



# الکتروشیمی پیشرفته

(کارشناسی ارشد رشته شیمی)

دکتر نیلوفر بهرامی پناه

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

#### مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام(ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

## فهرست

| پیشگفتار                                           | یازده |
|----------------------------------------------------|-------|
| فصل اول: مبانی الکتروشیمی                          | ۱     |
| هدف کلی                                            | ۱     |
| هدف های یادگیری                                    | ۱     |
| مقدمه                                              | ۱     |
| ۱-۱ سیستم های الکتروشیمیایی                        | ۳     |
| ۲-۱ فرایندهای فاراده ای و غیرفاراده ای             | ۱۳    |
| ۳-۱ فصل مشترک الکتروود - محلول                     | ۱۵    |
| ۱-۳-۱ الکتروود قطبیده ایده آل                      | ۱۵    |
| ۲-۳-۱ لایه دوگانه الکتریکی                         | ۱۸    |
| ۳-۳-۱ ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی و جریان شارژ | ۲۰    |
| ۴-۱ انواع پیل های الکتروشیمیایی                    | ۲۶    |
| ۵-۱ متغیرهای موجود در پیل الکتروشیمیایی            | ۲۷    |
| ۶-۱ عوامل مؤثر بر جریان و سرعت واکنش الکتروشیمیایی | ۳۰    |
| ۷-۱ مقاومت پیل های الکتروشیمیایی                   | ۳۲    |
| ۸-۱ واکنش های تحت کنترل انتقال جرم                 | ۳۵    |
| ۱-۸-۱ انواع انتقال جرم                             | ۳۵    |
| ۲-۸-۱ انتقال جرم در حالت پایا                      | ۳۷    |
| ۳-۸-۱ لایه نفوذ                                    | ۴۴    |
| خودآزمایی های تشریحی فصل اول                       | ۴۵    |

|    |                                                                 |
|----|-----------------------------------------------------------------|
| ۴۷ | فصل دوم: ترمودینامیک و سینتیک سیستم‌های الکتروشیمیایی           |
| ۴۷ | هدف کلی                                                         |
| ۴۷ | هدف‌های یادگیری                                                 |
| ۴۸ | مقدمه                                                           |
| ۴۸ | ۱-۲ ترمودینامیک سیستم‌های الکتروشیمیایی                         |
| ۵۰ | ۱-۱-۲ برگشت پذیری و انرژی آزاد گیبس                             |
| ۵۱ | ۲-۱-۲ نیروی الکتروموتوری پیل                                    |
| ۵۳ | ۳-۱-۲ پتانسیل فرمال                                             |
| ۵۴ | ۴-۱-۲ اختلاف پتانسیل بین دو فاز                                 |
| ۵۷ | ۵-۱-۲ پتانسیل الکتروشیمیایی                                     |
| ۵۸ | ۶-۱-۲ تراز فرمی                                                 |
| ۵۹ | ۲-۲ پتانسیل اتصال مایع                                          |
| ۶۰ | ۱-۲-۲ انواع اتصال مایع                                          |
| ۶۱ | ۲-۲-۲ رسانایی، عدد انتقال و تحرک                                |
| ۶۴ | ۳-۲-۲ پتانسیل اتصال مایع                                        |
| ۶۷ | ۴-۲-۲ کاهش پتانسیل اتصال مایع                                   |
| ۶۸ | ۳-۲ سینتیک واکنش‌های الکترودی                                   |
| ۶۹ | ۱-۳-۲ معادله آرنیوس                                             |
| ۷۱ | ۲-۳-۲ تئوری حالت گذار                                           |
| ۷۴ | ۴-۲ اساس سینتیک در واکنش‌های الکترودی                           |
| ۷۶ | ۵-۲ مدل باتلر - والمر                                           |
| ۷۹ | ۶-۲ نتایج مدل باتلر - والمر در فرایند تک‌مرحله‌ای و تک‌الکترونی |
| ۸۰ | ۱-۶-۲ جریان تبادلی در شرایط تعادلی                              |
| ۸۱ | ۲-۶-۲ رابطه جریان - اضافه پتانسیل                               |
| ۸۶ | ۳-۶-۲ منحنی‌های جریان تبادلی                                    |
| ۸۷ | ۴-۶-۲ سینتیک بسیار سریع و رفتار برگشت‌پذیر                      |
| ۸۸ | ۵-۶-۲ اثرات انتقال جرم                                          |
| ۸۹ | ۷-۲ مکانیزم‌های چندمرحله‌ای                                     |
| ۹۱ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل دوم                                    |
| ۹۳ | فصل سوم: انتقال جرم از طریق نفوذ و مهاجرت                       |
| ۹۳ | هدف کلی                                                         |
| ۹۳ | هدف‌های یادگیری                                                 |
| ۹۳ | مقدمه                                                           |
| ۹۴ | ۱-۳ معادله انتقال جرم                                           |
| ۹۶ | ۲-۳ مهاجرت                                                      |
| ۹۸ | ۳-۳ سهم نسبی مهاجرت و نفوذ در شار                               |

|     |                                                                        |
|-----|------------------------------------------------------------------------|
| ۱۰۳ | ۳-۴ نفوذ                                                               |
| ۱۰۳ | ۳-۴-۱ مفهوم نفوذ از دیدگاه میکروسکوپی - مدل منبع ناپیوسته              |
| ۱۰۷ | ۳-۴-۲ قوانین فیک                                                       |
| ۱۱۱ | ۳-۴-۳ شرایط مرزی در مسائل الکتروشیمی                                   |
| ۱۱۳ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل سوم                                           |
| ۱۱۵ | <b>فصل چهارم: اصول نظری روش‌های اندازه‌گیری در الکتروشیمی دینامیکی</b> |
| ۱۱۵ | هدف کلی                                                                |
| ۱۱۵ | هدف‌های یادگیری                                                        |
| ۱۱۵ | مقدمه                                                                  |
| ۱۱۶ | ۴-۱-۱ مروری بر آزمایش‌های پله‌ای                                       |
| ۱۲۰ | ۴-۲-۱ روش پله پتانسیل تحت کنترل نفوذ                                   |
| ۱۲۰ | ۴-۲-۲ نفوذ در یک الکتروود مسطح                                         |
| ۱۲۴ | ۴-۲-۲ نفوذ کروی نیمه‌نامحدود                                           |
| ۱۲۶ | ۴-۲-۳ جریان‌های تحت کنترل نفوذ در اولترا میکروالکتروودها               |
| ۱۳۰ | ۴-۳-۱ کرنوکولومتری                                                     |
| ۱۳۲ | ۴-۴-۱ روش پله جریان                                                    |
| ۱۳۲ | ۴-۴-۱ نفوذ خطی نیمه - نامحدود                                          |
| ۱۳۴ | ۴-۴-۲ الکترولیز در جریان ثابت - معادله سند                             |
| ۱۳۵ | ۴-۴-۳ منحنی‌های پتانسیل - زمان در الکترولیز تحت جریان ثابت             |
| ۱۳۷ | ۴-۵-۱ روش‌های پویش پتانسیل                                             |
| ۱۳۹ | ۴-۵-۱ ولتامتری پویش خطی                                                |
| ۱۵۲ | ۴-۵-۲ ولتامتری چرخه‌ای                                                 |
| ۱۵۶ | ۴-۶ سیستم‌های چندجزئی و انتقال بار چندمرحله‌ای                         |
| ۱۵۷ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل چهارم                                         |
| ۱۶۱ | <b>فصل پنجم: پلاروگرافی و پالس ولتامتری</b>                            |
| ۱۶۱ | هدف کلی                                                                |
| ۱۶۱ | هدف‌های یادگیری                                                        |
| ۱۶۱ | مقدمه                                                                  |
| ۱۶۲ | ۵-۱ پلاروگرافی                                                         |
| ۱۶۲ | ۵-۱-۱ الکتروود جیوه قطره‌ای                                            |
| ۱۶۵ | ۵-۱-۲ معادله ایلکوویچ                                                  |
| ۱۶۹ | ۵-۱-۳ جریان باقی‌مانده‌ای                                              |
| ۱۷۲ | ۵-۲ پالس ولتامتری نرمال                                                |
| ۱۷۵ | ۵-۳ پالس ولتامتری دیفرانسیلی                                           |
| ۱۷۹ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل پنجم                                          |

|     |                                                                                                                                |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ۱۸۱ | فصل ششم: روش‌های هیدرودینامیک (همرفت)                                                                                          |
| ۱۸۱ | هدف کلی                                                                                                                        |
| ۱۸۱ | هدف‌های یادگیری                                                                                                                |
| ۱۸۱ | مقدمه                                                                                                                          |
| ۱۸۲ | ۱-۶ تئوری سیستم‌های همرفتی                                                                                                     |
| ۱۸۲ | ۱-۱-۶ معادله نفوذ - همرفت                                                                                                      |
| ۱۸۴ | ۱-۲-۶ تعیین پروفایل سرعت                                                                                                       |
| ۱۸۵ | ۲-۶ الکتروود دیسک چرخان                                                                                                        |
| ۱۸۶ | ۱-۲-۶ پروفایل سرعت در الکتروود RDE                                                                                             |
| ۱۹۰ | ۲-۲-۶ حل معادله نفوذ - همرفت                                                                                                   |
| ۱۹۲ | ۳-۲-۶ پروفایل غلظت                                                                                                             |
| ۱۹۳ | ۴-۲-۶ منحنی جریان - پتانسیل در الکتروود RDE                                                                                    |
| ۱۹۶ | ۳-۶ الکتروود دیسک - حلقه چرخان                                                                                                 |
| ۲۰۲ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل ششم                                                                                                   |
| ۲۰۳ | فصل هفتم: طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی                                                                                       |
| ۲۰۳ | هدف کلی                                                                                                                        |
| ۲۰۳ | هدف‌های یادگیری                                                                                                                |
| ۲۰۳ | مقدمه                                                                                                                          |
| ۲۰۵ | ۱-۷ تئوری طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی                                                                                       |
| ۲۱۲ | ۲-۷ عناصر مدار معادل                                                                                                           |
| ۲۲۲ | ۳-۷ عنصر فاز ثابت                                                                                                              |
| ۲۲۴ | ۴-۷ تفسیر امپدانس فاراده‌ای                                                                                                    |
| ۲۳۰ | ۵-۷ تعیین پارامترهای سینتیکی با استفاده از اندازه‌گیری‌های امپدانس                                                             |
| ۲۳۴ | خودآزمایی‌های تشریحی فصل هفتم                                                                                                  |
| ۲۳۷ | فصل هشتم: کاربردهای الکتروشیمی                                                                                                 |
| ۲۳۷ | هدف کلی                                                                                                                        |
| ۲۳۷ | هدف‌های یادگیری                                                                                                                |
| ۲۳۷ | مقدمه                                                                                                                          |
| ۲۳۸ | آزمایش ۱: آشنایی با دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات                                                                         |
| ۲۴۱ | آزمایش ۲: تعیین پتانسیل استاندارد و تعداد الکترون برای زوج $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای         |
| ۲۴۲ | آزمایش ۳: محاسبه ضریب نفوذ زوج $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ و اثر سرعت پوشش بر جابه‌جایی پیک‌ها به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای |
| ۲۴۳ | آزمایش ۴: بررسی اثر تغییر غلظت محلول الکتروولیت بر مقدار جریان و پتانسیل پیک در منحنی ولتاموگرام چرخه‌ای                       |

- آزمایش ۵: بررسی احیای یون  $Cu^{2+}$  به روش کرنوآمپرومتری ۲۴۵
- آزمایش ۶: بررسی احیای یون  $Cu^{2+}$  با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری ۲۴۵
- آزمایش ۷: محاسبه جریان و پتانسیل خوردگی کربن استیل در محلول خورنده با استفاده از منحنی تافل (پلاریزاسیون) ۲۴۶
- آزمایش ۸: بررسی رفتار خوردگی کربن استیل در محلول خورنده کلرید سدیم با  $pH$  های مختلف ۲۴۷
- آزمایش ۹: بررسی رفتار خوردگی کربن استیل در محلول خورنده سدیم کلرید به روش امپدانس الکتروشیمیایی ۲۴۸
- آزمایش ۱۰: بررسی احیای یون  $Cu^{2+}$  با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی ۲۴۹
- آزمایش ۱۱: بررسی اکسید - احیای ترکیب کوئینون به روش ولتامتری چرخه‌ای ۲۵۰
- آزمایش ۱۲: بررسی رفتار زوج اکسید - احیای کوئینون - هیدروکوئینون به روش الکتروکود چرخان ۲۵۱

۲۵۳

منابع



## پیشگفتار

هدف این کتاب بیان اصول، مبانی و روش‌های الکتروشیمی در قالب ۸ فصل مجزا است. در فصل اول مروری بر فرایندهای الکتروودی شده‌است. در فصل‌های دوم و سوم ترمودینامیک پیل‌ها و سینتیک واکنش‌های الکتروودی و انتقال جرم بحث شده‌است. مفاهیم این مبانی در قالب روش‌های مختلف الکتروشیمی در فصل‌های چهارم تا هفتم جمع‌آوری شده‌اند. نهایتاً در فصل آخر این کتاب، تعدادی از آزمایش‌های الکتروشیمی که با انواع مختلف دستگاه‌های پتانسیواستات/ گالوانواستات قابل انجام هستند ارائه شده‌است. این واحد درسی جنبه آشنایی کلیه محققین حوزه الکتروشیمی، دانشجویان تحصیلات تکمیلی در مقطع کارشناسی ارشد و نیز دانشجویان دوره دکتری با مبانی الکتروشیمی و انواع متداول روش‌های الکتروشیمی و کاربرد آن‌ها در پروژه‌های تحقیقاتی در زمینه الکتروشیمی را دارد. از طرفی فرض بر این است که دانشجویان علاقه‌مند دارای دانش کافی در زمینه شیمی فیزیک و ریاضیات پایه باشند.

این کتاب بر مبنای این اصل تدوین گشته است که مشوق مطالعه مستقل دانشجویان عزیز باشد. امید است که مطالب این کتاب، به‌خوبی مورد استفاده و بهره‌برداری دانشجویان و پژوهشگران محترم قرار گیرد.

نیلوفر بهرامی‌پناه

تابستان ۱۳۹۵

# فصل اول

## مبانی الکتروشیمی

### هدف کلی

در این فصل، دانشجو با تأکید بر درک مفاهیم الکتروشیمی، با مبانی و اصول اولیه الکتروشیمی آشنا می‌شود.

### هدف‌های یادگیری

- پس از مطالعه و یادگیری مطالب این فصل دانشجو باید بتواند:
۱. انواع پیل‌ها و واکنش‌های الکتروشیمیایی را توضیح دهد.
۲. فرایندهای فارادای و غیرفارادای را تعریف کند.
۳. طبیعت فصل مشترک الکتروود - محلول و الکتروود قطبیده ایده‌آل را توضیح دهد.
۴. چگونگی نحوه قرارگیری گونه‌های باردار و دوقطبی‌های جهت‌گیری‌یافته در مرز جدایی محلول - الکتروولیت و ساختار لایه دوگانه الکتریکی را شرح دهد.
۵. انواع انتقال جرم و واکنش‌های تحت کنترل انتقال جرم را بیان کند.

### مقدمه

در این فصل، مبانی و اصول اولیه الکتروشیمی مرور شده‌است. الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی است، که در آن به برهم‌کنش‌های بین اثرات الکتریکی و شیمیایی پرداخته می‌شود. مطالعات ابتدایی الکتروشیمی به سال‌های نیمه دوم قرن هفدهم میلادی

برمی‌گردد. در سال ۱۷۹۱ میلادی، گالوانی<sup>۱</sup> که یک پزشک و زیست‌شناس ایتالیایی بود، آزمایش‌هایی را در زمینه الکتریسته انجام داد. وی دریافت اگر چاقوی جراحی‌ای که در نخاع قورباغه مرده فرو رفته‌است را به یک ماشین الکتریکی متصل کند، عضله قورباغه در هنگام تماس چاقو با جرقه ماشین الکتریکی دچار انقباض می‌شود. در سال ۱۸۰۰ میلادی ولتا<sup>۲</sup> فیزیکدان ایتالیایی مشاهدات گالوانی را تصدیق کرد. ولتا با استفاده از زوج‌های مختلف فلزی اولین منبع مولد الکتریسته را ساخت. پیل ولتا شامل تعدادی صفحات فلزی زوج - زوج است، که یکی از آن‌ها از جنس مس یا نقره و دیگری از جنس روی یا قلع است. این زوج‌ها با لایه‌ای از آب نمک یا هر مایع رسانای دیگر از یکدیگر جدا شده‌اند. مشاهدات گالوانی و ولتا در آغاز قرن نوزدهم نه فقط بر روی نقش الکتروشیمی در تولید الکتریسته تأکید می‌کرد؛ بلکه نشان‌دهنده اهمیت پدیده‌های الکتروشیمیایی در بیولوژی نیز بود. در سال ۱۸۳۴ فارادی<sup>۳</sup> قوانینی را تنظیم کرد، که با استفاده از آن‌ها مقدار ماده شیمیایی تولیدشده ناشی از عبور مقدار مشخصی از الکتریسته در امتداد فصل مشترک پلاتین - محلول، حاوی یون هیدروژن قابل اندازه‌گیری بود. پس از سال ۱۹۵۰، بیشتر الکتروشیمیست‌ها در اروپا و آمریکا بر این باور شدند، که علت شار جریان در امتداد فصل مشترک در یک سل الکتروشیمیایی، این واقعیت است، که منبع نیروی خارجی موجب ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی در امتداد لایه دوگانه الکتریکی<sup>۴</sup> (به بخش ۱-۳-۲ مراجعه شود) در فصل مشترک می‌شود. بخش عمده‌ای از علم الکتروشیمی به مطالعه تغییرات شیمیایی ناشی از عبور یک جریان الکتریکی و همچنین تولید انرژی الکتریکی توسط واکنش‌های شیمیایی مربوط است. در حقیقت، این علم گستره وسیعی از فرایندهای مختلف (نظیر الکتروفورز یا خوردگی)، ابزارهای متنوع (نظیر صفحات نمایش رنگی، حسگرهای الکتروشیمیایی، پیل‌ها و سل‌های سوختی) و فناوری‌ها (نظیر آبکاری فلزات و یا تولید انبوه فلز آلومینیوم و گاز کلر) را دربر می‌گیرد. اصول بنیادی الکتروشیمی که در این کتاب مورد بحث قرار خواهند گرفت، بیشتر بر روی مطالعه سیستم‌های شیمیایی تأکید خواهد داشت.

---

1. Galvani

2. Volta

3. Faraday

4. Electrical Double-Layer

دانشمندان به دلایل مختلفی سیستم‌ها را از نظر الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار می‌دهند. ممکن است، دلیل این مطالعات به دست آوردن اطلاعات ترمودینامیکی در مورد یک واکنش باشد؛ یا بخواهند از این طریق یک حد واسطه ناپایدار نظیر یک یون - رادیکال را ایجاد و سرعت فروپاشی و یا خواص طیف‌سنجی آن را بررسی کنند. حتی ممکن است، که این مطالعات با هدف تجزیه محلول برای تعیین غلظت‌های جزئی یک یون فلزی و یا یک‌گونه آلی انجام شوند. در تمام مثال‌های فوق، روش‌های الکتروشیمیایی، همانند روش‌های طیف‌سنجی به عنوان ابزاری در جهت مطالعه سیستم‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ممکن است، مطالعاتی نیز انجام گیرد، که در آن‌ها خواص الکتریکی خود سیستم مورد نظر باشد، نظیر مطالعاتی که در طراحی یک منبع نیروی جدید و یا در الکتروفورز یک ترکیب انجام می‌گیرند؛ تاکنون روش‌های الکتروشیمیایی زیادی ابداع شده‌اند. کاربرد این روش‌ها مستلزم درک اصول بنیادی واکنش‌های الکترودی و خواص الکتریکی فصل مشترک الکتروود - محلول است.

در این بخش، مفاهیمی که برای توصیف واکنش‌های الکترودی به کار می‌روند، شرح داده خواهد شد. علاوه بر این، پیش از آغاز بررسی دقیق روش‌های مطالعه فرایندهای الکترودی و حل معادله‌های ریاضی دشواری که آن‌ها را توصیف می‌کنند، به منظور نمایش ویژگی‌های اصلی بسیاری از واکنش‌های الکترودی، رفتار تقریبی آن‌ها بررسی خواهد شد.

### ۱-۱ سیستم‌های الکتروشیمیایی

در سیستم‌های الکتروشیمیایی، با فرایندهایی سروکار داریم، که انتقال بار را در امتداد فصل مشترک بین یک رسانای الکتریکی (الکتروود) و یک رسانای یونی (الکترولیت) کنترل می‌کنند. در الکتروودها، بار از طریق حرکت الکترون‌ها (و حفره‌ها<sup>۱</sup>) منتقل می‌شود. در ساخت الکتروودها معمولاً از فلزات جامد (پلاتین، مس، طلا و انواع آلیاژهای آن‌ها)، فلزات مایع (جیوه)، کربن (گرافیت یا کربن شیشه‌ای) و انواع نیمه‌رساناها (مانند اکسیدهای فلزی، پلیمرهای هادی و...) استفاده می‌شود. در فاز الکترولیت، بار از طریق حرکت یون‌ها انتقال می‌یابد. الکترولیت‌هایی که به‌طور متداول

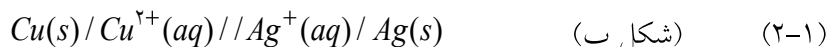
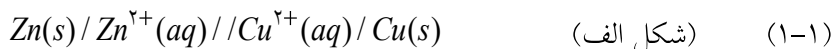
---

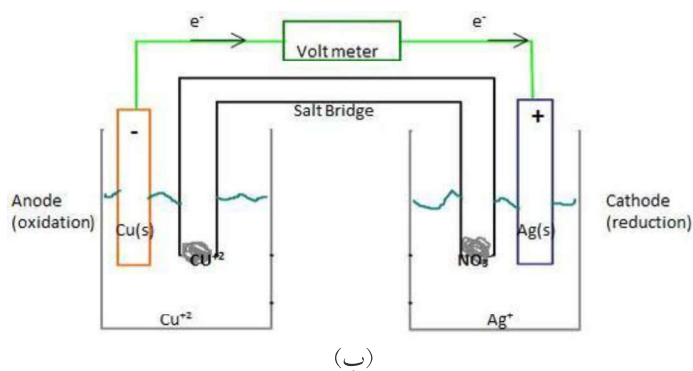
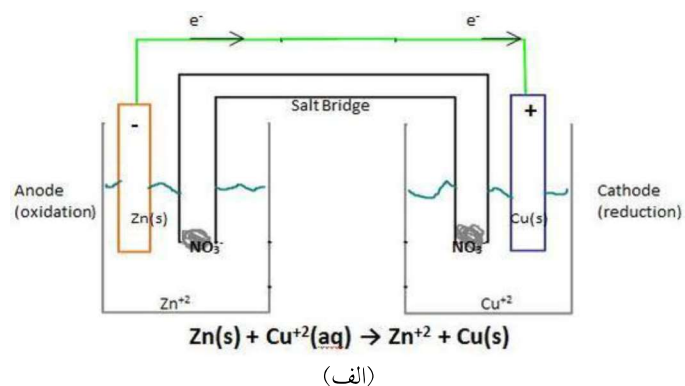
1. Holes

مورد استفاده قرار می‌گیرند، محلول‌های مایع شامل یون‌هایی نظیر  $H^+$ ،  $Na^+$  و  $Cl^-$  در آب یا یک حلال غیرآبی هستند، که مقاومت الکتریکی بسیار کمی دارند. از الکترولیت‌هایی نظیر نمک‌های مذاب (مانند اتکتیک مذاب  $NaCl - KCl$ ) و پلیمرهای هادی یونی<sup>۱</sup> (نفیون) نیز استفاده می‌شود.

به‌طور کلی، می‌توان اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو الکترود در یک پیل الکتروشیمیایی را توسط یک ولت‌متر با امپدانس بالا اندازه‌گیری کرد. این اختلاف پتانسیل برحسب ولت (کولن ژول  $1 = 1$  ولت) معیاری از انرژی است، که می‌تواند الکترون‌ها را در خارج از الکترودها و بین آن‌ها به حرکت وا دارد. این کمیت برآیند کلیه اختلاف پتانسیل‌های موجود بین فازهای مختلف پیل است. در فصل دوم ملاحظه خواهید کرد، که عبور پتانسیل الکتریکی از یک فاز رسانا به فاز رسانای دیگر، تقریباً به‌طور کامل در فصل مشترک دو فاز رخ می‌دهد؛ به‌طوری‌که یک میدان الکتریکی بسیار قوی در فصل مشترک دو فاز به‌وجود می‌آید. وجود این میدان الکتریکی بر روی رفتار حاملین بار (الکترون‌ها و یون‌ها) در منطقه فصل مشترک اثر می‌گذارد. مقدار بزرگی اختلاف پتانسیل در یک فصل مشترک، بر روی انرژی‌های نسبی حاملین بار در دو فاز تأثیر می‌گذارد. لذا، این پارامتر شدت و سرعت انتقال بار را نیز تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. در نتیجه، سنجش و کنترل پتانسیل پیل یکی از مهم‌ترین جنبه‌های الکتروشیمی است.

شکل (۱-الف) و (۱-ب) نشان‌دهنده دو پیل الکتروشیمیایی متداول است. به‌طور خلاصه، ساختار پیل‌های موجود در این شکل به‌صورت رابطه‌های (۱-۱) و (۱-۲) نمایش داده می‌شود. علامت ممیز بیانگر مرز جدایی دو فاز (فصل مشترک دو فاز) و علامت دو ممیز نشان‌دهنده مرز جدایی فازی است (پل نمکی) که پتانسیل آن در مقابل پتانسیل کلی پیل قابل چشم‌پوشی است؛





شکل ۱-۱. پیل‌های الکتروشیمیایی متداول (الف) پیل گالوانی یا ولتایی. (ب) پیل الکترولیتی.

واکنش کلی در یک پیل الکتروشیمیایی شامل دو نیم واکنش مجزا است. هر نیم واکنش، به اختلاف پتانسیل فصل مشترک الکتروود مورد نظر پاسخ می‌دهد. در بیشتر موارد، فقط یکی از این دو نیم واکنش مدنظر است. در چنین حالتی الکتروودی که نیم واکنش موردنظر در آن رخ می‌دهد، الکتروود کار<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. از طرفی پتانسیل نیم واکنش دوم با استفاده از الکتروودی موسوم به الکتروود مرجع<sup>۲</sup> (که از فازهایی با ترکیب درصد ثابت تشکیل شده است) سنجیده می‌شود. اولین الکتروود مرجع، الکتروود نرمال هیدروژن ( $NHE$ )<sup>۳</sup> بود، که در آن فعالیت،  $a$  کلیه اجزای برابر واحد و به صورت رابطه (۳-۱) است.

$$(Pt / H_2(a=1) / H^+(a=1, \text{ محلول آبی})) \quad (3-1)$$

- 
1. Working Electrode
  2. Reference Electrode
  3. Normal Hydrogen Electrode

از آنجایی که، در آزمایشگاه کار با الکتروود نرمال هیدروژن خیلی راحت نیست، پتانسیل نیم واکنش‌ها نسبت به الکتروودهای مرجع دیگری اندازه‌گیری می‌شوند. یکی از این الکتروودهای مرجع متداول، الکتروود کالومل اشباع ( $SCE$ )<sup>۱</sup> است که به صورت رابطه (۴-۱) نشان داده می‌شود.



پتانسیل این الکتروود نسبت به الکتروود  $NHE$  برابر با  $0.242 V$  است. یک نمونه دیگر از الکتروودهای مرجع، الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید (پتانسیل آن نسبت به الکتروود  $NHE$  برابر با  $0.197 V$ ) است، که به صورت رابطه (۵-۱) نشان داده می‌شود.

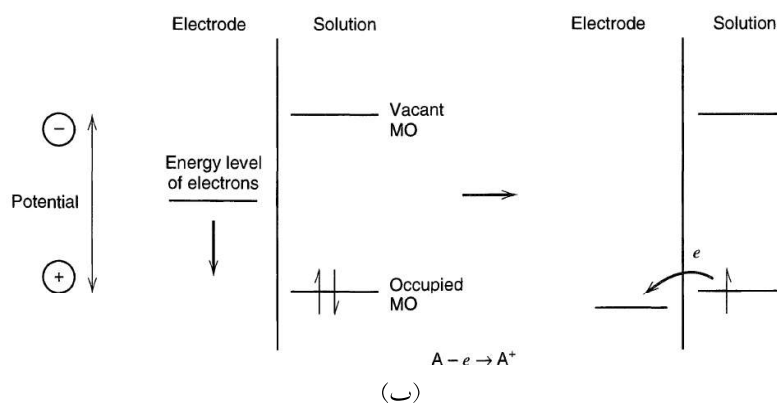
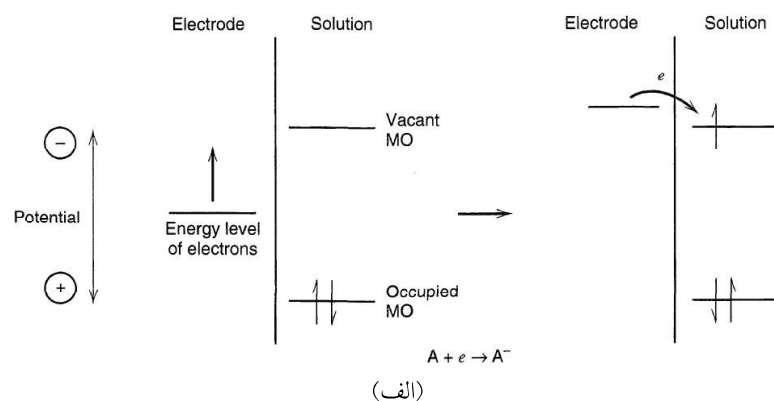


از آنجایی که ترکیب اجزای سازنده در الکتروودهای مرجع ثابت هستند، پتانسیل آن‌ها نیز ثابت است. به همین دلیل هرگونه تغییر در پیل به الکتروود کار نسبت داده می‌شود. به عبارت دیگر، پتانسیل الکتروود کار نسبت به یک الکتروود مرجع کنترل می‌شود. زمانی که پتانسیل الکتروود منفی‌تر از سطح انرژی اوربیتال مولکولی اشغال نشده در محلول الکترولیت است (از طریق اتصال سر منفی یک منبع تغذیه یا باتری به الکتروود کار این مسئله رخ خواهد داد)، انرژی الکترون‌ها افزایش می‌یابد و به سطحی می‌رسد، که الکترون‌ها انرژی لازم برای انتقال به حالات الکترونی اشغال نشده گونه‌های داخل الکترولیت را به دست می‌آورند. در این حالت، الکترون‌ها از الکتروود به سمت محلول (جریان احیایی)<sup>۲</sup> حرکت می‌کنند (شکل ۱-۲ الف). برعکس، در صورتی که پتانسیل الکتروود نسبت به سطح انرژی اوربیتال مولکولی اشغال شده مثبت‌تر باشد، در این حالت الکترون‌های موجود در الکترولیت به سمت الکتروود منتقل می‌شوند. جریان الکترون‌ها از محلول به الکتروود، جریان اکسیدی<sup>۳</sup> (شکل ۱-۲ ب) نامیده می‌شود. پتانسیل‌های بحرانی که در آن‌ها واکنش‌های اکسید و احیا صورت می‌گیرد، با پتانسیل استاندارد مواد شیمیایی موجود در سیستم،  $E^\circ$ ، یا اختلاف پتانسیل بین الکتروود و محلول مرتبط هستند.

---

1. Saturated Calomel Electrode  
2. Reduction Current  
3. Oxidation Current

## ۷ مبانی الکتروشیمی

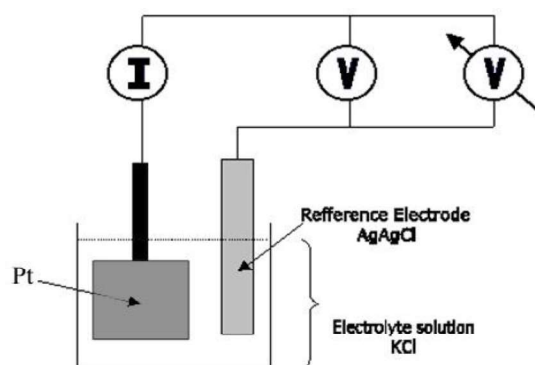


شکل ۱-۲. نمایش فرایند (الف) احیا و (ب) اکسیدگونه  $A$  در محلول. اوربیتال‌های مولکولی ( $MO$ ) گونه  $A$ ، بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال‌شده و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال‌نشده آن هستند. این اوربیتال‌ها به‌طور تقریبی به‌ترتیب با  $E^0$  زوج‌های  $A/A^-$  و  $A^+/A$  رابطه دارند.

یک آزمایش الکتروشیمیایی متداول را در نظر بگیرید، که در آن الکترودهای کار و مرجع در محلولی فرو برده شدند. اختلاف پتانسیل بین الکترودها از طریق یک منبع تغذیه خارجی تغییر داده می‌شود (شکل ۱-۳). این تغییر پتانسیل،  $E$ ، می‌تواند موجب ایجاد شار جریان در مدار خارجی شود، زیرا در حین رخداد نیم واکنش‌های الکتروشیمیایی، الکترون‌ها از فصل مشترک الکتروود - محلول عبور می‌کنند. تعداد الکترون‌هایی که از این فصل مشترک عبور می‌کنند به‌لحاظ استوکیومتری با مقدار



واکنش دهنده مصرف شده و محصول تولید شده رابطه دارد. تعداد الکترون‌ها برحسب بار کلی عبوری از مدار،  $Q$ ، اندازه‌گیری می‌شود. یکای بار کولن،  $C$ ، است. یک کولن بار معادل  $6.24 \times 10^{18}$  عدد الکترون است. رابطه بین بار و مقدار محصول تولید شده توسط قانون فارادی<sup>۱</sup> بیان می‌شود. برطبق این قانون، در اثر عبور ۹۶۴۸۵ کولن بار در طی یک واکنش الکتروشیمیایی تک‌الکترونی، ۱ مول از واکنش دهنده مصرف و ۱ مول محصول تولید می‌شود. جریان،  $i$ ، بیانگر سرعت شار الکترون‌ها است، به طوری که جریان یک آمپری،  $A$ ، معادل یک کولن بر ثانیه ( $1 C s^{-1}$ ) است. با رسم منحنی تغییرات جریان - پتانسیل ( $i-E$ ) می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد طبیعت محلول و الکترودها و همچنین واکنش‌هایی که در فصل مشترک الکتروود - محلول رخ می‌دهند، به دست آورد.



شکل ۳-۱. طرح پیل الکتروشیمیایی  $Pt/KCl/Ag/AgCl$  که برای رسم منحنی جریان - پتانسیل ( $i-E$ ) به منبع تغذیه، ولت‌متر و آمپرسنج متصل شده است.

اکنون به بحث در مورد روش کیفی به دست آوردن منحنی جریان - پتانسیل پیل الکتروشیمیایی شکل (۳-۱) می‌پردازیم (در بخش ۸-۱ بررسی‌های کمی‌تر انجام خواهد شد). در ابتدا پتانسیلی را که با ولت‌متر دارای مقاومت بالا قابل اندازه‌گیری است، به پیل اعمال می‌کنیم؛ از آنجایی که ولت‌متر مقاومت درونی بالایی دارد، عملاً هیچ جریان قابل ملاحظه‌ای در طی یک اندازه‌گیری از آن عبور نمی‌کند. این پتانسیل را، پتانسیل مدار باز<sup>۲</sup> پیل می‌نامند.<sup>۳</sup> در برخی پیل‌های الکتروشیمیایی، پتانسیل مدار باز با

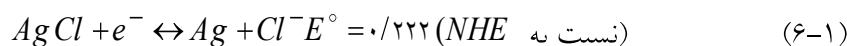
1. Faraday's Law

2. Open-Circuit Potential

۳. در برخی متون الکتروشیمی پتانسیل مدار باز را پتانسیل جریان صفر یا پتانسیل آسایش می‌نامند.

## ۹ مبانی الکتروشیمی

استفاده از داده‌های ترمودینامیکی و به عبارت دیگر از روی پتانسیل‌های استاندارد نیم‌واکنش‌های درگیر در هر دو الکترود و با استفاده از رابطه نرنست<sup>۱</sup> (به فصل دوم مراجعه شود) قابل محاسبه است. از آنجایی که در هر الکترود یک زوج اکسید - احیا<sup>۲</sup> وجود دارد، با یک تعادل واقعی سروکار خواهیم داشت. اما در پیل شکل (۱-۳) یک تعادل کلی قابل حصول نیست. در الکترود  $Ag/AgCl$  یک زوج اکسید - احیا وجود دارد و نیم واکنش آن به صورت رابطه (۱-۶) است؛



از آنجایی که  $Ag$  و  $AgCl$  هر دو جامد هستند، فعالیت آن‌ها برابر واحد است. فعالیت یون  $Cl^-$  را می‌توان از غلظت آن در محلول به دست آورد. در نتیجه، پتانسیل این الکترود از رابطه نرنست (نسبت به  $NHE$ ) قابل محاسبه است. بنابراین، این الکترود در حالت تعادل است. اما برای الکترود  $Pt/KCl$ ، پتانسیل ترمودینامیکی قابل محاسبه نیست، زیرا نمی‌توان برای این الکترود یک زوج اکسید - احیا که طی نیم‌واکنشی به یکدیگر تبدیل می‌شوند، مشخص کرد. بنابراین، الکترود پلاتین و به طور کلی این پیل در حالت تعادل نیستند و در نتیجه پتانسیل تعادلی نیز وجود ندارد.

پس از اتصال یک منبع تغذیه (باتری) و آمپرسنج به پیل و منفی تر کردن پتانسیل الکترود پلاتین نسبت به الکترود مرجع  $Ag/AgCl$ ، اولین واکنش الکترودی که در الکترود پلاتین رخ می‌دهد، واکنش احیای پروتون است، که به صورت رابطه (۱-۷) نشان داده می‌شود؛



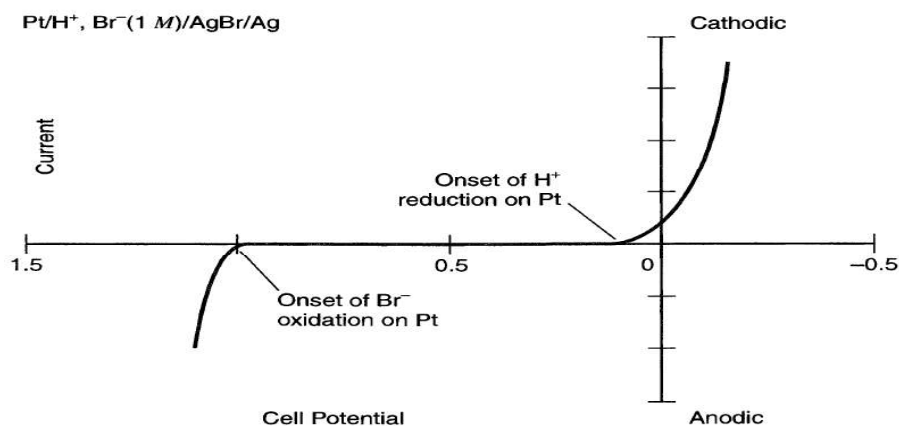
مطابق شکل (۱-۲ الف) جهت جریان الکترون از سمت الکترود به سمت پروتون‌های موجود در محلول است. بنابراین، یک جریان احیایی (کاتدی) ایجاد می‌شود. در این کتاب جریان‌های کاتدی، مثبت در نظر گرفته می‌شوند و در نمودار جریان - پتانسیل، پتانسیل‌های منفی در سمت راست مبدأ رسم می‌شوند.<sup>۳</sup>

1. Nernst Equation

2. Redox Couple

۳. قرارداد مثبت در نظر گرفتن جریان‌های کاتدی مربوط به زمان مطالعات اولیه پلاروگرافی است، که فقط احیای گونه‌ها مورد مطالعه قرار می‌گرفت. امروزه علی‌رغم اینکه فرایندهای اکسیدشدن نیز به طرز مشابهی مورد مطالعه قرار می‌گیرند، از این قرارداد هنوز توسط بسیاری از الکتروشیمی‌دان‌ها استفاده می‌شود. برخی از الکتروشیمی‌دان‌ها جریان‌های آندی را مثبت فرض می‌کنند.

همان‌طور که در شکل (۴-۱) ملاحظه می‌شود، در پیل  $Pt / H^+, Br^-(1M) / AgBr / Ag$  شروع شار جریان زمانی رخ می‌دهد که پتانسیل الکتروود پلاتین در نزدیکی  $E^0$  واکنش  $H^+ / H_2$  (صفرولت نسبت به الکتروود  $NHE$  یا  $0/07 V$  - نسبت به الکتروود  $Ag / AgBr$ ) باشد. در طی شار جریان، واکنشی که در سطح الکتروود مرجع  $Ag / AgBr$  رخ می‌دهد، همان اکسیدشدن نقره در حضور یون  $Br^-$  و تشکیل رسوب  $AgBr$  است. در طی این فرایند، غلظت  $Br^-$  در محلول در نزدیکی سطح الکتروود تغییر چندانی نسبت به غلظت اولیه این یون ( $1 M$ ) نخواهد کرد. در نتیجه پتانسیل الکتروود  $Ag / AgBr$  تقریباً با پتانسیل مدار باز برابر خواهد بود. برای برقراری اصل بقای بار، باید سرعت فرایند اکسیدشدن در الکتروود  $Ag$  برابر با سرعت فرایند احیا در الکتروود  $Pt$  باشد. زمانی که پتانسیل الکتروود  $Pt$  نسبت به الکتروود مرجع به قدر کافی مثبت باشد، الکترون‌ها از فاز محلول به سمت الکتروود حرکت می‌کنند و واکنش اکسیدشدن  $Br^-$  و تبدیل آن به  $Br_2$  (و  $Br_3^-$ ) رخ می‌دهد.



شکل ۴-۱. منحنی جریان - پتانسیل مربوط به پیل  $Pt / H^+, Br^-(1M) / AgBr / Ag$  که فرایندهای حدی احیای پروتون و اکسیدشدن  $Br^-$  را نشان می‌دهد. (علامت ویرگول برای جداکردن دو جزء موجود در فاز یکسان است). پتانسیل الکتروود  $Pt$  نسبت به الکتروود  $Ag / AgBr$  داده می‌شود. از آنجایی که  $E_{Ag/AgBr}$  برابر با  $0/07$  ولت نسبت به  $NHE$  است، می‌توان مقادیر محور پتانسیل را با افزودن مقدار ثابت  $0/07$  ولت به مقادیری که نسبت به  $NHE$  هستند تبدیل کرد.

در پتانسیل‌های نزدیک به  $E^0$  نیم واکنش  $+1/0.9$  ولت نسبت به  $NHE$  یا  $+1/0.2$  ولت نسبت به  $Ag/AgBr$ ، جریان اکسیدی (آندی) ایجاد می‌شود. در حین رخداد نیم‌واکنش بالا در سطح الکتروود پلاتین (از راست به چپ)، گونه  $AgBr$  در الکتروود مرجع، به صورت نقره فلزی احیا و گونه  $Br^-$  وارد محلول می‌شود. از آنجایی که با عبور جریان‌های کم از سیستم الکتروشیمیایی، فعالیت  $AgBr$ ،  $Ag$  و  $Br^-$  تقریباً ثابت می‌ماند، پتانسیل الکتروود مرجع اساساً تغییر نمی‌کند. در واقع، مشخصه اصلی یک الکتروود مرجع این است، که پتانسیل آن در اثر عبور جریان‌های کوچک ثابت بماند. وقتی پتانسیلی بین الکتروودهای  $Pt$  و  $Ag/AgBr$  اعمال شود، تقریباً کل تغییر پتانسیل در فصل مشترک پلاتین - محلول رخ خواهد داد.

«حدهای زمینه<sup>۱</sup>» پتانسیل‌هایی هستند، که در آن‌ها جریان‌های آندی و کاتدی روی الکتروود کار شروع می‌شوند. لازم به ذکر است، که این جریان‌ها زمانی به وجود می‌آیند، که الکتروود کار در محلول حاوی الکتروولیت کمکی یا حامل<sup>۲</sup> قرار داده شود، تا مقاومت محلول به واسطه آن کاهش یابد. جابه‌جایی پتانسیل به سوی مقادیر فراتر از محدوده حدهای زمینه (در مثال بالا، منفی‌تر کردن پتانسیل نسبت به پتانسیل حد آزاد شدن گاز  $H_2$  و یا مثبت‌تر کردن آن نسبت به پتانسیل حد تولید  $Br_2$ )، باعث افزایش شدید جریان می‌شود و هیچ واکنش جدیدی رخ نمی‌دهد. با توجه به شکل (۴-۱) واضح است که پتانسیل مدار باز سیستم مورد بحث، به خوبی مشخص نیست و فقط می‌توان گفت مقدار این پتانسیل در بین دو حد زمینه قرار دارد. اکنون پیل شماره (۸-۱) را در نظر بگیرید؛



در این حالت نیز پتانسیل مدار باز پیل قابل محاسبه نیست، زیرا نمی‌توان یک زوج اکسید - احیا برای الکتروود جیوه معین کرد. در بررسی رفتار این پیل در برابر اعمال یک پتانسیل خارجی، مشاهده می‌شود، که واکنش‌های الکتروودی و منحنی جریان - پتانسیل با آنچه در مثال شکل (۴-۱) مشاهده شد؛ بسیار متفاوت هستند. با منفی کردن پتانسیل الکتروود جیوه، در ناحیه‌ای که طبق پیش‌بینی ترمودینامیک انتظار