

الکتروشیمی



بسیاری از مشاهده‌های روزانه از ارتباط شیمی و الکتروسیسته حکایت دارد.

مایکل فارادی فیزیک‌دان و شیمی‌دان برجسته‌ی انگلیسی که طی سال‌های ۱۷۹۱ تا ۱۸۶۷ زندگی می‌کرد، توانست طی بیش از نیم قرن فعالیت‌های پژوهشی، افتخار کشف‌های بسیاری را از آن خود سازد. کشف بنزن و تهیه کلر مایع در شیمی و ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک تنها بخشی از افتخارات اوست. علاقه‌مندی فارادی به شیمی و الکتروسیسته و تلاش او برای برقراری ارتباط میان این دو رشته به پیدایش شاخه‌ای در علوم تجربی انجامید که موضوع این بخش است.



مایکل فارادی در حال ارائه‌ی یکی از قوانین خود در الکتروشیمی دیده می‌شود.

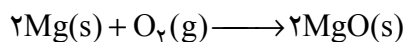
آشنایی شما با ماهیت الکتریکی ماده درک چنین ارتباطی را آسان می‌کند. با کمی دقت آشکار می‌شود آن چه این دو رشته را به هم پیوند می‌دهد الکترون است. ذره‌ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم‌ها، تشکیل مولکول‌ها را ممکن می‌سازد و انتقال

آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می آورد. با این وصف مشاهده‌ی یک تغییر شیمیایی بر اثر یک پدیده‌ی الکتریکی خیلی دور از انتظار نخواهد بود.

الکتروشیمی را علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی تعریف می کنند. هنگامی که یک چراغ قوه را روشن می کنید یا برای روشن شدن خودرو استارت می زنید از انرژی الکتریکی استفاده می کنید. این انرژی بر اثر وقوع دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی در باتری‌ها فراهم می شود که با انتقال یک یا چند الکترون همراه هستند. اکسایش - کاهش نامی است که به این واکنش‌ها داده اند. مطالعه شیمی باتری‌ها و مباحثی هم چون برقکافت، آبکاری، و از همه مهم تر خوردگی که چالش برانگیزترین مسأله در جوامع صنعتی امروز به شمار می آید، همگی در سایه‌ی شناخت واکنش‌های اکسایش - کاهش قابل درک هستند. در این بخش، ابتدا با مفهوم اکسایش و کاهش آشنا می شوید و سپس با معرفی برخی مفاهیم پایه‌ای الکتروشیمی، با کاربردهای این شاخه‌ی مهم شیمی در زندگی و صنعت آشنا خواهید شد.

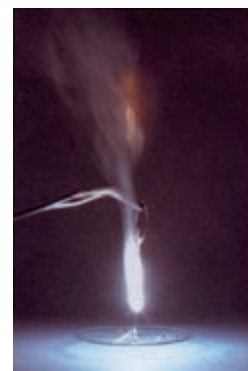
واکنش‌های اکسایش - کاهش

واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر بگیرید، شکل ۱. در این واکنش منیزیم $Mg(s)$ با شعله‌ی خیره کننده‌ای در اکسیژن $O_2(g)$ می سوزد و به منیزیم اکسید $MgO(s)$ تبدیل می شود. این واکنش نمونه‌ای از واکنش‌های اکسایش - کاهش است.



منیزیم یک فلز با اتم‌های خنثی است و اکسیژن یک نافلز به حالت گاز که از مولکول‌هایی دو اتمی و خنثی تشکیل شده است. درحالی که منیزیم اکسید یک ترکیب یونی است و از یون‌های O^{2-} و Mg^{2+} ساخته شده است.

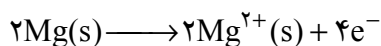
بی تردید واکنشی که طی آن گونه‌هایی خنثی به ذره‌هایی با بار الکتریکی تبدیل می شوند باید با انتقال الکترون بین گونه‌های یاد شده همراه باشد. با نگاهی دقیق آشکار می شود که منیزیم الکترون ازدست داده است و اکسیژن الکترون به دست آورده است. بنابراین می توان اکسایش را ازدست دادن الکترون و کاهش را به دست آوردن الکترون تعریف کرد. با این وصف واکنش اکسایش - کاهش به واکنشی گفته می شود که با انتقال الکترون از گونه‌ای به گونه‌ی دیگر همراه باشد. یک بار دیگر به معادله‌ی واکنش سوختن منیزیم نگاه کنید. آیا در این معادله‌ی موازنه شده، اثری از انتقال الکترون دیده می شود؟ با تفکیک این واکنش به دو نیم واکنش به آسانی می توان به این اثر پی برد. یک نیم واکنش از دست دادن الکترون و نیم واکنش دیگر به دست آوردن الکترون را نشان می دهد.



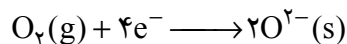
شکل ۱ منیزیم $Mg(s)$ در اکسیژن $O_2(g)$ می سوزد و منیزیم اکسید $MgO(s)$ تشکیل می شود.

نیم واکنش‌ها باید هم از نظر تعداد اتم‌ها (موازنه‌ی جرم) و هم از نظر بار الکتریکی (موازنه‌ی بار) موازنه باشند.

منیزیم الکترون از دست می‌دهد.



اکسیژن الکترون به دست می‌آورد.



نیم واکنش نخست نیم واکنش اکسایش و نیم واکنش دوم نیم واکنش کاهش نامیده می‌شود. نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش هم زمان روی می‌دهند. به عبارت دیگر، درحالی که یک گونه اکسایش می‌یابد گونه‌ی دیگر کاهش پیدا می‌کند. تفکیک واکنش اکسایش - کاهش به دو نیم واکنش نیز تنها به منظور آسان کردن درک ساز و کار این نوع واکنش‌هاست.

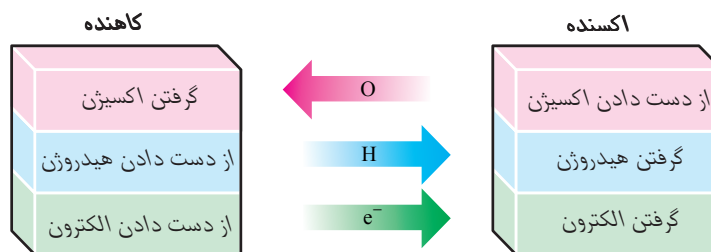
خود را بیازمایید

اگر ماده‌ای که با گرفتن الکترون از گونه‌های دیگر آن‌ها را اکسید می‌کند، اکسنده و ماده‌ای که با دادن الکترون به گونه‌های دیگر آن‌ها را کاهش می‌دهد، کاهنده بنامیم در واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن اکسنده و کاهنده کدام است؟

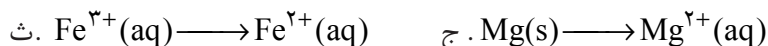


فکر کنید

نمودار زیر سه تعریف مختلف ارائه شده برای اکسایش و کاهش را نشان می‌دهد. هر تعریف را در یک سطر بنویسید.

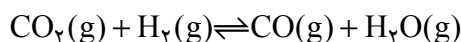


هم‌چنین در هر مورد مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یا کاهش یافته است؟ پاسخ خود را بر مبنای یکی از سه تعریف یاد شده شرح دهید. (معادله‌های شیمیایی داده شده کامل نیستند.)



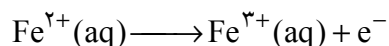
انتقال الکترون و عدد اکسایش

در واکنش های اکسایش - کاهش بسیاری ردیابی مبدأ و مقصد جابه جایی الکترون ها و تعیین گونه ی اکسند و کاهنده دشوار است. برای مثال در واکنش زیر هیچ تغییری در تعداد الکترون های ظرفیتی هر یک از اتم های درگیر در واکنش مشاهده نمی شود. از این رو، نمی توان گونه ای که اکسید شده یا کاهش یافته است را تشخیص داد. (مگر از طریق تعریف های قدیمی اکسایش - کاهش!)

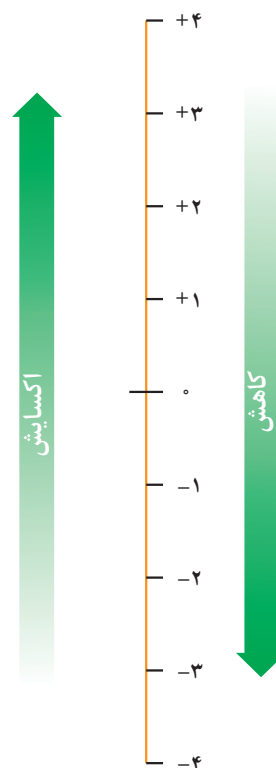


شیمی دان ها با معرفی مفهوم **عدد اکسایش** بر این مشکل غلبه کرده اند. برای این منظور به هر اتم موجود در یک ترکیب می توان یک عدد اکسایش نسبت داد. عدد اکسایش یک اتم در یک ترکیب برابر تعداد الکترون هایی است که بایستی آن اتم برای تبدیل شدن به یک اتم خنثی بگیرد یا از دست بدهد. برای مثال یون آهن Fe^{2+} با گرفتن دو الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می شود. بنابراین عدد اکسایش آهن در یون Fe^{2+} برابر +۲ است. حالت اکسایش این یون را به هنگام نوشتن به صورت آهن (II) یا $\text{Fe}(\text{II})$ نشان می دهند. هم چنین عدد اکسایش یون Fe^{3+} برابر +۳ است. بنابراین، حالت اکسایش این یون به صورت آهن (III) یا $\text{Fe}(\text{III})$ نوشته می شود. دقت کنید که عدد رومی داخل پرانتز، عدد اکسایش گونه ی یاد شده را مشخص می کند.

هنگامی که یون آهن (II) (Fe^{2+}) به یون آهن (III) (Fe^{3+}) تبدیل می شود، اکسایش روی داده است.



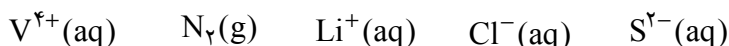
بر اثر اکسایش عدد اکسایش آهن از +۲ به +۳ و حالت اکسایش آن از $\text{Fe}(\text{II})$ به $\text{Fe}(\text{III})$ تغییر می کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است، شکل ۲. واکنش معکوس یعنی تبدیل یون آهن (III) به یون آهن (II) را چگونه شرح می دهید؟



شکل ۲ افزایش عدد اکسایش به معنای ازدست دادن الکترون و بنابراین فرایند اکسایش است. درحالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به دست آوردن الکترون و بنابراین فرایند کاهش است.

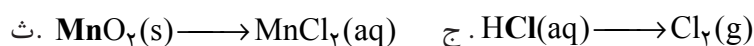
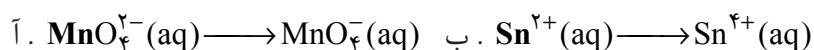
خود را بیازمایید

۱- عددهای اکسایش هر یک از گونه های داده شده را معین کنید.



۲- در هر مورد با محاسبه ی تغییر عدد اکسایش معلوم کنید که اتم مشخص شده

اکسایش یا کاهش یافته است؟ (معادله های شیمیایی داده شده کامل نیستند.)



۳- با توجه به دستور کار پیشنهادی زیر عدد اکسایش هر یک از اتم‌های موجود در گونه‌های داده شده را مطابق نمونه‌ی حل شده معین کنید.

آ. ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول یا یون مورد نظر را رسم کنید.

ب. برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم یکسان، یک الکترون به هر اتم نسبت دهید.

پ. برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم متفاوت، دو الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر نسبت دهید.

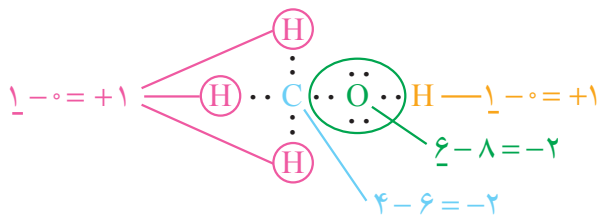
ت. همه‌ی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

ث. همه‌ی الکترون‌های والانس (ظرفیتی) نسبت داده شده‌ی به اتم مورد نظر را بشمارید.

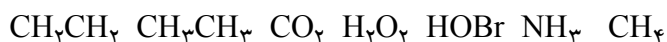
ج. تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم یاد شده کم کنید. این مقدار عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

نمونه‌ی حل شده

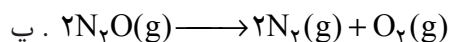
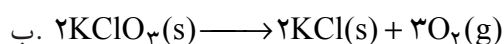
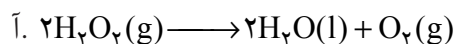
تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول (CH_3OH)



گونه‌های داده شده

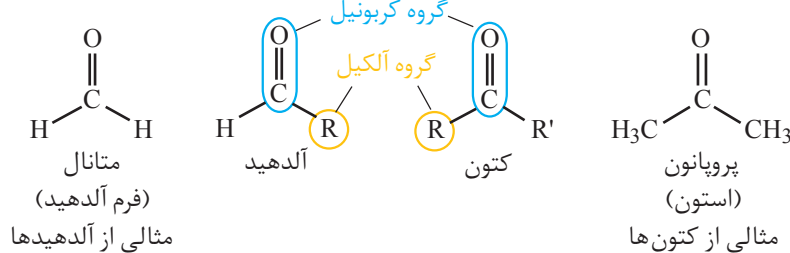


۴- از میان سه واکنش زیر یکی با دو واکنش دیگر تفاوت دارد. این واکنش کدام است؟ این تفاوت در چیست؟



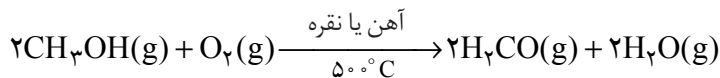
فکر کنید

آلدهیدها و کتون ها دو دسته ی مهم از ترکیب های آلی به شمار می آیند. این ترکیب ها هر دو در ساختار خود دارای گروه کربونیل ($C=O$) هستند. گروه کربونیل که یکی از مهم ترین گروه های عاملی در شیمی آلی است، شامل یک اتم اکسیژن است که با پیوند دوگانه به یک اتم کربن متصل شده است. فرمول عمومی آلدهیدها و کتون ها به صورت زیر است.



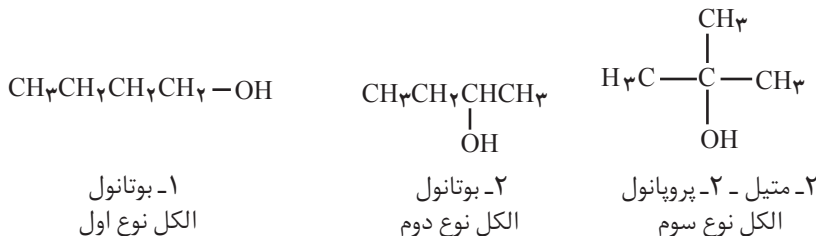
مهم ترین تفاوت میان آلدهیدها و کتون ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدهیدها خاصیت کاهندگی چشم گیری می دهد. درحالی که کتون ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش نیز مقاومت می کنند. با توجه به این مطالب به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

۱- متانال را از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا می سازند.

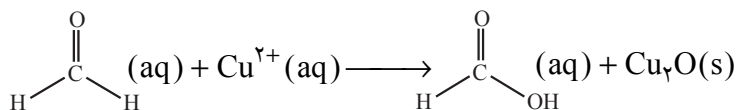


تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

۲- آلدهیدها و کتون ها را از اکسایش الکل ها به دست می آورند. کدام یک از الکل های زیر بر اثر اکسایش به آلدهید و کدام یک به کتون تبدیل می شود؟ کدام الکل در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان خواهد داد؟ چرا؟



۳- آلدهیدها بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شوند. درواقع طی این فرایند گروه عاملی آلدهید ($-\text{CHO}$) به گروه عاملی کربوکسیل ($-\text{COOH}$) تبدیل می شود.

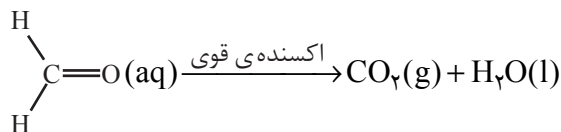


نوع الکل ها را بر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن دارای گروه عاملی $-\text{OH}$ مشخص می کنند. برای مثال در الکل های نوع اول گروه عاملی $-\text{OH}$ به کربنی متصل است که با یک اتم کربن دیگر پیوند دارد.

تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

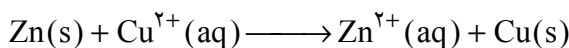
۴- واکنش اکسایش متانال با مقدار اضافی از یک اکسنده‌ی قوی به صورت زیر روی

می‌دهد. تشکیل فرآورده‌های به دست آمده را چگونه توجیه می‌کنید؟



رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون - سلول‌های الکتروشیمیایی

در واکنش‌های اکسایش - کاهش برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می‌کنند. با این حال برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش میان دوگونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دوگونه به اکسایش یا کاهش معین شود. برای مثال، اگر یک تیغه از جنس فلز روی را در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) وارد کنیم، واکنش اکسایش - کاهش زیر روی می‌دهد.



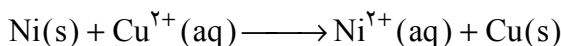
این معادله را می‌توان به دو نیم واکنش تفکیک کرد:



همان گونه که دیده می‌شود در این واکنش فلز روی کاهنده و یون مس (II) اکسنده بوده است.

خود را بیازمایید

واکنش زیر بین یک تیغه از جنس فلز نیکل و محلول آبی دارای یون‌های مس (II) رخ می‌دهد، شکل ۳.



با نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش، گونه‌ی اکسنده و گونه‌ی کاهنده را در این واکنش معین کنید. آیا از این مشاهده‌ی تجربی می‌توان نتیجه گرفت که: تمایل نیکل به از دست دادن الکترون بیش‌تر از مس است؟ چرا؟

اکنون این پرسش پیش می‌آید که «چگونه می‌توان قدرت کاهندگی فلزها را با یک دیگر مقایسه کرد؟» فرض کنید که یک تیغه از جنس فلز روی در یک بشر دارای محلول آبی



شکل ۳ فلز نیکل با محلول آبی‌رنگ دارای یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ واکنش می‌کند. با وارد کردن یک تیغه‌ی نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، بر اثر این واکنش تشکیل شده روی تیغه نیکلی می‌نشیند. در ضمن یون‌های سبز رنگ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ نیز وارد محلول می‌شوند. این عکس یک ساعت و نیم پس از وارد کردن تیغه‌ی نیکلی درون محلول آبی دارای $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ گرفته شده است.

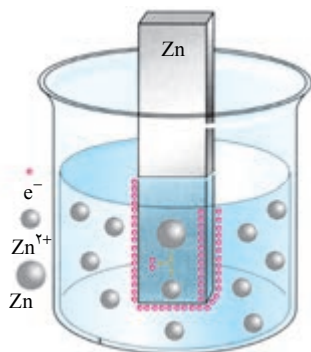
فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. درحالی که در محلول‌های الکترولیت این یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناها اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکتروود) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد مجموعه‌ی حاصل نیم سلول نامیده می‌شود.

از آن جا که واکنش اکسایش یا کاهش در سطح الکتروود (مرز میان دو رسانای الکترونی و یونی) روی می‌دهد، از این رو به این نوع واکنش‌ها، واکنش‌های الکتروودی می‌گویند.

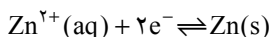
یک پل نمکی ساده شامل قطعه‌ای کاغذ صافی است که به طور کامل به محلول سیرشده‌ی پتاسیم کلرید آغشته شده است.

پل نمکی یک رسانای یونی است که با به جریان انداختن گونه‌های باردار بین دو محلول الکترولیت، مدار الکتریکی را کامل می‌کند. با برقراری جریانی از یون‌ها، محتویات هر دو نیم سلول به هنگام جریان یافتن الکترون‌ها بین دو الکتروود، از نظر الکتریکی خنثی باقی می‌ماند.

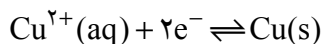
یون‌های روی (برای مثال محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک نیم سلول می‌گویند، شکل ۴. در این نیم سلول برای برقراری تعادل تعدادی از اتم‌های Zn الکترون‌های خود را روی سطح تیغه‌ی روی - یک رسانای الکترونی است و الکتروود گفته می‌شود - می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه‌ی روی (الکتروود) و محلول (الکترولیت) اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید. پتانسیل الکتروودی نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده‌اند.



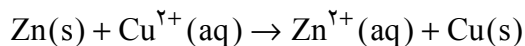
شکل ۴ نیم سلول روی، به محض وارد کردن تیغه‌ی روی (الکتروود) در محلول آبی یون‌های روی، تعادل زیر برقرار می‌شود.



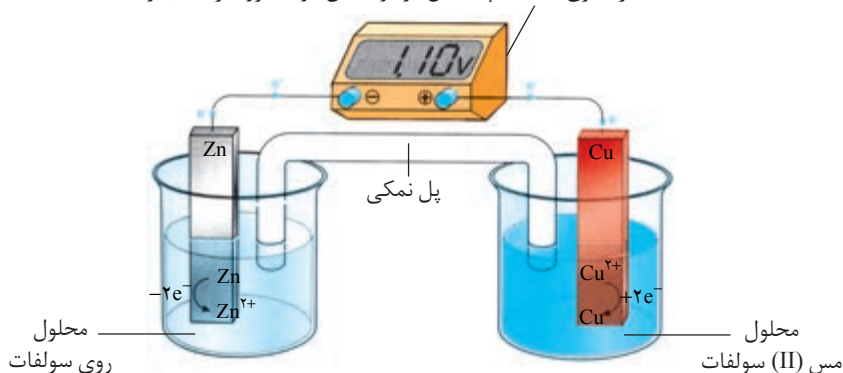
تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) برقرار می‌شود و به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس پتانسیل الکتروودی ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.



اگر این دو نیم سلول مطابق شکل ۵ به هم متصل شود، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن سلول الکتروشیمیایی می‌گویند. در این سلول الکتروشیمیایی همان واکنش جانشینی ساده‌ای روی می‌دهد که با وارد کردن تیغه‌ای از جنس فلز روی در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) به وقوع می‌پیوست. با این تفاوت که در این حالت واکنش در شرایطی کاملاً کنترل شده انجام می‌گیرد.

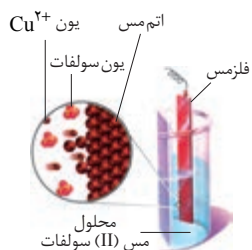


دستگاه اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل موجود میان دو الکتروود بر حسب ولت

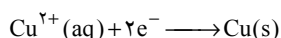


شکل ۵ سلول الکتروشیمیایی روی-مس

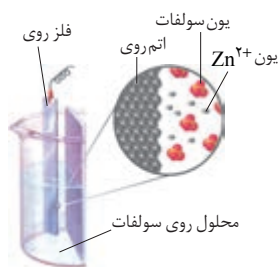
کاتد الکترودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی (تیغه فلزی) به رسانای یونی (محلول الکترولیت) جریان می‌یابد.



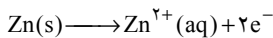
کاهش یون‌های مس در سطح کاتد



آند الکترودی است که در آن الکترون از رسانای یونی (محلول الکترولیت) به رسانای الکترونی (تیغه فلزی) جریان می‌یابد.



اکسایش یون‌های روی در سطح آند



SHE کوتاه شده‌ی عبارت Standard Hydrogen Electrode است.

همان طوری که مشاهده می‌شود در مدار بیرونی از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس جریانی از الکترون‌ها برقرار شده است. این مشاهده نشان دهنده‌ی تمایل بیش‌تر فلز برای از دست دادن الکترون است؟

فکر کنید

سلول الکتروشیمیایی روی - مس را در نظر بگیرید، شکل ۵.

۱- بر طبق اصل لوشاتلیه کم شدن تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۱) و افزوده شدن

تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۲) چه اثری دارد؟



۲- روی سطح کدام الکتروود اکسایش و روی سطح کدام یک کاهش روی می‌دهد؟

۳- آند الکترودی است که در آن اکسایش و کاتد الکترودی است که در آن کاهش

رُخ می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی آند و کاتد کدامند؟

۴- همان طوری که مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل مشاهده شده بین دو نیم سلول

در این سلول الکتروشیمیایی 1.1V است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم سلول در

سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر 0.59V / اندازه گیری شده باشد. قدرت کاهندگی

کدام فلز Ni یا Zn بیش‌تر است؟ چرا؟

پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

می‌دانید هنگامی که دو نیم سلول به یک دیگر متصل می‌شود یک سلول

الکتروشیمیایی به وجود می‌آید. در این سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکترودی با

پتانسیل منفی‌تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آن چه به وسیله‌ی

ولت سنج اندازه گیری می‌شود فقط اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم سلول یاد شده

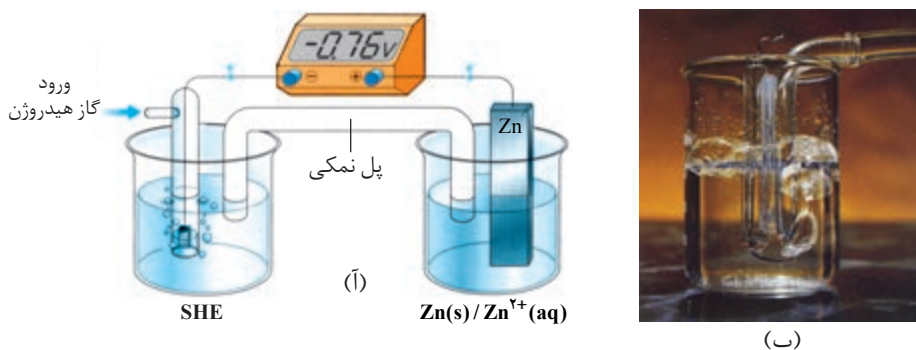
است. از آن جایی که اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و

نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکتروود نیز نتیجه‌ای در بر ندارد، شیمی دان‌ها

تصمیم گرفتند که برای حل این مشکل یک نیم سلول استاندارد انتخاب کنند و مقدار پتانسیل

آن را برابر صفر در نظر بگیرند. این نیم سلول استاندارد، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)

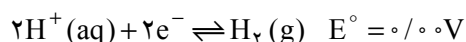
است، شکل ۶.



مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد با یکای ولت (V) گزارش می‌شود. علامت منفی روی صفحه‌ی نمایشگر ولت‌سنج نشان می‌دهد که قطب‌های ناهم‌نام سلول الکتروشیمیایی و ولت‌سنج به هم متصل شده است. از این طریق می‌توان نوع الکترودهای سلول الکتروشیمیایی (کاتد یا آنود) را تشخیص داد.

شکل ۶ (آ) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم‌سلول استاندارد روی. همان طوری که دیده می‌شود اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم‌واکنش کاهش $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ است. (ب) الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ (محلولی که در آن $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

در الکترود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد E° (بخوانید ایی صفر) پتانسیل الکترودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE در هر دمایی برابر صفر در نظر گرفته می‌شود. به کارگیری واژه‌ی استاندارد برای پتانسیل‌های الکترودی یادآور شرایط استاندارد یعنی غلظت $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ برای یون‌های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست، شکل ۶.ب. معمولاً همه‌ی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق ($25^\circ C$) انجام می‌گیرد. برای هماهنگی بیشتر و بر طبق یک قرارداد، پتانسیل‌های الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل‌های کاهش استاندارد گزارش می‌شود. به عبارت دیگر در نیم‌واکنش یاد شده گونه‌ی کاهش یافته همواره در سمت راست قرار می‌گیرد، جدول ۱.

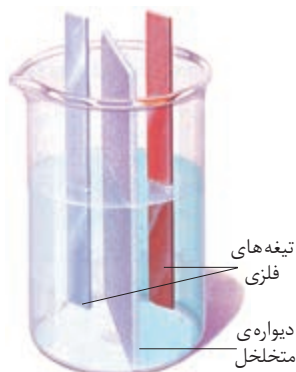
گونه‌ی کاهش یافته $\rightleftharpoons ne^- +$ گونه‌ی اکسایش یافته

جدول ۱ فهرستی از پتانسیل‌های کاهش استاندارد برای برخی نیم‌سلول‌های یون فلز/فلز

گونه‌ی کاهش یافته $\rightleftharpoons ne^- +$ گونه‌ی اکسایش یافته	$E^\circ (V)$
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-۲ / ۹۲
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-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
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-۰ / ۷۶
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-۰ / ۴۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+۰ / ۸۰

فکر کنید

دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی را می توان مطابق شکل زیر نیز به یک دیگر متصل کرد. در این مجموعه دو محلول الکتروولیت توسط یک دیواره ی محکم و متخلخل از یک دیگر جدا شده است.



دیواره ی متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن)، آزنست یا گرد فشرده شده ی شیشه است از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکتروولیت جلوگیری می کند ولی یون های موجود در دو محلول می توانند از آن عبور کنند.

emf کوتاه شده ی عبارت electromotive force است. emf بیش ترین ولتاژی است که یک سلول الکتروشیمیایی می تواند به وجود بیاورد.

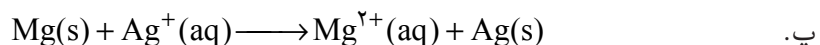
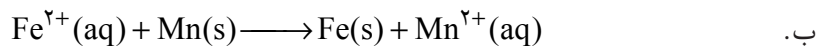
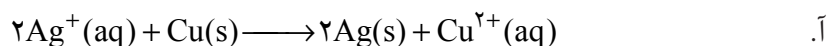
- ۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهشی استاندارد چه معنایی دارد؟
- ۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی Zn - Cu و پتانسیل الکتروودی استاندارد Zn^{2+}/Zn ، پتانسیل الکتروودی استاندارد Cu^{2+}/Cu را محاسبه کنید.



سلول الکترو شیمیایی روی-مس

خود را بیازمایید

- ۱- اگر اختلاف پتانسیل های الکتروودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول بنامیم و آن را با سلول E° نمایش دهیم، در هر مورد سلول E° را برای سلولی محاسبه کنید که واکنش اکسایش - کاهش داده شده در آن روی می دهد.



- راهنمایی:** ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی یادشده را معین کنید و سپس با یافتن پتانسیل کاهشی استاندارد هر الکتروود در جدول ۲ و با توجه به رابطه ی زیر مقدار سلول E° را محاسبه کنید.

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

رتبه بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعه ی سودمندی را فراهم می کند که **سری الکتروشیمیایی** نامیده می شود. به کمک این مجموعه می توان واکنش پذیری فلزها را با هم مقایسه و انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش های میان آن ها را پیش بینی کرد. برای این کار کافی است $E_{\text{سلول}}^\circ$ را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش

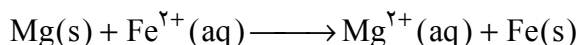
اکسایش - کاهش یاد شده در آن روی می دهد. اگر مقدار سلول E° مثبت باشد واکنش انجام پذیر است. به عبارت دیگر از چپ به راست خود به خودی است. درحالی که اگر سلول E° منفی باشد واکنش در آن جهت انجام ناپذیر است. به عبارت دیگر واکنش از راست به چپ خود به خودی است. این روش به واکنش های دیگر نیز قابل تعمیم است.

نمونه ی حل شده

آیا فلز منیزیم می تواند آهن را از محلول آبی دارای یون های آهن (II) خارج کند؟

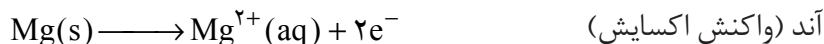
پاسخ

این توانایی در صورتی محقق می شود که واکنش زیر انجام پذیر باشد.



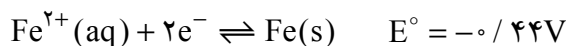
۱- ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه ای را معین می کنیم که واکنش یاد شده

می تواند در آن روی دهد.



۲- پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از نیم سلول های این سلول الکتروشیمیایی را

از جدول ۲ استخراج می کنیم.



۳- سلول E° را برای این سلول الکتروشیمیایی محاسبه می کنیم.

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = -0 / 447 - (-2 / 387)$$

$$E^\circ_{\text{سلول}} = +1 / 947$$

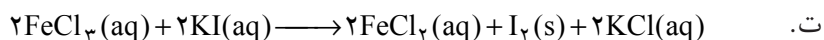
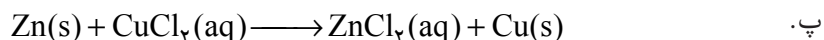
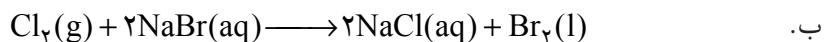
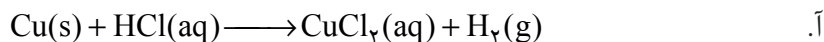
از آن جایی که مقدار $E^\circ_{\text{سلول}} > 0$ است واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است.

پتانسیل های الکترودی استاندارد تنها برای واکنش هایی به کار می روند که در محلول آبی روی می دهند.

خود را بیازمایید

با کمک داده های جدول ۲ انجام پذیر بودن یا نبودن هریک از واکنش های زیر را در

شرایط استاندارد پیش بینی کنید.



راهنمایی: در هر واکنش ابتدا یون‌های ناظر یا تماشایی (یون‌هایی که در محیط حضور دارند ولی در واکنش شرکت نمی‌کنند) را شناسایی کنید و پس از کنارگذاشتن آن‌ها واکنش را با معادله‌ی یونی بنویسید.

موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش

در واکنش‌های اکسایش - کاهش دو نیم واکنش اکسایش و کاهش همواره در کنار هم روی می‌دهند، به طوری که تعداد الکترون‌های تولید شده در نیم واکنش اکسایش باید با تعداد الکترون‌های مصرف شده در نیم واکنش کاهش برابر باشد. برای نمونه، واکنش بین Cu(s) و $\text{Ag}^+(\text{aq})$ را در نظر بگیرید.

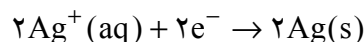


دو نیم واکنش تشکیل دهنده‌ی این واکنش عبارتند از:



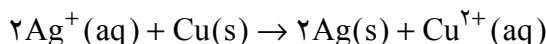
از آن جا که تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد، بنابراین

دو طرف نیم واکنش کاهش را در عدد ۲ ضرب می‌کنیم:



از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش

اکسایش - کاهش یاد شده به دست می‌آید.



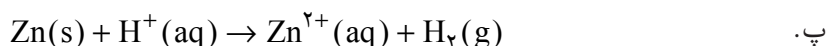
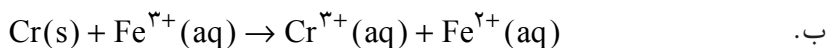
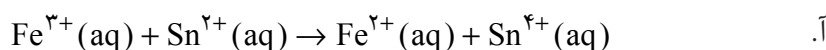
برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش ساده نیز می‌توان از روش وارسی استفاده

کرد. در این روش پس از شمارش اتم‌ها (موازنه‌ی جرم) باید تعداد بارهای الکتریکی (مثبت

و منفی) در دو سمت معادله نیز موازنه شوند (موازنه‌ی بار الکتریکی).

خود را بیازمایید

در هر مورد واکنش‌های اکسایش - کاهش داده شده را موازنه کنید.



نیم واکنش	E° (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
$V^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-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
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-۰/۴۴
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	-۰/۴۲
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-۰/۴۰
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-۰/۲۸
$V^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq)$	-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
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-۰/۰۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰/۰۰
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+۰/۱۵
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+۰/۱۶
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+۰/۳۴
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+۰/۴۰
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+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
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+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