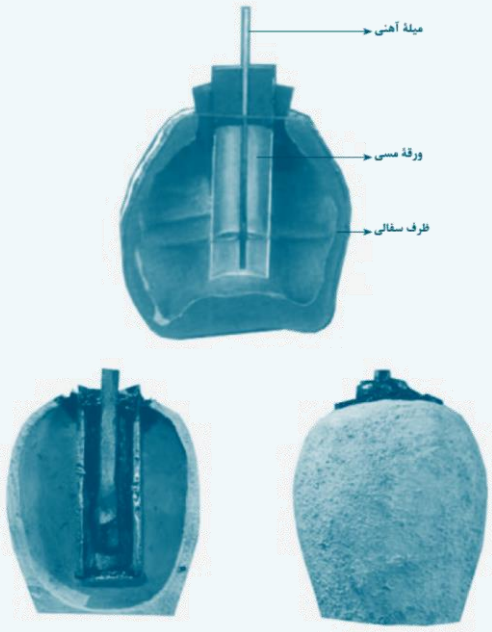
۴ الکتروشیمی

● مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

در حدود ۲۰۰۰ سال پیش، ایرانیان باستان از قرار دادن دو فلز آهن و مس در محلولی از نمک خوراکی در درون ظرف‌های سفالی، دستگاهی برای تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی ساختند و از آن برای آبکاری فلزات استفاده کردند.

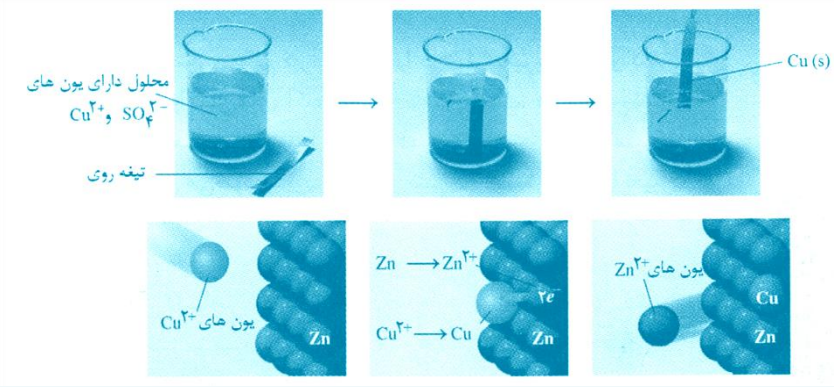


سال‌ها بعد، لوئیجی گالوانی و آلساندرو ولتا همان فلزهایی را برای ساختن باتری و تولید جریان الکتریکی به کار بردند، که ایرانیان باستان از آن‌ها استفاده می‌کردند.

واکنش‌های اکسایش و کاهش

در قدیم اکسایش و کاهش را براساس مبادلهٔ اکسیژن و هیدروژن تعریف می‌کردند و ترکیب فلزات با اکسیژن را اکسایش می‌نامیدند. اما از آنجا که این تعاریف تمام واکنش‌های اکسایش- کاهش را که با مبادلهٔ این دو عنصر همراه نیستند، دربر نمی‌گیرد، امروزه واکنش‌های اکسایش – کاهش را براساس انتقال الکترون تعریف می‌کنند.

مثال: شکل روبه‌رو چگونگی انتقال الکترون از اتم‌های روی به یون‌های مس را نشان می‌دهد. نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش را بنویسید.



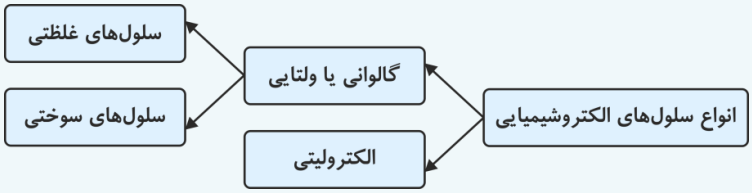
حل:

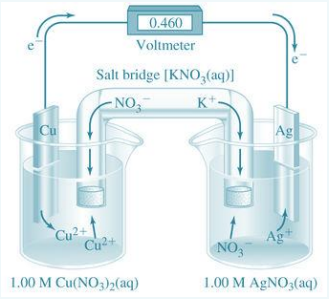
$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ نیم واکنش اکسایش اتم روی

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ نیم واکنش کاهش یون مس

■ **نکته:** نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش در سطح الکترودها روی می‌دهند. از این رو به آن‌ها واکنش‌های الکترودی می‌گویند.

سلول‌های الکتروشیمیایی





واکنش‌های شیمیایی اغلب ماهیت الکتریکی دارند. واکنش‌های الکتروشیمیایی در سلول‌های الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد. که به دو دسته تقسیم می‌شوند. در یک نوع از این سلول‌ها که به سلول‌های گالوانی یا دلتایی معروف هستند انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود اما در نوع دیگر از این سلول‌ها، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. که این نوع از سلول‌ها به سلول‌های الکترولیتی معروف هستند.

■ **نکته:** براساس مبادلهٔ الکترون در نیم واکنش‌ها، معادلهٔ کلی واکنش را موازنه می‌کنیم.

مثال: واکنش زیر را موازنه کنید:

$Mg(s) + Fe_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow MgSO_4(aq) + Fe(s)$

نیم واکنش: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

نیم واکنش: $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$

حل: ابتدا نیم واکنش‌ها را به گونه‌ای موازنه می‌کنیم که تعداد الکترون‌های مبادله شده نیز برابر باشد.

$(Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-) \times 3$

$\underline{(Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe) \times 2}$ (چون در $Fe_2(SO_4)_3$ وجود دارد $2Fe$)

$3Mg + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe + 3Mg^{2+}$

حال دو نیم واکنش را جمع می‌کنیم:

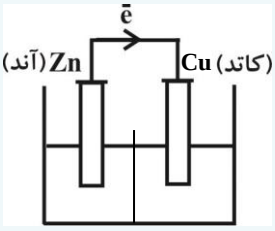
Fe^{3+} همان $Fe_2(SO_4)_3$ و Mg^{2+} نیز همان $MgSO_4$ است پس داریم:

$3Mg(s) + Fe_2(SO_4)_3(aq) \rightarrow 3MgSO_4(aq) + 2Fe(s)$

الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش روی می‌دهد، آند و الکترودی که در سطح آن عمل کاهش رخ می‌دهد، کاتد نامیده می‌شود.
جهت حرکت الکترون از آند به سمت کاتد است.

مثال: سلول الکتروشیمیایی روی- مس را رسم کرده و کاتد، آند و جهت حرکت الکترون در آن را مشخص کنید.

حل:



سری الکتروشیمیایی عناصر

سری الکتروشیمیایی عناصر یا جدول پتانسیل‌های کاهشی استاندارد، فهرستی است که در آن عناصر براساس پتانسیل‌های کاهشی استاندارد (E°) در دما $25^\circ C$ مرتب شده‌اند و براساس این جدول هر عنصری که بالاتر از عنصر دیگر باشد، راحت‌تر الکترون از دست می‌دهد و در یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی در مقابل فلزات یا عناصر پایین‌تر از خود نقش آند را ایفا می‌کند.

برخی از عناصر و پتانسیل‌های کاهشی استاندارد آن‌ها:

نام عنصر و نماد آن	پتانسیل کاهش استاندارد
پتاسیم (K)	-۲/۹۲
کلسیم (Ca)	-۲/۸۴
سدیم (Na)	-۲/۷۱
منیزیم (Mg)	-۲/۳۷
آلومینیوم (Al)	-۱/۶۶
روی (Zn)	-۰/۷۶
آهن (Fe(II))	-۰/۴۴
مس (Cu(II))	+۰/۳۴
نقره (Ag)	+۰/۸

با توجه به این جدول، با تشکیل سلول گالوانی بین دو عنصر، عنصری که در جدول جایگاه بالاتر دارد آند سلول و عنصر پایین‌تر، کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد.

در یک سلول الکترولیتی، باتری با صرف انرژی الکتریکی، الکترون‌های لازم را از الکترود مثبت (آند) دریافت می‌کند و به الکترود منفی (کاتد) روانه می‌کند.

مثال: سلول الکترولیتی روی- مس را رسم کرده و کاتد، آند و جهت حرکت الکترون را در آن مشخص کنید.

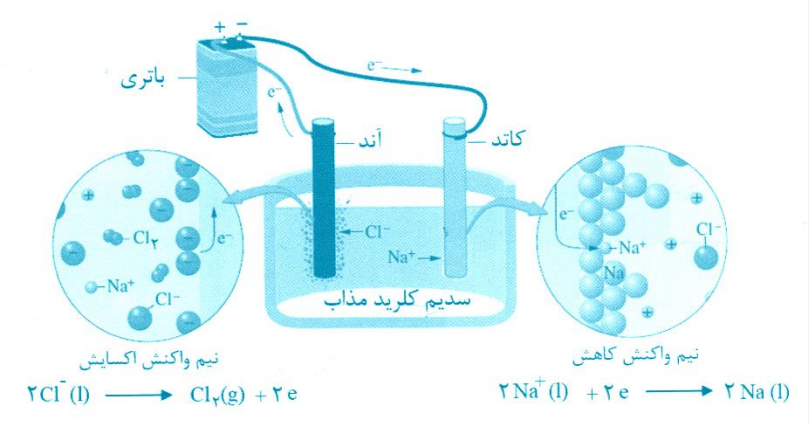
حل:

سلول‌های الکترولیتی کاربردهای مختلفی دارند که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود:

برق کافت

تجزیهٔ یک ماده به وسیلهٔ جریان برق را برق کافت گویند. ظرف «برق کافت» نوعی سلول الکترولیتی است که انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند.

برق کافت در محلول‌های رقیق و غلیظ نمک طعام متفاوت است.



■**نکته:** در برق کافت محلول غلیظ نمک خوراکی (NaCl)، رقابت کاتدی بین یون $Na^+_{(aq)}$ و مولکول H_2O وجود دارد. مولکول‌های آب در رقابت کاتدی با کاتیون‌های گروه یک (Na و K و ...) برنده هستند بنابراین نیم واکنش کاتدی به‌صورت زیر است:

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$

درآند رقابت بین $Cl^-_{(aq)}$ غلیظ و مولکول آب است. که محلول غلیظ Cl^- برنده است.

پس نیم واکنش آندی به‌صورت زیر است:

$$2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

پس محلول حاصل از برق کافت NaCl غلیظ، محلول بازی خواهد بود.

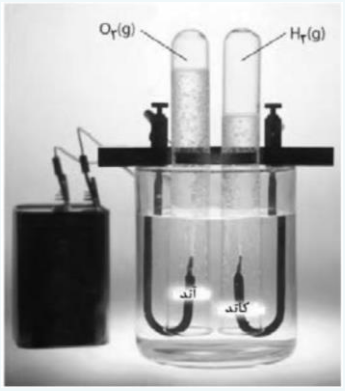
فنل فتالئین و متیل نارنجی دو شناساگر هستند که برای شناسایی محیط‌های اسیدی و بازی به کار می‌روند، فنل فتالئین در محیط بازی به رنگ ارغوانی و متیل نارنجی در محیط بازی به رنگ زرد در می‌آید.

بنابراین با اضافه کردن مقداری از فنل فتالئین به اطراف کاتد، محلول به رنگ ارغوانی و با افزودن مقداری متیل نارنجی به اطراف کاتد، محلول به رنگ زرد در می‌آید.

■**نکته:** برق کافت محلول رقیق NaCl، هم در رقابت کاتدی و هم در رقابت آندی، آب برنده است. پس PH محلول حاصل از برق کافت تغییر نمی‌کند.

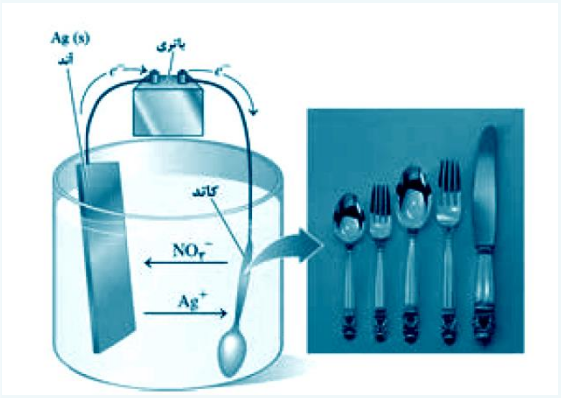
● برق کافت آب

در طی این نوع برق کافت، آب به عنصرهای هیدروژن و اکسیژن تجزیه می‌شود. چون تنها گونه موجود در ظرف مولکول‌های آب (H_2O) هستند، هم در نیم واکنش اکسایش و هم در نیم واکنش کاهش شرکت می‌کنند و به ترتیب گازهای اکسیژن و هیدروژن تولید می‌شوند.



آبکاری فلزها

آبکاری از کاربردهای سلول‌های الکترولیتی است. در این عمل به کمک یک سلول الکترولیتی لایهٔ نازکی از یک فلز بر روی یک جسم پوشانده می‌شود.



نکته: فلز پوشاننده در قطب مثبت (آند) و جسمی که باید روکش روی آن ایجاد شود در قطب منفی (کاتد) قرار می‌گیرد. در این فرآیند الکترولیت مورد استفاده، باید دارای یون‌های فلزی باشد که قرار است لایهٔ نازکی از آن روی جسم دیگر ایجاد شود.

در گذشته این فرایند اساساً برای رسوب دادن نیکل، طلا، نقره و... بر روی جواهرآلات، چاقو، قاشق و چنگال، قطعات دوچرخه و... به‌کار می‌رفت.

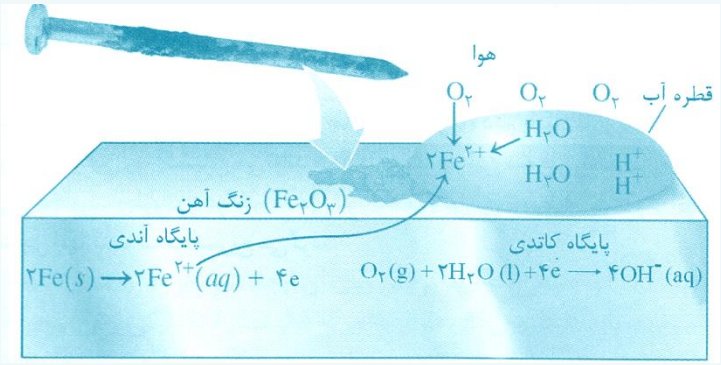
امروزه آبکاری نه تنها مرحله‌ی نهایی تولید بعضی محصولات است بلکه برای ایجاد پوشش‌های محافظتی مثل کادمیم،کروم یا اکسید آلومینیوم روی قطعات به کار می‌رود.

خوردگی آهن

خوردگی آهن سالانه خسارت‌های فراوانی به اقتصاد کشورها می‌زند. به طوری که در کشورهای صنعتی حدود ۲۰ درصد از آهن و فولاد تولیدی، برای جایگزین کردن با قطعاتی که خورده شده‌اند به‌کار می‌رود.

به تُرد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی گفته می‌شود.

در خوردگی آهن، نوعی سلول گالوانی تشکیل می‌شود. زیرا نیم واکنش اکسایش و کاهش در دو بخش مختلف یک قطعه‌ی آهن تشکیل می‌شود. در این صورت الکترون‌ها از محلی در سطح فلز به محل دیگر مهاجرت می‌کنند. در این فرآیند به محل اول پایگاه آندی و به محل دوم پایگاه کاتدی گفته می‌شود.



در سری الکتروشیمیایی، جایگاه سه فلز طلا، پلاتین و پالادیم پایین‌تر از اکسیژن است ولی جایگاه آهن و سایر فلزها از اکسیژن بالاتر است. از این رو اکسیژن می‌تواند همهٔ فلزها به جز این سه فلز را به طور خودبه‌خود اکسید کند.

نکته: آهن در مجاورت رطوبت و هوا خورده می‌شود و خوردگی آن توسط اسیدها و بر اثر تماس با فلزهایی نظیر قلع یا مس که فعالیت شیمیایی آن‌ها کم‌تر است، تسریع می‌شود.

نکته: برای جلوگیری از زنگ زدن آهن، باید آن را از رطوبت و هوا توسط پوششی از رنگ، گریس یا فلز دیگری دور نگه داریم یا فعالیت شیمیایی آن را با تشکیل آلیاژ، پایین بیاوریم. اگر آهن به فلز دیگری مانند منیزیم، روی یا آلومینیوم متصل شود، سلولی تشکیل می‌دهد که در آن سلول، آهن نقش کاتد را دارد و سالم می‌ماند. به این روش حفاظت از آهن، حفاظت کاتدی می‌گویند زیرا آهن با اتصال به این فلزات نقش کاتد سلول تشکیل شده را، ایفا می‌کنند.