

فصل ۱۴

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

حال توجه خود را به چند روش معطوف می‌داریم که بر اساس واکنشهای اکسایش/اکسایش استوارند. این روشها که در فصلهای ۱۵ تا ۱۹ بررسی می‌شوند عبارتند از تیتراژ اکسایش/کاهش، پتانسیل سنجی، کولن سنجی، الکترووزنی و ولتامتری. در این فصل اصول شیمی الکتروآنالیتیکی که برای درک نظری این روشها مورد نیاز است بررسی می‌شود.

واکنشهای اکسایش/کاهش را گاهی واکنشهای اکسایش می‌نامند.

۱۴ الف واکنشهای اکسایش/کاهش

واکنش اکسایش/کاهش واکنشی است که در آن الکترونها از یک واکنش‌دهنده به دیگری منتقل می‌شوند. مثالی از این نوع اکسایش آهن (II) به وسیله سریم (IV) است. واکنش توسط معادله زیر توصیف می‌شود:

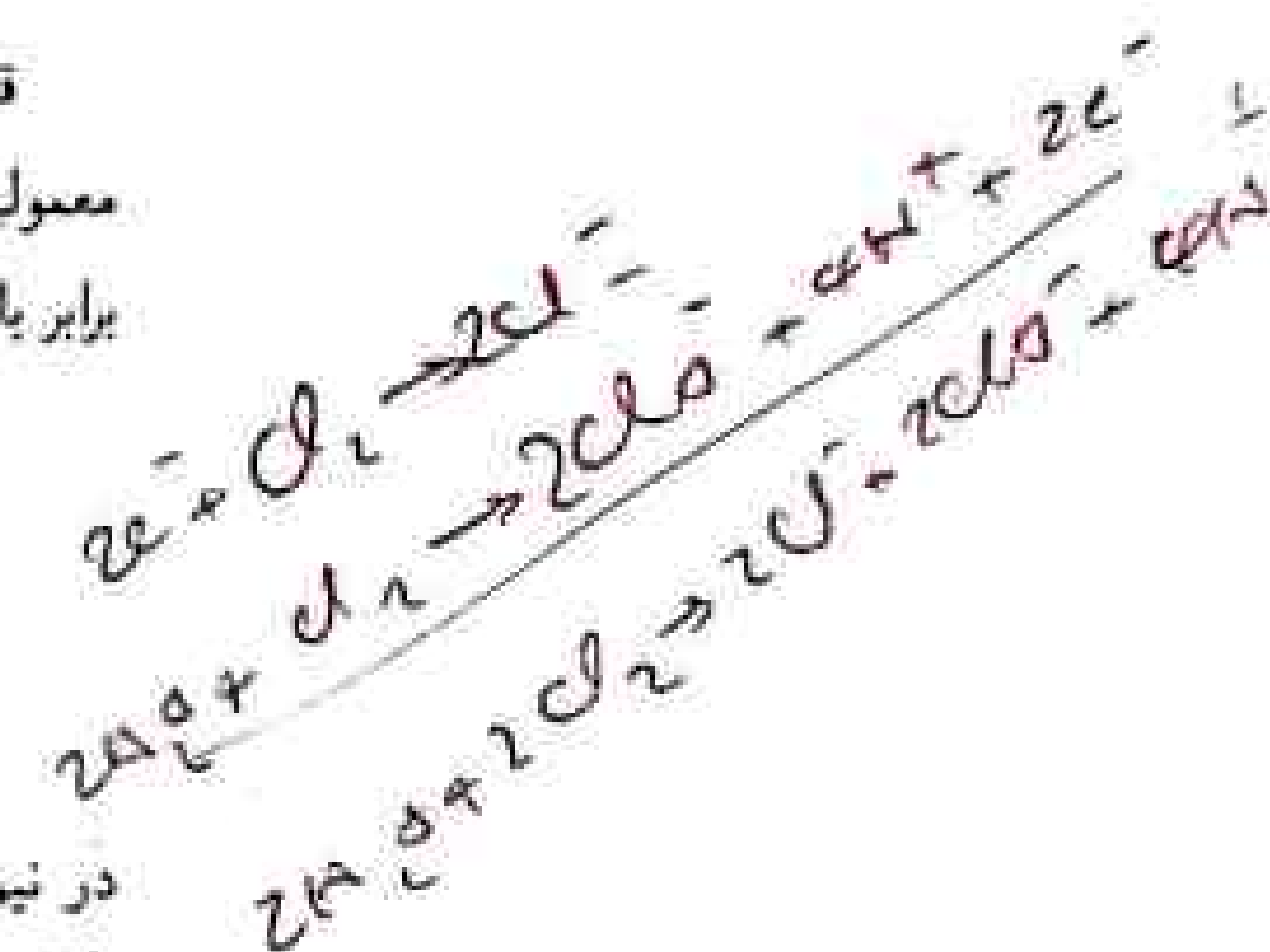
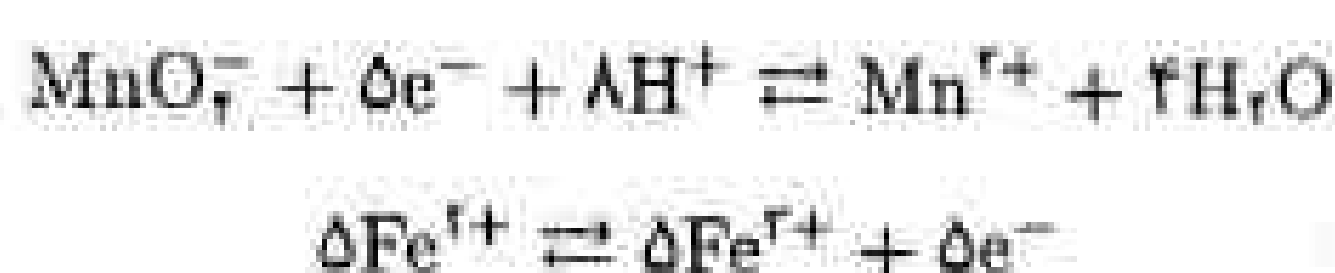


در اینجا، یون Ce^{4+} یک الکترون از Fe^{2+} می‌گیرد تا یونهای Ce^{3+} و Fe^{3+} را تشکیل دهد. جسمی مانند Ce^{4+} که تمایل قوی برای گرفتن الکترونها دارد و بنابراین الکترونها را از گونه‌های دیگر خارج می‌سازد عامل اکسند یا اکسند نامیده می‌شود. عامل کاهش یا کاهش‌دهنده واکنشگری مانند Fe^{2+} است که به گونه دیگر الکترون می‌دهد. با توجه به معادله ۱-۱۴، می‌توان گفت که Fe^{2+} توسط Ce^{4+} اکسید و Ce^{4+} توسط Fe^{2+} کاهش شده است. هر معادله اکسایش/کاهش را می‌توان به دو نیم‌واکنش تقسیم کرد که به وضوح نشان دهند کدام گونه الکترون گرفته است و کدام گونه الکترون از دست داده است. مثلاً معادله ۱-۱۴ متشکل از دو نیم‌واکنش زیر است:



شایان توجه است که نیم‌واکنش یک پدیده نظری است. یک نیم‌واکنش نمی‌تواند به تنهایی در محلول انجام شود. این نیم‌واکنش همیشه با یک نیم‌واکنش دیگر همراه است.

قواعد برای متوازن کردن نیم واکنشها مانند قواعد به کار گرفته شده برای متوازن کردن واکنشهای معمولی است؛ یعنی، تعداد اتمهای هر عنصر و همچنین بار خالص در دو طرف معادله باید برابر باشد. بنابراین، برای اکسایش Fe^{2+} با MnO_4^- ، نیم واکنشها عبارتند از:



در نیم واکنش اول، بار خالص در طرف چپ $+2 = (-1 - 5 + 8)$ است که با بار طرف راست یکی است. توجه کنید نیم واکنش $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ را در ۵ ضرب کرده ایم تا اینکه تعداد الکترونها گرفته شده توسط MnO_4^- با تعداد الکترونها داده شده توسط Fe^{2+} برابر شود. معادله یونی خالص متوازن برای کل واکنش توسط جمع کردن دو نیم واکنش به دست می آید:



۱۴ الف- مقایسه واکنشهای اکسایش/کاهش با واکنشهای اسید/باز

واکنشهای اکسایش/کاهش را می توان مشابه واکنشهای اسید/باز بر طبق نظریه برونشتدلاری (بخش ۶ الف-۲) در نظر گرفت. هر دو واکنش شامل انتقال یک یا چند ذره باردار از یک دهنده به یک گیرنده اند؛ ذرات باردار در واکنش اکسایش/کاهش الکترون و در خنثی شدن پروتون هستند. هنگامی که یک اسید پروتون از دست می دهد، به باز مزدوج خود تبدیل می شود که قادر است پروتون قبول کند. به طریق مشابه، هنگامی که یک عامل کاهنده الکترون از دست می دهد، به صورت یک عامل اکسنده در می آید که می تواند الکترون قبول کند. این محصول را می توان یک اکسنده مزدوج نامید (به ندرت چنین است). بنابراین معادله کلی برای واکنش اکسایش/کاهش را می توان به صورت زیر نوشت:



در اینجا، اکسنده Ox_2 الکترون از Red_1 قبول می کند تا کاهنده جدید Red_2 را تشکیل دهد. همزمان، کاهنده Red_1 الکترون از دست می دهد و به صورت عامل اکسنده Ox_1 در می آید. در صورتی که از شواهد شیمیایی بدانیم تعادل در معادله ۱۴-۲ به طرف راست پیش می رود، می توان گفت که Ox_2 الکترون پذیر بهتری (اکسنده قویتری) از Ox_1 است. علاوه بر این، Red_1 الکترون ده مؤثرتری (کاهنده بهتری) از Red_2 است.

توجه کنید که در نظریه برونشتدلاری، واکنش اسید/باز به وسیله معادله زیر توصیف می شود:



نکته ۱-۱۴

متوازن کردن معادله‌های اکسایشی

دانستن چگونگی موازنه کردن واکنشهای اکسایش/کاهش برای درک تمامی پدیده‌های بررسی شده در این کتاب الزامی است. گرچه احتمالاً این فن را از درس شیمی عمومی به خاطر دارید، در اینجا مروری سریع ارائه می‌شود تا به خاطر آورید که چگونه این فرایند عمل می‌کند. برای تمرین، اجازه دهید معادله زیر را پس از افزودن H^+ ، OH^- یا H_2O مورد نیاز کامل و موازنه کنیم:



ابتدا باید دو نیم‌واکنش درگیر را بنویسیم و موازنه کنیم. برای MnO_4^- می‌نویسیم:



برای مصرف شدن چهار اکسیژن در سمت چپ، هشت H^+ اضافه می‌کنیم:



برای موازنه کردن بار، به پنج الکترون در سمت چپ نیاز است:



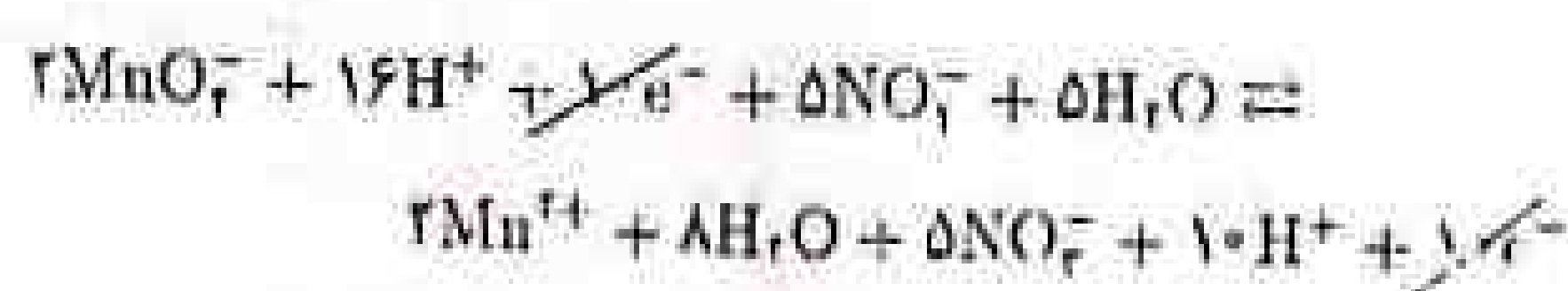
برای نیم‌واکنش نیتريت، یک H_2O به سمت چپ اضافه می‌کنیم تا اکسیژن مورد نیاز را تأمین کند:



سه الکترون به سمت راست می‌افزاییم تا بار را موازنه کنیم:



قبل از ترکیب کردن دو معادله، اولی را باید در ۲ و دومی را ۵ ضرب کنیم تا الکترون‌ها حذف شوند. سپس دو معادله را جمع می‌کنیم و بنابراین خواهیم داشت:



که به صورت زیر توأرایی می‌شود:



مثال ۱۴-۱

واکنشهای زیر به‌طوری که نوشته شده‌اند به‌طرف راست پیش می‌روند:



چه نتیجه‌گیری می‌توانیم در مورد قدرتهای Sn^{2+} , Sn^{4+} , H^+ و Fe^{2+} به‌عنوان الکترون‌پذیر یا عوامل اکسندۀ داشته باشیم؟

واکنش اول نشان می‌دهد که Sn^{2+} الکترون‌پذیر مؤثرتری از H^+ است، زیرا الکترون از H_2 می‌پذیرد تا H^+ را تشکیل دهد. واکنش دوم نشان می‌دهد که H^+ الکترون‌پذیر مؤثرتری از Sn^{4+} است. واکنش سوم نشان می‌دهد که Fe^{3+} الکترون‌پذیر مؤثرتری از Sn^{2+} است. بنابراین، ترتیب قدرت اکسندگی به صورت $\text{Fe}^{3+} > \text{Sn}^{4+} > \text{H}^+ > \text{Sn}^{2+}$ است.

۱۴ الف-۲ واکنشهای اکسایش/اکسایش در سلولهای الکتروشیمیایی

بسیاری از واکنشهای اکسایش/کاهش را می‌توان به دو صورت که از نظر فیزیکی کاملاً متفاوت‌اند انجام داد. مثلاً اگر نواری از مس* را در محلول حاوی نقره نیترات فرو ببریم، یونهای نقره به سطح فلز مهاجرت می‌کنند و کاهیده می‌شوند:



همزمان، مقدار هم‌ارزی از مس اکسید می‌شود:



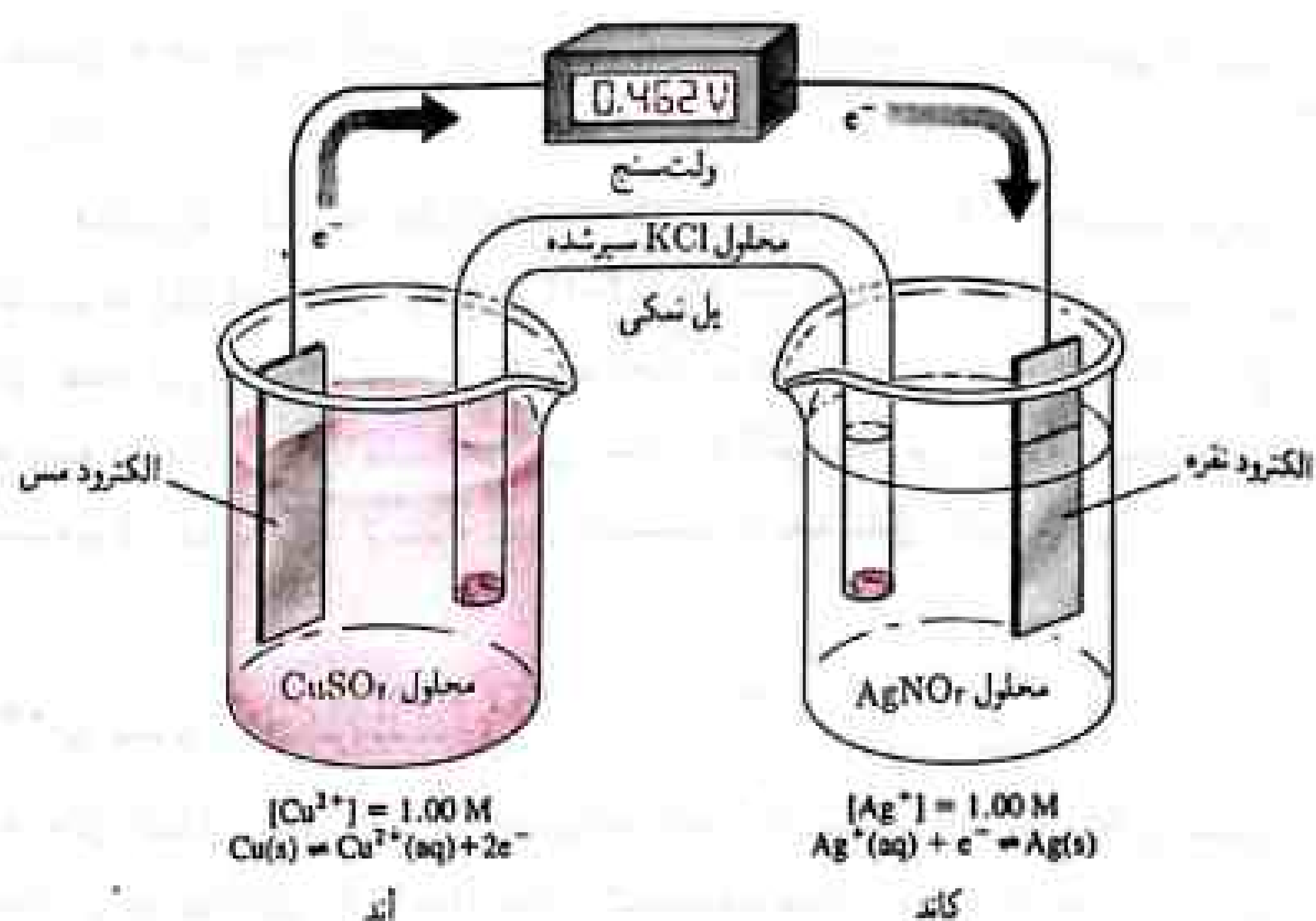
با ضرب کردن نیم‌واکنش نقره در ۲ و جمع کردن دو نیم‌واکنش، معادله یونی خالص برای فرایند کلی به‌دست می‌آید:



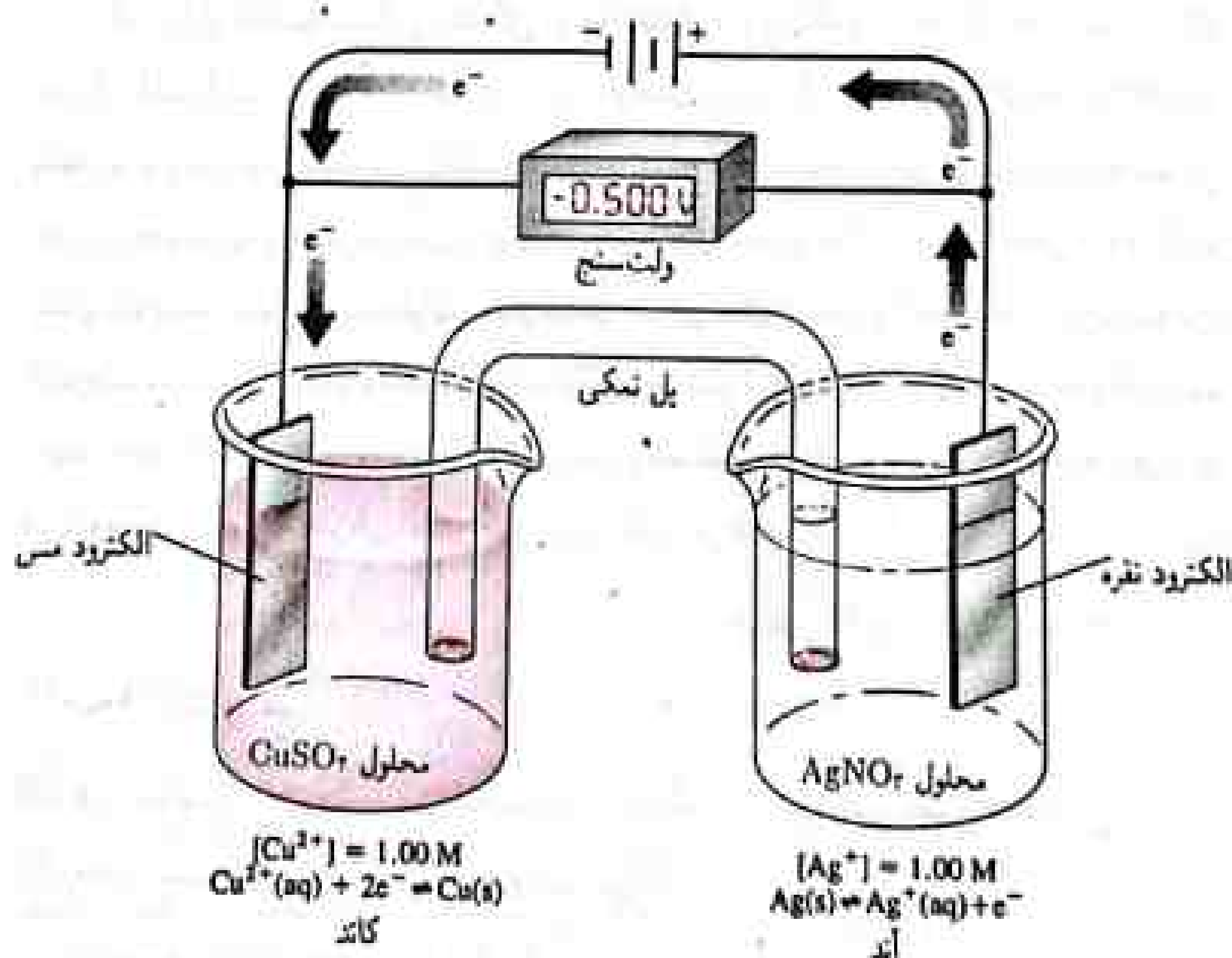
یک مشخصه منحصر به فرد واکنشهای اکسایش/کاهش این است که انتقال الکترونها و بنابراین واکنش خالص اغلب می‌تواند در یک سلول الکتروشیمیایی انجام شود که در



تصویری از «درخت نقره» که هنگام فرو بردن سیم نقره‌ای در محلولی از نقره نیترات تشکیل می‌شود.



شکل ۱۴-۱ الف سلول گالوانی.



شکل ۱۴-۱ ب سلول الکترولیتی.

آن عامل اکسنده و عامل کاهنده از نظر فیزیکی از یکدیگر جدا هستند. شکل ۱۴-۱ الف این آرایه را به نمایش می‌گذارد. توجه کنید که پل نمکی دو واکنش‌دهنده را از یکدیگر جدا می‌کند، ولی تماس الکتریکی بین دو نیم‌سلول را برقرار می‌سازد. پل نمکی از این نظر لازم است تا از واکنش مستقیم Ag^+ با فلز مس جلوگیری کند. یک رسانای فلزی خارجی دو الکتروده فلزی را متصل می‌سازد. در این سلول، مس فلزی اکسید می‌شود، یونهای نقره کاهیده می‌گردند و الکترون‌ها از طریق مدار خارجی به الکتروده نقره جریان می‌یابند. ولت‌سنج اختلاف پتانسیل بین دو فلز را در هر زمان اندازه می‌گیرد و معیاری از تمایل واکنش سلول به پیشرفت به طرف تعادل را در اختیار می‌گذارد. با پیشرفت واکنش، این تمایل و بنابراین

هنگامی که محلولهای $CuSO_4$ و $AgNO_3$ ۱ M باشند، پتانسیل سلول ۰۴۶۲ V است که در شکل ۱۴-۱ الف نشان داده شده است.

پتانسیل به طور پیوسته کاهش می‌یابد و با رسیدن به حالت تعادل برای واکنش کل صفر می‌شود.

هنگامی که پتانسیل به صفر برسد، غلظت‌های دو یون Ag(I) و Cu(II) مقادیری خواهند داشت که رابطه ثابت تعادل در معادله ۴-۱۴ را قانع کنند (باید داشت در حاشیه را ببینید). در این نقطه، هیچ جریان خالصی از الکترون‌ها انجام نمی‌شود. شایان توجه است که واکنش کل و وضعیت تعادل آن کاملاً مستقل از راهی است که واکنش انجام می‌شود، چه توسط واکنش مستقیم در یک محلول یا توسط واکنش غیرمستقیم در یک سلول الکتروشیمیایی.

۱۴ ب سلولهای الکتروشیمیایی

هر تعادل اکسایش/کاهش را می‌توان به سهولت با اندازه‌گیری پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی که در آن دو نیم‌واکنش سازنده تعادل شرکت کنند، مطالعه کرد. به این دلیل، بهتر است برخی از مشخصات سلولها را بررسی کنیم.

یک سلول الکتروشیمیایی متشکل از دو رسانا به نام الکترود است که هر یک در یک محلول الکترولیت فرو رفته است. در اکثر سلولهای مورد نظر، محلولهای اطراف دو الکترود متفاوت‌اند و باید جدا شوند تا از واکنش مستقیم بین واکنش‌دهنده‌ها جلوگیری شود. متداولترین راه برای جلوگیری از مخلوط شدن این است که یک پل نمکی مانند آنچه در شکل ۱۴-۱ الف نشان داده شده است بین محلولها قرار دهیم. در این حال رسانش الکتریسیته از یک محلول الکترولیت به محلول دیگر توسط مهاجرت یونهای پتاسیم از پل در یک جهت و یونهای کلرید در جهت دیگر انجام می‌شود. بدین طریق از تماس مستقیم بین فلز مس و یونهای نقره جلوگیری می‌شود، در حالی که جریان الکتریکی برقرار باقی می‌ماند.

۱۴ ب-۱ کاند و آند

کاند در یک سلول الکتروشیمیایی الکترودی است که در آن واکنش کاهش انجام می‌شود. آند الکترودی است که در آن اکسایش صورت می‌گیرد.

واکنشهای کاندی نوعی عبارت‌اند از:



واکنش اول در سطح یک الکترود نقره‌ای انجام می‌شود. دو واکنش دیگر در سطح یک الکترود مسی اثر مانند پلاکین صورت می‌گیرند.

رابطه ثابت تعادل برای واکنش نشان داده شده در سلول شکل ۱۴-۱ چنین است:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 4.1 \times 10^{15} \quad (4-14)$$

این رابطه بدون توجه به اینکه واکنش مستقیماً بین واکنش‌دهنده‌ها یا به طور غیرمستقیم در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود اعمال پذیر است.

پل نمکی یک محلول رساناست که برای جداسازی دو جزء سازنده یک سلول الکتروشیمیایی به کار گرفته می‌شود.

در برخی از سلولها، به نام سلولهای بدون اتصال مایع، الکترودها یک الکترولیت مشترک دارند.

کاهش در کاند و اکسایش در آند انجام می‌شود.

واکنش



هنگامی که کاند صورت می‌گیرد که هیچ گونه سهولت کاهش‌پذیری حضور نداشته باشد.

واکنش



هنگامی در آند صورت می‌گیرد که هیچ گونه به‌سبب اکسیدپذیری در محلول موجود نباشد.

نیم‌واکنش Fe^{3+} ممکن است تا حدی غیرمعمول به‌نظر رسد، زیرا به‌جای یک آنیون یک کاتیون به الکتروده مهاجرت می‌کند و یک الکترون از دست می‌دهد. به‌طوری که خواهیم دید، اکسایش یک کاتیون در آند و کاهش یک آنیون در کاتد نامتداول نیست.

سلول گالوانی الکتریسیت تولید می‌کند؛ سلول الکترولیتی الکتریسیت مصرف می‌کند.

برای هم سلول گالوانی و هم سلول الکترولیتی به یاد داشته باشید که

۱. کاهش همیشه در کاتد صورت می‌گیرد.
۲. اکسایش همیشه در آند انجام می‌شود.

در سلول برگشت پذیر، با وارونه کردن جریان، واکنش سلول معکوس می‌شود. در سلول برگشت‌ناپذیر، وارونه کردن جریان باعث می‌شود تا واکنش متفاوتی در یک یا در هر دو الکتروده انجام شود.

واکنشهای آندی نوعی عبارت‌اند از:



واکنش Cu/Cu^{2+} به یک آند مسی نیاز دارد، ولی دو واکنش دیگر می‌توانند در سطح یک الکتروده می‌انز پلاتینی انجام شوند.

۱۴-۲ انواع سلولهای الکتروشیمیایی

سلولهای الکتروشیمیایی یا گالوانی یا الکترولیتی‌اند. سلولها را همچنین می‌توان به صورت برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر دسته‌بندی کرد.

سلول گالوانی، یا ولتایی، یک باتری است که انرژی الکتریکی در خود ذخیره می‌کند. واکنشها در دو الکتروده در چنین سلولی تعادل دارند تا به‌طور خودبه‌خودی پیش روند و جریانی از الکترونها از آند به کاتد از طریق یک رسانای خارجی تولید کنند. سلول نشان‌داده‌شده در شکل ۱۴-۱ الف یک سلول گالوانی است که هنگام حرکت الکترونها از درون مدار خارجی از آند مس به کاتد نقره پتانسیلی در حدود 0.46 V تولید می‌کند.

در مقابل، سلول الکترولیتی برای عمل به یک منبع خارجی انرژی الکتریکی نیاز دارد. به‌طوری که در شکل ۱۴-۱ ب نشان داده شده است، سلول در شکل ۱۴-۱ الف با وارد کردن یک منبع 5 V ، dc به داخل مدار می‌تواند به صورت یک سلول الکترولیتی عمل کند. الکتروده نقره به پایانه مثبت منبع متصل می‌گردد و آند سلول می‌شود. الکتروده مس به پایانه منفی متصل می‌گردد و اکنون کاتد است. واکنش سلول الکترولیتی معکوس واکنش سلول گالوانی است. یعنی



سلول در شکل ۱۴-۱ مثالی از یک سلول برگشت‌پذیر است؛ یعنی سلولی که اگر در آن جهت جریان الکترونها تغییر داده شود، جهت واکنش الکتروشیمیایی معکوس می‌شود. در یک سلول برگشت‌ناپذیر، تغییر جهت جریان باعث می‌شود تا نیم‌واکنشهای کاملاً متفاوتی در یک یا هر دو الکتروده صورت گیرد.



الساندرو ولتا (۱۷۴۵ تا ۱۸۲۷)، فیزیکدان ایتالیایی، مخترع باتری‌ای به نام باتری ولتایی بود. این باتری مشکل از صفحات متناوب مس و روی بود که توسط صفحاتی از مقوای خیس شده با محلول نمک از یکدیگر جدا شده بودند. به خاطر سهم وی در پیشرفت علم الکتریسیته، واحد اختلاف پتانسیل، ولت، به افتخار او نامیده شده است.

در یک سلول، الکتریسیته توسط حرکت آنیونها به طرف آند و کاتیونها به طرف کاتد حمل می‌شود.

نکته ۱۴-۲

سلول گرانی دانیل

سلول گرانی دانیل یکی از سلولهای گالوانی اولیه بود که کاربرد عملی گسترده‌ای پیدا کرد. این سلول در اواسط سالهای ۱۸۰۰ به عنوان باتری برای نیرو دادن به سیستمهای ارتباطات تلگرافی به کار برده شد. به طوری که در شکل ۱۴-۲ نشان داده شده است، کاتد قطعه‌ای از مس بود که در محلول سیر شده‌ای از مس سولفات قرار داشت. یک محلول با چگالی به مراتب کمتری از روی سولفات رقیق به صورت لایه‌ای در بالای مس سولفات قرار داده شده بود و یک الکترود روی حجیم در این محلول فرو رفته بود. دو نیم سلول تنها توسط مرز بین دو محلول با چگالیهای متفاوت از یکدیگر جدا شده بودند. واکنشهای الکترودی عبارت‌اند از:



پتانسیل اولیه این سلول ۱٫۱۸ V است. پتانسیل این سلول نیز مانند سایر سلولهای گالوانی با به کارگیری آنها به تدریج کاهش می‌یابد.

جریان در سلول الکتروشیمیایی

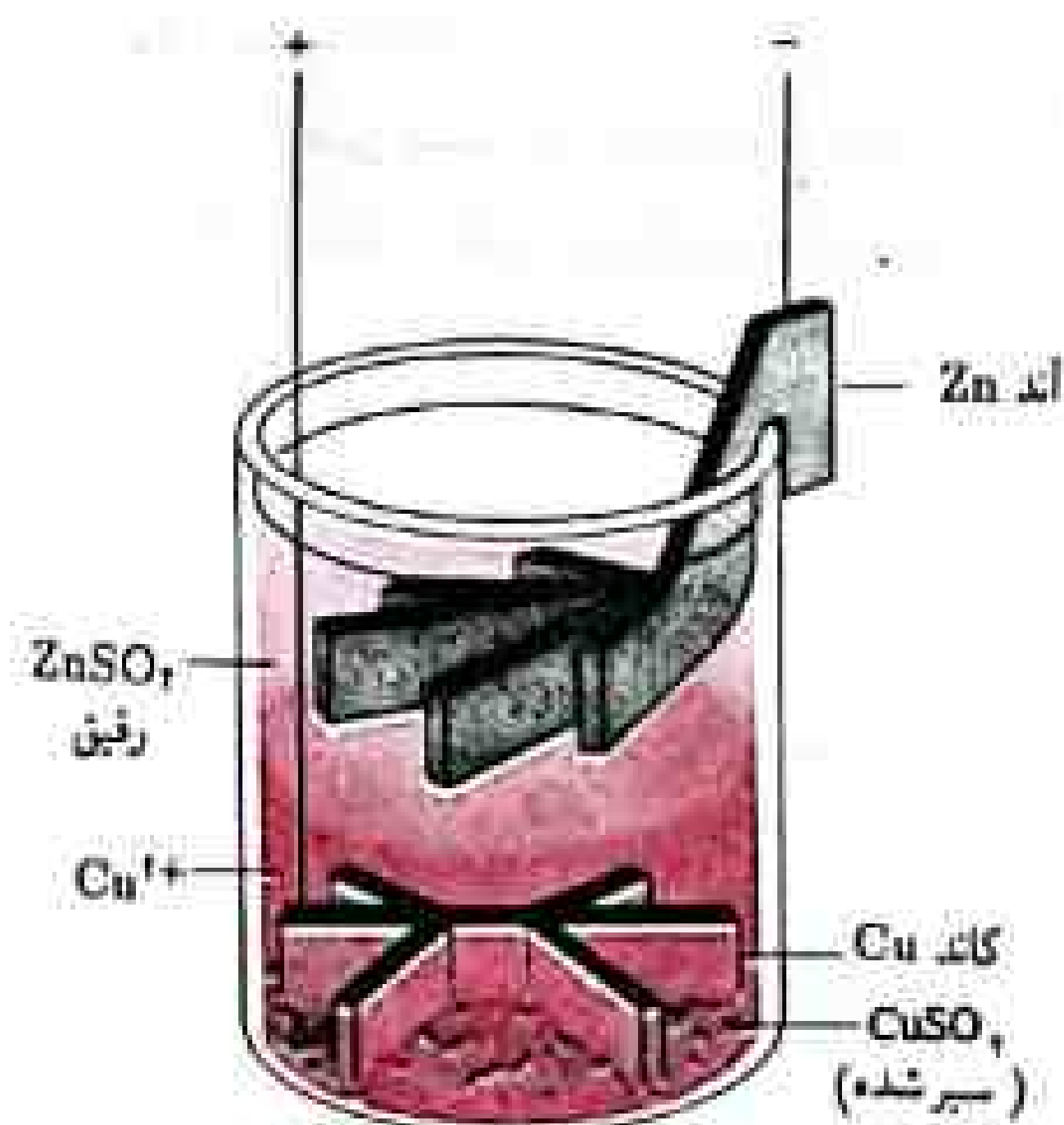
به طوری که در شکل ۱۴-۳ نشان داده شده است، الکتریسیته از درون یک سلول الکتروشیمیایی توسط سه مکانیسم منتقل می‌شود:

۱. الکترونها الکتریسیته را بین الکترودها و همچنین از درون رسانای خارجی حمل می‌کنند.

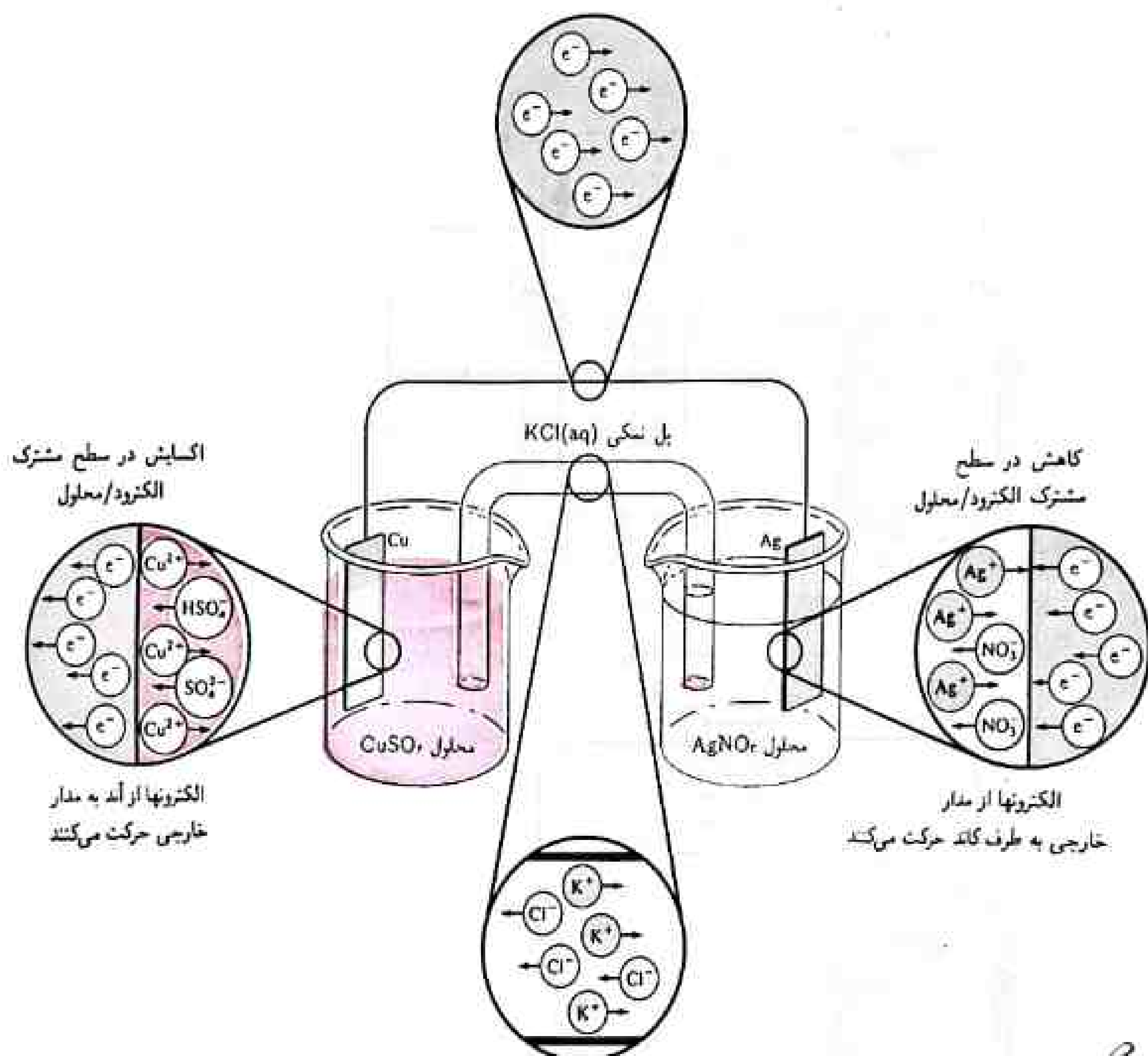
۲. آنیونها و کاتیونها الکتریسیته را در درون سلول حمل می‌کنند. به طوری که در شکل ۱۴-۳ نشان داده شده است، یونهای مس و نقره به طرف کاتد نقره حرکت می‌کنند، در حالی که آنیونهای مانند سولفات، نیترات و یون هیدروژن سولفات جذب آند مس می‌شوند. در درون پل نمکی، یونهای کلرید به طرف و به درون محفظه مس مهاجرت می‌کنند، در حالی که یونهای پتاسیم در جهت عکس حرکت می‌کنند.

۳. رسانش یونی محلول توسط واکنش کاهش در کاتد و واکنش اکسایش در آند با رسانش الکتریکی جفت می‌شود.

مرز فازی بین یک الکترود و محلول آن را سطح مشترک می‌نامند.



شکل ۱۴-۲ سلول گرانی دانیل.



شکل ۱۴-۳ حرکت یون در سلول گالوانی.

یونهای منفی در پیل نمکی به طرف آند حرکت می‌کنند؛
یونهای مثبت به طرف کاتد حرکت می‌کنند

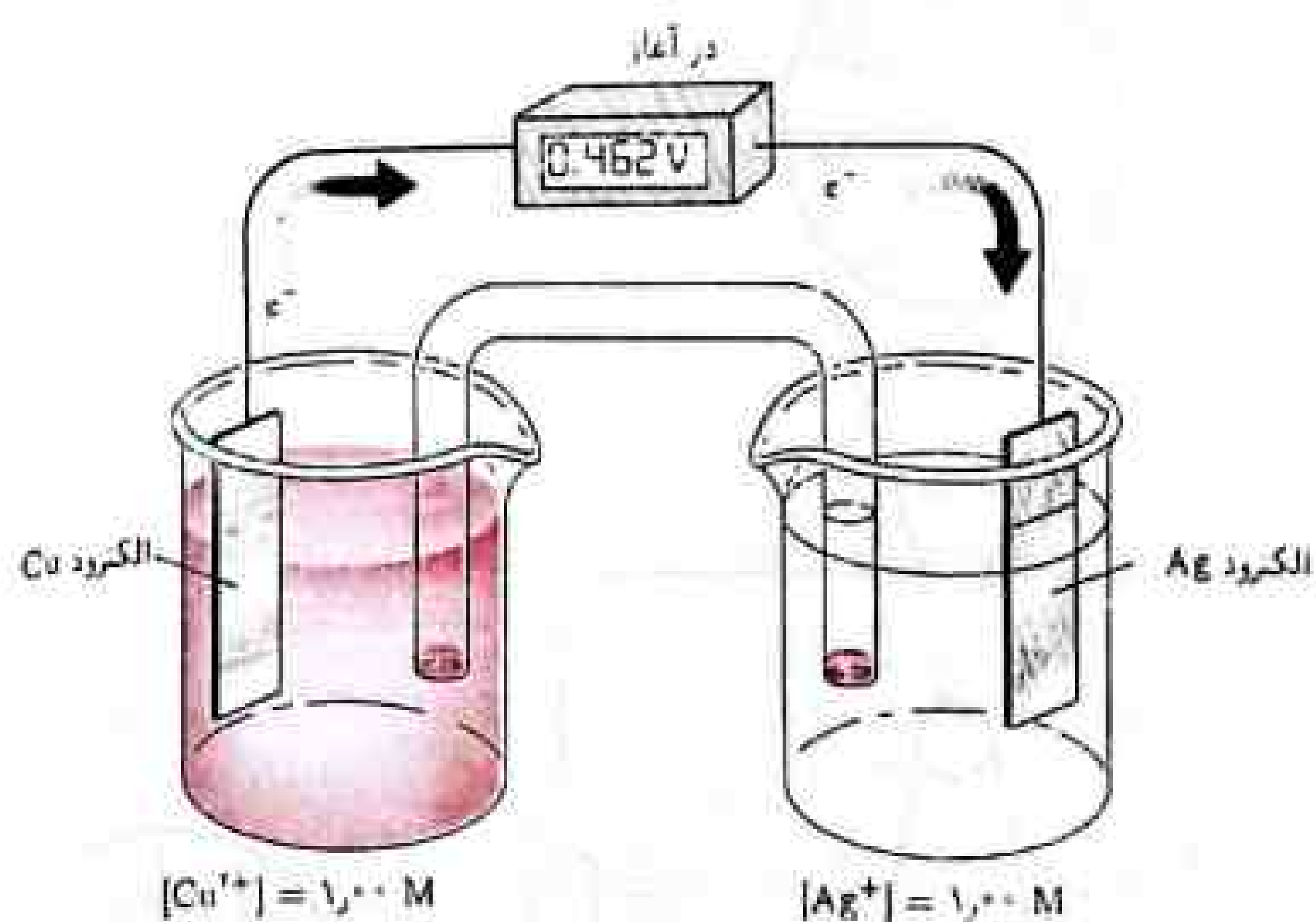
۱۴ چ پتانسیل الکترود

اختلاف پتانسیلی که بین کاتد و آند سلول در شکل ۱۴-۱ الف ظاهر می‌شود معیاری از تمایل واکنش

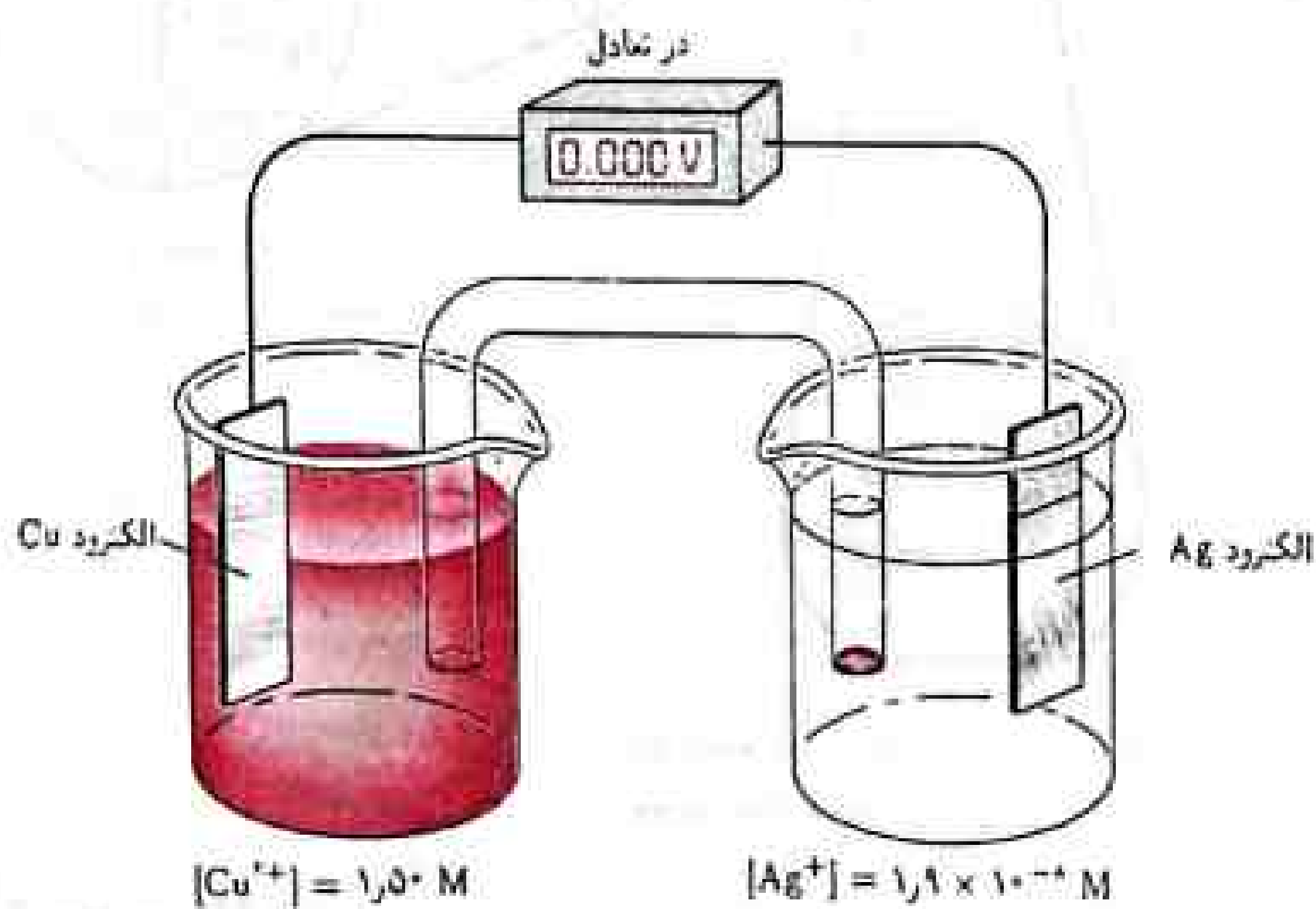


برای پیشرفت از شرایط غیر تعادلی به حالت تعادلی است. بنابراین، به طوری که در شکل ۱۴-۴ الف نشان داده شده است، چنانچه فعالیت یونهای مس و نقره در سلول 10^{-4} M باشد، پتانسیلی برابر 0.462 V ظاهر می‌شود که نشان می‌دهد این واکنش کاملاً از حالت تعادل فاصله دارد. با پیشرفت واکنش، پتانسیل کوچک و کوچکتر می‌شود تا اینکه، در تعادل، سنج پتانسیل 0.00 V را نشان دهد. به طوری که در شکل ۱۴-۴ ب نشان داده شده است، غلظت تعادلی یون مس به مقدار جزئی کمتر از $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ و غلظت یون نقره $1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ است.

برای محاسبه دقیق پتانسیل سلول، لازم است به جای غلظت مولار، فعالیت واکنش دهنده‌ها را بدانیم.



(الف)



(ب)

شکل ۴-۱۴ تغییر در پتانسیل سلول پس از عبور جریان

پتانسیل سلولهایی مانند آنچه در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است برابر یا تفاوت بین پتانسیل‌های دو نیم‌سلول یا الکترود تک است، یکی مربوط به نیم‌واکنش در کاتد تقاره ($E_{\text{کاتد}}$) و دیگری مربوط به نیم‌واکنش در آند مس ($E_{\text{آند}}$).

اگرچه نمی‌توانیم پتانسیل‌های مطلق این گونه الکترودها را اندازه بگیریم (نکته ۴-۱۴) و ببینید، ولی می‌توانیم پتانسیل‌های الکترودی نسبی را به سهولت تعیین کنیم. مثلاً چنانچه آند مس در شکل ۴-۱۴ الف را با الکترود کادمیومی که در محلول کادمیم سولفات فرو رفته است جانشین کنیم، ولت‌سنج پتانسیلی حدود ۰٫۷۰ V بزرگتر از پتانسیل سلول اولیه نشان می‌دهد.

از آنجا که محفظه کاند بدون تغییر باقی می‌ماند، نتیجه می‌گیریم که پتانسیل نیم سلول برای اکسایش کادمیم حدود ۷۷۰ بزرگتر از پتانسیل برای مس است (یعنی، کادمیم کاهنده قویتری از مس است). تمایل یونهای دیگر برای دادن الکترونها را همچنین می‌توان توسط جانشین کردن نیم سلول آند و تغییر ندادن نیم سلول کاند مقایسه کرد.

نکته ۱۴-۳

چرا نمی‌توان پتانسیل الکتروود مطلق را اندازه گرفت

با اینکه اندازه‌گیری پتانسیل نسبی نیم سلولها مشکل نیست، ولی تعیین پتانسیل مطلق نیم سلولها ناممکن است، زیرا تمامی وسایل اندازه‌گیری ولتاژ تنها تفاوت در پتانسیلها را اندازه می‌گیرند.

برای اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروود، یک تماس ولت‌سنج به الکتروود مورد نظر متصل می‌شود. تماس الکتریکی دیگر سنج باید از طریق رسانای دیگر با محلول در محفظه الکتروود برقرار شود. با این همه، اگر قرار است بار جریان یابد و پتانسیل اندازه‌گیری شود، این تماس دوم به ناچار شامل یک سطح مشترک جامد/محلول است که به عنوان نیم سلول دومی عمل می‌کند که در آن تغییر شیمیایی باید صورت گیرد. یک پتانسیل مربوط به این واکنش دوم است. بنابراین، آنچه تعیین می‌شود پتانسیل مطلق نیم سلول نیست، بلکه تفاوت بین پتانسیل سلول مورد نظر و پتانسیل نیم سلول مشکل از تماس دوم و محلول است. عدم توانایی ما در اندازه‌گیری پتانسیلهای مطلق نیم سلولها مشکلی به وجود نمی‌آورد، زیرا پتانسیلهای نسبی نیم سلولها نیز به همان اندازه مفیدند، مشروط بر اینکه تمامی در برابر یک نیم سلول مرجع مشترک اندازه‌گیری شوند. پتانسیلهای نسبی را می‌توان ترکیب کرد تا پتانسیل سلولها به دست آیند. همچنین می‌توان پتانسیلهای نسبی را برای محاسبه ثابت تعادلها و تولید منحنی نیتراسیونها به کار گرفت.

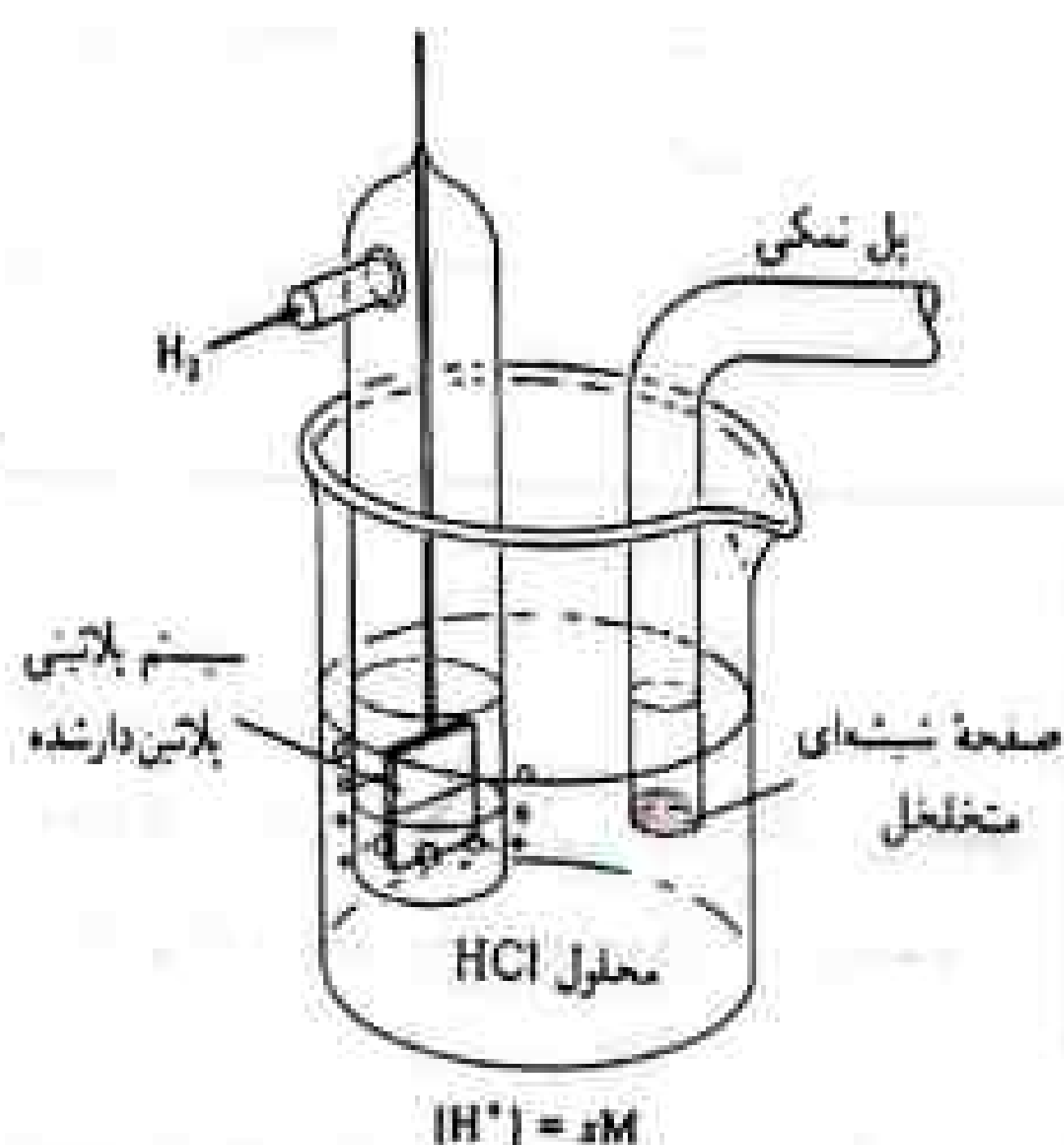
۱۴-ج۱ الکتروود مرجع هیدروژن استاندارد

الکتروود هیدروژن استاندارد را گاهی الکتروود هیدروژن نرمال نیز می‌نامند.

برای اینکه داده‌های پتانسیل الکتروودی مفید باشند و به طور گسترده‌ای به کار روند، باید نیم سلول مرجعی را در نظر بگیریم که تمامی نیم سلولهای دیگر نسبت به آن مقایسه شوند. چنین الکتروودی باید به سهولت ساخته شود، برگشت پذیر باشد و در رفتار خود بسیار تکرار پذیر باشد. الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) این مشخصات را دارد و به عنوان یک الکتروود مرجع جهانی برای سالهای متعددی در سراسر جهان به کار گرفته شده است. این الکتروود یک الکتروود گازی نوعی است.

پلاتین سیاه واکنش نشان داده شده در معادله ۱۴-۶ را کاتالیز می‌کند. به یاد داشته باشید که کاتالیزگر موقعیت تعادل را تغییر نمی‌دهد، بلکه زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل را کوتاه می‌کند.

شکل ۱۴-۵ جگونگی ساخت یک الکتروود هیدروژن را نشان می‌دهد. رسانای فلزی قطعه‌ای از پلاتین است که با ذرات ریز پلاتین (پلاتین سیاه) اندود یا پلاتین دار شده است تا مساحت سطح ویژه آن افزایش یابد. این الکتروود در یک محلول اسیدی آبی با فعالیت معلوم و ثابتی از یون هیدروژن فرو برده می‌شود. محلول با جوشیدن گاز هیدروژن در فشار ثابت روی



شکل ۱۴-۵ الکترود گاز هیدروژن

سطح الکترود با این گاز سیر شده نگه داشته می‌شود. پلاتین در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کند و تنها به عنوان مکانی که در آن الکترون‌ها انتقال می‌یابند عمل می‌کند. واکنشی که باعث ظهور پتانسیل در این الکترود می‌شود در زیر آمده است:



الکترود هیدروژن برگشت پذیر است و بسته به نیم‌واکنشی که با آن جفت می‌شود، هم به عنوان آند و هم به عنوان کاتد عمل می‌کند. هنگامی که این الکترود به عنوان آند عمل کند، هیدروژن به یونهای هیدروژن اکسید می‌شود. هنگامی که الکترود هیدروژن به عنوان کاتد عمل کند، یون هیدروژن به هیدروژن مولکولی کاهش می‌شود.

پتانسیل الکترود هیدروژن به دما و به فعالیتهای یون هیدروژن و هیدروژن مولکولی در محلول وابسته است. فعالیت هیدروژن مولکولی به نوبه خود متناسب با فشار گاز به کار برده شده است که محلول را با گاز سیر شده نگه می‌دارد. برای الکترود هیدروژن استاندارد، فعالیت یون هیدروژن برابر یک و فشار جزئی گاز یک اتمسفر در نظر گرفته شده است. طبق قرارداد، پتانسیل الکترود هیدروژن استاندارد در تمامی دماها برابر مقدار صفر در نظر گرفته شده است. در نتیجه این تعریف، هر پتانسیلی که در یک سلول گالوانی متشکل از الکترود هیدروژن استاندارد و الکترود دیگری ظاهر شود به طور کامل به الکترود دیگر نسبت داده می‌شود.

چند الکترود مرجع دیگر که برای اندازه‌گیریهای روزمره مناسب‌ترند ابداع شده‌اند. برخی از این الکترودها در بخش ۱۷ ب توصیف می‌شوند.



۱۴-۲ تعریف پتانسیل الکترود

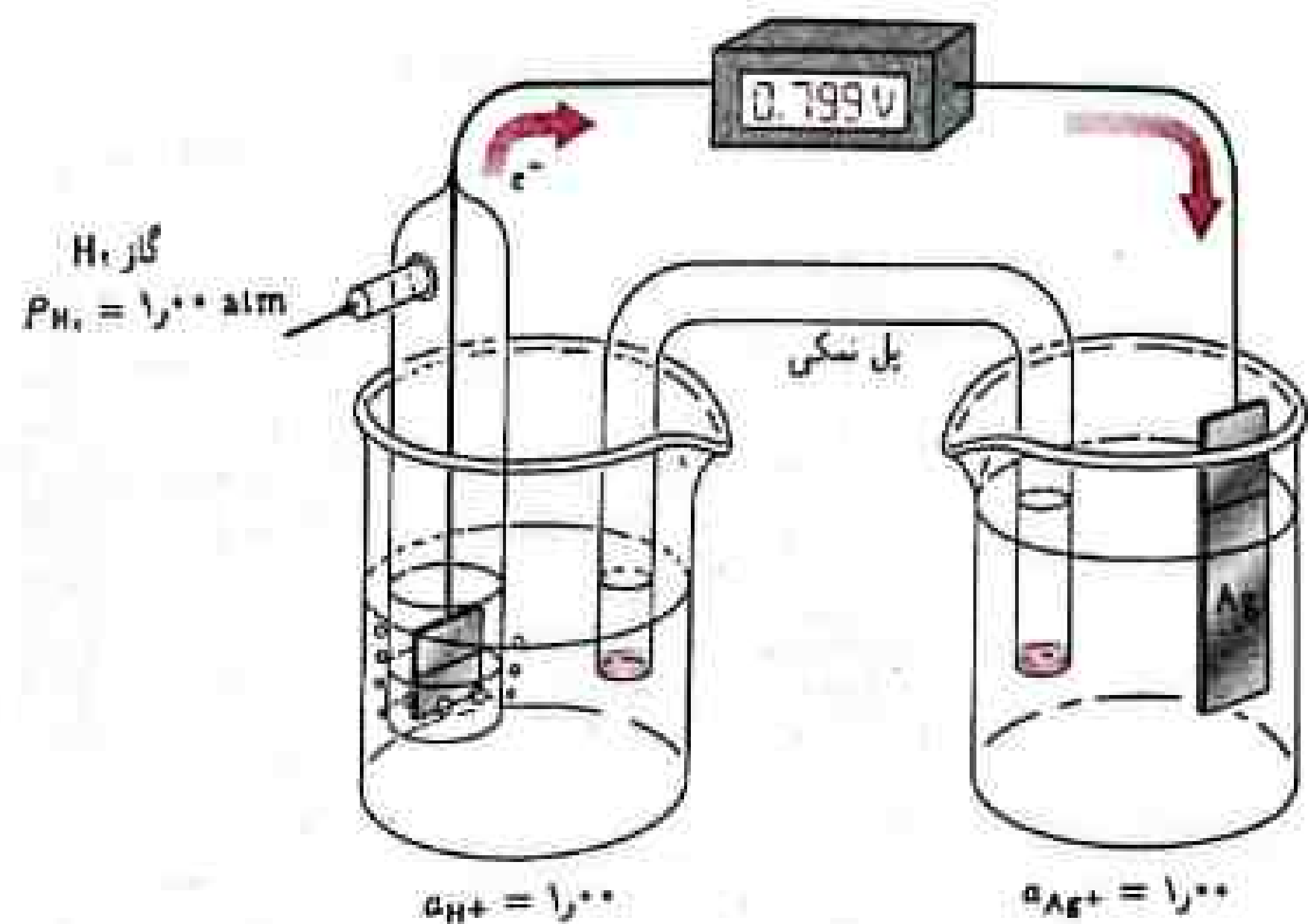
پتانسیل الکترود به صورت پتانسیل یک سلول متشکل از الکترود مورد نظر که به صورت کاتد عمل می‌کند و الکترود هیدروژن استاندارد که به صورت آند عمل می‌کند تعریف می‌شود. باید تأکید کرد که علی‌رغم نام آن، پتانسیل الکترود در واقع پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی است.

واکنش نشان داده شده در معادله ۶-۱۴ متشکل از دو تعادل است:



جریان پیوسته گاز در فشار ثابت باعث می‌شود تا محلول غلظت ثابتی از هیدروژن مولکولی داشته باشد.

در $a_{H^+} = 1$ و $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ پتانسیل الکترود هیدروژن در تمام دماها $V = 0$ است.



شکل ۶-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود استاندارد برای $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$

پتانسیل الکترود پتانسیل سلولی است که در آن الکترود هیدروژن استاندارد آند است.

که الکترود مرجع به دقت تعریف شده است. مناسبتر است که آن را «پتانسیل الکترود نسبی» بنامیم (ولی به ندرت چنین است).

سلول در شکل ۶-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود را برای نیم‌واکنش زیر به نمایش می‌گذارد:



در اینجا، نیم‌سلول طرف راست مشکل از یک سیم نقره خالص در تماس با محلولی است که فعالیت یون نقره آن 1.00 است؛ الکترود در طرف چپ الکترود هیدروژن استاندارد است. این سلول گالوانی پتانسیلی برابر 0.799 V ظاهر می‌سازد که در آن الکترود نقره به عنوان کاتد عمل می‌کند؛ یعنی واکنش خودبه‌خودی سلول چنین است:



یک نیم‌سلول گاهی یک زوج نامیده می‌شود.

از آنجا که الکترود نقره به عنوان کاتد عمل می‌کند، پتانسیل اندازه‌گیری شده، طبق تعریف، پتانسیل الکترود برای نیم‌واکنش نقره (یا زوج نقره) است. توجه کنید که الکترود نقره نسبت به آند هیدروژن مثبت است (یعنی، الکترون‌ها از آند هیدروژن منفی به کاتد نقره جریان می‌یابند). بنابراین به پتانسیل الکترود علامت مثبت داده می‌شود و می‌توان نوشت:

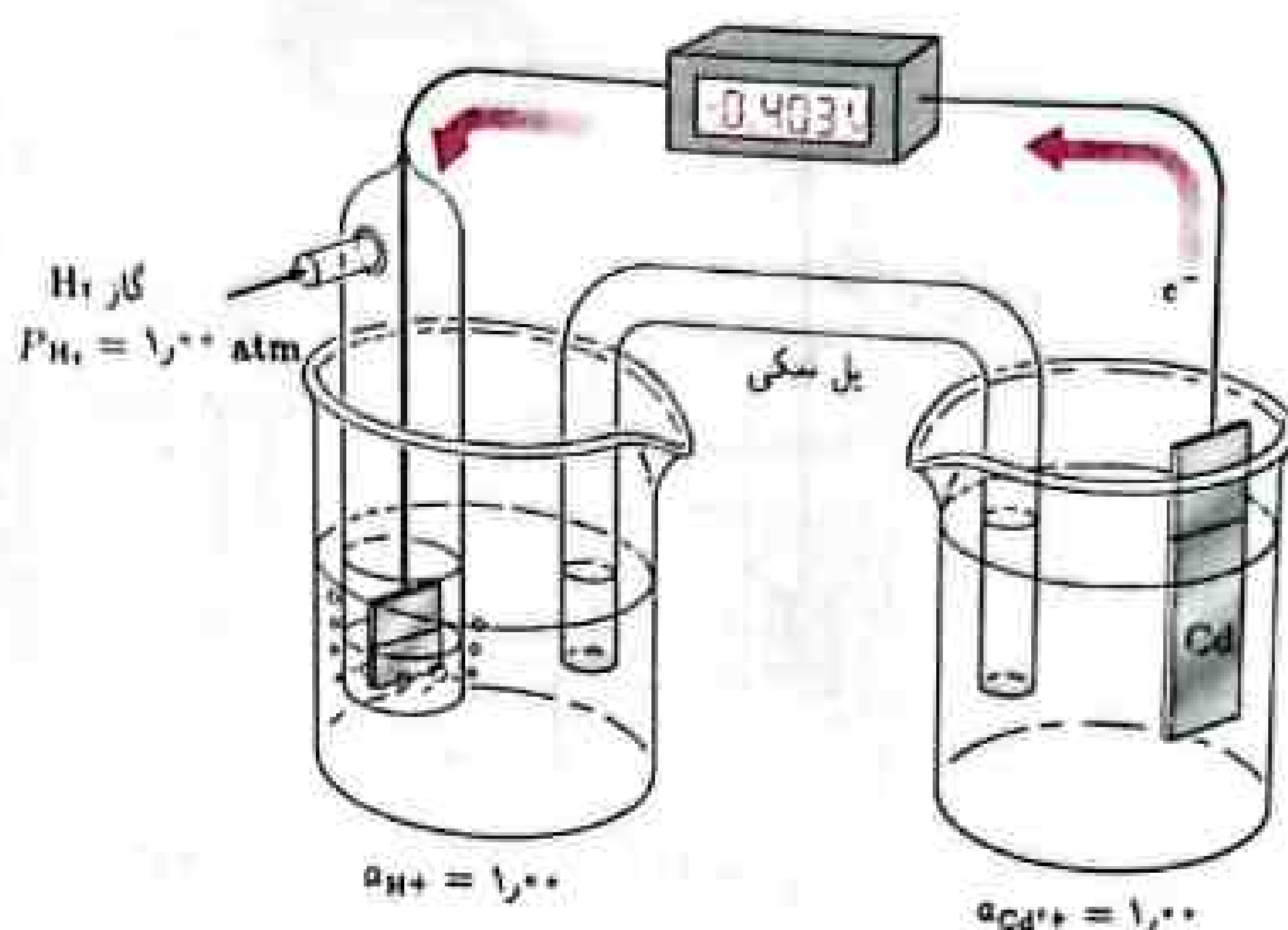


شکل ۷-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود را برای نیم‌واکنش زیر به نمایش می‌گذارد:



برعکس الکترود نقره، الکترود کادمیم به عنوان آند سلول گالوانی عمل می‌کند. یعنی اینکه، واکنش سلول به صورت زیر خودبه‌خودی است:





شکل ۷-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود استاندارد
برای $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$

در اینجا، الکترود کادمیم نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد بار منفی دارد. برای اینکه این واکنش معکوس شود، به طوری که به عنوان کاتد عمل کند، پتانسیلی منفی‌تر از -0.403 V باید به سلول اعمال شود. در نتیجه، پتانسیل الکترود زوج Cd/Cd^{2+} طبق قرارداد علامت منفی دارد و برابر با -0.403 V است.

الکترود روی فرورفته در یک محلول با فعالیت یون روی برابر با واحد، هنگامی که با الکترود هیدروژن استاندارد جفت شود، پتانسیلی برابر -0.763 V نشان می‌دهد. از آنجا که الکترود روی نیز در سلول گالوانی به عنوان آند عمل می‌کند، بنابراین پتانسیل الکترود آن منفی است.

پتانسیل الکترودی چهار نیم‌سلول تشریح شده در بالا را می‌توان به ترتیب زیر نوشت:

نیم‌واکنش	پتانسیل الکترود، V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	$+0.799$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.763

بزرگی این پتانسیل الکترودها قدرت نسبی چهار گونه یونی را به عنوان الکترون‌پذیر (عامل اکسند) نشان می‌دهد؛ یعنی به ترتیب کاهش قدرت $\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

۱۲-۳ قرارداد علامت برای پتانسیل الکترود

از نظر تاریخی، الکتروشیمی‌دانان همیشه قرارداد علامتی تشریح شده در بالا را به کار برده‌اند. در واقع، عدم توافق در مورد قراردادهای به کار گرفته شده در مشخص کردن علامتها برای فرایند نیم‌سلولها باعث اختلاف و سردرگمی در توسعه الکتروشیمی شده است. اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در ۱۹۵۳ در استکهلم سعی کرد به این مباحثات خانه

دهد. قرارداد علامتی که در این گردهم‌آیی پذیرفته شد بعضی مواقع قرارداد است که با قرارداد IUPAC نامیده می‌شود و امروزه به طور عام پذیرفته شده است. قرارداد علامتی تشریح شده در بخش قبلی و در بندهایی که بعداً می‌آیند بر اساس پیشنهادات IUPAC استوارند.

هر قرارداد علامتی باید بر پایه فرایندهای نیم سلول که به یک طریق نوشته می‌شوند استوار باشد، یعنی یا به صورت فرایندهای اکسایش یا به صورت فرایندهای کاهش. طبق قرارداد IUPAC، اصطلاح «پتانسیل الکترو» (یا دقیقتر «پتانسیل الکترو نسبی») برای نیم واکنشهای منحصر به صورت کاهش به کار برده می‌شود. هیچ اشکالی ندارد که اصطلاح «پتانسیل اکسایش» برای پتانسیل فرایند الکترونی که در جهت عکس نوشته شده است به کار رود، ولی پتانسیل اکسایش نباید هیچ‌گاه پتانسیل الکترو نامیده شود.

علامت پتانسیل الکترو توسط علامت نیم سلول مورد نظر وقتی که این نیم سلول با الکترو هیدروژن استاندارد جفت می‌شود به دست می‌آید. هنگامی که نیم سلول مورد نظر به طور خود به خودی به عنوان کاتد عمل کند، الکترو مثبت سلول گالوانی است و بنابراین پتانسیل الکترو آن مثبت است. هنگامی که نیم سلول مورد نظر به عنوان آند عمل کند، الکترو منفی و پتانسیل الکترو آن نیز منفی است.

شایان توجه است که پتانسیل الکترو به فرایند نیم سلولی که به صورت کاهش نوشته می‌شود اشاره دارد. برای الکترودهای روی و کادمیم، که بررسی کردیم واکنشهای خود به خودی واکنشهای اکسایش‌اند. بنابراین، واضح است که علامت پتانسیل الکترو نشان می‌دهد که آیا کاهش نسبت به الکترو هیدروژن استاندارد خود به خودی هست یا خیر. علامت مثبت در ارتباط با پتانسیل الکترو برای تفرق نشان می‌دهد که فرایند



در شرایط معمولی به طرف راست پیش می‌رود. به همین نحو، علامت منفی پتانسیل الکترو برای روی می‌رساند که واکنش مشابه



خود به خودی نیست. یعنی، واکنش تمایل دارد در جهت عکس پیش‌رود:



کارهای مرجع، به ویژه آنهایی که قبل از ۱۹۵۳ به چاپ رسیده‌اند، اغلب حاوی جدولهایی هستند که بر طبق پیشنهادات IUPAC نیستند. مثلاً، در یک منبع کلاسیک داده‌های پتانسیل اکسایش گردآوری شده توسط لاتیمر [۱] مشاهده می‌شود که



پتانسیل الکترو طبق تعریف پتانسیل کاهش است. پتانسیل اکسایش پتانسیل نیم واکنشی است که در جهت عکس نوشته شود. علامت پتانسیل اکسایش همیشه عکس علامت پتانسیل کاهش است، ولی بزرگی یکسانی دارند.

قرارداد علامتی IUPAC مبنی بر علامت نیم سلول مورد نظر است. هنگامی که این نیم سلول با الکترو هیدروژن استاندارد جفت می‌شود.

روی با اسید واکنش می‌دهد. ولی گار هیدروژن با Zn^{2+} واکنش نمی‌دهد.

برای تبدیل این پتانسیل‌های اکسایش به پتانسیل‌های الکترود بر طبق قرارداد IUPAC، باید به‌طور ذهنی (۱) نیم‌واکنشها را به‌صورت کاهش بیان کنیم و (۲) علامت پتانسیلها را تغییر دهیم. قرارداد علامتی به‌کاررفته در جدولبندی پتانسیل الکترودها ممکن است به‌وضوح ذکر نشده باشد. بدین ترتیب، این اطلاعات را می‌توان با مراجعه به جهت و علامت پتانسیل نیم‌واکنشی که با آن آشنایی داریم به‌سهولت به‌دست آورد. در صورتی که علامت با قرارداد IUPAC مطابقت داشته باشد، جدول را می‌توان به‌صورتی که نوشته شده است به‌کار برد؛ در صورت عدم مطابقت، علامت تمام داده‌ها باید معکوس شود. مثلاً واکنش



نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد و به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شود و بنابراین علامت مثبت دارد. در صورتی که پتانسیل این الکترود در یک جدولبندی منفی باشد، این پتانسیل و تمامی پتانسیل‌های دیگر را باید در ۱- ضرب کرد.

۴-ج اثر غلظت روی پتانسیل الکترود: معادله نرنست
پتانسیل الکترود معیاری از غلظت‌های موجود در نیم‌سلولی است که با مقادیر تعادلی خود تفاوت دارند. بنابراین، مثلاً واکنش



تمایل بیشتری برای انجام در یک محلول غلیظ از نقره (I) در مقایسه با محلول رقیق این یون دارد. بنابراین، بزرگی پتانسیل الکترود برای این فرایند نیز باید با افزایش غلظت یون نقره محلول زیادتر (مثبت‌تر) شود. حال رابطه‌کمی بین غلظت و پتانسیل الکترود را بررسی می‌کنیم. واکنش برگشت‌پذیر زیر در نظر بگیرید:



که در آن حروف بزرگ نشانگر فرمول گونه‌های شرکت‌کننده (اتمها، مولکولها یا یونها)، n نماینده تعداد مولهای الکترون و حروف ایرانیک نشان‌دهنده تعداد مولهای هر گونه شرکت‌کننده در نیم‌واکنش به‌صورتی است که نوشته شده است. پتانسیل الکترود برای این فرایند با معادله زیر توصیف می‌شود:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots} \quad (7-12)$$

که در آن

E° = ثابتی به نام پتانسیل الکترود استاندارد که مشخصه هر نیم‌واکنش است

R = ثابت گاز، $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T =$ دما بر حسب K (کلوین)

$n =$ تعداد مولهای الکترونی که در نیم سلول برای فرایند الکتروکاتود به صورتی که نوشته شده است ظاهر می شود

$F =$ فارادی = (کولن) 96485 C

$\ln =$ لگاریتم طبیعی $= \log \times 2.303$

با جایگزینی مقادیر عددی برای ثابتها، تبدیل لگاریتم طبیعی به لگاریتم پایه ۱۰ و در نظر گرفتن 25°C برای دما خواهیم داشت:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (8-14)$$

حروف در کروشه ها منحصرأ نمایندۀ فعالیتها هستند، ولی معمولاً در عمل در اکثر محاسبات از غلظتهای مولار به جای فعالیتها استفاده می کنیم. بنابراین، اگر گونه شرکت کننده A یک حل شده باشد، $[A]$ غلظت A بر حسب مول در لیتر است. اگر A یک گاز باشد، $[A]$ در معادله ۸-۱۴ با p_A جایگزین می شود که فشار جزئی A بر حسب اتمسفر است. اگر A یک مایع خالص یا یک جامد خالص به صورت یک فاز دوم باشد، $[A]$ مقداری برابر 1.00 دارد. به همین نحو، در صورتی که A یک حلال باشد، مقدار $[A]$ برابر واحد است. اساس این فرضیات مانند چیزی است که در بخش ۶ تشریح شد که با روابط ثابت تعادل سروکار دارد. معادله ۸-۱۴ به معادله نرنست معروف است که به افتخار شیمیدان آلمانی که ابداع کننده آن بوده است نامگذاری شده است.

مثال ۲-۱۴

واکنش نیم سلولهای نوعی و روابط نرنست مربوط به آنها در زیر آمده است:



فعالیت روی عنصری طبق تعریف برابر واحد است، زیرا این جسم یک فاز خالص دوم است. بنابراین پتانسیل الکتروکاتود به طور خطی با لگاریتم معکوس غلظت یون روی تغییر می کند.



پتانسیل این زوج را می توان با الکتروکاتود فلزی بی اثری که در محلول حاوی هر دو گونه یونی فرو رفته است اندازه گیری کرد. پتانسیل به لگاریتم نسبت غلظتهای مولار این یونها وابسته است.



معنی عبارتهای داخل کروشه در معادله های ۷-۱۴ و ۸-۱۴ برای گونه های مختلف به صورت زیر است: برای جسم حل شونده A، غلظت مولار $[A]$ برای گاز B، فشار جزئی بر حسب اتمسفر $[B] = p_B =$ برای جامد خالص یا مایع خالص در اضافی C، $[C] = 1.00$ برای حلال D، $[D] = 1.00$



والتر هرمان نرنست (۱۸۶۴ تا ۱۹۴۱) شیمی فیزیکدان آلمانی بود که سهم بسزایی در توسعه الکتروشیمی دارد. وی احتمالاً بیشتر به خاطر معادله ای معروف است که نام او را دارد (معادله ۷-۱۴)، ولی برای اختراعات و ابداعات خود در سایر رشته ها نیز معروف است. او مخترع افروزۀ نرنست است که به عنوان منبع تابش در زیر قرمز به کار می رود و روی تمبر نشان داده شده است. نرنست، به خاطر شرکت متعدد خود در پیشرفت ترمودینامیک شیمیایی، جایزه نوبل در شیمی را در سال ۱۹۲۰ دریافت کرد.

در این مثال، p_{H_2} فشار جزئی هیدروژن (برحسب اتمسفر) در سطح الکترود است. معمولاً مقدار آن برابر با فشار جو است.



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad (4)$$

در اینجا، پتانسیل نه تنها به غلظت گونه‌های منگنز بستگی دارد، بلکه به pH محلول نیز وابسته است.



این نیم‌واکنش رفتار الکترود نقره‌ای را که در محلولی از یون کلریدی فرو رفته است که با AgCl سیر شده است توصیف می‌کند. برای اطمینان از این شرایط، مقداری اضافی از جسم جامد همیشه باید موجود باشد. توجه کنید که واکنش این الکترود برابر مجموع دو واکنش زیر است، یعنی



فعالیت Ag فلزی و AgCl تا زمانی که مقداری از هر یک در تماس با محلول باشد برابر واحد است. بنابراین، عبارت لگاریتمی در معادله نرنست تنها حاوی غلظت Cl^- است.

نکته ۴-۱۴

خارج قسمت معادله نرنست واحد ندارد

باینکه از شکل ظاهری آن آشکار نیست، ولی خارج قسمت عبارت لگاریتمی معادله نرنست بدون واحد است. هر عبارت مجزا برابر نسبت فعالیت گونه به فعالیت آن در حالت استاندارد است که به طور دلخواه به آن مقدار واحد داده شده است (بخش ۶-۲ را ببینید). بنابراین برای معادله نشان داده شده در قسمت ۳ مثال ۴-۱۴

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p_{H_2}/(p_{H_2})^\circ}{[\text{H}^+]^2/([\text{H}^+])^\circ} \\ &= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p_{H_2}(\text{atm})/1.00(\text{atm})}{[\text{H}^+]^2(\text{mol/L})/1.00^2(\text{mol/L})^2} \end{aligned}$$

هیدروژن در حالت استاندارد خود $(p_{H_2})^\circ$ برابر ۱.۰۰ atm است. به همین نحو، $[\text{H}^+]^\circ$ نشانگر غلظت یون هیدروژن در حالت استاندارد خود برابر ۱.۰۰ mol/L است. بنابراین، واحدها حذف می‌شوند.



۱۴ج ۵ پتانسیل الکترود استاندارد، E°

بررسی معادله‌های ۱۲-۷ و ۱۲-۸ نشان می‌دهد که ثابت E° پتانسیل الکترود است، هنگامی که خارج قسمت غلظت مقداری برابر واحد داشته باشد. این ثابت، پتانسیل الکترود استاندارد نیم‌سلول نامیده می‌شود. توجه کنید که خارج قسمت همیشه هنگامی واحد است که فعالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات یک نیم‌واکنش برابر واحد باشد.

پتانسیل الکترود استاندارد ثابت فیزیکی مهمی است که اطلاعات کمی در مورد نیروی رانشی برای یک واکنش نیم‌سلول در اختیار می‌گذارد [۲]. مشخصات مهم این ثابت عبارت‌اند از: ۱. پتانسیل الکترود استاندارد از این نظر یک کمیت نسبی است که این پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی است که در آن آند الکترود هیدروژن استاندارد است که پتانسیل آن به طور دلخواه برابر $V = 0.00$ انتخاب شده است.

۲. پتانسیل الکترود استاندارد برای یک نیم‌واکنش منحصرأ به واکنش کاهش اشاره دارد، یعنی یک پتانسیل کاهش نسبی است.

۳. پتانسیل الکترود استاندارد معیاری از نیروی رانشی است که تعادل دارد نیم‌واکنش را از حالتی که در آن تمامی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات فعالیت واحد دارند به حالتی براند که در آن واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در فعالیت‌های تعادلی خود نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد قرار دارند.

۴. پتانسیل الکترود استاندارد مستقل از تعداد مولهای واکنش‌دهنده‌ها و محصولات نشان داده شده در نیم‌واکنش موازنه شده است. بنابراین پتانسیل الکترود استاندارد برای نیم‌واکنش



چنانچه به صورت زیر هم نوشته شود:



تغییر نخواهد کرد. با این همه، توجه کنید که معادله نرنست باید با نیم‌واکنش به صورتی که نوشته شده است سازگار باشد. در مورد حالت اول خواهیم داشت:

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

توجه کنید که در عبارت لگاریتمی مقادیر یکسانی دارند:

$$\frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}$$

و برای حالت دوم

$$E = 0.771 - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5}$$

۵. پتانسیل الکترود مثبت نشان می‌دهد که نیم‌واکنش مورد نظر نسبت به نیم‌واکنش الکترود هیدروژن استاندارد به طور خودبه خودی انجام می‌شود. یعنی اینکه، اکسنده در نیم‌واکنش، اکسنده قویتری از یون هیدروژن است. علامت منفی درست عکس این موضوع را نشان می‌دهد. ۶. پتانسیل الکترود استاندارد برای یک نیم‌واکنش مستقل از دماست.

داده‌های پتانسیل الکترود استاندارد برای تعداد زیادی نیم‌واکنش موجود است. تعداد زیادی مستقیماً از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به دست آمده‌اند. تعداد دیگری از مطالعات تعادلی سیستم‌های اکسایش/کاهش و از داده‌های گرمایشیایی مربوط به چنین واکنشهایی محاسبه شده‌اند. جدول ۱-۱۴ حاوی داده‌های الکترود استاندارد برای چند نیم‌واکنشی است که در صفحات بعد بررسی خواهیم کرد. فهرست مفصلتری در پیوست ۶ آمده است [۲].

جدول ۱-۱۴ و پیوست ۶ دو راه متداول برای جدول‌بندی داده‌های پتانسیل استاندارد را به نمایش می‌گذارند. در جدول ۱-۱۴، پتانسیلها برحسب کاهش مرتبه عددی فهرست شده‌اند. در نتیجه، گونه‌های در قسمت چپ بالای جدول (یعنی در سمت چپ چند نیم‌واکنش اول) مؤثرترین الکترون‌پذیرند که توسط مقادیر E° مثبت بزرگ آنها مشخص است. بنابراین، این گونه‌ها قویترین عوامل اکسیدانند. همچنان که از بالای جدول به سمت چپ پایین چنین جدولی بیایم، الکترون‌پذیری هر گونه کمتر از گونه بالای خود خواهد بود. واکنشهای نیم‌سلولی در پایین جدول تمایل کمی برای انجام به صورت نوشته شده دارند. از طرف دیگر، این نیم‌واکنشها تمایل دارند تا در جهت عکس انجام شوند. بنابراین مؤثرترین عوامل کاهشده گونه‌هایی هستند که در سمت راست چند نیم‌واکنش آخر نشان داده شده در جدول آمده‌اند.

جدول ۱-۱۴ پتانسیل الکترودهای استاندارد.*

واکنش	E°, V در $25^\circ C$
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	۱٫۳۵۹
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+۱٫۲۲۹
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+۱٫۰۸۷
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+۱٫۰۶۵
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+۰٫۷۹۹
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+۰٫۷۷۱
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+۰٫۵۳۶
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+۰٫۳۳۷
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+۰٫۳۳۴
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+۰٫۲۶۸
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+۰٫۲۲۲
$Ag(S_2O_3)_3^{4-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 3S_2O_3^{2-}$	+۰٫۰۱۷
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰٫۰۰۰
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-۰٫۱۵۱
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-۰٫۳۵۰
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-۰٫۴۰۳
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-۰٫۷۶۳

* برای فهرستی مفصلتر، پیوست ۶ را ببینید.

بر اساس مقادیر E° در جدول ۱-۱۴ برای Fe^{2+} و I_2^- ، چنانچه یونهای آهن (III) و یدید در محلولی مخلوط شوند، چه گونه تولیدشده‌ای غالب خواهد بود؟ صفحات رنگی در انتهای فصل را ببینید.

جمع‌آوری داده‌های پتانسیل الکترود، مانند آنهایی که در جدول ۱-۱۴ نشان داده شده است، اطلاعات کیفی در مورد میزان و جهت واکنشهای انتقال الکترون در اختیار مصرف‌کننده قرار می‌دهد. مثلاً، پتانسیل استاندارد برای نقره (I) ($+0.799 \text{ V}$) مثبت‌تر از پتانسیل استاندارد برای مس (II) ($+0.337 \text{ V}$) است. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که یک قطعه مس فروخته در محلولی از نقره (I) باعث کاهش این یون و اکسایش مس خواهد شد. از طرف دیگر، چنانچه قطعه‌ای از نقره را در محلولی از مس (II) قرار دهیم، هیچ واکنشی انجام نمی‌شود.

نکته ۱۴-۵

پتانسیل الکترود استاندارد برای سیستمهای شامل رسوبها یا یونهای کمپلکس در جدول ۱-۱۴، چند قلم شامل نقره (I) را به صورت زیر مشاهده می‌کنیم:



هر یک پتانسیل یک الکترود نقره را در محیط متفاوتی در اختیار می‌گذارد. اجازه دهید ببینیم که چگونه سه پتانسیل با یکدیگر مرتبط‌اند. رابطه ترنسیت برای نیم‌واکنش اول چنین است:

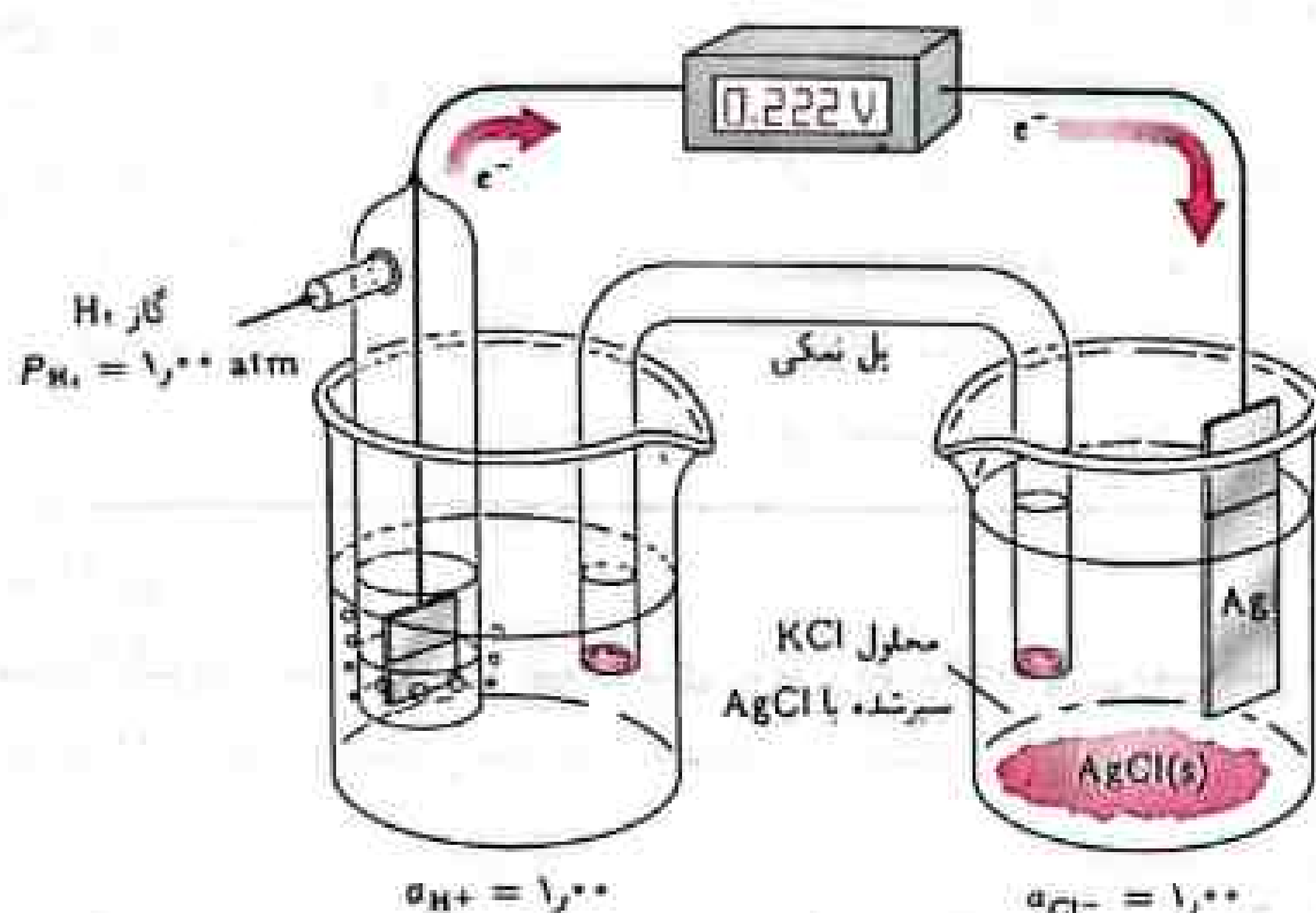
$$E = E_{Ag^+}^\circ - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

چنانچه $[Ag^+]$ را با $K_{sp}/[Cl^-]$ جانشین کنیم، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E &= E_{Ag^+}^\circ - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{K_{sp}} \\ &= E_{Ag^+}^\circ + 0.0592 \log K_{sp} - 0.0592 \log [Cl^-] \end{aligned} \quad (1)$$

طبق تعریف، پتانسیل استاندارد برای نیم‌واکنش $Ag/AgCl$ پتانسیلی است که $[Cl^-] = 1.00$ ، یعنی، هنگامی که $E = E_{AgCl}^\circ$ ، $[Cl^-] = 1.00$ با توجه به مقدار K_{sp} برای $AgCl$ از پیوست ۲ و جایگزینی آن در معادله ۱، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_{AgCl}^\circ &= E_{Ag^+}^\circ + 0.0592 \log 1.82 \times 10^{-10} - 0.0592 \log (1.00) \\ &= 0.799 + (-0.577) - 0.000 = 0.222 \text{ V} \end{aligned}$$



شکل ۸-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود استاندارد برای الکترود Ag/AgCl.

شکل ۸-۱۴ تعریف پتانسیل الکترود استاندارد برای الکترود Ag/AgCl را به نمایش می‌گذارد.

در صورتی که به همین نحو عمل کنیم، برای تعادل سوم نیز خواهیم داشت:

$$E'_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}} = E'_{\text{Ag}^+} - 0.0592 \log K_f$$

که در آن K_f ثابت تشکیل کمپلکس است، یعنی

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

پتانسیل‌های استاندارد برای Ag^+ و AgCl توسط رابطه زیر به یکدیگر مرتبط‌اند:

$$E'_{\text{Ag}^+} = E'_{\text{AgCl}} - 0.0592 \log K_{sp}$$

که در آن K_{sp} ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای AgCl است.

در مقابل داده‌های در جدول ۸-۱۴، پیوست ۶ به صورت القایی عنصری تنظیم شده‌است تا با سهولت بیشتری داده‌های مربوط به یک واکنش الکترودی خاص به دست آید.

مثال ۳-۱۴

پتانسیل الکترود یک الکترود نفوذ فروزنده در محلولی 0.0500 M از NaCl را با به کارگیری

(الف) $E'_{\text{Ag}^+} = 0.799 \text{ V}$ و (ب) $E'_{\text{AgCl}} = 0.222 \text{ V}$ محاسبه کنید.



غلظت Ag^+ این محلول با رابطه زیر داده می‌شود:

$$[\text{Ag}^+] = K_{sp}/[\text{Cl}^-] = 1.82 \times 10^{-10}/0.0500 = 3.64 \times 10^{-9} \text{ M}$$

با جایگزینی در رابطه زنست خواهیم داشت:

$$E = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{3.64 \times 10^{-9}} = 0.299 \text{ V}$$

(ب) در اینجا می‌توان نوشت:

$$E = 0.222 - 0.0592 \log[\text{Cl}^-] = 0.222 - 0.0592 \log 0.0500 \\ = 0.299 \text{ V}$$

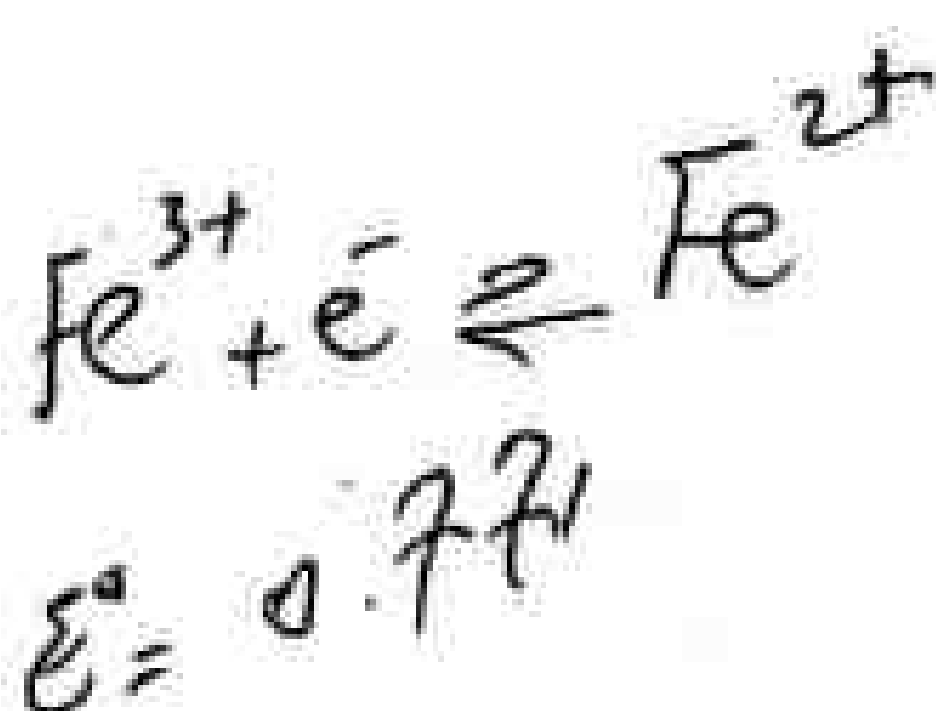
۱۴-۶ پتانسیل فرمال

محاسبات پتانسیل الکتروود برای بسیاری از سیستمهای اکسایش/کاهش با حضور تعادل‌های دیگر (مانند تفکیک، تجمع، تشکیل کمپلکس و حلال‌کافت) که در آنها یک یا چند گونه درگیر در نیم‌واکنش اکسایش-کاهش شرکت می‌کند پیچیده می‌شود. در صورتی که داده‌های ثابت تعادل موجود باشند، اثر سایر تعادل‌ها روی پتانسیل‌های محاسبه‌شده را می‌توان در نظر گرفت، ولی این داده‌ها اغلب در دسترس نیستند.

سوفت [۴] پتانسیل فرمال (پتانسیل مشروط نیز نامیده می‌شود) را به جای پتانسیل الکتروود استاندارد پیشنهاد کرد تا آثار فعالیت‌ها و همچنین خطاهای مربوط به حضور تعادل‌های رقابتی را جبران کند. پتانسیل فرمال سیستم، پتانسیل نیم‌سلولی است (نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد) زمانی که غلظت هر شرکت‌کننده حل‌شده در نیم‌واکنش دقیقاً ۱ M و غلظت تمامی گونه‌های دیگر به دقت مشخص شده باشد.

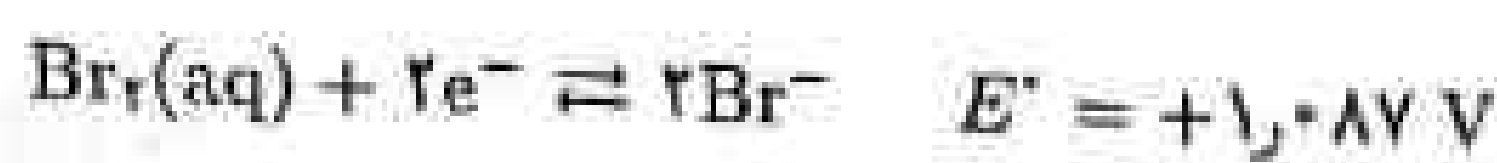
پتانسیل فرمال برای بسیاری از نیم‌واکنش‌ها در پیوست ۶ ثبت شده است. به تفاوت زیاد موجود بین پتانسیل فرمال و استاندارد برخی نیم‌واکنش‌ها توجه کنید. مثلاً، پتانسیل الکتروود استاندارد برای کاهش آهن (III) به آهن (II) برابر ۰.۷۷۱ V است. در ۱ M پرکلریک اسید پتانسیل فرمال برای همین نیم‌واکنش برابر ۰.۷۳۲ V است. این تفاوت به این واقعیت نسبت داده می‌شود که ضریب فعالیت آهن (III) در مقایسه با ضریب فعالیت آهن (II) در قدرت یونی بالای محیط پرکلریک اسید ۱ M به مراتب کوچکتر است. در نتیجه، نسبت فعالیت دو گونه کوچکتر از واحد است، شرایطی که به کاهش در پتانسیل الکتروود منجر می‌شود. در هیدروکلریک اسید ۱ M، پتانسیل فرمال برای این زوج تنها ۰.۷۰۰ V است. در اینجا، نسبت فعالیت آهن (II)/آهن (III) حتی کوچکتر می‌شود، زیرا کمپلکس‌های کلروی آهن (III) پایدارتر از کمپلکس‌های آهن (II) هستند؛ در نتیجه تغییر در پتانسیل بزرگتر از تغییری است که در پرکلریک اسید مشاهده شده است.

جایگزینی پتانسیل‌های فرمال برای پتانسیل‌های الکتروود استاندارد در معادله نرنست توافق بهتری بین نتایج محاسبه‌شده و تجربی در اختیار می‌گذارد، البته در صورتی که غلظت الکتروولیت محلول برابر غلظتی باشد که برای آن پتانسیل فرمال اعمال پذیر است. بدون شک، اعمال پتانسیل‌های فرمال در سیستم‌هایی که از نظر نوع و غلظت الکتروولیت تفاوت قابل توجهی دارند می‌تواند به خطاهایی منجر شود که بزرگتر از خطاهایی هستند که هنگام کاربرد پتانسیل‌های الکتروود استاندارد حاصل می‌شوند. از این رو پتانسیلی را به کار می‌بریم که مناسبتر است.



نکته ۱۴-۶

چرا برای Br_2 دو پتانسیل الکتروود در جدول ۱۴-۱ وجود دارد
در جدول ۱۴-۱ داده‌های زیر را برای Br_2 مشاهده می‌کنیم:



پتانسیل استاندارد دوم تنها در محلولی اعمال پذیر است که با Br_2 سیر شده است و نه در محلولی که با عنصر سیر نشده است. بنابراین، برای محاسبه پتانسیل الکتروود، محلولی $M = 0.100$ از KBr که با Br_2 سیر شده است و در تماس با مقداری اضافی از عنصر مایع قرار دارد، باید 1.065 V را به کار گیریم. در اینجا

$$E = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]^2}{1.00} = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \log (0.100)^2 \\ = 1.065 - \frac{0.0592}{2} (-4.00) = 1.183 \text{ V}$$

در این محاسبه، فعالیت Br_2 در حالت مایع ثابت است و مقدار 0.100 به آن داده شده است. پتانسیل الکتروود استاندارد نشان داده شده در قسمت مربوط به $\text{Br}_2(\text{aq})$ فرضی است، زیرا انحلال پذیری Br_2 در 25°C تنها حدود $M = 0.18$ است. بنابراین، مقدار ثبت شده 1.087 V مبتنی بر سیستمی است که برحسب تعریف E° نمی‌تواند به طور تجربی به دست آید. با وجود این، پتانسیل فرضی اجازه می‌دهد تا پتانسیل الکتروود را برای محلولهایی که نسبت به Br_2 سیر نشده‌اند محاسبه کنیم. مثلاً، چنانچه در نظر داشته باشیم پتانسیل الکتروود را برای محلولی محاسبه کنیم که نسبت به $M = 0.100$ KBr و نسبت به $M = 0.100$ Br_2 است، می‌توانیم بنویسیم:

$$E = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Br}_2(\text{aq})]} = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.100)^2}{0.100 \cdot 1.00} \\ = 1.087 - \frac{0.0592}{2} \log 0.100 = 1.117 \text{ V}$$

۱۴ د پتانسیل سلول الکتروشیمیایی

می‌توان پتانسیل الکتروودهای استاندارد و معادله نرنست را برای محاسبه پتانسیل قابل حصول از یک سلول گالوانی یا پتانسیل مورد نیاز برای عمل یک سلول الکترولیتی به کار گرفت. پتانسیل‌های

معایبه‌شده (گاهی پتانسیلهای ترمودینامیکی نامیده می‌شوند) از این لحاظ نظری‌اند که این پتانسیلها به سلولهای اشاره دارند که در آنها هیچ جریانی وجود ندارد. در صورتی که جریانی عبور کند، عوامل دیگری را باید در نظر گرفت.

۱۴-۱ نمودار شمایی سلولها

شبه‌دانان اغلب برای ساده نوشتن سلولهای الکتروشیمیایی از علامت اختصاری استفاده می‌کنند. مثلاً سلول در شکل ۱۴-۱ الف را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



که در آن غلظت مولار CuSO_4 و AgNO_3 دقیقاً ۱ M است. طریق دیگر نوشتن سلول به صورت زیر است:



در این نمایش، که متداولتر است، تنها شرکت کنندگان فعال در نیم‌فرایندهای نیم‌سلولها نشان داده می‌شود.

طبق قرارداد، فرایند آندی همیشه در طرف چپ این نمایش نشان داده می‌شود. یک خط عمودی تک، یک مرز فازی یا سطح مشترکی را نشان می‌دهد که در آن پتانسیلی ظاهر می‌شود. مثلاً در نمایش اول، اولین خط عمودی نشان می‌دهد که پتانسیلی در فاز مرزی بین آند مس و محلول مس سولفات به وجود می‌آید. خط عمودی مضاعف دو مرز فازی را نشان می‌دهد. یک مرز در هر یک از دو انتهای پل نمکی. یک پتانسیل اتصال مایع در هر یک از دو سطح مشترک پل نمکی ظاهر می‌شود. این پتانسیل از تفاوت در سرعتهایی ناشی می‌شود که در آنها یونها در محفظه‌های سلول و پل نمکی در عرض سطح مشترک مهاجرت می‌کنند. پتانسیل اتصال مایع می‌تواند تا حدود چند صدم ولت بالغ شود، ولی پتانسیلهای اتصال در دو انتهای پل نمکی یکدیگر را حذف خواهند کرد. بنابراین، اثر نهایی روی پتانسیل کلی سلول تنها چند میلی‌ولت یا کمتر است. برای اکثر هدفها، از شرکت پتانسیل اتصال مایع در پتانسیل کل سلول صرف‌نظر می‌کنیم.

سلول نشان داده‌شده در شکل ۱۴-۶ را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



با به صورت دیگر



سلول در شکل ۱۴-۷ را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



توجه کنید که الکتروود هیدروژن استاندارد در سلول اولی آند و در سلول دومی کاتد است.

پتانسیل اتصال مایع پتانسیلی است که در عرض سطح مشترک بین دو محلول با ترکیب الکترولیت متفاوت ظاهر می‌شود.

۱۴-۲ محاسبه پتانسیل سلول
پتانسیل سلول الکتروشیمیایی $E_{\text{سل}}$ تفاوت بین پتانسیل الکتروکاتد و پتانسیل الکتروکاتود آنده است. یعنی

$$E_{\text{سل}} = E_{\text{اک}} - E_{\text{اکد}} \quad (۱۴-۱۰)$$

که در آن $E_{\text{اک}}$ و $E_{\text{اکد}}$ به ترتیب پتانسیل نیم سلولهای کاتد و آنده هستند.

مثال ۱۴-۴

پتانسیل ترمودینامیکی سلول زیر را محاسبه کنید:



توجه کنید که این سلول مشابه سلول گالوانی نشان داده شده در شکل ۱۴-۱ الف است. دو نیم واکنش و پتانسیلهای استاندارد به صورت زیر است:



پتانسیلهای الکتروکاتود به صورت زیر است:

$$E_{\text{Ag}^+} = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{0.200} = 0.758 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.100} = 0.307 \text{ V}$$

با توجه به نمودار سلول مشاهده می شود که الکتروکاتود نقره کاتد و الکتروکاتود مس آنده است. بنابراین با استفاده از معادله ۱۴-۱۰ خواهیم داشت:

$$E_{\text{سل}} = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{Cu}^{2+}} = 0.758 - 0.307 = +0.451 \text{ V}$$

مثال ۱۴-۵

پتانسیل ترمودینامیکی سلول زیر را محاسبه کنید:



توجه کنید که این سلول مشابه سلول الکترولیتی نشان داده شده در شکل ۱۴-۱ ب است. پتانسیل الکتروکاتودها برای دو نیم واکنش برابر با پتانسیل الکتروکاتودهای محاسبه شده در مثال ۱۴-۴ است. یعنی

$$E_{\text{Ag}^+} = 0.758 \text{ V} \quad \text{و} \quad E_{\text{Cu}^{2+}} = 0.307 \text{ V}$$



گوستاو رابرت کیرشهوف (۱۸۲۴ تا ۱۸۹۷) فیزیکدان آلمانی بود که سهم مهمی در توسعه فیزیک و شیمی داشت. علاوه بر کار وی در طیف بینی، برای قوانین کیرشهوف در مورد مدارهای الکتریکی نیز معروف است. این قوانین در شکل معادله های روی این تمبر نشان داده شده اند.

بدین ترتیب، برعکس مثال قبل، الکتروود نقره آند و الکتروود مس کاتد است. با جایگزینی این پتانسیل‌های الکتروودی در معادله ۱۴-۱۰ خواهیم داشت:

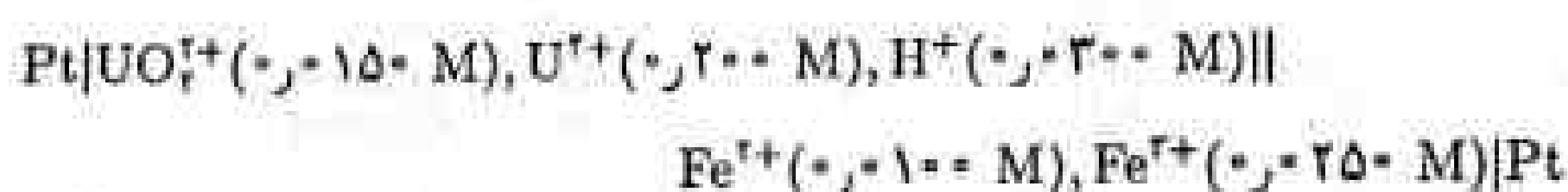
$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Ag}^{+}} = 0.307 - 0.758 = -0.451 \text{ V}$$

پتانسیل سلول منفی می‌رساند که سلول الکتروولیتی است؛ پتانسیل مثبت نشانگر سلول گالوانی است.

مثالهای ۱۴-۴ و ۱۴-۵ یک واقعیت مهم را به نمایش می‌گذارند. پتانسیل سلول محاسبه شده از معادله ۱۴-۱۰ برای سلول گالوانی مثبت و برای سلول الکتروولیتی منفی است.

مثال ۱۴-۶

پتانسیل سلول زیر را محاسبه کنید و نشان دهید که آیا گالوانی است یا الکتروولیتی:



از جدول ۱۴-۱ مشاهده می‌کنیم که دو نیم‌واکنش و پتانسیل‌های استاندارد آنها عبارت‌اند از:



پتانسیل الکتروود برای کاتد چنین است:

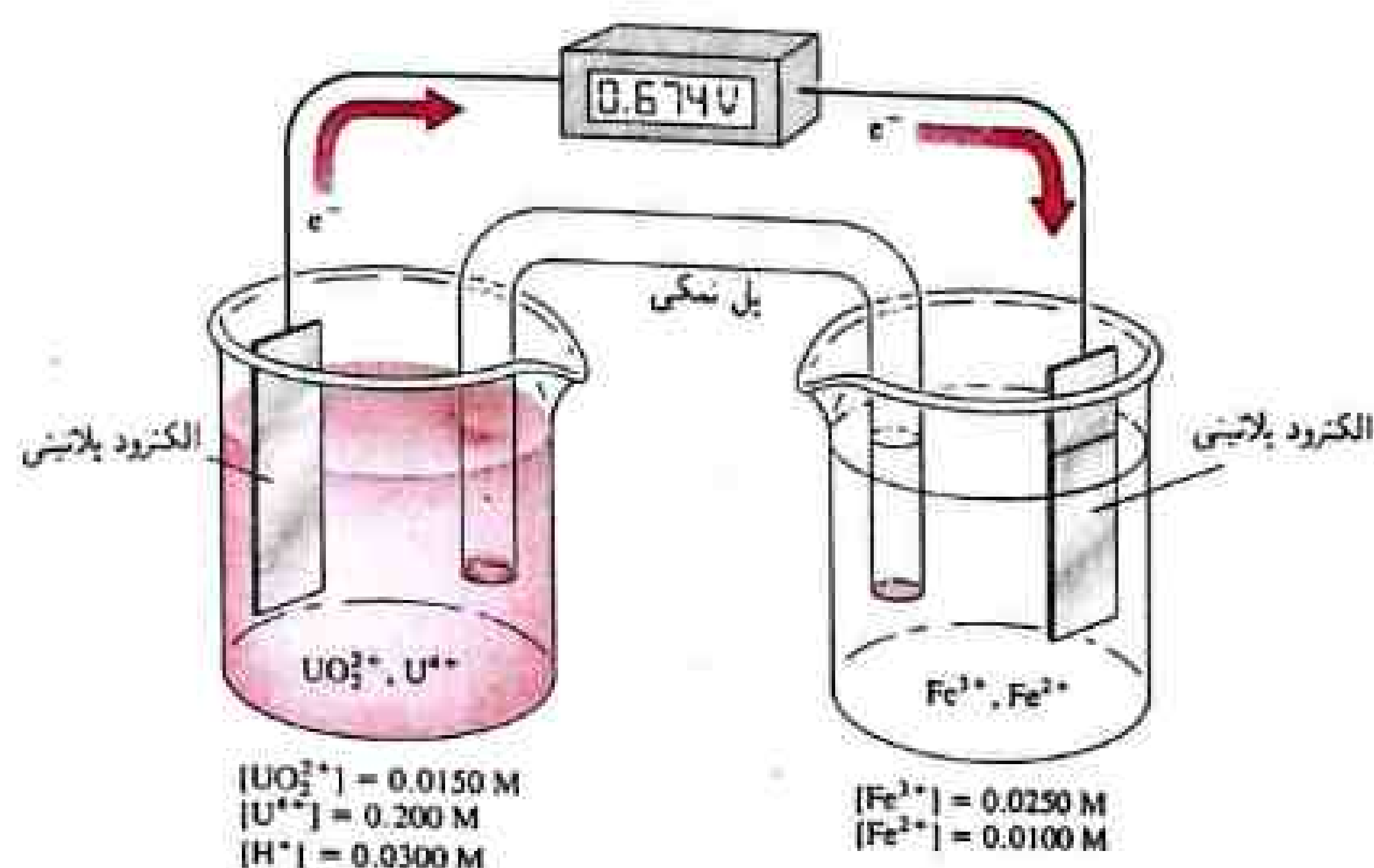
$$\begin{aligned} E_{\text{cat}} &= 0.771 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 0.771 - 0.0592 \log \frac{0.100}{0.250} = 0.799 - (-0.236) \\ &= 0.7946 \text{ V} \end{aligned}$$

پتانسیل الکتروود برای آند عبارت‌است از:

$$\begin{aligned} E_{\text{an}} &= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^{+}]^2} \\ &= 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.200}{(0.150)(0.300)^2} \\ &= 0.334 - 0.2136 = 0.1204 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0.7946 - 0.1204 = +0.674 \text{ V}$$

علامت مثبت می‌رساند که سلول گالوانی است.



شکل ۹-۱۴ سلول برای مثال ۶-۱۴

مثال ۷-۱۴

پتانسیل نظری سلول زیر را محاسبه کنید:



توجه کنید که این سلول به دو محفظه (یا پل نمکی) نیاز ندارد، زیرا H_2 مولکولی تعادل کمی برای واکنش مستقیم با غلظت پایین Ag^+ در محلول الکترولیت دارد. این سلول که در شکل ۱۰-۱۴ نشان داده شده است مثالی است از سلول بدون اتصال مایعی.

دو نیم‌واکنش و پتانسیل‌های الکترودی استاندارد آنها عبارت‌اند از (جدول ۱-۱۴):



دو پتانسیل الکترود عبارت است از

$$E_{\text{Ag}} = 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.800}{(0.0200)^2} = -0.0977 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}_2} = 0.222 - \frac{0.0592}{1} \log 0.0200 = 0.2226 \text{ V}$$

نمودار سلول مشخص می‌کند که الکترود نقره به عنوان آنود و الکترود هیدروژن به عنوان کاتود

عمل می‌کند. به این ترتیب

$$E_{\text{سلول}} = -0.977 - 0.3226 = -0.420 \text{ V}$$

علامت منفی نشان می‌دهد که واکنش سلول



غیر خودبه‌خودی است و بنابراین سلول الکتروشیمی است. برای اینکه این سلول بدین صورت عمل کند (شکل ۱۴-۱۰)، به یک منبع توان خارجی نیاز دارد.

مثال ۱۴-۸

پتانسیل سلول زیر را با به کارگیری (الف) غلظت‌ها و (ب) فعالیت‌ها محاسبه کنید:



که در آن x برابر است با 5.00×10^{-2} ، 2.00×10^{-2} ، 1.00×10^{-2} ، 0.500×10^{-2} و 0.200×10^{-2} .

(الف) در محلول خنثی، HSO_4^- کمی تشکیل می‌شود و بنابراین می‌توان فرض کرد که

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c_{\text{ZnSO}_4} = x = 5.00 \times 10^{-2}$$

نیم‌واکنش‌ها و پتانسیل‌های استاندارد عبارت‌اند از:



پتانسیل الکتروود سرب عبارت است از:

$$E_{\text{PbSO}_4} = -0.350 - \frac{0.0592}{2} \log(5.00 \times 10^{-2}) = -0.252 \text{ V}$$

برای نیم‌واکنش روی داریم:

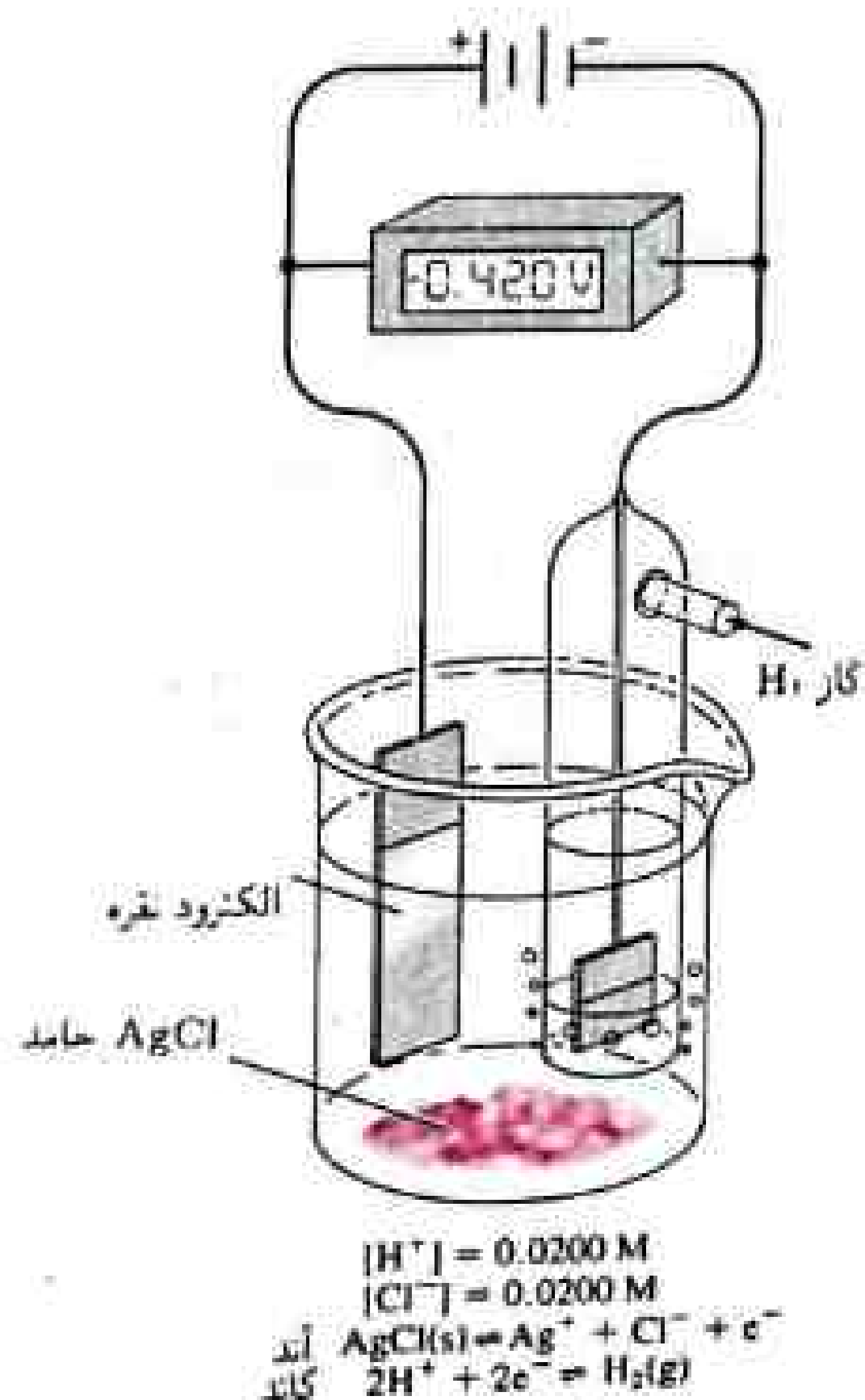
$$[\text{Zn}^{2+}] = 5.00 \times 10^{-2}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}} = -0.763 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{5.00 \times 10^{-2}} = -0.860 \text{ V}$$

از آنجا که الکتروود سرب به عنوان کاتد مشخص شده است:

$$E_{\text{سلول}} = -0.252 - (-0.860) = 0.608 \text{ V}$$

پتانسیل سلول در غلظت‌های دیگر را می‌توان به همین طریق به دست آورد. مقادیر آنها در جدول ۱۴-۲ داده شده است.



شکل ۱۴-۱۰ سلول برای مثال ۱۴-۷.

جدول ۱۴-۲ اثر قدرت یونی بر پتانسیل سلول گالوانی*

غلظت، ZnSO ₄	قدرت یونی، μ	(الف) E ، مبتنی بر غلظتها	(ب) E ، مبتنی بر فعاليتها	E ، مقادیر تجربی**
5.00×10^{-2}	2.00×10^{-2}	۰.۶۰۸	۰.۶۱۳	۰.۶۱۱
2.00×10^{-2}	8.00×10^{-2}	۰.۵۷۳	۰.۵۸۲	۰.۵۸۳
1.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}	۰.۵۳۱	۰.۵۵۰	۰.۵۵۳
2.00×10^{-2}	8.00×10^{-2}	۰.۵۱۳	۰.۵۳۷	۰.۵۴۲
5.00×10^{-2}	2.00×10^{-1}	۰.۴۹۰	۰.۵۲۱	۰.۵۲۹

* سلول تشریح شده در مثال ۱۴-۸.

** مرجع ۵.

(ب) برای به دست آوردن ضرایب فعالیت برای Zn^{2+} و SO_4^{2-} باید ابتدا قدرت یونی را با کمک معادله ۷-۱ به دست آوریم:

$$\mu = [5.00 \times 10^{-2} \times (2)^2 + 5.00 \times 10^{-2} \times (2)^2] / 2 = 2.00 \times 10^{-2}$$

در جدول ۱۴-۲، $a_A = 4.0$ برای SO_4^{2-} و $\alpha_A = 6.0$ برای Zn^{2+} داده شده است. با جایگزینی این مقادیر در معادله ۷-۵ برای یون سولفات خواهیم داشت:

$$-\log f_{SO_4^{2-}} = \frac{0.51 \times (2)^2 \times \sqrt{2.00 \times 10^{-2}}}{1 + 0.32 \times 4.0 \sqrt{2.00 \times 10^{-2}}} = 8.59 \times 10^{-2}$$

$$f_{SO_4^{2-}} = 0.820$$

با تکرار محاسبات برای Zn^{2+} که برای آن $\alpha_A = 6.0$ است، خواهیم داشت:

$$f_{Zn^{2+}} = 0.825$$

معادله نرنست برای الکترود و سرب چنین خواهد بود:

$$E_{PbSO_4} = -0.250 - \frac{0.0592}{2} \log(0.820 \times 5.00 \times 10^{-2})$$

$$= -0.250$$

به همین نحو، برای الکترود روی

$$E_{Zn^{2+}} = -0.762 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.825 \times 5.00 \times 10^{-2}} = -0.862$$

بنابراین

$$E_{سلول} = -0.250 - (-0.862) = 0.612 \text{ V}$$

$$a_x = [X] f_x$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] Z_A^2 + [B] Z_B^2 + \dots)$$

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی ۴۲۱

معادله ریاضی-همرکلی

$$-\log f_x = \frac{0.51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 Z_x \sqrt{\mu}}$$

مقادیر برای غلظت‌های دیگر و همچنین پتانسیل‌های تعیین شده تجربی برای سلول در جدول ۱۴-۲ آمده است.

میزب فعالیت یون‌ها
و یون‌ها

با توجه به جدول ۱۴-۲ آشکار است که چنانچه از ضرایب فعالیت صرف‌نظر شود، خطای قابل توجهی در پتانسیل سلول به وجود می‌آید. با توجه به داده‌های در ستون پنجم این جدول نیز واضح است که پتانسیل‌های محاسبه شده با ضرایب فعالیت به طور قابل قبولی با مقادیر تجربی توافق دارند.

مقدار کمی حاصل
آن نقطه را از جدول آب پیمانه
بمب A

مثال ۱۴-۹

پتانسیل مورد نیاز برای شروع رسوب کردن مس را از محلولی محاسبه کنید که نسبت به CuSO_4 10^{-2} M است و به اندازه کافی H_2SO_4 دارد تا غلظت H^+ برابر 10^{-2} M باشد.

رسوب کردن مس الزاماً در کاتد صورت می‌گیرد. از آنجا که هیچ گونه‌ای که راحت‌تر از آب اکسید شود در سیستم حضور ندارد، O_2 در آن آزاد می‌شود. پتانسیل الکترودهای استاندارد مورد نیاز در زیر داده شده است (جدول ۱۴-۱):



پتانسیل برای الکتروده مس چنین محاسبه می‌شود:

$$E = +0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = +0.278 \text{ V}$$

چنانچه O_2 در 10^{-2} atm آزاد شود، پتانسیل برای الکتروده اکسیژن خواهد بود:

$$E = +1.229 - \frac{0.0592}{4} \log \frac{1}{(10^{-2})(10^{-2} \times 10^{-2})^2} = +0.992 \text{ V}$$

و پتانسیل سلول چنین است:

$$E_{\text{سلول}} = +0.278 - 0.992 = -0.714 \text{ V}$$

بنابراین، شروع واکنش



به اعمال پتانسیل بزرگتر از -0.714 V نیاز دارد.

۱۴-۳ تعیین تجربی پتانسیل استاندارد

گرچه پتانسیل الکتروده استاندارد برای چند صد نیم‌واکنش در جدول‌های داده‌های الکتروشیمیایی یافت می‌شود، قابل توجه است که الکتروده هیدروژن استاندارد و هیچ الکتروده دیگری را در

حالت استاندارد خود نمی‌توان در آزمایشگاه تهیه کرد. یعنی، الکترود هیدروژن استاندارد یک الکترود فرضی است و هر سیستم الکترودی دیگری که در آن فعالیت یا فشار واکنش‌دهنده‌ها و محصولات واحد باشد نیز چنین است. دلیل اینکه چنین سیستم‌های الکترودی را نمی‌توان به‌طور تجربی تهیه کرد این است که شیمی‌دان دانش این را ندارد که محلول‌های با دقیقاً فعالیت‌های یونی واحد را بتواند تولید کند. یعنی، هیچ نظریه‌ای وجود ندارد که محاسبه غلظت یک ترکیب مورد نیاز را برای تولید محلولی با فعالیت یونی واحد ممکن سازد. در چنین قدرتهای یونی زیاد، رابطه دبی-هوکل (بخش ۷-بند ۲) نمی‌تواند به‌کار گرفته شود و هیچ روش تجربی مستقلاً برای تعیین ضریب فعالیتها در چنین محلول‌هایی وجود ندارد. بنابراین، مثلاً، غلظت HCl یا سایر اسیدهای مورد نیاز برای تولید فعالیت یون هیدروژن برابر واحد که در الکترود هیدروژن استاندارد مشخص شده است نمی‌تواند محاسبه یا به‌طور تجربی تعیین شود. با این حال، داده‌های به‌دست آمده در محلول‌های با قدرت یونی پایین را می‌توان برون‌یابی کرد تا اندازه‌گیری‌های قابل قبولی از پتانسیل الکترودهای استاندارد بر طبق مشخصات نظری به‌دست آید. مثالی از اینکه چگونه پتانسیل الکترودهای استاندارد را می‌توان از داده‌های تجربی به‌دست آورد در زیر آمده است.

مثال ۱۴-۱۰

دی. ای. مکینز [۶] دریافت که سلولی مشابه سلول نشان داده‌شده در شکل ۱۴-۱۰ پتانسیلی برابر ۰.۵۲۰۵۳ V تولید می‌کند.



پتانسیل الکترود استاندارد را برای نیم‌واکنش زیر محاسبه کنید:



در اینجا، پتانسیل الکترود برای کاتد چنین است:

$$E_{\text{cat}} = E'_{\text{AgCl}} - 0.0592 \log c_{\text{HCl}}/f_{\text{Cl}^-}$$

که در آن f_{Cl^-} ضریب فعالیت Cl^- است. واکنش نیم‌سلول دوم چنین است:



$$E_{\text{an}} = E'_{\text{H}_2} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{c_{\text{HCl}} f_{\text{H}^+}}$$

پتانسیل اندازه‌گیری‌شده تفاوت بین این پتانسیلها خواهد بود (معادله ۱۴-۱۰):

$$E_{\text{خل}} = (E'_{\text{AgCl}} - 0.0592 \log c_{\text{HCl}}/f_{\text{Cl}^-}) - (0.000 - 0.0592 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{c_{\text{HCl}} f_{\text{H}^+}})$$

با ترکیب دو عبارت لگاریتمی خواهیم داشت:

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{c_{\text{HCl}} f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}}$$

ضریب فعالیت برای H^+ و Cl^- را می‌توان از معادله ۵-۷ با به‌کارگیری 3.215×10^{-2} برای قدرت یونی μ محاسبه کرد؛ این مقادیر به ترتیب 0.945 و 0.939 است. با جایگزینی این ضرایب فعالیت و داده‌های تجربی در معادله قبلی و نوآوری خواهیم داشت:

$$E_{\text{AgCl}}^{\circ} = 0.52053 + 0.0592 \log \frac{(3.215 \times 10^{-2})^2 (0.945)(0.939)}{1.000}$$

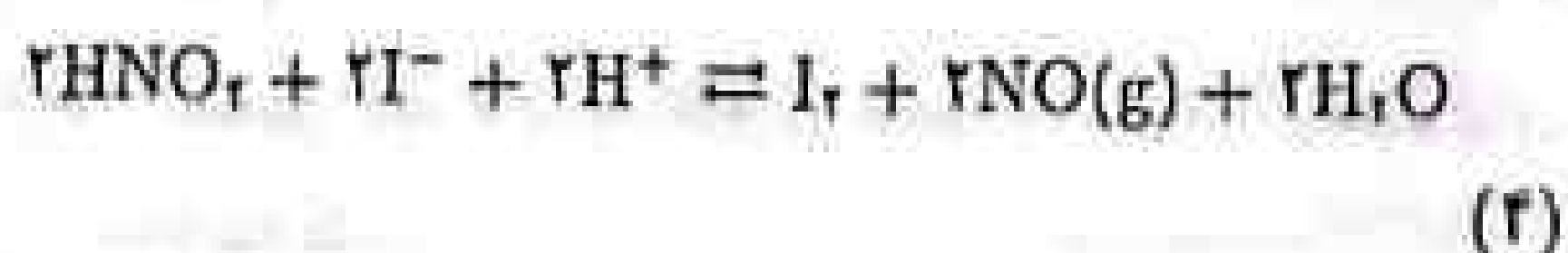
$$= 0.2223 \approx 0.222 \text{ V}$$

(میانگین برای این اندازه‌گیری و اندازه‌گیریهای مشابه در غلظتهای دیگر برابر 0.222 V بود.)

۱۴ سؤالات و مسائل



- ۱۴-۴ معادله یونی خالص برای موارد زیر را بنویسید و موازنه کنید. در صورت لزوم، H^+ و/یا H_2O بیفزایید تا توازن به دست آید:
- (الف) آهن فلزی در نیتریک اسید حل می‌شود (محصولات: $\text{NO}_2(\text{g})$ ، Fe^{2+}).
- (ب) منگنز (II) توسط پریدات اکسید می‌شود (محصولات: MnO_4^- ، IO_3^-).
- (ج) پتاسیم پرمنگنات سدیم اکسلات را اکسید می‌کند (محصولات: Mn^{2+} ، $\text{CO}_2(\text{g})$).
- (د) V^{3+} ، $\text{V}(\text{OH})_3^+$ را اکسید می‌کند (محصول: VO^{2+}).
- (ه) V^{2+} ، $\text{V}(\text{OH})_3^+$ را اکسید می‌کند (محصول: V^{3+}).
- ۱۴-۵ واکنشهای زیر در جهتی که نوشته شده‌اند اساساً به‌طور کامل پیش می‌روند:



- ۱۴-۱ عوامل زیر را به اختصار تعریف کنید:
- (الف) اکسایش.
- (ب) اتصال مایع.
- (ج) الکترود هیدروژن استاندارد.
- (د) پل نمکی.
- (ه) معادله نرنست.

۱۴-۲ تفاوت بین موارد زیر را به اختصار بگویید:

- (الف) عامل اکسند و عامل کاهش‌دهنده.
- (ب) سلول الکترولیتی و سلول گالوانی.
- (ج) سلول الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر.
- (د) آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی.

(ه) پتانسیل الکترود استاندارد و پتانسیل فرمال برای واکنش نیم‌سلول.

۱۴-۳ معادله‌های زیر را کامل و موازنه کنید. در صورت لزوم، H^+ و/یا H_2O بیفزایید تا توازن به دست آید:



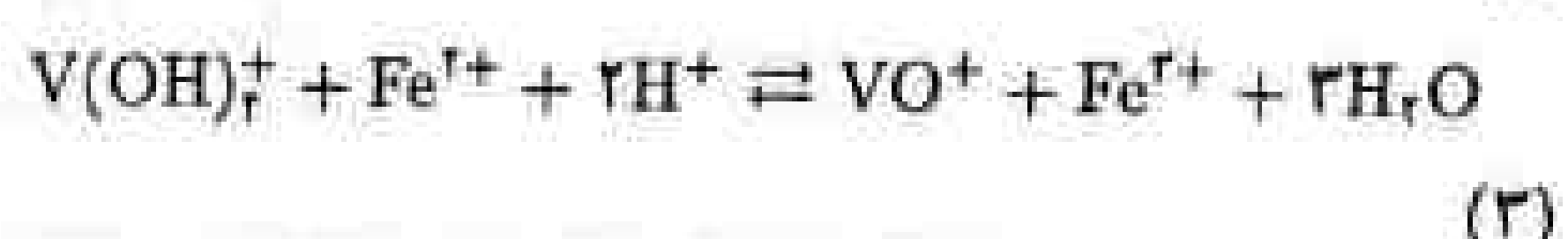
(الف) در هر معادله، واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل اکسند و به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند مشخص کنید.

(ب) هر واکنش کلی را برحسب دو نیم‌واکنش موازنه شده بنویسید.

(ج) هر نیم‌واکنش در (ب) را به صورت کاهش بنویسید.

(د) نیم‌واکنشهای در (ج) را به ترتیب کاهش مؤثر بودن به عنوان الکترون‌پذیر بنویسید.

۱۴-۶ واکنشهای زیر در جهتی که نوشته شده‌اند اساساً به طرف کامل شدن پیش می‌روند:



(الف) در هر معادله، واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل اکسند و واکنش دهنده‌ای را که به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند مشخص کنید.

(ب) هر واکنش کلی را برحسب دو نیم‌واکنش موازنه شده بنویسید.

(ج) هر نیم‌واکنش در (ب) را به صورت کاهش بنویسید.

(د) نیم‌واکنشهای در (ج) را برحسب کاهش مؤثر بودن به عنوان الکترون‌پذیر مرتب کنید.

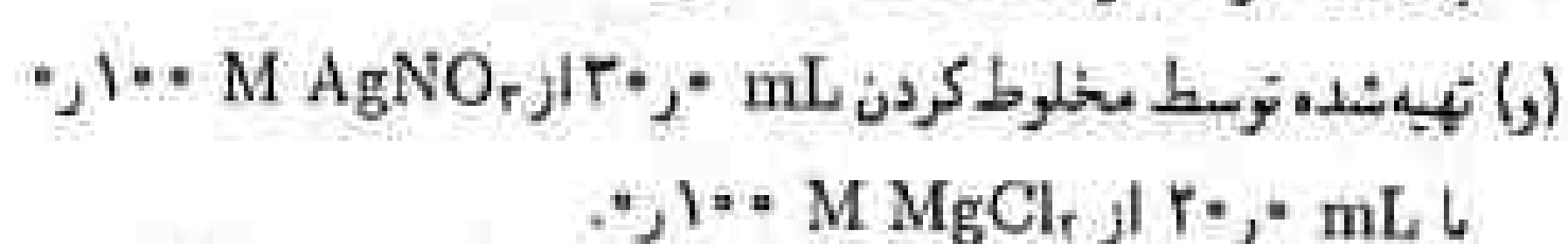
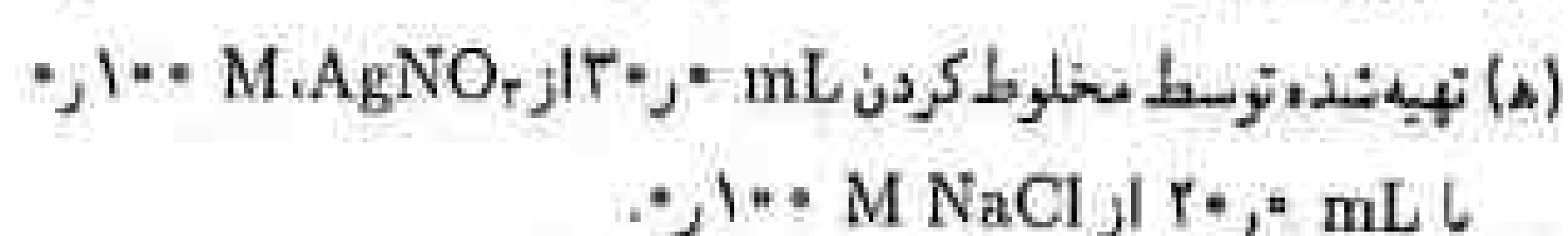
۱۴-۷ بر اساس اطلاعات در مسئله ۱۴-۵، پیش‌بینی کنید که آیا واکنشی بین زوجهای زیر صورت می‌گیرد یا نه:



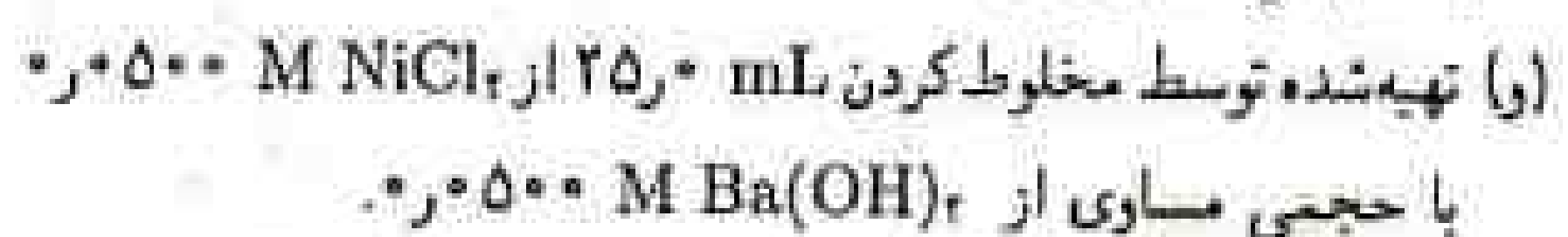
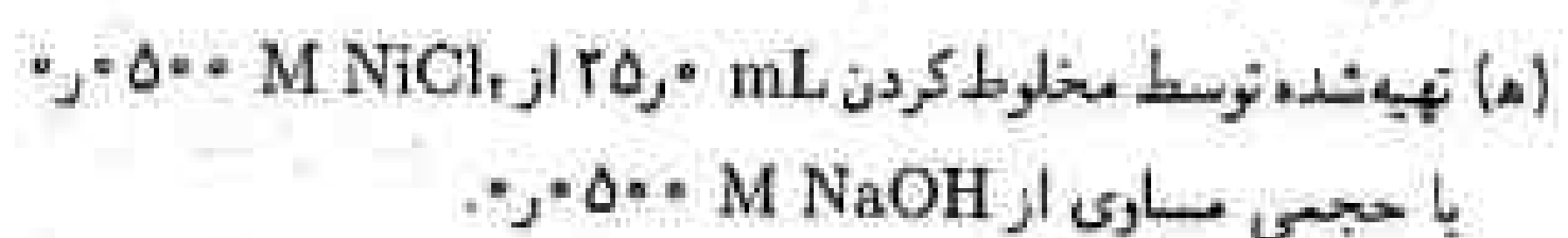
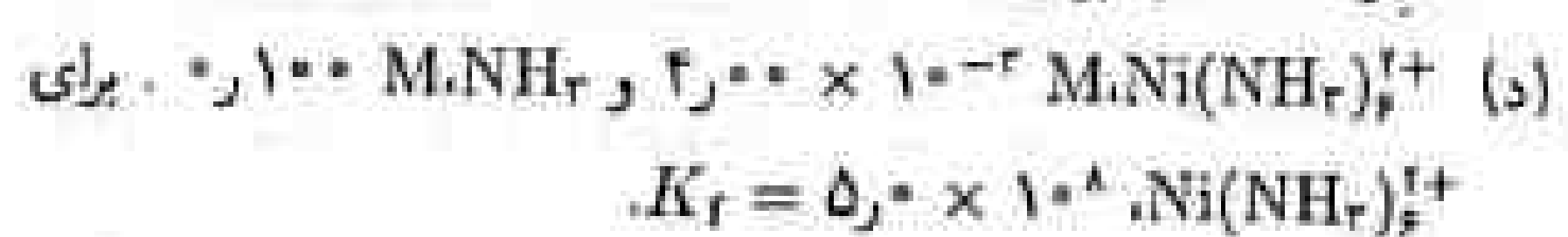
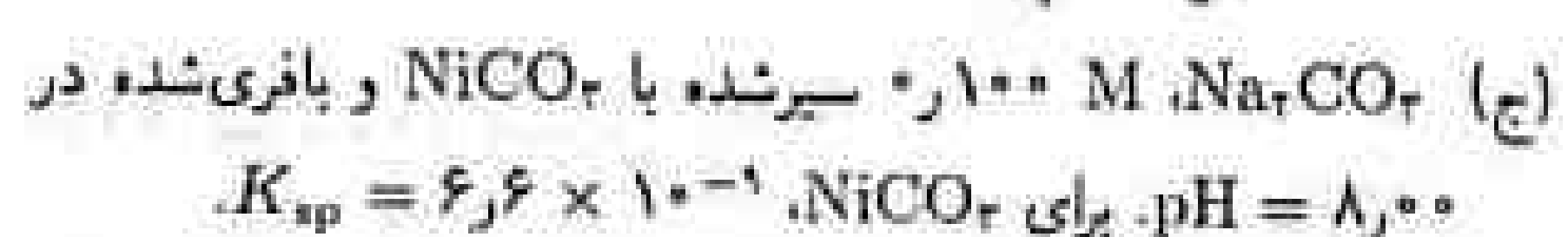
۱۴-۸ بر اساس اطلاعات در مسئله ۱۴-۶، پیش‌بینی کنید که آیا واکنشی بین زوجهای زیر صورت می‌گیرد یا نه:



۱۴-۹ پتانسیل یک الکترود نقره در تماس با هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:



۱۴-۱۰ پتانسیل الکترود نیکلی را که در هر یک از محلولهای زیر فروخته است محاسبه کنید:



۱۴-۱۱ پتانسیل الکترود پلاتین در تماس با هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:



۱۴-۱۲ پتانسیل الکترود پلاتینی را که در هر یک از محلولهای زیر فروخته است محاسبه کنید:



۱۳-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود پلاتین در تماس با هریک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:

(الف) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M SnCl_2 با ۴۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_3

(ب) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M FeCl_3 با ۴۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M SnCl_2

(ج) تهیه شده توسط سیر کردن محلول ۰.۰۳۰۰ M KBr با Br_2

(د) تهیه شده توسط سیر کردن ۰.۰۲۰۰ M MnCl_2 با MnO_2 و تنظیم pH تا ۷.۰۰

(ه) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M VCl_2 با حجمی مساوی از ۰.۰۵۰۰ M VOSO_4 و تنظیم pH تا ۲.۰۰

(و) تهیه شده توسط مخلوط کردن ۲۵۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M VCl_2 با حجمی مساوی از ۰.۰۸۰۰ M VOSO_4 و تنظیم pH تا ۲.۰۰

۱۴-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود پلاتین را در محلولی که به صورت زیر تهیه شده است محاسبه کنید:

(الف) از مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ با ۵۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_3 pH محلول حاصل ۱.۰۰ است.

(ب) از مخلوط کردن ۳۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M FeCl_3 با ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pH محلول حاصل ۱.۰۰ است.

(ج) از سیر کردن محلول ۰.۰۶۰۰ M KI با I_2

(د) از سیر کردن محلول ۰.۰۲۰۰ M SbO^+ با Sb_2S_5 و تنظیم pH تا ۲.۰۰

(ه) از مخلوط کردن ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{V}(\text{OH})_3^+$ با ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ و تنظیم pH تا ۲.۰۰

(و) از مخلوط کردن ۵۰۰ mL از ۰.۰۱۰۰ M $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ با ۲۵۰ mL از ۰.۰۸۰۰ M $\text{V}(\text{OH})_3^+$ و تنظیم pH تا ۲.۰۰

۱۵-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود را برای نیم سلولهای زیر محاسبه کنید. نشان دهید که اگر نیم سلول با الکتروکود هیدروژن استاندارد در یک سلول گالوانی جفت شود، به عنوان آنده عمل خواهد کرد یا به عنوان کاتده:

(الف) $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0.0600 \text{ M})$

(ب) $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}(0.0830 \text{ M}), \text{Sn}^{4+}(0.0178 \text{ M})$

(ج) $\text{Cu}|\text{CuI}(\text{sat'd}), \text{I}^-(0.100 \text{ M})$

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(780 \text{ torr})|\text{HCl}(0.137 \text{ M})$

(ه) $\text{Pt}, \text{O}_2(0.975 \text{ atm})|\text{HCl}(0.180 \text{ M})$

(و) $\text{Zn}|\text{ZnY}^{2-}(5.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{HY}^{2-}(9.00 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-4} \text{ M})$

(ز) $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(0.100 \text{ M}), \text{NH}_3(0.250 \text{ M})$ (برای $K_f = 2 \times 10^{13}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)

۱۶-۱۴۰ پتانسیل الکتروکود را برای نیم سلولهای زیر محاسبه کنید. نشان دهید اگر نیم سلول با الکتروکود هیدروژن استاندارد در یک سلول گالوانی جفت شود، به عنوان آنده عمل خواهد کرد یا به عنوان کاتده:

(الف) $\text{Ni}|\text{NiSO}_4(0.0360 \text{ M})$

(ب) $\text{Pt}|\text{V}^{2+}(0.0413 \text{ M}), \text{V}^{3+}(0.0718 \text{ M})$

(ج) $\text{Cd}|\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{sat'd}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-11} \text{ M})$

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(1.05 \text{ atm}), \text{HClO}_4(0.0918 \text{ M})$

(ه) $\text{Pt}, \text{O}_2(765 \text{ torr})|\text{HClO}_4(0.0411 \text{ M})$

(و) $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}(1.64 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}_2\text{Y}^{2-}(4.55 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-2} \text{ M})$

(ز) $\text{Hg}|\text{HgI}_4^{2-}(5.75 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{I}^-(0.100 \text{ M})$ (برای $K_f = 6.3 \times 10^{19}$, HgI_4^{2-})

۱۷-۱۴۰ پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید سلول در جهتی که نوشته شده است گالوانی است یا الکترولیتی:

(الف) $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0.0400 \text{ M})||\text{Hg}^{2+}(0.0800 \text{ M})|\text{Hg}$

(ب) $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}(0.100 \text{ M})||\text{Fe}^{2+}(0.0200 \text{ M})|\text{Fe}$

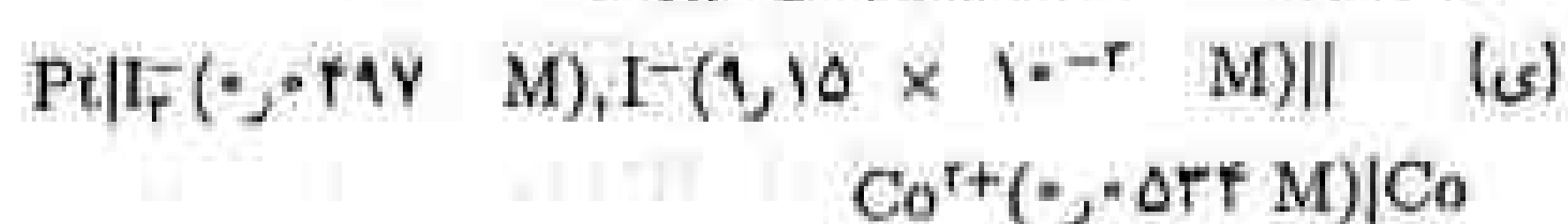
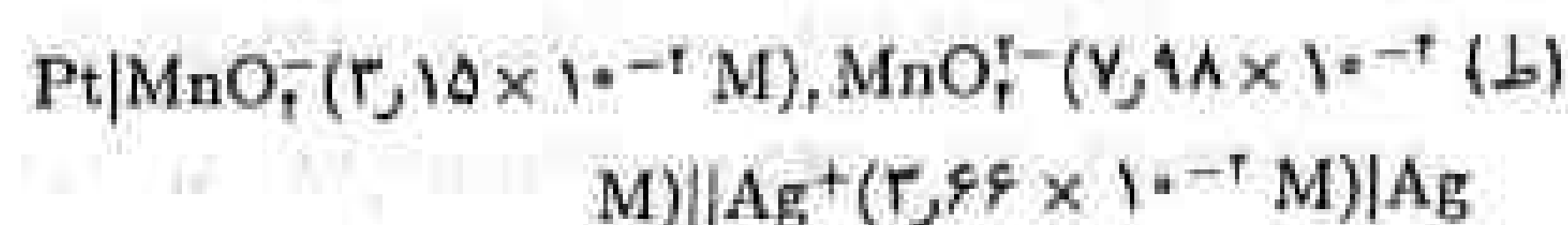
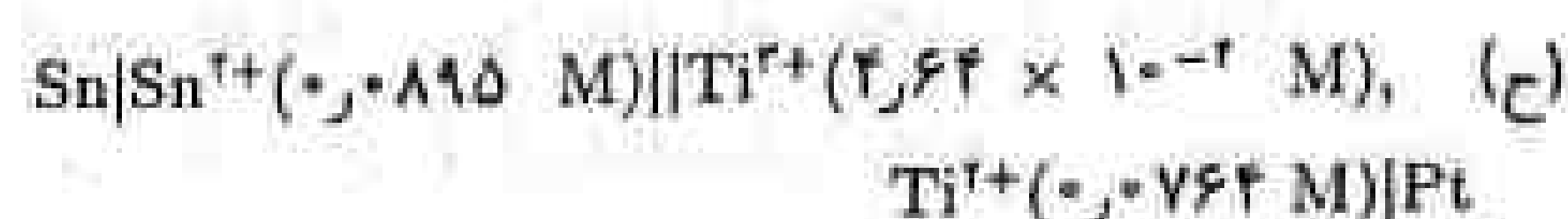
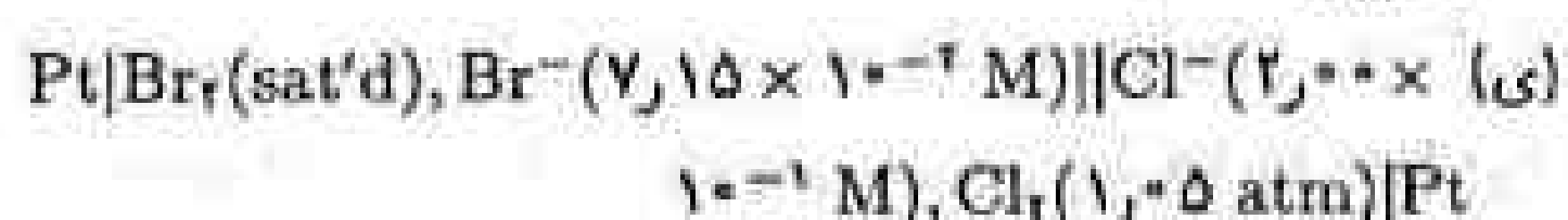
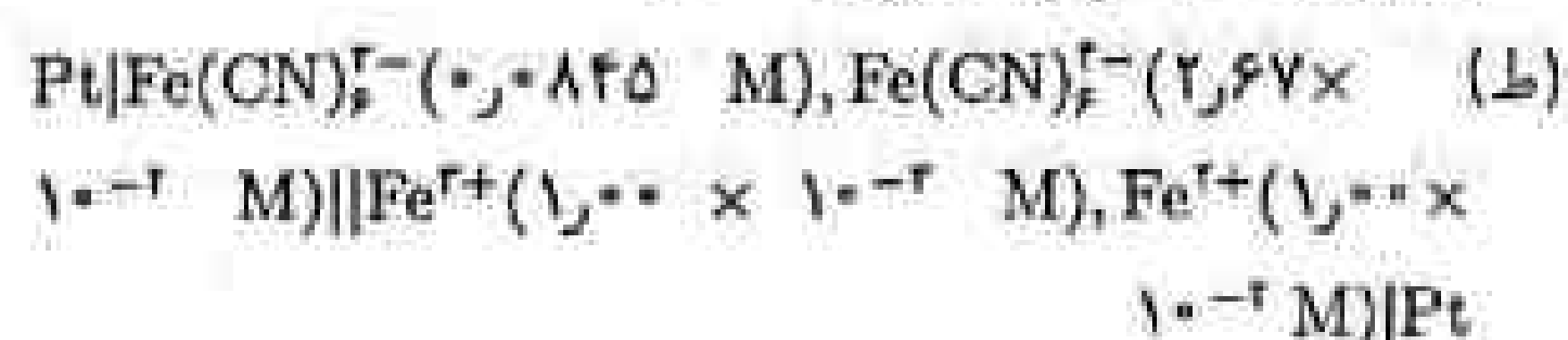
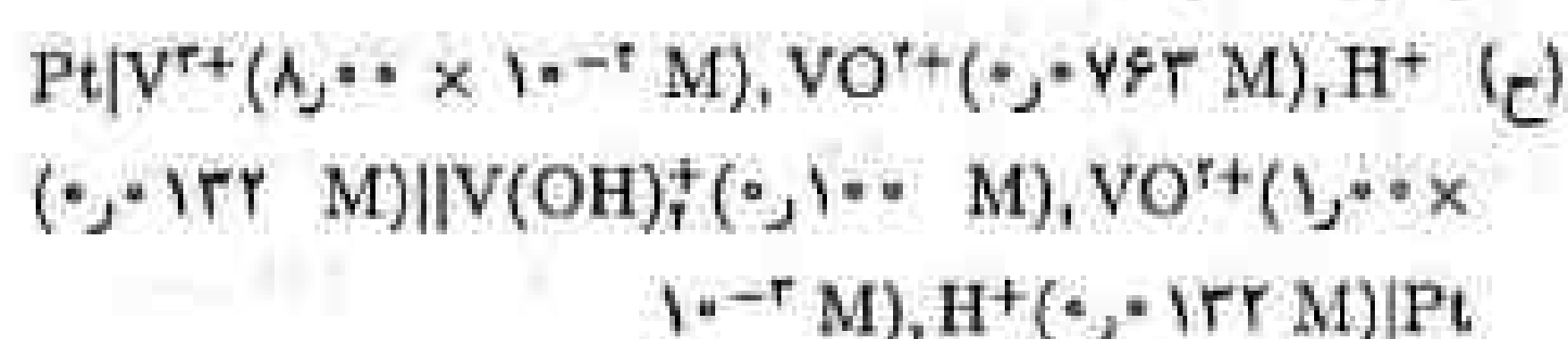
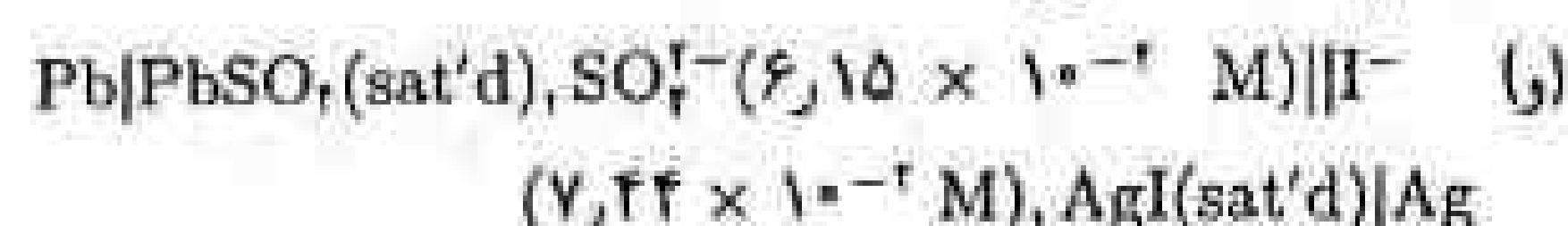
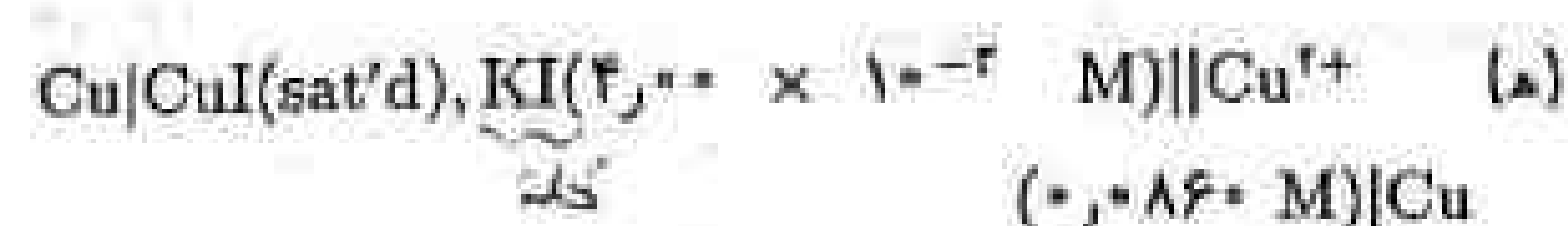
(ج) $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}(0.0250 \text{ M})||\text{H}^+(1.00 \times 10^{-2} \text{ M})|\text{H}_2$ (۰.۹۸۰ atm), Pt

(د) $\text{Pt}, \text{H}_2(760 \text{ torr})|\text{HOAc}(0.100 \text{ M})||\text{SHE}$

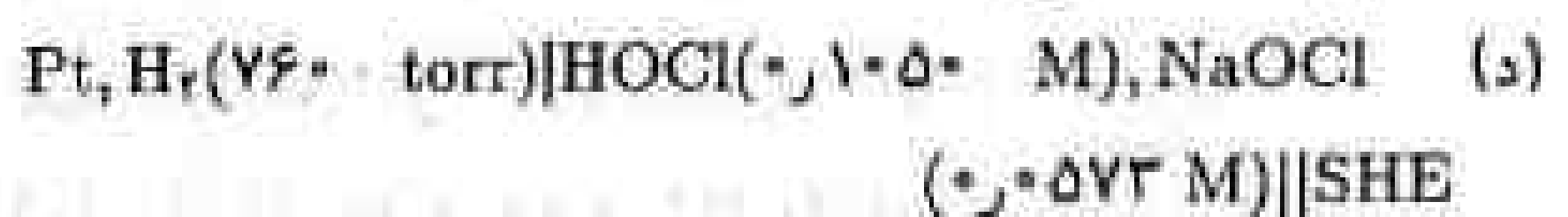
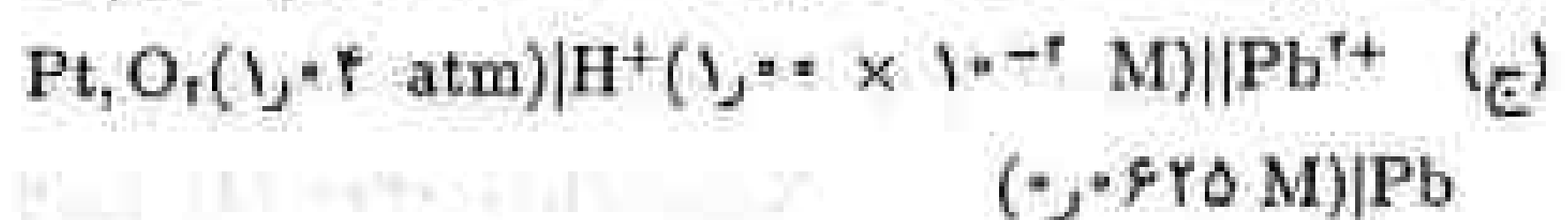
(ه) $\text{Ag}|\text{AgI}(\text{sat'd}), \text{I}^-(2.50 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{Fe}^{2+}(0.100 \text{ M}), \text{Fe}^{3+}(0.0500 \text{ M})|\text{Pt}$

(و) $\text{Bi}|\text{BiO}^+(0.0175 \text{ M}), \text{H}^+(1.00 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{Cl}^-(0.0280 \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat'd})|\text{Ag}$

(ز) $\text{Cu}|\text{Cu}^+(1.08 \times 10^{-2} \text{ M})||\text{I}^-(2.40 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{CuI}(\text{sat'd})|\text{Cu}$



۱۸-۱۴ بتانسبل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که آیا سلول در جهتی که نوشته شده است گالوانی است یا الکترولیتی.



مراجع

1. W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1952.
2. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, Chapter 13. New York: Wiley, 1978.
3. *Standard Electrode Potentials in Aqueous Solutions*, A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, Eds. New York: Marcel Dekker, 1985; G. Milazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*. New York: Wiley - Interscience, 1977; M. S. Antelman and F. J. Harris, *Chemical Electrode Potentials*. New York: Plenum Press, 1982.
4. E. H. Swift, *A System of Chemical Analysis*, P. 50. San Francisco: Freeman, 1939.
5. I. A. Cowperthwaite and V. K. LaMer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53.
6. D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, p. 187. New York: Reinhold, 1939.