

به بار الکتریکی نسبت داده شده به یک اتم در یک گونه شیمیایی، با فرض یونی بودن همه پیوندها، عدد اکسایش گفته می‌شود.

تعیین عدد اکسایش اتم‌ها در یک گونه شیمیایی (روش کتاب)

۱- ساختار لوویس مورد نظر را رسم می‌کنیم.

۲- همه پیوندها را به صورت یونی فرض می‌کنیم و تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم را براساس قواعد زیر تعیین می‌کنیم.

قاعده ۱: به ازای هر جفت الکترون پیوندی میان دو اتم یکسان، به هر اتم یک الکترون نسبت داده شود.

قاعده ۲: هر جفت الکترون پیوندی میان دو اتم متفاوت، به اتم با خصلت نافلزی بیشتر نسبت داده می‌شود.

$F > O > N > Cl > C > H$ مقایسه خصلت نافلزی

قاعده ۳: همه الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم، به همان اتم نسبت داده می‌شود.

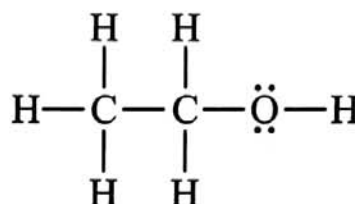
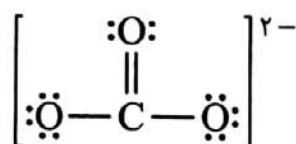
مرحله سوم: عدد اکسایش هر اتم را به کمک رابطه زیر به دست آورید:

الکترون‌های نسبت داده شده به اتم - عدد یکان شماره گروه = عدد اکسایش هر اتم

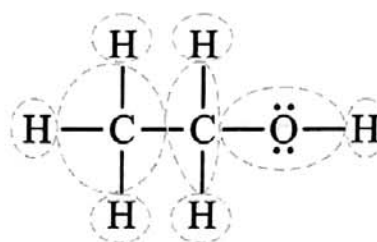
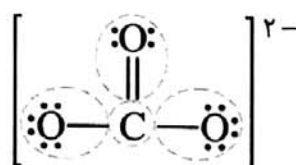
کربنات (CO_3^{2-})

اتانول (C_2H_5OH)

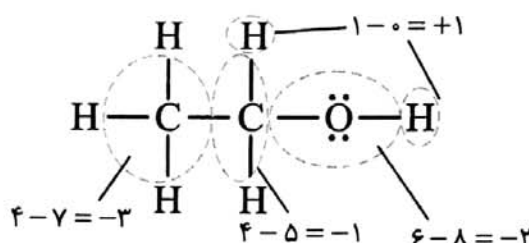
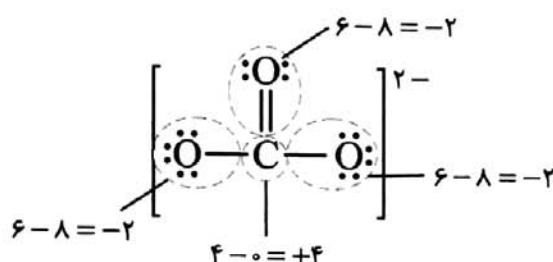
مثال



مرحله ۱: رسم ساختار لوویس گونه‌های شیمیایی



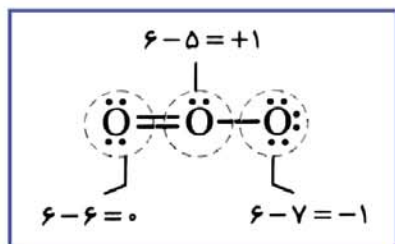
مرحله ۲: تعیین تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم



مرحله ۳: تعیین عدد اکسایش هر یک از اتم‌ها

۱: عدد اکسایش عناصر در حالت آزاد تک‌اتمی (Na, Fe, Mg و ...) و دواتمی (F_۲, O_۲, N_۲ و ...)

برابر صفر است.



نکته عدد اکسایش همه اتم‌ها در عنصرهای سه‌اتمی لزوماً برابر صفر نیست.

مانند مولکول اوزون (O_۳) ←

۲: عدد اکسایش اتم فلئور در ترکیب با سایر عناصر همواره برابر (-۱) است؛ زیرا فلئور بیشترین خصلت

نافلزی را میان عناصر دارد.

مثال: عدد اکسایش اتم فلئور در NaF, HF, OF_۲ و ... برابر (-۱) است.

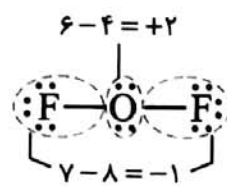
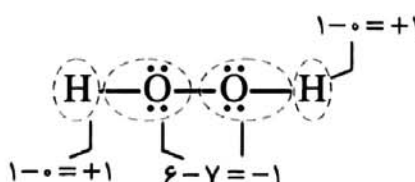
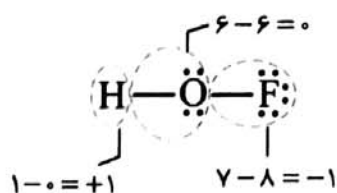
۳: عدد اکسایش اکسیژن معمولاً در ترکیب با دیگر عناصر برابر (-۲) است.

مثال: عدد اکسایش اکسیژن در CaO, K_۲O, HNO_۳, H_۲O و ... برابر (-۲) است.

نکته

عدد اکسایش اتم اکسیژن همیشه (-۲) نیست. برای نمونه عدد اکسایش اتم اکسیژن در ترکیبات

HO, OF_۲, O_۲F_۲, H_۲O_۲ و K_۲O_۲ به ترتیب برابر صفر، (+۱)، (+۲)، (-۱) و (-۱) می‌باشد.



۴: عدد اکسایش هیدروژن معمولاً برابر (+۱) است.

مثال: عدد اکسایش هیدروژن در HCl, H_۲O, NH_۳, H_۲SO_۴ و ... برابر (+۱) است.

*** عدد اکسایش هیدروژن در ترکیب با فلزها برابر (-۱) است، برای نمونه عدد اکسایش هیدروژن در

NaH, KH و CaH_۲ برابر (-۱) است.

۵: عدد اکسایش فلزها در ترکیب‌های گوناگون همواره مثبت و برابر ظرفیت آن‌ها است.

مثال: عدد اکسایش آهن در FeO و Fe_۲O_۳ به ترتیب برابر (+۲) و (+۳) و عدد اکسایش پتاسیم

در KF برابر (+۱) است.

*** عدد اکسایش فلزهای گروه ۱ در ترکیب‌های گوناگون همواره برابر (+۱) و در فلزهای گروه ۲ برابر (+۲) است.

برای مثال سدیم جزء گروه اول جدول دوره‌ای است، پس عدد اکسایش آن در ترکیب‌های مختلف برابر (+۱) است.

همچنین کلسیم جزء گروه دوم جدول دوره‌ای است، از این‌رو عدد اکسایش آن در ترکیب‌های گوناگون برابر (+۲) است.

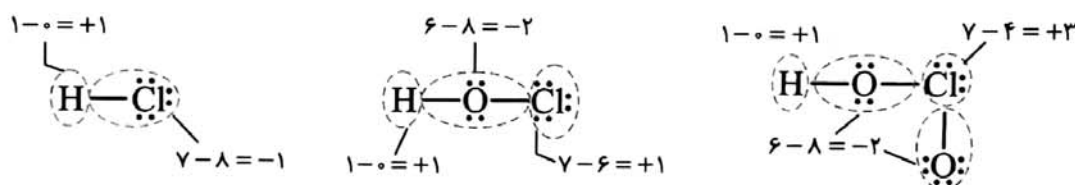
۶: عدد اکسایش یون‌های تک‌اتمی برابر بار یون است.

مثال: عدد اکسایش آهن در Fe^{۳+} برابر (+۳) و عدد اکسایش فسفر در P^{۳-} برابر (-۳) است.

⑦ عناصر گروه ۱۷ در ترکیب با عناصر با خصلت نافلزی کمتر از خود، دارای عدد اکسایش (-1) است.

ترکیب با عناصر با خصلت نافلزی بیشتر از خود، مانند O و F دارای عدد اکسایش مثبت $(+1, +3, \dots)$ است.

مثال عدد اکسایش اتم کلر در HCl برابر (-1) ؛ در HClO برابر $(+1)$ و در HClO_4 برابر $(+3)$ است.



⑧ مجموع عدد اکسایش اتم‌ها در یک مولکول برابر صفر و در یک یون برابر بار یون است.

$$\text{HNO}_3 \Rightarrow 1(+1) + N + 3(-2) = 0 \Rightarrow N = +5$$

مثال

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 2(+1) + S + 4(-2) = 0 \Rightarrow S = +6$$

$$\text{ClO}_3^- \Rightarrow \text{Cl} + 3(-2) = -1 \Rightarrow \text{Cl} = +5$$

$$\text{NH}_4^+ \Rightarrow N + 4(+1) = +1 \Rightarrow N = -3$$

$$\text{CH}_3\text{Cl} \Rightarrow C + 3(+1) + 1(-1) = 0 \Rightarrow C = -2$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \Rightarrow \text{CrO}_4^{2-} \Rightarrow \text{Cr} + 4(-2) = -2 \Rightarrow \text{Cr} = +6$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow \begin{cases} \text{NH}_4^+ \Rightarrow N + 4(+1) = +1 \Rightarrow N = -3 \\ \text{NO}_3^- \Rightarrow N + 3(-2) = -1 \Rightarrow N = +5 \end{cases}$$

دامنه تغییرات عدد اکسایش

*** برای نافلزهای گروه ۱۴ تا ۱۷، بالاترین و پایین‌ترین عدد اکسایش به کمک دو رابطه زیر به دست می‌آید:

(عدد یکان شماره گروه) + = بالاترین عدد اکسایش

۱۸ - شماره گروه = پایین‌ترین عدد اکسایش

* بجای اکسیژن از گروه ۱۶ و فلوئور از گروه ۱۷

فلوئور (F): عدد اکسایش این عنصر می‌تواند (-1) یا صفر باشد.

اکسیژن (O): دامنه تغییرات عدد اکسایش این عنصر از (-2) تا $(+2)$ است.

مثال:

$${}_{35}\text{Br} \Rightarrow \begin{cases} \text{بالاترین عدد اکسایش} = +7 \\ \text{پایین‌ترین عدد اکسایش} = 17 - 18 = -1 \end{cases}$$

$${}_{16}\text{S} \Rightarrow \begin{cases} \text{بالاترین عدد اکسایش} = +6 \\ \text{پایین‌ترین عدد اکسایش} = 16 - 18 = -2 \end{cases}$$

$${}_7\text{N} \Rightarrow \begin{cases} \text{بالاترین عدد اکسایش} = +5 \\ \text{پایین‌ترین عدد اکسایش} = 15 - 18 = -3 \end{cases}$$

*** بالاترین و پایین‌ترین عدد اکسایش هیدروژن برابر (+1) و (-1) است.

*** برای فلزهای گروه‌های ۱ تا ۷ بالاترین عدد اکسایش برابر **شماره گروه** و پایین‌ترین عدد اکسایش برابر

صفر است. مثال

	Mn	Cr	Ti	Sc
بالاترین عدد اکسایش	+۷	+۶	+۴	+۳
پایین‌ترین عدد اکسایش	۰	۰	۰	۰

*** آلومینیم (Al_{13}) از گروه سیزدهم در حالت آزاد دارای عدد اکسایش صفر و در ترکیب‌های خود فقط دارای عدد اکسایش (+۳) است.

در ترکیب‌ها

* در گروه ۸ آهن اعداد اکسایش +۲ و +۳ * در گروه ۹ کبالت اعداد اکسایش +۲ و +۳

* در گروه ۱۰ نیکل اعداد اکسایش +۲ و +۳ * در گروه ۱۱ مس $\rightarrow$ +۱ و +۲ همچنین نقره فقط +۱

* در گروه ۱۲ روی و کادمیم $\rightarrow$ فقط +۲ * در گروه ۱۴ قلع و سرب $\rightarrow$ +۲ و +۴

*** در میان عنصرهای جدول دوره‌ای، عنصرهای زیر در ترکیب‌های مختلف فقط دارای یک نوع عدد اکسایش می‌باشند.

عنصر	فلزهای گروه ۱	فلزهای گروه ۲	بور (B)	آلومینیم (Al_{13})	اسکاندیم (Sc_{21})	روی (Zn_{30})	نقره (Ag_{47})	فلوئور (F_9)
عدد اکسایش	+۱	+۲	+۳	+۳	+۳	+۲	+۱	-۱

تست

۱- در کدام دو ترکیب، عدد اکسایش گوگرد با هم برابر است؟



۲- عدد اکسایش اتم مرکزی، در کدام ترکیب بزرگتر است؟



۳- عدد اکسایش اتم با عدد اکسایش اتم برابر است.



۴- جمع جبری عدد اکسایش اتم‌های کربن در مولکول بنزویک اسید با عدد اکسایش کدام عنصر در ترکیب

داده شده، برابر است؟

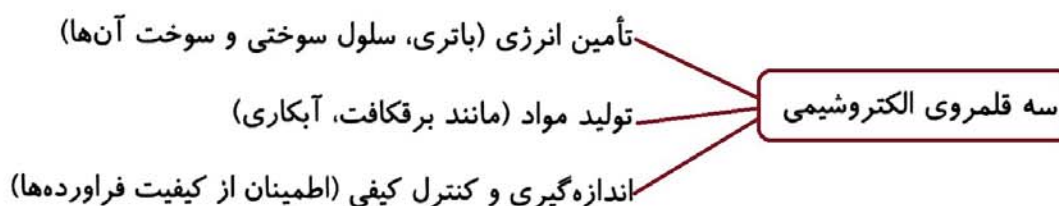


آسایش و رفاه در سایه شیمی

- ❖ پدیده‌های طبیعی همچون تندر و آذرخش از ماهیت الکتریکی ماده سرچشمه می‌گیرند و همین پدیده‌ها بودند که سبب شدند تا تلاش برای شناسایی واکنش‌هایی شامل دادوستد الکترون به طور هدفمند دنبال شوند.
- ❖ امروزه بخش عمده انرژی الکتریکی مورد نیاز انسان‌ها از انجام واکنش‌های شیمیایی که با دادوستد الکترون همراه‌اند، تأمین می‌شود. از این‌رو با آگاهی از چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها و به کمک دانش الکتروشیمی، می‌توان افزون بر تهیه مواد جدید به کمک انرژی الکتریکی، در راستای پیاده کردن اصول شیمی سبز نیز گام برداشت.
- ❖ فناوری‌های پیشرفته سبب افزایش سطح رفاه و آسایش در جهان شده است. دو رکن اساسی در تحقق این فناوری‌ها و در نتیجه افزایش سطح رفاه جهان، دستیابی به مواد مناسب و تأمین انرژی است.
- ❖ کاربردترین شکل انرژی در به کارگیری فناوری‌های پیشرفته، انرژی الکتریکی است.

الکتروشیمی و اهمیت آن

الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی است که تبدیل انرژی شیمیایی و الکتریکی را به یکدیگر در واکنش‌های اکسایش-کاهش مورد مطالعه قرار می‌دهد.



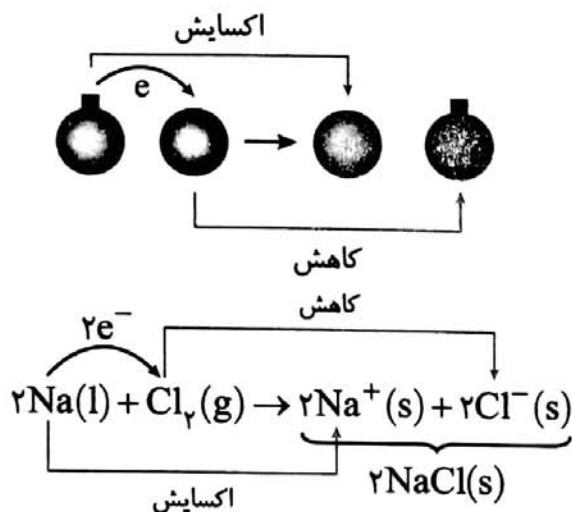
مهم‌ترین موضوعات مطرح شده در اکتروشیمی:

- (۱) برقکافت (۲) آبکاری (۳) خوردگی فلزات (۴) شیمی باتری‌ها

واکنش‌های اکسایش – کاهش (انجام واکنش با سفر الکترون)

واکنش‌های اکسایش – کاهش گونه‌ای از واکنش‌های شیمیایی هستند که با انتقال الکترون از یک گونه به گونه دیگر همراه هستند.

❖ همه واکنش‌های شیمیایی که در آن‌ها حداقل یک گونه به صورت عنصری وجود دارد، از نوع اکسایش – کاهش هستند؛

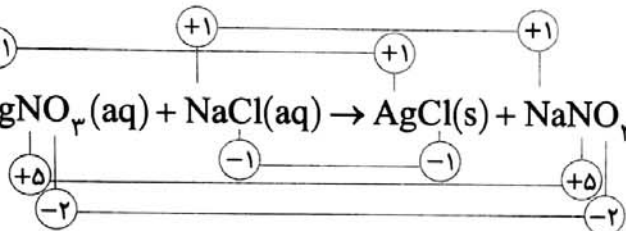
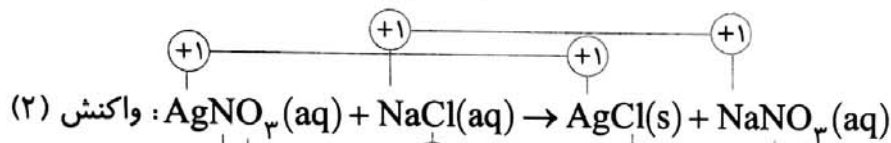
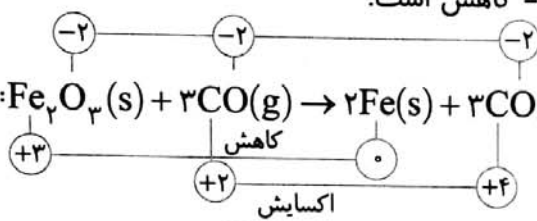
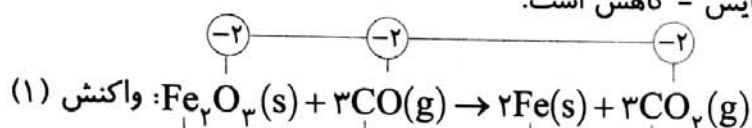


❖ اکسایش به معنای از دست دادن الکترون و کاهش به معنای گرفتن الکترون است. در واقع اگر گونه‌ای (اتم، مولکول یا یون)، الکترون از دست بدهد، می‌گوییم اکسایش یافته و اگر گونه‌ای (اتم، مولکول یا یون)، الکترون دریافت کند، می‌گوییم کاهش یافته است.

مثال ←

واکنش‌های اکسایش - کاهش، واکنش‌هایی هستند که در آن‌ها عدد اکسایش حداقل یک عنصر تغییر می‌کند.

مثال: واکنش (۱) برخلاف واکنش (۲) از نوع اکسایش - کاهش است.



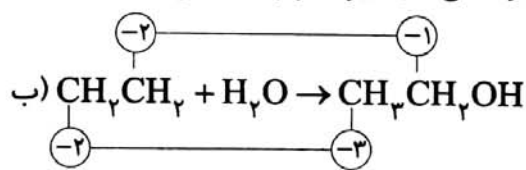
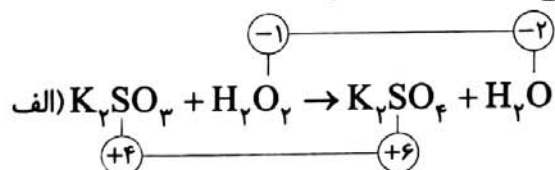
*** اگر در سمتی از معادله یک واکنش، عنصر آزاد (مانند Na , O_2 , Cl_2 , P_4 و ...) وجود داشت، آن واکنش قطعاً از نوع اکسایش - کاهش است.

مثال:

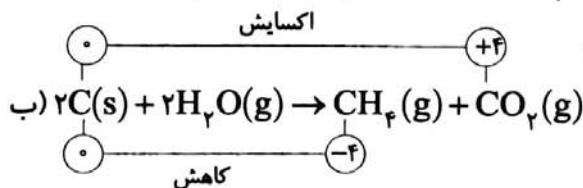
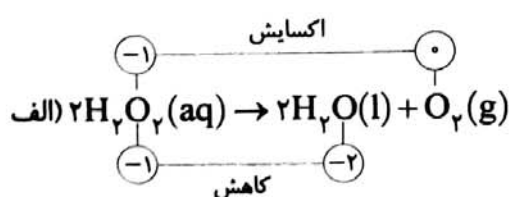
- کدام فرایند، جزو واکنش‌های اکسایش کاهش به شمار نمی‌آید؟
 (۱) حل شدن سدیم در آب
 (۲) حل شدن $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ در اسیدها
 (۳) تجزیه گرمایی پتاسیم کلرات در مجاورت MnO_2
 (۴) تجزیه هیدروژن پراکسید در مجاورت یونهای آهن

توجه: نمی‌توان گفت، واکنش‌هایی که در آن‌ها عنصر به حالت آزاد وجود ندارد، قطعاً از نوع اکسایش - کاهش نیستند؛ بلکه باید عدد اکسایش عناصر را بررسی شود و در صورت تغییر نکردن عدد اکسایش عناصر، می‌توان به طور قطع گفت واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست.

مثال: در واکنش‌های زیر، اگر چه عنصر آزاد وجود ندارد ولی از نوع اکسایش - کاهش هستند.



*** در برخی واکنش‌های اکسایش - کاهش، اتم‌های یک عنصر هم اکسایش و هم کاهش می‌یابند؛ به عبارت دیگر اتم‌های یک عنصر هم کاهنده و هم اکسنده هستند.



مثال

*** ماده‌ای که با دادن الکترون به گونه‌های دیگر، آن‌ها را کاهش می‌دهد و خودش اکسایش می‌یابد، کاهنده نامیده می‌شود.

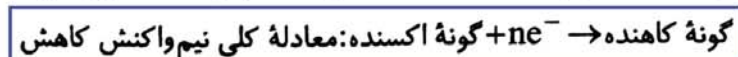
*** ماده‌ای که با دریافت الکترون از گونه‌های دیگر، سبب اکسایش آن‌ها می‌شود و خودش کاهش می‌یابد، اکسنده نامیده می‌شود.

*** شیمی‌دان‌ها هر یک از فرایندهای گرفتن و از دست دادن الکترون را با یک نیم‌واکنش نمایش می‌دهند که در زیر به شما نشان داده می‌شود.

نیم‌واکنش اکسایش نیم‌واکنشی است که از دست دادن الکترون را نشان می‌دهد. (علامت e^- در سمت راست معادله قرار دارد).

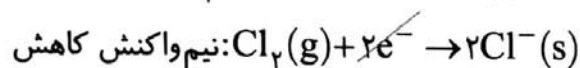
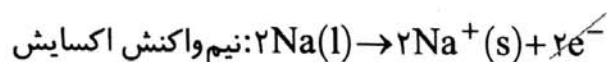


نیم‌واکنش کاهش نیم‌واکنشی است که گرفتن الکترون را نشان می‌دهد. (علامت e^- در سمت چپ معادله قرار دارد).

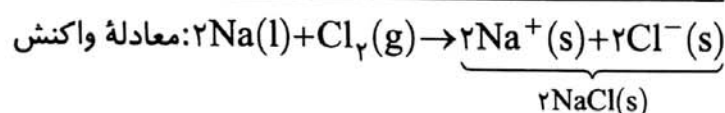


➡ در واکنش‌های اکسایش - کاهش، نیم‌واکنش اکسایش و نیم‌واکنش کاهش به طور هم‌زمان انجام می‌شوند.

*** برای به دست آوردن معادله موازنه شده یک واکنش از روی معادله نیم‌واکنش‌ها، در صورت برابر نبودن شمار الکترون‌ها در نیم‌واکنش‌ها، یکی از نیم‌واکنش‌ها را در یک عدد مناسب ضرب می‌کنیم و سپس دو نیم‌واکنش را با یکدیگر جمع می‌کنیم. مثال:



واکنش تهیه سدیم کلرید از فلز سدیم و گاز کلر

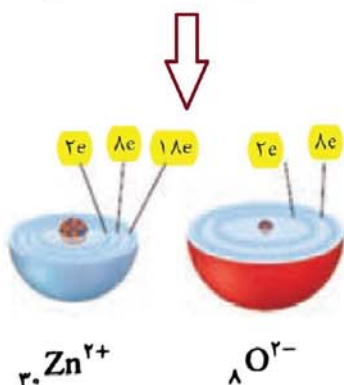
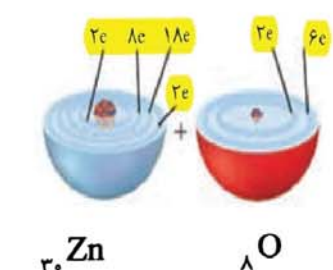


نکات مربوط به واکنش بین اتم‌های روی و گاز اکسیژن صفحه ۴۰ کتاب درسی

۱- در این واکنش فلز روی با دادن ۲ الکترون به اکسیژن، خود اکسایش یافته و سبب کاهش اکسیژن شده است. از این رو فلز روی کاهنده است.

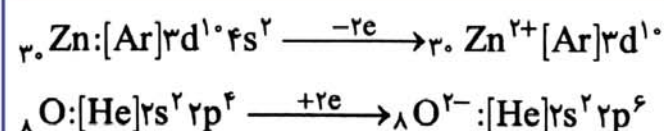
۲- در این واکنش اکسیژن با گرفتن ۲ الکترون از فلز روی، خود کاهش یافته و سبب اکسایش فلز روی شده است. از این رو اکسیژن اکسید کننده است.

۳- به طور کلی، شعاع اتم‌ها با گرفتن الکترون، افزایش و با از دست دادن الکترون، کاهش می‌یابد. از این رو طی این واکنش، شعاع اتم‌های روی کاهش و شعاع اتم‌های اکسیژن افزایش یافته است.

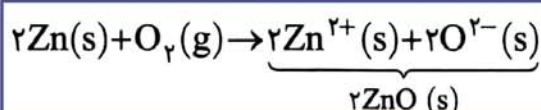
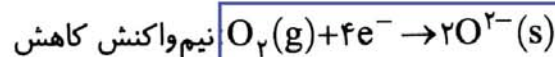
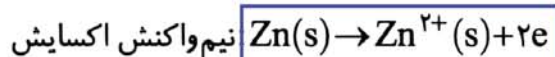


*** تغییر شعاع اتم‌های روی از تغییر شعاع اتم‌های اکسیژن بیشتر است؛

زیرا در این واکنش، اتم‌های اکسیژن با دریافت دو الکترون از اتم‌های روی، یک لایه الکترونی از اتم روی کاسته‌اند ولی به لایه‌های الکترونی اتم‌های اکسیژن اضافه نشده است.



*** نیم‌واکنش‌ها:



*** معادله کلی واکنش به صورت روبه‌رو است: ➡

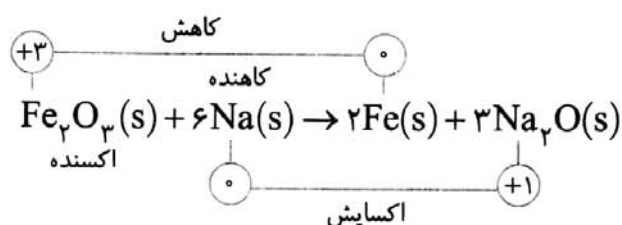
*** در این واکنش به ازای مصرف دو مول فلز روی (Zn) و یک مول گاز اکسیژن (O_2)، چهار مول الکترون

مبادله می‌شود.

* افزایش عدد اکسایش به معنای از دست دادن الکترون و فرایند اکسایش است، در حالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به دست آوردن الکترون و فرایند کاهش است.

گونه اکسایش یافته	گونه کاهش یافته
الکترون از دست می‌دهد	الکترون می‌گیرد
عدد اکسایش آن افزایش می‌یابد	عدد اکسایش آن کاهش می‌یابد
سبب کاهش گونه‌های دیگر می‌شود	سبب اکسایش گونه‌های دیگر می‌شود
سبب کاهش عدد اکسایش گونه‌های دیگر می‌شود	سبب افزایش عدد اکسایش گونه‌های دیگر می‌شود
نقش کاهنده دارد	نقش اکسنده دارد

مثال: در واکنش زیر، عدد اکسایش Fe از (+۳) به صفر و عدد اکسایش Na از صفر به (+۱) تغییر می‌کند. پس Fe_2O_3 گونه اکسنده و فلز سدیم گونه کاهنده است.



گونه‌های شیمیایی:

۱- در بالاترین حالت اکسایش خود (مثبت‌ترین عدد اکسایش)، تنها می‌توانند گیرنده الکترون باشند، از این رو همیشه اکسنده هستند

۲- در پایین‌ترین حالت اکسایش خود (منفی‌ترین عدد اکسایش)، تنها می‌تواند دهنده الکترون باشند، از این رو همیشه کاهنده هستند.

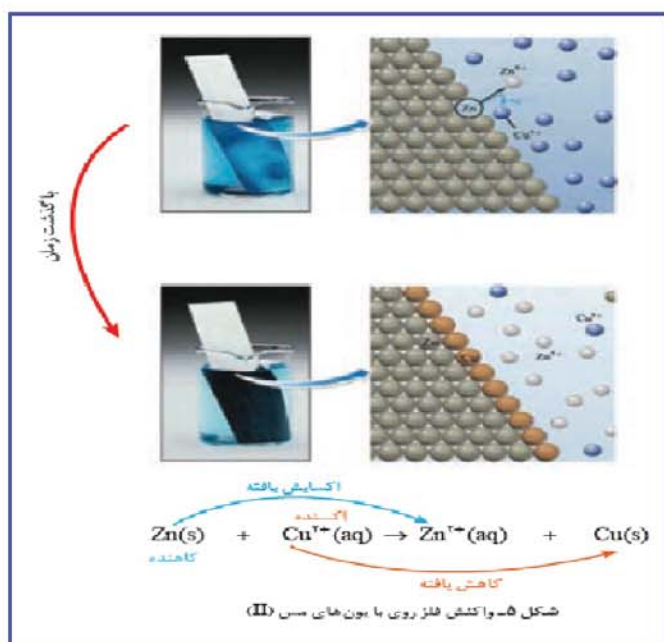
* اگر گونه شیمیایی در حالت‌های اکسایش میانی خود باشد، هم می‌تواند گیرنده الکترون (اکسنده) و هم دهنده الکترون (کاهنده) باشد.

عدد اکسایش Cl		
همیشه کاهنده	-۱	Cl^-
هم کاهنده و هم اکسنده	۰	Cl_2
هم کاهنده و هم اکسنده	+۱	ClO^-
هم کاهنده و هم اکسنده	+۳	ClO_2^-
هم کاهنده و هم اکسنده	+۵	ClO_3^-
همیشه اکسنده	+۷	ClO_4^-

در مقایسه بین دو فلز متفاوت یکی از فلزها نسبت به فلز دیگر تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون دارد.

راحت ترین روش برای پی بردن به تمایل فلز این است که تیغه ای از جنس یک فلز را در محلول یون فلز دیگر قرار دهیم اگر واکنش اکسایش - کاهش انجام شد تیغه ی فلزی تمایل بیشتری به الکترون دهی دارد.

(کاهنده تر است) مثال شکل ۵ صفحه ۴۱ کتاب ←



*** با قرارگیری تیغه ای از جنس روی (Zn) درون محلول مس (II) سولفات آبی رنگ، به تدریج از شدت رنگ آبی محلول که ناشی از وجود یون های Cu^{2+} است، کاسته می شود و رسوب قرمز - قهوه ای رنگ که همان فلز مس است، بر روی تیغه روی تشکیل می شود.

*** در این واکنش، اتم های خنثای روی (Zn) با از دست دادن دو الکترون به یون های روی (Zn^{2+}) اکسایش یافته و همزمان با آن، هر یون مس (Cu^{2+})

با دریافت همان دو الکترون به اتم مس (Cu) کاهش می یابد. از این رو در این واکنش، اتم های خنثای روی (Zn) نقش کاهنده و یون های مس (Cu^{2+}) موجود در محلول، نقش اکسنده دارند.

*** در این واکنش، فراورده ها پایدارتر از واکنش دهنده ها هستند. از این رو واکنش گرماده است و



*** درواکنش هایی از این دست، فراورده ها پایدارتر از واکنش دهنده ها هستند.

*** از آن جا که جرم مولی Zn بیشتر از جرم مولی Cu است ($\text{Zn} = 65, \text{Cu} = 63/5; \text{g.mol}^{-1}$)، می توان نتیجه گرفت طی واکنش، از جرم ماده جامد موجود در ظرف واکنش کاسته می شود.

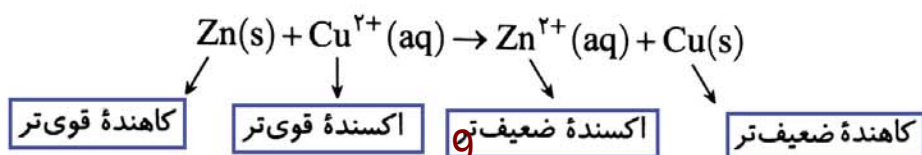
در واکنش های اکسایش - کاهش که به طور طبیعی انجام می شوند، واکنش پذیری فراورده ها از واکنش دهنده ها کم تر بوده و در نتیجه فراورده ها پایدارتر از واکنش دهنده ها هستند.

نکته

از این رو این واکنش ها گرماده بود و ΔH آن ها منفی است.

*** در واکنش های اکسایش - کاهشی که به طور طبیعی انجام می شوند، قدرت کاهندگی فلز و قدرت اکسندگی کاتیون فلزی که در سمت واکنش دهنده ها قرار دارد به ترتیب از قدرت کاهندگی فلز و قدرت اکسندگی کاتیون فلزی که در سمت فراورده ها قرار دارد، بیشتر است.

در واکنش فلز روی با محلول مس (II) سولفات که به طور خود به خودی و طبیعی انجام می شود، خواهیم داشت:



*** در برخی واکنش‌های اکسایش - کاهش، افزون بر داد و ستد الکترون، انرژی نیز آزاد می‌شود. برای نمونه فلزهایی مانند منیزیم و سدیم در اکسیژن می‌سوزند و نور و گرما تولید می‌کنند. همچنین از واکنش میان فلزهایی مانند روی، آهن و آلومینیم با محلول مس (II) سولفات گرما آزاد می‌شود.

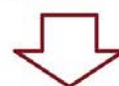
مثال: شکل ۶ صفحه ۴۳ کتاب درسی

*** یکی از روش‌های مقایسه قدرت کاهندگی فلزها و قدرت اکسندگی کاتیون‌های فلزی، انجام واکنش میان آنها در شرایط یکسان از نظر دما، غلظت محلول و مقدار فلز است.

نام فلز	نشانه شیمیایی فلز	دمای مخلوط واکنش پس از مدتی (°C)
آهن	Fe	۲۳
طلا	Au	۲۰
روی	Zn	۲۶
مس	Cu	۲۰
آلومینیم	Al	۲۸/۵

مثال: خودراییازماید صفحه ۴۳ کتاب درسی ←

ونکات مربوط به آن



- ۱- با قرار دادن فلزهای روی، آلومینیم و آهن در محلول مس (II) سولفات، گرما آزاد می‌شود؛ زیرا میان آنها به طور طبیعی واکنش اکسایش - کاهش رخ می‌دهد.
- ۲- با قرار دادن فلزهای طلا و مس در محلول مس (II) سولفات، گرما آزاد نمی‌شود؛ زیرا میان آنها واکنش انجام نمی‌شود.
- ۳- با مقایسه افزایش دمای هر یک از مخلوط‌های واکنش، می‌توان قدرت کاهندگی فلزها و قدرت اکسندگی کاتیون فلزها را با یکدیگر مقایسه کرد.

مخلوط شامل Fe > مخلوط شامل Zn > مخلوط شامل Al ⇒ مقایسه دمای مخلوط واکنش

Al > Zn > Fe > Cu > Au ⇒ مقایسه قدرت کاهندگی فلزها

Al³⁺ < Zn²⁺ < Fe²⁺ < Cu²⁺ < Au³⁺ ⇒ مقایسه قدرت اکسندگی کاتیون فلزها

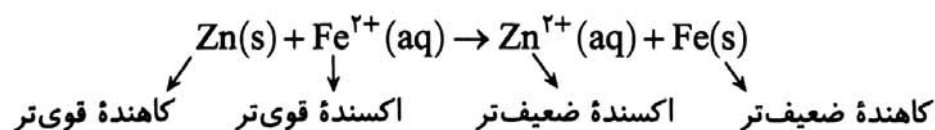
۴- فلز طلا با محلول مس (II) سولفات واکنش نمی‌دهد، از این رو می‌توان نتیجه گرفت که قدرت کاهندگی طلا از مس کمتر و قدرت اکسندگی کاتیون طلا (Au³⁺) از کاتیون مس (Cu²⁺) بیشتر است.

Au³⁺ > Cu²⁺: مقایسه قدرت اکسندگی کاتیون فلز
Au < Cu: مقایسه قدرت کاهندگی فلز

تست: واکنش میان کدام دو گونه به طور طبیعی امکان‌پذیر است؟

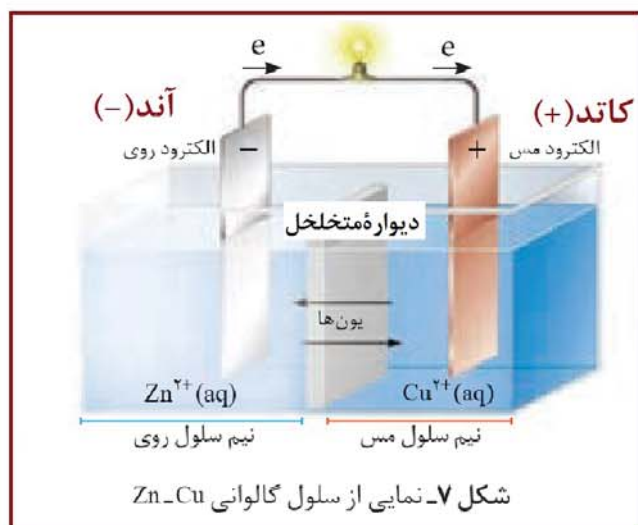
- ۱) فلز مس و محلول روی سولفات
- ۲) فلز روی با محلول آلومینیم نیترات
- ۳) فلز روی با محلول آهن (II) کلرید
- ۴) فلز طلا با محلول مس (II) سولفات

(گزینه ۳)



*** واکنش‌های اکسایش - کاهش وقتی به طور طبیعی انجام می‌شوند که طی واکنش قدرت اکسندگی و کاهندگی کاهش یابد.

سلول های گالوانی؛ سلول هایی هستند که در آن ها واکنش های اکسایش - کاهش به طور خود به خودی انجام می شود و طی واکنش بخشی از انرژی شیمیایی مواد به انرژی الکتریکی در دسترس تبدیل می شود.

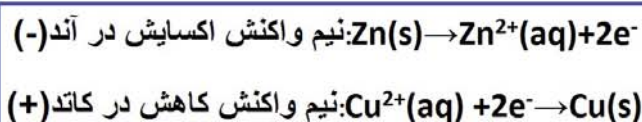


شکل ۷ ص ۴۴ کتاب ←

در سلول گالوانی:

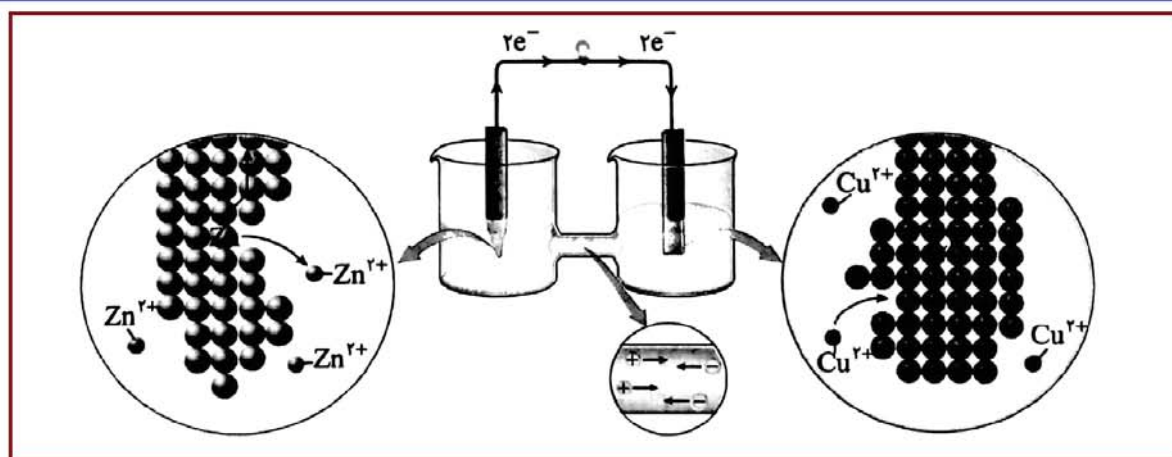
۱- محل انجام نیم واکنش اکسایش، نیم سلول آندی و الکتروود موجود در آن را آند می نامند.

*** در این نیم سلول، اتم های سازنده الکتروود فلزی با از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به کاتیون، اکسایش می یابند. (قطب منفی) با تبدیل اتم های الکتروود آند به کاتیون، غلظت کاتیون ها در این نیم سلول افزایش و از جرم الکتروود کاسته می شود و به اصطلاح الکتروود لاغر می شود.



۲- محل انجام نیم واکنش کاهش، نیم سلول کاتدی و الکتروود موجود در آن را کاتد می نامند. (قطب مثبت) *** در این نیم سلول، کاتیون های فلزی با گرفتن الکترون و تبدیل شدن به اتم های خنثی، کاهش می یابند. با تبدیل کاتیون های فلزی به اتم های خنثی، غلظت کاتیون ها در این نیم سلول کاهش می یابد و به جرم الکتروود افزوده می شود و به اصطلاح الکتروود چاق می شود.

*** در سلول های گالوانی جهت حرکت الکترون ها همواره از آند (الکتروود منفی) به کاتد (الکتروود مثبت) است.



*** در سلول گالوانی در دیواره متخلخل:

کاتیون ها به سمت کاتد و آنیون ها به سمت آند می روند.

*** دو وظیفه مهم دیواره متخلخل:

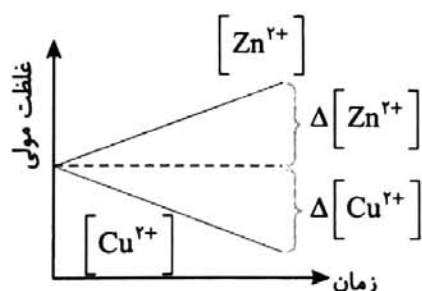
وظیفه اول: از مخلوط شدن سریع و مستقیم دو الکتروولیت جلوگیری می کند.

وظیفه دوم: به منظور خنثی ماندن بار الکتریکی محلول های الکتروولیت، به یون های موجود اجازه عبور می دهد.

۱- فلز روی (Zn) تمایل بیشتری نسبت به فلز مس (Cu) برای از دست دادن الکترون دارد،

۲- در سلول گالوانی روی - مس، الکتروود روی که در سطح آن نیم واکنش اکسایش رخ می دهد، آند و الکتروود مس که در سطح آن نیم واکنش کاهش رخ می دهد، کاتد نامیده می شود.

۳- چنانچه غلظت اولیه یون های Zn^{2+} و Cu^{2+} در سلول گالوانی در ابتدای واکنش با یکدیگر برابر باشد، نمودار تغییر غلظت آن ها بر حسب زمان به صورت مقابل خواهد بود.

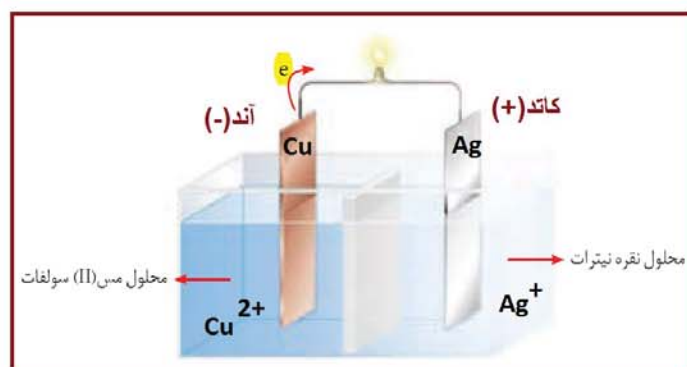


*** در این واکنش، ضریب استوکیومتری Zn^{2+} با Cu^{2+} برابر است. از این رو تغییر غلظت آن ها طی واکنش با یکدیگر برابر می باشد.

$$\Delta[Zn^{2+}] = -\Delta[Cu^{2+}]$$

۴- از آن جا که جرم مولی Zn بیشتر از جرم مولی Cu است ($Zn=65, Cu=63/5: g.mol^{-1}$)، در این سلول گالوانی، با گذشت زمان، کاهش جرم تیغه روی (آند) بیشتر از افزایش جرم تیغه مس (کاتد) خواهد بود.

نکات مربوط به سلول گالوانی مس-نقره (خود را بیازماید صفحه ۴۶ کتاب درسی)



*** با گذشت زمان،

جرم تیغه مس (آند) کاهش

و جرم تیغه نقره (کاتد) افزایش می یابد.

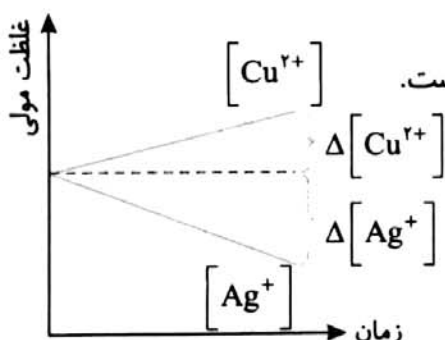
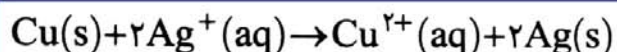
*** جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی

از تیغه مس (آند) به سمت تیغه نقره (کاتد) است.

*** نیم واکنش های انجام شده در نیم سلول آندی و کاتدی به صورت زیر می آید ($Ag=108, Cu=63/5: g.mol^{-1}$)



*** معادله کلی واکنش انجام شده به صورت زیر است:



تغییر غلظت یون های Ag^+ دو برابر تغییر غلظت یون های Cu^{2+} است.

$$2\Delta[Cu^{2+}] = -\Delta[Ag^+]$$

اگر غلظت اولیه یون های Cu^{2+} و Ag^+ یکسان باشد،

نمودار غلظت یون ها بر حسب زمان به صورت مقابل خواهد بود.

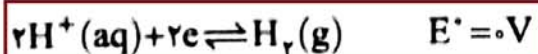
*** جرم مولی نقره از مس بیشتر است و در معادله موازنه شده واکنش، ضریب استوکیومتری

یون های نقره و مس به ترتیب برابر ۲ و ۱ است، بنابراین طی واکنش، افزایش جرم تیغه نقره (کاتد)

بیشتر از کاهش جرم تیغه مس (آند) خواهد بود.

❖ در سلول های گالوانی، با قراردادن یک ولت سنج در مسیر حرکت الکترون ها در مدار بیرونی، می توان اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول را اندازه گیری کرد. اما امکان اندازه گیری پتانسیل یک نیم سلول به طور جداگانه ممکن نیست و باید این کمیت به طور نسبی اندازه گیری شود.

❖ شیمی دان ها برای اندازه گیری نسبی پتانسیل نیم سلول ها، نیم سلول استاندارد هیدروژن (SHE) را به عنوان مبنا انتخاب کردند و پتانسیل آن را برابر صفر در نظر گرفتند. در این نیم سلول، نیم واکنش زیر انجام می شود:



شکل صفحه ۴۷ کتاب درسی



❖ نیم سلول استاندارد هیدروژن (SHE) که پتانسیل آن برابر صفر در نظر گرفته می شود،

شامل یک الکترود پلاتینی (Pt) است که در محلول یک مولار از یون های H^+ در دمای

$25^\circ C$ قرار می گیرد و گاز هیدروژن (H_2) با فشار یک اتمسفر به درون این نیم سلول وارد می شود.

❖ شیمی دان ها با تشکیل سلول گالوانی از هر نیم سلول با نیم سلول SHE، توانستند پتانسیل بسیاری از نیم سلول ها را اندازه گیری کنند، به طوری که این اندازه گیری در دمای $25^\circ C$ ، فشار ۱ atm و غلظت یک مولار برای محلول الکترولیت ها انجام شده است.

در این شرایط، پتانسیل اندازه گیری شده را پتانسیل استاندارد نیم سلول می نامند و با E° نمایش می دهند.

❖ آیوپاک پیشنهاد می کند برای هماهنگی در منابع معتبر علمی، پتانسیل های استاندارد نیم سلول به صورت پتانسیل های کاهشی استاندارد گزارش شود. این بدان معنا است که هنگام نوشتن نیم واکنش ها، گونه اکسند و الکترون ها در سمت چپ معادله نوشته شود.



(گونه کاهنده / گونه اکسند) E°

❖ شیمی دان ها پس از محاسبه پتانسیل کاهشی استاندارد نیم سلول های مختلف، آن ها را به ترتیب کاهش تدریجی در یک جدول از بالا به پایین مرتب کردند. به این جدول، سری الکتروشیمیایی گفته می شود.

(جدول ۱ صفحه ۴۷ کتاب درسی)

نیم واکنش کاهش	$E^\circ (V)$
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+۱/۵۰
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+۱/۲۰
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+۰/۸۰
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+۰/۳۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	۰/۰۰
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-۰/۴۴
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-۰/۷۶
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-۱/۱۸
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-۱/۶۶
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-۲/۳۷

اکسند قوی تر

کاهنده قوی تر

۱- E° فلزهایی که قدرت کاهندگی کمتری از H_2 دارند، مثبت و E° فلزهایی که قدرت کاهندگی بیشتری از H_2 دارند، منفی است.

۲- در هر نیم واکنش، ذرات اکسند در سمت چپ و ذرات کاهنده در سمت راست قرار دارند.

۳- هرچه E^0 منفی تر (کوچک تر) باشد ذره کاهنده آن قوی تر است و تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون دارد.

هرگاه از شما مقایسه قدرت کاهندگی خواسته شده، گونه های سمت راست نیم واکنش کاهش را با یکدیگر مقایسه کنید
مثال: $Mg > Al > Mn > Zn > Fe > H_2 > Cu > Ag > Pt > Au$ مقایسه قدرت کاهندگی

۴- هرچه E^0 مثبت تر (بزرگ تر) باشد ذره اکسند آن قوی تر است و تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون دارد.

هرگاه از شما مقایسه قدرت اکسندگی خواسته شد، گونه های سمت چپ نیم واکنش کاهش را با یکدیگر مقایسه کنید
مثال:

$Mg^{2+} < Al^{3+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+} < H^+ < Cu^{2+} < Ag^+ < Pt^{2+} < Au^{3+}$ مقایسه قدرت اکسندگی

۵- در سلول گالوانی آنکه E^0 کم تری دارد به عنوان آند (قطب منفی) و آنکه E^0 بیشتری دارد به عنوان کاتد (قطب مثبت) قرار می گیرد.

۶- ولتاژی که ولت سنج در سلول گالوانی نشان می دهد، همان اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول است. این کمیت به نیروی الکتروموتوری معروف است و با emf نمایش داده می شود. برای محاسبه ولتاژ یک سلول (نیروی الکتروموتوری - emf)، ابتدا باید آند و کاتد را تعیین، سپس از رابطه زیر استفاده کنید:

$$emf = E^\circ(\text{کاتد}) - E^\circ(\text{آند})$$

*** توجه کنید ولتاژ سلول گالوانی قدر مطلق عددی است که ولت سنج نشان می دهد. (مقدار آن همواره مثبت است).

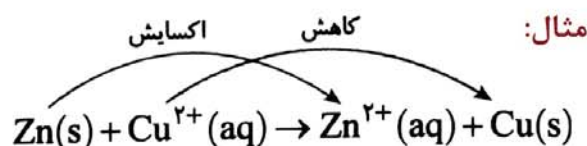
عوامل مؤثر بر میزان emf سلول های گالوانی

- جنس الکترودهای آند و کاتد
- غلظت الکترولیت های آندی و کاتدی
- دمای محیط
- فشار گاز در نیم سلول های دارای جزء گازی

۷- پیش بینی انجام پذیری واکنش ها:

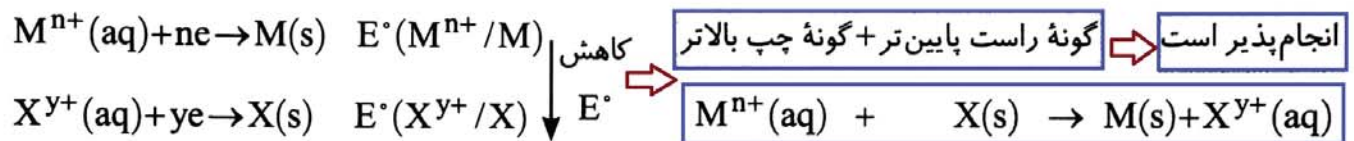
یکی از کاربردهای سری الکتروشیمیایی پیش بینی انجام پذیری واکنش ها است برای این کار کافیست در واکنش داده شده گونه ی اکسایش یافته و گونه ی کاهش یافته را مشخص کنیم، سپس به کمک رابطه زیر E° واکنش را تعیین کنیم. اگر مثبت شد انجام پذیر است ولی اگر منفی شد واکنش انجام پذیر نیست.

$$E^0(\text{واکنش}) = E^0(\text{گونه اکسایش یافته}) - E^0(\text{گونه کاهش یافته})$$

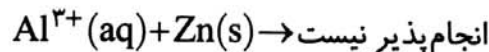
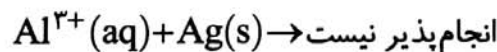
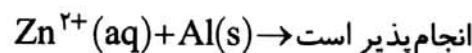
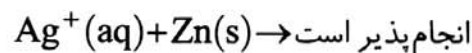


$$E^\circ \text{ واکنش مثبت} \leftarrow \text{واکنش انجام پذیر است.} \rightarrow E^\circ = +0.34 - (-0.76) = 1.1V$$

برای پیش‌بینی انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش‌های اکسایش - کاهش به روش تستی، کافی است نیم‌واکنش‌های داده شده در صورت تست را براساس مقادیر E° آن‌ها از بزرگ به کوچک مرتب کنید و بدانید که واکنش میان گونه سمت چپ نیم‌واکنش بالاتر با گونه سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر انجام پذیر است.



مثال: با توجه به نیم‌واکنش‌های نمایش داده شده در جدول زیر که E° نیم‌واکنش‌ها از بزرگ به کوچک مرتب شده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت:



بنابراین:

محلول آلومینیوم سولفات را در ظرفی از جنس نقره و روی می‌توان نگهداری کرد زیرا واکنش نمی‌دهد.

تست

۱- با توجه به مقدار E° نیم‌واکنش‌های داده شده، کدام مطلب درست است؟

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

$$E^\circ[Fe^{2+}(aq)/Fe(s)] = -0.44V$$

$$E^\circ[Zn^{2+}(aq)/Zn(s)] = -0.76V$$

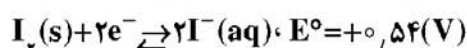
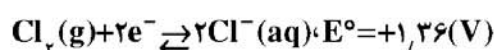
(۱) در شرایط استاندارد، فلز آهن با محلول نمک‌های روی واکنش می‌دهد.

(۲) قدرت کاهندگی این سه فلز، به صورت $Ni > Fe > Zn$ است.

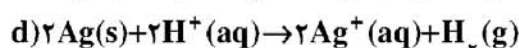
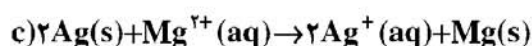
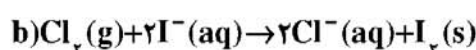
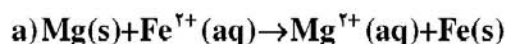
(۳) قدرت اکسندگی این سه کاتیون به صورت $Zn^{2+}(aq) > Fe^{2+}(aq) > Ni^{2+}(aq)$ است.

(۴) تفاوت E° سلول الکتروشیمیایی آهن - نیکل با E° سلول الکتروشیمیایی روی - نیکل برابر $0.32V$ است.

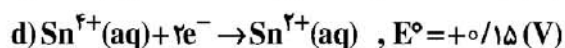
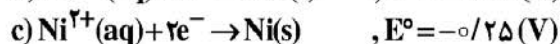
۲- با توجه به پتانسیل‌های کاهش استاندارد، نیم‌واکنش‌های زیر:



کدام دو واکنش زیر به صورت خود به خودی انجام می‌شوند؟



۳- از اتصال کدام دو نیم سلول زیر، سلول الکتروشیمیایی به وجود آمده، دارای بالاترین E° است؟



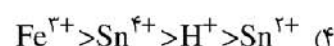
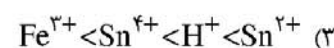
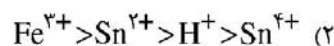
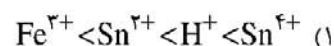
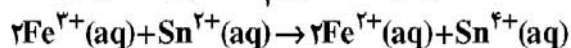
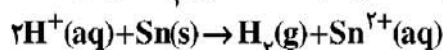
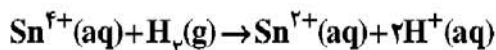
d و a (۴)

b و a (۳)

c و b (۲)

d و b (۱)

۴- با توجه به واکنش‌های زیر که به طور خود به خودی در جهت رفت پیش می‌روند، کدام ترتیب درباره قدرت اکسندگی کاتیون‌ها درست است؟



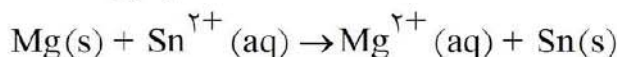
۵- اگر در سلول استاندارد روی - جیوه، به جای الکتروود استاندارد جیوه، الکتروود استاندارد آهن قرار داده شود، کدام تغییر روی خواهد داد؟ (E° الکترودهای استاندارد روی، جیوه و آهن به ترتیب برابر $-0/76$ ، $+0/85$ و $-0/44$ ولت است.)

(۱) E° سلول به اندازه $1/29$ ولت، کاهش می‌یابد. (۲) الکتروود روی از آند به کاتد مبدل می‌شود.

(۳) مقدار کاتیون $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ در محلول کاهش می‌یابد. (۴) جهت جریان الکترون در مدار بیرونی عوض می‌شود.

سراسری ۹۷

۶- چند مورد از مطالب زیر با در نظر گرفتن واکنش داده شده درست است؟



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

$E^\circ [\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Mg}(\text{s})] = -2/38 \text{ V}$

• در شرایط استاندارد، انجام پذیر است.

• سلول E° این واکنش برابر $2/52$ ولت است.

• قدرت اکسندگی $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ از $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ ، بیش تر است.

• در جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد، منیزیم بالاتر از قلع جای دارد.

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

۷- اگر در یک سلول گالوانی منیزیم - هیدروژن که الکترودها در شرایط استاندارد هستند، حجم محلول الکتروولیت

موجود در هر یک از آن‌ها برابر ۲ لیتر باشد، در اثر کاهش $7/2$ گرمی از جرم الکتروود منیزیم، pH نیم‌سلول

هیدروژن به چه عددی می‌رسد؟ ($\text{Mg} = 24 \text{ g.mol}^{-1}$)

۰/۱۵ (۴)

۰/۸۵ (۳)

۰/۴ (۲)

۱/۶ (۱)

(گزینه ۴)

در فناوری تولید باتری‌ها، فلز لیتیم (Li) به دو دلیل نقش مهمی ایفا می‌کند:

- ۱- لیتیم در میان فلزها کمترین چگالی را دارد. از این رو باتری‌های ساخته شده از آن سبک و کوچک هستند.
- ۲- لیتیم در میان فلزها کمترین E° را دارد و قوی‌ترین کاهنده است. از این رو باتری‌های لیتیومی ولتاژ بالاتری ایجاد می‌کنند و توانایی ذخیره انرژی بیشتری را دارند. مانند باتری‌های دگمه‌ای

*** پسماندهای الکترونیکی به دلیل داشتن مواد شیمیایی گوناگون، سمی هستند و نباید در طبیعت رها یا دفن شوند؛ زیرا محیط‌زیست را آلوده می‌کنند. از سوی دیگر برخی از این پسماندها به دلیل داشتن مقدار قابل توجهی از مواد و فلزهای ارزشمند و گران‌قیمت مانند طلا، لیتیم و ... منبعی برای بازیافت این مواد هستند.

سلول سوختی، منبعی برای تولید انرژی سبز

*** شیمی‌دان‌ها برای حل مشکل تأمین انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست، سلول سوختی را پیشنهاد کردند.

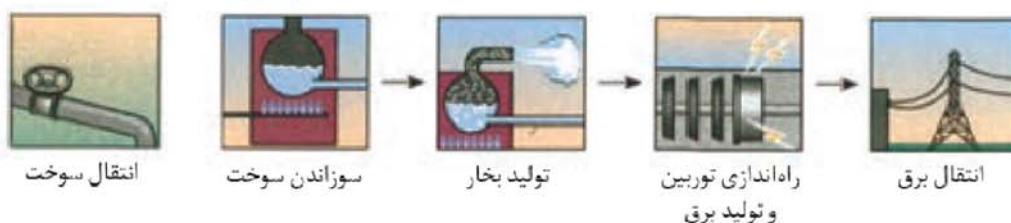
سلول‌های سوختی نوعی از سلول‌های گالوانی هستند که به کمک آن‌ها می‌توان برق تولید کرد.

در سلول‌های سوختی، به جای سوزاندن ماده سوختی، آن را در حضور اکسیژن به طور کنترل شده اکسید می‌کنند.

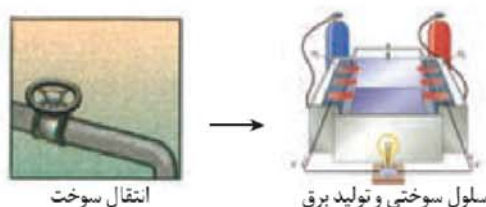
*** روش‌های تبدیل انرژی شیمیایی موجود در یک سوخت به انرژی الکتریکی:

۱- سوزاندن سوخت در نیروگاه

(صفحه ۵۱ کتاب درسی)



۲- استفاده از سلول سوختی



در این روش، انرژی شیمیایی موجود در سوخت، به طور مستقیم و در یک مرحله به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.



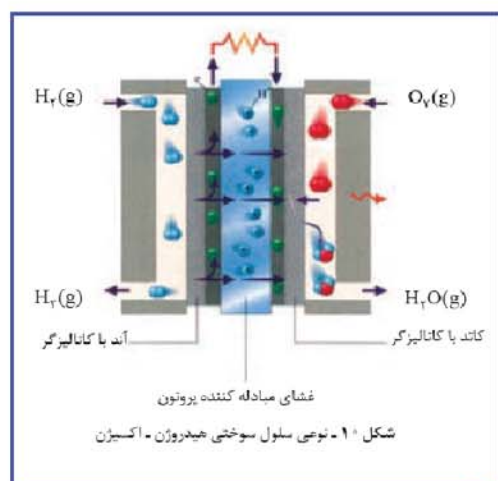
*** سوزاندن گاز هیدروژن در موتور درون سوز بازدهی نزدیک به ۲۰ درصد دارد در حالی که اکسایش آن در سلول سوختی بازده راتا سه برابر افزایش می‌دهد.

سلول سوختی نسبت به نیروگاه به فضای کمتری برای تولید برق نیاز دارد.
 در سلول‌های سوختی، اتلاف انرژی به شکل گرما کمتر از نیروگاه‌ها است.
 در سلول‌های سوختی بر خلاف نیروگاه‌ها، انرژی شیمیایی به طور مستقیم و در یک مرحله به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.
 کارایی و بازده سلول‌های سوختی از نیروگاه‌ها بیشتر است.
 استفاده از سلول‌های سوختی، آلاینده کمتری را وارد محیط‌زیست می‌کند و رد پای کربن دی‌اکسید را کاهش می‌دهد.
 سلول‌های سوختی دوستدار محیط‌زیست هستند و منبع انرژی سبز به شمار می‌روند.
 به کمک سلول‌های سوختی می‌توان در محل مورد نیاز، برق تولید کرد و مورد استفاده قرار داد ولی برق تولید شده در نیروگاه‌ها پس از ذخیره و انتقال به کمک کابل‌های فشار قوی، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

*** تفاوت دو روش تولید برق

سلول سوختی هیدروژن-اکسیژن

سلول هیدروژن - اکسیژن، رایج‌ترین سلول سوختی است و در آن گاز هیدروژن با گاز اکسیژن به صورت کنترل شده و غیر مستقیم واکنش می‌دهند و در آن بخش قابل توجهی از انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.



شکل صفحه ۵۱ کتاب درسی

*** هر سلول سوختی سه جزء اصلی دارد، به طوری که شامل یک

غشاء، الکتروکاتود و الکتروآند است.

در این سلول، آند و کاتد دارای کاتالیزگرهایی هستند

که به نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش سرعت می‌بخشند.

$$E^{\circ} = 0.0 \text{ V}$$

$$E^{\circ} = +1/2 \text{ V}$$

نیم‌واکنش کاهش در الکتروکاتود

معادله کلی واکنش

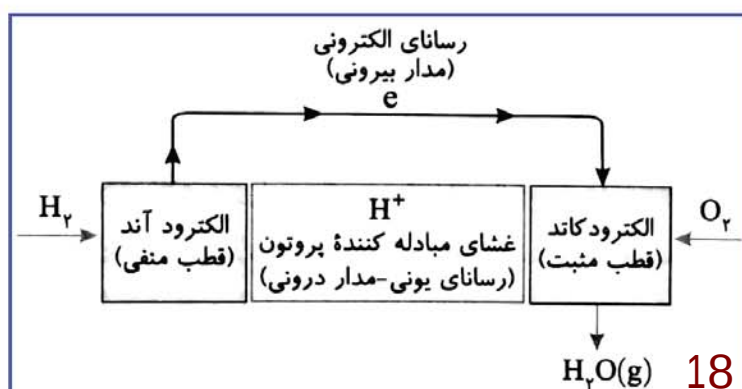
$$emf = E^{\circ}(\text{کاتد}) - E^{\circ}(\text{آند}) = +1/2 - 0.0 = +1/2 \text{ V}$$

*** بخار آب تولید شده در سلول سوختی با از دست دادن گرما به آب خالص و قابل مصرف تبدیل می‌شود.

غشای مبادله کننده پروتون:

این غشاء تنها اجازه عبور و انتقال H^+ را می‌دهد، از این‌رو الکترون‌های ایجاد شده در آند باید از مدار بیرونی

(مدار الکترونی) به سمت الکتروکاتود حرکت کنند.



*** سلول های الکترولیتی، نوع دیگری از سلول های الکتروشیمیایی هستند که در آن ها با اعمال یک ولتاژ بیرونی و عبور جریان الکتریکی از درون یک الکترولیت محلول یا مذاب، می توان یک واکنش شیمیایی را در خلاف جهت طبیعی آن انجام داد.

*** در سلول های الکترولیتی بر خلاف سلول های گالوانی، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می شود.

*** در سلول های الکترولیتی دو الکتروود وجود دارد که اغلب از جنس گرافیت هستند. زیرا گرافیت افزون بر اینکه رسانای جریان است، اغلب بی اثر بوده و در واکنش شرکت نمی کند.

*** در سلول های الکترولیتی، هر دو الکتروود در یک الکترولیت قرار می گیرند.

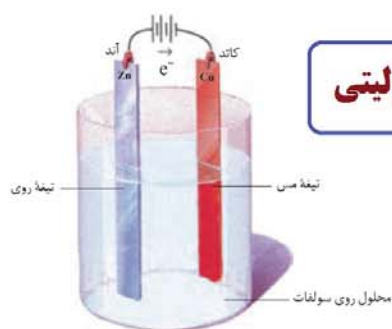
*** در سلول های الکترولیتی، الکتروودها به یک باتری که نوعی سلول گالوانی است، متصل می شوند.

*** الکتروود کاتد در سلول های الکترولیتی: الکتروودی است که به قطب منفی باتری متصل است

*** الکتروود آند در سلول های الکترولیتی: الکتروودی است که به قطب مثبت باتری متصل است

*** در سلول های الکترولیتی جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی از آند (قطب مثبت) به سمت کاتد (قطب منفی) است.

*** کاتیون ها به سمت الکتروود کاتد (قطب منفی) و آنیون ها به سمت آند (قطب مثبت) حرکت می کنند.



سلول الکترولیتی

مقایسه سلول گالوانی و سلول الکترولیتی



سلول گالوانی

۱- هدف، انجام واکنش در خلاف جهت طبیعی به کمک جریان برق است. ۲- انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می شود. ۳- الکتروود آند قطب مثبت و الکتروود کاتد قطب منفی سلول است. ۴- واکنش در خلاف جهت طبیعی و به طور غیرخودبه خودی انجام می شود. ۵- سطح انرژی واکنش دهنده پایین تر از فرآورده ها است.	۱- هدف، تولید برق است. ۲- بخشی از انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود. ۳- الکتروود آند قطب منفی و الکتروود کاتد قطب مثبت سلول است. ۴- واکنش در جهت طبیعی و به طور خودبه خودی انجام می شود. ۵- سطح انرژی واکنش دهنده ها بالاتر فرآورده ها است.
--	---

تفاوت ها

- ۱- واکنش انجام شده در هر دو نوع سلول، از نوع اکسایش - کاهش است.
- ۲- در هر دو نوع سلول، نیم واکنش اکسایش در آند و نیم واکنش کاهش در کاتد رخ می دهد.
- ۳- در الکترولیت هر دو نوع سلول، جهت حرکت آنیون ها به سمت آند و کاتیون ها به سمت کاتد است.
- ۴- در هر دو نوع سلول، جهت حرکت الکترون ها در مدار بیرونی (رسانای الکترونی) از آند به کاتد است.

شباهت ها

واکنشی است که در اثر عبور جریان برق از درون یک محلول الکترولیت یا الکترولیت مذاب، در خلاف جهت طبیعی، انجام می‌شود.

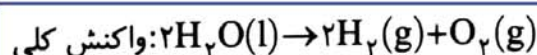
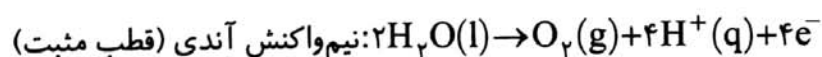
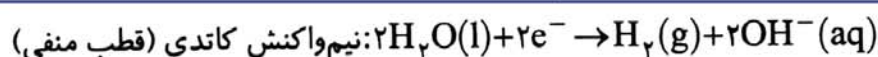


شکل ۱۱ صفحه ۵۴ کتاب

نکات مربوط به برقکافت آب

۱- فرایندی است که با عبور دادن جریان برق از درون آب، مولکول‌های آن به عناصر سازنده خود یعنی گاز هیدروژن (H_2) و اکسیژن (O_2) تجزیه می‌شوند.

۲- معادله نیم‌واکنش‌های انجام شده در این فرایند به صورت زیر است:



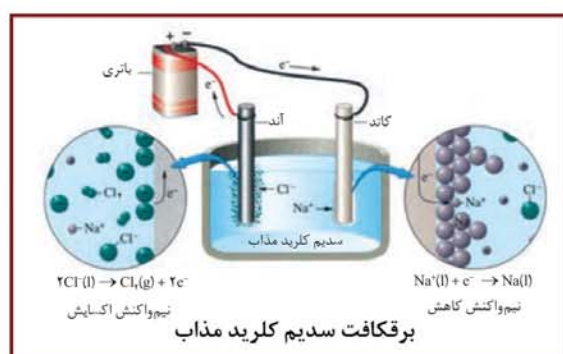
نکته

*** در کاتد (قطب منفی)، گاز هیدروژن به همراه یون هیدروکسید (OH^-) تولید می‌شود؛ از این رو محیط اطراف الکتروکاتد، بازی بوده و کاغذ pH در آن محیط به رنگ آبی ($pH > 7$) در می‌آید.

*** در آند (قطب مثبت)، گاز اکسیژن به همراه یون هیدرونیوم (H^+) تولید می‌شود که سبب اسیدی شدن محیط اطراف الکتروکاتد شده و رنگ کاغذ pH در آن محیط به رنگ سرخ ($pH < 7$) در می‌آید.

*** حجم گاز هیدروژن تولید شده در کاتد دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده در آند است؛

*** آب خالص رسانایی الکتریکی ناچیزی دارد، از این رو برای برقکافت آن باید اندکی الکترولیت مانند پتاسیم نیترات (KNO_3)، سدیم کلرید ($NaCl$) و ... به آب اضافه کرد.



نکات مربوط به برقکافت سدیم کلرید مذاب

(شکل ۱۲ صفحه ۵۵ کتاب)

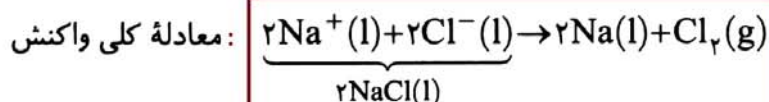
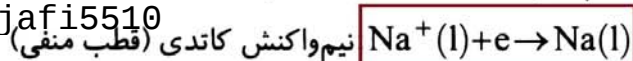
*** فلز سدیم یک کاهنده قوی است؛ از این رو در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شود و در ترکیب‌های طبیعی و گوناگون خود تنها به شکل یون سدیم (Na^+) وجود دارد.

*** فلز سدیم را از برقکافت سدیم کلرید مذاب در یک سلول الکترولیتی تهیه می‌کنند.

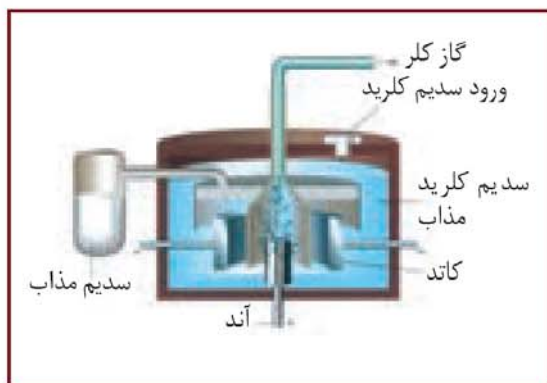
*** در برقکافت سدیم کلرید مذاب، از یک طرف کاتیون‌ها (Na^+) به سمت الکتروکاتد (قطب منفی) حرکت کرده و در آنجا کاهش می‌یابند و فلز سدیم تولید می‌شود. از طرف دیگر آنیون‌ها (Cl^-) به سمت الکتروکاتد

آند (قطب مثبت) حرکت کرده و در آنجا اکسایش می‌یابند و گاز زرد رنگ کلر تولید می‌شود.

*** معادله نیم واکنش های انجام شده در فرایند برقکافت سدیم کلرید مذاب به صورت زیر است:



*** سلول دانز یک سلول الکترولیتی است که در صنعت برای تهیه فلز سدیم از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب به کار می رود.



(شکل صفحه ۵۵ کتاب درسی)

نکات مربوط به سلول دانز



۱- سدیم کلرید خالص در دمای 801°C ذوب می شود ولی در سلول دانز، افزودن مقداری کلسیم کلرید (CaCl_2) به آن، دمای ذوب را تا 587°C پایین می آورد.

۲- در سلول دانز به دلیل حرارت بالا، فلز سدیم حاصل به صورت مذاب است و به دلیل داشتن چگالی کمتر نسبت به سدیم کلرید مذاب، روی الکترولیت قرار می گیرد و از خروجی که در بالای جداره دستگاه قرار دارد، خارج می شود.

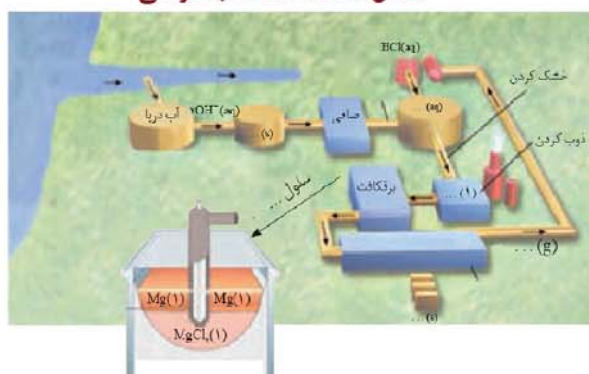
*** نکته: برای تهیه فلز سدیم نمی توان از محلول آبی سدیم کلرید استفاده نمود، زیرا در الکتروکاتد به جای کاهش یون سدیم، مولکول های آب کاهیده می شوند، از این رو به جای فلز سدیم، گاز هیدروژن تولید می شود.

تهیه فلز منیزیم از آب دریا به کمک برقکافت

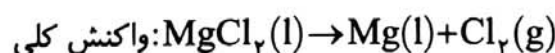
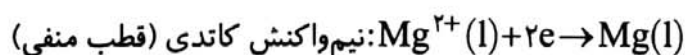
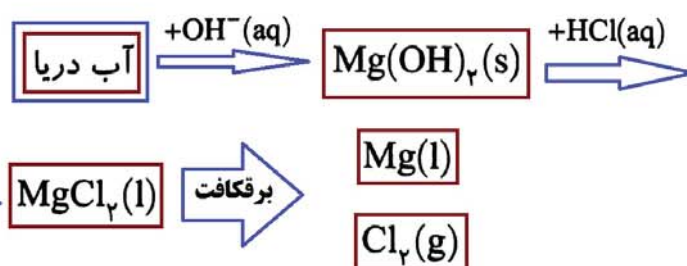
*** منیزیم فلزی ارزشمند است که در تهیه آلیاژ، شربت معده و ... کاربرد دارد. آب دریا یکی از منابع تهیه این فلز است.

*** منیزیم در آب دریا به شکل $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ وجود دارد و در میان کاتمون های موجود در آب دریا، از نظر فراوانی

شکل صفحه ۵۶ کتاب درسی



مراحل استخراج فلز منیزیم و گاز کلر از آب دریا



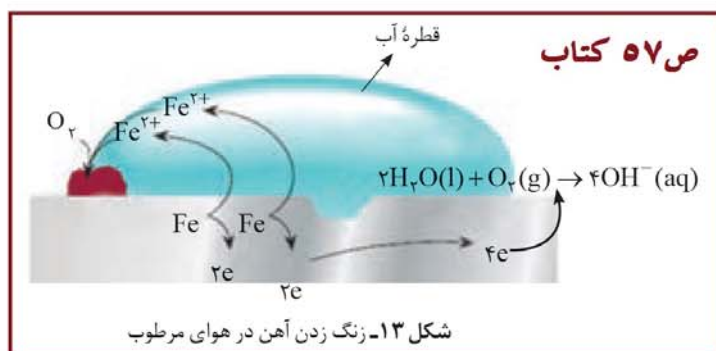
تعریف خوردگی به فرایند ترد شدن، خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر واکنش اکسایش - کاهش گفته می‌شود. زنگ زدن آهن و ایجاد رنگ سبز بر سطح مس، نمونه‌هایی از خوردگی هستند.

*** پتانسیل کاهشی اغلب فلزها منفی بوده اما پتانسیل کاهشی اکسیژن مثبت است. با این توصیف اکسیژن به عنوان اکسنده تمایل دارد با گرفتن الکترون از فلزها آن‌ها را اکسید کند.

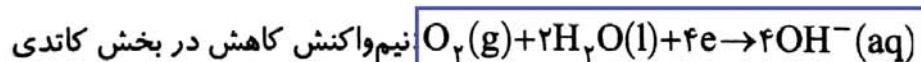
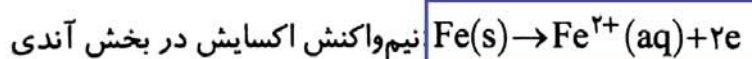
*** اکسیژن نمی‌تواند فلزهای نجیبی مانند طلا و پلاتین را به طور طبیعی اکسید کند؛ زیرا پتانسیل کاهشی آن‌ها از اکسیژن مثبت‌تر است و قدرت اکسندگی کاتیون‌های آن‌ها بیشتر از اکسیژن است.

*** به جز اکسیژن، عوامل دیگری نیز می‌تواند سبب خوردگی فلز شود. برای نمونه برخی فلزها در مجاورت آب یا یک محلول اسیدی دچار خوردگی می‌شوند.

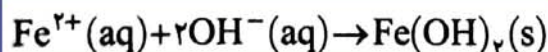
*** برخی فلزها مانند آلومینیم، روی و قلع، اگر چه توسط گاز اکسیژن اکسید می‌شوند ولی دچار خوردگی نمی‌شوند. برای نمونه آلومینیم با $E^\circ = -1/66V$ ، به سرعت توسط اکسیژن، اکسید می‌شود ولی با تشکیل لایه چسبنده و متراکم Al_2O_3 ، این ماده سطح فلز را می‌پوشاند و مانع از رسیدن اکسیژن به لایه‌های داخلی فلز می‌شود؛ از این رو این فلز دچار خوردگی نمی‌شود.



خوردگی آهن (زنگ زدن)



یون‌های Fe^{2+} تولید شده در بخش آندی وارد قطره آب شده و به سمت بخش کاتدی حرکت کرده و در آنجا با یون‌های هیدروکسید وارد واکنش شده و $Fe(OH)_2$ تشکیل می‌شود و در بخش کاتدی رسوب می‌کند.

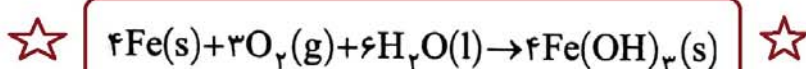


رسوب $Fe(OH)_2$ تولید شده در بخش کاتدی، دوباره توسط اکسیژن و آب مطابق واکنش زیر اکسید شده و به



*** رنگ رسوب $Fe(OH)_3$ ، قرمز مایل به قهوه‌ای است.

*** معادله کلی فرایند خوردگی آهن توسط گاز اکسیژن در هوای مرطوب:



* محیط اسیدی، سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهد.

دلیل: در فرایند زنگ زدن آهن، گاز اکسیژن عامل اکسندۀ است و نیم‌واکنش کاتدی در محیط غیر اسیدی به صورت $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq), E^\circ = 0.4V$ انجام می‌شود. حال اگر محیط اسیدی باشد، به جای انجام این نیم‌واکنش، نیم‌واکنش $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l), E^\circ = 1.23V$ رخ می‌دهد که در این صورت به علت بزرگ‌تر بودن E° نیم‌واکنش دوم، در محیط اسیدی، گاز اکسیژن از اتم‌های آهن راحت‌تر الکترون می‌گیرد و قدرت اکسندگی آن افزایش می‌یابد؛ از این رو سرعت زنگ زدن آهن در محیط‌های اسیدی بیشتر از محیط‌های غیر اسیدی است.

* محیط بازی، سرعت زنگ زدن آهن را کاهش می‌دهند.

* وجود نمک‌های محلول مانند سدیم کلرید (NaCl)، سدیم نیترات ($NaNO_3$) و ... سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهند.

* اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن کوچک‌تر از E° آهن است، آهن مورد نظر زنگ نمی‌زند. زیرا فلز مجاور که E° کوچک‌تری دارد به جای آهن الکترون از دست داده و اکسید می‌شود؛ و آهن زنگ نمی‌زند.

* اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن بزرگ‌تر از E° آهن است، آهن با سرعت بیشتری زنگ می‌زند. آهن نقش آند ایفا می‌کند و با شدت بیشتری اکسایش می‌یابد و دچار خوردگی می‌شود.

راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

الف) حفاظت فیزیکی

ساده‌ترین راه برای جلوگیری از خوردگی آهن، ایجاد یک پوشش محافظ بر روی سطح آهن است تا از رسیدن اکسیژن و رطوبت به آهن جلوگیری کند. رنگ زدن، قیراندود کردن و روکش دادن نمونه‌هایی از روش‌های حفاظت فیزیکی است.

ب) حفاظت کاتدی (شیمیایی)

اگر آهن در تماس با یک فلز قرار گیرد که E° کوچک‌تر داشته باشد (مانند Al, Mg, Zn) فلز آهن زنگ نمی‌زند، زیرا در سلول گالوانی تشکیل شده آهن در کاتد از خوردگی محافظت می‌شود. به این کار حفاظت کاتدی گفته می‌شود.

* در حفاظت کاتدی فلزی که E° کوچک‌تری دارد به عنوان آند عمل کرده و دچار خوردگی می‌شود ولی فلزی که E° بزرگ‌تری دارد در کاتد از خوردگی محافظت می‌شود ولی خودش کاهش نمی‌یابد.

* مهندسين با تکیه بر دانش الکتروشیمی توانسته‌اند روش‌های عملی و مؤثرتری را برای حفاظت از آهن در محیط‌های گوناگون به کار گیرند. برای نمونه برای حفاظت از آهن در بدنه کشتی‌ها و لوله‌های نفتی، از قطعات منیزیم استفاده می‌کنند.

*** به آهن پوشیده شده با فلز روی، آهن گالوانیزه (آهن سفید) و به آهن پوشیده شده با فلز قلع، حلبی می گویند.

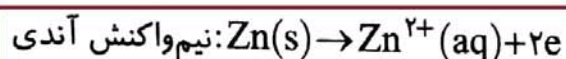
۱- پوشیده شدن با Zn $\leftarrow$ آهن گالوانیزه (سفید) $\leftarrow$ کاربرد ساخت تانکر آب و کانال کولر

۲- پوشیده شدن با Sn $\leftarrow$ حلبی $\leftarrow$ کاربرد ساخت ظروف بسته بندی مواد غذایی

۱- آهن گالوانیزه (آهن سفید)

*** در آهن گالوانیزه پیش از ایجاد خراش، حفاظت از نوع فیزیکی است و با ایجاد خراش در سطح آن، فلز روی در نقش محافظ کاتدی وارد عمل شده و مانع از زنگ زدن آهن می شود.

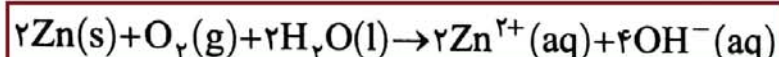
*** با ایجاد خراش در سطح آهن گالوانیزه، در محل خراش، یک سلول گالوانی تشکیل می شود. در این سلول، فلز روی که E° کوچک تری از آهن دارد، به عنوان آند اکسایش یافته و دچار خوردگی می شود و آهن به عنوان کاتد محافظت می شود.



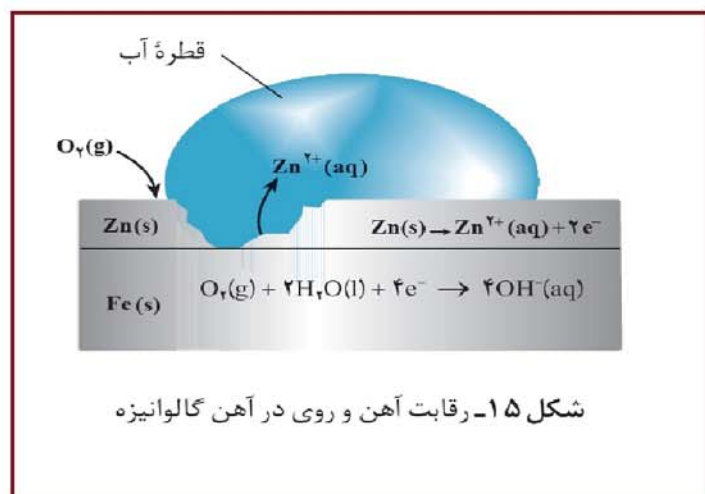
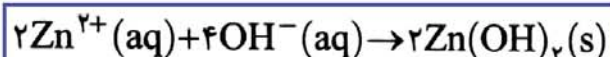
*** در این سلول گالوانی، آهن اگر چه نقش کاتد دارد ولی خودش کاهش نمی یابد؛ زیرا اتم های آهن همانند اتم های دیگر فلزها نمی توانند الکترون بگیرند و کاهش یابند، در نتیجه در سطح آهن، مولکول های O_2 و H_2O با الکترون های حاصل از اکسایش روی در بخش آندی، نیم واکنش کاتدی را انجام می دهند.



*** معادله کلی واکنش اکسایش - کاهش انجام شده در محل خراشیدگی در آهن گالوانیزه به صورت زیر است:

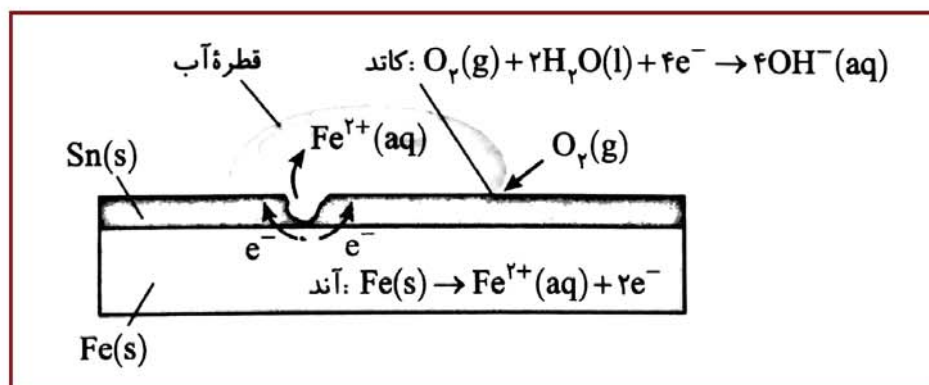


$\leftarrow$ یون های $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ حاصل از واکنش بالا، به رسوب Zn(OH)_2 تبدیل می شود.

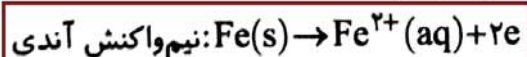


شکل ۱۵ صفحه ۵۹ کتاب درسی

*** در حلبی پیش از ایجاد خراش، نوع حفاظت قلع از آهن از نوع فیزیکی است ولی به محض ایجاد خراش، فلز قلع نه تنها از آهن محافظت نمی‌کند، بلکه سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهد.



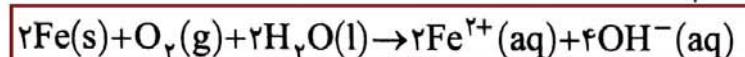
*** با ایجاد خراش در سطح حلبی، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول آهن که E° کوچک‌تری از قلع دارد، به عنوان آند اکسایش یافته و دچار خوردگی می‌شود.



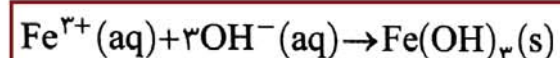
*** در این سلول گالوانی، قلع نقش کاتد دارد ولی خودش کاهش نمی‌یابد؛ زیرا اتم‌های قلع همانند اتم‌های دیگر فلزها نمی‌توانند الکترون بگیرند و کاهش یابند. در نتیجه در سطح قلع، مولکول‌های O_2 و H_2O با الکترون‌های حاصل از اکسایش آهن در بخش آندی، نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهد.



معادله کلی واکنش اکسایش - کاهش انجام شده در محل خراشیدگی در حلبی به صورت زیر است:



Fe^{2+} تولید شده در بخش آندی دوباره اکسایش یافته و به Fe^{3+} تبدیل می‌شود و در حضور یون‌های هیدروکسید حاصل از کاهش گاز اکسیژن به زنگ آهن ($Fe(OH)_3$) تبدیل شده و در سطح حلبی رسوب می‌کند.

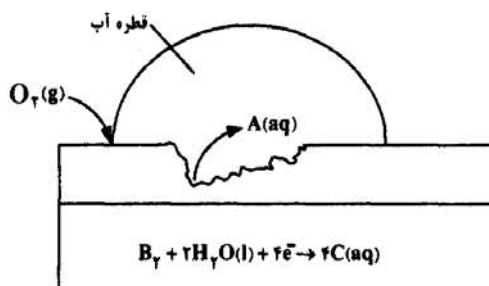


*** اگر چه ورقه‌های حلبی بر خلاف ورقه‌های گالوانیزه در برابر زنگ زدن آسیب‌پذیر هستند اما از ورقه‌های حلبی برای ساخت ظروف بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود و از ورقه‌های گالوانیزه استفاده نمی‌شود.

زیرا اسیدهای موجود در مواد غذایی به دلیل غلظت کمی که دارند، روی قلع اثر نمی‌کنند، اما این اسیدها با فلز روی واکنش داده و موجب فاسد شدن مواد غذایی می‌شوند.

تست

اگر تصویر روبه‌رو، به یک قطعه آهن سفید خراش برداشته شده در هوای مرطوب مربوط باشد، A، B و C به ترتیب (از راست به چپ) کدامند؟

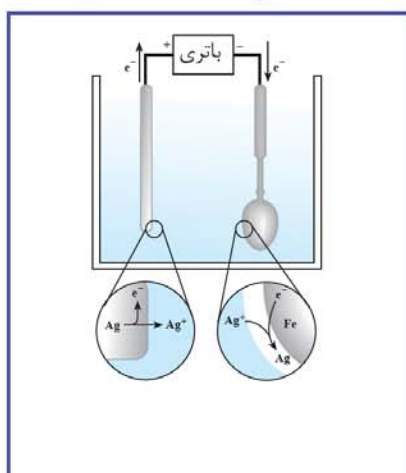


- (۱) O_2^- ، H_2 ، Fe^{2+}
- (۲) OH^- ، O_2 ، Fe^{2+}
- (۳) O_2^- ، H_2 ، Zn^{2+}
- (۴) OH^- ، O_2 ، Zn^{2+}

*** به پوشاندن سطح یک فلز با لایه نازکی از فلزهای ارزشمند و مقاوم در برابر خوردگی، آبکاری گفته می‌شود.
فرایند آبکاری در سلول الکترولیتی انجام می‌شود.
*** نکات مربوط به آبکاری:

- ۱- جسمی که قرار است روکش فلزی روی آن ایجاد شود، باید رسانای جریان برق باشد. این جسم را به عنوان کاتد سلول الکترولیتی به قطب منفی باتری متصل می‌کنند.
- ۲- فلزی که اتم‌های آن قرار است روی جسم مورد نظر بنشینند، باید به عنوان آند سلول الکترولیتی به قطب مثبت باتری متصل شود.
- ۳- الکترولیت مورد استفاده در آبکاری باید دارای کاتیون‌های فلزی باشد که قرار است لایه نازکی از آن روی جسم مورد نظر بنشینند. در واقع الکترولیت باید دارای کاتیون‌های فلز آند باشد.

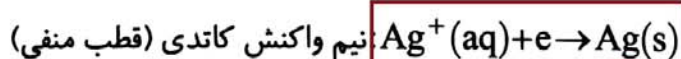
شکل صفحه ۶۰ کتاب



مثال: آبکاری یک قاشق فولادی با فلز نقره ←



از جرم تیغه آندی کم شده و تیغه باریک می‌شود.



به جرم قاشق افزوده می‌شود و قاشق ضخیم می‌شود.

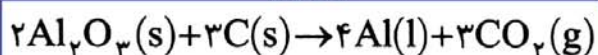


*** در این فرایند، غلظت یون‌ها در محلول الکترولیت ثابت می‌ماند.

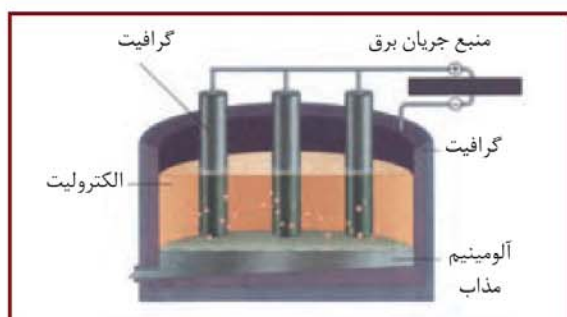
*** در این فرایند، الکترود آندی (الکترود نقره) بی‌اثر نیست و در واکنش شرکت می‌کند.

آلومینیم و نکات مربوط به آن

- *** آلومینیم در طبیعت به صورت بوکسیت (Al_2O_3 به همراه ناخالصی) یافت می‌شود.
- *** آلومینیم به دلیل داشتن پتانسیل کاهش کوچکی ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1/66\text{V}$)، فلزی فعال است.
- *** آلومینیم همانند دیگر فلزهای فعال در طبیعت به شکل ترکیب یافت می‌شود؛ از این رو این فلز تنها از برق‌کافت نمک‌های مذاب آن به دست می‌آید.
- *** رایج‌ترین روش تهیه فلز آلومینیم، روشی است که به فرایند هال معروف است.



شکل ۱۸ صفحه ۶۱ نکات مربوط به فرایند هال:



- ۱- در فرایند هال، آند و کاتد هر دو از جنس گرافیت هستند.
- ۲- الکترولیت مورد استفاده در این سلول حاوی آلومینیم اکسید (Al_2O_3) مذاب است.