



الکتروشیمی

واکنش های اکسایش و کاهش (رجوع به فصل 13 مور تیمر)

موازنه واکنش های اکسایش و کاهش (رجوع به فصل 13 مور تیمر)

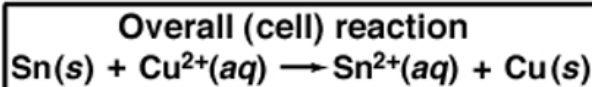
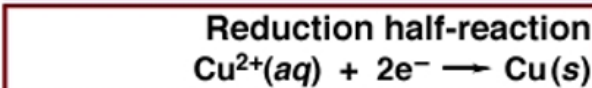
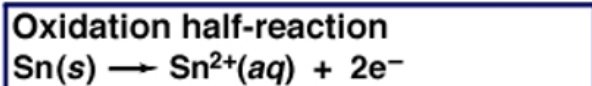
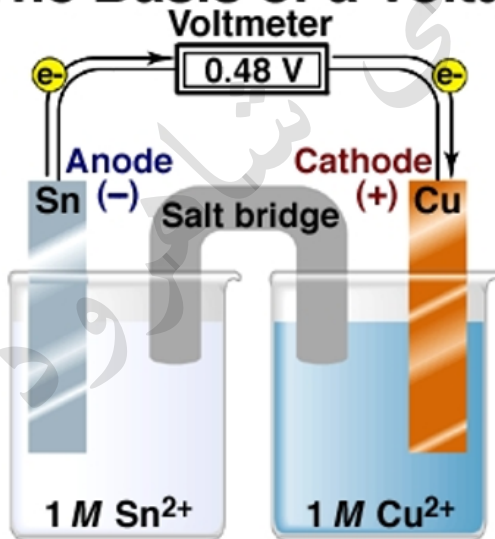
پیل های الکتروشیمیایی

- پیل ولتایی (گالوانی)

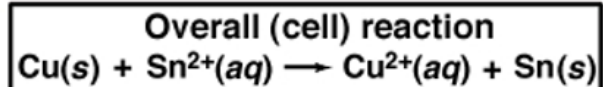
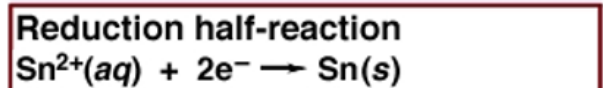
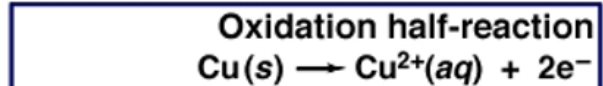
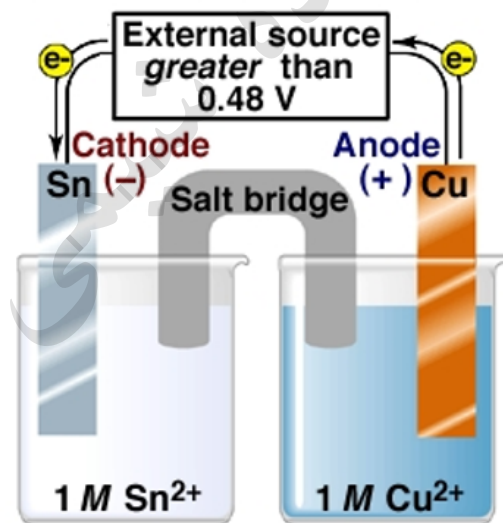
- پیل الکترولیتیکی

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

The Basis of a Voltaic and an Electrolytic Cell



A Voltaic cell



B Electrolytic cell

Voltaic vs. Electrolytic Cells

Table 21.4 Comparison of Voltaic and Electrolytic Cells

Cell Type	ΔG	E_{cell}	Electrode		
			Name	Process	Sign
Voltaic	<0	>0	Anode	Oxidation	-
Voltaic			Cathode	Reduction	+
Electrolytic	>0	<0	Anode	Oxidation	+
Electrolytic			Cathode	Reduction	-

2-21: پیل های گالوانی: انجام واکنش خود به خودی برای ایجاد انرژی الکتریکی

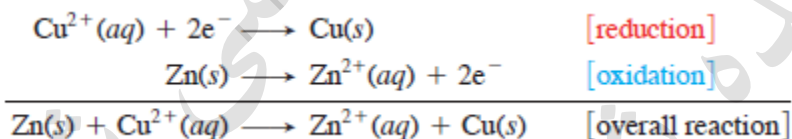
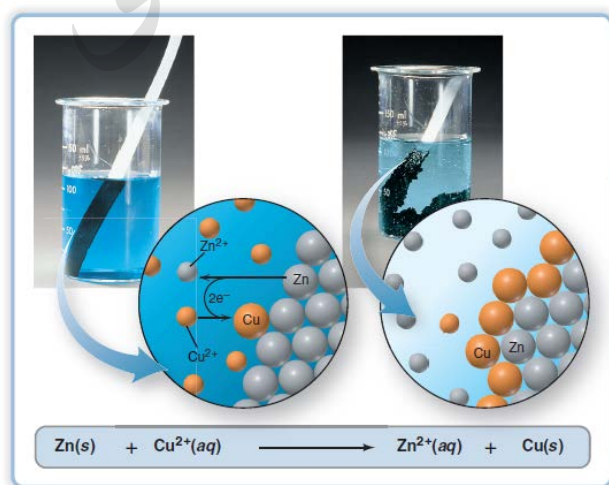
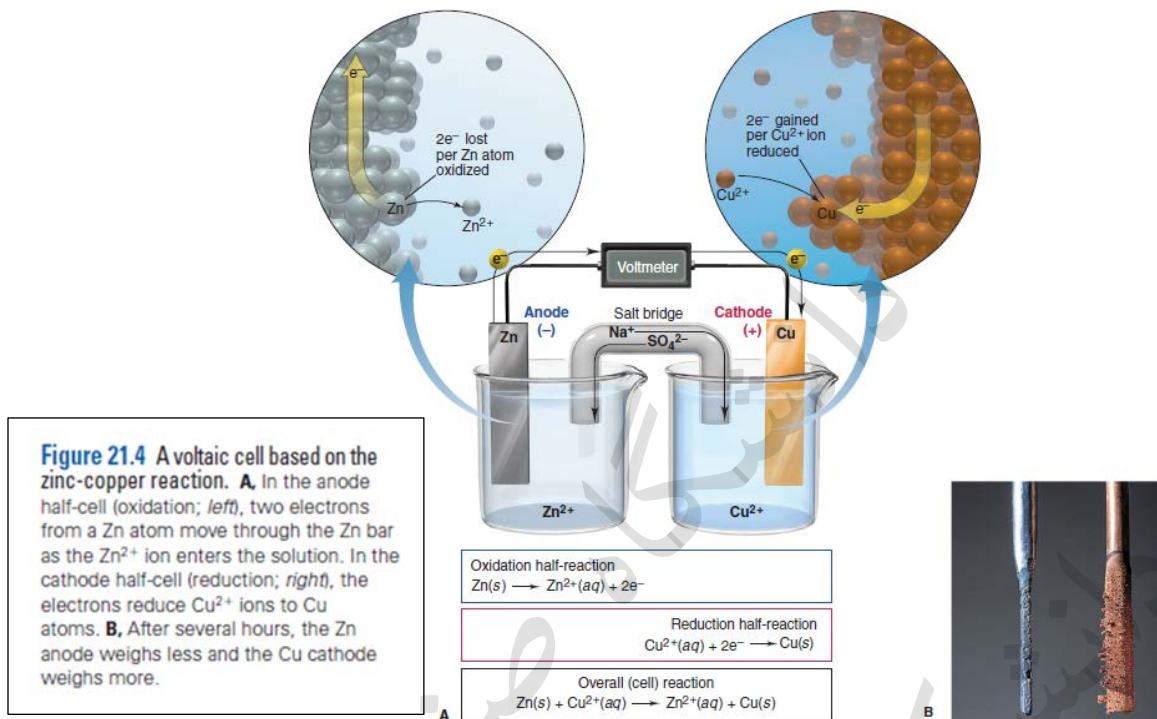
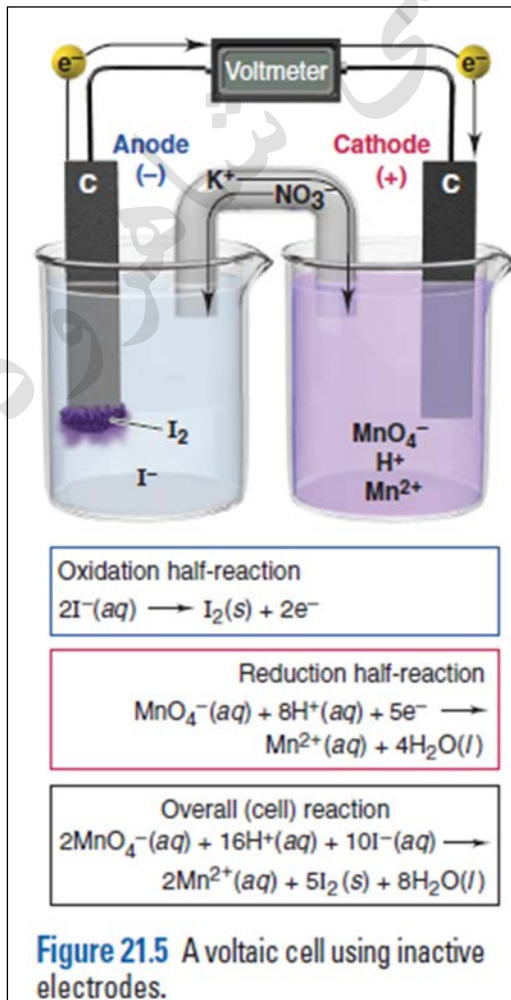


Figure 21.3 The spontaneous reaction between zinc and copper(II) ion. When zinc metal is placed in a solution of Cu^{2+} ion (left), zinc is oxidized to Zn^{2+} , and Cu^{2+} is reduced to copper metal (right). (The very finely divided Cu appears black.)

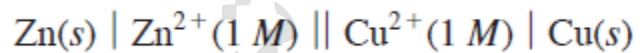




به اجزای پیل و جهت حرکت الکترونها و یونها توجه کنید.



نمایش شماتیک سلول

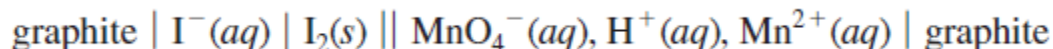


الکترودهای فعال و غیر فعال

فعال مانند شکل 21-4

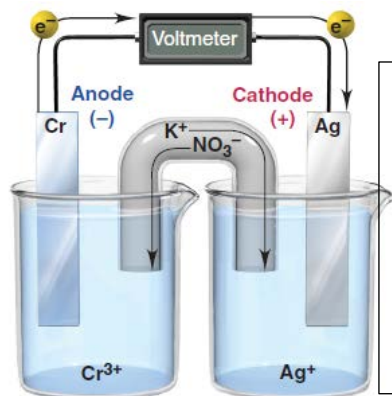
غیرفعال مانند شکل 21-5

نمایش شماتیک سلول

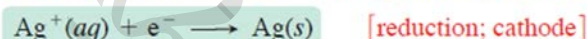


نمونه مسئله 2-21

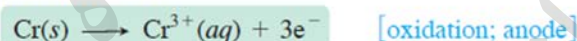
پیل گالوانی Cr/Ag



Solution Writing the balanced half-reactions. The Ag half-reaction consumes e^{-} :



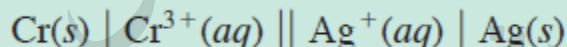
The Cr half-reaction releases e^{-} :



Writing the balanced overall cell equation. We triple the reduction half-reaction to balance e^{-} and combine the half-reactions:



نمایش شماتیک سلول



پتانسیل پیل (انرژی برای حرکت بار الکتریکی بین دو الکترود)

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$$

- A **positive E_{cell}** arises from a **spontaneous reaction**. The more positive it is, the more work the cell can do, and the farther the reaction proceeds to the right as written.
- A **negative E_{cell}** is associated with a **nonspontaneous cell** reaction.
- If **$E_{\text{cell}} = 0$** , the reaction has reached **equilibrium** and the cell can do no more work.

$(E_{\text{cell}}^{\circ})$:

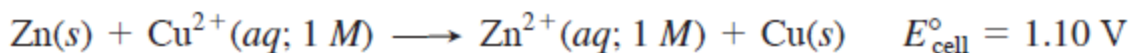
پتانسیل استاندارد پیل

برای مقایسه پتانسیل پیل های مختلف، از پتانسیل پیل زمانی که شرایط و اجزا در حالت استاندارد باشد استفاده می شود.

elements in standard states (298 K)

solutions: 1 M

gases: 1 atm



طبق تعریف:

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

E_{cell}° and ΔG°

$E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$	$\Delta G^{\circ} < 0$	Spontaneous	واکنش خود به خودی
$E_{\text{cell}}^{\circ} < 0$	$\Delta G^{\circ} > 0$	Not	واکنش غیر خود به خودی
$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0$	$\Delta G^{\circ} = 0$	Equilibrium	واکنش در حال تعادل

مثال: واکنش زیر را در نظر بگیرید. پتانسیل استاندارد وانادیوم در این واکنش چقدر است؟ آیا واکنش خود به خودی است؟



Given: $E_{\text{cell}}^{\circ} = +1.39 \text{ V}$

$E_{\text{Br}_2}^{\circ} = +1.07 \text{ V}$

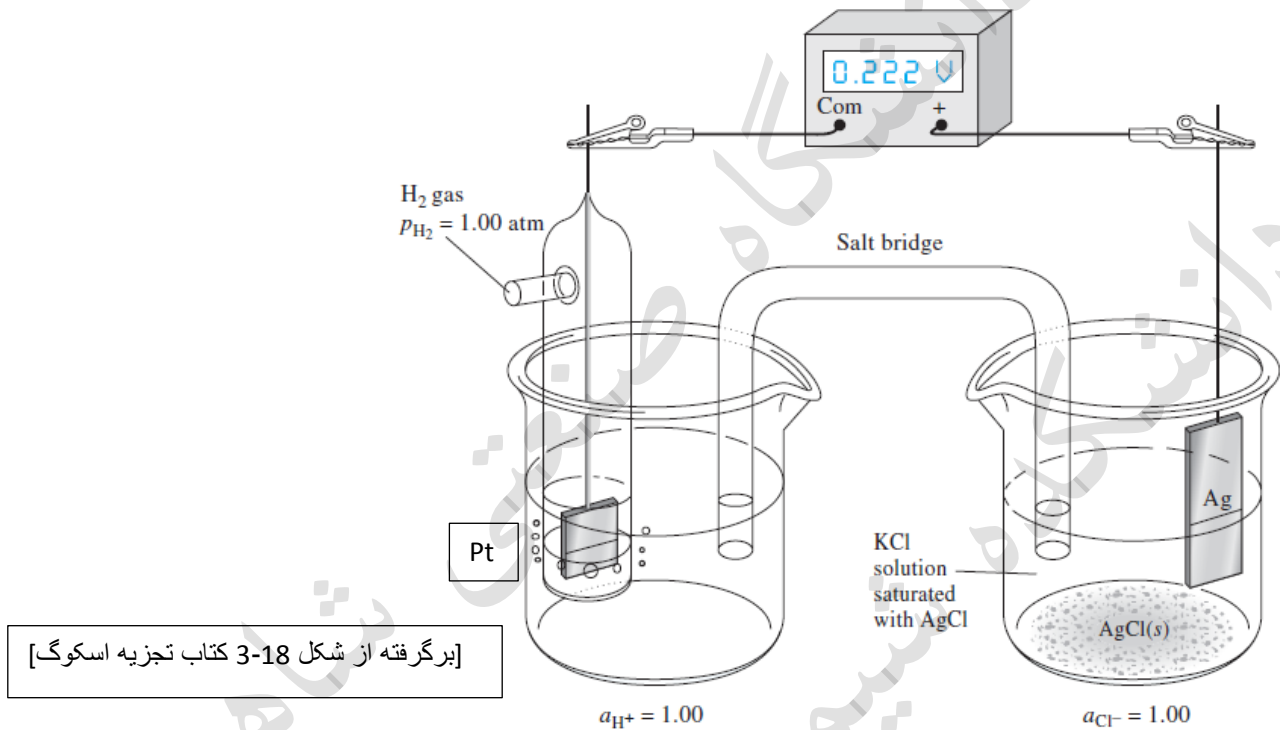
What is $E_{\text{V}^{3+}}^{\circ}$ and is the reaction spontaneous?

محاسبه پتانسیل استاندارد الکتروود:

پتانسیل استاندارد الکتروود به صورت نسبی نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) سنجیده می شود. پتانسیل SHE طبق قرارداد 0/00 ولت است.

پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی متشکل از الکتروود موردنظر به عنوان کاتد و SHE به عنوان آند اندازه گیری می شود. این پتانسیل در واقع همان پتانسیل استاندارد الکتروود موردنظر است (شکل زیر).

پتانسیل استاندارد الکتروود برای واکنش کاهش در نظر گرفته می شود.



[برگرفته از شکل 18-3 کتاب تجزیه اسکوگ]

اگر پتانسیل سل (و در نتیجه پتانسیل استاندارد الکتروود موردنظر) مثبت باشد، سل ولتایی و واکنش انتقال الکترون خود به خودی است. یعنی الکتروود مورد نظر تمایل به انجام واکنش کاهش در مقابل هیدروژن را دارد و اکسندۀ قویتری نسبت به SHE است و در سری الکتروشیمیایی (جدول 21-2) بالاتر از هیدروژن قرار دارد. هر چه E^0 مثبت تر باشد اکسندۀ قوی تری است و راحت تر کاهش می یابد.

از طرف دیگر، اگر پتانسیل سل (و در نتیجه پتانسیل استاندارد الکتروود موردنظر) منفی باشد، سل الکتروولیزی و واکنش انتقال الکترون غیر خود به خودی است. یعنی الکتروود مورد نظر تمایل به انجام واکنش اکسایش در مقابل هیدروژن را دارد و کاهندۀ قویتری نسبت به SHE است و در سری

الکتروشیمیایی پایینتر از هیدروژن قرار دارد. هر چه E° منفی تر باشد کاهنده قوی تری است و راحت تر اکسید می شود.

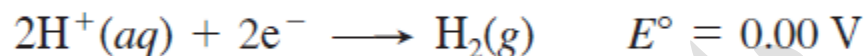
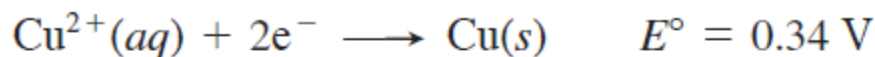


Table 21.2 Selected Standard Electrode Potentials (298 K)

Half-Reaction	$E^{\circ}_{\text{half-cell}}$ (V)
$\text{F}_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{F}^{-}(aq)$	+2.87
$\text{Cl}_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}(aq)$	+1.36
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+1.23
$\text{NO}_3^{-}(aq) + 4\text{H}^{+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+0.96
$\text{Ag}^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}(aq)$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.34
$2\text{H}^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{N}_2(g) + 5\text{H}^{+}(aq) + 4e^{-} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^{+}(aq)$	-0.23
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^{-}(aq)$	-0.83
$\text{Na}^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Li}^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Li}(s)$	-3.05

اثر غلظت بر پتانسیل سل (محاسبه پتانسیل سل در شرایط غیر استاندارد) - معادله نرنست

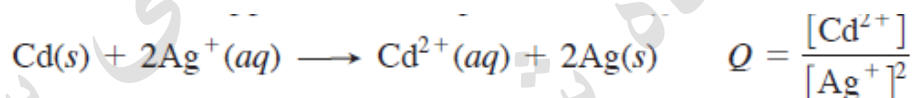
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (\text{at } 298.15 \text{ K})$$

مثال Q:



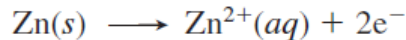
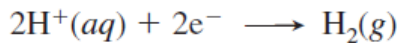
نمونه مسئله 6-21

Sample Problem 21.6 Using the Nernst Equation to Calculate E_{cell}

Problem In a test of a new reference electrode, a chemist constructs a voltaic cell consisting of a Zn/Zn²⁺ half-cell and an H₂/H⁺ half-cell under the following conditions:

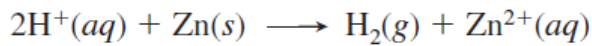
$$[\text{Zn}^{2+}] = 0.010 \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 2.5 \text{ M} \quad P_{\text{H}_2} = 0.30 \text{ atm}$$

Solution Determining the cell reaction and E_{cell}° :



$$E^{\circ} = 0.00 \text{ V}$$

$$E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$$



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.00 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 0.76 \text{ V}$$

Converting pressure to molarity: $PV = nRT$, or

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{0.30 \text{ atm}}{0.0821 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298.15 \text{ K}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 0.012 \text{ M}$$

Calculating Q :

$$Q = \frac{[\text{H}_2] \times [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0.012 \times 0.010}{2.5^2} = 1.9 \times 10^{-5}$$

Solving for E_{cell} at 25°C (298.15 K), with $n = 2$:

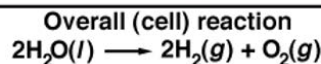
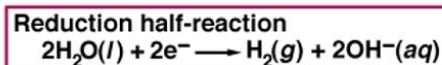
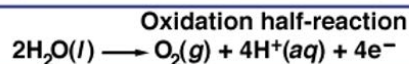
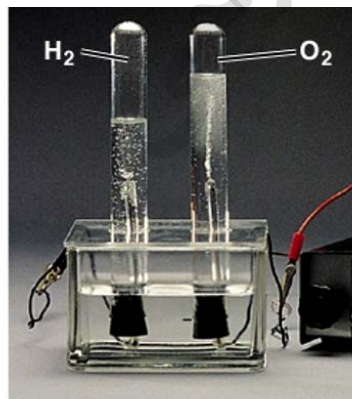
$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \\ &= 0.76 \text{ V} - \left[\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log (1.9 \times 10^{-5}) \right] = 0.76 \text{ V} - (-0.14 \text{ V}) = 0.90 \text{ V} \end{aligned}$$

پیش بینی محصولات الکترولیز

- الکترولیز آب

در حضور الکترولیت سدیم سولفات

The Electrolysis of Water

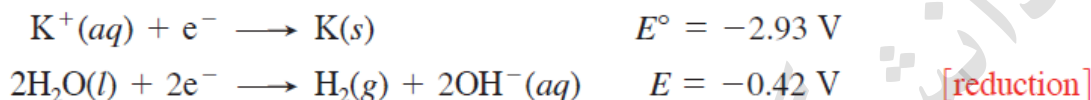


- الکترولیز محلول آبی نمکها (مخلوط آب و یونها)

مثال: الکترولیز محلول KI

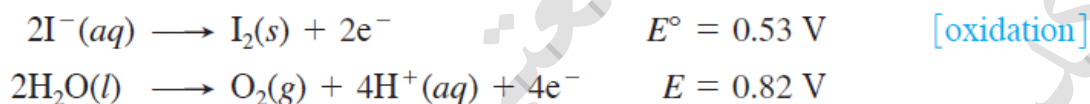
نکته: ابتدا بایستی گونه هایی که قابلیت اکسایش در سطح الکتروود آند و یا کاهش در سطح الکتروود کاتد را دارند و رقابت آنها برای اکسایش و کاهش بررسی شود.

- The possible oxidizing agents are K^+ and H_2O ; their reduction half-reactions are



گونه ای که E° مثبت تری دارد در کاتد کاهش می یابد. بنابراین H_2 در کاتد تشکیل می شود.

- The possible reducing agents are I^- and H_2O ; their oxidation half-reactions are



گونه ای که E° منفی تری دارد در آند اکسایش می یابد. بنابراین I_2 در کاتد تشکیل می شود.

نمونه مسئله 8-21

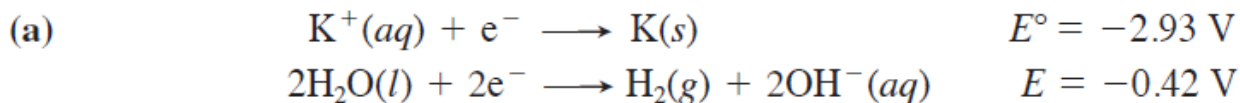
Sample Problem 21.8

Predicting the Electrolysis Products of Aqueous Salt Solutions

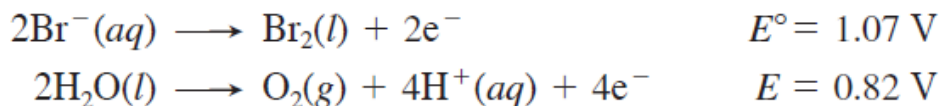
Problem What products form at which electrode during the electrolysis of aqueous solutions of the following salts?

- (a) KBr (b) $AgNO_3$ (c) $MgSO_4$

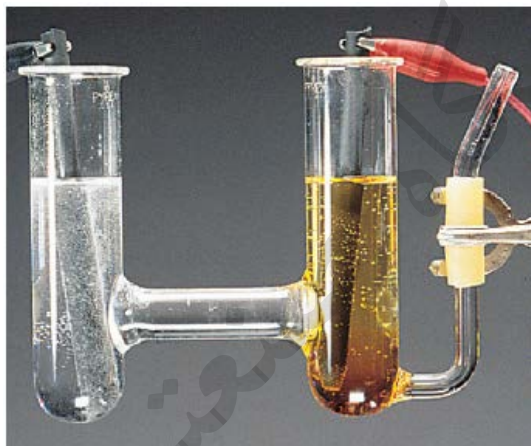
Solution



در کاتد گاز هیدروژن آزاد می شود.



تولید گاز در سطح الکتروود با مصرف اضافه ولتاژ همراه است. در نتیجه اکسایش آب در پتانسیل 1.2-1.8 ولت صورت میگیرد که مثبت تر از پتانسیل اکسایش برمید است. بنابراین در آند برم تولید می شود. به شکل توجه کنید.



Electrolysis of aqueous KBr.

پیش بینی جهت واکنشهای الکتروشیمیایی

واکنشهای الکتروشیمیایی به سمت تولید کاهنده و اکسنده ضعیف پیش می روند. مقایسه قدرت اکسندگی و کاهندگی گونه ها با توجه به پتانسیل استاندارد کاهش گونه ها با استفاده از جدول امکان پذیر است.

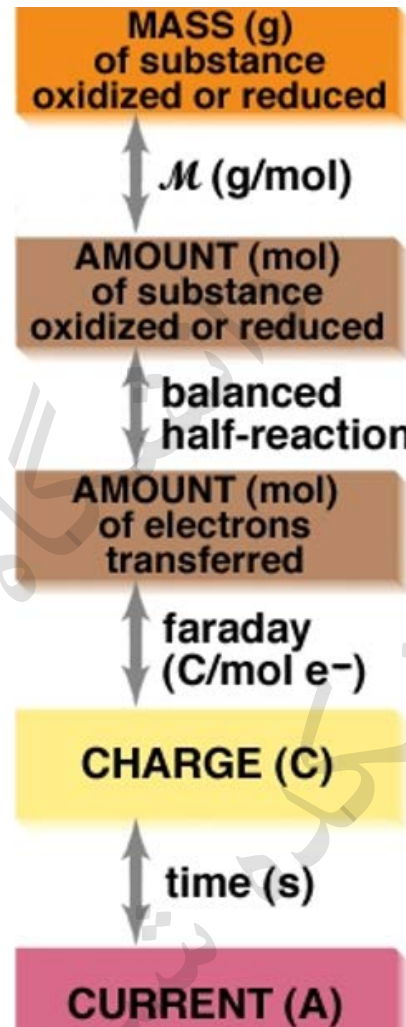
هر چه E° مثبت تر باشد اکسنده قوی تری است و راحت تر کاهش می یابد.

از طرف دیگر، هر چه E° منفی تر باشد کاهنده قوی تری است و راحت تر اکسید می شود.

به مثال زیر توجه کنید:



The Stoichiometry of Electrolysis



استوکیومتری الکترولیز:

- برقراری رابطه بین میزان الکتریسته لازم و مقدار ماده ای که در واکنش الکتروشیمیایی تبدیل می شود.

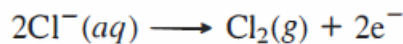
- محاسبه زمان و جریان لازم

$$1 \text{ ampere} = 1 \text{ coulomb/second} \quad \text{or} \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ C/s} \quad (21.11)$$

Thus, the current multiplied by the time gives the charge:

$$\text{Current} \times \text{time} = \text{charge} \quad \text{or} \quad \text{A} \times \text{s} = \frac{\text{C}}{\text{s}} \times \text{s} = \text{C}$$

مثال: تعیین میزان الکتریسیته لازم برای تولید 3.0 گرم گاز کلر در الکترولیز محلول آبی NaCl :



We use this relationship as a conversion factor, and multiplying by the Faraday constant gives us the total charge:

$$\text{Charge (C)} = 3.0 \text{ g Cl}_2 \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{70.90 \text{ g Cl}_2} \times \frac{2 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Cl}_2} \times \frac{9.65 \times 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 8.2 \times 10^3 \text{ C}$$

Now we use the relationship between charge and current to find the time needed:

$$\text{Time (s)} = \frac{\text{charge (C)}}{\text{current (A, or C/s)}} = 8.2 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ s}}{12 \text{ C}} = 6.8 \times 10^2 \text{ s} (\sim 11 \text{ min})$$

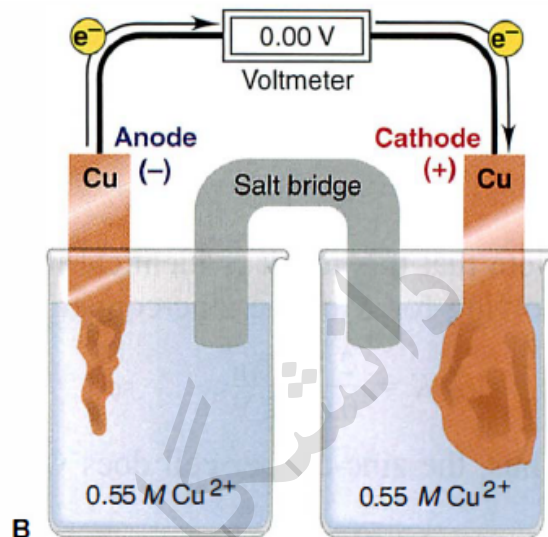
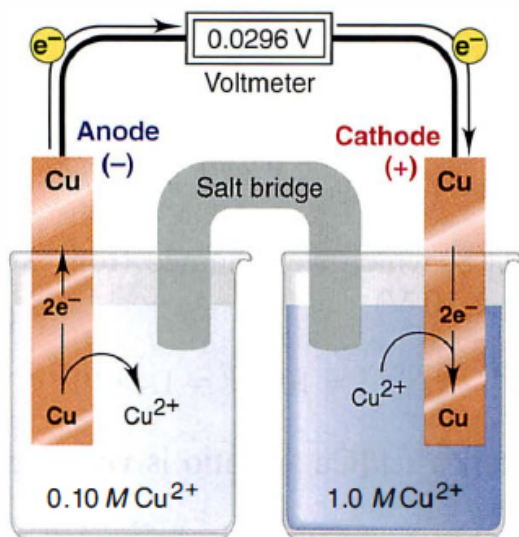
Note that the entire calculation follows Figure 21.29 until the last step:

grams of $\text{Cl}_2 \Rightarrow$ moles of $\text{Cl}_2 \Rightarrow$ moles of $\text{e}^{-} \Rightarrow$ coulombs \Rightarrow seconds

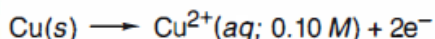
پیل های غلظتی

در این پیل ها، دو نیم سل از اجزای یکسانی تشکیل شده اند و تنها در غلظت گونه الکترولیت در الکترولیت با هم تفاوت دارند. این پیل ها برای اندازه گیری غلظت گونه های مختلف (مثلا تعیین pH) در نمونه های مختلف مانند خون، آبهای طبیعی و پسابهای صنعتی کاربرد دارند.

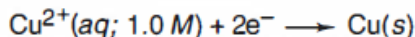
به عنوان مثال سل غلظتی مس در شکل زیر:



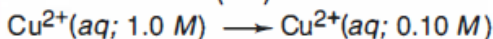
Oxidation half-reaction



Reduction half-reaction



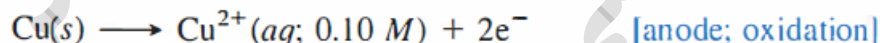
Overall (cell) reaction



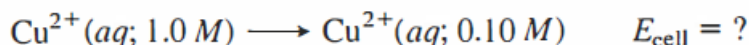
A

Figure 21.12 A concentration cell based on the Cu/Cu^{2+} half-reaction. **A**, The half-reactions are the same, so $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0$. The cell operates because the half-cell concentrations are different, which makes $E_{\text{cell}} > 0$ in this case. **B**, The cell operates until the half-cell concentrations are equal. Note the change in electrodes (exaggerated here for clarity) and the identical color of the solutions.

In Figure 21.12A, a concentration cell has $0.10 \text{ M } \text{Cu}^{2+}$ in the anode half-cell and $1.0 \text{ M } \text{Cu}^{2+}$, a 10-fold higher concentration, in the cathode half-cell:



The overall cell reaction is the sum of the half-reactions:



The cell potential at the initial concentrations of 0.10 M (dilute) and 1.0 M (concentrated), with $n = 2$, is obtained from the Nernst equation:

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{conc}}} = 0 \text{ V} - \left(\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0.10 \text{ M}}{1.0 \text{ M}} \right) \\ &= 0 \text{ V} - \left[\frac{0.0592 \text{ V}}{2} (-1.00) \right] = 0.0296 \text{ V} \end{aligned}$$

منبع: -

فصل 19 کتاب شیمی عمومی تالیف سیلبربرگ

تهیه کننده: مصدرالامور