بنام خدا

(الکتروشیمی)

خلاصه درخلاصه به سبک مهرشاد
ویژه امتحانات وجمعبندی

الکتروشیمی به معنای ساده تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی است.

نمونه طبیعی ← تندر و آذرخش

کاربردهای الکتروشیمی:
- تامین انرژی : باتری ها و پیل سوختی
- تولید مواد : برقکافت و آبکاری
- اندازه‌گیری و کنترل کیفی : pH سنج دیجیتال، کنترل کیفیت غذاها

باتری لیمویی ← ساختار ۲ تیغه غیرهم جنس مثل Cu و Zn و لیمو و لامپ LED

اساس الکتروشیمی بر پایه ۲ مفهوم می‌چرخد: اکسایش و کاهش

اکسایش ← از دست دادن الکترون و افزایش عدد اکسایش

کاهش ← گرفتن الکترون و کاهش عدد اکسایش

نیم واکنش اکسایش: الکترون از دست می دهد.

$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

Mg: 0 → $+2$ (افزایش)

نیم واکنش کاهش:

$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$

Zn^{2+}: $+2$ → Zn: 0 (کاهش)

عدد اکسایش: میزان قدرتی ← میزان الکترون تصاحب شده در تعامل و هرچه الکترونگاتیوی ما بیشتر باشد، میزان الکترون خواهی ما را نشان می دهد.

هرچه راست تر و بالاتر باشیم الکترونگاتیوی بیشتر است.

۱- عدد اکسایش عناصر در حالت آزاد (Fe و F_2 و H_2 و O_2 و P_4 و ...) برابر صفر است.

۲- عدد اکسایش اتم‌ها در حالت یون تک اتمی برابر با بار آنها است.

$Cl^- \rightarrow (-1)$

$Cr^{2+} \rightarrow (+2)$

۳- عدد اکسایش فلزهای گروه ۱، برابر ۱+، فلزهای گروه ۲، برابر ۲+ و Al، برابر ۳+، در ترکیب ها.

۴- عدد اکسایش فلوئور در ترکیب های مختلف برابر ۱- است.

۵- عدد اکسایش هیدروژن معمولاً برابر ۱+ است، بجز در ترکیب با فلزها که برابر ۱- است. برای مثال:

NaH ، MgH_2

Na: $+1$ ، H: -1

Mg: $+2$ ، H_2: $+(-1)\times 2 = 0$

۶- عدد اکسایش اکسیژن معمولاً برابر ۲- است. (بجز در ترکیبات O_2F_2 ، H_2O_2 ، HOF ، OF_2)

برای بقیه عدد اکسایش ها: (مجموع عدد اکسایش اتم‌ها در یک مولکول برابر صفر است. و در یک یون چندتایی برابر با بار یون است.)

H_2SO_4: $2(+1) + X + 4(-2) = 0 \rightarrow X = +6$

$MnO_4^- = X + 4(-2) = -1$

$X = +7$

روش موازنه: تیپ ۱

$$Al_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Al الکترون دهنده (کاهنده) پس اکسایش می‌یابد:

نیم واکنش اکسایش $= 2Al_{(s)} \longrightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 6e^-$ ضرب ۲

Cu الکترون گیرنده (اکسنده) است و کاهش می‌یابد.

نیم واکنش کاهش $= 3Cu^{2+}_{(aq)} + 6e^- \longrightarrow 3Cu_{(s)}$ ضرب ۳

از اون جایی که هرچی الکترون کاهنده آزاد می‌کند، باید اکسنده بگیرد باید ضریب‌ها را برابر کنیم. هرکجا مرز کشیدند شما پل بزنید.

معادله کلی $\longrightarrow 2Al_{(s)} + 3Cu^{2+} \longrightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu_{(s)}$

+۲ ← ۲ واحد کاهش ← ۰

میزان تبادله شده = تغییر عدد اکسایش × زیروند × ضریب $= 3 \times 1 \times 2 = 6 mole\ e^-$ مبادله شده

روش دوم: موازنه به روش وارسی | تیپ ۲

* خواستن به بارها چپ و راست معادله + نوع بارها توجه داشته باشید.
* از شلوغ ترین ها شروع کنید. نرم نرم موازنه کنید.
* گاهی اگر با داد ضرایب راحت‌تر بزنید، از گزینه‌ها استفاده کنید.
* آخرین قدم موازنه مجهول است.
* در مجهول‌ها هم زرنگ باشید و درگیر معادله‌ها نشید.

$$CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^-$$

۱- $1CH_3OH + H_2O \longrightarrow 1CO_2 + H^+ + e^-$ شروع از شلوغ ترین

۲- $1CH_3OH + 1H_2O \longrightarrow 1CO_2 + H^+ + e^-$ اکسیژن را بالانس می‌کنیم.

۳- $1CH_3OH + 1H_2O \longrightarrow 1CO_2 + 6H^+ + e^-$ هیدروژن‌ها را بالانس می‌کنیم.

۴- $1CH_3OH + 1H_2O \longrightarrow 1CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ بارها را موازنه می‌کنیم

خنثی کردیم.

تعداد الکترون مبادله شده

$$3Fe + 2Au^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+} + 2Au$$

$+3 \longrightarrow 0$

تعداد الکترون مبادله شده $=$ ضریب $\times$ زیرونویس $\times$ تغییر عدد اکسایش (یا افزایش) $= 2 \times 3 = 6\ mol\ e^-$

دو گرم قلع (II) کلرید ناخالص در ۱۰۰ mL آب مقطر حل شده است. اگر ۲۰ mL از این محلول بتواند با ۴۰ mL محلول ۱ره مولار آهن (III) کلرید واکنش کامل دهد، درصد خلوص این نمونهٔ قلع (II) کلرید، کدام است و برای تکمیل این واکنش موازنه شده چند مول الکترون بین اکسنده و کاهنده جابه‌جا شده است؟

($Cl = 35/5$, $Fe = 56$, $Sn = 119 : g.mol^{-1}$)

$$SnCl_2 + FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + FeCl_2$$

۱) ۹۵٪ , 2×10^{-3} (۲ ۹۰٪ , 2×10^{-3} (۳ ۹۵٪ , 4×10^{-3} (۴ ۹۰٪ , 4×10^{-3}

$SnCl_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$

(+3) → (+2)

۲۰ میلی لیتر از ۱۰۰ میلی لیتر برداشتیم. نسبت محلول مان هم $\frac{1}{5}$ است.

یعنی $\frac{1}{5}$ از ۲ گرم $SnCl_2$ ناخالص استفاده کردیم.

$2 \times \frac{1}{5} = 0.4\ g$

$$\frac{\text{گرم ناخالص} \times \frac{\text{درصد}}{100}}{\text{ضریب} \times \text{جرم مولی}} = \frac{\text{مولار} \cdot \text{حجم}}{\text{ضریب} \times 1000}$$

$$\frac{0.4 \times \frac{P}{100}}{190 \times 1} = \frac{0.1 \times 40}{1000 \times 2} \longrightarrow P = 95\%$$

شده

الکترون مبادله = $\frac{\text{تعداد}}{\text{ضریب}} \times \frac{\text{تعداد}}{\text{تاهش}} = 2\ mol\ e^- = 2\ mol\ FeCl_3$ در حالت طبیعی

$$\frac{0.1 \times 40\ mL\ FeCl_3}{1000 \times 2} = \frac{x}{2e^-} \qquad x = 4 \times 10^{-3}\ mol\ e^-$$

سری الکتروشیمیایی

		$E^\circ(V)$	
اکسنده ترین ←	$Au^{3+} + 3e \longrightarrow Au$	$+1.5$	
	$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	$+1.2$	
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	$+0.8$	
	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	$+0.34$	
	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.00	مرز
	$Sn^{4+} + 4e^- \longrightarrow Sn$	-0.14	
	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	$\vdots$	
	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	$\vdots$	
کاهنده ترین ←	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	$\vdots$	

هرچه راست و پایین تر ← کاهنده تر ← E° منفی تر

هرچه چپ تر و بالاتر ← اکسنده تر ← E° مثبت تر

کاهنده ضعیف تر + اکسنده ضعیف تر → اکسنده قوی تر + کاهنده قوی تر

یک اصطلاح معروف می‌گن چپ بالا و راست پایین هست.

Cu^{2+} / Cu

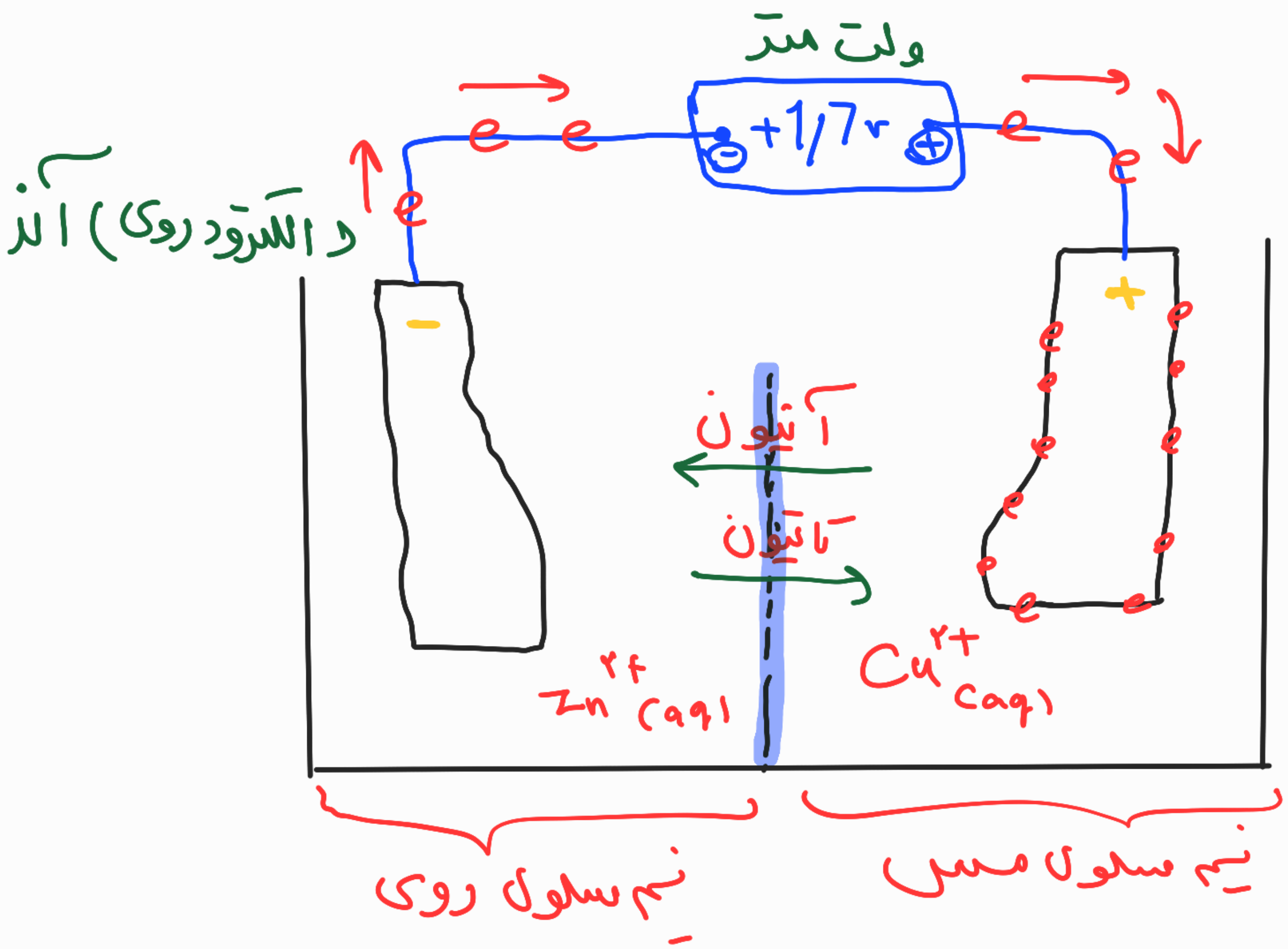
Fe^{2+} / Fe

Li^{+} / Li

$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$

$Fe^{2+} + Cu \rightarrow$ X

سلول گالوانی



کاتد ← E° مس، مثبت تر

قطب (+)

کاهش ← کاتد

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

جایگزین می‌شود.

غلظت Cu^{2+} در الکترولیت کم می‌شود.

کاتیون‌ها به سوی کاتد

E روی منفی‌تر

بار تیغه آند ← منفی

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

اکسایش می‌یابد.

لاغرتر می‌شود.

غلظت $Zn^{2+}_{(aq)}$ زیاد می‌شود.

آنیون‌ها به سمت آند.

نکته: تغییر جرم تیغه ← جرم Zn کم‌شده — جرم Cu اضافه‌شده

در اصل باید حواسمان باشد که مقدار کم شد، چه چیزی اضافه می‌شود، باید تشخیص بدهیم چقدر تغییر جرم داریم. مثلاً

$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$

مثلاً اینجا افزایش جرم چقدر است:

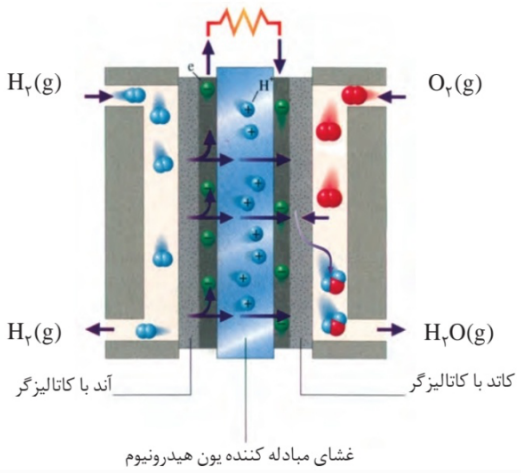
1mol Cu کنده می‌شود ← 2Ag جایگزین می‌شود.

جرم اضافه‌شده $= 2(108) - (64) =$ اضافه $216 - 64 = 152g$

نکته: نیروی الکتروموتوری (emf) ولت‌سنج

$E_{(\text{کاتد})} - E_{(\text{آند})} = emf$

سلول سوختی هیدروژن - اکسیژن



نیم‌واکنش آندی (اکسایش) = $H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$, $E = +0.0$

نیم‌واکنش کاتدی (کاهش) = $O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $E = +1.23$

واکنش کلی = $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$, $E = +1.23$

اگر در سلول سوختی به‌جای هیدروژن از سوخت ارزان و کم خطرتری مانند متان استفاده شود، برای عبور همان شمار الکترون ناشی از مصرف یک مول هیدروژن از مدار، چند گرم متان باید مصرف شود؟ (سراسری ریاضی ۹۴)

۱) ۴ ۲) ۸ ۳) ۱۶ ۴) ۳۲

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$

H_2: $0 \longrightarrow +1$

الکترون مبادله شده = $2 \times 2 \times 1 = 4e^-$

$1mol\ H_2$	x
$2mol\ H_2$	$4mol\ e^-$

$x = 2mol\ e^-$

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

C: $-4 \longrightarrow +4$ (۸ درجه افزایش)

$1mol\ CH_4$ مصرف شود. $\longrightarrow$ $8mol\ e^-$ مبادله می‌شود.

جرم متان مصرف شده $\longrightarrow$ به ازای $2mol\ e^-$ $\longrightarrow$

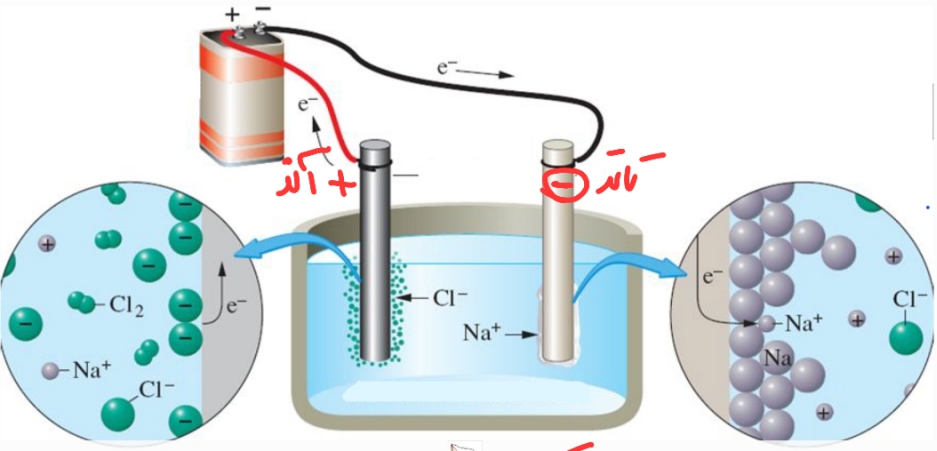
$2mol\ e^-$	$x \longrightarrow \frac{1}{4}mol$
$8mol\ e^-$	$1mol\ CH_4$

$\frac{1}{4}mol\ CH_4 \times 16 = 4g\ CH_4$

$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

تعداد الکترون مبادله شده = $\frac{2}{\text{ضریب}} \times \frac{2}{\text{زیرونویس}} \times 1 = 4mol\ e^-$

سلول الکترولیتی



برقکافت NaCl مذاب

در سلول الکترولیتی برای انجام واکنش انرژی الکتریکی مصرف می‌شود است. زیرا به طور غیر طبیعی انجام می‌شود.

قطب منفی ← کاتد	آند ← قطب مثبت
به سمت کاتد ← کاتیون‌ها	آنیون‌ها ← به سمت آند
کاهش ← کاتد	آند ← اکسایش

الکترون‌ها از آند به کاتد

در سلول‌های الکترولیتی ، هر دو الکترود در یک الکترولیت قرار می‌گیرند الکترودها بی اثر و اغلب از جنس گرافیت اند، بنابراین در طول انجام واکنش‌های اکسایش - کاهش در این سلول‌ها، جرم الکترودها تغییر نمی‌کند.

برقکافت آب

آند ← افزایش (اکسایش) ← تولید اکسیژن ← محیط اطراف آند اسیدی

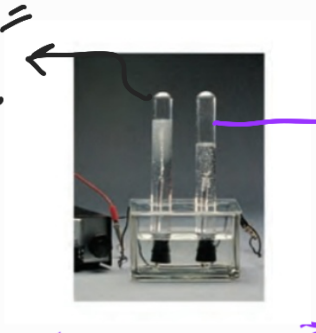
نیم واکنش آندی (اکسایش) : $2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$

کاتد ← کاهش ← تولید هیدروژن ← محیط اطراف کاتد بازی

نیم واکنش کاتد (کاهش) = $2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$

واکنش کلی = $2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 2H_{2(g)}$

گاز O_2 است. ← آند



گاز بیشتر تولیدشده پس H_2 کاتد

تهیه فلز منیزیم از آب دریا

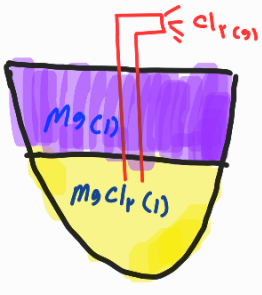
Mg^{2+} در آب دریاها است بعد با OH^- رسوب می دهیم.

۱) $Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow Mg(OH)_{2(s)}$

$Mg(OH)_2$ را با HCl واکنش می دهیم.

۲) $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$

$MgCl_2$ را خشک کرده، و بعد ذوب می کنیم.

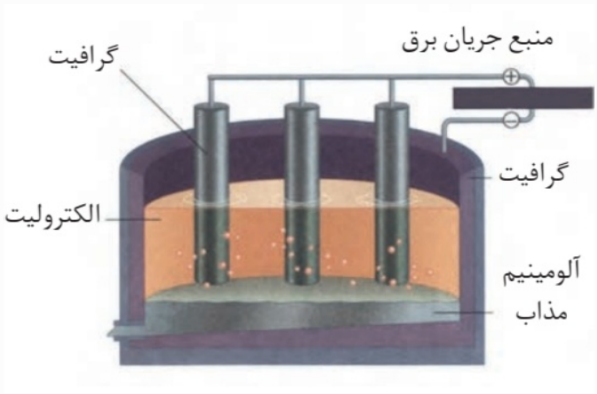


آندی ← $2Cl^-_{(l)} \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$

کاتدی ← $Mg^{2+}_{(l)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$

واکنش کلی ← $Mg^{2+}_{(l)} + 2Cl^-_{(l)} \longrightarrow Mg_{(s)} + Cl_{2(g)}$

برقکافت Al_2O_3 فرایند هال



الکترود کاتد: فرایند کاهش

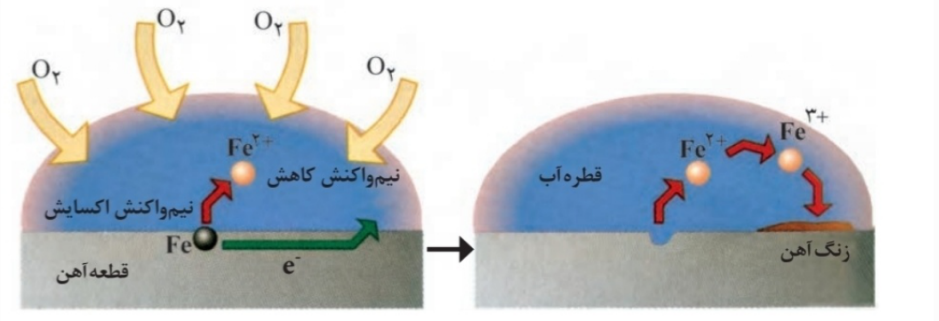
نیم‌واکنش کاتدی (کاهش) $\longrightarrow Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

نیم‌واکنش آندی (اکسایش) $\longrightarrow 2O^{2-} \longrightarrow O_2 + 4e^-$

دمای بالا O_2 با تیغه گرافیتی واکنش داده و به CO_2 تبدیل می‌شود.

$$2Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \longrightarrow 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)}$$

خوردگی و آبکاری



اکسایش

$$Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \xrightarrow{\times 4} 4Fe \longrightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+} + e \xrightarrow{\times 4} 4Fe^{2+} \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4e^-$$

نیم‌واکنش کاهش $\longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

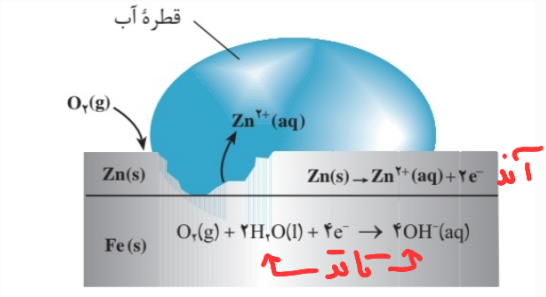
واکنش کلی $\longrightarrow 4Fe + 3O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4Fe^{3+} + 12OH^- \ (Fe(OH)_3)$

خوردگی آهن در محیط اسیدی بیشتر انجام می‌شود. چون E° کاهش اکسیژن در محیط اسیدی مثبت‌تر است.

نیم واکنش کاهش (در محیط اسیدی) $\longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \;,\; E^\circ = +1/23\,v$

نیم واکنش کاهش (در محیط خنثی) $\longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \;,\; E^\circ = +0/4\,v$

آهن گالوانیزه



حفاظت کاتدی

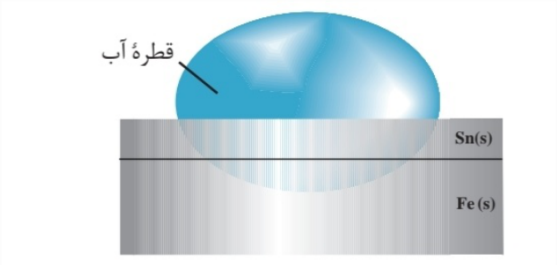
می آییم و Zn رو قربانی Fe می کنیم

چون E پایین تری دارند و در رقابت

اکسایش پیروز می شود و ناخواسته از Fe حفاظت

می کند .

حلبی



اینجا هدف Sn برای حفاظت از

Fe در داخل کنسروها هست .

زیرا با اسید غذا واکنش نمی دهد.

و سلامت ما را بخطر نمی اندازد.

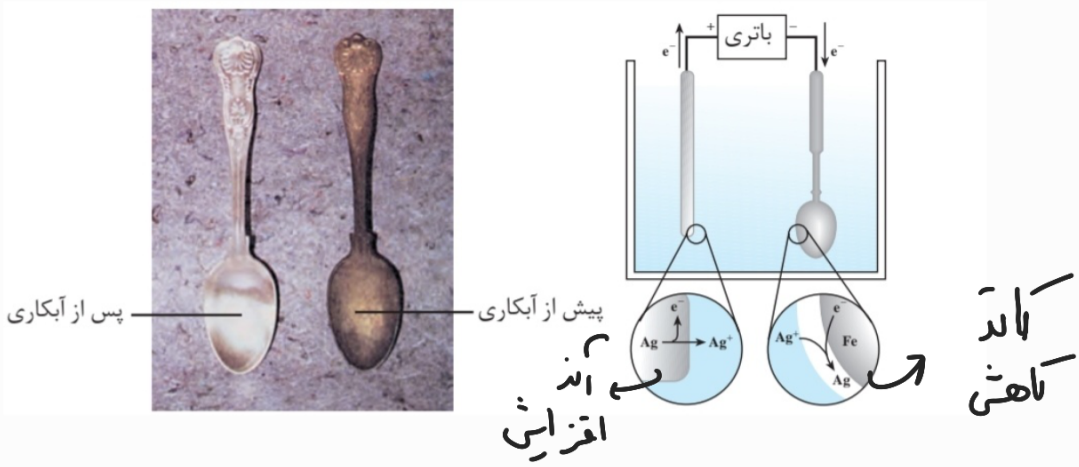
$E^\circ_{Fe} < E^\circ_{Sn}$ است .

پس در اینجا اگر خراشی ایجاد شود

اکسیژن با آهن واکنش می دهد .

چون E منفی تری دارد و واکنش پذیرتر است .

آبکاری



پوشاندن سطح یک فلز با لایه‌ای نازک از فلزهای ارزشمند و مقاوم در برابر خوردگی، آبکاری نام دارد.

۱- جسمی که قرار است آبکاری شود (قاشق فولادی) به قطب منفی باتری (کاتد) وصل بوده و جسمی که قرار است روکش شود (فلز نقره) به قطب مثبت باتری (آند) وصل می‌شود.

۲- کاتیون‌های موجود در محلول الکترولیت به روکش تبدیل می‌شوند.
پس الکترولیت باید حاوی کاتیونی از جنس فلز روکش باشد.

در حل سوالات مبحث آبکاری باید حواسمان باشد.

← تعداد الکترون مبادله شده در نیم‌واکنش آنیش با نیم‌واکنش کاتدی برابر است.

اوج تکمیر

مهرشاد محبی‌فر

@ shimi- Mehrshad