



دانشگاه پیام نور

الکترو شیمی صنعتی

(رشته شیمی)

دکتر مهران جوانبخت دکتر عبدالمحمد عطاران

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک‌درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک‌درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید مواد و تجهیزات آموزشی

فهرست

فصل ۱: مفاهیم اساسی و قوانین الکتروشیمی

۲	۱.۱. مقدمه
۲	۲.۱. استوکیومتری واکنش‌های الکتروشیمیایی
۶	۳.۱. اصول الکترولیز
۸	۴.۱. قانون اهم و هدایت الکترولیت‌ها
۱۱	۱.۴.۱. هدایت اکی والان در رقت بی‌نهایت
۱۵	۲.۴.۱. پتانسیل اعمال شده در روش هدایت سنجی
۱۵	۳.۴.۱. کاربردهای هدایت سنجی
۱۷	۵.۱. قطبی شدن
۲۳	۶.۱. انتقال ماده
۲۳	۱.۶.۱. نفوذ
۲۵	۲.۶.۱. مهاجرت
۲۶	۳.۶.۱. همرفت
۲۶	۷.۱. قانون فارادی
۲۸	۸.۱. ترمودینامیک فرایندهای الکتروشیمیایی
۲۹	۱.۸.۱. کار الکتریکی
۳۱	۲.۸.۱. فعالیت و ضریب فعالیت
۳۳	۳.۸.۱. معادله نرنست
۳۴	۴.۸.۱. فرایند برگشت‌پذیر
۴۴	۵.۸.۱. پتانسیل، انرژی آزاد و ثابت تعادل
۴۵	۶.۸.۱. پتانسیل فرمال
۴۷	۹.۱. سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی

فصل ۲: مقدمه‌ای بر الکتروشیمی صنعتی

۵۱	۱.۲. مقدمه
۵۴	۲.۲. خوردگی
۵۴	۱.۲.۲. خوردگی ظرف الکترولیز
۵۸	۲.۲.۲. خوردگی الکترودها
۵۹	۱.۲.۲.۲. استیل‌های ضدزنگ
۵۹	۲.۲.۲.۲. نیکل

۶۰	۲.۲.۳. سرب
۶۰	۲.۲.۴. تیتانیم
۶۰	۲.۲.۵. فلزات نجیب
۶۱	۲.۲.۶. گرافیت
۶۲	۲.۳. الکتروکاتالیز
۶۳	۲.۴. نمودارهای پتانسیل-pH
۶۶	۲.۵. راکتورهای الکتروشیمیایی
۶۷	۲.۶. جداکننده‌ها
۶۷	۲.۶.۱. غشاها
۶۸	۲.۶.۲. انتخاب دیافراگم در راکتورهای الکتروشیمیایی
۷۰	۲.۷. طراحی راکتورهای الکتروشیمیایی
۷۱	۲.۷.۱. راکتور همزن‌دار پیمانه‌ای
۷۲	۲.۷.۲. راکتور پیوسته همزن‌دار
۷۳	۲.۷.۳. راکتور با جریان کانالی
۷۵	۲.۷.۴. راکتور آبشاری
۷۶	۲.۸. جفت شدن راکتورهای الکتروشیمیایی با راکتورهای شیمیایی
۷۷	۲.۹. راکتورهای الکتروشیمیایی و بهره واکتش
۷۸	۲.۱۰. سرعت تولید و بازدهی جریان
۸۲	۲.۱۱. موازنه مواد
۸۴	۲.۱۲. تبدیل
۸۵	۲.۱۳. بهره و گزینش‌پذیری
۸۶	۲.۱۴. مصرف انرژی
۸۷	۲.۱۵. موازنه انرژی
۸۹	۲.۱۶. ظرفیت تولید
۹۰	۲.۱۷. هدایت الکتریکی و ولتاژ سلول

فصل ۳: آبکاری الکتریکی

۹۷	۳.۱. مقدمه
۹۹	۳.۲. اهمیت صنعت آبکاری
۱۰۰	۳.۳. اصول آبکاری الکتریکی
۱۰۷	۳.۴. مراحل آبکاری
۱۰۸	۳.۴.۱. پرداخت مکانیکی
۱۱۰	۳.۴.۲. پرداخت شیمیایی
۱۱۰	۳.۴.۳. چربی‌زدایی
۱۱۱	۳.۴.۴. تمیزکاری الکتروشیمیایی با استفاده از الکترولیت قلیایی
۱۱۱	۳.۴.۵. تمیزکاری الکتروشیمیایی با استفاده از الکترولیت اسیدی
۱۱۲	۳.۴.۶. پرداخت الکتروشیمیایی
۱۱۲	۳.۴.۷. شستشو
۱۱۳	۳.۵. انتخاب نوع روکش
۱۱۴	۳.۶. آزمایش‌های مربوط به کیفیت روکش
۱۱۵	۳.۶.۱. بازرسی چشمی
۱۱۵	۳.۶.۲. ترکیب شیمیایی

۱۱۵	۳. ۶. ۳. آزمایش ضخامت
۱۱۵	۳. ۶. ۴. آزمایش تخلخل
۱۱۶	۳. ۶. ۵. آزمایش چسبندگی
۱۱۸	۳. ۶. ۶. آزمایش تنش
۱۱۸	۳. ۶. ۷. آزمایش چکش خواری
۱۱۹	۳. ۶. ۸. آزمایش استحکام کششی
۱۱۹	۳. ۶. ۹. آزمایش سختی
۱۱۹	۳. ۶. ۱۰. آزمایش مقاومت سایش
۱۱۹	۳. ۶. ۱۱. آزمایش مقاومت خوردگی
۱۱۹	۳. ۷. آبکاری نیکل
۱۲۰	۳. ۷. ۱. الکترولیت‌های سولفات
۱۲۱	۳. ۷. ۲. الکترولیت‌های کلرید
۱۲۲	۳. ۷. ۳. الکترولیت سولفامات
۱۲۲	۳. ۷. ۴. الکترولیت‌های تولید نیکل براق
۱۲۳	۳. ۸. آبکاری کروم
۱۲۴	۳. ۸. ۱. کروم سیاه
۱۲۴	۳. ۸. ۲. کروم تزئینی
۱۲۴	۳. ۸. ۳. کروم سخت
۱۲۶	۳. ۹. آبکاری روی
۱۲۶	۳. ۹. ۱. الکترولیت اسیدی
۱۲۶	۳. ۹. ۲. الکترولیت قلبایی (سیانوری)
۱۲۷	۳. ۱۰. آبکاری قلع
۱۲۸	۳. ۱۰. ۱. الکترولیت اسیدی
۱۲۸	۳. ۱۰. ۲. الکترولیت قلبایی
۱۲۸	۳. ۱۱. آبکاری طلا
۱۳۰	۳. ۱۲. آبکاری آلیاژ Zn-Ni
۱۳۰	۳. ۱۲. ۱. الکترولیت اسیدی
۱۳۱	۳. ۱۲. ۲. الکترولیت قلبایی
۱۳۱	۳. ۱۳. آبکاری قطعات پلاستیک
۱۳۲	۳. ۱۴. تصفیه پساب‌های خطوط آبکاری
۱۳۳	۳. ۱۴. ۱. روش مرحله‌ای (کلاسیک)
۱۳۳	۳. ۱۴. ۲. روش پیوسته
۱۳۳	۳. ۱۴. ۳. روشهای خنثی سازی پساب‌ها
۱۳۳	۳. ۱۴. ۱. پساب‌های کروم
۱۳۴	۳. ۱۴. ۲. پساب‌های سیانوری
۱۳۵	۳. ۱۴. ۳. فلزات سنگین

فصل ۴: فرایندهای الکتروشیمیایی ساخت قطعات فلزی

۱۳۹	۴. ۱. مقدمه
۱۴۰	۴. ۲. ماشین‌کاری الکتروشیمیایی
۱۴۱	۴. ۲. ۱. اصول کار (ECM)
۱۴۳	۴. ۲. ۲. اجزای ماشین الکتروشیمیایی

۱۴۵	۴. ۲. ۳. سرعت ماشین کاری
۱۵۰	۴. ۲. ۴. کیفیت سطح
۱۵۱	۴. ۲. ۵. صحت روش ECM
۱۵۱	۴. ۲. ۶. انواع روش های ECM
۱۵۱	۴. ۲. ۶. ۱. تراشکاری الکتروشیمیایی
۱۵۵	۴. ۲. ۶. ۲. زبری گیری الکتروشیمیایی
۱۵۶	۴. ۲. ۶. ۳. دریل کاری الکتروشیمیایی
۱۵۸	۴. ۲. ۶. ۴. شکل دهی کاتد روی قطعه کار
۱۶۰	۴. ۳. شکل دهی الکتروشیمیایی

فصل ۵: صنعت کلرو-آلکالی

۱۶۵	۵. ۱. مقدمه
۱۶۸	۵. ۲. انواع فناوری
۱۷۰	۵. ۱. ۲. سلول جیوه ای
۱۷۳	۵. ۲. ۱. ۱. نمودار جریانی صنعت کلرو - آلکالی نوع جیوه ای
۱۷۴	۵. ۲. ۱. ۲. ولتاژ سلول جیوه ای
۱۷۸	۵. ۲. ۱. ۳. ظرفیت سلول کترولیز
۱۷۹	۵. ۲. ۱. ۴. تجزیه ملغمه
۱۸۰	۵. ۲. ۱. ۵. تاثیر ناخالصی ها و لزوم خالص سازی نمک
۱۸۲	۵. ۲. ۲. صنعت کلرو-آلکالی با استفاده از سلول های دیافراگمی
۱۸۷	۵. ۲. ۳. فرایند کلرو-آلکالی از نوع غشایی
۱۹۳	۵. ۳. فرایندهای خالص سازی
۱۹۳	۵. ۳. ۱. خالص سازی نمک
۱۹۵	۵. ۳. ۲. بازیابی آب نمک برگشتی از سلول کترولیز
۱۹۵	۵. ۳. ۳. خالص سازی کلر
۱۹۷	۵. ۳. ۴. خالص سازی هیدروژن
۱۹۷	۵. ۴. مقایسه سه فرایند

فصل ۶: استخراج و پالایش فلزات به روش های الکتروشیمیایی

۲۰۱	۶. ۱. مقدمه
۲۰۳	۶. ۲. استخراج و پالایش الکترولیتی فلزات از محلول های آبی
۲۰۴	۶. ۲. ۱. استخراج و پالایش الکترولیتی روی
۲۰۷	۶. ۲. ۲. استخراج و پالایش الکترولیتی مس
۲۰۸	۶. ۲. ۳. استخراج الکترولیتی نیکل
۲۱۰	۶. ۲. ۴. پالایش الکترولیتی نیکل
۲۱۰	۶. ۲. ۵. پالایش الکترولیتی سرب
۲۱۰	۶. ۳. تولید الکترولیتی فلزات از نمک های مذاب
۲۱۰	۶. ۳. ۱. مقدمه
۲۱۱	۶. ۳. ۲. اصول کلی
۲۱۴	۶. ۳. ۳. تولید آلومینیوم
۲۱۵	۶. ۳. ۳. ۱. فرایند بایر برای تولید آلومینا
۲۱۷	۶. ۳. ۳. ۲. فرایند هال-هرولت

۲۱۹	۳.۳.۳.۶. واکنش های الکترو
۲۲۱	۳.۳.۴. سلول
۲۲۱	۳.۳.۵. تولید آلومینیوم خلی خالص به روش پالایش الکتروشیمیایی
۲۲۴	۳.۳.۴. تولید الکترولیتی منیزیم
۲۲۷	۳.۳.۵. تولید الکترولیتی سدیم

فصل ۷: الکتروستنز

۲۳۳	۱. مقدمه
۲۳۷	۲. انواع سلول مورد استفاده در الکتروستنزهای تجاری
۲۳۸	۳.۷. برخی از فرایندهای الکتروستنز آلی در مقیاس صنعتی
۲۳۸	۳.۷.۱. الکتروستنز آدیپونیتریل
۲۳۸	۳.۷.۱.۱. تولید آدیپونیتریل با فرایند مونسانتو-بایزر
۲۴۰	۳.۷.۱.۲. تولید آدیپونیتریل براساس فرایند UCB
۲۴۱	۳.۷.۱.۳. تولید آدیپونیتریل براساس فرایند BASF
۲۴۴	۳.۷.۲. الکتروستنز سباسبیک دی استر به وسیله سنتز کولبه
۲۴۵	۳.۷.۳. تهیه بنزالدئید از اکسایش آندی تولوئن
۲۴۶	۳.۷.۴. اکسیداسیون گزینشی L- سوربوز در سنتز تجارتی ویتامین C
۲۴۸	۳.۷.۵. تولید آندی پزفلورو - پروپیلن اکسید
۲۴۹	۴.۷. الکتروستنز ترکیبات معدنی
۲۴۹	۴.۷.۱. تولید سدیم کلرات
۲۵۲	۴.۷.۲. موازنه مواد در واحدهای تولید کلرات
۲۵۴	۴.۷.۳. کلرین دی اکسید از سدیم کلرات
۲۵۵	۴.۷.۴. پرکلریک اسید
۲۵۵	۴.۷.۵. سدیم پرکلرات
۲۵۷	۴.۷.۶. پراکسی دی سولفات

فصل ۸: باتری ها و پیل های سوختی

۲۶۲	۸.۱. مقدمه
۲۶۳	۸.۲. برخی از ویژگی های باتری ها
۲۶۳	۸.۲.۱. ولتاژ سلول
۲۶۴	۸.۲.۲. ظرفیت باتری
۲۶۴	۸.۲.۳. شارژ و دشارژ
۲۶۵	۸.۲.۴. طول عمر
۲۶۵	۸.۲.۵. چرخه طول عمر
۲۶۶	۸.۲.۶. راندمان کولمبی
۲۶۶	۸.۲.۷. چگالی انرژی
۲۶۶	۸.۲.۸. قسمت های اصلی باتری
۲۶۶	۸.۲.۱. نگهدارنده، قاب یا جلد باتری
۲۶۷	۸.۲.۲. جداکننده
۲۶۷	۸.۲.۳. جمع کننده جریان
۲۶۷	۸.۲.۴. مواد فعال
۲۶۷	۸.۲.۵. الکترولیت

- ۲۶۸ ۳.۸. باتری‌های نوع اول
- ۲۶۸ ۱.۳.۸. باتری‌های الکترولیت آبی نوع اول
- ۲۶۹ ۱.۳.۸. باتری‌های لکلانشه
- ۲۷۰ ۲.۳.۸. باتری‌های قلیایی
- ۲۷۱ ۲.۳.۸. سلول‌های لیتیومی نوع اول
- ۲۷۲ ۱.۳.۸. سیستم‌های کاتدی جامد
- ۲۷۳ ۲.۳.۸. سیستم‌های کاتدی محلول
- ۲۷۳ ۳.۲.۳.۸. کاتدهای مایع
- ۲۷۴ ۴.۸. باتری‌های نوع دوم
- ۲۷۴ ۱.۴.۸. باتری‌های سربی-اسیدی
- ۲۷۶ ۲.۴.۸. باتری‌های قلیایی نوع دوم
- ۲۷۷ ۱.۲.۴.۸. سلول‌های کادمیوم-اکسید نیکل
- ۲۷۸ ۲.۲.۴.۸. سلول‌های لیتیم قابل شارژ
- ۲۷۹ ۵.۸. پیل‌های سوختی
- ۲۷۹ ۱.۵.۸. مقدمه
- ۲۸۰ ۲.۵.۸. اساس کار پیل‌های سوختی
- ۲۸۴ ۳.۵.۸. ساختار کلی پیل سوختی
- ۲۸۶ ۴.۵.۸. سوخت و اکسیدان پیل سوختی
- ۲۸۸ ۵.۵.۸. اتصال سری سلول‌های سوختی
- ۲۹۰ ۶.۵.۸. بازده پیل سوختی
- ۲۹۱ ۶.۸. انواع پیل‌های سوختی
- ۲۹۴ ۱.۶.۸. پیل سوختی قلیایی
- ۲۹۵ ۱.۶.۸. پیل‌های سوختی قلیایی با الکترولیت متحرک
- ۲۹۶ ۲.۶.۸. پیل‌های سوختی قلیایی با الکترولیت ثابت
- ۲۹۶ ۳.۶.۸. پیل‌های سوختی قلیایی با سوخت محلول
- ۲۹۷ ۴.۶.۸. الکترودهای مورد استفاده در پیل‌های سوختی قلیایی
- ۲۹۷ ۵.۶.۸. فشار و دمای پیل‌های سوختی قلیایی
- ۲۹۷ ۲.۶.۸. پیل سوختی غشای تبادل پروتونی (PEM)
- ۳۰۰ ۱.۶.۸. طرز کار الکترولیت‌های پلیمری
- ۳۰۱ ۲.۶.۸. ساختار الکترودها
- ۳۰۳ ۳.۶.۸. پیل سوختی اسیدفسفریک
- ۳۰۴ ۱.۳.۶.۸. الکترولیت
- ۳۰۴ ۲.۳.۶.۸. الکترودها و کاتالیزور
- ۳۰۴ ۳.۳.۶.۸. تأثیر فشار سیستم
- ۳۰۵ ۴.۶.۸. پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)
- ۳۰۷ ۱.۴.۶.۸. الکترولیت
- ۳۰۷ ۲.۴.۶.۸. الکترود
- ۳۰۹ ۵.۶.۸. پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)
- ۳۱۳

منابع

پیشگفتار مولفین

امروزه الکتروشیمی صنعتی کاربردهای بسیار زیادی در زندگی بشر پیدا کرده است و هزاران شرکت در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، معدن، خودرو، هوا-فضا، قطعه سازی، داروسازی و غیره از فن آوری‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌کنند. الکتروشیمی صنعتی در بسیاری از رشته‌های مهندسی و گرایش‌های مختلف شیمی تدریس می‌شود. در کشور ما توسعه این رشته با توجه به پتانسیل‌های بالای کشور در این زمینه بسیار ضروری است، اما متأسفانه متخصصین کشور با بسیاری از کاربردهای الکتروشیمی در صنعت به اندازه کافی آشنا نیستند. در کنار تمام عوامل موثر، به نظر می‌رسد فقدان منابع علمی مناسب و به روز نیز نقش مهمی در این میان داشته است. در تالیف این کتاب سعی شده تا کلیه مطالبی که دانشجویان برای آشنایی با مفاهیم و کاربردهای مختلف الکتروشیمی صنعتی نیاز دارند به صورتی ساده و جامع گردآوری شود. فصل اول و دوم این کتاب مقدمه‌ای بر مفاهیم الکتروشیمی و الکتروشیمی صنعتی است. آبکاری الکتریکی، فرایندهای الکتروشیمیایی ساخت قطعات فلزی، صنعت کلرو-آلکالی، تولید و خالص سازی فلزات به روش الکترولیز، الکتروستز، باتری‌ها و سلولهای سوختی به عنوان مهمترین کاربردهای الکتروشیمی صنعتی در فصل‌های بعدی آورده شده است. مولفین در حد امکان و توان سعی نموده‌اند علاوه بر ارائه مثال‌های کاربردی، دقت لازم را در روانی متن، و انتخاب معانی مناسب برای برخی از کلمات لاتین به کار برند و مشتاقانه منتظر دریافت نظرات ارزشمند خوانندگان برای برطرف نمودن ایرادهای کتاب در چاپ‌های بعدی هستند.

دکتر مهران جوانبخت - دکتر عبدالمحمد عطاران

فروردین ۱۳۸۸

فصل اول

مفاهیم اساسی و قوانین الکتروشیمی

هدف از این فصل

این فصل با تاکید بر درک مفاهیم اساسی الکتروشیمی شما را با قوانین الکتروشیمی آشنا می‌کند. در پایان این فصل باید قادر باشید:

- سلول‌های گالوانیک، الکتrolیز و استوکیومتری واکنش‌های الکتروشیمیایی را بشناسید.
- با استفاده از اصول الکتrolیز در یک سلول الکتrolیتی، محصولات آن‌دی و کاتدی را پیش‌بینی کنید.
- قانون اهم و هدایت‌های الکتریکی را بشناسید.
- با انواع پلاریزاسیون در سلول‌های الکتروشیمیایی آشنا شوید.
- با انواع روش‌های انتقال ماده آشنا شوید.
- کمیت‌گونه‌ها را در یک سلول الکتrolیزی با استفاده از قانون فارادی محاسبه کنید.
- اصول ترمودینامیک را در سلول‌های الکتروشیمیایی به‌کار ببرید و بتوانید با استفاده از ضرایب فعالیت در شرایط مختلف emf سلول را محاسبه کنید.
- اصول سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی را بشناسید و قادر باشید سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی را محاسبه کنید.

۱.۱ مقدمه

واکنش‌های الکتروشیمیایی با مبادله الکترون همراه‌اند و در سطح مشترک الکتروود و محلول انجام می‌شوند. الکتروودها، اجزای رسانایی هستند که نقش‌دهنده یا گیرنده الکترون را در طی واکنش دارند. الکتروودی که نقش‌دهنده الکترون داشته باشد، در سطح آن واکنش کاهش انجام و بنا به قرارداد کاتد نامیده می‌شود. بر عکس، الکتروودی که نقش گیرنده الکترون را دارد، آن‌د نامیده می‌شود.

انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در مجموعه ای بنام «سلول»^۱ امکان پذیر است. هر سلول الکتروشیمیایی از دو «نیم سلول»^۲ تشکیل شده است. محلول حاوی یون‌های مناسب که هادی جریان الکتریکی است، الکترولیت نامیده می‌شود. الکترولیت خانه آن‌دی را آن‌ولیت و الکترولیت خانه کاتدی را کاتولیت می‌نامند.

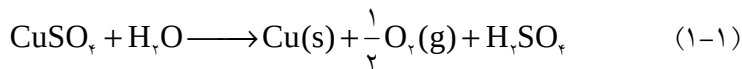
برای ارتباط بین دو نیم سلول و ایجاد مداری بسته جهت عبور جریان، باید دو الکتروود از طریق یک مدار هادی در بیرون سلول به هم متصل شوند. برای تداوم این جریان باید دو نیم سلول با یک پل نمکی، که معمولاً یک لوله شیشه‌ای U شکل، حاوی محلول غلیظ یک الکترولیت قوی مانند KCl یا KNO_3 است، به هم متصل شود. بدین ترتیب در یک سلول، عبور جریان در مدار خارجی بین دو الکتروود به صورت انتقال الکترون و در حد فاصل بین دو الکترولیت، به صورت جابجایی یون‌ها از نیم سلولی به نیم سلول دیگر انجام می‌شود. با ارتباط دو نیم سلول از طریق پل نمکی، هم‌زمان با عبور جریان از مدار خارجی سلول، آنیون‌ها و کاتیون‌های درون پل نمکی به ترتیب داخل نیم سلول‌های آن‌دی و کاتدی می‌شوند. در مرز مشترک الکتروودها و محلول‌های احاطه کننده آن‌ها نیز، عبور جریان به صورت واکنش مبادله الکترون انجام می‌شود.

۲.۱ استوکیومتری واکنش‌های الکتروشیمیایی

یک واکنش الکتروشیمیایی مانند الکترولیز محلول سولفات مس را در نظر بگیرید:

1 – Cell

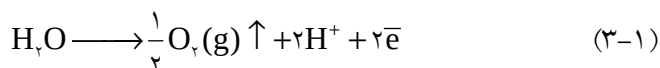
2 – Half-Cell



یک واکنش اکسایش - کاهش (ردوکس) مانند واکنش فوق را می‌توان شامل دو نیم واکنش جزئی‌تر یکی کاهش کاتدی و دیگری اکسایش آندی دانست. این واکنش‌های جزئی‌تر عبارتند از کاهش یون مس (II) به مس فلزی در کاتد:



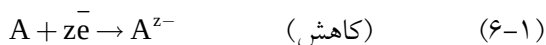
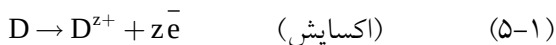
و اکسایش آب در آند:



در واکنش‌های الکتروشیمیایی الکترون‌های موردنیاز برای اکسایش یا کاهش توسط یک عنصر رسانا به نام الکتروود تأمین می‌شود. هر واکنش ردوکس همگن^۱ مانند:



را می‌توان به‌طور مشابهی به دو نیم واکنش ردوکس متفاوت تقسیم کرد:

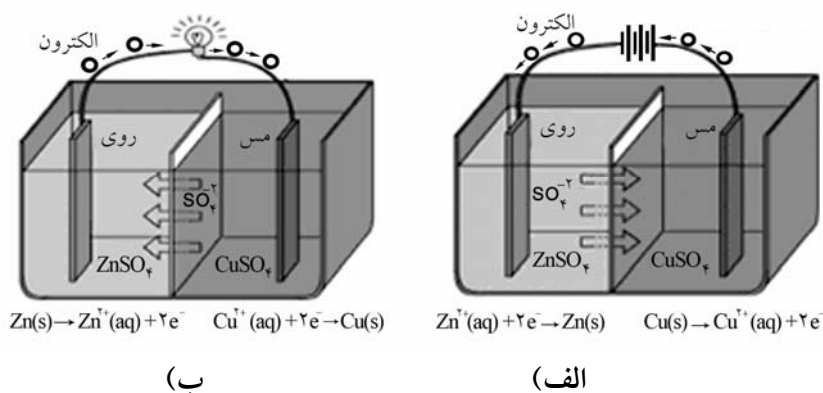


در واکنش‌های ردوکس همگن، الکترون‌ها به‌طور مستقیم از گونه دهنده^۲ (D) به گونه

1 - Homogeneous

2 - Donor

گیرنده^۱ (A) منتقل می‌شوند. در واکنش‌های الکتروشیمیایی، واکنش‌های اکسایش و کاهش (معادله‌های ۱-۵ و ۱-۶) ناهمگن هستند و در موقعیت‌های متفاوتی روی الکترودها انجام می‌شوند، به‌طوری که با انتقال الکترون‌ها از آند به کاتد در یک مدار الکتریکی خارجی جریان به‌وجود می‌آید. شکل (۱-۱) شمایی از مدارهای الکتروشیمیایی را نشان می‌دهند.



شکل ۱-۱ نمایش مدارهای الکتروشیمیایی (الف) سلول الکترولیز (ب) سلول گالوانیک

براساس قوانین ترمودینامیک، در یک واکنش خودبه‌خودی تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی است ($\Delta G < 0$)، اگر چنین اتفاقی در یک سلول الکتروشیمیایی پیش آید، انرژی الکتریکی با مصرف انرژی شیمیایی، تولید می‌شود (مانند باتری‌ها و سلول‌های سوختی، شکل ۱-۱ ب).

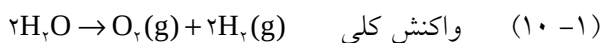
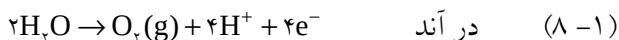
در سلول‌های گالوانیک^۲ یا سلول‌های ولتایی^۳ ارتباط دو پایانه آندی و کاتدی موجب انجام خودبه‌خودی واکنش‌های الکتروشیمیایی در هر یک از نیم سلول‌ها و عبور جریان از سلول می‌شود. در این سلول‌ها انجام واکنش الکترودی با تولید نیروی الکتریکی همراه است، بنابراین از این سلول‌ها به‌عنوان منبع تولید الکتریسیته استفاده

1- Acceptor
2- Galvanic Cell
3- voltaic

می‌شود. باتری سربی، نمونه مشخصی از یک سلول گالوانیک است. واکنش کلی در یک باتری سربی به صورت زیر است:



در سلول‌های الکتروشیمیایی که تغییرات انرژی آزاد در آن‌ها مثبت است ($\Delta G < 0$)، معمولاً انرژی الکتریکی از یک منبع یا مولد تامین می‌شود (سلول الکترولیز، شکل ۱-۱ الف). یک نمونه سلول الکترولیز، سلولی است که از آن برای الکترولیز آب و تولید گازهای هیدروژن و اکسیژن استفاده می‌شود. چنین سلولی را می‌توان از شناورکردن دو الکتروود در محلولی از اسید سولفوریک تهیه کرد. به جای کاتد می‌توان از میله‌های ذغال یا سرب نیز استفاده کرد. ارتباط پایانه‌های سلولی که بدین ترتیب تهیه می‌شود هیچگونه جریانی را که نشانه کارکرد خودبه‌خودی سلول باشد، نشان نمی‌دهد. اعمال اختلاف پتانسیل مناسب بین دو الکتروود از بیرون موجب عبور جریان و انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی زیر در سطح مشترک الکتروود و محلول می‌شود:



مثالی دیگر برای سلول‌های الکترولیزی، یک باتری سربی است که به مدت طولانی کار کرده و تبدیل به پیل الکترولیزی شده است. آند و کاتد این سلول را شبکه‌های پوشیده از PbSO_4 تشکیل می‌دهند. با اعمال پتانسیل مناسبی از بیرون می‌توان واکنش مربوط به معادله (۷-۱) را در این سلول‌ها عکس و واکنش‌های الکتروشیمیایی زیر را در الکتروودها انجام داد:





که نتیجه آن، کاهش مجدد باتری و تبدیل سلول الکترولیزی به سلول گالوانیک اولیه است. چنین عملی در اصطلاح شارژ یا پرکردن باتری نامیده می‌شود. باید توجه داشت که قطبیت^۱ سلول‌های سوختی و سلول‌های الکترولیز متفاوت است؛ در یک سلول سوختی کاتد قطب مثبت و آند قطب منفی را تشکیل می‌دهد در حالی که در سلول الکترولیز کاتد قطب منفی و آند قطب مثبت است.

۱. ۳ اصول الکترولیز

زمانی که یک جریان الکتریکی از یک محلول الکترولیت می‌گذرد، واکنش‌های شیمیایی هم در سطح آند و هم در سطح کاتد رخ می‌دهند. استوکیومتری این واکنش‌ها از قوانین فارادی تبعیت می‌کند، به هر حال زمانی که چندین واکنش مختلف در سطح الکتروود یک سلول الکترولیتی امکان‌پذیر باشد، فرایندی که واقعاً اتفاق می‌افتد به وسیله پتانسیل الکتروود تعیین می‌شود. واکنش‌هایی که در سلول‌های الکترولیتی انجام می‌شوند آن‌هایی هستند که به کمترین اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود نیاز داشته باشند. واکنش‌هایی که در طی الکترولیز در سطح الکتروود انجام می‌شوند ممکن است شامل اکسایش و کاهش حلال نیز باشند، مگر اینکه گونه‌هایی که راحت‌تر از حلال اکسید یا کاهیده می‌شوند، در محلول وجود داشته باشند.

الکترولیز محلول Na_2SO_4 تولید گاز هیدروژن در کاتد و اکسیژن در آند می‌کند، چون کاهش $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ راحت‌تر از کاهش $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ و اکسایش آب راحت‌تر از اکسایش یون سولفات محلول است، به عبارتی دیگر پتانسیل استاندارد $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2(\text{g})$ مثبت‌تر از پتانسیل استاندارد $\text{Na}^+_{(\text{aq})} / \text{Na}$ است، در حالی که پتانسیل استاندارد $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$ منفی‌تر از پتانسیل استاندارد اکسایش سولفات است. پتانسیل استاندارد اکسایش سولفات به قدری مثبت است که در محلول‌های آبی که حالت اکسایش بالاتری از شش

برای گوگرد متصور نیست، اکسید شدن سولفات بی معنا است. الکترولیز محلول آبی سولفات مس در کاتد مس تولید می‌کند، چون هر دو زوج Cu^{2+}/Cu و $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ پتانسیل‌هایی مثبت‌تر از پتانسیل استاندارد هیدروژن دارند. الکترولیز سولفات مس موجب تولید اکسیژن در آند می‌شود. الکترولیز محلول آبی NaBr مانند محلول سولفات سدیم در کاتد گاز هیدروژن تولید می‌کند، چون هیچ کدام از یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{Br}^-(\text{aq})$ پتانسیل کمتری نسبت به پتانسیل استاندارد هیدروژن ندارند. الکترولیز محلول NaBr در آند تولید Br_2 می‌کند، چون پتانسیل استاندارد اکسایش Br^- کمتر از اکسایش آب است. الکترولیز محلول CuBr_2 تولید مس در کاتد و برم در آند می‌کند.

مقدار پتانسیل‌هایی که برگشت‌پذیر نیستند به جریان عبوری از سلول بستگی دارند. اختلاف بین پتانسیل برگشت‌پذیر یک الکتروود و پتانسیل واقعی، زمانی که جریان از آن عبور می‌کند را پتانسیل اضافی^۱ می‌گویند. پتانسیل اضافی به مقدار جریان، جنس الکتروود و دما بستگی دارد. در هر صورت، زمانی که جریان عبوری از محلول‌های آبی کوچک تا متوسط باشد، پتانسیل اضافی الکتروود کمتر از چند میلی‌ولت است، مگر اینکه در سلول یک گاز تولید یا مصرف شود. پتانسیل اضافی الکترودهایی که در سطح آن‌ها گاز تولید می‌شود، به حدود یک ولت هم می‌رسد. پتانسیل‌های اضافی می‌توانند منجر به فرایندهای الکتروودی متفاوتی در الکترولیز محلول‌های آبی شوند.

مثال ۱.۱

یک محلول آبی شامل PbSO_4 ، SnSO_4 و H_2SO_4 است، اگر غلظت یون‌های H^+ ، Sn^{2+} ، Pb^{2+} هر کدام یک مولار باشد، واکنش‌هایی که به‌هنگام الکترولیز انجام می‌شوند را مشخص کنید.

جواب:

با توجه به پتانسیل‌های کاهش Sn^{2+} ، Pb^{2+} و H^+