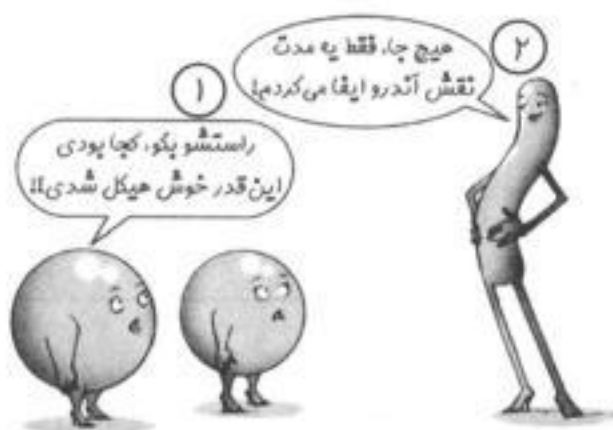
در دستگاهی که شما فرض کردید، همان‌طور که ملاحظه می‌فرمایید، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ مستقیماً در تماس با تیغه‌ی Zn(s) هستند بنابراین مبادله‌ی الکترون به طور مستقیم بین Zn(s) و $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ می‌شود (عرضه‌ی مستقیم کالا!) و دیگر هیچ دلیلی وجود ندارد که الکترون‌ها از طریق سیم مبادله شوند. در واقع در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، ما عمداً از دو ظرف مختلف (دو نیم سلول) استفاده

۱- البته پل نمکی نیز خود حاوی یک محلول الکترولیت است.



شکل (۱۴) - سلول الکتروشیمیایی «Zn - Cu» بدون دیواره‌ی متخلخل

می‌کنیم^۱ و بین آن‌ها یک رابط (پل نمکی) قرار می‌دهیم تا یون $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ در تماس مستقیم با تیغه‌ی روی (Zn(s)) نباشد تا بدین ترتیب اگر تیغه‌ی Zn(s) بخواهد به $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ الکترون بدهد این مبادله‌ی الکترون به ناچار از طریق سیم رابط بین دو نیم‌سلول صورت



گیرد تا بدین ترتیب یک منفعتی هم به ما برسد! یعنی جریان برق تولید شود. پس در واقع می‌توان گفت که یک نقش مهم پل نمکی، جلوگیری از مخلوط شدن واکنش‌دهنده‌ها، یعنی Zn(s) و $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ است.

دیواره‌ی متخلخل^۲ به جای پل نمکی: در تشکیل سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، به جای استفاده از دو نیم‌سلول در دو بشر مجزا و یک پل نمکی بین آن‌ها، می‌توان سلول الکتروشیمیایی گالوانی را در یک بشر نیز اجرا نمود که البته در این حالت، دو محلول الکترولیت توسط یک دیواره‌ی محکم و متخلخل از یکدیگر جدا شده‌اند.

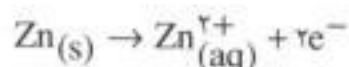
این دیواره‌ی متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن^۳)، آزبست یا گرد فشرده‌ی شیشه است از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می‌کند ولی یون‌های موجود در دو محلول می‌توانند از آن عبور کنند.



شکل (۱۵) - استفاده از دیواره‌ی متخلخل در سلول الکتروشیمیایی گالوانی

پیششید، لطفاً نحوه‌ی کار کردن این دستگاه و چگونگی مهاجرت یون‌ها را در آن توضیح دهید.

بسیار خوب. در بخش آندی (یعنی سمت چپ شکل ۱۵) اتم‌های روی که نقش آند را دارند اکسایش می‌یابند و نیم‌واکنش مقابل را انجام می‌دهند.

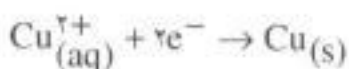


الکترون‌های حاصل از این نیم‌واکنش از طریق سیم برای تیغه‌ی مس فرستاده می‌شوند و یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ نیز وارد محلول الکترولیت در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل

می‌شوند و بدین ترتیب محلول الکترولیت در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل دارای بار الکتریکی مثبت می‌شود.

قبلاً گفته بودید که بار الکتریکی محلول‌ها توسط پل نمکی خنثی می‌شود اما حالا که پل نمکی نداریم چگونه بار الکتریکی محلول‌ها خنثی می‌شود؟

نگران نباشید! دیواره‌ی متخلخل دارای منافذ بسیار ریزی است که به یون‌ها اجازه‌ی رفت و آمد می‌دهد. همان‌طور که گفتیم محلول الکترولیت موجود در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل به دلیل تراکم یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ دارای بار الکتریکی مثبت می‌شود، پس به دلیل ایجاد دافعه بین یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ ، تعدادی از یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ از طریق منافذ ریز دیواره‌ی متخلخل، از بخش آندی رانده می‌شوند و وارد بخش کاتدی می‌شوند (همان‌طور که قبلاً نیز اشاره کردم، کاتیون‌ها همواره باید از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند) و بدین ترتیب محلول الکترولیت در بخش آندی خنثی می‌شود اما در بخش کاتدی، کاتیون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ الکترون‌های موجود در سطح تیغه‌ی مس (این الکترون‌ها توسط تیغه‌ی روی و از طریق سیم رابط فرستاده شده‌اند) را جذب نموده و کاهش می‌یابند:



۱- البته گاهی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی را در یک ظرف و بدون پل نمکی نیز تشکیل می‌دهند. اما در این حالت محلول الکترولیت نباید حاوی کاتیون کاتد (یعنی Cu^{2+}) باشد بلکه شامل الکترولیت دیگری مانند محلول رقیق سولفوریک اسید است.

2. Porous Wall

۳- کائولن ماده‌ای به فرمول شیمیایی $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ است.

با مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ در بخش کاتدی، محلول الکترولیت در بخش کاتدی (یعنی در سمت راست دیواره‌ی متخلخل) دارای بار الکتریکی منفی می‌شود. پس به دلیل زیاد بودن بار الکتریکی منفی و دافعه بین یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ، تعدادی از یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ از طریق منافذ ریز دیواره‌ی متخلخل، از بخش کاتدی رانده می‌شوند و وارد بخش آندی می‌شوند (آنیون‌ها همواره باید از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند) و بدین ترتیب محلول الکترولیت در بخش کاتدی نیز خنثی می‌شود.



پیشنهاد! شما گفتید که دیواره‌ی متخلخل به یون‌ها اجازه‌ی عبور می‌دهد. از طرفی قبلاً اشاره کردید که کاتیون کاتد، یعنی

یون $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ نباید در تماس با فلز آند یعنی Zn(s) باشد. آیا در این دستگاه این مشکل به وجود نمی‌آید که یون

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ در تماس با تیغه‌ی Zn(s) قرار گیرد؟

خیر! عبور از دیواره‌ی متخلخل کار چندان آسانی هم نیست و انگیزه می‌خواهد! انگیزه‌ی یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ و $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ برای عبور از دیواره‌ی متخلخل این بود که به دلیل دافعه بین بارهای الکتریکی هم‌نام، مجبور بودند از دیواره‌ی متخلخل عبور کنند. اما یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ که خود کاتیون هستند باید به سمت کاتد مهاجرت کنند و دلیلی ندارد که از دیواره‌ی متخلخل عبور نموده و به سمت آند مهاجرت کنند، (کاتیون‌ها همواره به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند نه به سمت آند)، پس جای نگرانی وجود ندارد.



حالا می‌فهمم! پس در واقع نقش اصلی دیواره‌ی متخلخل این است که $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ موجود در الکترولیت سمت راست دیواره و

تیغه‌ی Zn(s) که در سمت چپ دیواره قرار دارد را از یکدیگر جدا کند.

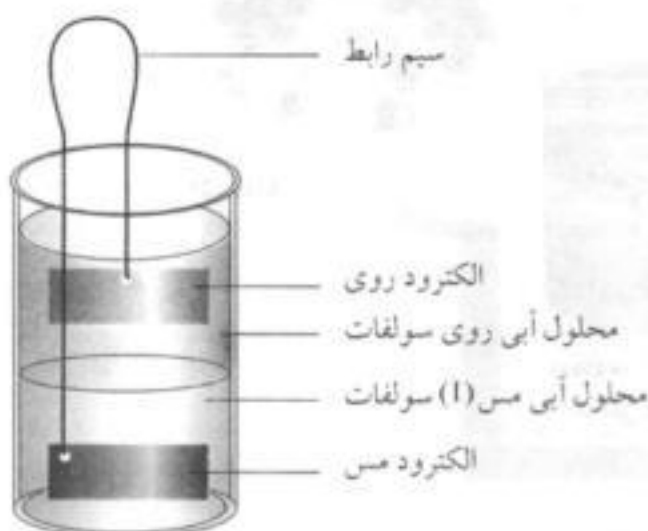
دقیقاً!

جمع‌بندی: در مورد سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود.

- ۱- الکترودی که E° کوچک‌تری (منفی‌تری) دارد = آند = قطب (-) = اکسایش می‌یابد = لاغر می‌شود.
- ۲- الکترودی که E° بزرگ‌تری (مثبت‌تری) دارد = کاتد = قطب (+) = کاهش می‌یابد = چاق می‌شود.
- ۳- جهت حرکت الکترون‌ها از آند به طرف کاتد است.

- ۴- ولتاژ سلول از رابطه‌ی مقابل به دست می‌آید:

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}}$$

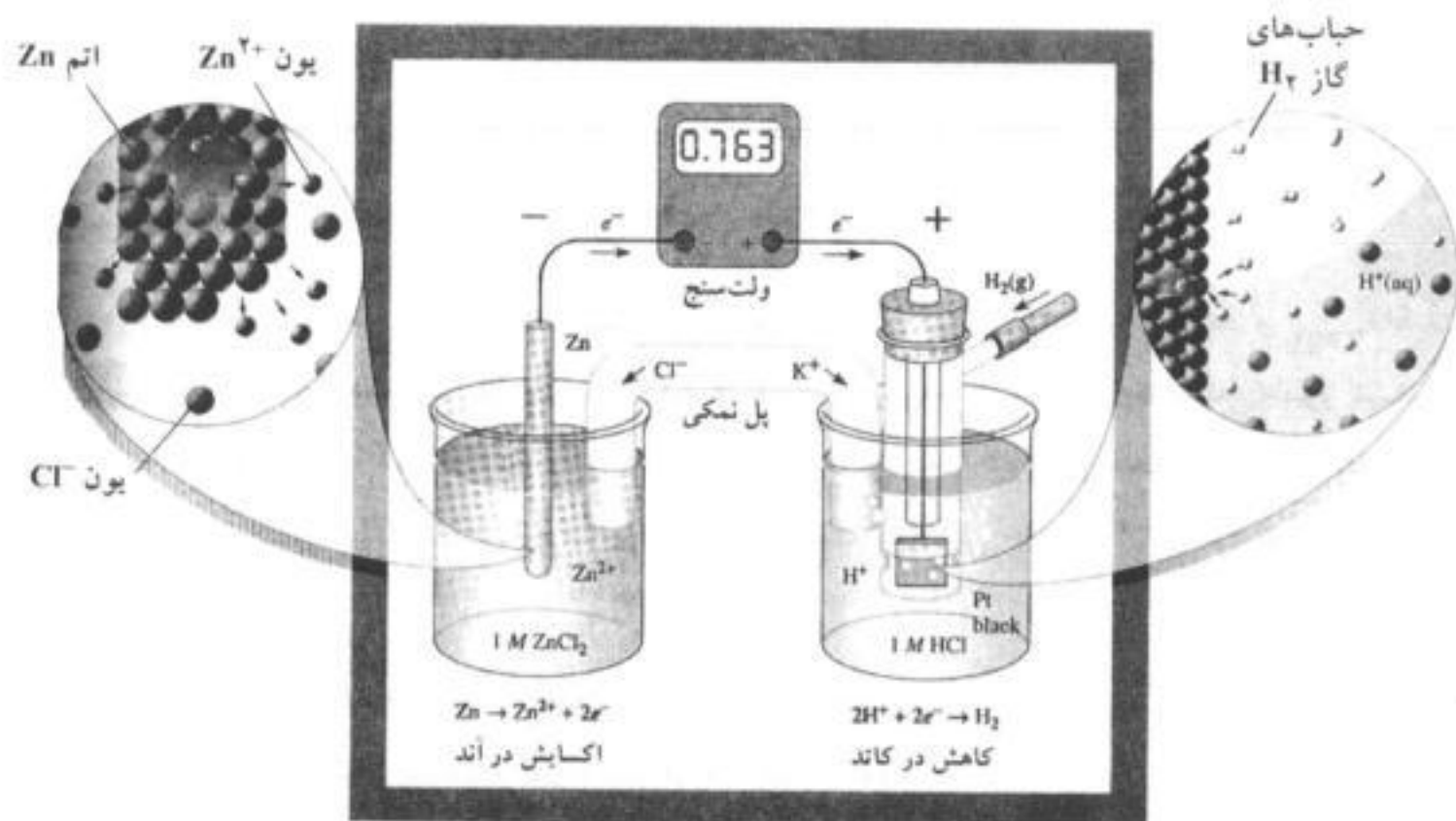


فکر کنید: سلول الکتروشیمیایی مقابل شامل یک صفحه‌ی مسی است

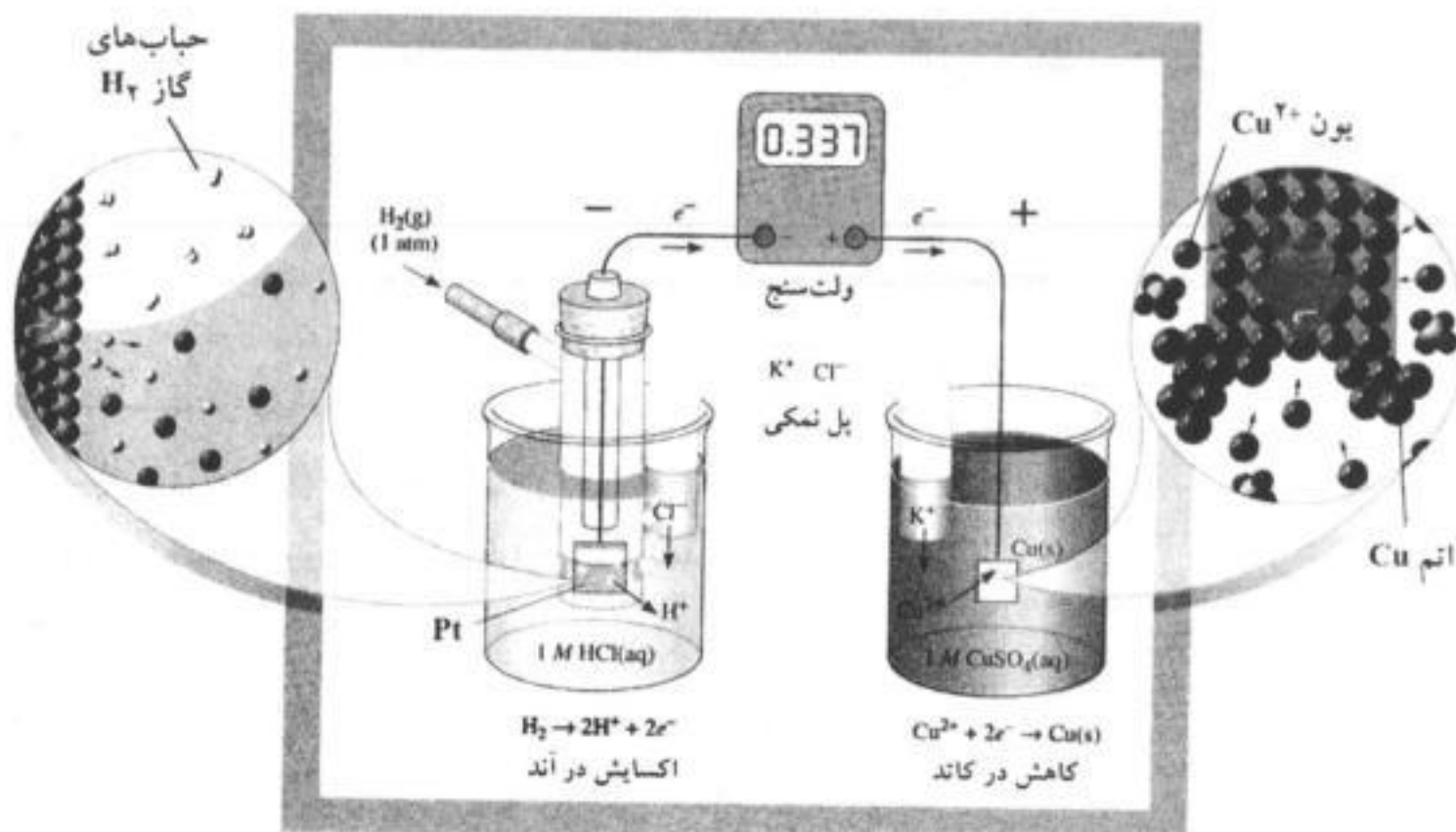
که در محلول سیرشده‌ی مس (I) سولفات قرار دارد و یک صفحه از جنس فلز روی که در محلول سیرشده‌ی روی سولفات قرار دارد. محلول روی سولفات باید به دقت و به آرامی به روی محلول مس (I) سولفات (که چگالی بیش‌تری دارد) ریخته شود تا دو محلول با یکدیگر مخلوط نشوند. آیا می‌توانید نحوه‌ی تولید برق، جهت جابه‌جایی الکترون‌ها و نیز جهت جابه‌جایی یون‌ها را در این شکل مشخص کنید؟



نکته: هر چه عنصری^۱ در جدول E° بالاتر باشد، E° آن منفی‌تر است بنابراین آمادگی آن برای ایفای نقش آند بیش‌تر است و هر چه عنصری در جدول E° پایین‌تر باشد، E° آن مثبت‌تر است بنابراین آمادگی آن برای ایفای نقش کاتد بیش‌تر است.



شکل (۱۶) - سلول الکتروشیمیایی گالوانی «Zn - H_2 ». عدد مشاهده شده روی ولت‌سنج، پتانسیل الکترودی چه نیم‌سلولی را نشان می‌دهد؟ علامت E° آن مثبت است یا منفی؟ چرا؟



شکل (۱۷) - سلول الکتروشیمیایی گالوانی « H_2 - Cu». عدد مشاهده شده روی ولت‌سنج، پتانسیل الکترودی چه نیم‌سلولی را نشان می‌دهد؟ علامت E° آن مثبت است یا منفی؟ چرا؟

۱- توجه داشته باشید که جدول E° جای نیم‌واکنش‌ها است نه جای عنصرها! در این جا منظور من از عنصر، نیم‌واکنشی است که در آن عنصر مورد نظر شرکت کرده است.



مثال ۱: الکتروود مربوط به کدام عنصر در تشکیل سلول گالوانی نسبت به سایر گزینه‌ها، همواره نقش آند را دارد؟

- Al (۱) Mg (۲) Cu (۳) H_2 (۴)

جواب: هر چه عنصری در جدول E° بالاتر باشد آندتر و هر چه پایین‌تر باشد کاتدتر است. از طرفی قرار بود جای برخی از عنصرها را در جدول E° حفظ باشیم. جای نسبی عنصرهای مطرح شده در این تست، در جدول E° به صورت مقابل است. پس بین چهار عنصر مورد نظر، Mg که در جدول E° از همه بالاتر است همواره نقش آند را دارد یعنی گزینه‌ی (۲) درست است. بدیهی است که Cu نیز همواره نقش کاتد را دارد.

جدول E°	
↑ آندتر	Mg
	Al
↓ کاتدتر	H_2
	Cu



مثال ۲: ولتاژ حاصل از کدام سلول الکتروشیمیایی گالوانی بزرگ‌تر است؟

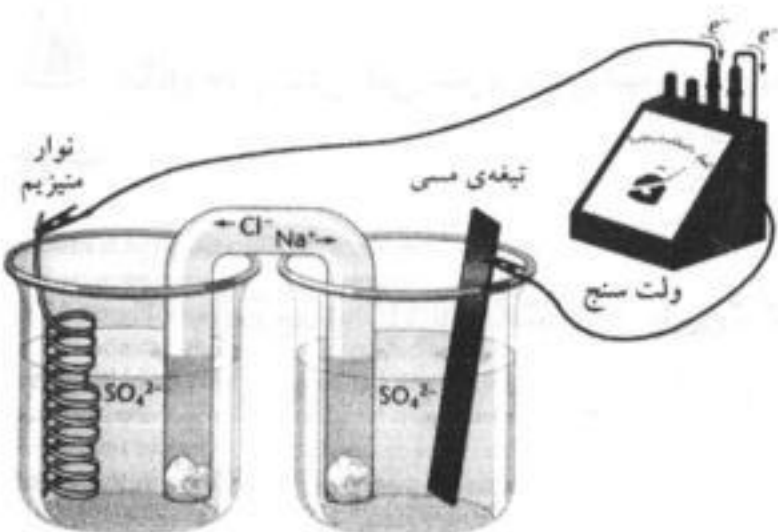
- Zn - H_2 (۱) Al - Cu (۲) Mg - Ag (۳) Mn - Fe (۴)

جواب: جایگاه نسبی عنصرهای مورد نظر در جدول E° به صورت جدول مقابل است. هر چه فاصله‌ی دو عنصر در سری E° بیشتر باشد، اختلاف بین E° آن‌ها بیشتر بوده و ولتاژ سلول حاصل نیز بیشتر خواهد بود. پس گزینه‌ی (۳) درست است.

جدول E°	
Mg	
Al	
Mn	
Zn	
Fe	
H_2	
Cu	
Ag	



مثال ۳: با توجه به شکل مقابل اگر ولت‌سنج در شرایط استاندارد عدد ۲/۷۲ را نشان دهد و در ضمن بدانیم E° مربوط به نیم‌سلول (Cu^{2+}/Cu) برابر $+0/۳۴$ ولت است، پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) مربوط به نیم‌سلول (Mg^{2+}/Mg) چند ولت است؟



- (۱) -۲/۳۸
(۲) -۳/۰۶
(۳) +۲/۳۸
(۴) +۳/۰۶

جواب: با توجه به این که در جدول E° ، نیم‌واکنش مربوط به منیزیم نسبت به نیم‌واکنش مربوط به مس بالاتر قرار دارد، در دستگاه مورد نظر منیزیم نقش آند و مس نقش کاتد را دارد، پس می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}}^\circ = E_{(\text{کاتد})}^\circ - E_{(\text{آند})}^\circ \Rightarrow E_{\text{سلول}}^\circ = E_{(Cu^{2+}/Cu)}^\circ - E_{(Mg^{2+}/Mg)}^\circ \Rightarrow$$

$$+۲/۷۲ = +۰/۳۴ - E_{(Mg^{2+}/Mg)}^\circ \Rightarrow E_{(Mg^{2+}/Mg)}^\circ = -۲/۳۸ \text{ ولت}$$

پس گزینه‌ی (۱) درست است.



نکته مهم: برای نوشتن واکنش کلی یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی، ابتدا با توجه به جدول E°، آند و کاتد را تعیین می‌کنیم، سپس کاتیون کاتد را با حالت خنثی آند واکنش می‌دهیم. پس فرم کلی واکنش سلول‌های گالوانی به صورت زیر است.

→ حالت خنثی آند + کاتیون کاتد

در واقع از کاتد، کاتیون را انتخاب می‌کنیم تا بتواند الکترون بگیرد (زیرا کاتد محل کاهش یا گرفتن الکترون است) اما از آند، حالت خنثی را انتخاب می‌کنیم تا بتواند الکترون بدهد و به کاتیون تبدیل شود (زیرا آند محل اکسایش یا از دست دادن الکترون است). برای روشن‌تر شدن قضیه بگذارید چند مثال حل کنیم.

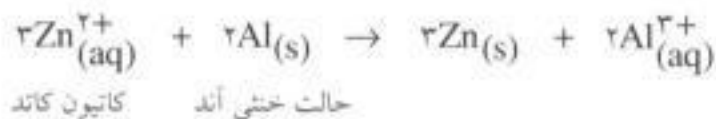


مثال ۱: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Al - Zn» را بنویسید.

جواب:



: بگذارید من توضیح دهم. در جدول E°، Al بالاتر و Zn پایین‌تر قرار دارد پس Al نقش آند و Zn نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد Zn²⁺ را با حالت خنثی آند Al واکنش دهیم که این واکنش پس از موازنه به صورت زیر خواهد بود.



کاتیون کاتد حالت خنثی آند

بسیار عالی. حالا مثال بعدی.



مثال ۲: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Cu - Ag» را بنویسید.

جواب:



: در جدول E°، Cu بالاتر و Ag پایین‌تر قرار دارد پس Cu نقش آند و Ag نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد (یعنی Ag⁺) را با حالت خنثی آند (یعنی Cu) واکنش دهیم. پس از موازنه خواهیم داشت:



کاتیون کاتد حالت خنثی آند

بله، توضیحات شما درست است.



مثال ۳: واکنش کلی سلول «Mn - H₂» را بنویسید.

۱- در این جا فرض بر این است که هر دو نیم‌سلول دارای فلز یا کاتیون فلزی و یا هیدروژن هستند. اگر یکی از نیم‌سلول‌ها فاقد فلز یا هیدروژن باشد، (مانند نیم‌سلول‌های مربوط به هالوژن‌ها) در این صورت فرم کلی واکنش‌های سلول‌های گالوانی تغییر می‌کند. به عنوان مثال در مورد هالوژن به جای یون مثبت باید حالت خنثی و به جای حالت خنثی باید یون منفی آن را قرار دهیم. اما این موارد در تست‌ها و سؤالات کاربردی ندارند.

جواب:



: باز هم من توضیح می‌دهم. در جدول E°، Mn بالاتر و H₂ پایین‌تر قرار دارد. پس Mn نقش آند و H₂ نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد (یعنی H⁺) را با حالت خنثی آند (یعنی Mn) واکنش دهیم، که پس از موازنه به صورت زیر در می‌آید.



حالت خنثی آند کاتیون کاتد

بله، این یکی را هم درست توضیح دادید.

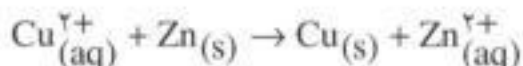


نکته: ضمن کار کردن دستگاه سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، غلظت کاتیون‌های کاتد به مرور کم می‌شود زیرا کاتیون‌های کاتد در حال مصرف شدن هستند، اما غلظت کاتیون‌های آند به مرور زیاد می‌شود زیرا کاتیون‌های آند در حال تولید شدن هستند.



: بیخشید! من نفهمیدم چی شد!!

برای درک بهتر نکته‌ی قبل، ابتدا واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Zn - Cu» را در نظر بگیرید.



کاتد آند

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضمن انجام این واکنش، یون $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ یعنی کاتیون کاتد در حال مصرف شدن است به همین دلیل می‌گوییم غلظت کاتیون‌های کاتد به مرور کم می‌شود. از طرفی یون $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ در حال تولید شدن است، به همین دلیل می‌گوییم غلظت کاتیون‌های آند به مرور زیاد می‌شود. حالا بریم سراغ چند تست.



مثال ۱: با توجه به شکل مقابل، که مربوط به سلول الکتروشیمیایی

استاندارد «Fe - Al» است، کدام گزینه درست است؟

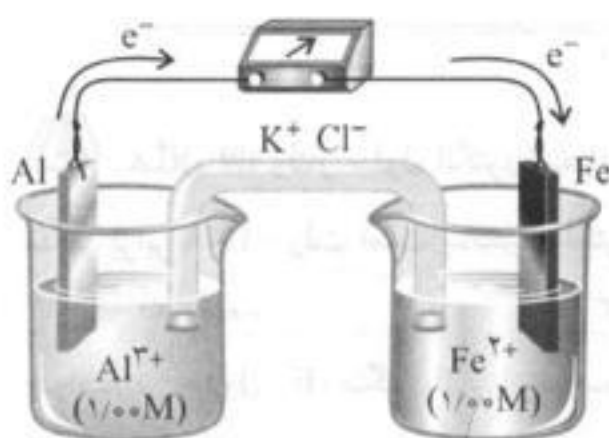
$$(E^\circ_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1/66\text{V}, E^\circ_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0/44\text{V})$$

(۱) ضمن واکنش سلول، به تدریج از مقدار یون Al^{3+} کاسته می‌شود.

(۲) واکنش کلی سلول به صورت: $2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ است.

(۳) نیروی الکتروموتوری این سلول برابر ۲/۱۰ ولت است.

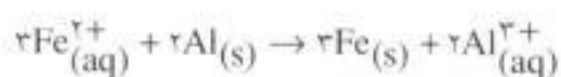
(۴) در الکتروآلومینیم، کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.



جواب: آلومینیم نقش آند را دارد، از طرفی کاتیون‌ها همواره باید از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند بنابراین در الکتروآلومینیم، کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند تا بدین ترتیب از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند. پس گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): واکنش کلی سلول مورد نظر به صورت مقابل است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ در حال تولید شدن هستند پس غلظت یون $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ افزایش می‌یابد.

گزینه‌ی (۲): همان‌طور که در توضیح گزینه‌ی (۱) اشاره شد، واکنش کلی سلول، عکس این گزینه است.

گزینه‌ی (۳): نیروی الکتروموتوری سلول مورد نظر به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} = -0/22 - (-1/66) = +1/22\text{V}$$



مثال ۷: کدام گزینه در مورد سلول الکتروشیمیایی استاندارد « $\text{H}_2 - \text{Cu}$ » درست است؟ $(E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0/22\text{V})$

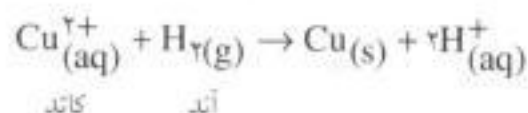
(۱) یون‌های K^+ پل نمکی به طرف الکتروود هیدروژن مهاجرت می‌کنند.

(۲) ضمن کار کردن دستگاه، به مرور pH محلول آند، کاهش می‌یابد.

(۳) در الکتروود مس، آنیون‌ها از پل نمکی وارد محلول الکتروولیت می‌شوند.

(۴) به دلیل بیش‌تر بودن قدرت اکسندگی Cu^{2+} ، جریان الکترون‌ها در مدار بیرونی از الکتروود مس به سوی الکتروود هیدروژن است.

جواب: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی « $\text{H}_2 - \text{Cu}$ » به صورت مقابل است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود در قسمت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ به یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ تبدیل می‌شوند بنابراین غلظت $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ در محلول آندی به مرور زیاد می‌شود و در نتیجه pH این محلول کاهش می‌یابد. پس گزینه‌ی (۲) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): $\text{K}^+_{(\text{aq})}$ یک کاتیون است پس باید به طرف کاتد، یعنی الکتروود مس، مهاجرت کند.

گزینه‌ی (۳): آنیون‌ها باید از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند. بنابراین در الکتروود مس که نقش کاتد را دارد آنیون‌ها از محلول الکتروولیت وارد پل نمکی می‌شوند تا بدین ترتیب از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند.

گزینه‌ی (۴): جریان الکترون‌ها در مدار بیرونی همواره از آند به طرف کاتد است یعنی از الکتروود هیدروژن به سمت الکتروود مس.



مثال ۸: ولتاژ سلول الکتروشیمیایی استاندارد « $\text{Mn} - \text{Pb}$ » برابر $1/05$ ولت است، اگر بدانیم پتانسیل الکترودی استاندارد

منگنز برابر $-1/18$ ولت است پتانسیل الکترودی استاندارد سرب چند ولت می‌باشد؟

(۱) $+0/13$ (۲) $-0/13$ (۳) $+2/23$ (۴) $-2/23$

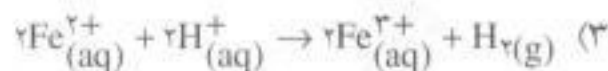
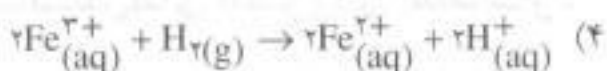
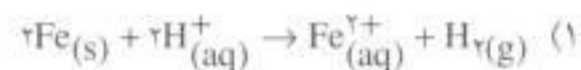
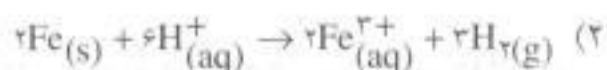
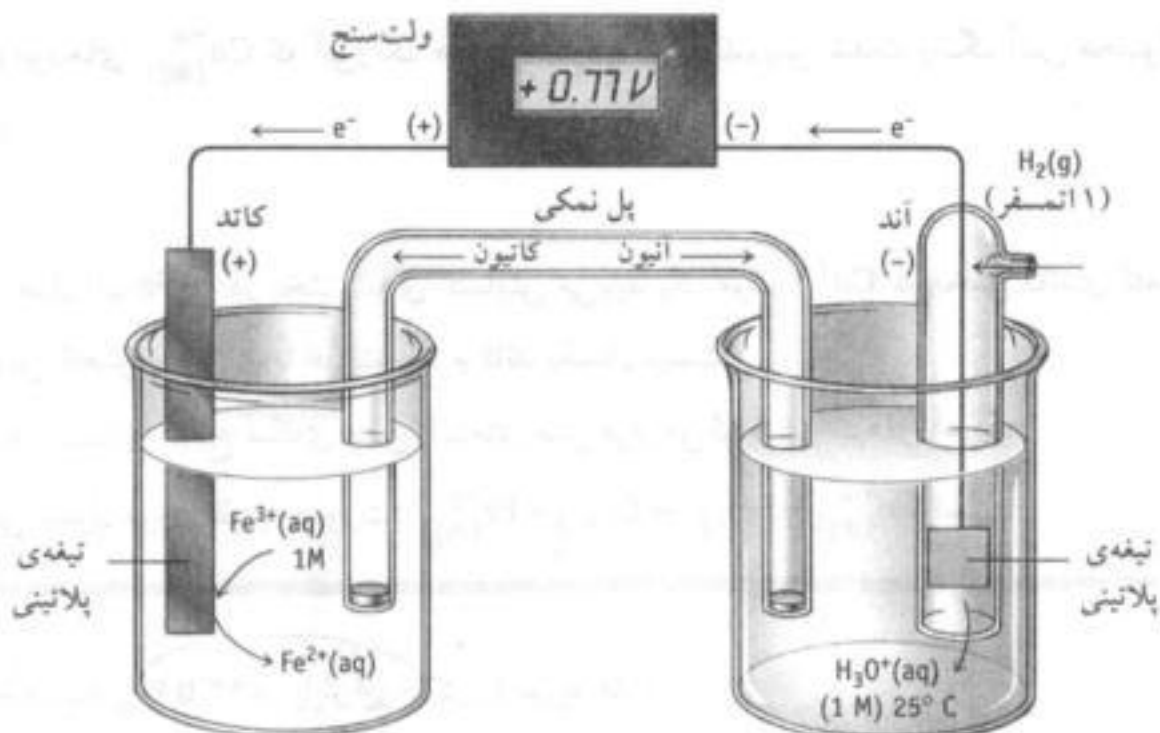
جواب: در جدول E° ، منگنز بالاتر از سرب قرار دارد پس منگنز نقش آند و سرب نقش کاتد را دارد، بدین ترتیب می‌توان نوشت:

$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} \Rightarrow +1/05 = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - (-1/18) \Rightarrow E^{\circ}_{\text{کاتد}} = -0/13\text{V}$$

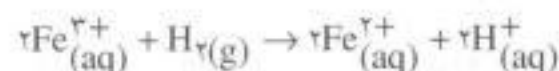
پس گزینه‌ی (۲) درست است.



مثال ۹: واکنش کلی مربوط به سلول الکتروشیمیایی زیر کدام است؟



جواب: طبق شکل داده شده، نیم‌سلول هیدروژن نقش آند و نیم‌سلول آهن نقش کاتد را دارد. نیم‌واکنش کاتدی شامل تبدیل Fe^{3+} به Fe^{2+} است پس واکنش کلی سلول به صورت مقابل بوده و گزینه‌ی (۴) درست است.

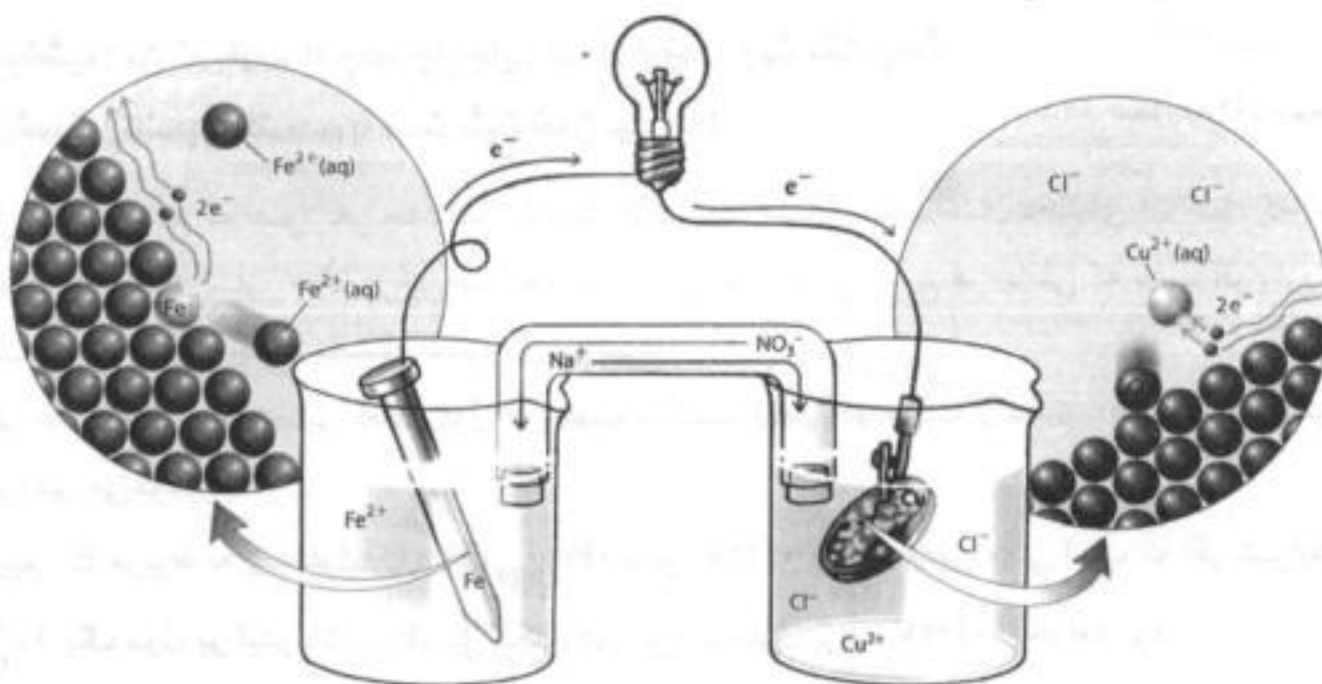


لازم به ذکر است که تیغه‌های پلاتینی در نیم‌سلول‌های چپ و راست نقش کاتالیزگر و نیز محیطی برای مبادله‌ی الکترون را دارد و خود در نیم‌واکنش‌های آندی یا کاتدی شرکت نمی‌کنند.

مثال ۵: سلول الکتروشیمیایی زیر از به هم متصل کردن یک سکه‌ی مسی و یک میخ آهنی به دست آمده است. کدام



گزینه در مورد این سلول الکتروشیمیایی درست است؟



(۱) میزان کاهش جرم آند با میزان افزایش جرم کاتد برابر است.

(۲) روکشی از آهن بر سطح سکه‌ی مسی قرار می‌گیرد.

(۳) واکنش کلی سلول به صورت: $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ است.

(۴) در بخش کاتدی، از شدت رنگ آبی محلول کاسته می‌شود.

جواب: در بخش کاندی، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ که آبی‌رنگ هستند مصرف می‌شوند، پس شدت رنگ آبی محلول کم می‌شود، یعنی گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): به ازای هر مول اتم Fe که در بخش آندی اکسایش می‌یابد یک مول Cu^{2+} در بخش کاندی کاهش می‌یابد و چون جرم Cu و Fe یکسان نیست پس کاهش جرم آند با افزایش جرم کاتد یکسان نیست.

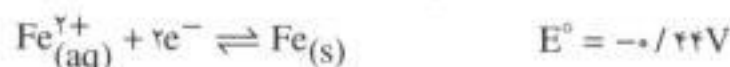
گزینه‌ی (۲): کاملاً بی‌ربط است! بر سطح سکه‌ی مسی، اتم‌های مس قرار می‌گیرند نه اتم‌های آهن.

گزینه‌ی (۳): واکنش کلی سلول مورد نظر به صورت: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۱ تا ۱۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

اثر غلظت بر پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

یکی از عواملی که بر پتانسیل الکترودی یک نیم‌سلول اثر می‌گذارد، غلظت الکترولیت آن است. به عنوان مثال به نیم‌سلول استاندارد $(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)})$ توجه بفرمایید.

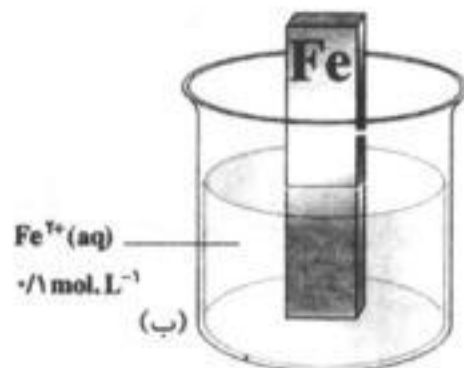
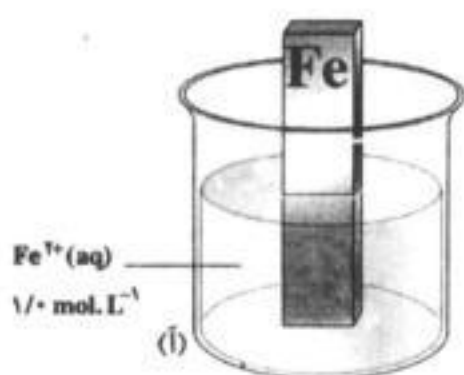


عبارت ثابت تعادل برای این نیم‌واکنش به صورت زیر است:

$$K = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

هر عاملی که باعث جابه‌جایی تعادل فوق در جهت رفت شود باعث می‌شود که اشتیاق برای گرفتن الکترون بیشتر شود در نتیجه پتانسیل الکترودی به سمت مثبت شدن میل می‌کند.

پیششید! من نمی‌فهمم که چطور جابه‌جایی تعادل فوق در جهت رفت، باعث می‌شود که پتانسیل الکترودی به سمت مثبت شدن میل کند؟



شکل (۱۸) - نیم‌سلول‌های غلظتی آهن

در قسمت‌های قبل توضیح دادم که اصولاً هر چه مقدار پتانسیل الکترودی مثبت‌تر باشد نشان دهنده‌ی آن است که تمایل الکتروود مورد نظر برای گرفتن الکترون بیشتر است. حالا در این جا نتیجه عکس می‌گیریم و می‌گوییم هر عاملی که باعث افزایش تمایل برای گرفتن الکترون شود، باعث مثبت‌تر شدن مقدار پتانسیل الکترودی می‌شود. بدیهی است که اگر عاملی باعث جابه‌جایی تعادل فوق در جهت برگشت (یعنی در جهت دادن الکترون) شود باعث منفی‌تر شدن پتانسیل الکترودی می‌گردد.

هنگامی که می‌گوییم E° مربوط به نیم‌سلول $(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)})$ برابر -0.44V است بدین معنی است که اگر شرایط استاندارد باشد، یعنی غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ یک مول بر لیتر باشد، پتانسیل الکترودی این نیم‌سلول برابر -0.44V خواهد بود.

اگر غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ بیش از یک مول بر لیتر (یعنی بیش از حالت استاندارد) باشد، طبق اصل لوشاتلیه تعادل فوق در جهت رفت جابه‌جا شده و میل یون‌های $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ برای گرفتن الکترون بیشتر می‌شود لذا پتانسیل الکترودی آن بزرگ‌تر می‌شود یعنی به سمت عددهای مثبت میل می‌کند. اما اگر غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر از یک مول بر لیتر باشد، طبق اصل لوشاتلیه تعادل فوق در جهت برگشت جابه‌جا شده و پتانسیل الکترودی آن کوچک‌تر (منفی‌تر) می‌شود.

به طور خلاصه باید به نکته‌ی زیر توجه داشته باشید.

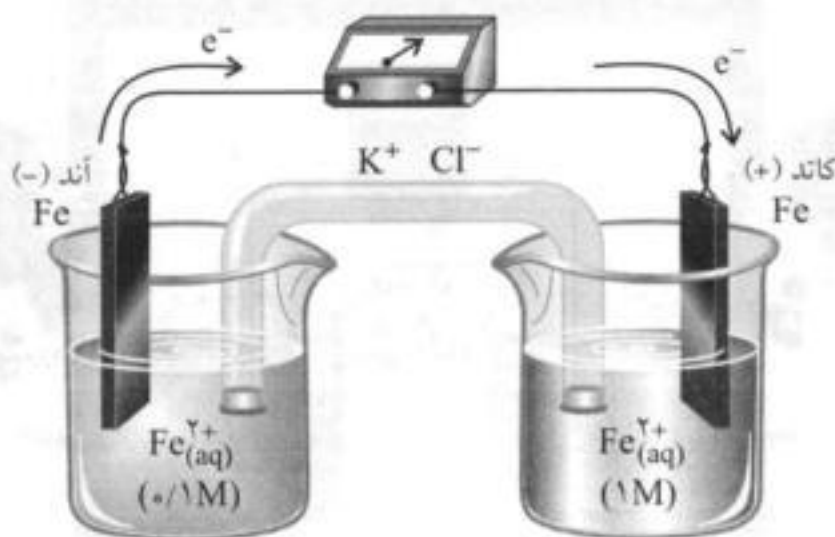
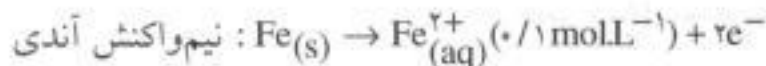
نکته: در نیم‌سلول مربوط به فلزهای مختلف، با تغییر غلظت الکترولیت، ولتاژ نیم‌سلول تغییر می‌کند و هر چه غلظت الکترولیت بیشتر باشد پتانسیل الکترودی آن بزرگ‌تر (مثبت‌تر) و هر چه غلظت الکترولیت کم‌تر باشد پتانسیل الکترودی آن کوچک‌تر (منفی‌تر) خواهد بود.

سلول غلظتی

سلول غلظتی^۱ سلولی است که در آن دو نیم‌سلول یک عنصر، که غلظت الکترولیت آن‌ها متفاوت است، به یکدیگر متصل شده‌اند. در مورد سلول غلظتی باید به موارد زیر توجه نمود:

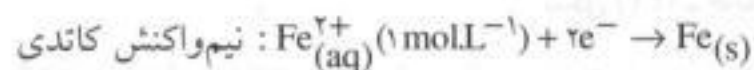
- ۱- نیم‌سلولی که غلظت الکترولیت آن کم‌تر است، پتانسیل الکترودی کم‌تری دارد پس نقش آند و قطب منفی (-) را دارد و در آن عنصر موردنظر اکسایش می‌یابد.
- ۲- نیم‌سلولی که غلظت الکترولیت آن زیاد است، پتانسیل الکترودی بیشتری دارد پس نقش کاتد و قطب مثبت (+) را دارد و در آن عنصر موردنظر کاهش می‌شود.

به‌عنوان مثال به شکل زیر توجه بفرمایید. همان‌طور که می‌بینید، تیغه‌ی فلزی و کاتیون موجود در دو نیم‌سلول یکسان است و تفاوت آن‌ها فقط در غلظت الکترولیت (Fe^{2+}) است. پس می‌فهمیم با یک سلول غلظتی مواجه هستیم. همان‌طور که توضیح دادم، نیم‌سلولی که در آن غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر است (یعنی نیم‌سلول سمت چپ) دارای پتانسیل الکترودی کم‌تری است بنابراین نقش آند را دارد و در آن فرایند اکسایش، به صورت مقابل انجام می‌شود.



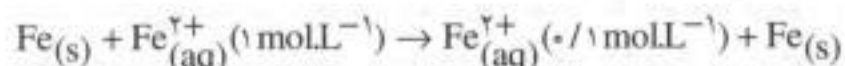
شکل (۱۹) - سلول غلظتی آهن

الکترون‌های تولید شده در نیم‌سلول آندی به طرف نیم‌سلول کاتدی (یعنی نیم‌سلول سمت راست) مهاجرت نموده و در آن‌جا نیم‌واکنش کاتدی به صورت مقابل انجام می‌شود.



همان‌طور که مشاهده می‌شود در نیم‌واکنش آندی غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ به مرور زیاد و در نیم‌واکنش کاتدی غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ به مرور کم می‌شود. این سلول غلظتی تا زمانی کار می‌کند که غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ در دو نیم‌سلول یکسان شود.

از جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، واکنش کلی این سلول غلظتی به دست می‌آید.



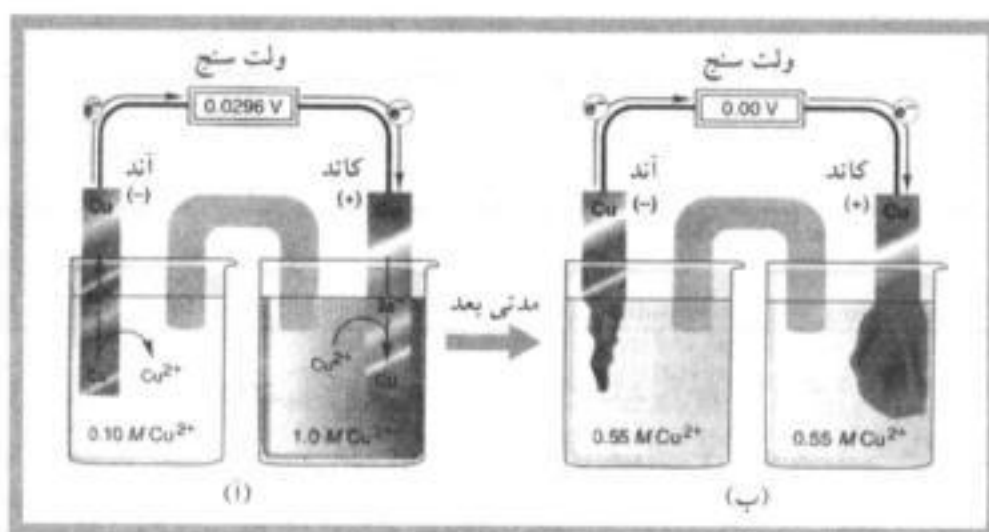


نکته مهم: برای تعیین ولتاژ مربوط به سلول‌های غلظتی از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

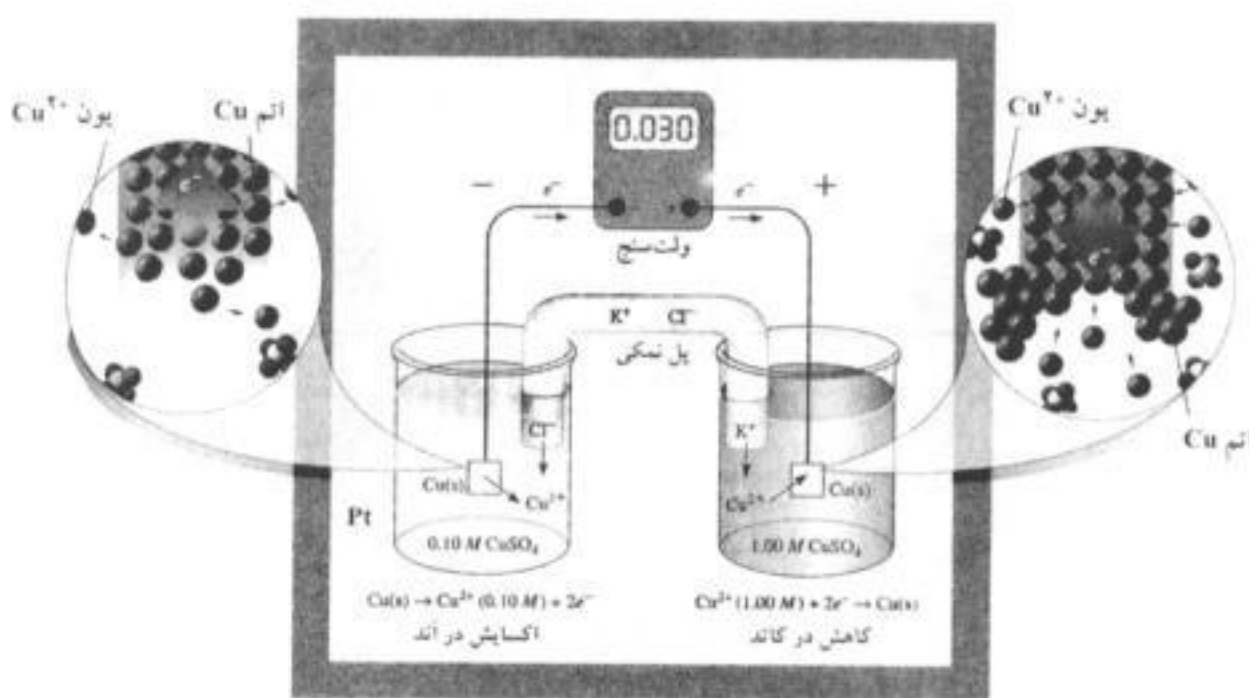
$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}}$$

در رابطه‌ی فوق منظور از n، تعداد الکترون‌های مبادله شده در نیم‌واکنش مربوطه است. به عبارت دیگر n، ضریب الکترون در نیم‌واکنش‌ها است. به عنوان مثال ولتاژ سلول غلظتی ذکر شده به صورت زیر تعیین می‌شود.

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]_{\text{کم‌تر}}}{[Fe^{2+}]_{\text{بیش‌تر}}} = -\frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1} = 0.0295 \text{ ولت}$$



شکل (۲۰) - سلول غلظتی مس آ- آغاز کار دستگاه: ب - پایان کار



شکل (۲۱) - جابه‌جایی الکترون‌ها و یون‌ها در سلول غلظتی مس

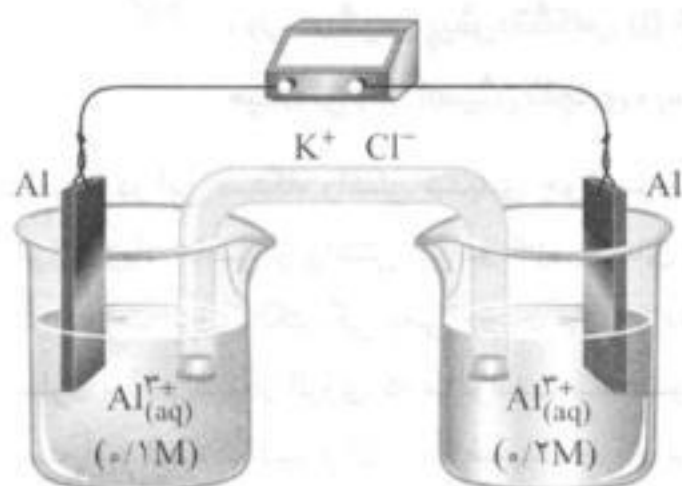
۱- این معادله در واقع حالت ویژه‌ای از معادله‌ی نرنست است. والنرنست (Valter Nernst) در سال ۱۸۸۹ برای تعیین ولتاژ سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی در حالت‌های

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

غیراستاندارد معادله‌ی مقابل را از آنجا داد که این معادله امروزه به معادله‌ی نرنست معروف است.

در این رابطه منظور از Q همان خارج قسمت واکنش است. در سلول‌های غلظتی اگر فرض کنیم شرایط استاندارد باشد یعنی غلظت کاتیون‌ها در دو نیم‌سلول با یکدیگر مساوی باشد، اختلاف پتانسیل بین آنها برابر صفر بوده و مقدار E° برابر صفر می‌شود. از طرفی با توجه به واکنش کلی سلول‌های غلظتی، مقدار Q برابر نسبت غلظت کم‌تر کاتیون به غلظت بیش‌تر کاتیون است. بدین ترتیب معادله‌ی نرنست به صورت زیر در می‌آید.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q \Rightarrow E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}} \Rightarrow E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}}$$



مثال ۱: با توجه به شکل مقابل که مربوط به سلول غلظتی آلومینیم

است، ولتاژ سلول مورد نظر برحسب ولت کدام است؟

- (۱) ۰/۰۱۷۷
- (۲) ۰/۰۱۹۶
- (۳) ۰/۰۲۹۵
- (۴) ۰/۰۰۵۹

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}]_{\text{کمتر}}}{[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}]_{\text{بیشتر}}} = -\frac{0.059}{3} \log \frac{0.1}{0.2} = -\frac{0.059}{3} \times -0.3 = 0.0059$$

توجه: همان‌طور که در بخش ۳ نیز اشاره کردم، لگاریتم برخی از اعداد مانند ۲، ۳ و ۵ را باید حفظ باشید. در ضمن باید بدانید که:

$$\log \frac{1}{x} = -\log x \quad \text{مثال:} \quad \log \frac{1}{2} = -\log 2 = -(0.3)$$



مثال ۲: با توجه به شکل مقابل، اگر ولتاژ سلول در لحظه‌ی

آغاز کار دستگاه برابر ۰/۰۰۸۸۵ ولت باشد، غلظت یون Cu^{2+} در

نیم سلول آندی کدام است؟

- (۱) ۰/۰۵
- (۲) ۰/۵
- (۳) ۰/۰۱
- (۴) ۰/۰۲

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده، می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \times \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{کمتر}}}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{بیشتر}}} \Rightarrow 0.00885 = -\frac{0.059}{2} \times \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{کمتر}}}{0.1} \Rightarrow \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{0.1} = -0.3$$

همان‌طور که می‌دانید $\log 2 = 0.3$ است پس $\log \frac{1}{2} = -0.3$ می‌باشد، پس می‌توان نوشت:

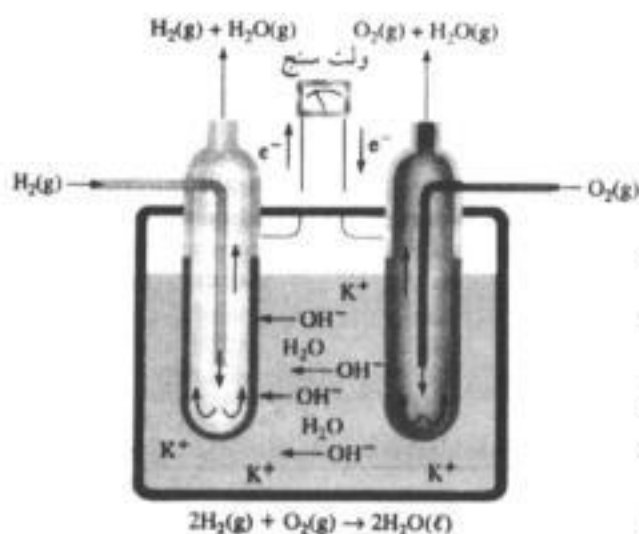
$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{0.1} = \frac{1}{2} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

سلول سوختی (استفاده‌ی صلح‌آمیز از انرژی‌های سوختی و انفجاری!)

در سلول‌های سوختی^۱ به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل (مانند H_2 یا CH_4) به آرامی اکسید می‌شود. این سلول‌ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد به کار خود، یعنی تولید برق، ادامه می‌دهند. شکل زیر نمونه‌ای از یک سلول سوختی را نشان می‌دهد. این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.



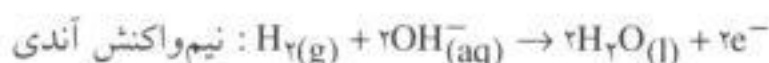
ولی در شیمی پیش‌دانشگاهی (۱) خوانده بودیم که واکنش بین گاز هیدروژن و گاز اکسیژن انفجاری و بسیار خطرناک است!



شکل (۲۲) - سلول سوختی

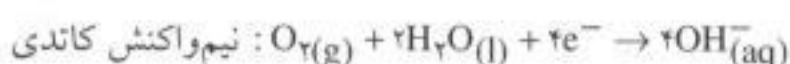
بله، اما در این دستگاه واکنش شدیدی چون سوختن هیدروژن کاملاً کنترل می‌شود و انرژی زیاد حاصل از واکنش این دو گاز، به جای این که به صورت گرما و انفجار باشد، به صورت انرژی الکتریکی یعنی جریان برق در دسترس قرار می‌گیرد. در واقع در این سلول می‌خواهیم از انرژی که می‌توانست به صورت انفجاری آزاد شود به صورت صلح‌آمیز استفاده کنیم و آن را به صورت جریان برق درآوریم! حال ببینیم این سلول سوختی چگونه کار می‌کند. ابتدا وضعیت آند و سپس وضعیت کاتد را بررسی می‌کنیم.

● **آ - در آند:** به دقت به شکل (۲۳) نگاه کنید. در این شکل الکتروود سمت چپ که از جنس گرافیت متخلخل است نقش آند را دارد. گاز هیدروژن به صورت یک جریان پیوسته از سمت چپ وارد این الکتروود می‌شود. این گاز دائماً در تماس با جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است. از طرفی یون‌های OH^- که در محلول الکتروولیت دستگاه (یعنی محلول KOH) وجود دارند به سمت آند مهاجرت می‌کنند (آنیون‌ها همواره به سمت آند مهاجرت می‌کنند) و با عبور از دیواره‌ی متخلخل گرافیتی در تماس با مولکول‌های گازی H_2 قرار گرفته و واکنش زیر را انجام می‌دهند.



با توجه به این که جریان پیوسته‌ای از گاز هیدروژن در حال عبور از جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است، مولکول‌های آب حاصل، بر اثر فشار گاز، تبخیر شده و به همراه گاز هیدروژن اضافی از قسمت فوقانی الکتروود آندی خارج می‌شوند. از آنجایی که گرافیت رسانایی الکتریکی خوبی دارد الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی از طریق جداره‌ی گرافیت متخلخل به سمت سیم رابط هدایت شده و از آنجا به سمت الکتروود کاتدی مهاجرت می‌کنند.

● **ب - در کاتد:** الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی از طریق سیم رابط به سطح الکتروود کاتدی که آن هم از جنس گرافیت متخلخل است منتقل می‌شوند. در الکتروود کاتدی، گاز اکسیژن به صورت یک جریان پیوسته از سمت راست وارد این الکتروود می‌شود. گاز O_2 که دائماً در تماس با جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است، الکترون‌های فرستاده شده از طرف آند را از سطح گرافیت متخلخل جذب نموده و واکنش زیر را انجام می‌دهد.



پیششید! برای انجام نیم‌واکنش کاتدی، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ از کجا آمد؟

همان‌طور که از شکل (۲۳) پیداست، الکتروودهای گرافیتی متخلخل در محلولی از KOH قرار دارند. مولکول‌های آب موجود در محلول KOH، به مرور به داخل گرافیت متخلخل نفوذ می‌کنند و در واقع گرافیت متخلخل، نمناک می‌شود و مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ که برای انجام نیم‌واکنش کاتدی لازم بودند از این طریق تأمین می‌شوند.



سرنوشت یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ که در نیم‌واکنش کاتدی تولید شده‌اند چه می‌شود؟

۱- به وسیله‌ی سلول‌های سوختی می‌توان بیش از ۸۰٪ انرژی شیمیایی مواد سوختی را به انرژی الکتریکی مفید تبدیل کرد، بدون آن که آلودگی زیادی در محیط زیست ایجاد شود، در حالی که در نیروگاه‌های حرارتی ابتدا انرژی حاصل از فرایند سوختن، آب را بخار می‌کند، بخار تولید شده توربینی را به حرکت درمی‌آورد که این نیز به نوبه‌ی خود ژنراتوری را به حرکت درمی‌آورد. در این حالت چیزی حدود ۲۰٪ انرژی شیمیایی سوخت‌ها قابل تبدیل به برق است و در عین حال با ایجاد آلودگی زیادی در محیط زیست همراه است. از این رو طراحی و توسعه‌ی سلول‌های سوختی در جهت استفاده‌ی بهینه از انرژی مواد سوختی، جایگاه ویژه‌ای در دنیای علمی آینده دارد.

۲- لایه‌ی گرافیت متخلخل، کاتالیزگرهای مناسب نیز قرار می‌دهند تا سرعت انجام نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی افزایش یابد.

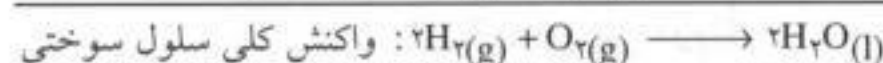
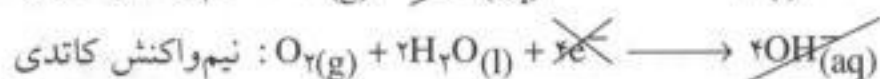
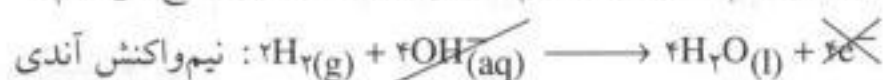
این یون‌ها وارد محلول الکترولیت شده و مانند سایر یون‌های OH⁻(aq) به طرف آند مهاجرت می‌کنند (یادتان باشد که آنیون‌ها همواره باید به سمت آند مهاجرت کنند).



پیششید! با توجه به شکل ۲۲، از قسمت فوقانی الکتروکاتدی، علاوه بر O_۲ اضافی، مولکول‌های H_۲O(g) نیز در حال خارج شدن هستند. این مولکول‌ها از کجا آمده‌اند؟

همان‌طور که توضیح دادم، گرافیت متخلخل که در محلول آبی KOH قرار دارد، حالتی نمناک دارد. قسمتی از مولکول‌های آب که باعث ایجاد حالتی نمناک شده‌اند در نیم‌واکنش کاتدی مصرف می‌شوند و قسمتی از این مولکول‌ها نیز توسط جریان پیوسته‌ی گاز اکسیژن، به صورت بخار در آمده و به همراه O_۲ اضافی از قسمت فوقانی الکتروکاتدی خارج می‌شوند.

واکنش کلی سلول سوختی: برای تعیین واکنش کلی سلول سوختی، باید کاری کنیم که ضریب الکترون (e⁻) در دو نیم‌واکنش یکسان شود. بدین منظور، ابتدا نیم‌واکنش آندی را در ۲ ضرب می‌کنیم و سپس دو نیم‌واکنش را با یکدیگر جمع می‌کنیم.



همان‌طور که مشاهده می‌شود واکنش کلی این سلول به صورت سوختن یک ماده (H_۲) است به همین دلیل به این دستگاه، سلول سوختی می‌گوییم.



حالا می‌فهمیم! اگر H_۲(g) و O_۲(g) به طور مستقیم این واکنش را انجام می‌دادند اثری حاصل از واکنش آن‌ها به صورت انفجاری آزاد می‌شد. ولی به کمک دستگاه سلول سوختی، مبادله‌ی الکترون بین H_۲(g) و O_۲(g) به طور غیرمستقیم و از طریق سیم رابط انجام شد و پدین ترتیب آن اثری که می‌توانست به صورت انفجاری آزاد شود، کنترل شده و به صورت جریان برق در آمده است.

دقیقاً

کاربردهای سلول سوختی: چند مورد از کاربردهای سلول سوختی به قرار زیر است:

۱- تأمین برق و آب آشامیدنی فضاپیماها

۲- تأمین برق بیمارستان‌ها

۳- تأمین نیروی محرکه‌ی وسایل نقلیه‌ی سنگین و سبک

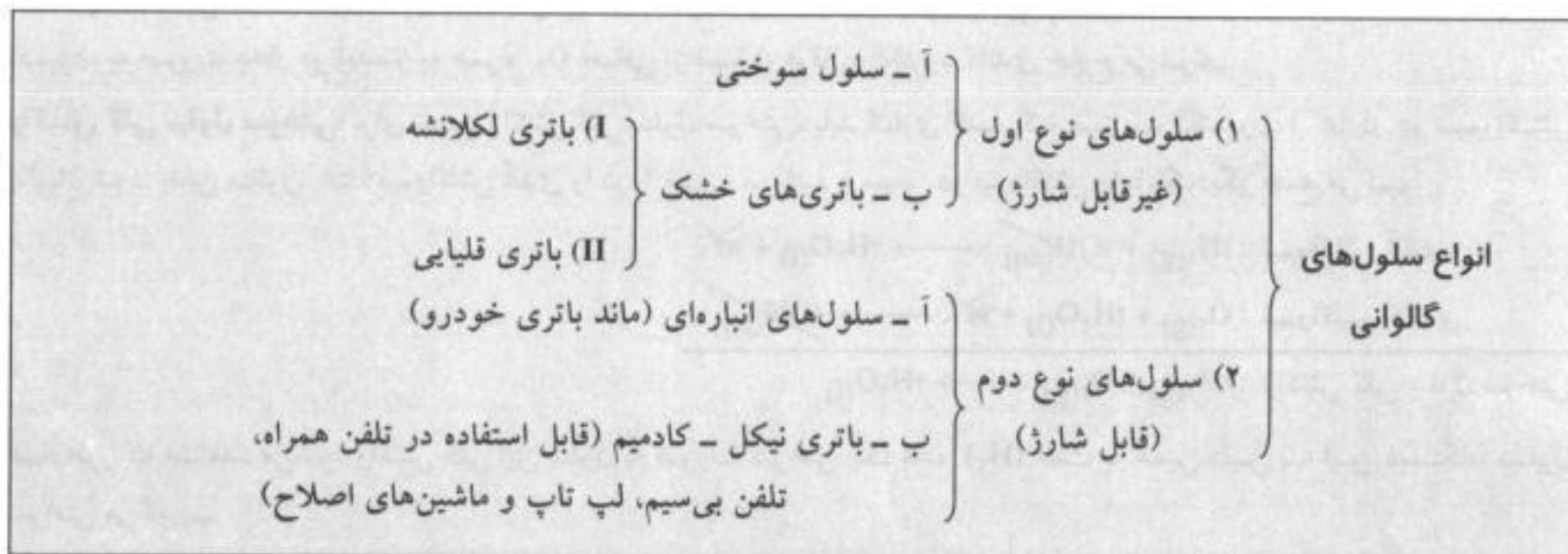
امروزه سلول‌های سوختی تازه‌ای به بازار راه یافته‌اند که در آن‌ها به جای گاز خطرناک و آتش‌گیری چون هیدروژن، سوختی ارزان‌تر و کم‌خطرتر، مانند متان (CH_۴، گاز شهری) یا برخی هیدروکربن‌های دیگر به کار می‌رود.

انواع سلول‌های گالوانی

سلول‌های گالوانی را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

- ۱- سلول‌ها یا باتری‌های نوع اول (باتری‌های یک‌بار مصرف!): این نوع سلول‌ها با تمام شدن واکنش‌دهنده‌های موجود در آند غیرفعال می‌شوند و امکان شارژ یا پر کردن دوباره‌ی آن‌ها وجود ندارد. سلول‌های سوختی و باتری‌های خشک از جمله سلول‌های نوع اول هستند. در ضمن باتری لکلانسه و باتری قلیایی از مهم‌ترین انواع باتری‌های خشک هستند پس این دو نوع باتری نیز جزو سلول‌های نوع اول هستند.

● ۲- سلول‌ها یا باتری‌های نوع دوم: این نوع سلول‌ها هم به عنوان یک سلول گالوانی و هم به عنوان یک سلول الکترولیتی عمل می‌کنند. بدین ترتیب که این نوع سلول‌ها به هنگام تولید برق، به عنوان سلول گالوانی عمل می‌کنند اما به هنگام شارژ شدن یک سلول الکترولیتی هستند. در واقع حین شارژ شدن، واکنش‌هایی که در مرحله‌ی تولید برق به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شوند، با عبور جریان الکتریکی در جهت معکوس رانده می‌شوند. سلول‌های انباره‌ای (مانند باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ (مانند باتری نیکل - کادمیم) جزو سلول‌های نوع دوم هستند. این نوع سلول‌ها را می‌توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد. لازم به ذکر است که از باتری نیکل - کادمیم در ابزارهای مانند تلفن‌های بی‌سیم، رایانه‌ی قابل حمل (لپ‌تاپ)، تلفن همراه و ماشین‌های اصلاح استفاده می‌شود. به‌طور کلی در مورد انواع سلول‌های گالوانی بهتر است به تقسیم‌بندی زیر توجه فرمایید.




آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۴ و ۱۵ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

قسمت سوم بخش ۴

بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°

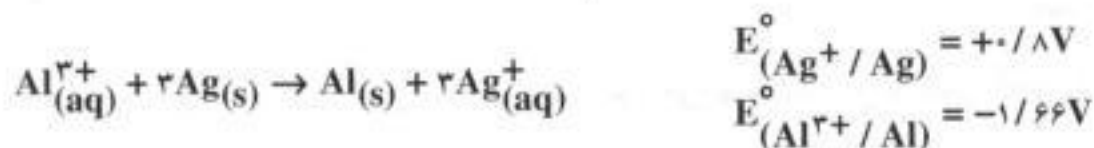
هنگامی که یک واکنش را به ما می‌دهند و می‌پرسند که انجام‌پذیر است یا خیر؟ ابتدا عنصرهای اکسایش و کاهش یافته را مشخص می‌کنیم سپس به کمک رابطه‌ی زیر، E° واکنش را حساب می‌کنیم، که اگر E° واکنش، مثبت شد می‌گوییم واکنش انجام‌پذیر (خودبه‌خودی) است اما اگر E° واکنش منفی شد نشان دهنده‌ی آن است که آند و کاتد برعکس فرض شده‌اند بنابراین می‌گوییم واکنش مورد نظر انجام‌پذیر (خودبه‌خودی) نیست.

$$\text{(نیم واکنش اکسایش یافته یا آند)} - E^\circ - \text{(نیم واکنش کاهش یافته یا کاتد)} = E^\circ \text{ واکنش}$$

بیخشید، شما قبلاً گفته بودید که E° سلول‌های گالوانی همواره مثبت است پس چگونه ممکن است E° یک واکنش منفی باشد؟ 

در تعیین E° سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، خودمان آند و کاتد را به درستی تعیین می‌کردیم و چون E° کاتد همواره از E° آند بزرگ‌تر بود، E° سلول همواره عددی مثبت می‌شد. اما در این مبحث آند و کاتد طبق واکنش داده شده توسط طراح سؤال (و نه به کمک مقادیر E°) تعیین می‌شود. بنابراین ممکن است طراح سؤال عمداً واکنش را طوری داده باشد که انجام‌ناپذیر باشد و مقدار E° آن منفی باشد. برای روشن‌تر شدن موضوع به بررسی چند مثال می‌پردازیم.

مثال ۱: مقدار E° را برای واکنش مقابل تعیین نموده و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟ 



جواب:



آقا اجازه! بذارید من توضیح بدم! با توجه به این که E° مربوط به Ag بزرگ‌تره می‌فهمیم که Ag نقش کاتد رو داره و Al که E° کوچک‌تری داره، نقش آند رو ایفا می‌کنه، پس E° واکنش این چوری محاسبه می‌شه:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = +0/8 - (-1/66) = +2/46$$

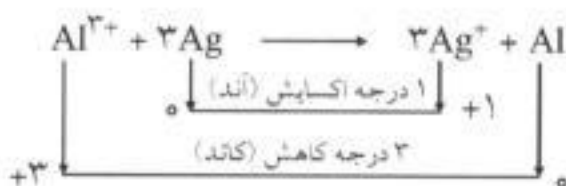
چون E° این واکنش مثبت شد، پس این واکنش انجام‌پذیره.

طبق معمول باز هم به حرف‌های من توجه نکردید! اگر قرار باشد به روش شما عمل کنیم همه‌ی واکنش‌هایی که در تست‌ها مطرح می‌شوند انجام‌پذیر هستند! ایراد شما این است که آند و کاتد را از روی مقادیر E° تعیین کردید نه از روی واکنش. توجه داشته باشید که در این مبحث، با توجه به این که واکنش توسط طراح مطرح می‌شود، آند و کاتد را از روی واکنش و با توجه به تغییرات عدد اکسایش تعیین می‌کنیم نه از روی مقادیر E° .



خب آقا، پس باید چه چوری عمل کنیم!!

ابتدا تغییرات عدد اکسایش را تعیین می‌کنیم تا آند و کاتد مشخص شوند.



حال مقدار E° واکنش را محاسبه می‌کنیم.

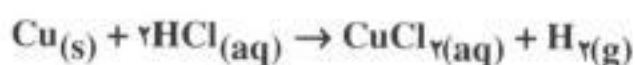
$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = -1/66 - (+0/8) = -2/46 \text{ ولت}$$

با توجه به این که مقدار E° واکنش فوق، عددی منفی شد می‌فهمیم که واکنش فوق انجام‌پذیر نیست. به عبارت دیگر طراح سؤال، یک واکنش قلبی و غیرواقعی را مطرح کرده است.

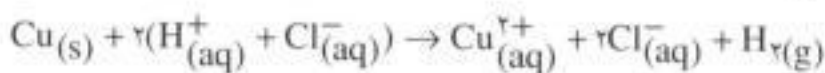


مثال ۲: مقدار E° را برای واکنش مقابل محاسبه کنید و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

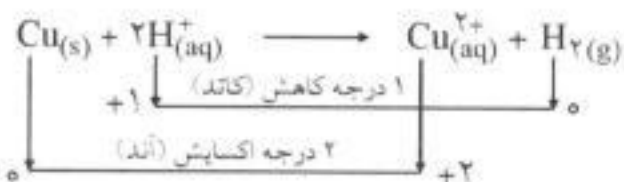
$$(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0/34\text{V})$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم.



با حذف یون‌های تماشاگر، یعنی $\text{Cl}^-_{\text{(aq)}}$ ، از طرفین واکنش، خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم. توجه داشته باشید که E° مربوط به نیم‌واکنش $(2\text{H}^+_{\text{(aq)}}/\text{H}_2\text{(g)})$ برابر صفر ولت است، پس:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = 0 - (+0/34) = -0/34\text{V}$$

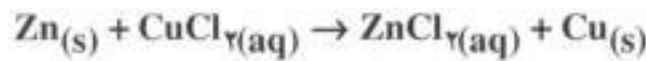
با توجه به این که E° واکنش، عددی منفی شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر نیست.



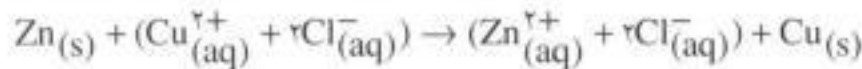
مثال ۳: مقدار E° را برای واکنش مقابل محاسبه کنید و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

$$E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76\text{V}$$

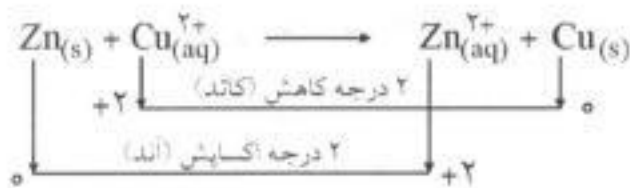
$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.34\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:



با حذف یون‌های ناظر، یعنی $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ، از طرفین واکنش، خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{(\text{کاتد})} - E^\circ_{(\text{آند})} = +0.34 - (-0.76) = +1.1\text{V}$$

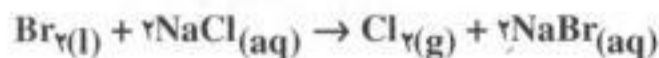
با توجه به این که مقدار E° واکنش، عددی مثبت شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر است.



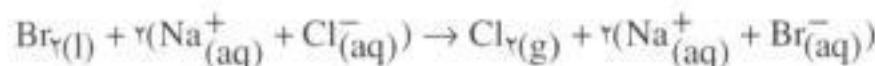
مثال ۴: انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش مقابل را با محاسبه E° تعیین کنید.

$$E^\circ_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)} = +1.36\text{V}$$

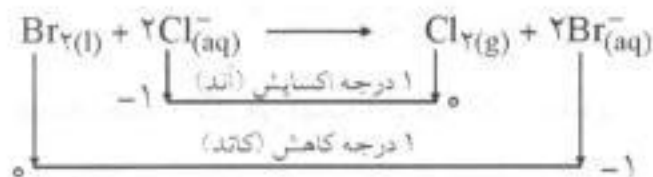
$$E^\circ_{(\text{Br}_2/2\text{Br}^-)} = +1.07\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:



با حذف یون‌های ناظر، یعنی $\text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$ ، از طرفین واکنش خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{(\text{کاتد})} - E^\circ_{(\text{آند})} = +1.07 - (+1.36) = -0.29\text{V}$$

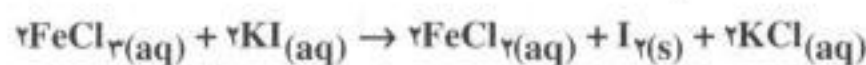
با توجه به این که مقدار E° واکنش، عددی منفی شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر نیست.



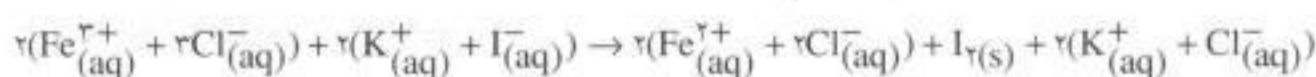
مثال ۵: مقدار E° را برای واکنش مقابل تعیین نموده و مشخص کنید که این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

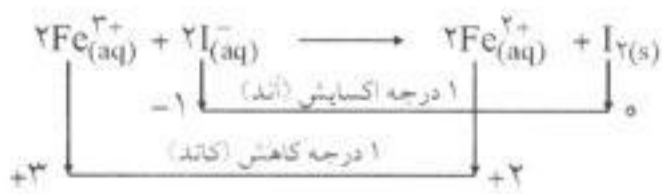
$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = +0.77\text{V}$$

$$E^\circ_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)} = +0.54\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:





در این واکنش شش یون $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ و دو یون $\text{K}^{+}(\text{aq})$ ، نقش یون ناظر را دارند، با حذف این یون‌ها از طرفین واکنش خواهیم داشت:

حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = +0/77 - (+0/54) = +0/23\text{V}$$

با توجه به این که مقدار E° واکنش، عددی مثبت شد می‌فهمیم که این واکنش انجام پذیر است.

روش سرعتی تعیین انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها بدون محاسبه E°

در تست‌هایی که چهار واکنش به شما داده می‌شود و می‌پرسند که کدام واکنش انجام پذیر یا کدام انجام ناپذیر است، اگر بخواهید برای هر چهار گزینه مقدار E° را محاسبه کنید طبعاً حل تست، بسیار وقت گیر خواهد بود.



آقا خدا عمرتون پده! اتفاقاً من هم نگران همین موضوع بودم! بی زحمت بفرمایید این جور تست‌ها رو چه طوری سریع تر

حل کنیم!

در این گونه تست‌ها پیشنهاد من این است که ابتدا با توجه به مقادیر E° (که همیشه خود طراح به شما می‌دهد) جدول E° را تنظیم کنید، یعنی نیم‌واکنش‌های دارای E° کوچک‌تر (منفی‌تر) را در بالا و نیم‌واکنش‌های دارای E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) را در پایین قرار دهید. حال برای تعیین انجام پذیر بودن یا نبودن هر یک از واکنش‌ها، نکته‌ی بسیار مهم زیر را به خاطر بسپارید.



نکته‌ی مهم: واکنش بین گونه‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش پایین‌تر با گونه‌ی سمت راست از نیم‌واکنش بالاتر انجام پذیر است. به عبارت دیگر **چپ پایین‌تر می‌تواند با راست بالاتر واکنش دهد.**



آقا، ما که چیزی نفهمیدیم!

عجله نکنید، الان می‌فهمید! فرض کنید مقادیر E° مربوط به نیکل و سرب به ما داده شده است. در این صورت ابتدا باید جدول E° را تنظیم کنیم. همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، در جدول E° ، طبق یک قرارداد، هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد آن را بالاتر و هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد آن را پایین‌تر قرار می‌دهیم. بدین ترتیب جدولی شبیه جدول زیر را تشکیل می‌دهیم.

جدول E°	
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	$E^\circ = -0/25\text{V}$
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	$E^\circ = -0/13\text{V}$

افزایش
 E°



آقا اجازه! تشکیل همین جدول، خودش کلی وقت می‌گیره!

جدول E°
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$

در جلسات آزمون، قرار نیست خط‌کشی کنید و جدولی بسیار زیبا مانند جدول فوق رسم کنید! حتی نیازی به نوشتن اعداد مربوط به E° ندارید. فقط حواستان جمع باشد که E° کوچک‌تر در بالا و E° بزرگ‌تر در پایین قرار گیرد. یعنی نوشتن چیزی شبیه نوشته‌های مقابل کفایت می‌کند. حال به سؤال‌های من پاسخ دهید.

به نظر شما قوی‌ترین اکسنده در بین گونه‌های مطرح شده چیست؟



: چون صحبت از اکسندۀ است باید به گونه‌های سمت چپ (یعنی Ni^{2+} و Pb^{2+}) توجه کنیم. از طرفی هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد یعنی در جدول E° پایین‌تر باشد گونه‌ی مورد نظر اکسندۀ قوی‌تری است. پس قوی‌ترین اکسندۀ Pb^{2+} است.

بله، به همین دلیل است که می‌گوییم **چپ پایین‌تر** اکسندۀ قوی‌تری است. حالا بگویید که در بین گونه‌های مورد نظر، قوی‌ترین کاهنده چیست؟

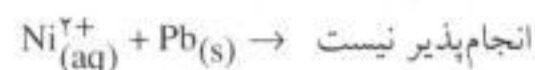


: چون صحبت از کاهنده است باید به گونه‌های سمت راست (یعنی Ni و Pb) توجه کنیم. از طرفی هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد یعنی در جدول E° بالاتر باشد، گونه‌ی مورد نظر کاهندۀ قوی‌تری است. پس قوی‌ترین کاهنده، Ni است.

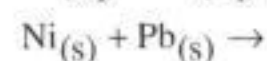
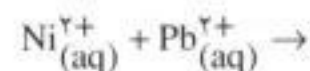
بسیار خوب، تا این‌جا به این نتیجه رسیدیم که Pb^{2+} قوی‌ترین اکسندۀ و Ni قوی‌ترین کاهنده است، یعنی Pb^{2+} تمایل به گرفتن الکترون و Ni تمایل به از دست دادن الکترون دارد. پس واکنش بین Ni و Pb^{2+} انجام‌پذیر است.



در یک الگوی کلی می‌توان گفت که واکنش بین گونه سمت چپ از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Pb^{2+}) با گونه‌ی سمت راست از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni) انجام‌پذیر است. اما واکنش بین گونه‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni^{2+}) با گونه‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Pb) انجام‌پذیر نیست.



خب، حالا نظرتان راجع به واکنش‌های زیر چیست؟



: راستش به نظر من این واکنش‌ها خنده‌آور هستند! چون که Pb^{2+} و Ni^{2+} هر دو اکسندۀ هستند و اصولاً نمی‌توانند به یکدیگر کاری داشته باشند. $\text{Pb}_{(\text{s})}$ و $\text{Ni}_{(\text{s})}$ نیز هر دو کاهنده هستند پس واکنشی بین آن‌ها انجام نمی‌شود.

بله، امیدوارم حالا فهمیده باشید که در جدول E° :

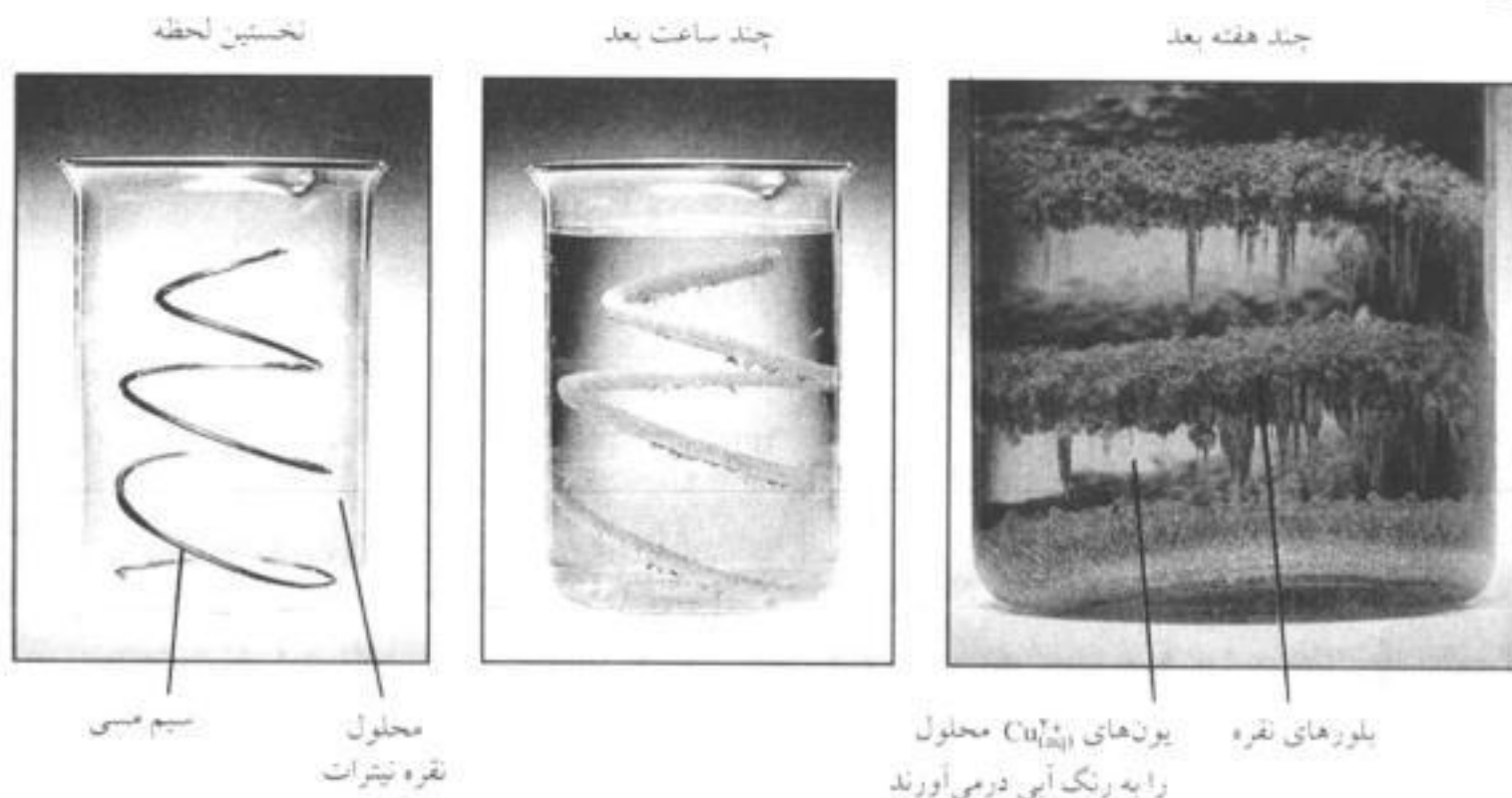
واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام‌پذیر است.

هنگامی که واکنش بین یک کاتیون فلزی و یک فلز خنثی دیگر مطرح است، برای سرعت عمل بیشتر، بهتر است به نکته‌ی زیر توجه بفرمایید.




نکته‌ی مهم: واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر با فلز خنثی بالاتر انجام‌پذیر است.

برای نمونه، در مثال فوق دیدید که واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Pb^{2+}) با فلز خنثی بالاتر (یعنی Ni) انجام‌پذیر است. توجه داشته باشید که نکته‌ی فوق، در واقع حالت ویژه‌ای از نکته‌ای است که گفته بودیم واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام‌پذیر است، زیرا کاتیون فلز پایین‌تر در واقع همان چپ پایین‌تر و فلز خنثی بالاتر در واقع همان راست بالاتر است.



شکل (۲۳) - قرار دادن یک سیم مسی در محلولی از نقره نیترات. معادله‌ی واکنش انجام شده را بنویسید و گونه‌های اکسند و کاهنده را مشخص کنید.

قبل از این که به حل تست‌های این قسمت پردازیم لازم است اشاره کنم که تست‌های مربوط به انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها، دو مدل آسان و دشوار دارد که نحوه‌ی برخورد ما با این تست‌ها متفاوت است.

بیخشید! منظورتان از مدل آسان و مدل دشوار چیست؟ از کجا بفهمیم که یک تست جزو مدل آسان است یا دشوار؟! 

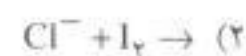
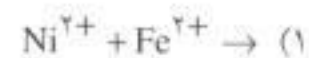
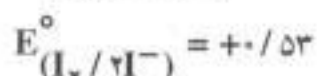
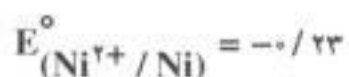
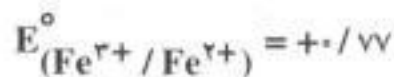
با بررسی مثال‌های زیر متوجه خواهید شد.

مثال ۱: واکنش بین کدام دو گونه انجام‌پذیر است؟ 



جواب: این تست از این بابت آسان است که همه‌ی گونه‌های مطرح شده در آن، در سری E° جایگاه معروفی دارند. در گزینه‌ی (۳) کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Sn^{2+}) می‌خواهد با فلز خنثی بالاتر از خود (یعنی Zn) واکنش دهد که چنین واکنشی انجام‌پذیر است.

مثال ۲: با توجه به اطلاعات داده شده، کدام واکنش انجام‌پذیر است؟ 



جواب: این تست از این بابت دشوار است که برخی از گونه‌های مطرح شده در آن در سری E° جایگاه معروفی ندارند. برای حل این گونه تست‌ها، توصیه می‌کنیم که ابتدا سری E° را بین نیم‌واکنش‌های داده شده مرتب کنید بدین ترتیب که نیم‌واکنش‌هایی که E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) دارند را پایین‌تر و نیم‌واکنش‌هایی که E° کوچک‌تر (منفی‌تر) دارند را بالاتر قرار دهید.

البته قبول دارم که این عمل، چیزی حدود ۲۰ ثانیه وقت شما را می‌گیرد ولی در عوض خطای شما را بسیار کاهش می‌دهد و تحلیل گزینه‌ها را راحت‌تر می‌کند.

حالا خوب توجه کنید و ببینید که چگونه سری E° را در این مثال مرتب کرده‌ایم. قبل از بررسی گزینه‌ها، بار دیگر شعار همیشگی! خود را تکرار می‌کنیم:

«واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام پذیر است.»

حال به بررسی تک‌تک گزینه‌ها می‌پردازیم:

جدول E°	
منفی‌تر ↑	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$
	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$
	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
مثبت‌تر ↓	$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$

گزینه‌ی (۱): انجام پذیر نیست، زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni^{2+}) نمی‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Fe^{2+}) واکنش دهد.

گزینه‌ی (۲): انجام پذیر نیست. زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی I_2) نمی‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Cl^-) واکنش دهد.

گزینه‌ی (۳): این گزینه که کاملاً در آفساید است! زیرا Ni و Cl^- هر دو جزء مواد سمت راست از نیم‌واکنش مربوط به خود هستند یعنی هر دو در نیم‌واکنش خود نقش کاهنده را دارند پس نمی‌توانند با یکدیگر واکنش دهند.

گزینه‌ی (۴): انجام پذیر است. زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش پایین‌تر (Fe^{2+}) می‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش بالاتر

(I^-) واکنش بدهد.

$$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{انجام پذیر است}} 2\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2$$
 با توجه به توضیحات، گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۳: با توجه به مقادیر E° برحسب ولت، کدام واکنش انجام پذیر است؟

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})} = +0.77, E^\circ_{(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})} = -0.44, E^\circ_{(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-)} = +1.07$$

$$E^\circ_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})} = +0.15, E^\circ_{(\text{I}_2 / 2\text{I}^-)} = +0.54$$



جواب: آیا می‌توانید تشخیص دهید که این تست جزو تست‌های آسان است یا جزو تست‌های دشوار؟



با توجه به این که برخی از نیم‌واکنش‌های داده شده مانند $(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$ و یا $(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})$ ، چایگاه معروفی در جدول E° ندارند می‌فهمیم که با مدل دشوار مواجه هستیم.

بله، با توجه به این که با مدل دشوار مواجه هستیم ابتدا به کمک مقادیر E° داده شده، جدول E° را تنظیم می‌کنیم بدین معنی که E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) را در پایین و E° کوچک‌تر (منفی‌تر) را در بالا قرار می‌دهیم. بدین ترتیب جدول مقابل را خواهیم داشت. در گزینه‌ی (۳)، چپ پایین‌تر (یعنی Br_2) با راست بالاتر (یعنی Sn^{2+}) واکنش داده است پس واکنش مربوط به گزینه‌ی (۳) انجام پذیر است.

جدول E°	
	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
	$2\text{H}^+ / \text{H}_2$
	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$
	$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$
	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
	$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$



مثال ۴: کدام واکنش زیر انجام پذیر است؟

$$E^\circ_{(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})} = -0.14, E^\circ_{(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg})} = -2.38, E^\circ_{(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})} = -0.44, E^\circ_{(\text{Al}^{3+} / \text{Al})} = -1.66$$

$$E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} = +0.8, E^\circ_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = +0.34, E^\circ_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe})} = +0.77$$

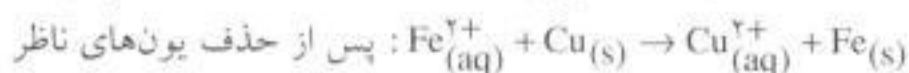
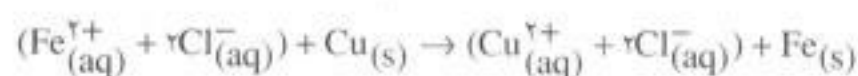


جواب:

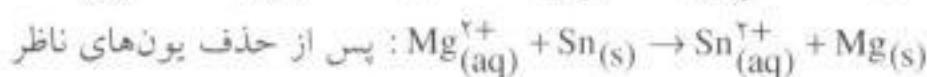
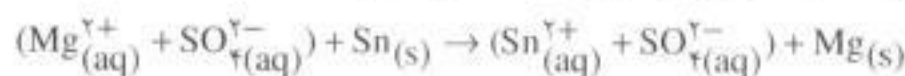


آقا فکر کنم این از او مثال‌های خیلی خیلی سخته! چون قیافش کاملاً با مثال‌های قبلی فرق می‌کنه! در این تست اصلاً کاتیون نمی‌بینیم!

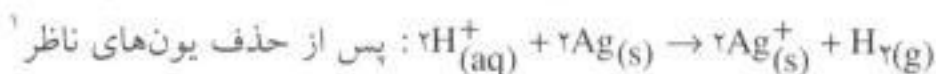
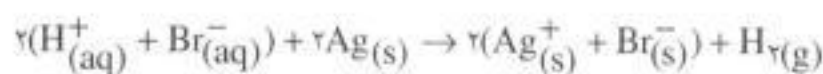
نه، اتفاقاً این تست هم جزو تست‌های آسان محسوب می‌شود، که البته یون‌های ناظر از طرفین واکنش حذف نشده‌اند به همین دلیل در نگاه اول کاتیونی را نمی‌بینید. برای این که موضوع روشن‌تر شود، در همهی گزینه‌ها، ابتدا مواد را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم و سپس یون‌های ناظر را از طرفین واکنش حذف می‌کنیم. (البته در جلسات آزمون مراحل زیر را باید ذهنی انجام دهید.)
گزینه‌ی (۱): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



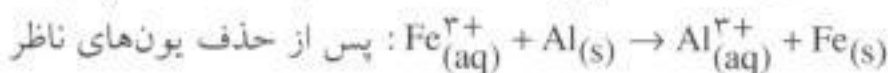
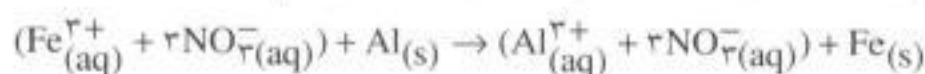
گزینه‌ی (۲): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



گزینه‌ی (۳): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



گزینه‌ی (۴): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین واکنش حذف می‌کنیم.



در گزینه‌ی (۴)، واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Fe^{3+}) با فلز خنثی بالاتر (یعنی Al) مطرح شده است پس این واکنش انجام‌پذیر است.

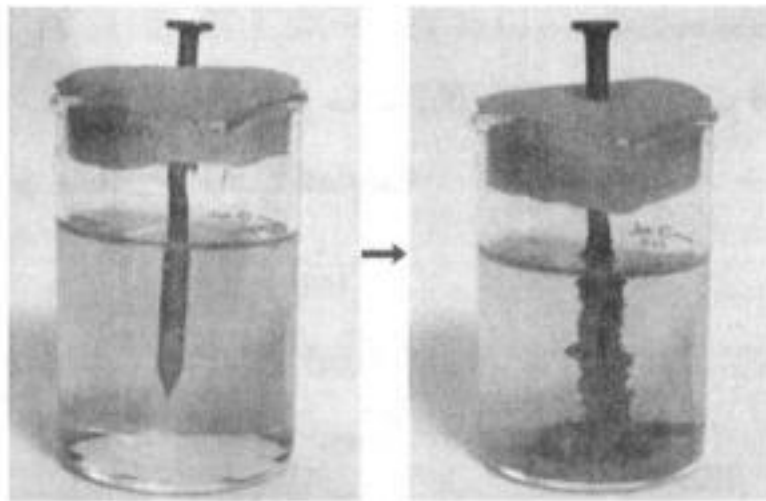


مثال ۵: کدام فلز می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟

(۱) Mg (۲) Cu (۳) Ag (۴) Ni

جواب: اگر فلزی بتواند با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ واکنش دهد، می‌تواند فلز آهن (Fe) را آزاد کند، پس گزینه‌ای درست است که بتواند با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ واکنش دهد. فلز Mg در سری E° بالاتر از Fe^{2+} قرار دارد پس واکنش بین Mg (فلز خنثی بالاتر) با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (کاتیون فلز پایین‌تر) انجام‌پذیر است یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

۱- با توجه به این که AgBr یک ماده‌ی نامحلول است در واقع یون‌های $\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$ ، یون ناظر نیستند زیرا از فاز محلول (aq) به فاز جامد (s) تبدیل شده‌اند اما چون در مبادله‌ی الکترون نقشی نداشته‌اند، آن‌ها را شبیه یون ناظر، از طرفین واکنش حذف کرده‌ایم.



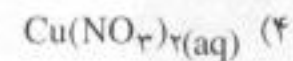
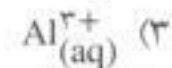
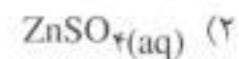
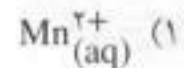
قرار دادن میخ آهنی در محلول

بعد از چند ساعت

مثال ۶: با توجه به شکل مقابل، محلول مورد نظر حاوی



کدام ماده بوده است؟



جواب: شکل مورد نظر نشان می‌دهد که کاتیون موجود در محلول با میخ آهنی واکنش داده است و فلز آن جایگزین فلز آهن شده است. در

میان گزینه‌ها فقط $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، یعنی محلول $Cu(NO_3)_2$ ، می‌تواند با فلز آهن واکنش دهد زیرا یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ در جدول E° پایین‌تر از Fe قرار دارد. پس گزینه‌ی (۴) درست است.

مثال ۷: کدام گزینه درست است؟



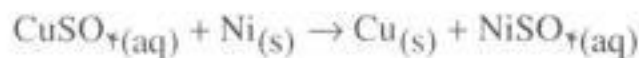
(۱) برای تهیه‌ی فلز مس می‌توان تیغه‌ای از فلز نیکل را در محلول $CuSO_4$ قرار داد.

(۲) آهن می‌تواند آلومینیم را از محلول دارای یون‌های آلومینیم خارج کند.

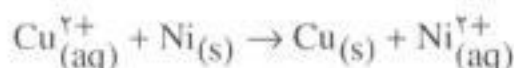
(۳) واکنش بین تیغه‌ی نقره‌ای با محلول آبی دارای یون‌های مس (II) انجام‌پذیر است.

(۴) با وارد کردن تیغه‌ای از نیکل در محلول روی سولفات، فلز روی به دست می‌آید.

جواب: اگر تیغه‌ای از فلز نیکل را در محلول $CuSO_4$ قرار دهیم، واکنش زیر انجام خواهد شد:

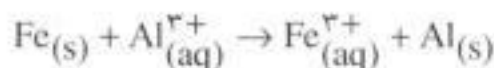


پس از حذف یون‌های ناظر (یعنی یون‌های SO_4^{2-}) از طرفین واکنش خواهیم داشت:



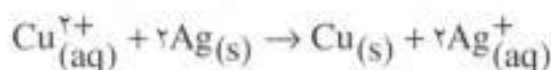
در این فرایند، کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Cu^{2+}) با فلز خنثی بالاتر از خود (یعنی Ni) واکنش داده است پس این واکنش یک واکنش انجام‌پذیر است. به عبارت دیگر با قرار دادن تیغه‌ای از فلز Ni(s) در محلول دارای یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، فلز Cu(s) به دست می‌آید. یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:



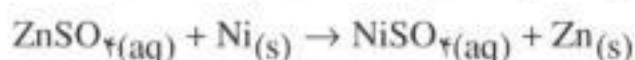
گزینه‌ی (۲): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:

این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (یعنی Al^{3+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود یعنی Fe واکنش دهد. به عبارت دیگر $Fe(s)$ نمی‌تواند $Al(s)$ را از محلول دارای یون‌های $Al^{3+}_{(aq)}$ خارج کند.

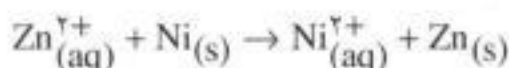


گزینه‌ی (۳): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:

این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (Cu^{2+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود (یعنی Ag) واکنش دهد.



گزینه‌ی (۴): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:

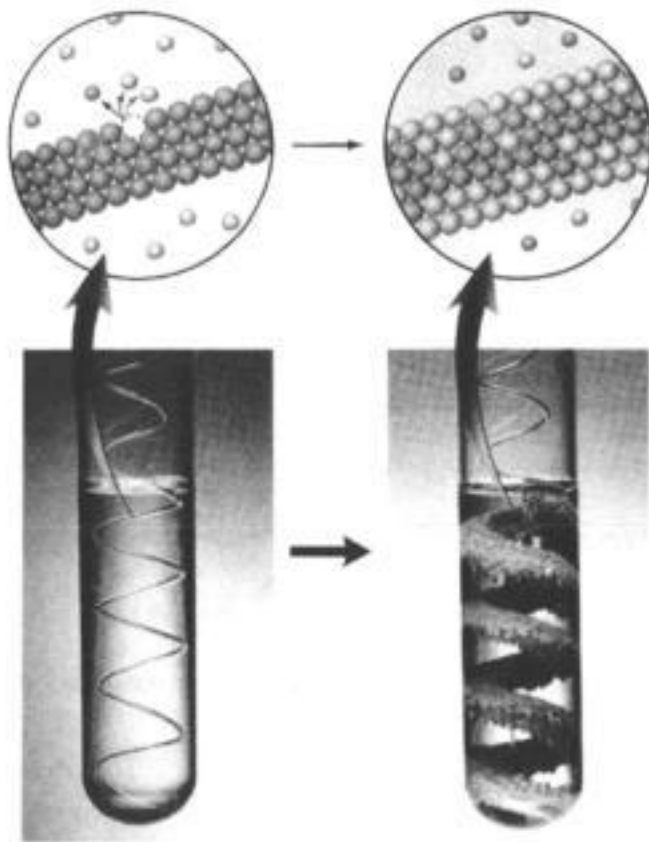


پس از حذف یون‌های ناظر از طرفین واکنش خواهیم داشت:

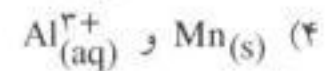
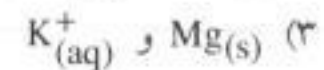
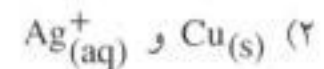
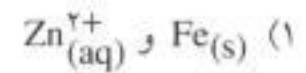
این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (یعنی Zn^{2+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود (یعنی Ni) واکنش دهد. بنابراین با وارد کردن تیغه‌ای از نیکل در محلول روی سولفات، هیچ اتفاقی نمی‌افتد و فلز روی به دست نمی‌آید.



مثال ۸: با توجه به شکل مقابل، جنس سیم فلزی و کاتیون موجود



در محلول به ترتیب کدام‌اند؟



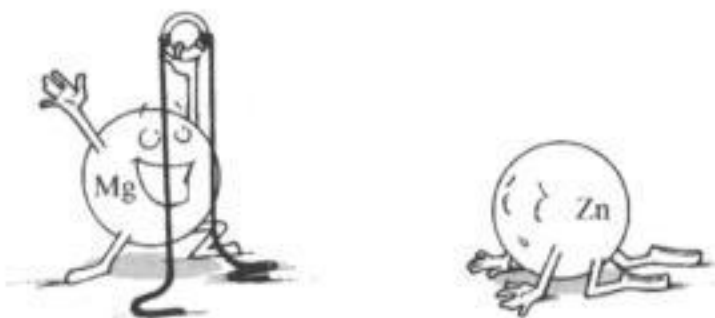
جواب: طبق شکل داده شده، بین کاتیون موجود در محلول و سیم فلزی، واکنش انجام شده است پس گزینه‌ای درست است که شامل کاتیون فلز پایین‌تر و فلز خشتی بالاتر باشد یعنی گزینه‌ی (۲) درست است.



فکر کنید: به مسابقه‌ی زیر بین اتم‌های منیزیم و روی توجه کنید. با توجه به نتیجه‌ی مسابقه، به نظر شما خاصیت

کاهندگی منیزیم بیشتر است یا روی؟ چگونه به این نتیجه رسیدید؟

سکانس دوم



سکانس اول

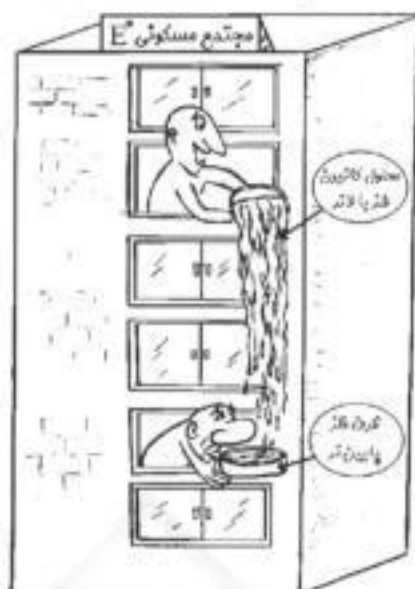


نگهداری محلول‌ها در ظرف فلزی: در بسیاری از تست‌های کنکور سراسری و آزاد مشاهده می‌شود که از شما می‌پرسند برای نگهداری فلان محلول، ظرف موردنظر باید از جنس کدام فلز باشد. برای حل این‌گونه تست‌ها باید جمله‌ی زیر را به‌خاطر بسپارید:

نکته‌ی مهم: محلول نمک یا کاتیون یک فلز را باید در ظرفی از جنس فلز پایین‌تر (در سری E°) نگهداری

نمود.

علت این امر این است که ظرف موردنظر باید از جنس فلزی باشد که کاتیون موجود در محلول نتواند با آن واکنش دهد تا محلول و ظرف هر دو سالم باقی بمانند. به‌عنوان مثال محلولی از نقره نیترات را نمی‌توان در ظرف آلومینیومی نگهداری کرد زیرا فلز Ag در سری E° پایین‌تر از Al است و یون‌های Ag^+ می‌توانند با ظرف آلومینیومی واکنش دهند و باعث اکسایش و پوسیدگی ظرف شوند. اما محلولی از آلومینیوم نیترات را می‌توان در ظرف نقره‌ای نگهداری نمود زیرا فلز Ag در سری E° پایین‌تر از آلومینیوم است و یون‌های Al^{3+} موجود در محلول نمی‌توانند با ظرف نقره‌ای واکنش دهند.



برای این که نکته‌ی مربوط به این قسمت را بهتر به خاطر بسپارید از یک تمثیل استفاده می‌کنیم: اگر سری E° را به صورت طبقات یک آپارتمان در نظر بگیریم و فرض کنیم یک همسایه‌ی مردم‌آزار! از یک طبقه‌ی معین، محلولی از کاتیون یک فلز را واژگون کند در این صورت، محلول در طرف فلزی همسایه‌های طبقات پایین‌تر از خود، ریخته خواهد شد نه در طرف همسایه‌های طبقات بالاتر! و این نشان می‌دهد که برای نگهداری محلول کاتیون یک فلز باید ظرفی از جنس فلز پایین‌تر داشته باشیم. اصلاً بهتر است تصویر مقابل را به خاطر بسپارید:



مثال: برای نگهداری محلولی از آهن (II) سولفات، ظرف ساخته شده از جنس کدام فلز مناسب است؟

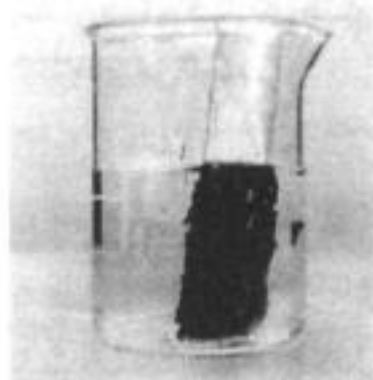
Mg (۴)

Al (۳)

Cu (۲)

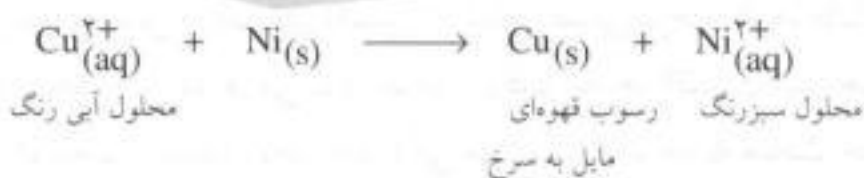
Zn (۱)

جواب: همان‌طور که اشاره شد، برای نگهداری محلول کاتیون یک فلز باید ظرفی از جنس فلز پایین‌تر داشته باشیم. پس گزینه‌ی (۲) درست است.



شکل (۲۴) - واکنش تیغهی نیکل با محلول CuSO₄

نکته: محلول دارای یون‌های Cu²⁺(aq)، آبی‌رنگ است. با وارد کردن یک تیغهی نیکلی در چنین محلولی، رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است تشکیل می‌شود. فلز مس روی تیغهی نیکلی می‌نشیند و در عوض یون‌های Ni²⁺(aq) که سبزرنگ هستند وارد محلول می‌شوند. واکنش انجام شده به صورت زیر است.



آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۶ تا ۱۸ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

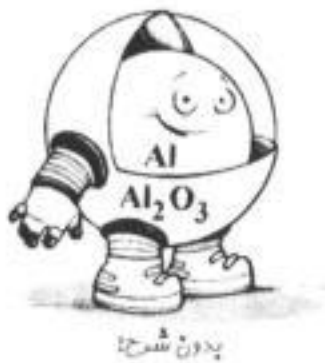
قسمت چهارم بخش ۴

زنگ زدن و خوردگی آهن

به طور کلی به تُرد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی^۱ گفته می‌شود. خوردگی یک واژه‌ی عام است که در مورد آهن، اغلب زنگ زدن^۲ نامیده می‌شود.

آقا اجازه! چه عاملی باعث خوردگی فلزها می‌شود؟

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز (به جز فلزهای نجیب یعنی طلا، پلاتین و پالادیم) را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. همین واکنش‌پذیری بیش از اندازه‌ی اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ زدن، به مرور زمان سبب ترد شدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می‌شود. عوامل دیگری به جز اکسیژن نیز خوردگی فلزها را در پی دارند. برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی دچار خوردگی می‌شوند. با توجه به مبحث خوردگی، می‌توان فلزها را به سه دسته تقسیم نمود.



● ۱- فلزهای نجیب: فلزهایی هستند که دچار خوردگی نمی‌شوند. این فلزها عبارت‌اند از طلا (Au)، پلاتین (Pt) و پالادیم (Pd).

● ۲- فلزهای قارونک: قارونک حرف اول فلزهای قلع، آلومینیم، روی، وانادیم، نیکل و کروم است. این فلزها در معرض اکسیژن و رطوبت، یک لایه‌ی بسیار نازک، چسبنده و محافظ ایجاد می‌کنند که مانع خوردگی آنها می‌شود.^۳

1. Corrosion
2. Rusting

۳- بسیاری از اکسیدهای فلزی (مانند FeO و Cu₂O) دارای نقایصی در شبکه‌های بلوری خود هستند. (در حقیقت دارای Crystal defects می‌باشند). به طوری که گاهی در گوشه و کنار شبکه‌ی بلوری این اکسیدها، جاهای خالی وجود دارد که فاقد یون فلز است (هر جایگاه خالی Vacant lattice site or Vacancy نامیده می‌شود). در این موارد امکان دارد که یک یون فلزی به تدریج از یک جایگاه خالی به جایگاه خالی مجاور منتقل شود و این انتقال تدریجی سرانجام باعث می‌شود که یون فلزی از لایه‌های زیرین به سطح لایه‌ی اکسید برسد و با اکسیژن هوا ترکیب شود. بدین ترتیب مرتباً به ضخامت لایه‌ی اکسید افزوده می‌شود و خوردگی ادامه می‌یابد. اما در مورد فلزهای «قارونک»، نارسایی شبکه‌ی بلوری اکسید کم و انرژی انتقال یونها زیاد است، بنابراین امکان جابه‌جایی یونها در این فلزها ناچیز است. به همین دلیل لایه‌ی نازک و محافظی از اکسید فلز (مانند Al₂O₃) پدید می‌آید که چسبنده و نفوذناپذیر است و مانع ادامه‌ی خوردگی می‌شود.

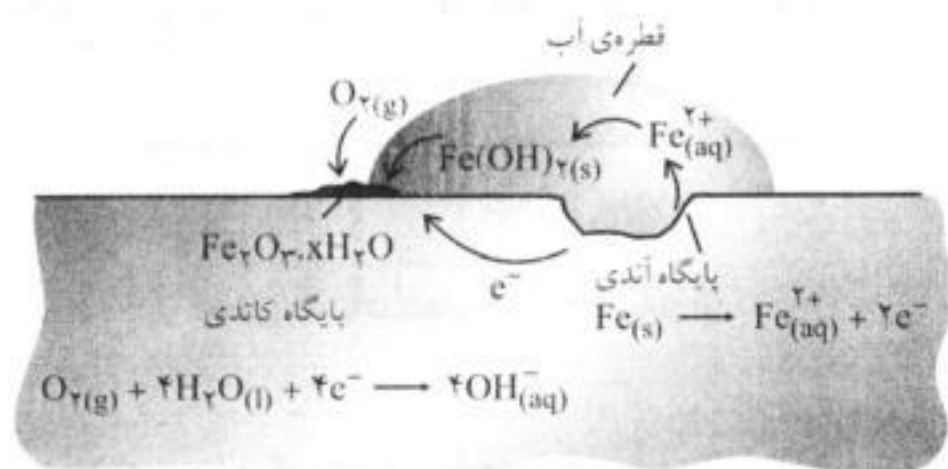


● **۳- سایر فلزها:** این دسته شامل فلزهایی مانند آهن است که در برابر عوامل خوردگی، نمی‌توانند مقاومت کنند و خورده می‌شوند. خوردگی آهن سالانه خسارت هنگفتی به اقتصاد کشورها وارد می‌کند. به طوری که در کشورهای صنعتی حدود ۲۰٪ از آهن و فولاد تولیدی برای جایگزین کردن قطعات خورده شده مصرف می‌شود. با توجه به اهمیت خوردگی آهن، لازم است که فرایند خوردگی آهن را به طور دقیق‌تر بررسی کنیم.

چگونگی خوردگی آهن

خوردگی آهن یک فرایند اکسایش - کاهش است و چگونگی انجام آن تا حدودی شبیه سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی است، بدین معنی که نیم‌واکنش اکسایش و نیم‌واکنش کاهش در دو بخش مختلف قطعه‌ی آهن رخ می‌دهند که به آن‌ها به ترتیب، پایگاه آندی و پایگاه کاتدی می‌گویند. در واقع هنگامی که آهن در معرض رطوبت قرار می‌گیرد تعداد زیادی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی در مقیاس میکروسکوپی ایجاد می‌شوند که شامل تعداد زیادی پایگاه آندی و پایگاه کاتدی هستند. حال بیایید فرایندهای انجام شده در پایگاه آندی و نیز در پایگاه کاتدی را بررسی کنیم.

● **۱- پایگاه آندی:** آهن به طور طبیعی میل به اکسید شدن و از دست دادن الکترون دارد. بنابراین در پایگاه‌های آندی، اتم‌های آهن اکسایش می‌یابند.

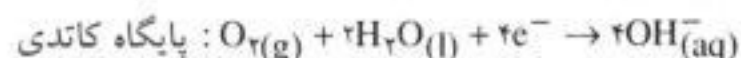


شکل (۲۵) - چگونگی زنگ زدن آهن

پایگاه آندی: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
 چنین فرایندی نمی‌تواند ادامه یابد مگر این که راهی برای دور شدن یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ از محل تشکیل خود پیدا شود و در عین حال، الکترون‌های پدید آمده نیز به نحوی مصرف شوند. می‌دانیم که آهن رسانای خوبی برای الکتریسته است بنابراین الکترون‌های اضافی، توانایی انتقال به نقاط دیگر سطح آهن را دارند. یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ نیز به کمک اندک رطوبت موجود، می‌توانند به نقاط دورتر مهاجرت کنند.

نکته: با توجه به این که فلز آهن باعث انتقال الکترون‌ها از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی می‌شود، به فلز آهن، **رسانای الکترونی یا مدار درونی** (یعنی درون آهن) می‌گویند.

● **۲- پایگاه کاتدی:** همان‌طور که اشاره کردم، آهن رسانای خوبی برای جریان برق است در نتیجه الکترون‌های تولید شده در پایگاه آندی، به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند و در آنجا اکسیژن و آب نیم‌واکنش کاتدی را به صورت زیر انجام می‌دهند.



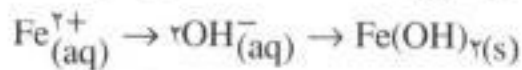
۱- در اشیای آهنی معمولی، پایگاه‌های آندی و کاتدی معمولاً آن‌قدر به یک‌دیگر نزدیک هستند که نمی‌توان آن‌ها را با چشم غیرمسطح رؤیت کرد. در نتیجه چنین به نظر می‌رسد که زنگ آهن در همه‌ی نقاط سطح مرطوب آهن پدید می‌آید.
 ۲- این الکترون‌ها قرار است در پایگاه‌های کاتدی مصرف شوند.



پیششید! چه عاملی تعیین می‌کند که کدام قسمت آهن، پایگاه کاتدی و کدام قسمت آن پایگاه آندی باشد؟

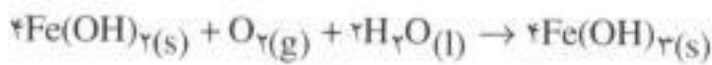
یک عامل مهم در تعیین پایگاه‌های آندی و کاتدی غلظت اکسیژن است. بدین ترتیب که پایگاه کاتدی معمولاً در نقاطی تشکیل می‌شود که غلظت اکسیژن (O_2) زیاد است. زیرا اگر غلظت اکسیژن زیاد باشد **طبق اصل لوشاتلیه**، نیم‌واکنش کاتدی در جهت رفت، بهتر انجام می‌شود و در آنجا شانس انجام نیم‌واکنش کاتدی بیش‌تر است. بدیهی است که نیم‌واکنش آندی در مناطقی رخ می‌دهد که غلظت O_2 کم‌تر است.^۱

● ۳- یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ که در پایگاه آندی تولید شده‌اند در قطره‌ی آب، جریان یافته و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی مهاجرت می‌کنند.^۲ این یون‌ها با یون‌های $OH^-_{(aq)}$ که در پایگاه کاتدی تولید شده‌اند، برخورد نموده و رسوب $Fe(OH)_2(s)$ را تشکیل می‌دهند.^۳

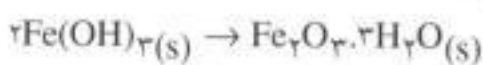


نکته: با توجه به این که قطره‌ی آب باعث انتقال یون‌ها می‌شود به آن رسانای یونی یا مدار بیرونی (یعنی بیرون از فلز آهن) می‌گویند. بدون آب مدار الکتریکی مربوط به زنگ زدن آهن کامل نیست و زنگ زدن رخ نمی‌دهد.

● ۴- در مرحله‌ی بعد رسوب $Fe(OH)_2$ نیز به وسیله‌ی اکسیژن و آب اکسایش می‌یابد و تبدیل به رسوب $Fe(OH)_3$ می‌شود. واکنش انجام شده به صورت مقابل است:



● ۵- در پایان، رسوب آهن (III) هیدروکسید، با از دست دادن آب تبدیل به آهن (III) اکسید آب‌پوشیده یا زنگ آهن می‌شود.



البته با توجه به میزان آب موجود در محیط، تعداد آب موجود در زنگ آهن ممکن است کم و زیاد شود. بنابراین معمولاً فرمول زنگ آهن را به صورت $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ نشان می‌دهد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۹ و ۲۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به ویژه آهن به کار می‌روند. **رنگ کردن** در و پنجره‌های آهنی و بدنه‌ی خودرو، **قیراندود کردن** سطح لوله‌های نفتی و **روکش دادن** به ظروف فلزی^۴، همگی روش‌هایی هستند که در آنها عوامل خوردگی (مانند اکسیژن، آب و یون‌ها) را از طریق ایجاد یک پوشش محافظ از فلز دور می‌کنند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های محافظت فلزها **حفاظت کاتدی** است، در این‌جا به بررسی دقیق‌تر آن می‌پردازیم.

۱- در واقع چیزی شبیه سلول‌های غلظتی ایجاد می‌شود. بدین ترتیب که در مناطقی که غلظت $O_2(g)$ بیش‌تر است، پتانسیل الکترودی بزرگ‌تر است بنابراین آن نقاط، نقش کاتد را خواهند داشت. اما در مناطقی که غلظت $O_2(g)$ کم‌تر است، پتانسیل الکترودی کوچک‌تر است پس آن نقاط، آند خواهند بود.

۲- عامل مهم دیگری که در تعیین پایگاه‌های آندی نقش دارد وضعیت شبکه‌ی بلوری آهن است. برای نمونه در یک میخ آهنی، اغلب خوردگی‌ها در محل خمیدگی و یا در دو انتهای میخ آشکار می‌شود. علت این است که در زمان ساختن میخ و یا به هنگام وارد کردن فشار و خم کردن فلز، نوعی درهم ریختگی در میکروکریستال‌های آهن ایجاد می‌شود که زمینه را برای اکسایش آهن فراهم می‌سازد.

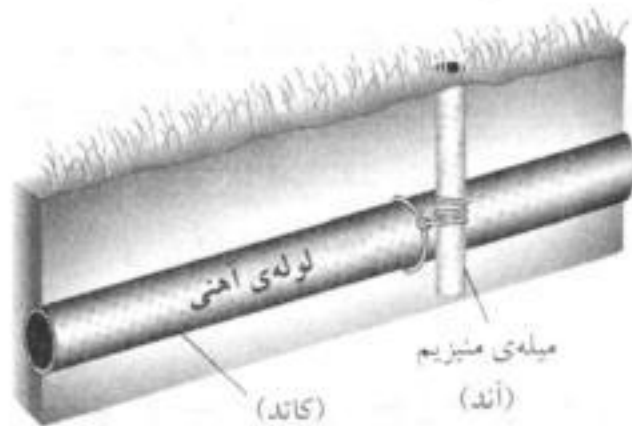
۳- توجه داشته باشید که $Fe^{2+}_{(aq)}$ یک کاتیون است پس باید از آند دور و به کاتد نزدیک شود.

۴- بررسی‌ها نشان داده‌اند که سرعت حرکت کاتیون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ بیش از سرعت حرکت یون‌های $OH^-_{(aq)}$ است به همین دلیل محل تشکیل رسوب $Fe(OH)_2$ معمولاً به پایگاه کاتدی نزدیک‌تر است.

۵- این عمل طی فرایند برقکافت انجام می‌شود که در قسمت‌های بعد راجع به آن بحث خواهیم کرد.

حفاظت کاتدی

به طور کلی اگر دو فلز در یک محیط الکترولیت در تماس با یکدیگر قرار بگیرند فلزی که E^\ominus بزرگ‌تری دارد در نقش کاتد قرار گرفته و سالم باقی می‌ماند اما فلزی که E^\ominus کوچک‌تری دارد در نقش آند اکسایش یافته و خورده می‌شود.



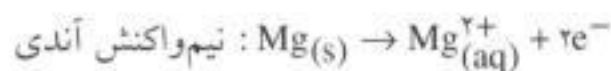
شکل (۲۶) - حفاظت کاتدی لوله‌ی آهنی توسط میله‌ای از منیزیم

حفاظت کاتدی عملی است که طی آن فلز مورد نظر خود را در مجاورت فلز دیگری قرار می‌دهند که E^\ominus آن نسبت به E^\ominus فلز اصلی کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد تا در صورت تشکیل سلول الکتروشیمیایی، فلز اصلی در نقش کاتد سالم باقی بماند و فلز محافظ در نقش آند اکسید شود. نکته‌ی مهم در حفاظت کاتدی این است که E^\ominus فلز محافظ باید نسبت به E^\ominus فلز اصلی **کوچک‌تر (منفی‌تر)** باشد. برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز **فعال‌تر** مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند. به عنوان مثال برای محافظت لوله‌های نفت یا گاز، آن را در فواصل مختلف به میله‌هایی از جنس فلز روی متصل می‌کنند.

پیششید! لطفاً توضیح دهید که چگونه فلز روی یا منیزیم از فلز آهن محافظت می‌کند؟



فرض کنید فلز آهن و منیزیم در تماس با یکدیگر باشند و در معرض هوا و رطوبت قرار گیرند، در این صورت نوعی سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌شود که در آن ابتدا فلز منیزیم که E^\ominus منفی‌تری دارد در نقش آند اکسایش می‌یابد.



الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی، به سطح آهن که نقش کاتد را دارد منتقل می‌شوند. خوب، حالا فکر می‌کنید چه واکنشی در کاتد انجام می‌شود؟

به نظر من نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe(s)}$ است.

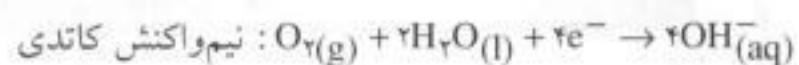


پیشنهاد شما قابل قبول نیست زیرا در محیط مورد بحث ما، یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ وجود ندارد بلکه اتم Fe(s) وجود دارد.

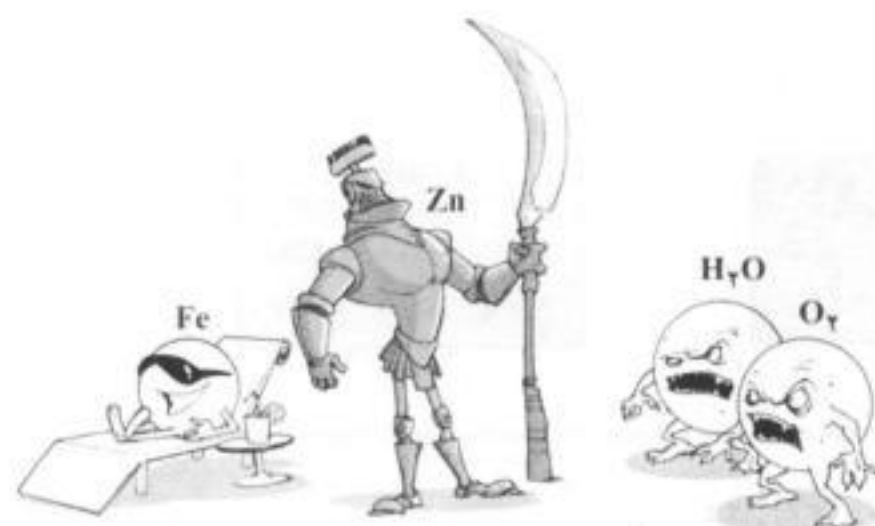
آقا پیششید! پس حتماً نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $\text{Fe(s)} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2-}_{(\text{aq})}$ است.



پیشنهاد شما کاملاً غلط و تا حدی خنده‌دار [!] است، زیرا فلزها هیچ‌گاه یون منفی تشکیل نمی‌دهند. واقعیت این است که الکترون‌هایی که Mg در آند تولید می‌کند، به سطح آهن منتقل شده و در آنجا لاشخورها! (یعنی O_2 و H_2O) به سطح آهن حمله می‌کنند و الکترون‌ها را نوش جان می‌کنند!



توجه داشته باشید که الکترون‌هایی که H_2O و O_2 از سطح آهن جذب می‌کنند در واقع الکترون‌های خود آهن نیستند بلکه الکترون‌هایی هستند که Mg به Fe تقدیم کرده است تا Fe خود در برابر H_2O و O_2 دست نخورده باقی بماند.



در حفاظت کاتد، فلزهایی مانند روی از آهن در برابر عوامل زنگ زدن (H_2O و O_2) محافظت می‌کنند.



پیششید! شما قبلاً گفته بودید که کاتد الکترودی است که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد. پس چرا در این مورد، با این که Fe نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود!

ببینید، ما می‌گوییم کاتد الکترودی است که در سطح آن عمل کاهش صورت می‌گیرد که این عمل کاهش ممکن است به وسیله ی کاتیون‌های فلز کاتد و یا به وسیله ی سایر ذره‌ها صورت پذیرد. از آنجایی که در سطح آهن، مولکول‌های $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ ، کاهیده می‌شوند می‌گوییم آهن نقش کاتد را دارد. پس یادتان باشد که آهن با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود بلکه $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ در سطح آن کاهیده می‌شوند.

حلبی و بررسی خوردگی آهن در آن

منظور از حلبی^۱، ورقه‌ی آهنی است که به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از فلز قلع پوشیده شده است.



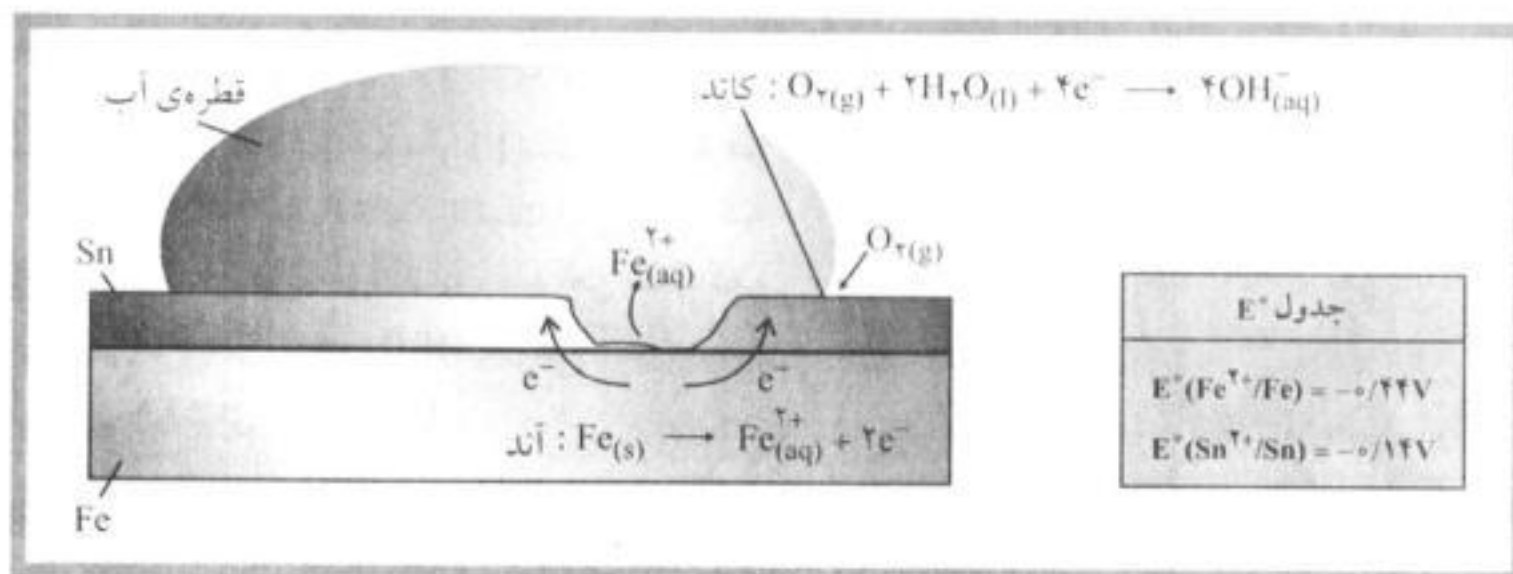
پیششید! چرا سطح ورقه‌ی آهنی را به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از قلع می‌پوشانند!

چون که قلع جزو فلزهای **قارونک** است و می‌تواند با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده، از خود و در نتیجه از آهن در برابر زنگ زدن دفاع کند. تا زمانی که در سطح حلبی خراشی ایجاد نشده است، روکش قلع از آهن محافظت می‌کند اما به محض ایجاد خراش، فلز قلع به آهن خیانت نموده و نه تنها از آهن محافظت نمی‌کند بلکه در نقش یک خائن با عوامل اجنبی (O_2 و H_2O) همکاری نموده و باعث افزایش شدت زنگ زدن آهن می‌شود!



ولی من نمی‌فهمم که چگونه قلع باعث افزایش شدت زنگ زدن آهن می‌شود!


بگذارید بررسی خود را دقیق‌تر انجام دهیم. هنگامی که در سطح حلبی خراش ایجاد می‌شود فلز آهن و فلز قلع در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌دهند که در آن، فلز آهن نقش آند و فلز قلع نقش کاتد را خواهد داشت، زیرا فلز قلع در جدول E^\ominus پایین‌تر از فلز آهن قرار دارد.




شکل (۲۷) - چگونگی زنگ زدن حلبی

۱- شاید شخص کنجکاوی بپرسد که چرا $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ را که نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند، کاتد محسوب نمی‌کنیم؟ در پاسخ باید گفت که $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ موادی سیالی هستند و جای مستقر و ثابتی ندارند. به همین دلیل فلزی که در سطح آن $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ الکترون می‌گیرند را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم. و $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ را به عنوان واکنش دهنده‌های کاتدی معرفی می‌کنیم نه به عنوان خود کاتد.


از آنجایی که آهن نقش آند را دارد، نیم‌واکنش آندی به صورت مقابل خواهد بود: $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ نیم‌واکنش آندی الکترون‌های حاصل از اکسایش آهن به سطح قلع منتقل می‌شود و در آنجا مولکول‌های O_2 و H_2O نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند. بدین ترتیب فلز آهن در نقش آند به شدت خورده شده و زنگ می‌زند. به همین دلیل می‌گوییم حلی در برابر زنگ زدن مقاوم نیست.

پیششید! شما گفتید که فلز قلع نقش کاتد را دارد. پس چرا خود قلع در نیم‌واکنش کاتدی حضور ندارد؟! 

فرض کنید فلز قلع بخواهد نیم‌واکنش کاتدی را انجام دهد. آیا می‌توانید نیم‌واکنش کاتدی مربوطه را بنویسید؟

بله، فکر می‌کنم در این حالت نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$ خواهد بود. 

متأسفم! این نیم‌واکنش اصلاً مورد قبول نیست زیرا حلی شامل فلزهای Fe(s) و Sn(s) است و در محیط مورد نظر یون $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ وجود ندارد. با توجه به این که یون $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ در محیط حضور ندارد، نیم‌واکنش کاتدی توسط مولکول‌های $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ انجام می‌شود!

پیششید! حال که فلز قلع در نیم‌واکنش کاتدی حضور ندارد پس چرا 

قلع را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم؟! 

همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، کاتد محلی است که در آن فرایند کاهش یا گرفتن الکترون انجام می‌شود. از آنجایی که الکترون‌های تولید شده توسط آهن، به سطح قلع منتقل شد و نیم‌واکنش کاتدی در سطح قلع انجام شد، فلز قلع را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم. پس توجه داشته باشید که فلز قلع با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهش نمی‌شود بلکه در سطح آن مولکول‌های H_2O و O_2 کاهش می‌شوند.




(i) (b)

شکل (۲۸) - تصویری از حلی آ - قبل از زنگ زدن؛
ب - بعد از زنگ زدن

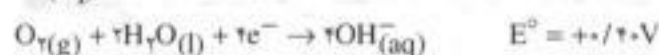
آهن گالوانیزه یا آهن سفید و چگونگی حفاظت آهن در آن

منظور از آهن گالوانیزه^۱ یا آهن سفید، ورقه‌ای آهنی است که به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از فلز روی پوشیده شده است. از آنجایی که فلز روی جزو فلزهای قارونک است می‌تواند با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده، از خود و در نتیجه از آهن در برابر زنگ زدن دفاع کند.

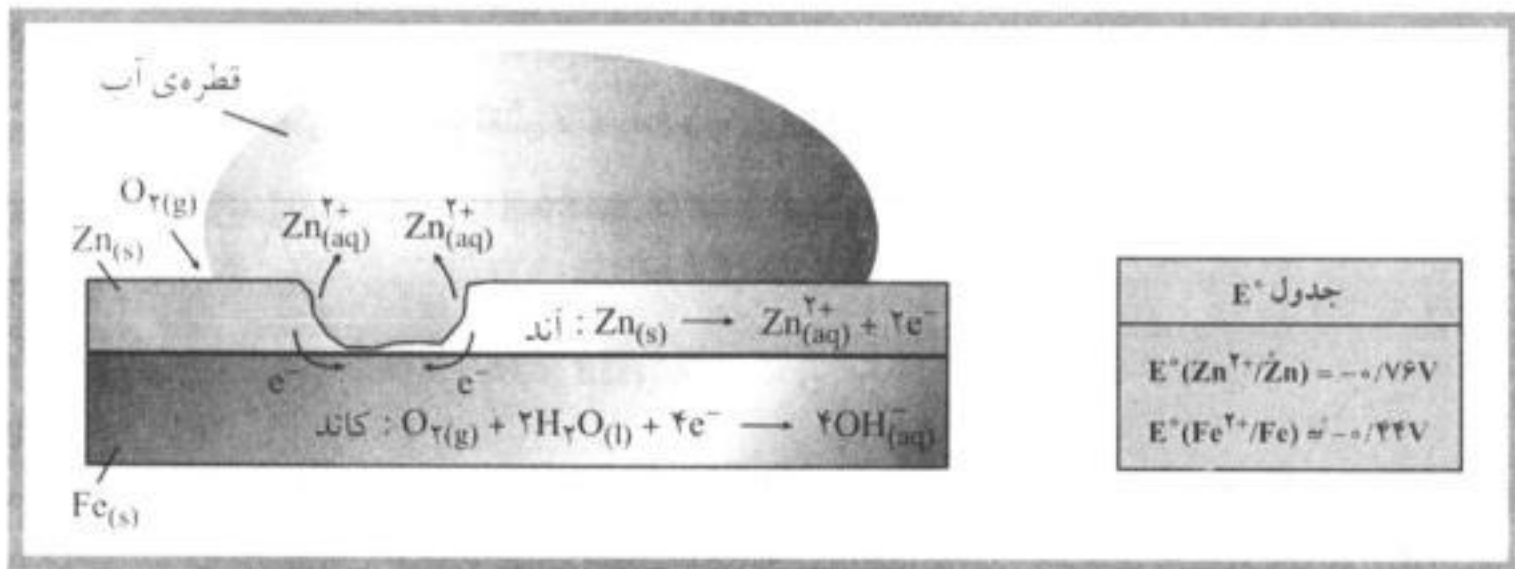
پیششید! در مورد قلع هم همین‌طور بود، ولی با ایجاد خراش همگی کارها خراب شد و فلز آهن به شدت زنگ زد. آیا در 

مورد آهن گالوانیزه نیز همین‌طور است؟! 

۱- البته حتی اگر یون $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ نیز در محیط واکنش حضور داشت در رقابت کاتدی، در برابر مولکول‌های $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ بازنده می‌شد، زیرا E° مربوط به یون $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ از E° مربوط به مولکول‌های $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کوچک‌تر است.

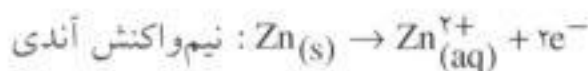


خیر، در آهن سفید، فلز روی نه تنها قبل از ایجاد خراش از آهن محافظت می‌کند، بلکه هنگامی که در سطح آهن سفید خراش ایجاد می‌شود نیز هم‌چنان در نقش یک محافظ باوفا (!) از آهن محافظت می‌کند. برای بررسی دقیق‌تر، فرض می‌کنیم خراشی در سطح آهن گالوانیزه ایجاد شده است. در این صورت فلز آهن و فلز روی در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌دهند که در آن، فلز آهن نقش کاتد و فلز روی نقش آند را خواهد داشت، زیرا فلز آهن در جدول E° پایین‌تر از فلز روی قرار دارد.

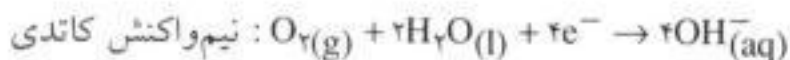


شکل (۲۹) - نحوه‌ی مقاومت آهن گالوانیزه در برابر زنگ زدن

از آنجایی که فلز روی نقش آند را دارد، نیم‌واکنش آندی به صورت مقابل خواهد بود.




الکترون‌های حاصل از اکسایش روی به سطح آهن منتقل شده و در آنجا مولکول‌های O_2 و H_2O نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند.



بدین ترتیب فلز آهن در نقش کاتد، سالم و دست نخورده باقی می‌ماند. لازم به ذکر است که فلز آهن با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود بلکه در سطح آن، مولکول‌های $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند. با توجه به این توضیحات، آهن سفید یا آهن گالوانیزه در برابر عوامل زنگ زدن و خوردگی مقاومت می‌کند.

بیخشید! به نظر می‌رسد که بعد از مدتی لایه‌ی روی از بین می‌رود و فلز آهن بدون محافظ می‌ماند. در نتیجه از آن به بعد

آهن شروع به زنگ زدن و خورده شدن می‌کند. درست گفتیم؟! 

خیر! فلز روی در عین حال که یک محافظ باوفا و فداکار برای آهن است، خیلی باعرضه (!) نیز هست و می‌تواند از خود در برابر عوامل خوردگی دفاع کند. یادآوری می‌کنم که فلز روی جزو فلزهای قارونک است بنابراین با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده می‌تواند در برابر عوامل خوردگی مقاومت کند.

بیخشید! فلز روی چگونه لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده ایجاد می‌کند؟ 


یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ که در مناطق آندی تولید شده‌اند به طرف نقاط کاتدی (یعنی به سمت خراش) مهاجرت کرده و در ترکیب با یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ تولید رسوب Zn(OH)_2 می‌کنند که این رسوب نیز با از دست دادن آب تبدیل به ZnO می‌شود. این اکسید بعد از مدتی سطح خراش را می‌پوشاند و مانع خوردگی می‌شود.

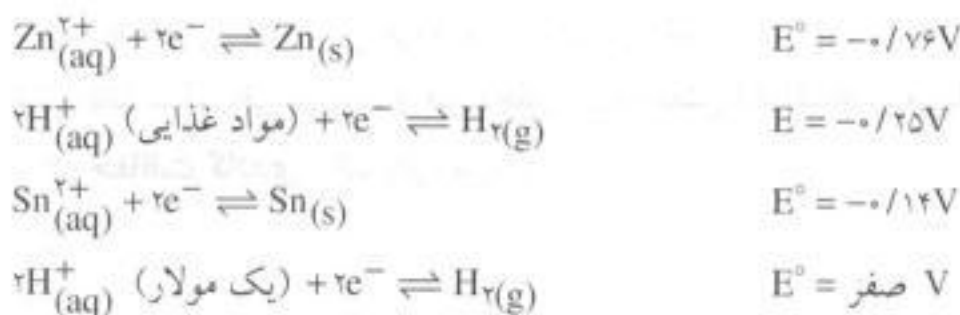
● **تذکر:** با اینکه آهن سفید در برابر زنگ زدن مقاوم است و حلی در برابر زنگ زدن آسیب‌پذیر است اما برای ساختن قوطی‌های کنسرو مواد خوراکی و کمپوت‌ها از حلی استفاده می‌شود، زیرا اسیدهای میوه و به‌طور کلی اسیدهای مواد خوراکی بر فلز قلع اثر

نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت فلز قلع برای مدت بیشتری محفوظ می‌مانند. اما اگر قوطی‌های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد غذایی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و باعث ورود کاتیون Zn^{2+} به داخل مواد غذایی و فاسد شدن آن‌ها شوند. در این صورت به عنوان مثال باید روی قوطی کنسرو لوبیا نوشت: **کنسرو لوبیا با طعم Zn!**



پیششید! در جدول E° ، نیم‌واکنش $(2H^+ / H_2)$ پایین‌تر از نیم‌واکنش‌های (Zn^{2+} / Zn) و نیز (Sn^{2+} / Sn) قرار دارد پس قاعدتاً H^+ باید بتواند با فلز قلع نیز واکنش دهد. پس چرا می‌گویید H^+ موجود در مواد خوراکی بر قلع موجود در حلبی اثری نمی‌گذارد؟!


در جدول E° ، نیم‌واکنش $(2H^+ / H_2)$ که پایین‌تر از نیم‌واکنش (Sn^{2+} / Sn) قرار دارد دارای شرایط استاندارد است یعنی در آن غلظت $H^+_{(aq)}$ یک مولار است. اما خوشبختانه غلظت $H^+_{(aq)}$ در مواد خوراکی یک مولار نیست (محلولی که غلظت $H^+_{(aq)}$ در آن یک مولار است خاصیت اسیدی بسیار شدیدی دارد و خوردن مقدار زیادی از آن می‌تواند باعث باطل شدن شناسنامه شود یعنی ). از آنجایی که غلظت $H^+_{(aq)}$ در مواد خوراکی خیلی کم‌تر از یک مولار است، پتانسیل الکترودی چیزی بین پتانسیل الکترودی قلع و روی (مثلاً $-0.25V$) است. به همین دلیل $H^+_{(aq)}$ موجود در مواد غذایی با فلز روی واکنش می‌دهد اما بر فلز قلع بی‌اثر است.



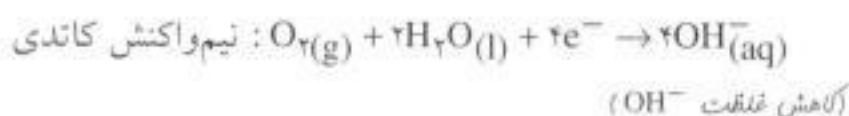
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۱ و ۲۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



اثر عوامل مختلف روی سرعت خوردگی آهن

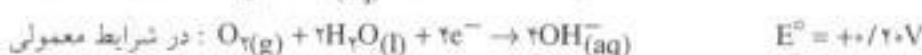
● ۱- وجود محیط اسیدی، یعنی افزایش غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را زیاد می‌کند زیرا در محیط اسیدی غلظت $OH^-_{(aq)}$ کم است و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت جابه‌جا شده و با میل بیشتری انجام می‌شود، در نتیجه سرعت زنگ زدن افزایش می‌یابد و .

واپه‌هایی واکنش در جهت رفت



● ۲- وجود محیط بازی، یعنی افزایش غلظت $OH^-_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را کم می‌کند زیرا در محیط بازی غلظت $OH^-_{(aq)}$ زیاد است و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت برگشت جابه‌جا شده و با میل کم‌تری انجام می‌گیرد به همین دلیل سرعت زنگ

۱- اگر غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ از حد معینی بیشتر باشد، نیم‌واکنش کاتدی تغییر می‌کند و به صورت مقابل انجام می‌شود.

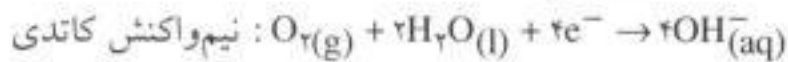


همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط‌های اسیدی، E° مربوط به نیم‌واکنش کاتدی بزرگ‌تر است به همین دلیل در محیط اسیدی الکترون‌های آهن با شدت بیشتری جذب و مصرف می‌شوند که این امر خوردگی آهن را تشدید می‌کند.

۲- عامل دیگری که باعث می‌شود وجود محیط اسیدی، یعنی $H_3O^+_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را زیاد کند این است که محلول اسیدی نسبت به آب خالص، الکترولیت بهتری است و در محیط الکترولیت نیز سرعت خوردگی و زنگ زدن افزایش می‌یابد.

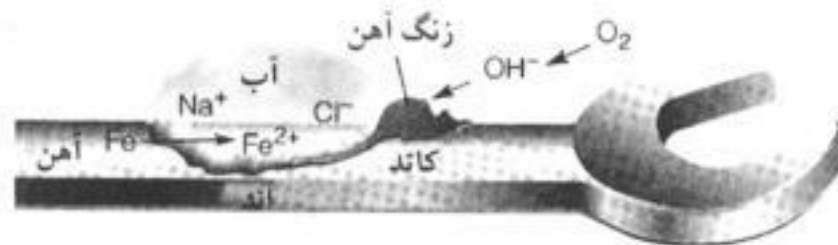
زدن کاهش می‌یابد!

پایه‌هایی واکنش در جهت برگشت



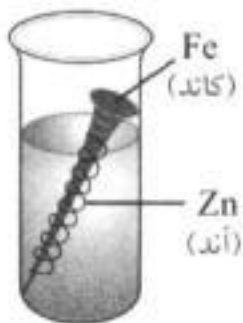
(افزایش غلظت OH^-)

● ۳- وجود نمک‌های محلول (مانند $NaCl$ ، $NaNO_3$ و...) سرعت زنگ زدن را زیاد می‌کند زیرا این نمک‌ها ایجاد محلول الکترولیت می‌کنند و در محیط الکترولیت نیز مبادله‌ی الکترون بین آهن و عوامل خوردگی (H_2O و O_2) سریع‌تر و راحت‌تر انجام می‌شود و این امر به افزایش سرعت خوردگی کمک می‌کند.

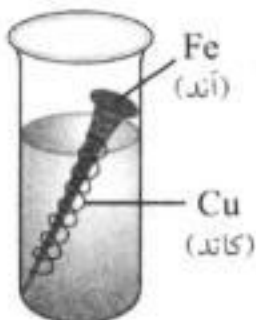


شکل (۳۰) - وجود محلول‌های الکترولیت (مانند $NaCl$) باعث افزایش سرعت زنگ زدن وسایل آهنی می‌شوند.

● ۴- اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن نسبت به E° آهن کوچک‌تر (منفی‌تر) است (مانند منیزیم، منگنز یا روی) آهن مورد نظر زنگ نمی‌زند زیرا در سلول الکتروشیمیایی تشکیل شده فلز آهن در نقش کاتد سالم باقی می‌ماند و فلز مجاور آن در نقش آند اکسایش می‌یابد. در این حالت در واقع فلز آهن بر اثر حفاظت کاتدی سالم باقی می‌ماند.



● ۵- اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن نسبت به E° آهن بزرگتر (مثبت‌تر) است (مانند قلع یا مس) آهن مورد نظر به شدت زنگ می‌زند زیرا در این حالت آهن نقش آند را داشته و به شدت اکسایش می‌یابد و خورده می‌شود.



آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۳ و ۲۴ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

۱- افزایش غلظت $OH^-(aq)$ از جنبه‌ی دیگری نیز باعث کاهش سرعت زنگ زدن می‌شود و آن این است که در حضور یون‌های $OH^-(aq)$ به میزان کافی، رسوب‌های $Fe(OH)_2$ و نیز $Fe(OH)_3$ تشکیل می‌شوند که این رسوب‌ها به صورت یک لایه یا رویه بر سطح فلز آهن قرار گرفته و تا حدودی سرعت زنگ زدن را کاهش می‌دهند زیرا از دسترسی فلز آهن به الکترولیت جلوگیری می‌کنند. این پدیده را «پاسیو شدن» (Passivation region) می‌نامند. میزان پاسیو شدن یک فلز به استحکام، پیوستگی و یکنواختی لایه‌ی هیدروکسید آن فلز بستگی دارد.

۲- در واقع نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، چیزی شبیه پل نمکی در سلول‌های گالوانی عمل می‌کنند. بدین ترتیب که آنیون‌های نمک (مانند Cl^-) به طرف نقاط کاتدی مهاجرت می‌کنند تا بار مثبت ناشی از تجمع یون‌های $Fe^{2+}(aq)$ را خنثی کنند. کاتیون‌های نمک (مانند Na^+) به طرف نقاط کاتدی مهاجرت می‌کنند تا بار منفی ناشی از تجمع یون‌های $OH^-(aq)$ را خنثی کنند. با خنثی شدن پایگاه‌های آندی و کاتدی، این مناطق در سری بعد راحت‌تر می‌توانند یون‌های جدید Fe^{2+} و OH^- را تولید کنند در نتیجه سرعت زنگ زدن افزایش می‌یابد.



در فرآیند الکترولیز، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. این فرآیند در یک محلول الکترولیت یا در یک ماده جامد یونی انجام می‌گیرد. در این فرآیند، یون‌های موجود در محلول یا ماده جامد، به قطب‌های الکترودها مهاجرت می‌کنند و واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهند. این واکنش‌ها می‌تواند منجر به تولید گاز، رسوب یا تغییر در ماده الکترود شود.



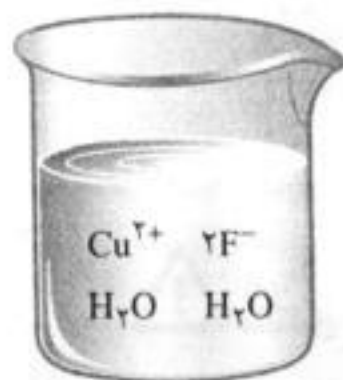
قسمت پنجم بخش ۴

برقکافت (الکترولیز)

برقکافت یا الکترولیز^۱ فرایندی است که طی آن با عبور دادن جریان برق از درون محلول الکترولیت، یک واکنش شیمیایی در جهتی خلاف جهت طبیعی انجام می‌شود به عبارت دیگر در فرایند برقکافت (الکترولیز) باید مقداری انرژی الکتریکی از یک منبع بیرونی (مثلاً یک باتری) مصرف شود تا یک واکنش شیمیایی غیرخودبه‌خودی انجام گیرد. دستگاهی که در آن برقکافت یا الکترولیز انجام می‌شود را **سلول الکتروشیمیایی الکترولیتی** می‌نامند.

برای این که فرایند برقکافت را به خوبی یاد بگیرید، ابتدا برقکافت محلول مس (II) فلوئورید (CuF_2) در آب را بررسی می‌کنیم و سپس نکته‌های کلی مربوط به فرایند برقکافت را ذکر می‌کنیم.

برقکافت محلول آبی CuF_2



برای برقکافت محلول CuF_2 ، ابتدا در یک ظرف (مثلاً یک بشر) مقداری CuF_2 را در آب حل می‌کنیم. حال دو الکترود گرافیتی را در محلول قرار داده و آن‌ها را با سیم به باتری متصل می‌کنیم. همان‌طور که می‌دانید باتری را با دو خط نمایش می‌دهند که خط بلند نشان‌دهنده قطب مثبت (+) و خط کوتاه نشان‌دهنده قطب منفی (-) است.

پیششید! چرا الکترودها را از جنس گرافیت انتخاب کردید؟

زیرا گرافیت فعالیت شیمیایی بسیار کمی دارد و اغلب با مواد موجود در محلول الکترولیت واکنش نمی‌دهد و در ضمن رسانایی الکتریکی خوبی نیز دارد و جریان برق را به خوبی از باتری به محلول الکترولیت منتقل می‌کند.^۲

۱. Electrolysis
۲- در کتاب درسی سال‌های گذشته، علاوه بر گرافیت از زغال یا پلاتین نیز به عنوان الکترود در فرایند برقکافت استفاده می‌شد، زیرا زغال و پلاتین نیز فعالیت شیمیایی کم و رسانایی الکتریکی خوبی دارند.



ماجرای از قطب منفی باتری آغاز می‌شود! باتری مولد جریان برق است و الکترون‌ها از قطب منفی باتری خارج شده و در سطح الکتروود سمت راست بار منفی ایجاد می‌کنند. این امر باعث می‌شود که یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ به سمت الکتروود سمت راست مهاجرت کنند و در آنجا بین یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و مولکول‌های H_2O که به عنوان حلال در همه جای محلول حضور دارند، رقابتی برای گرفتن الکترون ایجاد می‌شود.

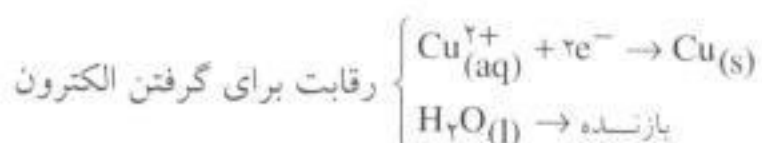
از کجا بفهمیم که در رقابت بین یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

برای گرفتن الکترون، کدام یک برنده می‌شوند؟

برای پاسخ به این سؤال، ابتدا بهتر است نگاهی به جدول ۱ بیاندازیم تا مقادیر E° را برای $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ با یکدیگر مقایسه کنیم:



همان‌طور که قبلاً توضیح دادیم هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی (الکترون گیرنده‌ی) قوی‌تری است پس $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ که E° بزرگ‌تری دارد نسبت به $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، الکترون گیرنده‌ی قوی‌تری است، در نتیجه در رقابت برای گرفتن الکترون، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده می‌شوند.



حالا خوب دقت کنید! همان‌طور که در مبحث سلول‌های گالوانی اشاره کردم، الکتروودی که در آن عمل کاهش (گرفتن الکترون) انجام می‌شود را **کاتد** می‌نامیم. پس در این دستگاه، الکتروود سمت راست، کاتد است زیرا در سطح آن یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ الکترون می‌گیرند و کاهش می‌شوند. از طرفی الکتروود سمت راست به قطب منفی (-) باتری متصل است و تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت چپ) بیش‌تر است پس الکتروود سمت راست قطب منفی (-) است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در سلول‌های الکتروشیمیایی الکتروولیتی (برقکافت) برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، کاتد نقش قطب منفی (-) را دارد.

بیخشید! با توجه به این که در تست‌های برقکافت، جدول E° را به ما نمی‌دهند، از کجا بفهمیم که در رقابت کاتدی برای

گرفتن الکترون، کدام گونه برنده و کدام گونه بازنده می‌شود؟

برای حل تست‌های برقکافت، با توجه به جدول E° باید نکته‌ی زیر را حفظ کنید.

نکته‌ی مهم: در فرایند برقکافت، در رقابت کاتدی برای گرفتن الکترون، مولکول‌های H_2O نسبت به

کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر

می‌گیریم!

و اما ادامه‌ی ماجرا! الکتروود سمت چپ به قطب مثبت باتری متصل است و تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت راست) کم‌تر است پس الکتروود سمت چپ نقش قطب مثبت (+) را دارد. از طرفی به دلیل مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ در الکتروود

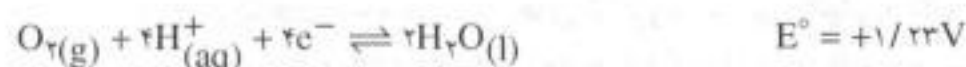
۱- با نگاهی به جدول E° می‌توان دریافت که کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، Al^{3+} و Mn^{2+} نسبت به مولکول H_2O ، دارای E° کوچک‌تری (منفی‌تری) هستند به همین دلیل می‌گوییم در رقابت برای گرفتن الکترون، کاتیون‌های مذکور نسبت به مولکول H_2O برنده هستند.

سمت راست، محلول الکترولیت دارای بار منفی می‌شود و یون‌های $F^-(aq)$ به طرف الکتروود سمت چپ مهاجرت می‌کنند تا با از دست دادن الکترون، تعادل بار الکتریکی محلول را حفظ کنند. اما در اطراف الکتروود سمت چپ، مولکول‌های $H_2O(l)$ نیز حضور دارند. پس بین یون‌های $F^-(aq)$ و مولکول‌های $H_2O(l)$ رقابتی برای از دست دادن الکترون ایجاد می‌شود.

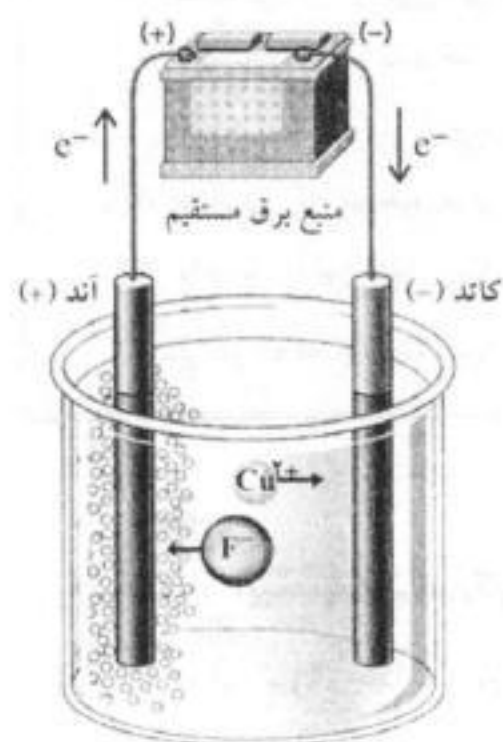
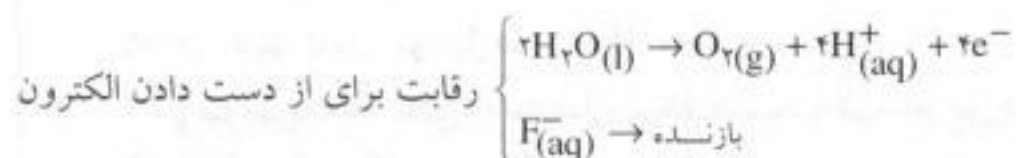


حالا از کجا بفهمیم که در رقابت بین یون‌های $F^-(aq)$ و مولکول‌های $H_2O(l)$ برای از دست دادن الکترون، کدام یک برنده می‌شوند؟

برای پاسخ به این سؤال نیز، ابتدا نگاهی به جدول (۱) یعنی جدول E° بیندازیم. در جدول مزبور، نیم‌واکنش‌های مورد نظر ما چنین هستند:



همان‌طور که قبلاً توضیح دادم هر چه مقدار E° کوچک‌تر باشد گونه‌ی سمت راست، کاهنده‌ی (الکترون دهنده‌ی) قوی‌تری است پس $H_2O(l)$ نسبت $F^-(aq)$ ، الکترون‌دهنده‌ی قوی‌تری است، در نتیجه در رقابت برای از دست دادن الکترون، مولکول‌های $H_2O(l)$ برنده می‌شوند.



شکل (۳۱) - دستگاه برقکافت محلول آبی CuF_2

حالا خوب حواستان را جمع کنید! همان‌طور که در مبحث سلول‌های گالوانی توضیح دادم، الکتروودی که در آن، عمل اکسایش (از دست دادن الکترون) انجام می‌شود **آند** نام دارد. پس در این دستگاه، الکتروود سمت چپ، آند است زیرا در سطح آن مولکول‌های $H_2O(l)$ اکسایش می‌یابند. از طرفی قبلاً اشاره کردیم که الکتروود سمت چپ نقش قطب مثبت (+) را دارد زیرا تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت راست) کم‌تر است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در سلول‌های الکتروشیمیایی الکترولیتی (برقکافت) برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، آند نقش قطب مثبت (+) را دارد.



بیخشید! در حل تست‌های برقکافت، که جدول E° را به ما نمی‌دهند، از کجا بفهمیم که در رقابت آندی برای از دست دادن الکترون، چه گونه‌ای برنده و چه گونه‌ای بازنده می‌شود؟

برای حل تست‌های برقکافت باید نکته‌ی زیر را حفظ کنید.



نکته‌ی مهم: در فرایند برقکافت، در رقابت آندی برای از دست دادن الکترون، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون F^- و نیز یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.

بررسی تغییرات pH ضمن برقکافت محلول CuF_2 : همان‌طور که می‌دانید، pH تابع غلظت H^+ و OH^- است. ضمن برقکافت CuF_2 ، در آند یون‌های $H^+(aq)$ تولید می‌شوند اما در اطراف کاتد یون‌های $H^+(aq)$ یا $OH^-(aq)$ تولید یا مصرف نمی‌شوند پس در

مجموع غلظت $H^+_{(aq)}$ در محلول الکترولیت افزایش می‌یابد و در نتیجه pH محلول به تدریج کم می‌شود.



آقا اجازه! حالا که چی؟! این فرایند برقکافت به چه دردی می‌خوره!؟

به طور کلی هدف از انجام فرایند برقکافت، رسیدن به یک سری محصولات شیمیایی است. به عنوان مثال در برقکافت محلول CuF_2 ، در کاتد فلز مس و در آند گاز اکسیژن به دست آمد. حال بگذارید یک جمع‌بندی در مورد فرایند برقکافت داشته باشیم.

جمع‌بندی: در مورد فرایند برقکافت باید به موارد زیر توجه نمود.

- ۱- در برقکافت برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، کاتد نقش قطب منفی (-) و آند نقش قطب مثبت (+) را دارد.
- ۲- جهت حرکت الکترون‌ها در خارج از الکترولیت، از آند به سمت کاتد است.
- ۳- برق مصرفی در فرایند برقکافت باید جریان مستقیم باشد نه متناوب. زیرا اگر از جریان متناوب استفاده کنیم قطب‌های مثبت و منفی دائماً عوض می‌شوند و کار دستگاه مختل می‌شود.
- ۴- در رقابت کاتدی، مولکول‌های H_2O نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.
- ۵- در رقابت آندی، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون F^- و نیز یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.
- ۶- هنگامی که مولکول‌های H_2O در رقابت کاتدی برنده می‌شوند واکنش کاهنده شدن آن‌ها را به صورت زیر می‌نویسیم. (این واکنش را باید حفظ کنید.)

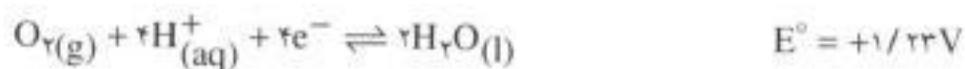
$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$
 بر اثر انجام این واکنش، یون $OH^-(aq)$ تولید می‌شود که این امر به افزایش pH محلول کمک می‌کند.
- ۷- هنگامی که مولکول‌های H_2O در رقابت آندی برنده می‌شوند واکنش اکسایش آن‌ها را به صورت زیر می‌نویسیم (این واکنش را نیز حتماً حفظ کنید).

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$
 بر اثر انجام این واکنش، یون $H^+_{(aq)}$ تولید می‌شود که این امر به کاهش pH محلول کمک می‌کند.



پیششید! چرا در رقابت آندی یون $Cl^-(aq)$ باید رقیق یا استاندارد باشد؟

برای پاسخ به این سؤال ابتدا به نیم‌واکنش‌های زیر توجه فرمایید:



حال به نظر شما $Cl^-(aq)$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $H_2O(l)$ ؟

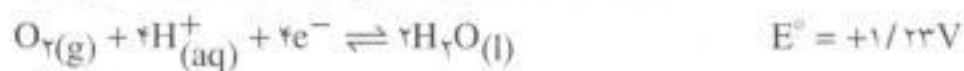
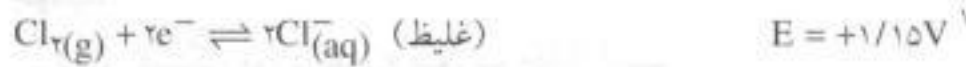


هر چه مقدار E° کوچک‌تر باشد، گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است. پس $H_2O(l)$ نسبت به $Cl^-(aq)$

کاهنده‌ی بهتری است.

بله، به همین دلیل است که در رقابت آندی مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به یون‌های $Cl^-(aq)$ برنده هستند. اما توجه داشته باشید که مقدار E° در شرایط استاندارد، یعنی در حالتی که غلظت $Cl^-(aq)$ ، یک مولار است اندازه‌گیری شده است. با تغییر غلظت $Cl^-(aq)$ مقدار پتانسیل الکترودی آن نیز تغییر می‌کند بدین ترتیب که هر چه غلظت $Cl^-(aq)$ بیش‌تر باشد، طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش مربوطه

در جهت برگشت جابه‌جا شده و تعادل برای از دست دادن الکترون بیش‌تر و در نتیجه مقدار پتانسیل الکترودی کوچک‌تر می‌شود. حال فرض کنید غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ را آنقدر افزایش دهیم تا مقدار پتانسیل الکترودی آن از $+1/36$ ولت به $+1/15$ ولت کاهش یابد. در این صورت، بار دیگر به نیم‌واکنش‌های مقابل توجه بفرمایید:



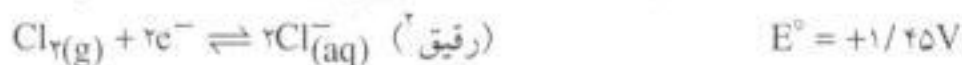
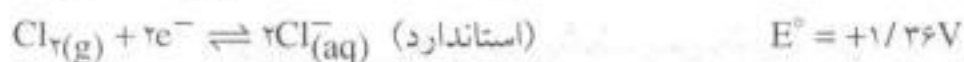
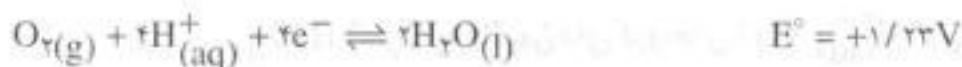
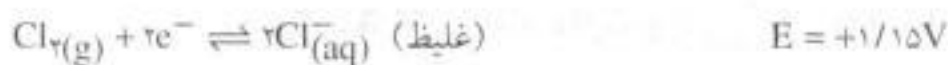
حال به نظر شما $\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ؟



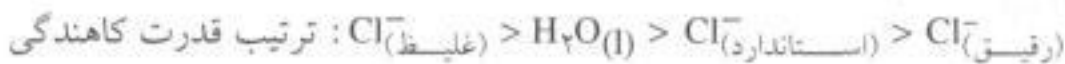
: با توجه به این که پتانسیل الکترودی $\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ از پتانسیل الکترودی $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کوچک‌تر است، نتیجه می‌گیریم که

$\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ نسبت به $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کاهنده‌ی قوی‌تری است.

بله، به همین دلیل است که می‌گوییم اگر $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ غلیظ باشد، یون‌های $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ در رقابت آندی نسبت به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند. اما اگر $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ رقیق یا استاندارد باشد، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند. به طور خلاصه به مقادیر پتانسیل الکترودی زیر توجه بفرمایید:



هر چه مقدار پتانسیل الکترودی کوچک‌تر باشد، گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش، کاهنده‌ی قوی‌تری است پس:



همان‌طور که ملاحظه می‌کنید H_2O نسبت به Cl^- رقیق یا استاندارد کاهنده‌ی قوی‌تری است به همین دلیل است که می‌گوییم در رقابت آندی، مولکول‌های H_2O نسبت به Cl^- رقیق یا استاندارد برنده می‌شوند.



: ببخشید! اگر این‌طور باشد در مورد یون‌های منفی دیگر نیز با تغییر غلظت، قدرت کاهندگی آن‌ها تغییر می‌کند و ممکن

است سرنوشت رقابت آن‌ها با مولکول‌های H_2O نیز تغییر کند.

بله، در واقع همین‌طور است. اما چون E° مربوط به $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ به E° آب خیلی نزدیک است، با تغییر غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ به راحتی سرنوشت رقابت بین H_2O و $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ تغییر می‌کند به همین دلیل است که اغلب روی غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ تأکید می‌کنند. حال برای این که فرایند برقکافت را بهتر یاد بگیرید، بگذارید چند مثال حل کنیم.



مثال ۱: در برقکافت محلول آبی پتاسیم یدید به سؤال‌های زیر پاسخ دهید:

آ - شکل دستگاه را رسم کنید و جهت حرکت الکترون‌ها را مشخص کنید.

۱- با توجه به این که غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ یک مولار (یعنی استاندارد) نیست، پتانسیل الکترودی آن را با نماد E نمایش می‌دهیم نه با نماد E° .

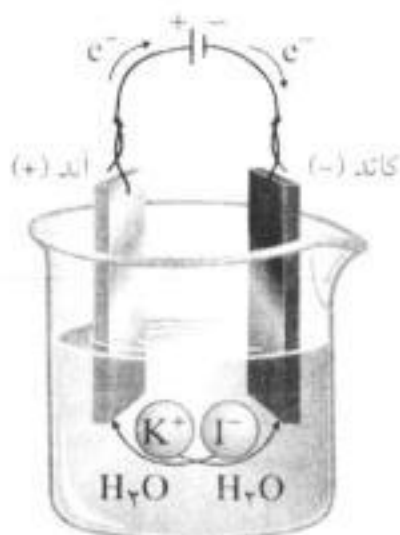
۲- با کاهش غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ، مقدار پتانسیل الکترودی زیاد می‌شود. در این‌جا فرض بر این است که غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ را آنقدر کم کرده‌ایم که پتانسیل الکترودی آن تا $1/45$ ولت افزایش یافته است.

ب - نیم واکنش های آندی و کاتدی را بنویسید.

پ - بر اثر این برقافت، pH این محلول چه تغییری می کند؟

جواب:

آ - شکل دستگاه مورد نظر به صورت مقابل است.



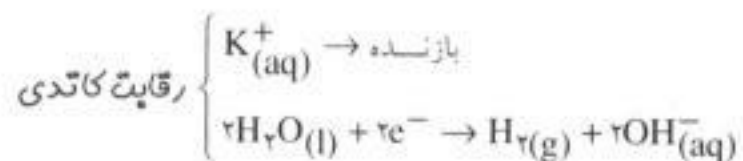
ب - دلم می خواهد این قسمت را خودتان پاسخ دهید. آیا می توانید بگویید وضعیت رقابت در کاتد چگونه است؟



در این برقافت، در کاتد، رقابت بین $K^+_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودید که در رقابت کاتدی، مولکول های

$H_2O(l)$ نسبت به کاتیون های گروه های (۱ و ۲)، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند. پس مولکول های $H_2O(l)$ نسبت به

یون های $K^+_{(aq)}$ برنده می شوند، پس وضعیت رقابت کاتدی به صورت مقابل است.



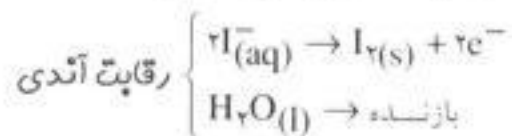
آفرین، حال بگویید وضعیت رقابت در آند چگونه است؟



در آند، رقابت بین $I^-_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودید که در رقابت آندی، مولکول های $H_2O(l)$ نسبت به

پنیان های اکسیژن دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-_{(aq)}$ و یون $Cl^-_{(aq)}$ رقیق یا استاندارد برنده

هستند. پس یون $I^-_{(aq)}$ نسبت به مولکول های $H_2O(l)$ برنده می شود، و وضعیت رقابت آندی به صورت زیر است.



بسیار عالی.

پ - در مورد تغییرات pH محلول باید گفت که ...



پیششیدا بگذارید من توضیح دهم. در کاتد یون $OH^-_{(aq)}$ تولید می شود اما در آند یون $H^+_{(aq)}$ یا یون $OH^-_{(aq)}$

تولید یا مصرف نمی شوند. پس در مجموع، غلظت یون $OH^-_{(aq)}$ در محلول الکترولیت زیاد شده و pH محلول افزایش

می یابد.

آفرین، درست است.



مثال ۲: در برقکافت محلول منیزیم نترات به سؤال‌های زیر پاسخ دهید.

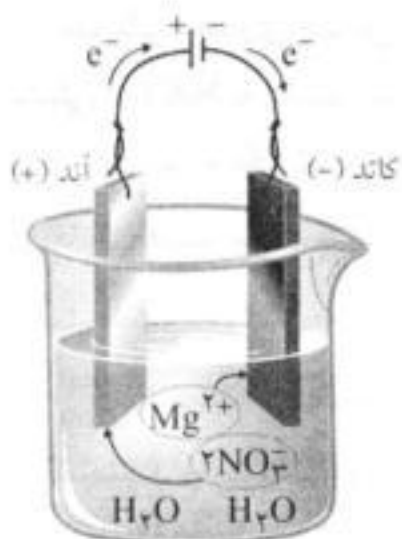
آ - شکل دستگاه را رسم کنید و جهت حرکت الکترون‌ها را مشخص کنید.

ب - نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

پ - بر اثر برقکافت، pH این محلول چه تغییری می‌کند؟

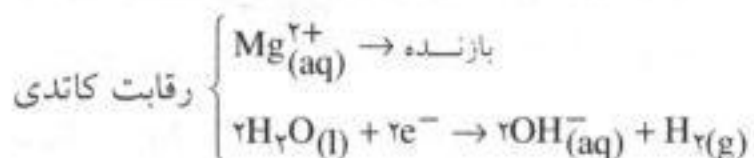
جواب:

آ - شکل دستگاه مورد نظر به صورت مقابل است.



ب - در این برقکافت، در کاتد، رقابت بین $Mg^{2+}_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت کاتدی، مولکول‌های

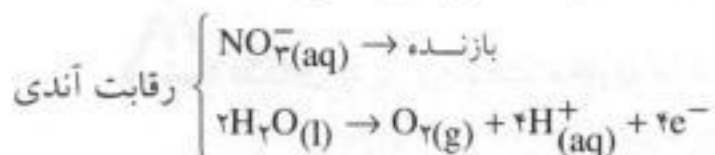
$H_2O(l)$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند پس رقابت کاتدی به صورت مقابل است:



در آند، رقابت بین $NO_3^-_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. همان‌طور که قبلاً اشاره کردم در رقابت آندی، مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به

بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-_{(aq)}$ و یون $Cl^-_{(aq)}$ رقیق یا استاندارد برنده هستند. پس

مولکول $H_2O(l)$ در رقابت با یون $NO_3^-_{(aq)}$ پیروز می‌شود و سرنوشت رقابت آندی به صورت مقابل خواهد بود.



پ - بر اثر این برقکافت، در کاتد یون $OH^-_{(aq)}$ و در آند یون $H^+_{(aq)}$ تولید می‌شود که این دو اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و در

نتیجه pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.



پیششید، با توجه به نیم‌واکنش‌هایی که شما نوشته‌اید در کاتد دو یون $OH^-_{(aq)}$ و در آند چهار یون $H^+_{(aq)}$ تولید

می‌شود، یعنی میزان تولید $H^+_{(aq)}$ از میزان تولید $OH^-_{(aq)}$ پیش‌تر است پس محیط باید اسیدی‌تر شود و pH

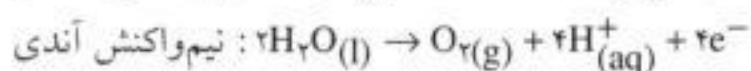
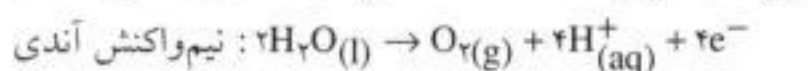
کاهش یابد.

نه، این‌طور نیست! اگر می‌خواهید میزان تولید $H^+_{(aq)}$ در آند را با میزان تولید $OH^-_{(aq)}$ در کاتد مقایسه کنید ابتدا باید ضریب الکترون

(e^-) را در دو نیم‌واکنش یکسان کنید. زیرا باتری همان تعداد الکترونی را که به محلول می‌دهد باید همان تعداد الکترون را نیز از

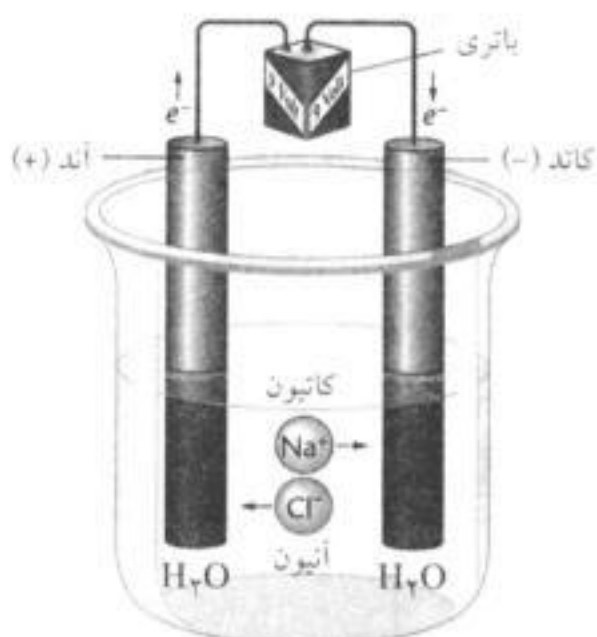
محلول پس بگیرد. برای یکسان نمودن ضریب الکترون در دو نیم‌واکنش باید نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم، بدین ترتیب

خواهیم داشت:



همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد با میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند یکسان است بنابراین pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.

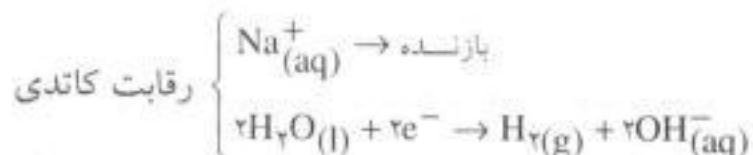
برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید



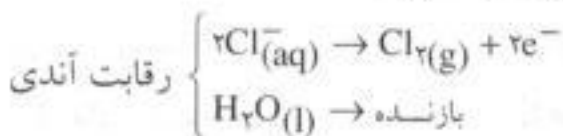
شکل (۳۲) - برقکافت محلول غلیظ NaCl

در یک بشر، مقداری آب می‌ریزیم و آنقدر NaCl در آن حل می‌کنیم تا محلول غلیظی از NaCl به دست آید. سپس دو الکتروود گرافیتی را در محلول مورد نظر قرار داده و با سیم به یک باتری متصل می‌کنیم. (به شکل مقابل نگاه کنید)

در کاتد، رقابت بین $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت کاتدی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ و $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ برنده هستند پس مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ برنده هستند و سرنوشت رقابت کاتدی به صورت زیر خواهد بود.



در آند، رقابت بین $\text{Cl}^-(\text{aq})$ غلیظ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به بنیان‌های معروف اکسیژن‌دار (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $\text{F}^-(\text{aq})$ و یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق یا استاندارد برنده هستند. پس مولکول $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر $\text{Cl}^-(\text{aq})$ غلیظ بازنده می‌شود و سرنوشت رقابت آندی به صورت زیر خواهد بود.

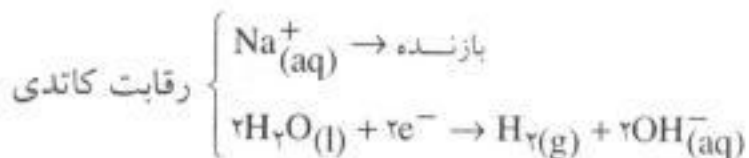


نکته ۱: در برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، در کاتد گاز هیدروژن و نیز یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید می‌شود و چون یون $\text{Na}^+(\text{aq})$ نیز در اطراف کاتد حضور دارد می‌توان ادعا نمود که در اطراف کاتد، محلول سدیم هیدروکسید (سود) به دست می‌آید. در ضمن در اطراف آند نیز گاز کلر به دست می‌آید. خلاصه این که محصولات برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، گاز هیدروژن و سدیم هیدروکسید (در کاتد) و گاز کلر (در آند) است.

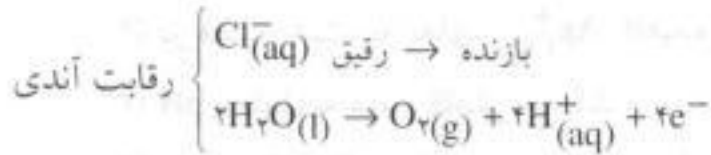
نکته ۲: در برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، اگر چند قطره فنول فتالین به محلول اضافه کنیم، محلول اطراف کاتد ارغوانی رنگ می‌شود زیرا در اطراف کاتد یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید شده و محیط اطراف کاتد قلیایی می‌شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

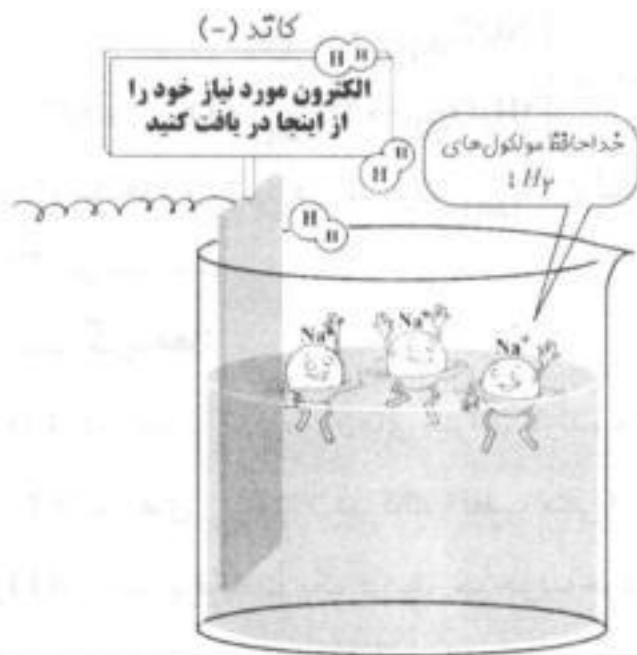
در برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید، در کاتد رقابت بین $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است که مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند.



در آند، رقابت بین $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است که مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند.



سکانس دوم

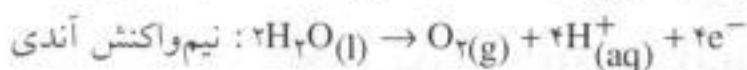
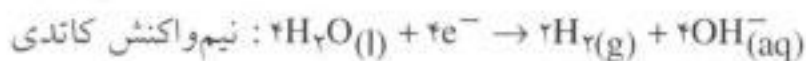


سکانس اول



نکته ۱: در برقکافت محلول رقیق NaCl ، در کاتد یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ و در آند یون $\text{H}^+(\text{aq})$ تولید می‌شود که این دو اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و در نتیجه pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.

توجه داشته باشید که برای مقایسه‌ی میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد و میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند، ابتدا باید ضریب الکترون (e^-) را در دو نیم‌واکنش یکسان کنیم، بدین منظور باید نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم.



همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند با میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد یکسان است به همین دلیل این دو اثر هم را خنثی می‌کنند و در نتیجه pH محلول تغییری نمی‌کند.

نکته ۲: ضمن برقکافت محلول رقیق NaCl در آب، تعداد مول NaCl ثابت است (زیرا یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$ مصرف نمی‌شوند) اما مولکول‌های H_2O در آند و کاتد مصرف می‌شوند یعنی حلال (آب) در حال کم شدن است و در نتیجه حجم محلول کم شده و غلظت محلول NaCl افزایش می‌یابد.

حال به بررسی و تحلیل چند تست در مورد برقکافت می‌پردازیم.

مثال ۱: کدام گزینه در مورد فرایند برقکافت محلول آبی نقره نترات با الکترودهای گرافیتی درست است؟

۱- زیاد شدن غلظت محلول NaCl ممکن است تا جایی پیش برود که Cl^- رقیق تبدیل به Cl^- غلیظ شود و از آن پس، به جای مولکول‌های H_2O ، یون‌های Cl^- غلیظ در رقابت آندی برنده شوند.

(۱) در آند یون‌های نیترات اکسایش می‌یابند.

(۲) در قطب مثبت، یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ کاهیده می‌شوند.

(۳) pH محلول به مرور کاهش می‌یابد.

(۴) در آن، یک واکنش شیمیایی در جهت طبیعی پیش رانده می‌شود.

جواب: نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی در فرایند برقکافت نقره نیترات به صورت زیر است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود در آند یون $\text{H}^+(\text{aq})$ تولید می‌شود پس به مرور غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ زیاد و pH محلول کم می‌شود، یعنی گزینه‌ی (۳) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): در رقابت آندی، یون‌های نیترات بازنده می‌شوند.

گزینه‌ی (۲): یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ در کاتد (قطب منفی) کاهیده می‌شوند نه در آند (قطب مثبت).

گزینه‌ی (۴): فرایند برقکافت یک فرایند غیرخودبه‌خودی است و در خلاف جهت طبیعی پیش رانده می‌شود.



مثال ۱۲: در برقکافت محلول آبی کدام ماده، کاتیون آن در رقابت کاتدی و مولکول‌های آب در رقابت آندی برنده

می‌شوند؟



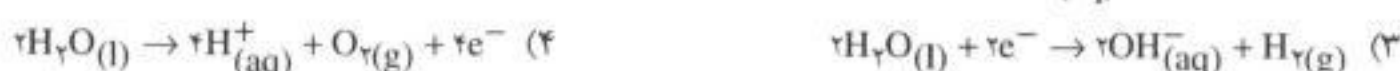
جواب: در برقکافت محلول آبی AgF ، در رقابت کاتدی یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ و در رقابت آندی مولکول‌های H_2O برنده می‌شوند، پس گزینه‌ی (۴) درست است.



در برقکافت HgBr_2 ، کاتیون (Hg^{2+}) در رقابت کاتدی و آنیون (Br^-) در رقابت آندی برنده می‌شود. در برقکافت $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ و Na_2SO_4 نیز هم در رقابت آندی و هم در رقابت کاتدی، مولکول‌های H_2O برنده می‌شوند.



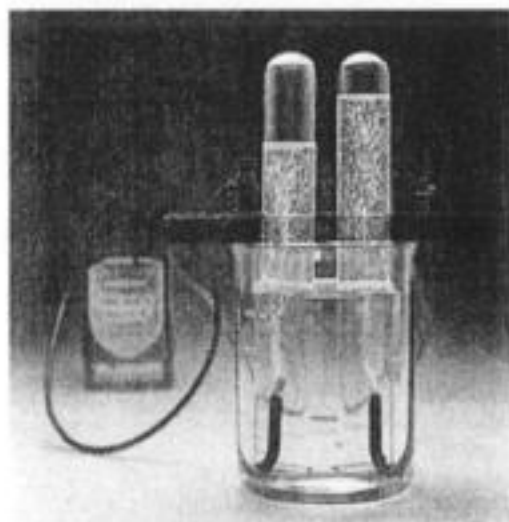
مثال ۱۳: در برقکافت محلول رقیق کلسیم کلرید، نیم‌واکنش آندی کدام است؟



جواب: به طور کلی آند محل اکسایش است، پس در نیم‌واکنش آندی، الکترون (e^-) باید در سمت راست دیده شود یعنی یا گزینه‌ی (۲) درست است و یا گزینه‌ی (۴). از طرفی مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر یون‌های $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق، برنده هستند پس گزینه‌ی (۴) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۵ تا ۲۷ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

برقکافت آب



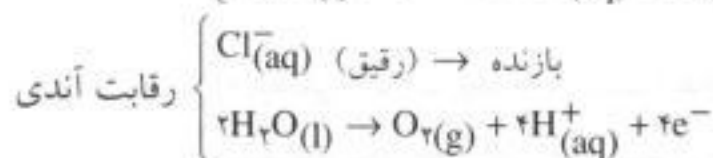
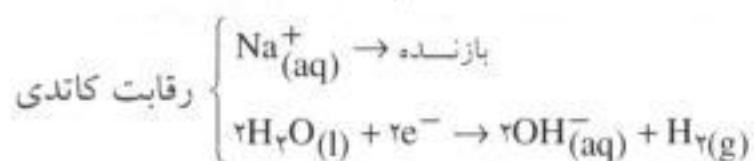
شکل (۳۳) - برقکافت آب

برقکافت آب، فرایندی است که طی آن، آب به عنصرهای سازنده‌اش (یعنی H_2 و O_2) تجزیه می‌شود. برای برقکافت آب باید نمکی را در آب حل کنیم که یون‌های آن هم در رقابت کاتدی و هم در رقابت آنودی نسبت به مولکول‌های آب بازنده باشند. بدین منظور از محلول نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، KNO_3 و یا Na_2SO_4 در آب استفاده می‌شود.

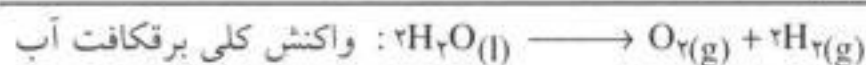
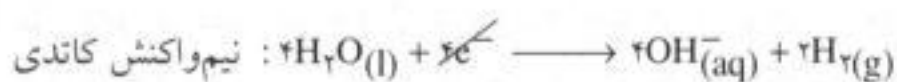
پیششید! پس مثال قبلی که مربوط به برقکافت محلول رقیق $NaCl$ بود در واقع برقکافت آب نیز محسوب می‌شود. درست گفتیم!



دقیقاً بگذارید بار دیگر نیم‌واکنش‌های آنودی و کاتدی مربوط به برقکافت محلول رقیق $NaCl$ را مرور کنیم.



اگر نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم تا ضریب الکترون (e^-) در دو نیم‌واکنش یکسان شود و سپس دو نیم‌واکنش را جمع کنیم، واکنش کلی برقکافت آب به دست می‌آید.

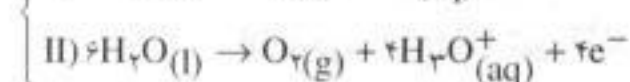
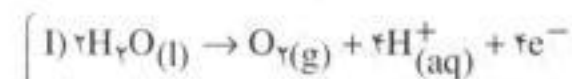


آقا چی شد؟! مجموع تعداد مولکول‌های H_2O در نیم‌واکنش‌های آنودی و کاتدی برابر ۶ است اما چرا در واکنش کلی،

ضریب H_2O برابر ۲ است!!

در جمع نیم‌واکنش‌های آنودی و کاتدی، ۴ یون $H^+_{(aq)}$ با ۴ یون $OH^-_{(aq)}$ ترکیب شده و تولید ۴ مولکول $H_2O(l)$ می‌کنند که با چهار مولکول $H_2O(l)$ از سمت چپ واکنش کلی، حذف می‌شوند و بدین ترتیب ضریب H_2O در سمت چپ واکنش کلی برابر ۲ خواهد شد.

● **تذکر:** همان طور که می‌دانید یون $H^+_{(aq)}$ در واقع به صورت یون $H_3O^+_{(aq)}$ وجود دارد. بنابراین نیم‌واکنش آنودی در برقکافت آب را به دو صورت می‌توان نوشت:



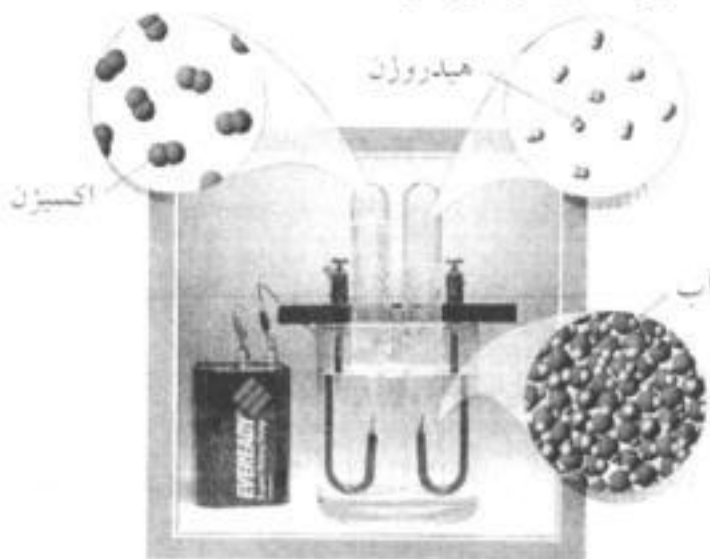
توجه داشته باشید که نیم‌واکنش (II) در واقع همان نیم‌واکنش (I) است که البته در نیم‌واکنش (II)، برای تبدیل $4H^+_{(aq)}$ به $4H_3O^+_{(aq)}$ مجبور شده‌ایم ۴ مولکول H_2O را به طرفین واکنش اضافه کنیم.

پیششید! در برقکافت آب، هم در رقابت کاتدی و هم در رقابت آنودی مولکول‌های H_2O برنده شدند. پس اصولاً چرا در

برقکافت آب، حضور نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، KNO_3 و Na_2SO_4 ضروری است!



در فرایند برقکافت باید جریان برق را از درون یک محلول عبور دهیم. آب خالص رسانای جریان برق نیست و به تنهایی برقکافت نمی‌شود اما در حضور مقدار کمی نمک مانند NaCl ، KNO_3 و یا Na_2SO_4 ، محلولی ایجاد می‌شود که رسانایی الکتریکی لازم را دارد. در واقع آنیون‌ها و کاتیون‌های نمک، با مهاجرت به سمت آند و کاتد باعث رسانایی الکتریکی می‌شوند.



شکل (۳۴) - در برقکافت آب، حجم گاز هیدروژن تولید شده دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده است.

نکته: با توجه به واکنش کلی برقکافت آب که به صورت: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ است می‌توان دریافت که حجم گاز هیدروژن تولید شده در کاتد دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده در آند است. به همین دلیل است که در شکل مقابل، حجم گاز هیدروژن در لوله‌ی سمت راست دو برابر حجم گاز اکسیژن در لوله‌ی سمت چپ است.

پیششید؛ من نمی‌فهمم که دستگاه برقکافت آب چگونه کار می‌کند؛ یعنی نمی‌فهمم که چگونه حجم گاز H_2 در لوله‌ی سمت راست دو برابر حجم گاز O_2 در لوله‌ی سمت چپ شده است؟



در دستگاه برقکافت آب، (طبق شکل ۳۴) ابتدا با ایجاد خلاء نسبی در دو لوله، کاری می‌کنند که آب، هر دو لوله‌ی چپ و راست را تقریباً به طور کامل پر کند، یعنی قبل از شروع برقکافت هر دو لوله‌ی مزبور تقریباً به طور کامل از آب پر بوده‌اند. با انجام فرایند برقکافت، اطراف الکترود سمت راست، گاز هیدروژن و اطراف الکترود سمت چپ، گاز اکسیژن تولید می‌شود که این گازها به طرف بالا حرکت نموده و در انتهای لوله‌ها به دام می‌افتند. بر اثر فشاری که این گازها به سطح آب وارد می‌کنند ارتفاع آب در لوله‌ها پایین می‌آید اما چون حجم گاز H_2 تولید شده دو برابر حجم گاز O_2 تولید شده است، فشاری که گاز H_2 بر سطح آب وارد می‌کند دو برابر فشاری است که گاز O_2 وارد می‌کند به همین دلیل در نهایت، سطح آب در لوله‌ی سمت راست پایین‌تر می‌آید که نشان‌دهنده‌ی بیش‌تر بودن حجم گاز H_2 تولید شده است.

تهیه‌ی فلز سدیم در سلول دانز



شکل (۳۵) - تصویری از یک معدن NaCl که مهم‌ترین ماده‌ی اولیه‌ی تهیه‌ی فلز سدیم است.

ابتدا بگذارید سؤالی را مطرح کنم. آیا در برقکافت محلول NaCl غلیظ و یا NaCl رقیق، موفق شدیم فلز سدیم تهیه کنیم؟

خیر، زیرا در رقابت کاتدی، یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ همواره نسبت به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ پائین‌تر هستند و در نتیجه فلز سدیم ($\text{Na}(\text{s})$) تهیه نشد.

بله، پس بهتر است به نکته‌ی کلی زیر توجه بفرمایید.



۱- توجه داشته باشید که در برقکافت آب، با این که آنیون و کاتیون نمک در رقابت با مولکول‌های آب، بازنده می‌شوند اما به هر حال این یون‌ها به طرف آند و یا کاتد مهاجرت نموده و باعث رسانایی الکتریکی می‌شوند.

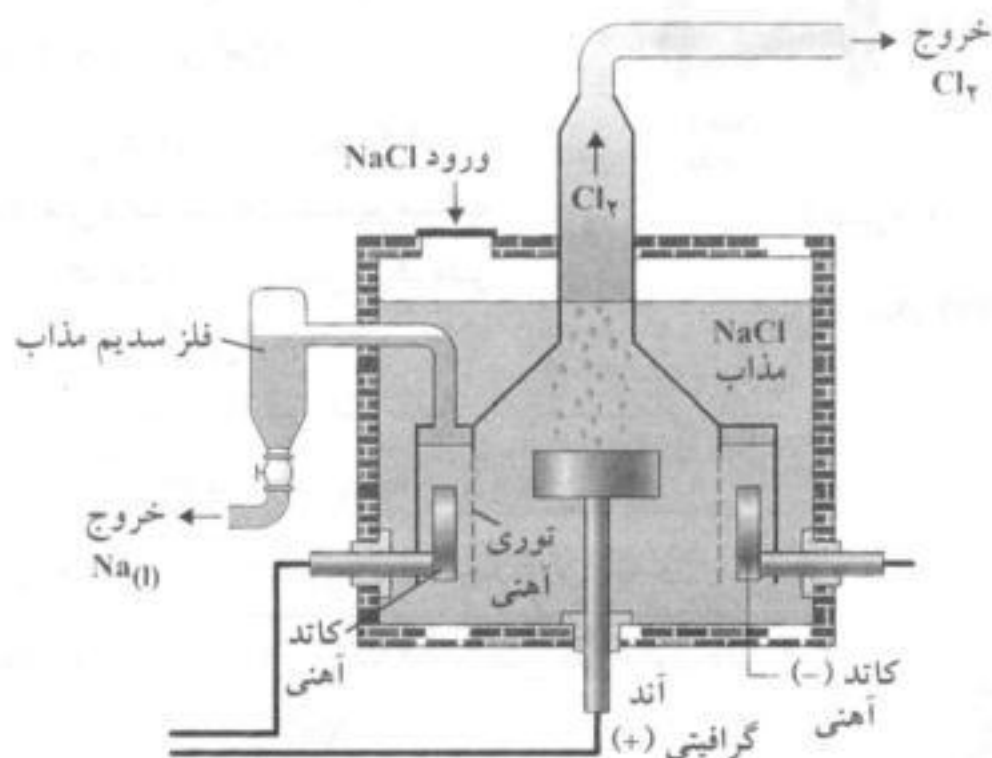


نکته مهم: برای تهیه فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ نمی‌توان از برقکافت محلول نمک آن‌ها در آب استفاده نمود، زیرا E^{\ominus} آب نسبت به E^{\ominus} کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲ بزرگتر است و در رقابت کاتدی، مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲ برنده می‌شوند و در نتیجه فلز گروه‌های ۱ و ۲ به دست نمی‌آید. به همین دلیل است که برای تهیه فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ باید از **برقکافت نمک مذاب** آن‌ها استفاده کنیم.

فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. به عنوان مثال ۲٫۷٪ جرمی آب دریا را سدیم کلرید تشکیل می‌دهد.

سلول دانز^۱ یک سلول الکتروشیمیایی الکترولیتی است که هدف اصلی آن تولید فلز سدیم (Na) از برقکافت سدیم کلرید (NaCl) مذاب است. در مورد سلول دانز باید به موارد زیر توجه نمود:

● ۱- سدیم کلرید خالص در دمای $801^{\circ}C$ ذوب می‌شود. در سلول دانز با افزودن مقداری $CaCl_2$ به NaCl، دمای ذوب NaCl تا $587^{\circ}C$ پایین می‌آید. این عمل باعث می‌شود که طی فرایند برقکافت انرژی کم‌تری مصرف شود و در نتیجه تولید سدیم، از نظر اقتصادی ارزان‌تر تمام می‌شود.



شکل (۳۶) - تصویری از یک سلول دانز

● ۲- در سلول دانز، **آنود** از جنس **گرافیت** است. یون‌های Cl^{-} به طرف آنود مهاجرت می‌کنند و در آنجا اکسایش یافته و تبدیل به گاز کلر می‌شوند، که این گاز از قسمت فوقانی سلول دانز خارج می‌شود (به شکل ۳۶ نگاه کنید).



پیششید! چرا در نیم‌واکنش آنودی فاز یون Cl^{-} را مایع (l) نوشته‌اید. چرا فاز آن نمی‌تواند محلول (aq) باشد!؟



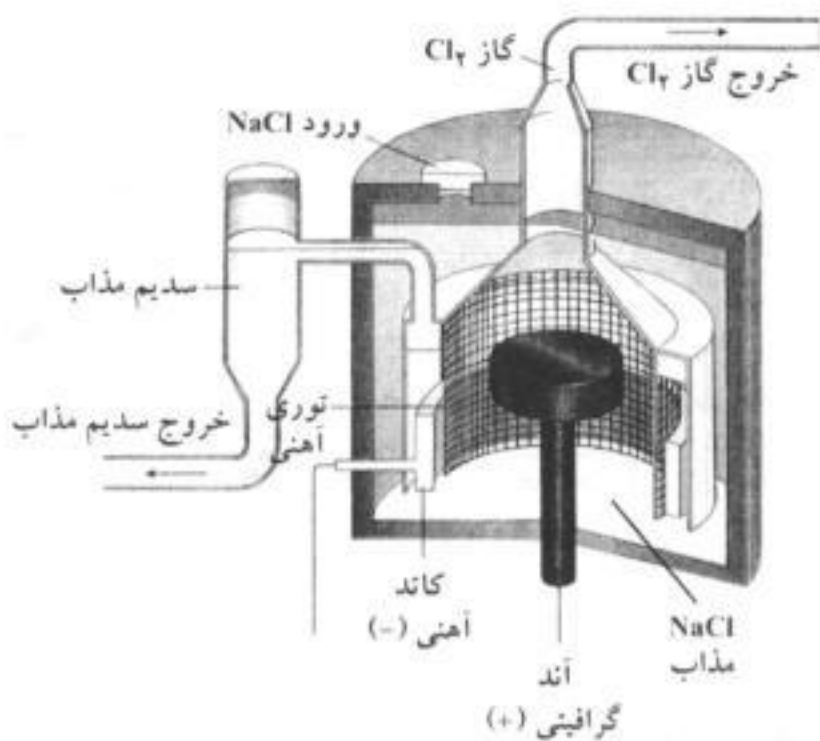
همان‌طور که در ابتدای این بحث اشاره کردم، در تهیه فلز سدیم (و به طور کلی فلزهای گروه‌های ۱ و ۲) آب نباید حضور داشته باشد. به همین دلیل است که در سلول دانز، فاز هیچ یونی، نمی‌تواند محلول (aq) باشد.

1. Downs Cell

۲- در سلول دانز الکترولیت را مخلوطی از NaCl و $CaCl_2$ به نسبت تقریبی ۳ به ۱ تشکیل می‌دهد. کلسیم کلرید نسبت به سدیم کلرید دمای ذوب کم‌تری دارد، از این رو افزودن آن به سدیم کلرید سبب می‌شود که مخلوط این دو در دمای کم‌تری به حالت مذاب درآید و در مصرف برق صرفه‌جویی شود. در پایان، با توجه به تفاوت دمای جوش دو فلز کلسیم و سدیم، آن‌ها را به وسیله‌ی تقطیر از یکدیگر جدا می‌کنند.

● ۳- در سلول دانه، کاتد از جنس آهن است^۱. یونهای Na^+ به طرف کاتد آهنی مهاجرت می‌کنند و در آنجا با گرفتن الکترون کاهش می‌یابند و تبدیل به فلز سدیم می‌شوند. البته به دلیل حرارت بالای دستگاه، فلز سدیم حاصل به صورت مذاب است که چون چگالی کم‌تری نسبت به NaCl دارد روی آن قرار گرفته و از خروجی‌هایی که در جداری دستگاه تعبیه شده است، خارج می‌شود.

نیم‌واکنش کاتدی: $\text{Na}^+(\text{l}) + e^- \rightarrow \text{Na}(\text{l})$



شکل (۳۷) - سلول دانه

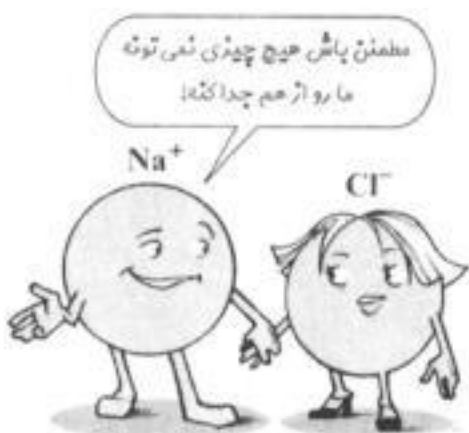
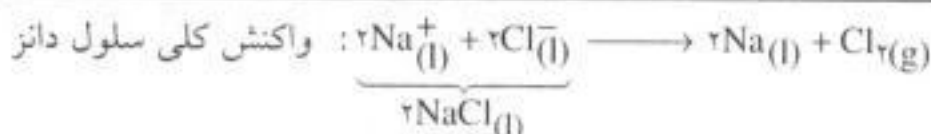
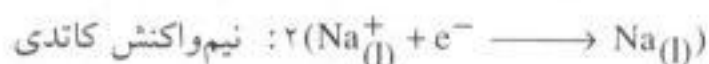
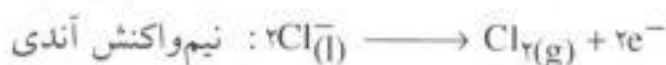
باز هم تأکید می‌کنم که در سلول دانه، آب حضور ندارد زیرا اگر آب حضور داشت در رقابت کاتدی مولکولهای H_2O نسبت به یونهای Na^+ برنده می‌شدند و فلز سدیم تهیه نمی‌شد، هم‌چنین به دلیل عدم حضور آب، Na^+ در فاز مایع (l) قرار دارد نه در فاز محلول (aq).



پیششید! شما قبلاً گفته بودید که در فرایند برقکافت، الکترودها را معمولاً از جنس گرافیت انتخاب می‌کنند، اما چرا در سلول دانه، کاتد از جنس آهن است؟!

در سلول دانه کاتد نمی‌تواند از جنس گرافیت باشد زیرا گرافیت یک نافلز است و در دماهای بالا می‌تواند با فلز سدیم مذاب واکنش دهد^۲، به همین دلیل است که کاتد را از جنس یک فلز (Fe) انتخاب می‌کنند زیرا فلزها بر یکدیگر بی‌اثرند.

● ۴- از جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، واکنش کلی سلول دانه به دست می‌آید.



● **تذکر:** در سلول دانه بین آند و کاتد یک توری فولادی قرار می‌دهند تا گاز کلر تولید شده در آند با سدیم تولید شده در کاتد با یکدیگر در تماس نباشند. توجه داشته باشید که اگر گاز کلر در تماس با سدیم قرار بگیرد به شدت با یکدیگر واکنش می‌دهند و مجدداً تبدیل به NaCl می‌شوند و تمام زحمات ما بر باد می‌رود!

● **تذکر:** اگر بخواهیم فلز سدیم را از تجزیه‌ی گرمایی NaCl و به طور خودبه‌خودی (یعنی بدون مصرف برق و بدون استفاده از فرایند برقکافت) انجام دهیم به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C (فقط کمی کم‌تر از دمای سطح خورشید) نیاز است. بدیهی است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.



۱- البته گاهی در سلول دانه، به جای آهن، از فلز مس نیز استفاده می‌شود.

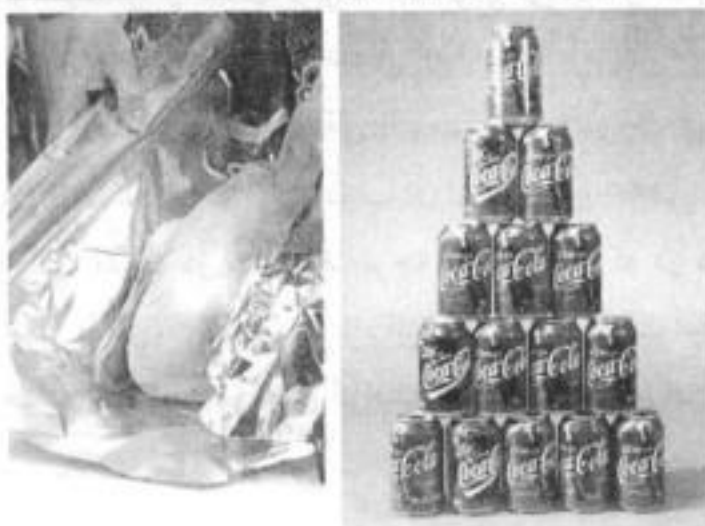
۲- محصول واکنش گرافیت (C) با سدیم (Na) در دماهای بالا، سدیم کربید یا سدیم استناید (Na_2C_2) است.

در دماهای پایین تر از دمای مزبور، فرایند تجزیه‌ی گرمایی NaCl خودبه‌خودی نیست. اما این فرایند غیرخودبه‌خودی به کمک مصرف جریان برق و طی فرایند برقکافت (در سلول دانز) انجام می‌شود.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۸ و ۲۹ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

فرایند هال برای تهیه‌ی آلومینیم

آلومینیم فراوان‌ترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین (بعد از دو عنصر اکسیژن و سیلیسیم) است. فلز آلومینیم در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود و فقط ترکیب‌های آن در طبیعت وجود دارند. بنابراین برای تهیه‌ی فلز آلومینیم مجبوریم از فرایند برقکافت استفاده کنیم. برای تهیه فلز آلومینیم نمی‌توان از برقکافت محلول نمک‌های آلومینیم در آب استفاده نمود. آیا می‌توانید علت آن را حدس بزنید؟



(پ)

(ب)

شکل (۳۸) - چند نمونه از کاربردهای آلومینیم
 آ - در تهیه‌ی بدنه‌ی هواپیما؛ ب - در ساخت قطعی‌های
 نوشابه؛ پ - در تهیه فویل مربوط به نگهداری مواد غذایی

بله، درست است. مهم‌ترین و فراوان‌ترین ترکیب آلومینیم در طبیعت، آلومینیم اکسید یا آلومینا (Al_2O_3) است.

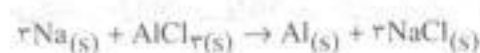
خیلی خب! پس معموله که Al رو چه چوری تهیه می‌کنند! اول Al_2O_3 رو مذاب می‌کنند بعد اون رو برقکافت می‌کنند تا در

کاتد، فلز Al به دست بیاد. درست گفتیم!



چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

نه! قضیه به این سادگی‌ها نیست! نقطه‌ی ذوب آلومینای خالص بسیار بالا (حدود $2045^\circ C$) است. تأمین این دما و برقکافت Al_2O_3 خالص به حالت مذاب بسیار گران تمام می‌شود و صرفه‌ی اقتصادی ندارد. کشف مهم مارتین هال این بود که وی نخستین بار دریافت ماده‌ای به نام کریولیت (Na_3AlF_6) که نقطه‌ی ذوب نسبتاً پایینی (حدود $960^\circ C$) دارد، در حالت مذاب می‌تواند آلومینای خالص (Al_2O_3) را در خود حل کند. بدین ترتیب مارتین هال موفق شد از برقکافت محلول آلومینای خالص (Al_2O_3) در کریولیت مذاب (Na_3AlF_6)، با هزینه‌ای نسبتاً کم، فلز آلومینیم تولید کند. مارتین هال این روش ارزان را در سال ۱۸۸۶ و در حالی که یک دانشجوی ۲۳ ساله بود ابداع کرد!



۱- آلومینیم نخستین بار در قرن ۱۹ از کاهش $AlCl_3$ به وسیله‌ی سدیم به دست آمد. آلومینیم تهیه شده از این راه بسیار گران تمام می‌شد و از همین رو به عنوان یک فلز قیمتی به حساب می‌آمد و به طور عمده در جواهرسازی به کار می‌رفت. به طوری که در نمایشگاه پاریس در سال ۱۸۵۵، مقداری از فلز آلومینیم اولیه تهیه شده به همراه تاج‌های جواهرشان به معرض نمایش گذاشته شده بود.

2. Cryolite

۳- همزمان با کشف مارتین هال در سال ۱۸۸۶، یک شیمی‌دان جوان فرانسوی به نام پل هرولت که او نیز ۲۳ ساله بود، کشف فرایند مشابهی را اعلام نمود. از همین رو گاهی به فرایند «هال»، فرایند «هال - هرولت» نیز می‌گویند.

۴- مارتین هال این کشف بزرگ را در یک انبار هیزم پشت منزلشان در برلین اوهاییو انجام داد. به دنبال این کشف، او به تأسیس شرکتی اقدام کرد که سرانجام به صورت شرکت آلومینیم آمریکا درآمد. او در سال ۱۹۱۴ در حالی از دنیا رفت که دارای چندین میلیون دلار ثروت بود.

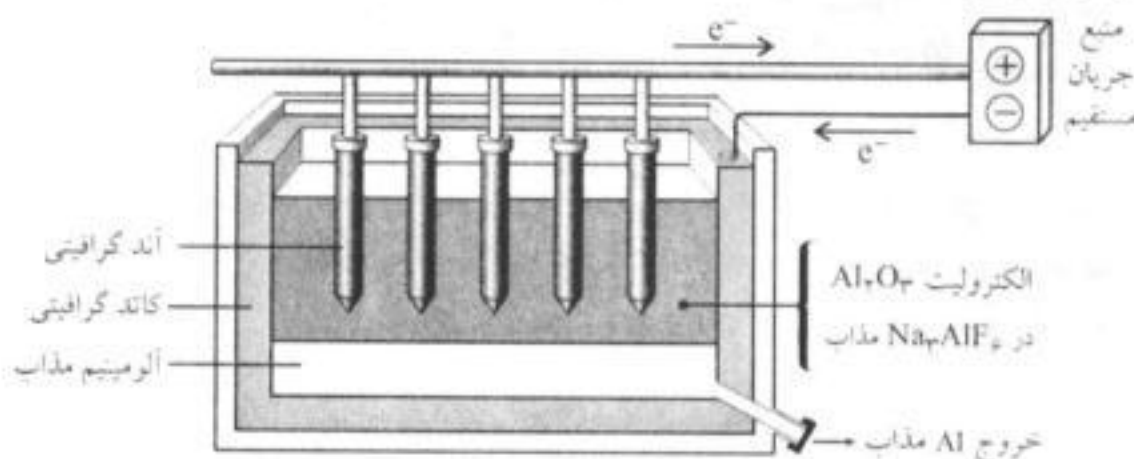


شکل (۳۹) - تصویری از یک معدن بوکسیت در کشور استرالیا

● **تذکر:** پیش از کشف مهم مارتین هال^۱ در سال ۱۸۸۶، آلومینیم به علت کمیاب بودن، حتی از طلا و نقره نیز گران تر بود. زیرا طلا و نقره در طبیعت به حالت آزاد یافت می شوند اما آلومینیم در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شود. بنابراین قبل از کشف مارتین هال، اگر کسی نیاز به آلومینیم داشت باید هزینه ی گزافی پرداخت می کرد.
مراحل تهیه آلومینیم به روش هال: مراحل تهیه ی فلز آلومینیم طبق فرایند هال به شرح زیر است.

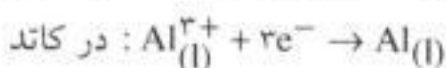
● ۱- مهم ترین سنگ معدن آلومینیم **بوکسیت**^۲ نام دارد. بوکسیت در واقع **آلومینای ناخالص** است. در نخستین مرحله سنگ معدن بوکسیت را از معدن مربوطه استخراج می کنند و آن را خالص سازی می کنند^۳ تا به آلومینای خالص (Al₂O₃) برسند.

● ۲- شکل دستگاه تهیه ی آلومینیم به صورت زیر است. در این دستگاه، آلومینای خالص (Al₂O₃) را در کریولیت^۴ مذاب (Na₃AlF₆)، که دمای ذوب آن از آلومینای خالص کم تر است حل می کنند. این مخلوط الکترولیت را در دمای حدود ۹۶۰°C به حالت مذاب در می آورند. توجه داشته باشید که در دستگاه تهیه آلومینیم، دیواره ها و کف دستگاه از جنس گرافیت است و به قطب منفی باتری متصل است بنابراین نقش کاتد (قطب منفی) را دارد. تیغه های گرافیتی در بالای این دستگاه نیز به قطب مثبت باتری متصل هستند بنابراین تیغه های گرافیتی موجود در بالای این دستگاه نقش آند (قطب مثبت) را دارند.



شکل (۴۰) - تهیه آلومینیم به روش هال

● ۳- ضمن کار کردن دستگاه فوق، در **کاتد** یون های Al^{۳+} که نسبت به یون های Na⁺، الکترون گیرنده های بهتری هستند، واکنش مقابل را انجام می دهند:

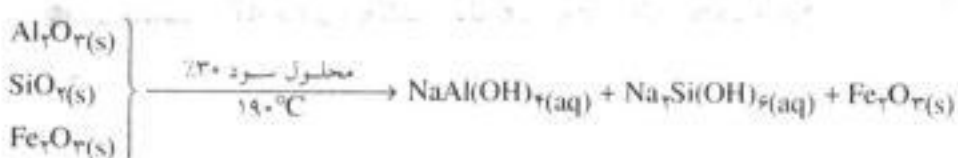


1. Charlz Martin Hall
2. Bauxite

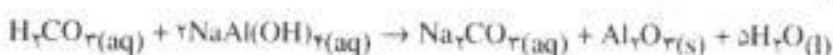
۳- نام بوکسیت از یک شهری نظامی تقریباً قرون وسطایی به نام Les Baux در جنوب فرانسه گرفته شده است. زیرا این سنگ معدن نخستین بار از مکان مزبور استخراج شده است.

۴- در کتاب درسی سال های گذشته فرمول شیمیایی بوکسیت را به صورت $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ نمایش می دادند. در ضمن ناخالصی های بوکسیت را به طور عمده، SiO_2 و Fe_2O_3 تشکیل می دهند.

۵- برای جداسازی آلومینا از Fe_2O_3 و SiO_2 ، با توجه به خاصیت بازی Fe_2O_3 ، خاصیت اسیدی SiO_2 و خاصیت آمفوتری Al_2O_3 ، از سود سوزآور (NaOH) استفاده می کنند. SiO_2 و Al_2O_3 در سود سوزآور حل می شوند.



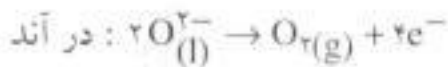
Fe_2O_3 را به وسیله ی صافی جدا می کنند، سپس کربن دی اکسید را از محلول عبور می دهند. کربن دی اکسید (CO_2) با آب، اسید ضعیف H_2CO_3 را تشکیل می دهد. بدین ترتیب آلومینیم اکسید یا آلومینا (Al_2O_3) رسوب می کند و یون سیلیکات در محلول باقی می ماند.



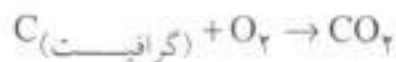
۶- کریولیت، یک جامد یونی است که شامل یون های AlF_6^{3-} و $3Na^{+}$ است.

لازم به ذکر است که آلومینیوم حاصل از واکنش فوق به حالت مذاب است زیرا در دمای دستگاه (حدود 960°C) فلز Al به صورت مذاب درمی آید. از طرفی چگالی Al مذاب نسبت به الکترولیت موجود (یعنی مخلوط Al_2O_3 و Na_3AlF_6 مذاب) بیشتر است به همین دلیل در پایین الکترولیت مذاب قرار می گیرد و از طریق لوله‌ی موجود در قسمت پایینی دستگاه برقکافت، خارج می گردد.

● ۴- در آند نیز یون‌های O^{2-} ناشی از آلومینای مذاب (Al_2O_3) الکترون می دهند و به صورت گاز اکسیژن درمی آیند:



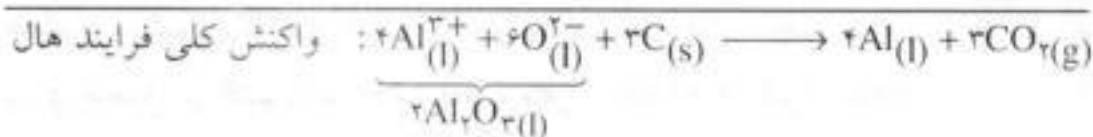
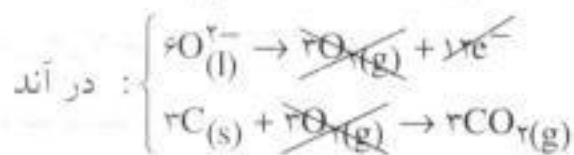
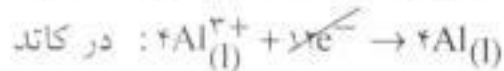
به دلیل دمای بسیار بالای دستگاه فوق، گاز اکسیژن تولید شده با گرافیت مربوط به آند واکنش داده و تبدیل به گاز CO_2 می شود.



● ۵- واکنش کلی سلول: تا این جا واکنش های انجام شده در کاتد و آند به صورت زیر می باشند:



برای این که بتوانیم نیم واکنش های کاتدی و آندی را جمع کنیم باید ضریب e^- را در دو نیم واکنش، یکسان کنیم. بدین منظور نیم واکنش کاتدی را در ۴ و نیم واکنش آندی را در ۳ ضرب می کنیم و سپس نیم واکنش ها را جمع می کنیم تا واکنش کلی سلول به دست آید:



شکل (۴۱) - بازیافت فلز آلومینیوم

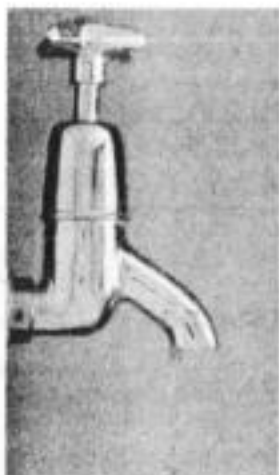
● تذکر: فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی، هزینه‌ی بالایی در بردارد، به همین دلیل، گاهی علاوه بر سنگ معدن بوکسیت، فلزهای آلومینیوم را بازیافت می کنند تا هزینه‌ی تولید Al کاهش یابد. به عنوان مثال تولید قوطی های آلومینیومی از قوطی های کهنه، تنها به ۷٪ انرژی مصرفی برای تهیه‌ی همان تعداد قوطی از فرایند هال، نیاز دارد.

✎ **آدرس تستی:** لطفاً تست‌های ۳۰ و ۳۱ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

آبکاری

منظور از آبکاری^۱، پوشاندن یک شی فلزی با لایه‌ی نازکی از یک فلز، به کمک یک سلول الکترولیتی (برقکافت) است^۲. این کار علاوه بر ایجاد جلای زیبا و درخشندگی در اشیای فلزی، بر دوام آن‌ها در برابر عوامل مختلف نیز می افزاید. در آبکاری اجسام مختلف باید به نکته‌های زیر توجه نمود:

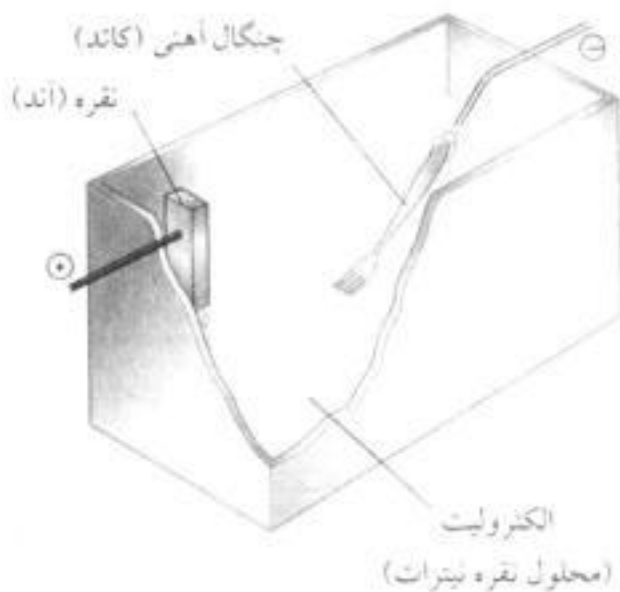
● ۱- جسمی که باید روکش فلزی روی آن ایجاد شود باید در نقش کاتد (قطب منفی) باشد، یعنی باید به قطب منفی باتری وصل شود. در ضمن، این جسم باید رسانای جریان برق باشد.



شکل (۴۲) - شیر آلات معمولاً توسط روکشی از کروم، آبکاری می شوند.

1. Electroplating

۲- ضخامت این لایه‌ی نازک فلزی، به ندرت از ۰.۲۵ تا ۰.۵ میلی متر و یا ۲۵ میکرون تجاوز می کند.



شکل (۴۳) - آبرکاری یک چنگال آهنی توسط روکشی از نقره

● ۲- فلزی که قرار است روی جسم مورد نظر بنشیند باید در نقش آند

(قطب مثبت) باشد، یعنی باید به قطب مثبت باتری متصل شود.

● ۳- الکترولیت باید دارای کاتیون‌های فلزی باشد که قرار است روی جسم

مورد نظر بنشیند به عبارت دیگر الکترولیت باید دارای کاتیون‌های فلز آند باشد.

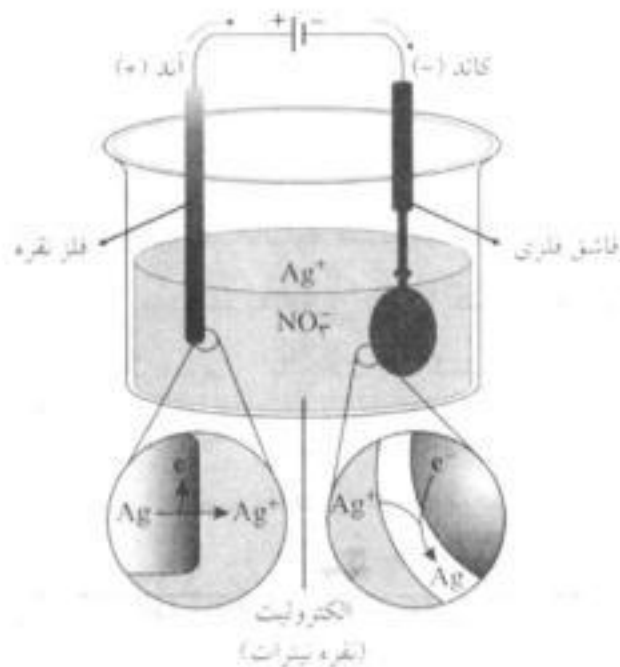
آقا اجازه! ما چیزی نفهمیدیم!

با چند مثال سعی می‌کنم موضوع را برایتان روشن کنم.



مثال ۱: می‌خواهیم یک قاشق آهنی را توسط روکشی از فلز نقره بپوشانیم، شکل دستگاه را رسم نموده و نیم‌واکنش‌های

آندی و کاتدی را بنویسید.



جواب: وسیله‌ای که قرار است آبرکاری شود (یعنی قاشق آهنی) را به قطب منفی

باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. قطعه‌ای از فلز روکش

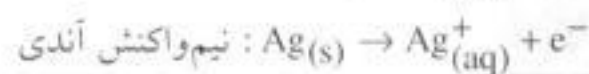
دهنده (یعنی فلز نقره) را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا نقش قطب مثبت

(آند) را داشته باشد. محلول الکترولیت نیز باید دارای کاتیون فلز روکش دهنده

(یعنی Ag^+) باشد، به همین دلیل آند و کاتد را در محلولی از نقره نترات قرار

می‌دهند. حال بیایید نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را بررسی کنیم.

در آند فلز نقره اکسایش می‌یابد و تولید کاتیون $Ag^+_{(aq)}$ می‌کند.

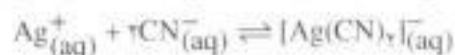


پیششید! در برقکافت قبلی که الکترودها از جنس کرافیت بودند، در آند، یون‌های منفی (NO_3^-) با مولکول‌های آب برای

از دست دادن الکترون رقابت می‌کردند. اما چرا در این برقکافت، $H_2O(l)$ و $NO_3^-_{(aq)}$ را در رقابت آندی مطرح نمی‌کنید!؟

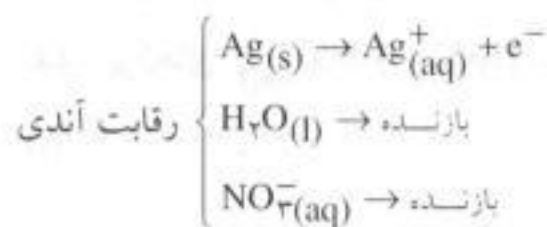
آفرین به شما که این قدر دقیق و عمیق هستید! بله، واقعیت این است که در این برقکافت نیز یون‌های $NO_3^-_{(aq)}$ و مولکول‌های

۱- در اینجا لازم است اشاره کنم که اگر مطابق آنچه در کتاب درسی و نیز برخی کتاب‌های داخلی و خارجی آمده است الکترولیت را $AgNO_3$ انتخاب کنیم، در عمل به روکش نقره‌ای مطلوبی در کاتد نمی‌رسیم! زیرا درجه‌ی تفکیک $AgNO_3$ بسیار بالا و غلظت نسبی Ag^+ در محلول زیاد است. در چنین شرایطی، آب فلز به صورت رسوب لجن مانند و تیره‌رنگ، سفنجی و غیرچسبده در می‌آید که ذره‌های نقره‌ای آن درشت و غیرمتبلور هستند. به همین دلیل بهتر است از نمک مضاعف نقره و پتاسیم سیانید (KCN و $AgCN$) استفاده شود. در این حالت یون‌های سیانید (CN^-) همراه با بخش اعظم یون‌های Ag^+ موجود در محلول، به صورت یون‌های کمپلکس $[Ag(CN)_2]^-$ در می‌آیند که درجه‌ی تفکیک آن بسیار کم است.



این کمپلکس غلظت یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ آزاد موجود در محلول را به شدت کاهش می‌دهد. در این غلظت کم، فلز نقره خیلی کند و آرام بر روی سشی کاتد نه‌شین می‌شود. به عبارت دیگر، اتم‌های نقره فرصت فرار گرفتن در جای مناسب خود را در شبکه‌ی بلوری فلز نقره پیدا کرده و به صورت رسوب چسبده و درخشان نمایان می‌شوند. توجه داشته باشید که با مصرف یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ در کاتد، کمپلکس $[Ag(CN)_2]^-$ طبق اصل لوشانلیه، تفکیک می‌شود و کمپوند $Ag^+_{(aq)}$ را جبران می‌کند. لازم به ذکر است که کنار کردن با یون سیانید و محلول‌های آن مستلزم احتیاط‌های فراوانی است زیرا این یون فوق‌العاده سمی و خطرناک است.

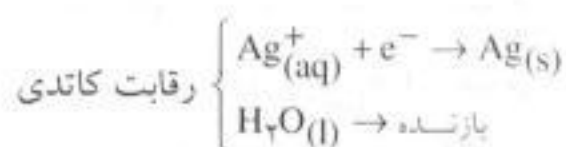
$H_2O(l)$ در آند با اتم‌های $Ag(s)$ رقابت می‌کنند، اما اتم‌های $Ag(s)$ در این رقابت برنده می‌شوند.



از کجا باید بفهمیم که در رقابت فوق $Ag(s)$ برنده می‌شود؟! :

همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، در رقابت آندی، مولکول‌های $H_2O(l)$ فقط نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-(aq)$ و $Cl^-(aq)$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های $H_2O(l)$ بازنده می‌شوند. پس در رقابت آندی مولکول‌های $H_2O(l)$ در برابر اتم‌های فلزی $Ag(s)$ بازنده هستند.

در کاتد، یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ با مولکول‌های $H_2O(l)$ رقابت می‌کنند که در این رقابت نیز یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ برنده می‌شوند زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، در رقابت کاتدی، مولکول‌های $H_2O(l)$ فقط در مقایسه با کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند و در سایر موارد بازنده می‌باشند.



بدین ترتیب پس از مدتی، لایه‌ی نازکی از فلز نقره، سطح قاشق آهنی را می‌پوشاند.

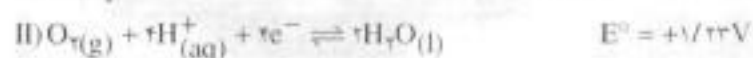
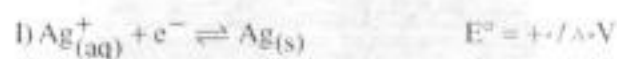


مثال ۱۲: می‌خواهیم یک چنگال آهنی را با فلز مس آبکاری کنیم. شکل دستگاه را رسم نموده و نیم‌واکنش‌های آندی و

کاتدی را بنویسید.

جواب: چنگال آهنی را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد، قطعه‌ای از فلز مس را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. محلول الکترولیت نیز باید حاوی کاتیون فلز روکش دهنده، یعنی $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، باشد. به همین دلیل محلول الکترولیت را می‌توان محلولی از $CuSO_4$ در نظر گرفت.^۱ حال به بررسی نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی می‌پردازیم.

۱- با مراجعه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E°)، می‌توان مقدار E° را در نیم‌واکنش‌های مقابل مشخص نمود:



همان‌طور که مشاهده می‌شود E° مربوط به نیم‌واکنش (I) از E° مربوط به نیم‌واکنش (II) کوچک‌تر است پس گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش (I) یعنی $Ag(s)$ ، نسبت به گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش (II) یعنی $H_2O(l)$ ، کاهنده‌ی قوی‌تری است. به همین دلیل در رقابت آندی، اتم‌های $Ag(s)$ مولکول‌های $H_2O(l)$ را شکست می‌دهند. توجه داشته باشید که در رقابت آندی باید نیم‌واکنشی را بررسی کنیم که در آن $H_2O(l)$ در سمت راست نیم‌واکنش و به عنوان کاهنده (الکترون دهنده) مطرح است.

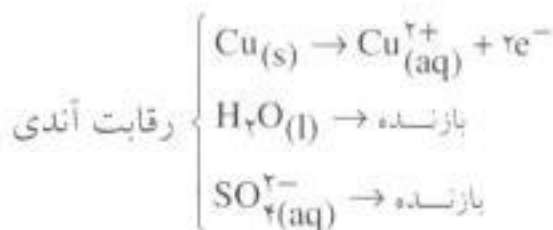
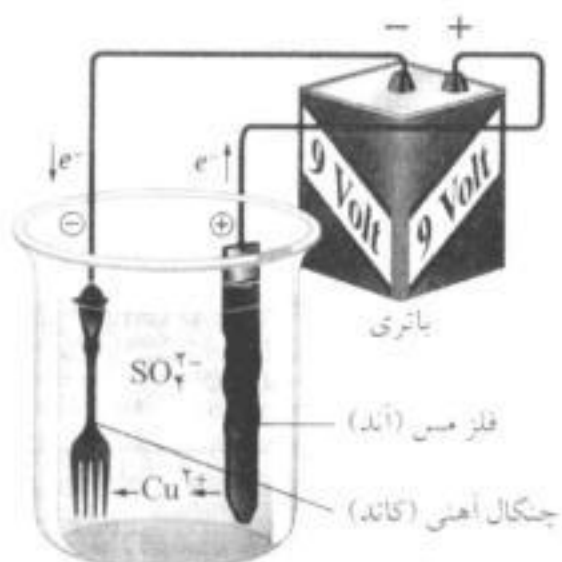
۲- با مراجعه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E°)، می‌توان مقدار E° را در نیم‌واکنش‌های مقابل مشخص نمود:



همان‌طور که مشاهده می‌شود E° مربوط به نیم‌واکنش (II) از E° مربوط به نیم‌واکنش (I) بزرگ‌تر (مثبت‌تر) است بنابراین گونه‌ی سمت چپ نیم‌واکنش (II) یعنی $Ag^+_{(aq)}$ ، از گونه‌ی سمت چپ نیم‌واکنش (I) یعنی $H_2O(l)$ ، اکسندگی قوی‌تری است. به همین دلیل در رقابت کاتدی یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ مولکول‌های $H_2O(l)$ را شکست می‌دهند. توجه داشته باشید که در رقابت کاتدی باید نیم‌واکنشی را بررسی کنیم که در آن $H_2O(l)$ در سمت چپ نیم‌واکنش و به عنوان اکسندگی (الکترون گیرنده) مطرح است.

۳- البته در عمل، مقداری سولفوریک اسید به این الکترولیت می‌افزایند تا از پیدایش حواص بازی و در نتیجه آلوده شدن آب فلز با موادی از قبیل CuO و $Cu(OH)_2$ جلوگیری کند.

در آند فلز مس اکسایش می‌یابد و تولید کاتیون $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ می‌کند. البته در رقابت آندی، یون‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ و $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ نیز مطرح هستند که این گونه‌ها در برابر $\text{Cu}(\text{s})$ بازنده می‌شوند.

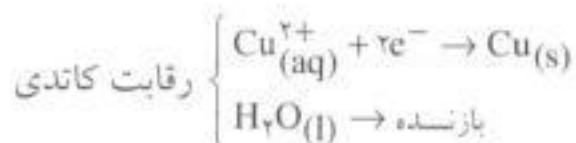


پیششیدا از کجا باید می‌فهمیدیم که در رقابت آندی $\text{Cu}(\text{s})$ نسبت

به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ و نیتر یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ برنده است؟



همان‌طور که قبلاً گفته بودم در رقابت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند NO_3^- و SO_4^{2-}) و یون $\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$ و $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ بازنده هستند. پس در رقابت آندی مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به اتم‌های $\text{Cu}(\text{s})$ بازنده هستند. در کاتد، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ با مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ رقابت می‌کنند که در این رقابت، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده می‌شوند زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، در رقابت کاتدی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ فقط در برابر کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده هستند و در سایر موارد بازنده می‌باشند.

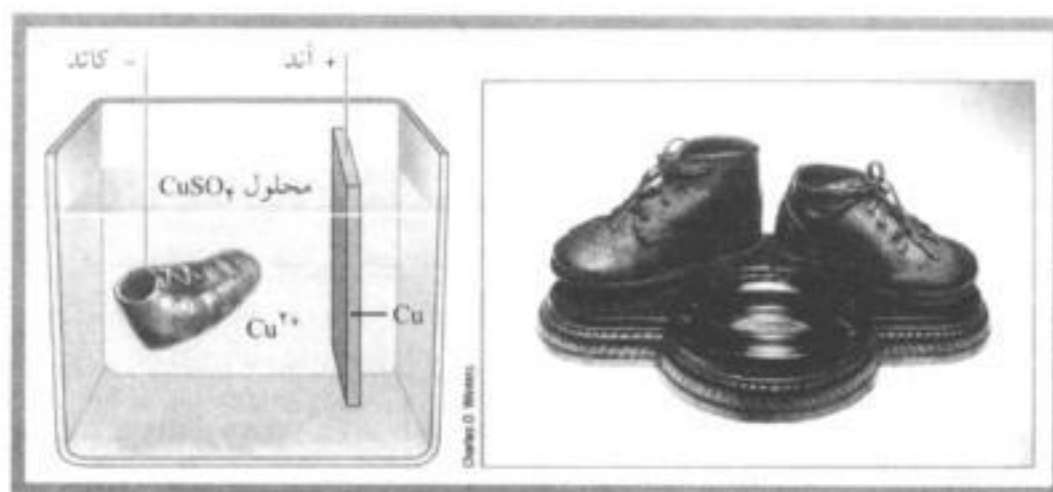


بدین ترتیب پس از مدتی، لایه‌ی نازکی از فلز مس سطح چنگال آهنی را می‌پوشاند.

آدرس تستی: لطفاً تست ۳۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



شکل (۴۵) - سپر این خودرو قدیمی، فولادی است که توسط روکشی از کروم آبکاری شده است. آیا می‌توانید شکل دستگاه برقکافت مربوط به قرار دادن روکشی از کروم بر سطح سپر این خودرو را تجسم کنید؟

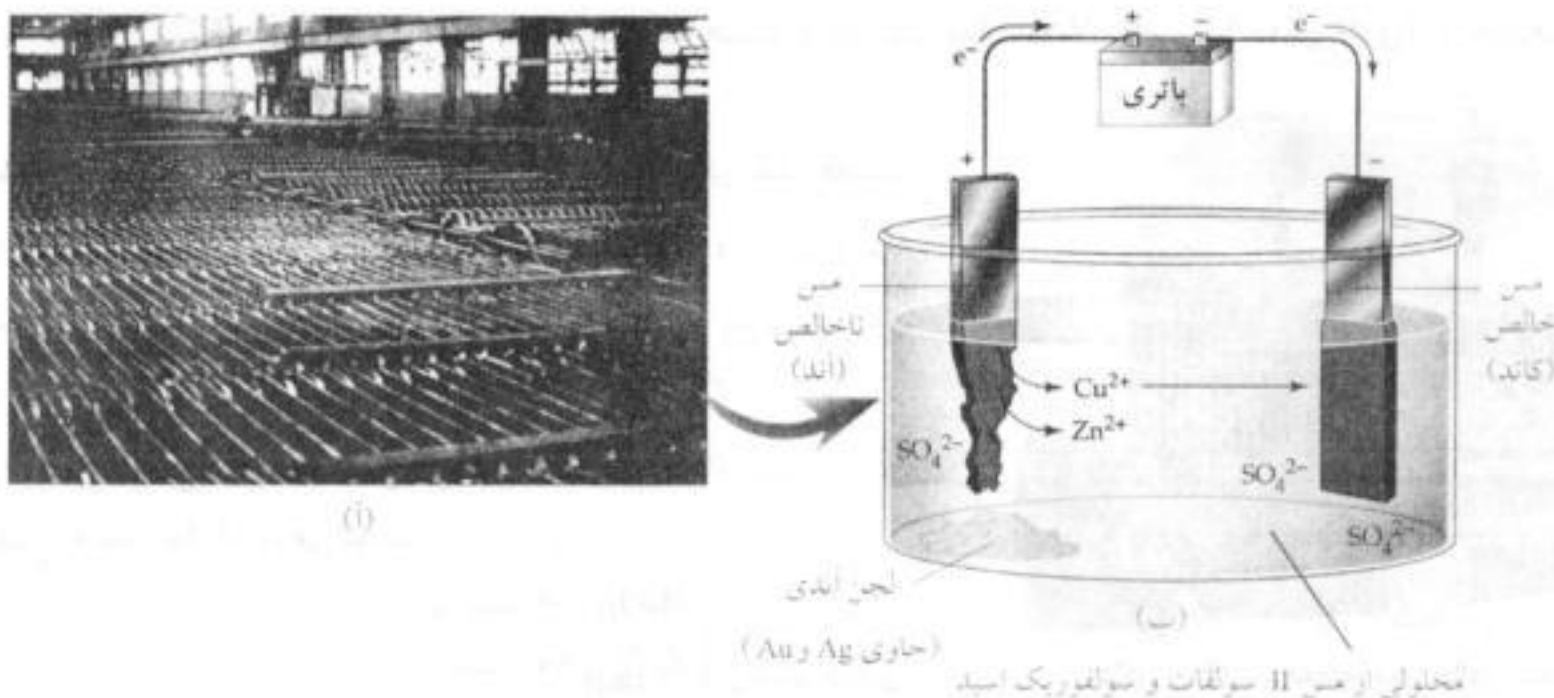


شکل (۴۴) - با فرایند برقکافت می‌توان روکشی از فلز مس را روی یک کفش بچه‌گانه قرار داد. البته سطح این کفش ابتدا باید توسط روکشی از گرافیت پوشیده شود تا رسانای جریان برق شود.

پالایش الکتروشیمیایی مس

به طور کلی منظور از پالایش الکتروشیمیایی فلز، خالص سازی آن فلز طی فرایند برقکافت است. در پالایش الکتروشیمیایی مس باید به موارد زیر توجه نمود:

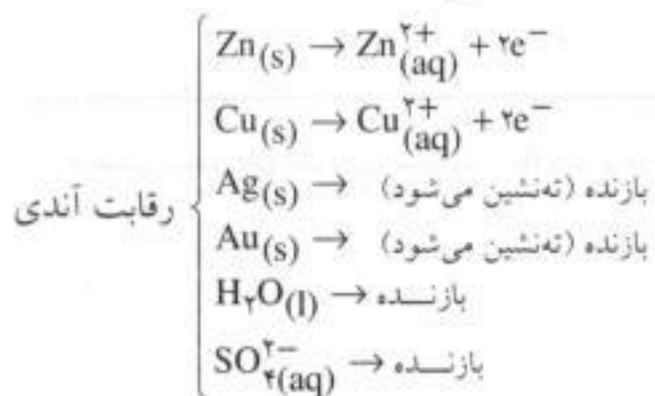
- ۱- محلول الکترولیت شامل محلولی از مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است.



شکل (۴۶) - آ - تصویری از یک کارخانه‌ی پالایش الکتریکی مس، ب - تصویر ساده‌ای از برقکافت مربوط به پالایش الکتریکی مس

نکته: اگر محلول الکترولیت، فقط شامل CuSO_4 باشد، بر اثر آبکافت این نمک، احتمال تشکیل رسوب Cu(OH)_2 وجود دارد. به همین دلیل در عمل، اندکی سولفوریک اسید (H_2SO_4) نیز به محلول CuSO_4 اضافه می‌کنند تا با اسیدی کردن محلول، مانع تشکیل رسوب Cu(OH)_2 شود.

● ۲- **مس ناخالص** را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنند تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. در مس ناخالص، فلزهای روی، طلا و نقره نیز به میزان کمی وجود دارند. با توجه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus)، می‌دانید که فلزهای روی و مس نسبت به فلزهای طلا و نقره دارای E^\ominus کوچک‌تری (منفی‌تری) هستند، بنابراین ولتاژ باتری را در حدی تنظیم می‌کنند که اتم‌های روی و مس بتوانند اکسایش یابند اما اتم‌های طلا و نقره در رقابت آندی بازنده شوند و به همراه سایر ناخالصی‌ها، زیر آند ته‌نشین شوند که به آن **لجن آندی**^۳ می‌گویند. در ضمن مولکول‌های $\text{H}_2\text{O(l)}$ و یون‌های $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ نیز در رقابت آندی مطرح هستند که البته بازنده می‌شوند.



1. Electro refining

۲- در اغلب معادن (مانند معدن مس سرچشمه‌ی کرمان)، آهن نیز جزو ناخالصی‌های عمده‌ی مس است که البته در کتاب درسی به آن اشاره‌ای نشده است.

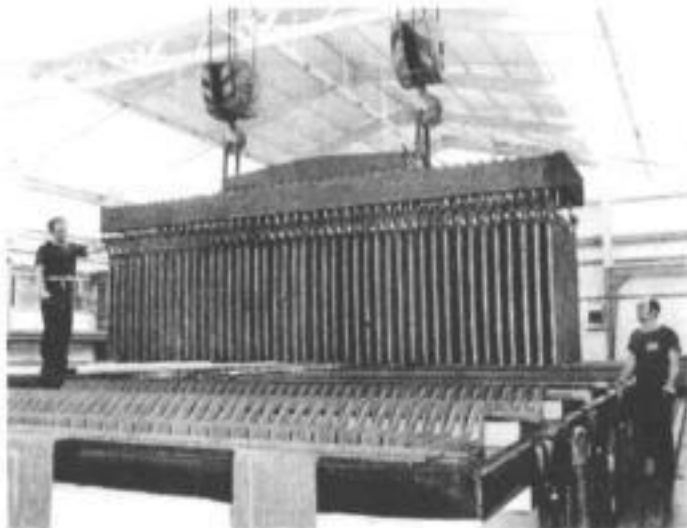
3. Anode mud

۴- در معدن مس سرچشمه‌ی کرمان، به ازای هر ۱۰۰۰۰۰ تن فلز مس خالص، در حدود ۰/۳۵ تن طلا و یک تن نقره‌ی خالص به دست می‌آید، که از فروش آن می‌توان بخش مهمی از هزینه‌های برق مصرفی را تأمین کرد.

پیششید! اگر جدول E° را نداشته باشیم از کجا باید می‌فهمیدیم که در رقابت آن‌دی، مولکول‌های H_2O و یون‌های

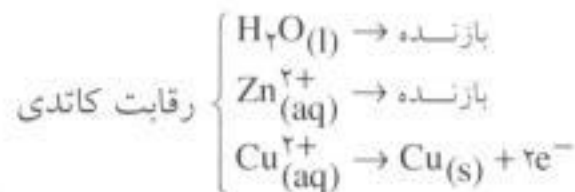
SO_4^{2-} در برابر اتم‌های $Zn(s)$ و $Cu(s)$ بازنده هستند!

همان‌طور که قبلاً گفته بودم، به طور کلی در رقابت آن‌دی، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} و NO_3^-) و نیز یون $F^-(aq)$ و $Cl^-(aq)$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد (مثلاً رقابت با اتم‌های فلزی) مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم!



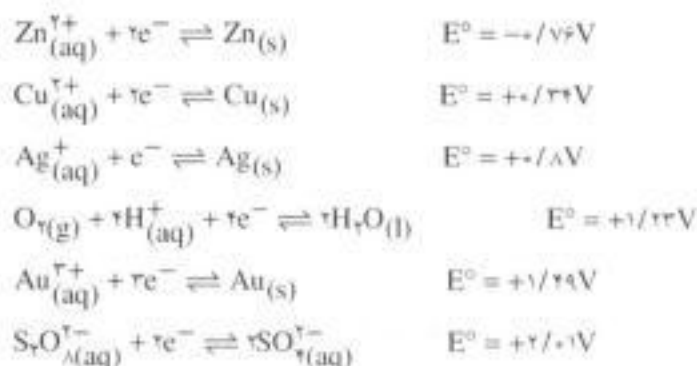
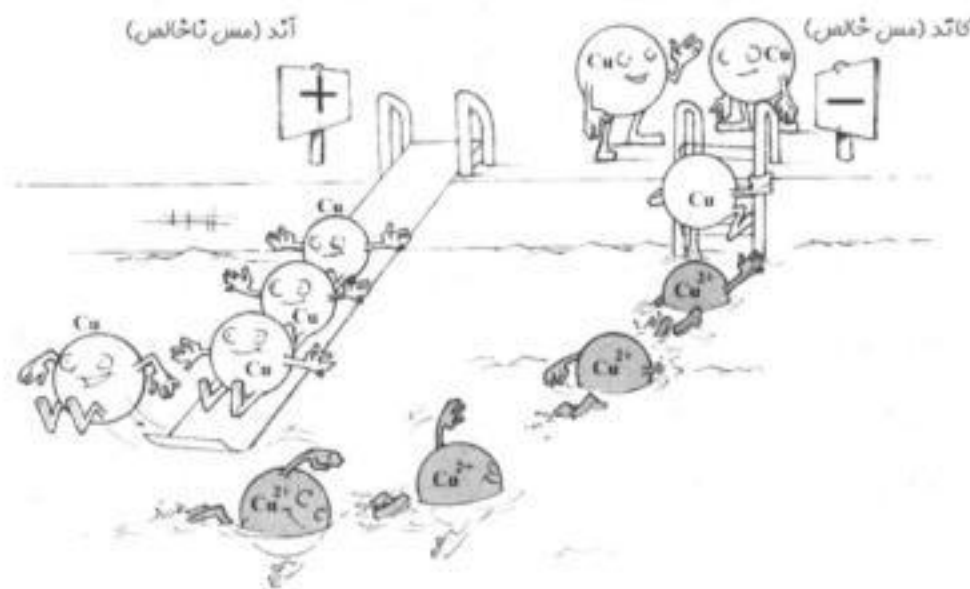
شکل (۴۷) - ورقه‌های مس خالص، محصول فرایند پالایش الکتریکی مس

● ۳- مس خالص را به قطب منفی باتری متصل می‌کنند تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. کاتیون‌های $Zn^{2+}(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$ که در آن‌د تولید شده‌اند شناکانان (!! به طرف کاتد مهاجرت نموده و در آن‌جا برای گرفتن الکترون رقابت می‌کنند که البته یون‌های $Cu^{2+}(aq)$ که E° بزرگ‌تری دارند در این رقابت برنده می‌شوند. در ضمن مولکول‌های $H_2O(l)$ نیز در این رقابت مطرح هستند اما بازنده می‌شوند.



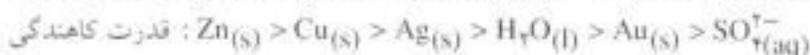
با قرار گرفتن اتم‌های $Cu(s)$ به روی تیغه‌ی مس خالص، این تیغه چاق‌تر و چاق‌تر می‌شود و بدین ترتیب مقدار قابل توجهی مس خالص به دست می‌آید!

آدرس تستی: لطفاً تست ۳۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



۱- به مقادیر پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°) زیر توجه بفرمایید:

همان‌طور که می‌دانید هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است و در رقابت آن‌دی برنده می‌شود. بدین ترتیب قدرت کاهندگی گونه‌ها به صورت مقابل است:



در پالایش الکتروشیمیایی مس، ولتاژ را تا حدی تنظیم می‌کنند که فقط اتم‌های $Zn(s)$ و $Cu(s)$ در رقابت آن‌دی برنده شوند.

۲- درصد خلوص مس به دست آمده تا ۹۹.۹۹٪ نیز می‌رسد.

مقایسه‌ی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و سلول‌های الکترولیتی (برقکافت)

در مقایسه‌ی الکترولیز و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود یعنی به کمک مصرف مواد شیمیایی جریان برق تولید می‌شود. اما در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت)، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌گردد یعنی به کمک مصرف جریان برق، یک واکنش شیمیایی غیر خودبه‌خودی انجام می‌گیرد.
- ۲- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی یک واکنش **خودبه‌خودی** صورت می‌گیرد بنابراین سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر است. اما در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) یک واکنش **غیر خودبه‌خودی** انجام می‌گیرد لذا سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها بالاتر است. نمودار تغییرات سطح انرژی در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) به صورت زیر است:



- ۳- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی آند نقش قطب منفی و کاتد نقش قطب مثبت را دارد در حالی که در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارا می‌باشد.
- ۴- واکنش‌هایی که در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در برقکافت انجام می‌شوند هر دو از نوع «اکسایش - کاهش» هستند.
- ۵- هم در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و هم در برقکافت، همواره الکترون‌دهی و اکسایش در آند و الکترون‌گیری و کاهش در کاتد انجام می‌گیرد.



فکر کنید: برای انجام فرایند برقکافت باید سلول

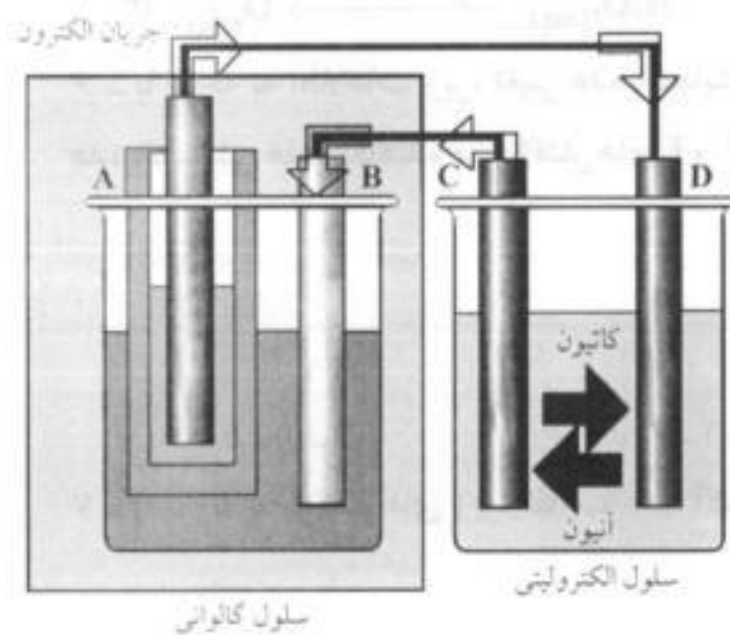
الکتروشیمیایی الکترولیتی را به یک باتری متصل کنیم و باتری نیز در واقع نوعی سلول الکتروشیمیایی گالوانی است. پس ضمن فرایند برقکافت در واقع یک سلول گالوانی (به عنوان تولید کننده‌ی برق) و یک سلول الکترولیتی (به عنوان مصرف کننده‌ی برق) به هم متصل شده‌اند. با توجه به شکل مقابل به سؤالات زیر پاسخ دهید.

۱- آند و کاتد و نیز قطب‌های مثبت و منفی را در هر یک از سلول‌ها مشخص کنید.

۲- فرایندهای انجام شده در کدام سلول خودبه‌خودی و در کدام

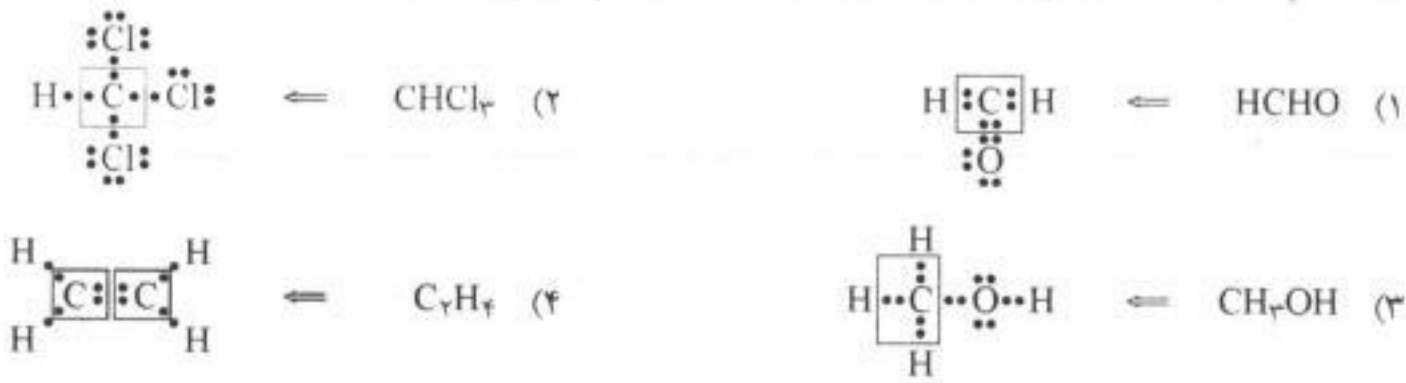
یک غیر خودبه‌خودی است؟

۳- با حذف کردن کدام سلول از مدار الکتریکی، جریان برق قطع می‌شود؟ چرا؟

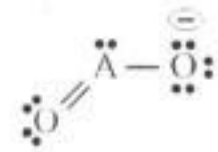


تست‌های پایانی بخش ۴

۱- در کدام گزینه الکترون‌های والانس نسبت داده شده به اتم کربن درست است؟



۲- اگر بدانیم در ترکیب مقابل عدد اکسایش اتم A برابر ۳+ است، اتم A متعلق به کدام گروه است؟



- ۱۷ (۱)
 ۱۶ (۲)
 ۱۵ (۳)
 ۱۳ (۴)

۳- در کدام گزینه عدد اکسایش اتم مرکزی درست نوشته شده است؟

- +۲: CH₂Cl₂ (۱)
 +۳: HCOOH (۲)
 -۳: H₃O⁺ (۳)
 -۱: C₂H₂ (۴)

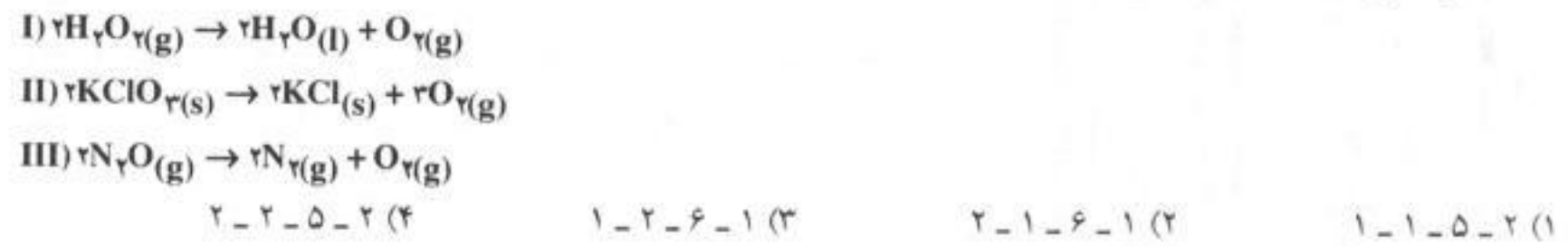
۴- کدام گزینه درست است؟

- ۱) عدد اکسایش اتم‌های مرکزی در MnO_4^- و Cl_2O_7 یکسان است.
 ۲) در مولکول اتن، تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده به هر اتم کربن، برابر ۸ است.
 ۳) عدد اکسایش برم در HBrO_3 برابر عدد اکسایش نیتروژن در N_2O_5 است.
 ۴) عدد اکسایش کربن در CHF_3 بزرگ‌تر از عدد اکسایش کلر در $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ است.

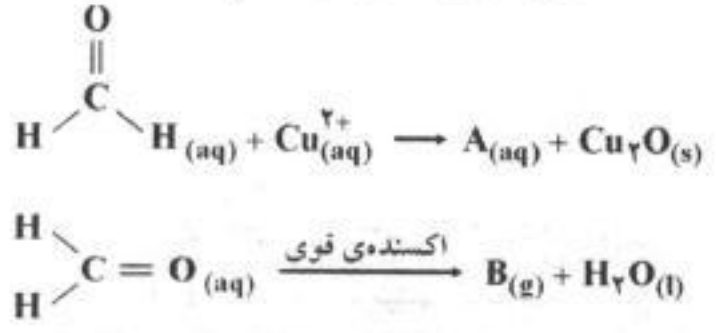
۵- فرایند انجام شده در کدام گزینه درست معرفی شده است؟



۶- با توجه به اطلاعات زیر، تغییر عدد اکسایش عامل اکسنده در واکنش‌های I و II به ترتیب برابر و و تغییر عدد اکسایش عامل کاهنده در واکنش‌های I و III به ترتیب برابر و است.



۷- با توجه به واکنش‌های زیر، تفاوت عدد اکسایش کربن در ترکیب A با عدد اکسایش کربن در ترکیب B چند است؟



- ۴ (۴)
 ۳ (۳)
 ۲ (۲)
 ۵ (۱)

۸- کدام گزینه درست است؟

- (۱) مهم‌ترین تفاوت میان آلدئیدها و کتون وجود اتم هیدروژن متصل به گروه هیدروکسیل در آلدئیدهاست.
- (۲) از اکسایش ۲- متیل - پروپانول، یک کتون به می‌آید.
- (۳) متانول را از اکسایش متانال به وسیله‌ی اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا می‌سازند.
- (۴) کتون‌ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند.

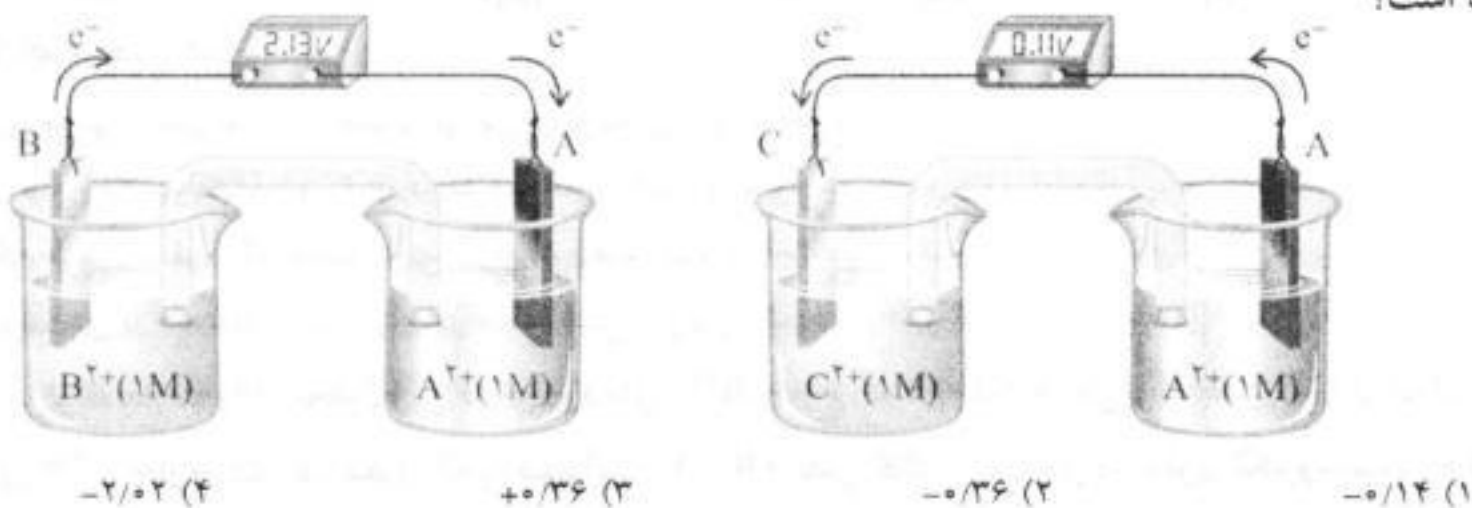
۹- در تشکیل سلول گالوانی «Zn - H₂» اگر نیم‌سلول روی را به قطب ولت‌سنج و SHE را به قطب ولت‌سنج وصل کنیم، صفحه‌ی نمایشگر ولت‌سنج عدد ولت را نشان خواهد داد.

- (۱) منفی - مثبت - ۰/۷۶ (۲) منفی - مثبت - صفر (۳) مثبت - منفی - ۰/۷۶ (۴) مثبت - منفی - ۰/۷۶

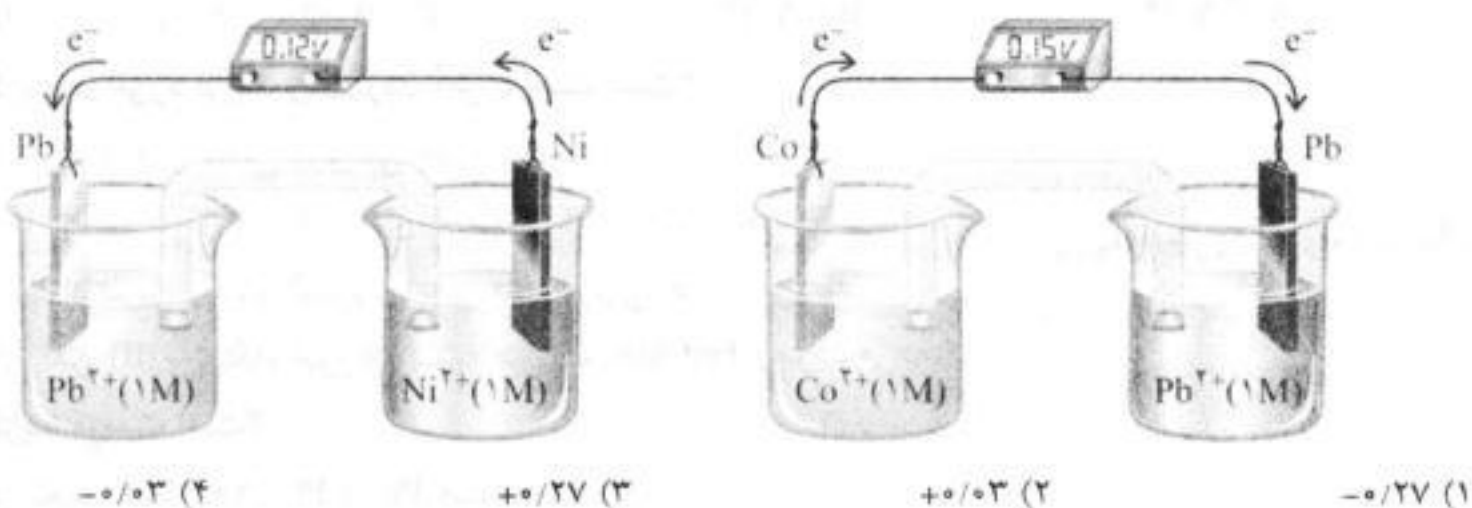
۱۰- کدام گزینه درست است؟

- (۱) با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات، در سطح تیغه‌ی روی بار منفی ایجاد می‌شود.
- (۲) در شرایط استاندارد، قدرت اکسندگی $Zn^{2+}_{(aq)}$ از $Cu^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر و از $H^{+}_{(aq)}$ بیش‌تر است.
- (۳) در SHE، pH محلول الکترولیت برابر یک است.
- (۴) در گزارش پتانسیل‌های الکترودی استاندارد، نیم‌واکنش به صورت: «گونه‌ی اکسایش یافته \rightleftharpoons گونه‌ی کاهش یافته + ne^{-} » است.

۱۱- با توجه به شکل‌های زیر، اگر بدانیم E° مربوط به نیم‌سلول B برابر ۲/۳۸- ولت است E° مربوط به نیم‌سلول C چند ولت است؟

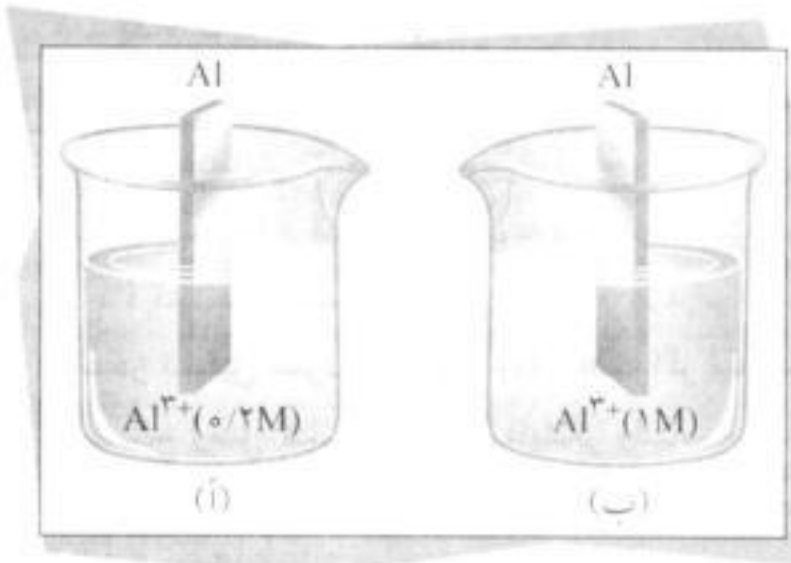


۱۲- با توجه به شکل‌های زیر، emf مربوط به سلول الکتروشیمیایی «Co - Ni» چند ولت است؟



۱۳- کدام گزینه در مورد سلول الکتروشیمیایی «Al - Cu» درست است؟

- (۱) جریان الکترون در مدار بیرونی آن، از الکتروود مس به سوی الکتروود آلومینیم است.
- (۲) واکنش کلی سلول به صورت: $2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu(s) \rightarrow 2Al(s) + 3Cu^{2+}_{(aq)}$ است.
- (۳) در الکتروود آلومینیم، کاتیون‌ها از پل نمکی وارد محلول الکترولیت می‌شوند.
- (۴) به دلیل کم‌تر بودن قدرت اکسندگی $Al^{3+}_{(aq)}$ ، ضمن واکنش در سلول، غلظت آن افزایش می‌یابد.



۱۴ - اگر به کمک دو نیم سلول (آ) و (ب)، یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی تشکیل دهیم کدام گزینه درست خواهد بود؟

- ۱) الکترون‌ها از نیم سلول (ب) به سوی نیم سلول (آ) جریان خواهند یافت
- ۲) در نخستین لحظه، emf سلول برابر ۰/۰۱۳۷ ولت است.
- ۳) نیم سلول (آ) نقش قطب مثبت را خواهد داشت.
- ۴) در نیم سلول (ب) کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.

۱۵ - کدام گزینه در مورد سلول سوختی درست است؟

- ۱) جزو سلول‌های گالوانی نوع دوم است.
- ۲) در آن به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل به سرعت اکسید می‌شود.
- ۳) در سلول سوختی هیدروژن، کاتد از جنس گرافیت متراکم است.
- ۴) در سلول سوختی هیدروژن، از قسمت فوقانی آند، $H_2O(g)$ و $H_2(g)$ خارج می‌شوند.

۱۶ - واکنش بین کدام دو گونه انجام پذیر است؟

- ۱) $Al(s)$ و $Fe^{2+}(aq)$ ۲) $Mg^{2+}(aq)$ و $Cu(s)$ ۳) $Zn^{2+}(aq)$ و $Sn(s)$ ۴) $Hg(l)$ و $Cu^{2+}(aq)$

۱۷ - کدام گزینه درست است؟

- ۱) فلز روی می‌تواند منیزیم را از محلول آبی دارای یون‌های منیزیم خارج کند.
- ۲) محلول مس (II) سولفات را می‌توان در ظرف آهنی نگهداری نمود.
- ۳) فلز نیکل می‌تواند نقره را از محلول آبی دارای یون‌های نقره خارج کند.
- ۴) محلول اسیدی با $pH = 0$ را نمی‌توان در ظرف مسی نگهداری نمود.

۱۸ - فلز A می‌تواند فلز B را از محلول آبی دارای یون‌های B^{2+} خارج کند. اما فلز A نمی‌تواند فلز C را از محلول آبی دارای یون‌های C^{2+} خارج کند. در سلول الکتروشیمیایی «B - A»، نقش کاتد را و در سلول الکتروشیمیایی «C - B»، نقش قطب منفی را ایفا می‌کند.

- ۱) B - B ۲) C - B ۳) B - A ۴) C - A

۱۹ - کدام گزینه در مورد فرایند زنگ زدن آهن درست است؟

- ۱) نیم‌واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.
- ۲) کاتیون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند.
- ۳) الکترون‌ها از طریق رسانای الکترونی یعنی مدار بیرونی جریان می‌یابند.
- ۴) یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب به صورت $Fe(OH)_2$ رسوب می‌دهند.

۲۰ - کدام گزینه درست است؟

- ۱) فلزهای نجیب شامل Au، Pt و Pb هستند.
- ۲) به ترد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر کاهش، «خوردگی» گفته می‌شود.
- ۳) در تماس یک قطعه آهن با یک قطره آب، یک واکنش اکسایش - کاهش روی می‌دهد.
- ۴) بدون آب، مدار الکتریکی مربوط به زنگ زدن آهن کامل نیست و زنگ زدن روی می‌دهد.

۲۱ - هرگاه خراشی در سطح ایجاد شود در محل خراش یک سلول تشکیل می‌شود که در آن فلز نقش را داشته و فلز آهن در نقش

- (۱) آهن سفید - گالوانی - روی - قطب منفی - کاتد بدون تغییر باقی می ماند.
 (۲) آهن گالوانیزه - الکتروشیمیایی - روی - آند - کاتد کاهش می یابد.
 (۳) حلی - گالوانی - قلع - قطب منفی - آند خورده می شود.
 (۴) حلی - الکتروشیمیایی - قلع - کاتد - قطب مثبت زنگ می زند.

۲۲ - کدام گزینه نادرست است؟

- (۱) با اتصال دو فلز به هم، فلزی که E^\ominus کوچک تری دارد نقش قطب منفی را داشته و دچار خوردگی می شود.
 (۲) برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز غیرفعال تر مانند Mg یا Zn مجاور می کنند.
 (۳) برخلاف حلی، از آهن گالوانیزه نمی توان برای ساختن ظروف بسته بندی مواد غذایی استفاده کرد.
 (۴) با ایجاد خراش در سطح آهن سفید، در سطح فلز آهن نیم واکنش: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ انجام می شود.

۲۳ - محلول آبی کدام ماده (با غلظت های یکسان) سرعت زنگ زدن آهن را بیش تر می کند؟

- NaOH (۱) NH_4Cl (۲) NaCl (۳) $NaCH_3COO$ (۴)

۲۴ - آب باران به دلیل داشتن باعث می شود نیم واکنش در فرایند زنگ زدن آهن در جهت جابه جا شود و بدین ترتیب باعث افزایش سرعت زنگ زدن می شود.

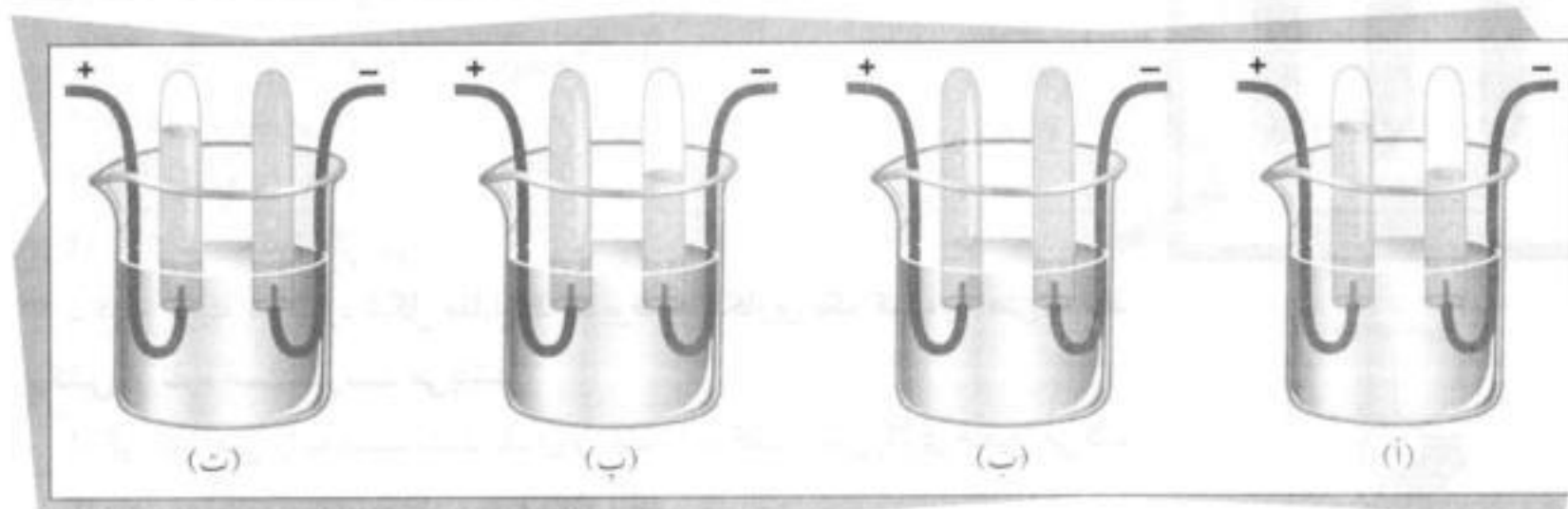
- (۱) $O_2(g)$ - کاتدی - برگشت (۲) $OH^-(aq)$ - آندی - رفت

- (۳) $H_3O^+(aq)$ - کاتدی - رفت (۴) $H_2O(l)$ - آندی - برگشت

۲۵ - در برقکافت محلول آبی کدام ماده، کاتیون نمک در رقابت کاتدی و مولکول های آب در رقابت آندی برنده می شوند؟

- Na_2SO_4 (۱) MgI_2 (۲) $CuBr_2$ (۳) $AgNO_3$ (۴)

۲۶ - اگر بدانیم در هر چهار شکل زیر، در آغاز برقکافت، هر دو لوله ی آزمایش کاملاً توسط محلول پر بوده اند، شکل های آ، ب، پ و ت به ترتیب مربوط به برقکافت محلول آبی کدام مواد می توانند باشند؟



- $CuI_2 - AgNO_3 - KBr - Na_2SO_4$ (۲)

- $CuI_2 - Na_2SO_4 - AgNO_3 - KBr$ (۱)

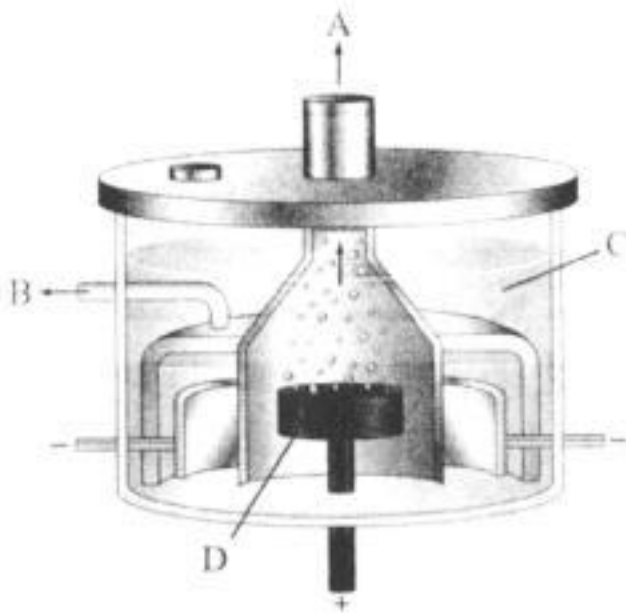
- $AgNO_3 - KBr - CuI_2 - Na_2SO_4$ (۴)

- $AgNO_3 - Na_2SO_4 - CuI_2 - KBr$ (۳)

۲۷ - در جدول مقابل، کدام ردیف درست بیان شده است؟

شماره ی ردیف	ماده ی برقکافت شده	نیم واکنش
۱ (۱)	۱	
۲ (۲)	۲	
۳ (۳)	۳	$2H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + O_2(g) + 4e^-$ در کاتد
۴ (۴)	۴	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ در قطب مثبت
	۳	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ در قطب منفی
	۴	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$ در آند

۲۸ - با توجه به شکل مقابل که مربوط به سلول دانز در فرایند تولید صنعتی سدیم است، کدام قسمت درست معرفی شده است؟



(۱) خروج بخار آب

(۲) خروج کلر

(۳) مخلوط مذاب NaCl و CaCl₂

(۴) آند از جنس گرافیت متخلخل

۲۹ - در مورد سلول دانز، کدام گزینه درست بیان شده است؟

(۱) واکنش کلی سلول: $2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$ است.

(۲) نیم‌واکنش آندی: $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ است.

(۳) نیم‌واکنش کاتدی: $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ است.

(۴) کاتد از جنس گرافیت و آند از جنس آهن است.

۳۰ - کدام گزینه درست است؟

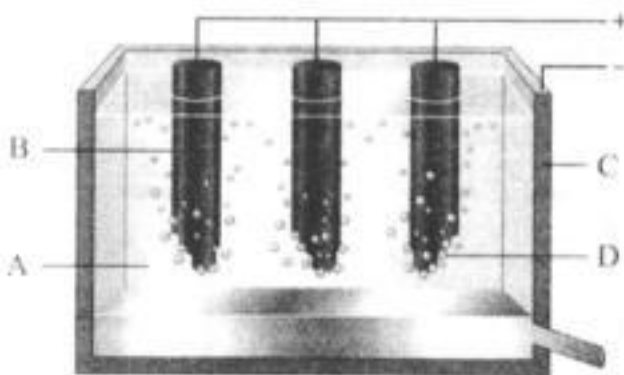
(۱) آلومینا در واقع بوکسیت ناخالص است.

(۲) فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی، هزینه‌ی بالایی را بردارد.

(۳) آلومینیم سومین فلز فراوان در پوسته‌ی زمین است.

(۴) در فرایند هال، آلومینای ناخالص را در دمایی حدود $960^\circ C$ در کربولیت مذاب حل می‌کنند.

۳۱ - در شکل مقابل که مربوط به فرایند هال برای تولید آلومینیم



است، کدام گزینه درست بیان شده است؟

(۱) A: مخلوط مذاب Al_2O_3 در $Na_3AlF_6(aq)$

(۲) B: آند آلومینیومی

(۳) D: حباب‌های CO_2

(۴) C: کاتد متخلخل گرافیتی

۳۲ - کدام گزینه در مورد شکل مقابل که مربوط به آبکاری یک کوزه‌ی آهنی توسط

روکشی از نقره است، درست می‌باشد؟

(۱) کوزه‌ی آهنی را به قطب مثبت باتری و نقره را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم.

(۲) محلول الکترولیت می‌تواند $AgCl(aq)$ باشد.

(۳) در سطح کوزه‌ی آهنی واکنش: $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ انجام می‌شود.

(۴) در سطح کوزه‌ی آهنی از رسانای الکترونی به رسانای یونی، الکترون داده می‌شود.



۳۳ - در شکل مقابل که مربوط به پالایش الکتریکی مس است، کدام گزینه درست است؟

(۱) ضمن کار کردن دستگاه در محلول الکترولیت یون‌های $Zn^{2+}(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$

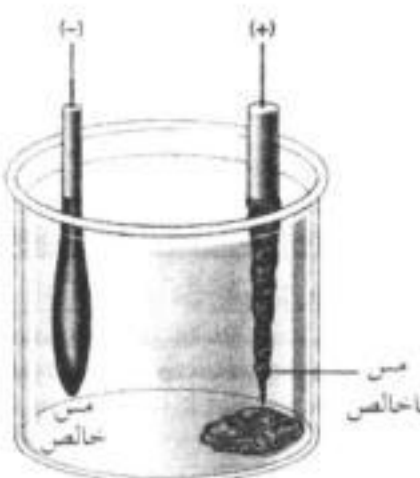
وجود دارند.

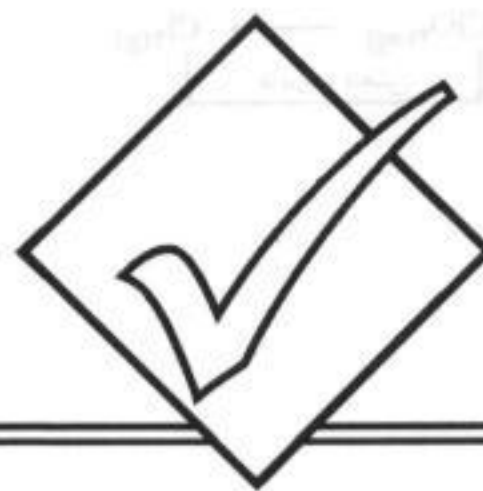
(۲) مس ناخالص نقش آند را داشته و در سطح آن آنیون‌های موجود در محلول

اکسایش می‌یابند.

(۳) جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی، از مس خالص به سمت مس ناخالص است.

(۴) اتم‌های طلا و نقره اکسایش یافته و به همراه لجن آندی ته‌نشین می‌شوند.

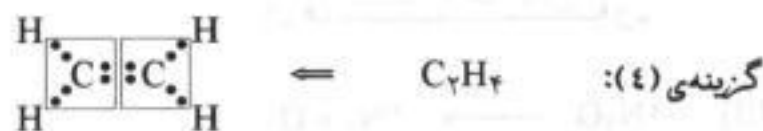
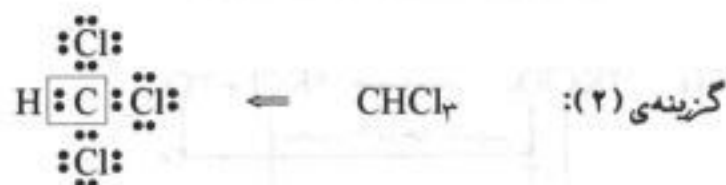
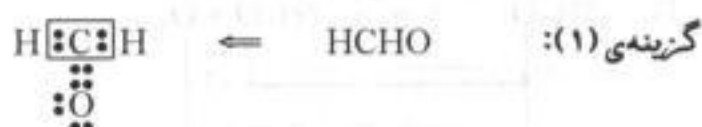




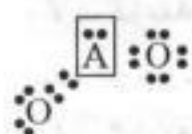
پاسخ‌های تشریحی بخش ۴

الکتروشیمی

۱- گزینه‌ی (۳) با توجه به این که الکترونگاتیوی اکسیژن و نیز کلر از کربن بیشتر است در پیوندهای مشترک بین کربن و اکسیژن و یا کربن و کلر، همه‌ی الکترون‌ها به لایه‌ی والانس اکسیژن و یا کلر نسبت داده می‌شود. الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس اتم‌ها در سایر گزینه‌ها باید به صورت زیر است.



۲- گزینه‌ی (۳) الکترونگاتیوی اتم A از اتم اکسیژن کم‌تر است زیرا اکسیژن از همه‌ی اتم‌ها (به جز F) الکترونگاتیوتر است. (توجه داشته باشید که اتم A نمی‌تواند فلئور باشد زیرا فلئور فقط عدد اکسایش -۱ ایجاد می‌کند.) پس الکترون‌های والانس نسبت داده شده به اتم A برابر ۲ است. بدین ترتیب می‌توان نوشت:



تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس اتم A - عدد یکان شماره‌ی گروه A = عدد اکسایش A

$$\Rightarrow +3 = x - 2 \Rightarrow x = 5$$

با توجه به این که عدد یکان شماره‌ی گروه عنصر مورد نظر برابر ۵ است این عنصر متعلق به گروه ۱۵ می‌باشد.

۳- گزینه‌ی (۴) عدد اکسایش کربن در C_4H_4 به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow 4x + 4(+1) = 0 \Rightarrow x = -1$$

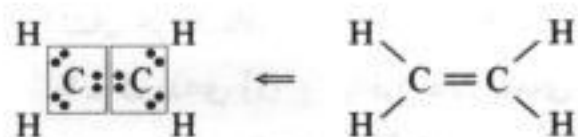
عدد اکسایش اتم مرکزی در CH_2Cl_2 ، HCOOH و H_3O^+ به ترتیب برابر صفر، +۲ و -۲ است.

۴- گزینه‌ی (۳) عدد اکسایش برم در HBrO_3 و نیز عدد اکسایش نیتروژن در N_2O_5 برابر +۵ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): عدد اکسایش اتم مرکزی در MnO_4^{2-} و Cl_2O_7 به ترتیب برابر +۶ و +۷ است.

گزینه‌ی (۲): در مولکول اتن (C_2H_2) تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم کربن برابر ۶ است.



گزینه‌ی (۴): عدد اکسایش کربن و کلر در $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ و CHF_3 به ترتیب برابر +۲ و +۵ است. برای تعیین عدد اکسایش کلر در $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$

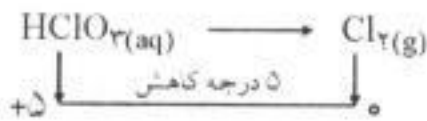
بهرتر است ابتدا این ترکیب را به یون‌های Mg^{2+} و 2ClO_3^- تفکیک کنیم سپس با تشکیل معادله، مشخص می‌شود که عدد اکسایش کلر در ClO_3^-

$$\text{ClO}_3^- \Rightarrow x + 3(-2) = -1 \Rightarrow x = +5$$

برابر +۵ است.

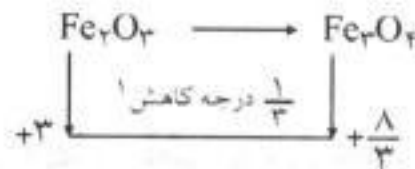
۵- گزینه‌ی (۱)

در گزینه‌ی (۱) عدد اکسایش کلر از +۵ به صفر کاهش یافته است.

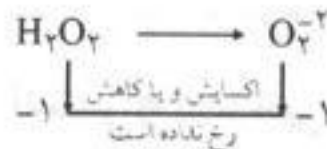


بررسی سایر گزینه‌ها:

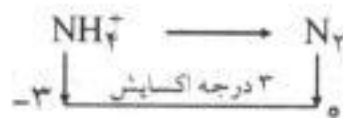
گزینه‌ی (۲):



گزینه‌ی (۳):

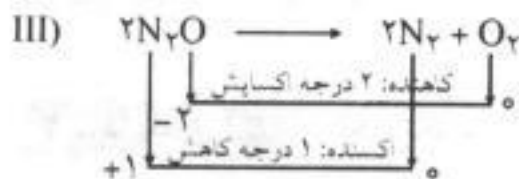
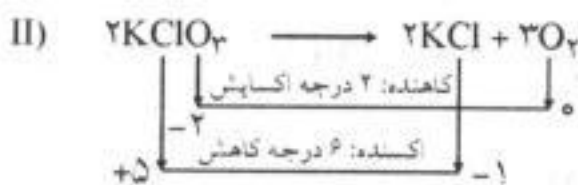
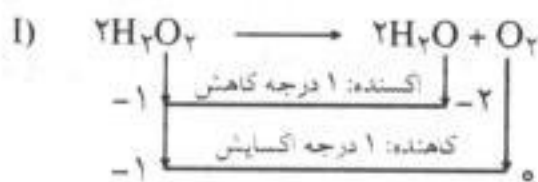


گزینه‌ی (۴):



۶- گزینه‌ی (۲)

تغییر عدد اکسایش اتم‌ها در واکنش‌های مربوط به صورت زیر است:



۷- گزینه‌ی (۲)

مواد A و B به ترتیب متانویک اسید (HCOOH) و CO₂ هستند که عدد اکسایش کربن در آنها به ترتیب برابر +۲ و +۴ است که تفاوت آنها برابر ۲ می‌باشد.

۸- گزینه‌ی (۴)

کتون‌ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند. این مطلب مهم‌ترین تفاوت کتون‌ها با آلدهیدها است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): کربونیل نه هیدروکسیل!

گزینه‌ی (۲): ۲- متیل ۲- پروپانول یک الکل نوع سوم است و در شرایط معمولی اکسایش نمی‌یابد.

گزینه‌ی (۳): در این گزینه باید جای کلمات «متانول» و «متانال» عوض شود.

۹- گزینه‌ی (۴)

در سلول گالوانی «Zn - H₂»، نیم‌سلول روی نقش آند (قطب منفی) و SHE نقش کاتد (قطب مثبت) را دارد، پس اگر به

اشتباه، نیم‌سلول روی را به قطب مثبت ولت‌سنج و SHE را به قطب منفی ولت‌سنج وصل کنیم، صفحه‌ی نمایشگر ولت‌سنج عددی منفی (-۰/۷۶) را نشان خواهد داد.

۱۰- گزینه‌ی (۱)

با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات، تعدادی از اتم‌های روی الکترون خود را روی تیغه بر جای می‌گذارند

و خود به صورت کاتیون (Zn²⁺) وارد محلول می‌شوند. بدین ترتیب تیغه‌ی روی دارای بار منفی می‌شود.

۱- Fe₂O₃ در واقع مخلوطی از FeO و Fe₂O₃ است که در آن عدد اکسایش یکی از اتم‌های آهن برابر +۲ و عدد اکسایش دو اتم آهن برابر +۳ است پس میانگین عدد اکسایش

اتم‌های آهن برابر $+\frac{8}{3}$ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): با توجه به جدول E° ، قدرت اکسندگی $Zn_{(aq)}^{2+}$ از $Cu_{(aq)}^{2+}$ و نیز از $H_{(aq)}^+$ کم‌تر است.

گزینه‌ی (۳): در SHE، غلظت $H_2O_{(aq)}^+$ برابر ۱ M و در نتیجه $pH = 0$ است.

گزینه‌ی (۴): همان‌طور که در صفحه‌ی ۹۰ کتاب درسی آمده است، در گزارش پتانسیل‌های الکترودی استاندارد، نیم‌واکنش به صورت زیر گزارش می‌شود.

۱۱ - گزینه‌ی (۱): با توجه به جهت حرکت الکترون‌ها می‌توان دریافت که در سلول «B - A»، نیم‌سلول B نقش آند و در سلول «C - A» نیم‌سلول A نقش آند را دارد. پس می‌توان نوشت:

$$E_{B-A}^{\circ} = E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} - E_{(B^{2+}/B)}^{\circ} \Rightarrow 2/13 = E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} - (-2/38) \Rightarrow E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} = -0/25V$$

از طرفی در سلول «C - A» می‌توان نوشت:

$$E_{C-A}^{\circ} = E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} - E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} \Rightarrow 0/11 = E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} - (-0/25) \Rightarrow E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} = -0/14V$$

۱۲ - گزینه‌ی (۲): با توجه به شکل‌های داده شده، نیم‌سلول Pb، در تشکیل سلول با نیم‌سلول‌های

Ni و نیز Co نقش کاند را داشته است پس نیم‌سلول Pb در سری E° پایین‌تر از همه قرار دارد از طرفی اختلاف پتانسیل نیم‌سلول Ni با نیم‌سلول Pb کم‌تر از اختلاف پتانسیل نیم‌سلول Co با نیم‌سلول Pb است پس موقعیت سه عنصر در جدول E° به صورت مقابل است که با توجه به عددهای داده شده، به راحتی می‌توان اختلاف پتانسیل بین نیم‌سلول‌های Ni و Co را تعیین نمود که برابر ۰/۰۳۷V است.

۱۳ - گزینه‌ی (۴): در سلول الکتروشیمیایی «Al - Cu»، واکنش کلی به صورت زیر است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود نیم‌سلول Al که E° کوچک‌تر و قدرت اکسندگی کم‌تری دارد در نقش آند، اکسایش یافته و در نتیجه غلظت $Al^{3+}_{(aq)}$ افزایش یافته است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): جریان الکترون در مدار بیرونی از آند (الکتروآلومینیم) به سوی کاند (الکتروکوپر) است.

گزینه‌ی (۲): واکنش کلی سلول به صورت: $2Al(s) + 3Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu(s)$ است.

گزینه‌ی (۳): الکتروآلومینیم نقش آند را دارد و کاتیون‌ها باید از آن دور شوند پس کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.

۱۴ - گزینه‌ی (۳): مقدار emf سلول غلظتی مورد نظر به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0/059}{n} \log \frac{[Al^{3+}_{(aq)}]_{\text{کمتر}}}{[Al^{3+}_{(aq)}]_{\text{بیشتر}}} = -\frac{0/059}{3} \times \log \frac{0/2}{1} = -\frac{0/059}{3} \times \log(2 \times 10^{-1}) = -\frac{0/059}{3} \times (\log 2 + \log 10^{-1}) = -\frac{0/059}{3} \times (0/3 - 1) = 0/0137V$$

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): الکترون‌ها از آند (یعنی نیم‌سلول آ) به سوی کاند (یعنی نیم‌سلول ب) جریان می‌یابند.

گزینه‌ی (۳): نیم‌سلولی که غلظت کم‌تری دارد، یعنی نیم‌سلول (آ)، نقش آند یعنی قطب منفی را دارد.

گزینه‌ی (۴): نیم‌سلول (ب) نقش کاند را دارد پس کاتیون‌ها به آن نزدیک می‌شوند یعنی از پل نمکی وارد الکترولیت می‌شوند.

۱۵ - گزینه‌ی (۴): در سلول سوختی هیدروژن، از قسمت فوقانی آند، $H_2(g)$ اضافی و $H_2O(g)$ خارج می‌شوند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): سلول سوختی جزو سلول‌های کالوانی نوع اول است زیرا قابل شارژ نیست.

گزینه‌ی (۲): در سلول سوختی، یک سوخت گازی شکل به آرامی (نه به سرعت) اکسید می‌شود.

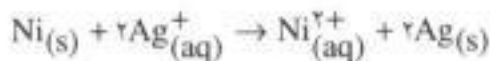
گزینه‌ی (۳): در سلول سوختی هیدروژن، کاند از جنس گرافیت متخلخل (نه متراکم) است.

۱۶ - گزینه‌ی (۱)

واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Fe^{2+}) با فلز خشی بالاتر (Al) انجام‌پذیر است.

۱۷ - گزینه‌ی (۳)

محلول حاوی یون‌های نقره (Ag^+) می‌تواند با فلز نیکل واکنش دهد و بدین ترتیب فلز نقره آزاد می‌شود.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فلز روی (Zn) نمی‌تواند با محلول آبی دارای یون‌های Mg^{2+} واکنش دهد پس فلز Mg نیز آزاد نمی‌شود.

گزینه‌ی (۲): محلول Cu^{2+} با ظرف آهنی (Fe) واکنش می‌دهد پس نمی‌توان محلول $CuSO_4(aq)$ را در ظرف آهنی نگهداری نمود.

گزینه‌ی (۴): در محلول اسیدی با $pH = 0$ ، غلظت $H^+(aq)$ برابر یک مولار است. اما $H^+(aq)$ بر فلز مس بی‌اثر است زیرا فلز مس در جدول E°

پایین‌تر از SHE قرار دارد.

۱۸ - گزینه‌ی (۲)

با توجه به اطلاعات داده شده می‌توان دریافت که موقعیت نیم‌سلول‌های مربوط به فلزهای A، B و C به صورت مقابل است. بنابراین در سلول الکتروشیمیایی «B - A»، نقش کاتد را B و در سلول الکتروشیمیایی «C - B»، نقش قطب منفی (آند) را C ایفا می‌کند.

سری E°
C^{2+}/C
A^{2+}/A
B^{2+}/B

۱۹ - گزینه‌ی (۴)

یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب، با یون‌های $OH^-(aq)$ واکنش داده و به صورت $Fe(OH)_2$ رسوب می‌کنند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): نیم‌واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد.

گزینه‌ی (۲): از میان فلز، الکترون‌ها عبور می‌کنند نه یون‌ها.

گزینه‌ی (۳): رسانای الکترونی (یعنی فلز آهن) مدار درونی محسوب می‌شود نه مدار بیرونی.

۲۰ - گزینه‌ی (۳)

فرایند خوردگی آهن یک فرایند اکسایش - کاهش است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فلز پالادیم (Pd) جزو فلزهای نجیب است نه فلز سرب (Pb).

گزینه‌ی (۲): اکسایش نه کاهش!

گزینه‌ی (۴): بدون آب زنگ زدن روی نمی‌دهد.

۲۱ - گزینه‌ی (۱)

هرگاه خراشی در سطح آهن سفید ایجاد شود در محل خراش یک سلول الکتروشیمیایی (با گالوانی که نوعی سلول الکتروشیمیایی است) تشکیل می‌شود که در آن فلز روی نقش آند (قطب منفی) را داشته و فلز آهن در نقش کاتد، بدون تغییر باقی می‌ماند. توجه داشته باشید که فلز آهن کاهش نمی‌یابد بلکه اکسیژن و آب، نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند.

۲۲ - گزینه‌ی (۲)

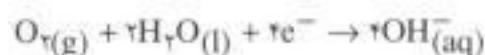
برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز فعال‌تر (نه غیرفعال‌تر) مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند.

۲۳ - گزینه‌ی (۲)

NH_4Cl یک نمک اسیدی است پس شدت زنگ زدن در محلول آن نسبت به سایر گزینه‌ها بیش‌تر است.

۲۴ - گزینه‌ی (۳)

آب باران با اکسیدهای نافلزی موجود در هوا (مانند CO_2) واکنش داده و خاصیت اسیدی پیدا می‌کند. بنابراین آب باران به دلیل داشتن $H_2O^+(aq)$ باعث می‌شود که یون $OH^-(aq)$ مصرف شده و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت رفت جابه‌جا شود و بدین ترتیب سرعت زنگ زدن زیاد می‌شود.



۲۵ - گزینه‌ی (۴)

در کاتد یون Ag^+ در رقابت با مولکول‌های H_2O برنده می‌شود و در آند یون NO_3^- در رقابت با مولکول‌های H_2O

بازنده می‌شود.

۲۶ - گزینه‌ی (۴)

شکل (آ) نشان می‌دهد که حجم گاز تولید شده در کاتد (-) دو برابر حجم گاز تولید شده در آند است که این ویژگی می‌تواند مربوط به برقکافت Na_2SO_4 باشد.

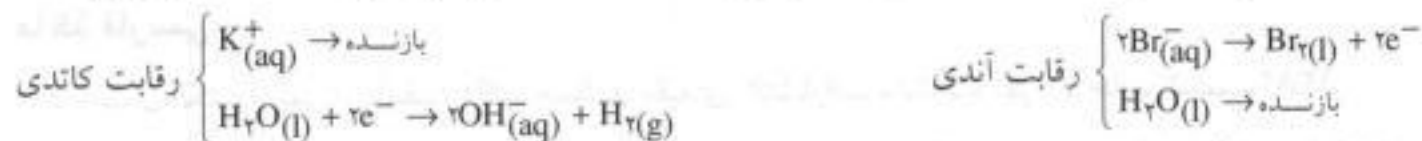


همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب $H_2(g)$ در نیم‌واکنش کاتدی دو برابر ضریب $O_2(g)$ در نیم‌واکنش آندی است.

شکل (ب) نشان می‌دهد که در آند و نیز در کاتد هیچ گازی تولید نشده است که این ویژگی مربوط به برقکافت CuI_2 است.



شکل (ب) نشان می‌دهد که در کاتد (قطب منفی) گاز تولید شده است اما در آند، گاز تولید نشده است که این امر در برقکافت KBr رخ می‌دهد.



شکل (ت) نشان می‌دهد که در آند (قطب مثبت) گاز تولید شده است اما در کاتد، گاز تولید نشده است که این ویژگی مربوط به برقکافت AgNO_3 است.



۲۷ - گزینه‌ی (۳) نیم‌واکنش‌های مربوط به برقکافت محلول MgBr_2 به صورت زیر است:



۲۸ - گزینه‌ی (۳) قسمت A، خروج گاز کلر، قسمت B خروج سدیم مذاب و قسمت D، آند از جنس گرافیت (نه از نوع متخلخل) است.

۲۹ - گزینه‌ی (۱) ایراد گزینه‌های (۲) و (۳) این است که در سلول دانه، آب وجود ندارد پس یونها باید در فاز مذاب یا مایع (l) باشند نه در فاز محلول (aq). در مورد گزینه‌ی (۴) نیز باید گفت که کاتد از جنس آهن و آند از جنس گرافیت است.

۳۰ - گزینه‌ی (۲) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۲) را در سطر سوم صفحه‌ی ۱۰۶ کتاب درسی خواهید یافت.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): برعکس! بوکسیت در واقع آلومینای ناخالص است.

گزینه‌ی (۳): آلومینیم فراوان‌ترین فلز و سومین عنصر فراوان (پس از اکسیژن و سیلیسیم) در پوسته‌ی زمین است.

گزینه‌ی (۴): آلومینای خالص نه ناخالص.

۳۱ - گزینه‌ی (۳) در قسمت A، Na_3AlF_6 باید مذاب یا مایع (l) باشد نه محلول (aq)، زیرا فرایند هال بدون حضور آب انجام می‌شود. در قسمت B، آند گرافیتی و در قسمت C کاتد گرافیتی (نه از نوع متخلخل) داریم.

۳۲ - گزینه‌ی (۴) در سطح کوزه‌ی آهنی، یون‌های $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ الکترون‌ها را از سطح کوزه‌ی آهنی می‌گیرند و تبدیل به Ag(s) می‌شوند. پس می‌توان گفت که الکترون از رسانای الکترونی (یعنی کوزه‌ی آهنی) به رسانای یونی (یعنی یون‌های موجود در محلول) داده می‌شود.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): کوزه‌ی آهنی را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم تا در نقش کاتد قرار بگیرد و فلز نقره را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا در نقش آند قرار بگیرد.

گزینه‌ی (۲): AgCl در آب نامحلول است. محلول الکترولیت باید یک نمک محلول در آب مانند AgNO_3 باشد.

گزینه‌ی (۳): در سطح کوزه‌ی آهنی واکنش: $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$ رخ می‌دهد.

۳۳ - گزینه‌ی (۱) در پالایش الکتریکی مس، اتم‌های فلزی Cu و Zn اکسایش می‌یابند و در نتیجه یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ در محلول الکترولیت وارد می‌شوند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): در مس ناخالص، اتم‌های فلزی Cu و Zn اکسایش می‌یابند نه آنیون‌های موجود در محلول.

گزینه‌ی (۳): جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی، از مس ناخالص به سمت مس خالص است.

گزینه‌ی (۴): اتم‌های طلا و نقره اکسایش نمی‌یابند.

فهرست منابع و مآخذ

در تهیهی برخی تصاویر، جداول، اعداد و روابط از منابع و مآخذ فارسی و لاتین زیر استفاده شده است:

مآخذ فارسی:

- ۱ - «اصول الکتروشیمی»، تألیف: دکتر جمشید مفیدی، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ ششم، ۱۳۸۲.
- ۲ - «حلال‌ها»، تألیف: دکتر گانترداو، دکتر اتوفاکس، دکتر هانس اوربک، ترجمه‌ی: دکتر اردشیر کامکار، چاپ اول، ۱۳۸۱.
- ۳ - «فرهنگ عناصر شیمیایی»، تألیف: سیدآقا رضاپور مقدم، علی‌رضا توکلی صابری، انتشارات فرهنگ ماهرخ، چاپ اول ۱۳۸۵.
- ۴ - «شیمی و اجتماع»، تألیف: دکتر محمدرضا ملاردی، دکتر احمد نصیر احمدی، انتشارات مبتکران، چاپ اول، ۱۳۷۹.
- ۵ - «تاریخ شیمی»، تألیف: جان هودسون، ترجمه‌ی: احمد خواجه نصیر طوسی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۷۲.
- ۶ - «فرهنگ شیمی»، تألیف: دیوید ویلیام آرتور شارپ، ترجمه‌ی: دکتر عیسی یآوری، انتشارات فاطمی، ۱۳۷۸.
- ۷ - «واکنش‌های شیمیایی»، تألیف: مرتضی خلخالی، انتشارات نشر کلمه، چاپ هفتم، ۱۳۷۰.
- ۸ - کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی ۱ و ۲، انتشارات مدرسه، ۱۳۸۶.

منابع لاتین:

1. Chris conley, phill Hills; "**Chemistry**", 2th ed. ; Harper Collins publishers, 2002.
2. Andrew Hunt, "**Chemistry**", 8th ed. ; Book point, 2006.
3. Chip Lovett, Raymond chang, "**Understanding Chemistry**", Mc Graw-Hill, 2005.
4. Wink, Donald J. ; **The practice of chemistry** ; W.H. Freeman & Company, 2004.
5. Kotz, John C.; **Chemistry & chemical reactivity**, 5th ed.; Thomson: Brooks/Cole, 2003.
6. Chang, Raymond; **General chemistry, the essential concepts**, 3rd ed. ; McGraw-Hill, 2003.
7. Silberberg, Martin S. ; **Chemistry: The molecular nature of matter and change**, 3rd ed. ; McGraw-Hill, 2003.
8. Moore, Elaine ; **Molecular modelling and bonding**; The Open university, 2002.
9. Moore, John W. ; **Chemistry, the molecular science**, 2nd ed. ; Thomson: Brooks/Cole, 2005.
10. Cann, Peter; **Chemistry for advanced level**; Peter Cann & Peter Hughes, 2002.
11. Burns, Ralph A. ; **Fundamentals of Chemistry**, 4th ed. ; Pearson / Prentice Hall, 2003.
12. Blei, Ira; **General, organic, and biochemistry** ; W.H. Freeman & Company, 2000.
13. Russo, Steve; **Introductory chemistry**; Benjamin / Cummings, 2000.
14. Harris, Daniel C. ; **Exploring chemical analysis**, 3rd ed. ; W.H. Freeman & Company, 2005.
15. Fay, McMurry ; **Chemistry**, 4th ed. ; Pearson/Prentice Hall, 2004.
16. Ryan, Lawrie ; **Science for you: Chemistry** ; Nelson Thornes Ltd., 2002.
17. Holman, John; **Nelsonscience: Chemistry**, 2nd ed. ; Nelson Thornes Ltd., 2001.
18. Ramsden, Eileen; **Key science chemistry**, 3rd ed. ; Nelson Thornes Ltd., 2001.
19. Baird, Colin; **Chemistry in your life**, W.H. Freeman & Company, 2003.

20. Mills, John; *Core chemistry*; Cambridge university press, 2004.
21. Atkins, Peter; *Chemical principles*, 2nd ed. ; W.H. Freeman & Company, 2002.
22. Whitten, Kenneth W. ; *General chemistry*, 7th ed. ; Thomson: Brooks / Cole, 2004.
23. Ryan, Lawrie; *Chemistry for you*, 2nd ed. ; Nelson Thornes Ltd. , 2001.
24. Johnson, David; *Metals and chemical change*; The Open university, 2002.
25. Masterton, William L.; *Chemistry principles and reactions*, 5th ed. ; Thomson: Brooks / Cole, 2004.
26. American Chemical Society: Heikkinen, Henry; *Chemistry in the community*, 4th ed. ; W.H. Freeman & Company, 2002.
27. Buell, Phyllis; *Chemistry fundamentals*, 2nd ed. ; Jones & Bartlett pubs, 2003.
28. Brady, James E. ; *Chemistry: matter & its changes*, 4th ed. ; Wiley, 2004.
29. Gallagher, Rose M. ; *Complete chemistry*; Oxford University Press, 2000.
30. American Chemical Society: Bell, Jerry A. ; *Chemistry* ; W.H.Freeman & Company, 2005.

