

طرز تشخیص واکنش های «اکسایش - کاهش»

به طور کلی منظور از واکنش های «اکسایش - کاهش» ، واکنش هایی است که در آنها عدد اکسایش حداقل یک عنصر تغییر کرده باشد .

یکی از تست هایی که معمولاً در کنکور سراسری یا آزاد مطرح می شود این است که می پرسند کدام واکنش از نوع « اکسایش - کاهش » ؟ یا کدام واکنش از نوع « اکسایش - کاهش » نیست ؟ در این گونه تست ها ، نکته ی زیر سرعت عمل شما را بسیار زیاد می کند : نکته ی بسیار بسیار مهم :

اگر در واکنشی ، چه در سمت چپ و چه در سمت راست ، عنصری به حالت آزاد با عدد اکسایش صفر (مانند O_2 ، Fe ، P_4 ، Cl_2 ، S ، Cu و ...) داشته باشیم آن واکنش مسلماً از نوع « اکسایش - کاهش » خواهد بود . البته عکس نکته ی فوق ممکن است صادق نباشد . به عبارت دیگر ممکن است واکنشی از نوع « اکسایش - کاهش » باشد ولی عنصری به حالت آزاد نداشته باشد ، ولی به هر حال اگر در واکنشی ، عنصری به حالت آزاد داشته باشیم ، آن واکنش مسلماً از نوع « اکسایش - کاهش » خواهد بود .

همیشه اکسند و همیشه کاهنده

به طور کلی در یک واکنش « اکسایش - کاهش » اگر عنصری الکترون بدهد ، عدد اکسایش آن بزرگ تر (مثبت تر) می شود پس در این حالت می گوئیم عنصر مورد نظر اکسید شده است یعنی اکسایش یافته است . مانند تبدیل Na به Na^+ .

اما اگر عنصری الکترون بگیرد ، عدد اکسایش آن کوچک تر (منفی تر) می شود پس در این حالت می گوئیم عنصر مورد نظر کاهیده شده است یعنی کاهش یافته است . مانند تبدیل Cl_2 به Cl^- .

دامنه ی تغییرات عدد اکسایش در عنصرهای مختلف

برای تعیین بزرگ ترین عدد اکسایش عنصرها در گروه های مختلف باید فرم کلی زیر توجه نمود :

۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷
شماره ی گروه = بزرگ ترین عدد اکسایش							۲ و ۳ عدد اکسایش			۱ و ۲ عدد اکسایش	بزرگترین عدد اکسایش عدد یکان شماره گروه					

نکته :

در گروه های نافلزلی (یعنی گروه های ۱۴ تا ۱۷) دامنه ی تغییرات عدد اکسایش به صورت زیر است :

(شماره ی گروه - ۱۸) = کوچک ترین عدد اکسایش
از گروه ۱۴ تا ۱۷
(عدد یکان شماره ی گروه +) = بزرگ ترین عدد اکسایش

به عنوان مثال به دامنه ی تغییرات عدد اکسایش در عنصرهای زیر توجه فرمایید:

۳- کمترین	۱- کمترین	۳- کمترین
P	Cl	S
+۵ = بیشترین	+۷ = بیشترین	+۶ = بیشترین

تذکر ۱: عدد اکسایش فلونور فقط ۱- است .

تذکر ۲: تغییرات عدد اکسایش اکسیژن از ۲- تا ۲+ است .

مانند $\text{H}_2\text{O} = -2 = \text{Min}$

O

در $\text{OF}_2 = +2 = \text{Max}$

نکته ی مهم :

اگر عنصری در یک ترکیب به بالاترین عدد اکسایش خود رسیده باشد فقط می تواند در نقش یک اکسنده (الکترون گیرنده) عمل کند ، اما اگر عنصری در یک ترکیب به کوچک ترین (منفی تر) عدد اکسایش خود رسیده باشد فقط می تواند در نقش کاهنده (الکترون دهنده) عمل کند .

به عنوان مثال در H_2SO_4 ، گوگرد به بزرگ ترین عدد اکسایش خود (یعنی ۶+) رسیده است . بنابراین گوگرد در H_2SO_4 فقط می تواند به عنوان یک اکسنده عمل کند . اما گوگرد در H_2S ، منفی ترین عدد اکسایش خود (یعنی ۲-) را دارد پس گوگرد در H_2S فقط می تواند به عنوان کاهنده عمل کند . بدیهی است که اگر عنصری به بزرگ ترین یا کوچک ترین عدد اکسایش خود نرسیده باشد می تواند هم در نقش اکسنده و هم در نقش کاهنده عمل کند . به عنوان مثال عدد اکسایش گوگرد در H_2SO_3 برابر ۴+ است ، پس اتم گوگرد می تواند در نقش یک اکسنده ، الکترون بگیرد و تبدیل به S یا S^{-2} شود و یا این که می تواند در نقش یک کاهنده ، الکترون بدهد و تبدیل به SO_4^{2-} شود . به طور خلاصه ، می توان جدول زیر را نوشت :

ماده ی گوگرددار	عدد اکسایش گوگرد	اکسنده یا کاهنده بودن
H_2S	-۲	فقط کاهنده
S	۰	هم اکسنده و هم کاهنده
SO_2	+۴	هم اکسنده و هم کاهنده
SO_3	+۶	فقط اکسنده

سه تعریف مختلف برای «اکسایش - کاهش»

برای «اکسایش - کاهش» از سه تعریف می توان استفاده نمود :

۱- از طریق مبادله ی هیدروژن :

اگر عنصری هیدروژن بگیرد می گوئیم کاهش یافته است و اگر هیدروژن از دست بدهد می گوئیم اکسایش یافته است

به عنوان مثال در تبدیل : $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ ، عنصر گوگرد ، هیدروژن از دست داده است بنابراین می گوئیم گوگرد اکسایش یافته است .

هم چنین در تبدیل : $\text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ ، عنصر کربن هیدروژن گرفته است پس می گوئیم کربن کاهش یافته است .

۲- از طریق مبادله اکسیژن:

اگر عنصری اکسیژن بگیرد می گوئیم اکسایش یافته است و اگر اکسیژن از دست بدهد می گوئیم کاهش یافته است .
به عنوان مثال در تبدیل $\text{CuO} = \text{Cu}$ ، عنصر مس ، اکسیژن از دست داده است بنابراین می گوئیم مس کاهش یافته است .

هم چنین در تبدیل $\text{Mg} = \text{MgO}$ ، عنصر منیزیم ، اکسیژن گرفته است بنابراین می گوئیم منیزیم اکسایش یافته است .

۳- از طریق مبادله ی الکترون :

اگر عنصری الکترون بگیرد می گوئیم کاهش یافته است و اگر عنصری الکترون بدهد می گوئیم اکسایش یافته است .
به عنوان مثال در تبدیل $\text{Cl}_2 = \text{Cl}^-$ ، عنصر کلر الکترون گرفته است پس می گوئیم کلر کاهش یافته است .
هم چنین در تبدیل $\text{Na} = \text{Na}^+$ ، عنصر سدیم الکترون داده است پس می گوئیم سدیم اکسایش یافته است .

مای درس

گروه آموزشی عصر

www.my-dars.ir

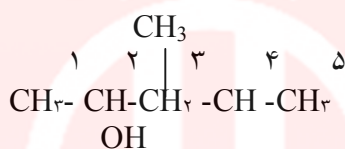
نام گذاري الكل ها ، آلهيدها ، كتون ها و كربوكسيليك اسيدها

در كتاب درسي روش نامگذاري الكل ها ، آلهيدها، كتون ها و كربوكسيليك اسيدها توضيح داده نشده است اما در بخش ۴ مثالهايي از اين موارد آورده شده است كه اگر بخواهد بدون قاعده ي كلي آنها را حفظ كنيد كار بسيار مشكلي خواهد داشت . بنابراین ما در اين قسمت، روش نام گذاري اين مواد را به طور مختصر براي تان شرح دهيم .

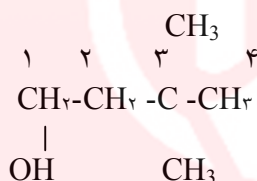
الكل ها :

الكل ها تركيباتي هستند كه شكل كلي آنها به صورت $R-OH$ است . براي نام گذاري الكل ها به روش ايوپاك ، شماره گذاري زنجير اصلي را از سمتي انجام مي دهيم كه زودتر به عامل هيدروكسيل ($-OH$) برسيم و پس از ذكر نام شاخه هاي فرعي ، ابتدا شماره ي كربن متصل به ($-OH$) و سپس تعداد كربن زنجير اصلي را بر وزن **آلكانول** مي نويسيم.

به مثال زير توجه كنيد:
۳- متيل ۲- پنتانول



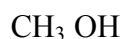
۳،۳- دي متيل ۱- بوتانول:



نکته ي ۱ :

برخي از الكل هاي سبك ، علاوه بر نام ايوپاك داراي نام معمولي نيز هستند كه نام گذاري اين الكل ها به روش معمولي بر وزن آلكيل الكل است ، پس نام دو الكل زير را به روش هاي مختلف بايد حفظ باشيد :

متانول : نام ايوپاك



متيل الكل : نام معمولي

اتانول : نام ايوپاك



اتيل الكل : نام معمولي

نکته ي ۲ :

الكل نوع اول ، دوم و سوم به الكلي گفته مي شود كه در آن كربن متصل به OH به ترتيب به يك ، دو و سه اتم كربن ديگر متصل باشد به مثالهاي زير توجه كنيد :

۳- متيل ۱- بوتانول (الكل نوع اول)

۲- بوتانول (الكل نوع دوم)

۲- متيل ۲- پروپانول (الكل نوع سوم)

آلدهيدها :

آلدهيدها تركيباتي هستند كه شكلي كلي آنها به صورت $RCHO$ يا $RCHO$ است . براي نام گذاري آلدهيدها به روش ايوپاك ، شماره گذاري زنجير اصلي را از طرف عامل آلدهيدي () انجام مي دهيم و پس از ذكر شماره و نام شاخه هاي فرعي ، تعداد كربن زنجير اصلي را بر وزن آلکانال مي نويسيم . به مثال زير توجه كنيد :



نکته :

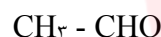
برخي از آلدهيدهاي سبك علاوه بر نام ايوپاك داراي نام معمولي نيز هستند كه بايد نام دو ماده ي زير را به روش هاي مختلف حفظ باشيد :

متانال : روش ايوپاك



فرمالدهيد : روش معمولي

اتانال : روش ايوپاك

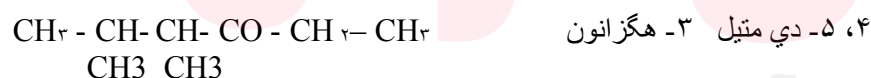


استالدهيد : روش معمولي

کتون ها

کتون ها تركيباتي هستند كه شكل كلي آنها به صورت $RCOR$ يا $RCOR$ است . براي نام گذاري کتون ها به روش ايوپاك شماره گذاري را از سمتي انجام مي دهيم كه زودتر به عامل كربونيل () برسيم و پس از ذكر شماره و نام شاخه هاي فرعي ، ابتدا شماره ي كربن عامل كربونيل و در پايان ، تعداد كربن زنجير اصلي را بر وزن آلکانون مي نويسيم .

به مثال هاي زير توجه كنيد :

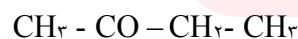


نکته ي ۱ :

برخي از کتون هاي سبك علاوه بر نام ايوپاك داراي نام معمولي نيز هستند ، كه نام گذاري آنها به روش معمولي ، بر وزن آلکیل آلکیل کتون است و اگر دو گروه آلکیل يكسان باشند نام گذاري آنها بر وزن دي آلکیل کتون خواهد بود .

به مثال زير توجه فرماييد :

۲- بوتانون : روش ايوپاك



اتيل متيل کتون : روش معمولي

پروپانون : روش ايوپاك



دي متيل ڪتون : روش معمولي
(استون)

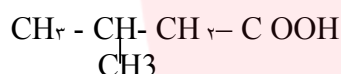
توجه داشته باشيد که در پروپانون ذکر شماره ي کربن عامل کربونيل ضروري نيست زيرا در ڪتون ها عامل کربونيل نمي تواند سر زنجير باشد (در اين صورت جزو آلهيدها محسوب خواهد شد) پس چون مسلم است که شماره ي عامل کربونيل، ۲ است نيازي به ذکر آن نيست .

نکته ي ۲:

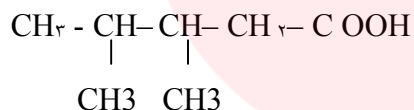
آلهيدها و ڪتون ها ، هر دو داراي عامل کربونيل (CO) هستند که اگر عامل کربونيل ، سرزنجير باشد ، آن ماده آلهيداست و اگر عامل کربونيل سرزنجير نباشد آن ماده ، ڪتون خواهد بود .

کربوکسيليك اسيدها

کربوکسيليك اسيدها ترکيباتي هستند که شکل کلي آنها به صورت R-C-OH يا RCOOH مي باشد . براي نام گذاري کربوکسيليك اسيدها به روش ايوپاک ، شماره گذاري از طرف عامل کربوکسيل () است و پس از ذکر شماره و نام شاخه هاي فرعي ، تعداد کربن زنجير اصلي را بر وزن **آلکانويک اسيد** مي نويسيم .
به مثال هاي زير توجه کنيد :



۳- متيل بوتانويک اسيد



۳، ۴- دي متيل پنتانويک اسيد

نکته :

برخي از کربوکسيليك اسيدهاي سبک ، علاوه بر نام ايوپاک داراي نام معمولي نيز هستند که بايد نام دو اسيد زير را به روش هاي مختلف حفظ باشيد .

متانويک اسيد : روش ايوپاک



فرميك اسيد : روش معمولي

اتانويک اسيد : روش ايوپاک



استيك اسيد : روش معمولي

اکسايش الکل ها ، آلهيدها و ڪتون ها

در اين قسمت، مي خواهيم اکسايش انواع الکل ها و نيز آلهيدها و ڪتون ها را بررسي کنيم .

لازم به ذکر است که اکسايش مواد آلي در شرايط مختلفي صورت مي گيرد که دو مورد مهم آن عبارتند از :

۱- اکسايش به کمک گاز اکسيژن (O_۲) در مجاورت کاتاليزگر مناسب (Fe يا Ag) .

۲- اکسايش به کمک يون Cu^{۲+}(ag) .

۳- اکسايش به کمک يك اکسنده ي قوي مانند محلول يون پرمنگنات (MnO_۴⁻) در محيط اسيدي (H⁺).

اکسایش مواد آلی به کمک یون پرمنگنات در محیط اسیدی ، طی واکنش نسبتاً پیچیده ای صورت می گیرد که در کتاب درسی راجع به آن توضیحی داده نشده است و فقط در بالای فلش مربوط به این واکنش ، یون های H^+ (aq) و MnO_4^- (aq) را به عنوان ماده ای اکسند می نویسند که متأسفانه بسیاری از دانش پژوهان تصور می کنند که یون های MnO_4^- (aq) و H^+ (aq) ، کاتالیزگر هستند در حالی که چنین نیست . زیرا این دو یون در واقع جزو واکنش دهنده ها هستند اما برای سهولت بیشتر ، آنها را در بالای فلش واکنش می نویسند تا از بررسی سرنوشت آنها در سمت راست واکنش خلاص شوند !

حال به بررسی اکسایش مواد آلی می پردازیم .

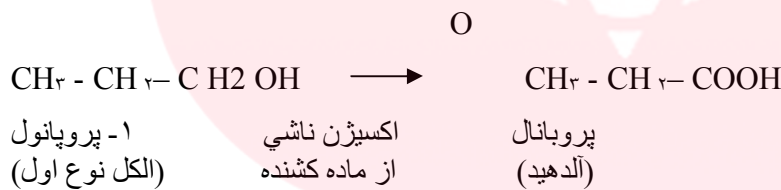
اکسایش الکل ها

همان طور که در قبل توضیح داده شد ، الکل ها به سه نوع اول ، دوم و سوم تقسیم می شوند که در این قسمت اکسایش هر یک را به طور جداگانه بررسی خواهیم کرد .

۱- اکسایش الکل نوع اول :

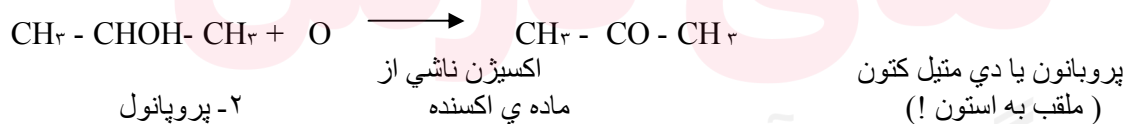
بر اثر اکسایش الکل نوع اول ، یک آلدئید به دست می آید . بدین ترتیب که اکسیژن مربوط به ماده ی اکسند ، یک اتم H را از عامل O-H و یک اتم H دیگر را از کربنی که به عامل O-H متصل است می گیرد و به صورت آب از منطقه متواری [!] می شود . بدین ترتیب عامل الکلی و کربن متصل به آن با از دست دادن دو اتم H ، تبدیل به عامل کربونیل (CO) می شوند و چون در الکل نوع اول ، عامل هیدروکسیل (OH-) سرزنجیر است ، عامل کربونیل (CO) نیز سر زنجیر خواهد بود و یک آلدئید به دست می آید .

به مثال زیر توجه کنید :



۲- اکسایش الکل نوع دوم :

بر اثر اکسایش الکل نوع دوم ، یک کتون به دست می آید . زیرا در الکل نوع دوم ، عامل O-H سرزنجیر نیست بنابراین هنگامی که الکل نوع دوم اکسایش می یابد و عامل O-H آن تبدیل به عامل کربونیل () می شود ، عامل کربونیل سر زنجیر نخواهد بود پس ماده ی حاصل یک کتون محسوب می شود . به مثال زیر توجه کنید :



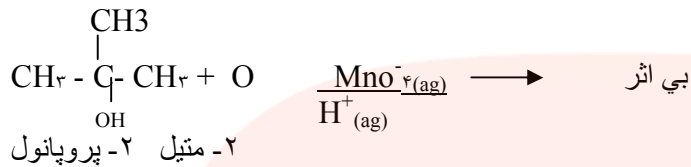
نکته :

در توجیه اکسایش الکل های نوع اول و دوم می توان گفت که طی این واکنش ، الکل ها ، اتم هیدروژن را از دست داده اند پس اکسایش یافته اند .

www.my-dars.ir

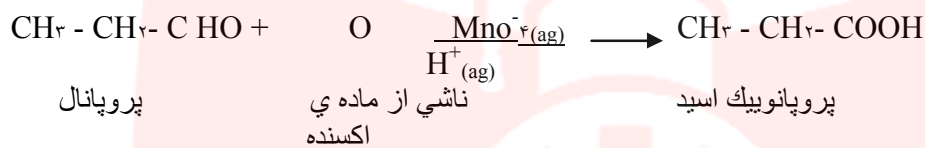
۳- اکسایش الکل نوع سوم :

الکل های نوع سوم در برابر اکسایش ، از خود مقاومت نشان می دهند زیرا در ساختار آنها ، کربن متصل به عامل H O- فاقد اتم H است .



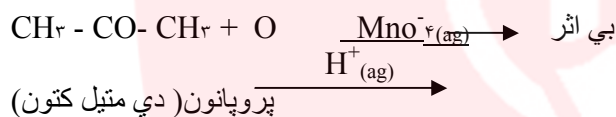
اکسایش آلدهیدها

بر اثر اکسایش آلدهیدها ، عامل آلدهیدی (CHO) تبدیل به عامل کربوکسیل () می شود و یک کربوکسیلیک اسید به دست می آید . به مثال زیر توجه کنید :



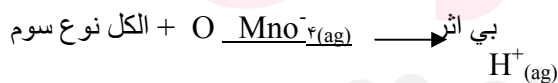
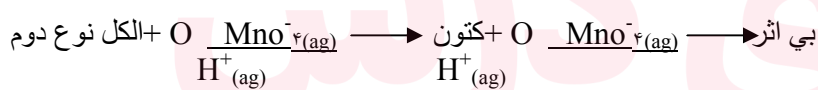
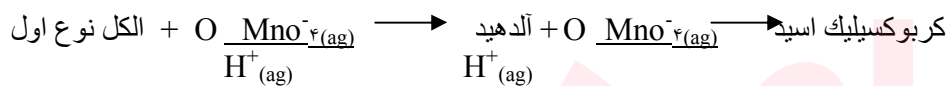
اکسایش کتون ها

در ساختار کتون ها ، هیدروژن متصل به عامل کربونیل وجود ندارد بنابراین کتون ها در برابر اکسایش مقاومت می کنند .



نکته :

با توجه به این که آلدهیدها می توانند اکسایش یابند اما کتون ها قابلیت اکسایش یافتن را ندارند می توان گفت که :
آلدهیدها خاصیت کاهندگی دارند اما کتون ها خاصیت کاهندگی ندارند .
به طور خلاصه می توان نوشت :



بررسی نکته های کلی الکترولیز

الکترولیز یا سلول الکتروشیمیایی دستگاهی است که در آن یک واکنش شیمیایی «اکسایش - کاهش» غیر خود به خودی، بر اثر عبور جریان الکتریسته از محلول الکترولیت انجام می شود. به عبارت دیگر در دستگاه الکترولیز باید مقداری انرژی الکتریکی از یک منبع بیرونی (برای مثال یک باتری یا هر منبع تغذیه ی جریان مستقیم) مصرف شود تا یک واکنش «اکسایش - کاهش» غیر خودبه خودی انجام گیرد.

در مورد دستگاه الکترولیز (برقکافت) باید به موارد زیر توجه نمود:

- الکترودها را معمولاً از جنس زغال یا پلاتین انتخاب می کنند زیرا این مواد جریان برق را به خوبی از خود عبور می دهند و در ضمن فعالیت شیمیایی بسیار کمی نیز دارند لذا با مواد موجود در الکترولیت واکنش نمی دهند.
- در دستگاه الکترولیز، کاتد نقش قطب منفی و آند نقش قطب مثبت را دارد (عکس سلول های الکتروشیمیایی گالوانی). علت این امر را بعداً برایتان توضیح خواهم داد.
- جهت حرکت الکترون ها در خارج از الکترولیت، از آند به سمت کاتد است.
- در رقابت کاتدی برای گرفتن، بین چند گونه ی معروف و مهم که در تست های کنکور خیلی متداول هستند به صورت زیر است:

سایر کاتیونها: $H_2O < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Al^{3+}$ کاتیونهای گروههای ۱ و ۲: رقابت کاتدی

E^- بزرگتر (برنده تر) ----- E^- کوچکتر (بازنده تر)

همان طور که ملاحظه می شود در رقابت کاتدی برای گرفتن الکترون مولکول های H_2O و OH^- فقط نسبت به کاتیون های گروه های ۱ و ۲، Al^{3+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} برنده هستند و در سایر موارد بازنده می باشند.

۵- در رقابت آندی برای دادن الکترون، گونه ای برنده می شود که E^- کوچکتر باشد زیرا هرچه E^- کوچک تر باشد آمادگی گونه ی مربوطه برای دادن الکترون بیشتر است. رقابت آندی برای دادن الکترون، بین چند گونه ی معروف و مهم که در تست های کنکور خیلی کاربرد دارند، به قرار زیر است:

رقابت آندی: $F^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > OH^-$

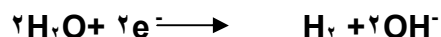
رقیق غلیظ

E^- بزرگتر (بازنده تر) ----- E^- کوچکتر (برنده تر)

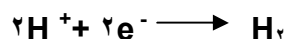
همان طور که ملاحظه می شود در رقابت آندی برای دادن الکترون مولکول های F^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- (استاندارد و رقیق) برنده هستند و در سایر موارد بازنده می باشند.

نکته ی ۱:

هنگامی که H_2O در رقابت کاتدی برنده می شود واکنش کاهیده شدن آن را به صورت زیر نشان می دهند:



برای ایجاد تصور بهتر می توان فرض کرد که مولکول های آب ابتدا به میزان کمی یونیزه می شوند و همین یون های H^+ الکترون می گیرند:

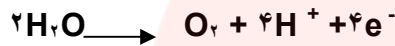


از جمع دو واکنش فوق ، واکنش زیر حاصل می شود (این واکنش را به خوبی حفظ کنید چون خیلی خیلی مهم است
 (:



نکته ی ۲:

هنگامی که H_2O در رقابت آندی برنده می شود واکنش اکسایش آن را به صورت زیر نشان می دهند (این واکنش را نیز به خوبی حفظ کنید چون خیلی خیلی مهم است):



حال برای این که نحوه ی کار کردن دستگاه الکترولیز را بهتر متوجه شوید بگذارید به عنوان مثال الکترولیز

محلول Cu SO_4 را به طور کامل برایتان شرح دهیم:

بررسی الکترولیز محلول Cu SO_4 :

برای الکترولیز محلول Cu SO_4 ، ابتدا در یک ظرف (مثلاً در یک بشر) مقداری Cu SO_4 را در آب حل می کنیم حال دو الکتروود زغالی یا پلاتینی را در محلول قرار داده و آن ها را با سیم به باتری متصل می کنیم ، همان طور که می دانید باتری را با دوخط نمایش می دهند که خط بلند نشان دهنده ی قطب مثبت و خط کوتاه نشان دهنده ی قطب منفی است:

ماجرای از قطب منفی باتری آغاز می شود بدین ترتیب که باتری مولد جریان برق است و الکترون ها از قطب منفی

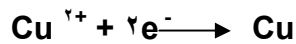
باتری خارج شده و در سطح الکتروود سمت چپ بار منفی ایجاد می کنند این امر باعث می شود که یون های

Cu^{2+} و مولکول های H_2O به سمت الکتروود سمت چپ مهاجرت کنند و بین آن ها یک رقابت برای گرفتن

الکترون پیش می آید . همان طور که در بند (۴) توضیح دادیم در رقابت برای گرفتن الکترون مولکول های H_2O

فقط نسبت به کاتیون های گروه های ۱ و ۲ ، Al^{3+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} برنده هستند ، به عبارت دیگر ^{2+}Cu

که E^\ominus بزرگ تری دارد نسبت به H_2O برنده می باشد ، پس:



بازنده H_2O =

حالا خوب توجه کنید ! همان طور که در ایستگاه درس و نکته ی (۴-۱) توضیح دادیم ، الکتروودی که الکترون ها

زودتر از آن عبور می کنند قطب منفی محسوب می شود و با توجه به این که در این مثال الکترون ها ابتدا وارد

الکتروود سمت چپ می شوند ، الکتروود سمت چپ قطب منفی محسوب می شود . از طرفی در سطح این الکتروود عمل

کاهش صورت می گیرد . بنابراین الکتروود سمت چپ کاتد نیز می باشد. خلاصه این که دستگاه الکترولیز تعریف قطب

منفی و کاتد نسبت به سلول های الکتروشیمیایی گالوانی تغییر نمی کرده است اما در دستگاه الکترولیز الکتروود

کاتد نقش قطب نفی را دارد (عکس سلول های الکتروشیمیایی گالوانی).

و اما ادامه ی ماجرا ! با مصرف Cu^{2+} در کاتد ، محلول دارای بار منفی می شود بنابراین یون های SO_4^{2-} و

H_2O به سمت الکتروود سمت راست مهاجرت می کنند تا با از دست دادن الکترون ، تعادل بار الکتریکی محلول را

حفظ کنند. در الکتروود سمت راست بین یون های SO_4^{2-} و مولکول های H_2O برای از دست دادن الکترون رقابت

ایجاد می شود و همان طور که در بند (۵) توضیح دادیم ، در رقابت برای از دست دادن الکترون مولکول های H_2O

نسبت به یون های F^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- (استاندارد و رقیق) برنده هستند ، پس:



بازنده : SO_4^{2-}

الکترون های تولید شده در سمت راست واکنش فوق ، به باتری پس داده می شوند .

بررسی تغییرات pH ضمن برقکافت $Cu SO_4$:

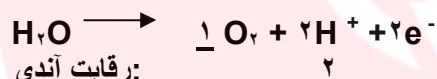
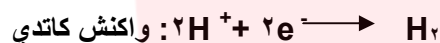
همان طور که می دانیم ، pH تابع $[H^+]$ و $[OH^-]$ است ضمن الکترولیز فوق ، در آند یون های H^+ تولید می شوند پس محیط اطراف آند اسیدی تر شده و pH آن کم می شود . از طرفی در اطراف کاتد یون های H^+ و OH^- ، تولید یا مصرف نمی شوند . بنابراین pH اطراف کاتد تغییر چندانی نمی کند . با این حساب pH محلول در کل کم می شود .

بررسی تغییرات pH ضمن الکترولیز محلول اسیدهای قوی یا بازهای قوی

هنگامی که محلولی از یک اسید قوی یا یک باز قوی را الکترولیز می کنیم ، بررسی تغییرات pH حالت خاصی به خود می گیرد که هر کدام با جداگانه برایتان شرح می دهیم :

(آ) بررسی الکترولیز محلول اسیدهای قوی :

هنگامی که محلولی از یک اسید قوی مانند HNO_3 یا H_2SO_4 (که آنیون آن ها در رقابت آندی بازنده است) را الکترولیز می کنیم واکنش های انجام شده به قرار زیر است :



رقابت آندی:

بازنده NO_3^-

همان طور که ملاحظه می شود یون H^+ با این که در کاتد مصرف می شود اما به همان میزان نیز در آند تولید می گردد پس تعداد H^+ تغییری نمی کند . از طرفی مولکول های H_2O دائماً در حال مصرف شدن هستند بنابراین پس از مدتی با مصرف آب ، محلول HNO_3 غلیظ و غلیظ تر شده و بدین ترتیب محیط اسیدی تر می گردد و pH محلول نیز کاهش می یابد .

توجه : هنگامی که می خواهیم میزان تولید و مصرف یک ماده را در واکنش آندی و کاتدی با یکدیگر مقایسه کنیم ابتدا باید ضریب e^- را در دو نیم واکنش یکسان کنیم . به عنوان مثال بعضی از داوطلبان کنکور نیم واکنشی آندی را به صورت : $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ ، می نویسند و خیال می کنند که میزان H^+ در آند نسبت به میزان آن در کاتد بیشتر است در حالی که پس از یکسان نمودن ضریب در دو نیم واکنش مشخص می شود که میزان تولید و مصرف H^+ در هر دو نیم واکنش با یکدیگر برابر است .
نکته:

با توجه به توضیحات فوق می توان گفت که به هنگام الکترولیز محلول اسیدهای قوی مانند HNO_3 یا H_2SO_4 (که آنیون آن ها در رقابت آندی بازنده است) به دلیل مصرف H_2O ، محلول اسید غلیظ تر شده و محیط اسیدی تر می گردد لذا pH کم می شود .

(ب) بررسی الکترولیز محلول بازهای قوی :

هنگامی که محلولی از یک باز قوی مانند $NaOH$ (یا KOH) را الکترولیز می کنیم واکنش هایی انجام شده به قرار زیر می باشند :

بازنده Na^+

رقابت کاتدي :



واکنش آندي : $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

همان طور که ملاحظه مي شود يون OH^- با اين که در آند مصرف مي شود اما به همان ميزان نيز در کاتد توليد مي گردد پس تعداد يون هاي OH^- تبديلي نمي کند . از طرفي به ازاي مصرف هر دو مولکول H_2O در کاتد ، تنها يك مولکول در آند توليد مي شود پس مولکول هاي H_2O دائماً در حال مصرف شدن هستند تا جايي که پس از مدتي محلول NaOH غليظ و غليظ تر شده و محلول بازي تر مي شود لذا pH محلول زياد مي شود .

نکته :

با توجه به توضيحات فوق مي توان گفت که به هنگام الکتروليز محلول بازي قوي (مانند NaOH يا KOH) به دليل مصرف H_2O ، محلول بازيها غليظ تر شده و محيط بازي تر مي گردد لذا pH زياد مي شود .

فقط يك نکته !

با توجه به اين که در نيم واکنش هاي کاتدي عمل کاهش (گرفتن الکترون) صورت مي گيرد ، e^- همواره بايد سمت چپ واکنش باشد . از طرفي در نيم واکنش هاي آندي عمل اکسايش (از دست دادن الکترون) صورت مي گيرد پس در نيم واکنش هاي آندي e^- همواره بايد در سمت راست واکنش باشد .

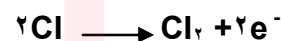
الکتروليز محلول غليظ NaCl و محلول رقيق NaCl

الکتروليز محلول NaCl در دو حالت غليظ و رقيق بسيار مهم مي باشد لذا در اين دستگاه ابتدا مي خواهيم الکتروليز محلول غليظ NaCl و سپس الکتروليز محلول رقيق NaCl را براي تان شرح دهيم .

آ) الکتروليز محلول غليظ NaCl :

واکنش هاي مربوط به الکتروليز محلول غليظ NaCl به صورت زير است :

رقابت آندي



رقابت کاتدي :



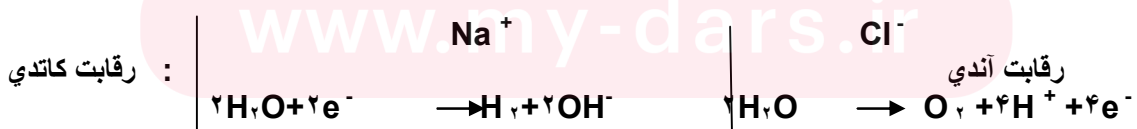
در صنعت از الکتروليز فوق ، در کاتد گاز هيدروژن و سود سوزآور (NaOH) و در آند گاز کلر تهيه مي کنند .

نکته :

ضمن الکتروليز فوق هر گاه يك قطره فنول فتالين در محلول بريزيم ، رنگ ارغواني در اطراف کاتد آشکاري شود که نشانه ي بازي بودن ناحيه ي کاتدي و توليد OH^- در اين ناحيه است .

ب) الکتروليز محلول رقيق NaCl :

واکنش هاي مربوط به الکتروليز محلول رقيق NaCl به صورت زير است :



همان طور که ملاحظه می شود ضمن الکترولیز فوق یون های مربوط به NaCl مصرف نمی شود و فقط مولکول های H₂O در حال مصرف شدن هستند بنابراین پس از مدتی با کم شدن حلال (H₂O) غلظت محلول NaCl افزایش می یابد .

نکته :

ضمن الکترولیز فوق در اطراف کاتد یون OH⁻ تولید می شود پس محیط اطراف کاتد بازی می گردد. از طرفی در اطراف آند نیز یون H⁺ تولید می شود پس محیط اطراف آند اسیدی می گردد و با توجه به این که میزان تولید OH⁻ در کاتد با میزان تولید H⁺ در آند برابر است (البته پس از یکسان نمودن ضریب e⁻ در دو نیم واکنش) ، pH محلول تغییری نمی کند.

آبکاری

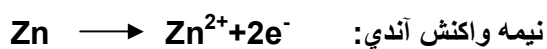
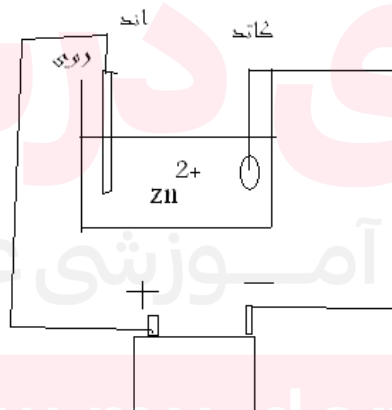
پوشاندن یک جسم با لایه ی نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترونیکی (برقکافت) ، آبکاری نامیده می شود .

در آبکاری اجسام مختلف باید به نکته های 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 .

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 کاتیون های فلزی باشد که قرار است روی جسم مورد نظرش بنشیند به عبارت دیگر الکترولیت باید دارای کاتیون های فلز آند باشد . به عنوان مثال اگر بخواهیم یک قاشق فلزی را با روکشی از فلز نقره بپوشانیم . شکل دستگاه و واکنش های مربوط به آن به صورت زیر خواهد بود :



مقایسه ی سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و سلول های الکترولیتی (برقکافت)

در مقایسه ی الکترولیز و سلول های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود :

۱- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی ، انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود یعنی به کمک مصرف مواد شیمیایی جریان برق تولید می شود . اما در سلول الکترولیتی (برقکافت) ، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می گردد یعنی به کمک مصرف جریان برق ، یک واکنش شیمیایی غیر خود به خودی انجام می گیرد .

۲- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی یک واکنش خود به خودی صورت می گیرد بنابراین سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها پایین تر است . اما در سلول های الکترولیتی (برقکافت) یک واکنش غیر خود به خودی انجام می گیرد لذا سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها بالاتر است نمودار تغییرات سطح انرژی در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در سلول های الکترولیتی (برقکافت) به صورت زیر است

۳- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی آند نقش قطب منفی و کاتد نقش قطب مثبت را دارد در حالی که در سلول های الکترولیتی (برقکافت) آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارا می باشد

۴- واکنش هایی که در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در برقکافت انجام می شوند هر دو از نوع «اکسایش - کاهش» هستند.

۵- هم در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و هم در برقکافت ، همواره الکترون دهی و اکسایش در آند و الکترون گیری و کاهش در کاتد انجام می گیرد .

مای دارس

گروه آموزشی عصر

www.my-dars.ir

بررسی نکته های کلی الکترولیز

الکترولیز یا سلول الکتروشیمیایی دستگاهی است که در آن یک واکنش شیمیایی «اکسایش - کاهش» غیر خود به خودی، بر اثر عبور جریان الکتریسته از محلول الکترولیت انجام می شود. به عبارت دیگر در دستگاه الکترولیز باید مقداری انرژی الکتریکی از یک منبع بیرونی (برای مثال یک باتری یا هر منبع تغذیه ی جریان مستقیم) مصرف شود تا یک واکنش «اکسایش - کاهش» غیر خودبه خودی انجام گیرد.

در مورد دستگاه الکترولیز (برقکافت) باید به موارد زیر توجه نمود:

- الکترودها را معمولاً از جنس زغال یا پلاتین انتخاب می کنند زیرا این مواد جریان برق را به خوبی از خود عبور می دهند و در ضمن فعالیت شیمیایی بسیار کمی نیز دارند لذا با مواد موجود در الکترولیت واکنش نمی دهند.
- در دستگاه الکترولیز، کاتد نقش قطب منفی و آند نقش قطب مثبت را دارد (عکس سلول های الکتروشیمیایی گالوانی). علت این امر را بعداً برایتان توضیح خواهم داد.
- جهت حرکت الکترون ها در خارج از الکترولیت، از آند به سمت کاتد است.
- در رقابت کاتدی برای گرفتن، بین چند گونه ی معروف و مهم که در تست های کنکور خیلی متداول هستند به صورت زیر است:

سایر کاتیونها < $H_2O < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Al^{3+}$ < کاتیونهای گروههای ۱ و ۲: رقابت کاتدی

E^- (بزرگتر (برنده تر) ----- E^- کوچکتر (بازنده تر)

همان طور که ملاحظه می شود در رقابت کاتدی برای گرفتن الکترون مولکول های H_2O ، Zn^{2+} و Mn^{2+} ، Al^{3+} ، OH^- ، F^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، OH^- فقط نسبت به کاتیون های گروه های ۱ و ۲، Al^{3+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} برنده هستند و در سایر موارد بازنده می باشند.

۵- در رقابت آندی برای دادن الکترون، گونه ای برنده می شود که E^- کوچکتر باشد زیرا هرچه E^- کوچک تر باشد آمادگی گونه ی مربوطه برای دادن الکترون بیشتر است. رقابت آندی برای دادن الکترون، بین چند گونه ی معروف و مهم که در تست های کنکور خیلی کاربرد دارند، به قرار زیر است:

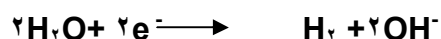
$F^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > OH^-$: رقابت آندی
رقیق غلیظ

E^- (بزرگتر (بازنده تر) ----- E^- کوچکتر (برنده تر)

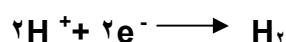
همان طور که ملاحظه می شود در رقابت آندی برای دادن الکترون مولکول های F^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- (استاندارد و رقیق) برنده هستند و در سایر موارد بازنده می باشند.

نکته ی ۱:

هنگامی که H_2O در رقابت کاتدی برنده می شود واکنش کاهیده شدن آن را به صورت زیر نشان می دهند:



برای ایجاد تصور بهتر می توان فرض کرد که مولکول های آب ابتدا به میزان کمی یونیزه می شوند و همین یون های H^+ الکترون می گیرند:

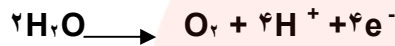


از جمع دو واکنش فوق ، واکنش زیر حاصل می شود (این واکنش را به خوبی حفظ کنید چون خیلی خیلی مهم است
 (:



نکته ی ۲:

هنگامی که H_2O در رقابت آندی برنده می شود واکنش اکسایش آن را به صورت زیر نشان می دهند (این واکنش را نیز به خوبی حفظ کنید چون خیلی خیلی مهم است):



حال برای این که نحوه ی کار کردن دستگاه الکترولیز را بهتر متوجه شوید بگذارید به عنوان مثال الکترولیز

محلول Cu SO_4 را به طور کامل برایتان شرح دهیم:

بررسی الکترولیز محلول Cu SO_4 :

برای الکترولیز محلول Cu SO_4 ، ابتدا در یک ظرف (مثلاً در یک بشر) مقداری Cu SO_4 را در آب حل می کنیم حال دو الکتروود زغالی یا پلاتینی را در محلول قرار داده و آن ها را با سیم به باتری متصل می کنیم ، همان طور که می دانید باتری را با دو خط نمایش می دهند که خط بلند نشان دهنده ی قطب مثبت و خط کوتاه نشان دهنده ی قطب منفی است:

ماجرای از قطب منفی باتری آغاز می شود بدین ترتیب که باتری مولد جریان برق است و الکترون ها از قطب منفی

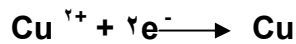
باتری خارج شده و در سطح الکتروود سمت چپ بار منفی ایجاد می کنند این امر باعث می شود که یون های

Cu^{2+} و مولکول های H_2O به سمت الکتروود سمت چپ مهاجرت کنند و بین آن ها یک رقابت برای گرفتن

الکترون پیش می آید . همان طور که در بند (۴) توضیح دادیم در رقابت برای گرفتن الکترون مولکول های H_2O

فقط نسبت به کاتیون های گروه های ۱ و ۲ ، Al^{3+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} برنده هستند ، به عبارت دیگر ^{2+}Cu

که E^\ominus بزرگ تری دارد نسبت به H_2O برنده می باشد ، پس:



بازنده H_2O =

حالا خوب توجه کنید ! همان طور که در ایستگاه درس و نکته ی (۴-۱) توضیح دادیم ، الکتروودی که الکترون ها

زودتر از آن عبور می کنند قطب منفی محسوب می شود و با توجه به این که در این مثال الکترون ها ابتدا وارد

الکتروود سمت چپ می شوند ، الکتروود سمت چپ قطب منفی محسوب می شود . از طرفی در سطح این الکتروود عمل

کاهش صورت می گیرد . بنابراین الکتروود سمت چپ کاتد نیز می باشد. خلاصه این که دستگاه الکترولیز تعریف قطب

منفی و کاتد نسبت به سلول های الکتروشیمیایی گالوانی تغییر نمی کرده است اما در دستگاه الکترولیز الکتروود

کاتد نقش قطب نفی را دارد (عکس سلول های الکتروشیمیایی گالوانی).

و اما ادامه ی ماجرا ! با مصرف Cu^{2+} در کاتد ، محلول دارای بار منفی می شود بنابراین یون های SO_4^{2-} و

H_2O به سمت الکتروود سمت راست مهاجرت می کنند تا با از دست دادن الکترون ، تعادل بار الکتریکی محلول را

حفظ کنند. در الکتروود سمت راست بین یون های SO_4^{2-} و مولکول های H_2O برای از دست دادن الکترون رقابت

ایجاد می شود و همان طور که در بند (۵) توضیح دادیم ، در رقابت برای از دست دادن الکترون مولکول های H_2O

نسبت به یون های F^- ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- (استاندارد و رقیق) برنده هستند ، پس:



بازنده : SO_4^{2-}

الکترون های تولید شده در سمت راست واکنش فوق ، به باتری پس داده می شوند .

بررسی تغییرات pH ضمن برقکافت $Cu SO_4$:

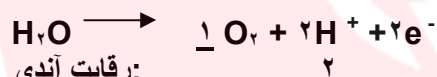
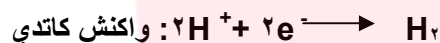
همان طور که می دانیم ، pH تابع $[H^+]$ و $[OH^-]$ است ضمن الکترولیز فوق ، در آند یون های H^+ تولید می شوند پس محیط اطراف آند اسیدی تر شده و pH آن کم می شود . از طرفی در اطراف کاتد یون های H^+ و OH^- ، تولید یا مصرف نمی شوند . بنابراین pH اطراف کاتد تغییر چندانی نمی کند . با این حساب pH محلول در کل کم می شود .

بررسی تغییرات pH ضمن الکترولیز محلول اسیدهای قوی یا بازهای قوی

هنگامی که محلولی از یک اسید قوی یا یک باز قوی را الکترولیز می کنیم ، بررسی تغییرات pH حالت خاصی به خود می گیرد که هر کدام با جداگانه برایتان شرح می دهیم :

(آ) بررسی الکترولیز محلول اسیدهای قوی :

هنگامی که محلولی از یک اسید قوی مانند HNO_3 یا H_2SO_4 (که آنیون آن ها در رقابت آندی بازنده است) را الکترولیز می کنیم واکنش های انجام شده به قرار زیر است :



رقابت آندی:

بازنده NO_3^-

همان طور که ملاحظه می شود یون H^+ با این که در کاتد مصرف می شود اما به همان میزان نیز در آند تولید می گردد پس تعداد H^+ تغییری نمی کند . از طرفی مولکول های H_2O دائماً در حال مصرف شدن هستند بنابراین پس از مدتی با مصرف آب ، محلول HNO_3 غلیظ و غلیظ تر شده و بدین ترتیب محیط اسیدی تر می گردد و pH محلول نیز کاهش می یابد .

توجه : هنگامی که می خواهیم میزان تولید و مصرف یک ماده را در واکنش آندی و کاتدی با یکدیگر مقایسه کنیم ابتدا باید ضریب e^- را در دو نیم واکنش یکسان کنیم . به عنوان مثال بعضی از داوطلبان کنکور نیم واکنشی آندی را به صورت : $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ ، می نویسند و خیال می کنند که میزان H^+ در آند نسبت به میزان آن در کاتد بیشتر است در حالی که پس از یکسان نمودن ضریب در دو نیم واکنش مشخص می شود که میزان تولید و مصرف H^+ در هر دو نیم واکنش با یکدیگر برابر است .

نکته:

با توجه به توضیحات فوق می توان گفت که به هنگام الکترولیز محلول اسیدهای قوی مانند HNO_3 یا H_2SO_4 (که آنیون آن ها در رقابت آندی بازنده است) به دلیل مصرف H_2O ، محلول اسید غلیظ تر شده و محیط اسیدی تر می گردد لذا pH کم می شود .

(ب) بررسی الکترولیز محلول بازهای قوی :

هنگامی که محلولی از یک باز قوی مانند $NaOH$ (یا KOH) را الکترولیز می کنیم واکنش هایی انجام شده به قرار زیر می باشند :

بازنده Na^+

رقابت کاتدي :



واکنش آندي : $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

همان طور که ملاحظه مي شود يون OH^- با اين که در آند مصرف مي شود اما به همان ميزان نيز در کاتد توليد مي گردد پس تعداد يون هاي OH^- تبديلي نمي کند . از طرفي به ازاي مصرف هر دو مولکول H_2O در کاتد ، تنها يك مولکول در آند توليد مي شود پس مولکول هاي H_2O دائماً در حال مصرف شدن هستند تا جايي که پس از مدتي محلول NaOH غليظ و غليظ تر شده و محلول بازي تر مي شود لذا pH محلول زياد مي شود .

نکته :

با توجه به توضيحات فوق مي توان گفت که به هنگام الکتروليز محلول بازي قوي (مانند NaOH يا KOH) به دليل مصرف H_2O ، محلول بازيها غليظ تر شده و محيط بازي تر مي گردد لذا pH زياد مي شود .

فقط يك نکته !

با توجه به اين که در نيم واکنش هاي کاتدي عمل کاهش (گرفتن الکترون) صورت مي گيرد ، e^- همواره بايد سمت چپ واکنش باشد . از طرفي در نيم واکنش هاي آندي عمل اکسايش (از دست دادن الکترون) صورت مي گيرد پس در نيم واکنش هاي آندي e^- همواره بايد در سمت راست واکنش باشد .

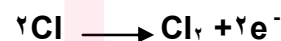
الکتروليز محلول غليظ NaCl و محلول رقيق NaCl

الکتروليز محلول NaCl در دو حالت غليظ و رقيق بسيار مهم مي باشد لذا در اين دستگاه ابتدا مي خواهيم الکتروليز محلول غليظ NaCl و سپس الکتروليز محلول رقيق NaCl را براي تان شرح دهيم .

آ) الکتروليز محلول غليظ NaCl :

واکنش هاي مربوط به الکتروليز محلول غليظ NaCl به صورت زير است :

رقابت آندي



رقابت کاتدي :



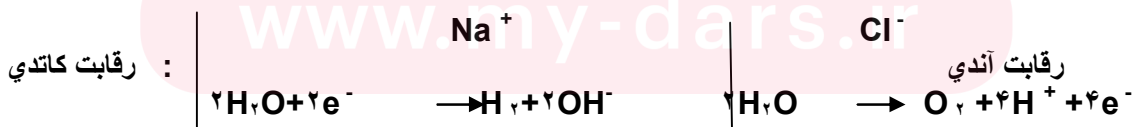
در صنعت از الکتروليز فوق ، در کاتد گاز هيدروژن و سود سوزآور (NaOH) و در آند گاز کلر تهيه مي کنند .

نکته :

ضمن الکتروليز فوق هر گاه يك قطره فنول فتالين در محلول بريزيم ، رنگ ارغواني در اطراف کاتد آشکاري مي شود که نشانه ي بازي بودن ناحيه ي کاتدي و توليد OH^- در اين ناحيه است .

ب) الکتروليز محلول رقيق NaCl :

واکنش هاي مربوط به الکتروليز محلول رقيق NaCl به صورت زير است :



www.my-dars.ir

همان طور که ملاحظه می شود ضمن الکترولیز فوق یون های مربوط به NaCl مصرف نمی شود و فقط مولکول های H₂O در حال مصرف شدن هستند بنابراین پس از مدتی با کم شدن حلال (H₂O) غلظت محلول NaCl افزایش می یابد .

نکته :

ضمن الکترولیز فوق در اطراف کاتد یون OH⁻ تولید می شود پس محیط اطراف کاتد بازی می گردد. از طرفی در اطراف آند نیز یون H⁺ تولید می شود پس محیط اطراف آند اسیدی می گردد و با توجه به این که میزان تولید OH⁻ در کاتد با میزان تولید H⁺ در آند برابر است (البته پس از یکسان نمودن ضریب e⁻ در دو نیم واکنش) ، pH محلول تغییری نمی کند.

آبکاری

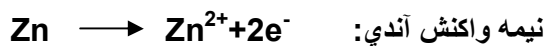
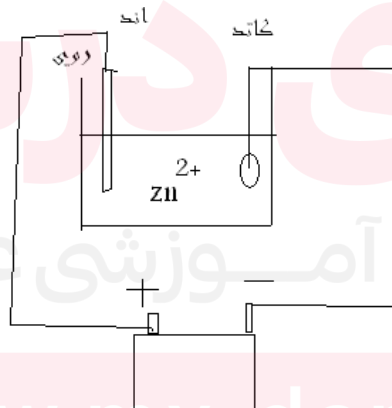
پوشاندن یک جسم با لایه ی نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترونی (برقکافت) ، آبکاری نامیده می شود .

در آبکاری اجسام مختلف باید به نکته های 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 .

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 کاتیون های فلزی باشد که قرار است روی جسم مورد نظرش بنشیند به عبارت دیگر الکترولیت باید دارای کاتیون های فلز آند باشد . به عنوان مثال اگر بخواهیم یک قاشق فلزی را با روکشی از فلز نقره بپوشانیم . شکل دستگاه و واکنش های مربوط به آن به صورت زیر خواهد بود :



مقایسه ی سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و سلول های الکترولیتی (برقکافت)

در مقایسه ی الکترولیز و سلول های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود :

۱- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی ، انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود یعنی به کمک مصرف مواد شیمیایی جریان برق تولید می شود . اما در سلول الکترولیتی (برقکافت) ، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می گردد یعنی به کمک مصرف جریان برق ، یک واکنش شیمیایی غیر خود به خودی انجام می گیرد .

۲- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی یک واکنش خود به خودی صورت می گیرد بنابراین سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها پایین تر است . اما در سلول های الکترولیتی (برقکافت) یک واکنش غیر خود به خودی انجام می گیرد لذا سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها بالاتر است نمودار تغییرات سطح انرژی در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در سلول های الکترولیتی (برقکافت) به صورت زیر است

۳- در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی آند نقش قطب منفی و کاتد نقش قطب مثبت را دارد در حالی که در سلول های الکترولیتی (برقکافت) آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارا می باشد

۴- واکنش هایی که در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در برقکافت انجام می شوند هر دو از نوع «اکسایش - کاهش» هستند.

۵- هم در سلول های الکتروشیمیایی گالوانی و هم در برقکافت ، همواره الکترون دهی و اکسایش در آند و الکترون گیری و کاهش در کاتد انجام می گیرد .

مای دارس

گروه آموزشی عصر

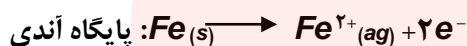
www.my-dars.ir

چگونگی زنگ زدن آهن

در زنگ زدن آهن نیم واکنش های آندی و کاتدی در دو بخش مختلف قطعه ی آهن روی می دهند. (مانند سلول های گالوانی) که به آن ها پایگاه آندی و پایگاه کاتدی می گویند.

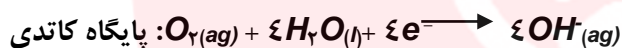
۱- پایگاه آندی :

آهن به طور طبیعی میل به اکسید شدن و ترکیب شدن با اکسیژن دارد. بنابراین در پایگاه آندی اتم های آهن اکسایش می یابند:



۲- پایگاه کاتدی :

از آن جا که آهن رسانای خوبی برای جریان برق است، الکترون های تولید شده در پایگاه آندی، به سمت پایگاه کاتدی جریان می یابد و در آن جا اکسیژن موجود در محیط کاهیده می شود.



نکته :

با توجه به این که فلز آهن باعث انتقال الکترون ها از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی می شود به فلز آهن، مدار درونی یا رسانای الکترونی می گویند.

نکته :

نیم واکنش کاتدی در محلی روی می دهد که غلظت اکسیژن زیاد است. زیرا اگر غلظت O_2 زیاد باشد، طبق اصل لوشاتلیه، واکنش کاتدی در جهت رفت، بهتر انجام می شود. بدیهی است که نیم واکنش آندی در مناطقی رخ می دهد که غلظت O_2 کم تر است.

در مرحله ی بعد یون های $(\text{Fe}^{2+}(\text{aq}))$ در قطره ی آب جریان یافته و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی مهاجرت می کنند. بنابراین یون های $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ با یون های $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید شده در پایگاه کاتدی برخورد نموده



www.mylab-dars.ir اثر عوامل مختلف روی زنگ زدن

۱- وجود محیط اسیدی (۳) یا نمک های محلول سرعت زنگ زدن را زیاد می کند زیرا زنگ زدن آهن یک فرآیند الکتروشیمیایی است یعنی با تبادل الکترون بین عوامل زنگ زدگی (H_2O, O_2) با آهن همراه است پس الکترولیت ، تبادل الکترون را راحت تر نموده و سرعت زنگ زدن را افزایش می دهد .

۲- محیط بازی (یعنی وجود OH^-) شدت زنگ زدن را کم می کند ، زیرا یون های OH^- با کاتیون های آهن تولید رسوب آهن هیدروکسید می کنند که در سطح آهن رسوب کرده و باعث کند شدن عمل زنگ زدن می گردد.

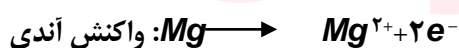
۳- اگر آهن در در مجاورت فلزی قرار گیرد که E^0 آن نسبت به E^0 منفی تر است (مانند منیزیم ، منگنز یا روی) آهن مورد نظر زنگ نمی زند زیرا در سلول الکتروشیمیایی تشکیل شده فلز آهن در نقش کاتد سالم باقی می ماند و فلز مجاور آن در نقش آند اکسایش می یابد . در این حالت در واقع فلز آهن بر اثر حفاظت کاتدی سالم باقی می ماند .

۴- اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E^0 آن نسبت به E^0 آهن بزرگتر (مثبت تر) است (مانند قلع یا مس) آهن مورد نظر به شدت زنگ می زند زیرا در این حالت نقش آند را داشته و به شدت اکسایش می یابد .

حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی عملی است که طی آن فلز مورد نظر را در مجاورت فلز دیگری قرار می دهند که E^0 آن نسبت به E^0 فلز اصلی کوچک تر (منفی تر) باشد تا در صورت تشکیل سلول الکتروشیمیایی ، فلز اصلی در نقش کاتد سالم باقی بماند و فلز محافظ در نقش آند اکسید شود . نکته ی مهم در حفاظت کاتدی این است که E^0 فلز محافظ باید نسبت به E^0 فلز اصلی کوچک تر (منفی تر) باشد .

برای حفاظت کاتدی آهن معمولاً از فلز منیزیم یا روی استفاده می شود . به عنوان مثال هنگامی که فلز آهن و منیزیم در تماس با یکدیگر باشند و در معرض هوا و رطوبت قرار گیرند ، نوعی سلول الکتروشیمیایی تشکیل می شود که در آن ابتدا فلز منیزیم (که E^0 منفی تری دارد) در نقش آند اکسید می شود :



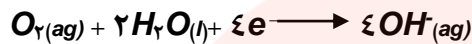
الکترون های تولید شده در واکنش فوق به سطح آهن ، که نقش آند را دارد ، منتقل می شوند . خب ! حالا فکر می

کنید چه واکنشی در کاتد انجام می گیرد ؟ واکنش مقابل چه طور است !!



www.my-dars.ir

بدیهی است که واکنش فوق کاملاً نادرست است زیرا فلز آهن هیچ گاه یون منفی تشکیل نمی دهد . واقعیت این است که الکترون هایی که Mg درآند تولید می کند . به سطح آهن منتقل شده و در آنجا لاشخورها ! (یعنی O_2 و H_2O) به سطح آهن حمله می کنند و الکترون ها را نوش جان می کنند .



توجه داشته باشید که الکترون هایی که O_2 و H_2O از سطح آهن جذب می کنند در واقع الکترون های خود آهن نیستند بلکه الکترون هایی هستند که Mg به Fe تقدیم کرده است تا Fe خود در برابر O_2 و H_2O دست نخورده باقی بماند .

لازم به ذکر است که در مثال فوق با این که آهن نقش کاتد را دارد اما خود کاهیده نمی شود بلکه چون در سطح آن مولکول های O_2 و H_2O کاهیده می شوند به آن کاتد می گویند .
نکته :

برای جلوگیری از زنگ زدن لوله های فولادی نفت و گاز ، در فاصله مناسب ، آن ها را از طریق یک سیم به قطعه هایی از فلز روی یا منیزیم وصل می کنند .

حلبی و آهن سفید (آهن گالوانیزه)

خورده شدن آهن در حلبی :

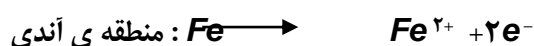
منظور از حلبی ، ورقه های نازک فولاد و آهن است که به وسیله ی لایه ی نازکی از قلع پوشیده و محافظت می شوند . تا زمانی که حلبی خراش پیدا نکند ، لایه ی قلع از آهن محافظت می کند ، اما به محض پیدایش خراش ، فلز قلع به آهن خیانت! نموده و نه تنها از آهن محافظت نمی کند بلکه باعث افزایش شدت زنگ زدن آهن نیز می شود .

بگذارید بررسی خود را دقیق تر انجام دهیم . هنگامی که در سطح حلبی خراش ایجاد می کنیم فلز آهن و قلع در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می دهند که در آن فلز قلع در نقش کاتد و فلز آهن در نقش آند قرار می گیرد زیرا فلز قلع در سری E پایین تر از آهن است :



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

$$E^{\circ}(Sn^{2+}/Sn) = -0.14V$$



همان طور که ملاحظه می شود فلز آهن در نقش آند به شدت اکسید شده و زنگ می زند به همین دلیل می گوییم حلبی در برابر زنگ زدن مقاوم نیست لازم به ذکر است که فلز قلع نیز در نقش یک خائن! الکترون های آهن را به سمت خود کشیده و آن ها را دو دستی تقدیم مولکول های O_2 و H_2O می کند. بدین ترتیب فلز قلع با اینکه نقش کاتد را دارد اما خود کاهیده نمی شود بلکه در سطح آن مولکول های O_2 و H_2O کاهیده می شوند.

محافظت از آهن به وسیله ی روی در آهن سفید (آهن گالوانیزه):

منظور از آهن سفید یا آهن گالوانیزه، ورقه های نازک فولاد و آهن است که به وسیله ی لایه ی نازکی از روی پوشیده و محافظت می شوند. در آهن سفید، فلز روی نه تنها قبل از ایجاد خراش از آهن محافظت می کند، بلکه هنگامی که در سطح آهن سفید خراش ایجاد می شود نیز همچنان در نقش یک محافظ با وفا! از آهن محافظت می کند. برای بررسی دقیق تر، فرض می کنیم که در سطح آهن سفید خراشی ایجاد کرده ایم. در این حالت فلز آهن و روی در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می دهند که در آن فلز آهن در نقش کاتد سالم باقی می ماند و فلز روی که E° منفی تری دارد. در نقش آند اکسید می شود، که البته فلز روی، به ترتیبی که توضیح خواهیم داد، بعد از مدتی با تشکیل لایه ی محافظ سطح خراش را پوشانده و مانع زنگ زدن آهن سفید می شود.

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

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

در واقع به محض ایجاد خراش در سطح آهن سفید، فلز آهن، وحشت زده! در برابر غارتگران الکترون (یعنی مولکول های O_2 در مجاورت H_2O) قرار می گیرد. در این حالت فلز روی به یاری آهن می شتابد. بدین ترتیب که فلز روی در نقش آند. ایثار! نموده و خود را اکسید می کند و الکترون های تولید شده را به سطح فلز آهن می فرستد تا مولکول های اکسیژن در سطح آهن کاهیده شوند. بدین ترتیب فلز آهن با اینکه نقش کاتد را دارد اما خود کاهیده نمی شود بلکه در سطح آهن مولکول های O_2 در مجاورت H_2O کاهیده می شود.

لازم به ذکر است که لایه ی روی در عین حال که خیلی با وفا است خیلی با عرضه! نیز هست و می تواند از خود در برابر عوامل زنگ زدگی دفاع کند. بدین ترتیب که یون های Zn^{2+} تولید شده در ناحیه ی آندی به طرف نقاط

کاتدی (یعنی به سمت خراش) مهاجرت کرده و در ترکیب با یون های OH^- ، تولید $Zn(OH)_2$ می کنند که این ماده مانند یک لایه ی محافظ نقاط آندی و کاتدی را پوشانده و مانع زنگ زدگی می شود.
نکته :

با اینکه آهن سفید در برابر زنگ زدن مقاوم است و حلبی در برابر زنگ زدن آسیب پذیر است اما برای ساختن قوطی های کنسرو مواد خوراکی و کمپوت ها از حلبی استفاده می شود ، زیرا اسیدهای میوه و به طور کلی اسیدهای مواد خوراکی بر فلز قلع اثر نمی کنند و مواد غذایی در مجاورت فلز قلع برای مدت بیشتری محفوظ می مانند . اما اگر قوطی های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم . اسیدهای موجود در مواد غذایی می توانند با فلز روی واکنش دهند و باعث ورود کاتیون Zn^{2+} به داخل مواد غذایی و فاسد شدن آن ها شوند . در این صورت به عنوان مثال باید روی قوطی کنسرو لوبیا نوشت : کنسرو لوبیا با طعم Zn

قارونک

قارونک حرف اول فلزهای قلع ، آلومینیوم ، روی ، وانادیم ، نیکل و کروم است این فلزها در معرض اکسیژن و رطوبت ، یک لایه ی بسیار نازک ، چسبنده و محافظ ایجاد می کنند که مانع زنگ زدن آنها می شود .

لایه ی محافظ Al_2O_3)

برای مقاوم نمودن فلز آهن ، می توان سطح آن را به وسیله ی روکشی از قارونک [!] پوشاند . به عنوان مثال حلبی ، ورقه ی آهنی است که به وسیله ی روکشی از قلع (Sn) پوشیده شده است . هم چنین آهن سفید (آهن گالوانیزه) ورقه ی آهنی است که به وسیله ی روکشی از روی (Zn) پوشیده شده است .