

دانشگاه ساه نور  
پ

## شیمی تجزیه (۲)

(رشته شیمی محض و کاربردی)

دکتر محمود پایه قدر

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 پر بار 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 دستاورد 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: «إِقْرَأْ 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 ایران شمول 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 منزلت‌گاه 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 مطالب

پیشگفتار .....	سیزده
فصل اول. کلیات الکتروشیمی .....	۱
هدف‌های کلی .....	۱
هدف‌های یادگیری .....	۱
مقدمه .....	۱
۱-۱ الکتروتجزیه .....	۲
۲-۱ مفاهیم بنیادی و اصطلاحات .....	۳
۱-۲-۱ زوج ردوکس .....	۳
۲-۲-۱ الکتروود .....	۵
۳-۲-۱ پتانسیل الکتروود .....	۶
۴-۲-۱ سلول الکتروشیمیایی .....	۷
۵-۲-۱ پتانسیل سلول (سلول E) .....	۱۲
۶-۲-۱ پتانسیل استاندارد الکتروود .....	۱۲
۷-۲-۱ پتانسیل فرمال الکتروود .....	۱۵
۸-۲-۱ جریان الکتریکی .....	۱۷
۹-۲-۱ بار الکتریکی .....	۱۷
۳-۱ تغییرات نیروی الکتروموتوری با فعالیت اجزای محلول .....	۱۸
۴-۱ دسته‌بندی الکتروودها .....	۲۰
۱-۴-۱ الکترودهای فلز - یون فلز .....	۲۱
۲-۴-۱ الکترودهای گازی .....	۲۳
۱-۲-۴-۱ الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) .....	۲۳
۳-۴-۱ الکتروود ملغمه .....	۲۵

۲۶	۴-۴-۱ الکترودهای آنیونی.....
۲۶	۱-۴-۱ الکترو کالومل.....
۲۹	۲-۴-۱ الکترو د نقره - نقره کلرید.....
۳۰	۳-۴-۱ الکترو د جیوه - جیوه (I) سولفات.....
۳۱	۵-۴-۱ الکترو د کینهدرون.....
۳۲	۶-۴-۱ الکترودهای فلزی نوع سوم.....
۳۳	۷-۴-۱ الکترودهای غشایی.....
۳۳	۵-۱ پتانسیل‌های اتصال مایع.....
۳۶	۶-۱ الکترودهای اصلاح شده.....
۳۶	۷-۱ عوامل مؤثر بر الکترودها.....
۳۷	۱-۷-۱ آلودگی محلول درونی الکترو د.....
۳۸	۲-۷-۱ آلودگی محلول مورد آزمایش.....
۳۸	۳-۷-۱ سهولت ساخت الکترو د.....
۳۹	۴-۷-۱ اندازه الکترو د.....
۳۹	۵-۷-۱ پایداری الکترو د.....
۳۹	۸-۱ روش‌های عملیاتی.....
۴۰	۱-۸-۱ اندازه‌گیری پتانسیل.....
۴۲	۲-۸-۱ اندازه‌گیری جریان.....
۴۳	۹-۱ سرعت‌های انتقال الکترون، انتقال جرم و مفهوم آن‌ها.....
۴۵	۱-۹-۱ جابه‌جایی الکترون از طریق الکترو د.....
۴۵	۲-۹-۱ جابه‌جایی الکترون در عرض سطح مشترک الکترو د - محلول.....
۴۷	۳-۹-۱ جابه‌جایی الکتروآنالیت از طریق محلول.....
۴۸	۱-۳-۹-۱ مهاجرت.....
۴۹	۲-۳-۹-۱ همرفت.....
۴۹	۳-۳-۹-۱ نفوذ.....
۵۰	۱۰-۱ خلاصه فصل اول.....
۵۱	خودآزمایی تستی فصل اول.....
۵۲	خودآزمایی تشریحی فصل اول.....
۵۵	فصل دوم. اندازه‌گیری‌های تعادلی.....
۵۵	هدف‌های کلی.....
۵۵	هدف‌های یادگیری.....
۵۵	مقدمه.....
۵۷	۱-۲ پتانسیل سلول الکتروشیمیایی.....
۵۹	۲-۲ معادله نرنست.....
۶۳	۱-۲-۲ محدودیت‌های معادله نرنست.....

- ۳-۲ اثر قدرت یونی بر پتانسیل سلول ..... ۶۵
- ۴-۲ الکترودهای یون‌گزين و روش عملکرد آن‌ها ..... ۶۶
- ۱-۴-۲ الکترودهای شیشه‌ای و الکترودهای pH سنجی ..... ۶۸
- ۱-۴-۲ ساختار الکترودهای شیشه‌ای و الکترودهای pH سنجی ..... ۶۹
- ۲-۴-۲ تئوری پتانسیل غشای شیشه ..... ۷۲
- ۳-۴-۲ رسانایی غشای شیشه‌ای ..... ۷۵
- ۴-۴-۲ پتانسیل عدم تقارن ..... ۷۶
- ۵-۴-۲ روابط مربوط به پتانسیل غشای شیشه ..... ۷۶
- ۶-۴-۲ گزینش پذیری الکترودهای شیشه‌ای ..... ۷۸
- ۷-۴-۲ محدودیت‌های الکترودهای شیشه‌ای ..... ۷۹
- ۸-۴-۲ مزایای الکترودهای شیشه‌ای نسبت به سایر الکترودهای pH سنجی ..... ۸۱
- ۹-۴-۲ الکترودهای شیشه‌ای برای سایر یون‌ها ..... ۸۲
- ۲-۴-۲ الکترودهای غشایی غیرشیشه‌ای ..... ۸۴
- ۳-۴-۲ الکترودهای حالت جامد ..... ۸۵
- ۱-۳-۴-۲ ساختار الکترودهای غشایی حالت جامد ..... ۸۵
- ۲-۳-۴-۲ الکترودهای فلوریدگزين ..... ۸۷
- ۳-۴-۲ غشاهای جامد ترکیبی ..... ۹۱
- ۴-۴-۲ الکترودهای غشای مایع ..... ۹۱
- ۱-۴-۴-۲ الکترودهای دارای غشای تبادل یون و حامل‌های خنثی ..... ۹۳
- ۵-۲ کاربردهایی از اندازه‌گیری‌های تعادلی ..... ۹۶
- ۱-۵-۲ تعیین pH و ثابت تفکیک اسیدها و بازهای ضعیف ..... ۹۶
- ۲-۵-۲ تعیین ثابت‌های حلالیت ..... ۹۸
- ۳-۵-۲ تعیین ثابت تعادل و جهت واکنش خودبه‌خودی ..... ۹۹
- ۴-۵-۲ محاسبه پتانسیل الکترودها با استفاده از  $E^{\circ}$  ..... ۱۰۰
- ۵-۵-۲ تعیین ثابت تشکیل و ثابت ناپایداری کمپلکس ..... ۱۰۲
- ۶-۵-۲ محاسبه ثابت تعادل واکنش‌های اکسایش - کاهش ..... ۱۰۲
- ۶-۲ دلایل خطا و تصحیح آن‌ها ..... ۱۰۳
- ۱-۶-۲ گذر جریان الکتریکی از سلول ..... ۱۰۴
- ۲-۶-۲ گذر جریان الکتریکی از الکترودهای مرجع ..... ۱۰۵
- ۳-۶-۲ تعیین غلظت در  $f_{\pm}$  نامعلوم ..... ۱۰۵
- ۴-۶-۲ طراحی سلول و اثرات افت IR ..... ۱۰۶
- ۵-۶-۲ منابع اضافی پتانسیل به علت انتقال یونی در سلول‌ها ..... ۱۰۶
- ۶-۶-۲ پتانسیل اتصال ..... ۱۰۷
- ۷-۶-۲ استفاده از پل نمکی ..... ۱۱۰
- ۸-۶-۲ اثر الکترولیت‌های کمکی ..... ۱۱۲
- ۷-۲ خلاصه فصل دوم ..... ۱۱۲

۱۱۳	..... خودآزمایی تستی فصل دوم
۱۱۴	..... خودآزمایی تشریحی فصل دوم
۱۲۱	..... فصل سوم. پتانسیل سنجی
۱۲۱	..... هدف‌های کلی
۱۲۱	..... هدف‌های یادگیری
۱۲۱	..... مقدمه
۱۲۳	..... ۱-۳ اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری سلول
۱۲۴	..... ۱-۱-۳ پتانسیل سنج
۱۲۵	..... ۲-۱-۳ پتانسیل پای - جریان پای
۱۲۷	..... ۳-۱-۳ سلول استاندارد وستون
۱۲۸	..... ۲-۳ روش‌های تجزیه پتانسیل سنجی
۱۲۸	..... ۱-۲-۳ روش‌های قرائت مستقیم
۱۲۹	..... ۲-۲-۳ روش‌های افزایشی
۱۳۲	..... ۳-۲-۳ سنجش‌های حجمی پتانسیل سنجی
۱۳۸	..... ۱-۳-۲-۳ تعیین ثابت حلالیت نمک کم‌محلول
۱۴۲	..... ۳-۳ صحت روش‌های پتانسیل سنجی
۱۴۳	..... ۱-۳-۳ بررسی خطاها
۱۴۳	..... ۱-۱-۳-۳ خطاهای روزمره
۱۴۴	..... ۲-۱-۳-۳ خطاهای ناشی از دقت کم در تعیین حجم
۱۴۴	..... ۳-۱-۳-۳ خطاهای ناشی از گزینش پذیری ضعیف ISE
۱۴۵	..... ۴-۳ مزایای روش‌های پتانسیل سنجی
۱۴۵	..... ۵-۳ کاربردهایی از پتانسیل سنجی
۱۴۶	..... ۱-۵-۳ سنجش‌های اکسایش - کاهش
۱۵۰	..... ۲-۵-۳ سنجش‌های حجمی رسوبی
۱۵۰	..... ۱-۲-۵-۳ سنجش حجمی یون کلرید با نیترات نقره
۱۵۲	..... ۲-۲-۵-۳ سنجش حجمی مخلوط هالیدها
۱۵۳	..... ۳-۵-۳ اندازه‌گیری pH
۱۵۵	..... ۴-۵-۳ سنجش حجمی اسیدها و بازها در محلول آبی
۱۵۷	..... ۶-۳ دستگاه‌های سنجنده خودکار
۱۵۸	..... ۷-۳ سنجش حجمی به روش دیفرانسیلی
۱۶۰	..... ۸-۳ خلاصه فصل سوم
۱۶۰	..... خودآزمایی تستی فصل سوم
۱۶۱	..... خودآزمایی تشریحی فصل سوم

۱۶۷	فصل چهارم. کولن سنجی و الکترووونزی.....
۱۶۷	هدف‌های کلی .....
۱۶۷	هدف‌های یادگیری.....
۱۶۷	مقدمه.....
۱۶۸	۱-۴ مروری بر قوانین فاراده.....
۱۷۳	۱-۱-۴ بارالکتریکی فاراده‌ای و غیرفاراده‌ای.....
۱۷۵	۲-۱-۴ اثرات جذب، ظرفیت و لایه دوگانه الکتریکی.....
۱۸۰	۲-۴ روش‌های کولن سنجی.....
۱۸۱	۱-۲-۴ کولن سنجی در پتانسیل کنترل شده.....
۱۸۳	۱-۱-۲-۴ کاربرد کولن سنجی در پتانسیل ثابت.....
۱۸۴	۲-۲-۴ کولن سنجی در جریان کنترل شده (سنجش‌های کولن سنجی).....
۱۸۶	۱-۲-۲-۴ دستگاه الکترولیز سنجش کولن سنجی.....
۱۸۷	۲-۲-۲-۴ کاربرد سنجش‌های کولن سنجی.....
۱۸۷	۱-۲-۲-۲-۴ سنجش‌های خنثی شدن.....
۱۹۰	۲-۲-۲-۲-۴ سنجش‌های اکسایش - کاهش.....
۱۹۱	۳-۲-۴ مقایسه سنجش‌های کولن سنجی و حجم سنجی.....
۱۹۱	۴-۲-۴ دستگاه‌های سنجنده کولن سنجی خودکار.....
۱۹۲	۵-۲-۴ بررسی خطاها.....
۱۹۳	۳-۴ روش‌های تجزیه الکترووونزی.....
۱۹۵	۱-۳-۴ خواص فیزیکی رسوب‌های الکترولیتی.....
۱۹۵	۲-۳-۴ دستگاهوری.....
۱۹۷	۳-۳-۴ کاربردهای الکترووونزی.....
۱۹۹	۴-۴ میکروالکتروودها.....
۲۰۰	۵-۴ خلاصه فصل چهارم.....
۲۰۰	خودآزمایی تستی فصل چهارم.....
۲۰۲	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم.....
۲۰۵	فصل پنجم. اندازه‌گیری پویا (سیستم تحت کنترل نفوذ - پلاروگرافی).....
۲۰۵	هدف‌های کلی .....
۲۰۵	هدف‌های یادگیری.....
۲۰۶	مقدمه.....
۲۰۶	۱-۵ ولتامتری.....
۲۱۰	۲-۵ کروئوآمپرسنجی.....
۲۱۱	۳-۵ لایه نرنست (لایه تهی‌سازی).....
۲۱۴	۴-۵ معادله کوتزل.....
۲۱۶	۵-۵ پلاروگرافی در الکترودهای جیوه.....
۲۱۷	۱-۵-۵ دستگاه پلاروگراف.....
۲۱۸	۲-۵-۵ پلاروگرام‌ها.....
۲۲۱	۳-۵-۵ عملیات پلاروگرافی.....



۲۲۲	..... ۵-۳-۱ شرایط محلول در پلاروگرافی
۲۲۲	..... ۵-۳-۲ حلال‌ها
۲۲۳	..... ۵-۳-۳ الکترولیت پشتیبان
۲۲۵	..... ۵-۴ الکتروود قطره حیوه
۲۲۸	..... ۵-۴-۱ ویژگی‌های فیزیکی الکتروود
۲۲۹	..... ۵-۴-۲ ویژگی‌های الکتریکی الکتروود
۲۲۹	..... ۵-۴-۳ بیشینه‌های جریان الکتریکی
۲۳۴	..... ۵-۵-۵ معادله ایلکوویچ
۲۳۶	..... ۵-۵-۶ معادله هیروسکی - ایلکوویچ
۲۳۸	..... ۵-۵-۷ رفتار با داده‌های پلاروگرافی، تعیین $E_{1/2}$ و استفاده آن
۲۴۰	..... ۵-۵-۸ خلاصه‌ای از روند عملیات پلاروگرافی DC
۲۴۱	..... ۵-۵-۹ کاربرد پلاروگرافی در تجزیه کیفی
۲۴۲	..... ۵-۵-۹-۱ اندازه‌گیری پتانسیل نیمه‌موج
۲۴۲	..... ۵-۵-۹-۲ تجزیه کیفی چند جزئی
۲۴۵	..... ۵-۵-۱۰ کاربرد پلاروگرافی در تجزیه کمی
۲۴۵	..... ۵-۵-۱۰-۱ روش مقایسه با محلول استاندارد
۲۴۶	..... ۵-۵-۱۰-۲ روش رسم نمودار کار
۲۴۷	..... ۵-۵-۱۰-۳ روش افزایش استاندارد
۲۴۸	..... ۵-۵-۱۱ کاربرد پلاروگرافی در تجزیه سایر مواد
۲۴۸	..... ۵-۶ پلاروگرافی جریان متناوب
۲۵۰	..... ۵-۷ دلایل خطا و تصحیح آن
۲۵۰	..... ۵-۸ خلاصه فصل پنجم
۲۵۱	..... خودآزمایی تستی فصل پنجم
۲۵۲	..... خودآزمایی تشریحی فصل پنجم
۲۵۷	..... فصل ششم. اندازه‌گیری پویا (سیستم تحت کنترل نفوذ- سایر روش‌های ولتامتری)
۲۵۷	..... هدف‌های کلی
۲۵۷	..... هدف‌های یادگیری
۲۵۷	..... مقدمه
۲۵۸	..... ۶-۱ ولتامتری روبش خطی و چرخه‌ای
۲۶۴	..... ۶-۱-۱ معادله رندلس - سویک
۲۶۶	..... ۶-۲ بهبود حساسیت (روش‌های تپی)
۲۶۷	..... ۶-۲-۱ ولتامتری تپی نرمال
۲۶۸	..... ۶-۲-۲ ولتامتری تپی اختلافی
۲۷۲	..... ۶-۲-۳ ولتامتری تپی موج مربعی
۲۷۴	..... ۶-۳ ولتامتری برهنه‌سازی

۲۷۴	..... ۱-۳-۶ ولتاژمتری برهنه‌سازی آندی (ASV)
۲۷۵	..... ۲-۳-۶ ولتاژمتری برهنه‌سازی کاتدی (CSV)
۲۷۷	..... ۴-۶ سنجش‌های آمپرسنجی
۲۷۸	..... ۱-۴-۶ سنجش‌های آمپرسنجی با الکتروود قطره جیوه
۲۸۲	..... ۲-۴-۶ سنجش‌های آمپرسنجی با دو الکتروود شناساگر (بی‌آمپرسنجی)
۲۸۷	..... ۵-۶ خلاصه فصل ششم
۲۸۸	..... خودآزمایی تستی فصل ششم
۲۸۹	..... خودآزمایی تشریحی فصل ششم
۲۹۳	..... فصل هفتم. اندازه‌گیری پویا، (سیستم تحت کنترل همرفت)
۲۹۳	..... هدف‌های کلی
۲۹۳	..... هدف‌های یادگیری
۲۹۳	..... مقدمه
۲۹۴	..... ۱-۷ الکتروود دیسک چرخان
۲۹۸	..... ۲-۷ معادله لویج
۳۰۴	..... ۳-۷ خلاصه فصل هفتم
۳۰۵	..... خودآزمایی تستی فصل هفتم
۳۰۶	..... خودآزمایی تشریحی فصل هفتم
۳۰۷	..... فصل هشتم. روش‌های هدایت‌سنجی
۳۰۷	..... هدف‌های کلی
۳۰۷	..... هدف‌های یادگیری
۳۰۷	..... مقدمه
۳۰۸	..... ۱-۸ مروری بر هدایت الکتریکی محلول‌ها
۳۱۲	..... ۲-۸ دستگاهوری
۳۱۴	..... ۳-۸ روش‌های تجزیه هدایت‌سنجی
۳۱۶	..... ۴-۸ چند کاربرد سنجش‌های هدایت‌سنجی
۳۱۹	..... ۵-۸ خلاصه فصل هشتم
۳۲۰	..... خودآزمایی تستی فصل هشتم
۳۲۱	..... خودآزمایی تشریحی فصل هشتم
۳۲۵	..... پیوست‌ها
۳۲۹	..... واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۳۳۳	..... منابع



## پیشگفتار

خداوند متعال را سپاس که به اینجانب فرصت داد تا با تجدید نظر اساسی در کتاب شیمی تجزیه (۲) تالیف سال ۱۳۸۴، خدمت کوچکی به جامعه علمی کشور، به‌ویژه دانشجویان عزیز انجام دهم.

چون براساس سرفصل‌های اعلام شده از طرف شورای برنامه‌ریزی درسی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، درس شیمی تجزیه از دو واحد درسی به سه واحد درسی افزایش داده شد، کتاب حاضر نیز مطابق این<sup>(۲)</sup> سرفصل‌های جدید، تجدید نظر و تألیف شده است. این کتاب در ۸ فصل تدوین شده است. در فصل اول، کلیاتی بر الکتروشیمی آورده شده است، که درک آن به فهم مطالب سایر فصل‌ها کمک زیادی می‌کند. در فصل دوم به مفاهیم بنیادی روش‌های تجزیه تعادلی پرداخته شده است، که درک آن‌ها به‌ویژه برای فهم مطالب فصل سوم اهمیت دارد. در فصل سوم، اصول و کاربردهای روش‌های پتانسیل‌سنجی بیان شده است.

در فصل‌های چهارم تا هفتم، اصول، دستگاهوری و کاربردهای برخی از مهم‌ترین روش‌های الکتروتجزیه‌ای مبتنی بر برق‌کافت، آورده شده است. در فصل چهارم، روش‌های کولن‌سنجی و الکترووزنی شرح داده شده است. در فصل‌های پنجم و ششم، اندازه‌گیری پویا (سیستم تحت کنترل نفوذ) بیان شده است، که به ترتیب در فصل پنجم پلاروگرافی و در فصل ششم سایر روش‌های ولتامتری، شرح داده شده است. در فصل هفتم، روش‌های اندازه‌گیری پویا، (سیستم تحت کنترل همرفت) و به‌ویژه روش هیدروپویا، به‌طور بسیار مختصر، به‌منظور آشنایی اولیه دانشجویان با این

مفاهیم، شرح داده شده است. اصول، دستگاہوری و کاربردهایی از روش هدایت‌سنجی در فصل هشتم به‌طور بسیار مختصر بیان شده است.

به منظور خودآموز بودن این کتاب، تلاش شده است که مطالب بسیار روان نگارش شده و از سوال‌ها و مثال‌های هدف‌دار، برای درک بهتر دانشجویان گرامی، استفاده شود. هرچند به زعم خود کتابی بی‌عیب تألیف کرده‌ام، ولی مطمئناً ایراداتی دارد، لذا خواهشمند است با ارسال نظرات ارزشمند خود به یکی از پست‌های الکترونیکی زیر اینجانب را در رفع این اشکالات در چاپ‌های بعدی یاری فرمایید.

**mahmood\_payehghadr@yahoo.com**

**mpayehghadr@pnu.ac.ir**

محمود پایه‌قدر

پاییز ۱۳۹۶

# فصل اول

## کلیات الکتروشیمی

### هدف‌های کلی

در این فصل دانشجویان باید اصول پایه‌ای الکتروشیمی را درک کرده و شرح دهند.

### هدف‌های یادگیری

- دانشجویان عزیز، بعد از مطالعه این فصل باید توانایی‌های زیر را به دست آورید:
۱. مفهوم روش‌های الکتروتجزیه را درک کرده و انواع آن‌ها را شرح دهید.
  ۲. واکنش‌هایی که در سطح یک الکتروود اتفاق می‌افتند را بنویسید.
  ۳. ساختمان سطح مشترک الکتروود - محلول را شرح دهید.
  ۴. معادلات شیمیایی واکنش‌های اکسایش - کاهش در الکتروودها را بنویسید.
  ۵. سلول‌های گالوانی را به صورت دونیمه سلول شرح دهید.
  ۶. سلول‌های گالوانی لازم در اندازه‌گیری پتانسیل استاندارد الکتروود را طراحی کنید.
  ۷. پتانسیل سلول و فعالیت اجزای محلول را از معادله نرنست به دست آورید.
  ۸. منبع پتانسیل اتصال مایع و نحوه به حداقل رساندن آن را شرح دهید.
  ۹. مفهوم پتانسیل‌های فرمال الکتروود را درک کنید.
  ۱۰. ساختار و کاربرد الکتروودهای فلزی نوع اول، دوم و سوم را شرح دهید.
  ۱۱. قوانین آیوپاک برای نمایش سلول‌های گالوانی و الکتروودها را یاد بگیرید.

### مقدمه

یک شیمیدان تجزیه‌ای معمولاً با پرسش‌هایی مانند، آن ماده چیست؟ چه مقدار از آن ماده در این نمونه وجود دارد؟ آن ماده با چه سرعتی تغییر می‌کند؟ و پرسش‌های مشابه

دیگر، سروکار دارد. برای پاسخ به این پرسش‌ها، روش‌های مختلف تجزیه کلاسیک و دستگاهی وجود دارد. از میان روش‌های تجزیه دستگاهی، روش‌های مبتنی بر الکتروشیمی، یکی از ابزارهای ایده‌آل و بسیار خوب برای پاسخ‌دادن به این سوال‌ها است. در برخی موارد، با روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان به‌طور هم‌زمان به چند سوال پاسخ داد. در این کتاب، به اصول و کاربرد برخی از این روش‌ها اشاره می‌شود.

### ۱-۱ الکتروتجزیه

برای استفاده از الکتروشیمی در تجزیه مواد، از عبارت الکتروتجزیه استفاده می‌شود. به‌طور کلی روش‌های الکتروتجزیه‌ای به دو نوع مختلف پتانسیل‌سنجی (مبتنی بر سلول گالوانی) و ولتامتری (مبتنی بر سلول الکترولیز)، تقسیم و بررسی می‌شوند. طبقه‌بندی دقیقی از روش‌های الکتروتجزیه‌ای در شکل (۱-۱)، نشان داده شده‌است. اختلاف بین این دو روش، به‌طور دقیق در فصل‌های بعدی شرح داده خواهد شد، ولی در این قسمت بیان این نکته لازم است که در روش‌های پتانسیل‌سنجی، پتانسیل سلول‌های الکتروشیمیایی معمولاً در جریان صفر تعیین می‌شود. سپس پاسخ الکتروود مورد نظر (نسبت به یک الکتروود مرجع استاندارد) به تغییر غلظت گونه مورد تجزیه (آنالیت) ارتباط داده می‌شود. رایج‌ترین روش‌های پتانسیل‌سنجی با استفاده از ولت‌سنج‌ها، پتانسیل‌سنج‌ها و pH‌سنج‌ها انجام می‌شود. معمولاً این اندازه‌گیری‌ها نسبتاً ساده، ولی کند هستند، مگر زمانی که به حالت خودکار استفاده شوند.



شکل ۱-۱. طبقه‌بندی روش‌های الکتروتجزیه‌ای (هریک از این اصطلاحات در مباحث بعدی شرح داده خواهد شد) (هاروی<sup>۱</sup> ۲۰۰۰).

روش آمپرسنجی، براساس عبور جریان الکتریکی از طریق یک الکتروود قطبش پذیر استوار است. در رایج‌ترین روش‌های آمپرسنجی مانند پلاروگرافی و ولتامتری، مقدار این جریان الکتریکی با غلظت گونه الکتروفعال ارتباط مستقیم دارد. تجهیزات لازم برای اندازه‌گیری‌های آمپرسنجی نسبت به تجهیزات مورد استفاده در اندازه‌گیری‌های پتانسیل‌سنجی، بسیار گران‌تر است. ذکر این نکته ضروری است که اندازه‌گیری‌های آمپرسنجی، می‌تواند نسبت به ناخالصی‌های موجود در نمونه، مانند گاز اکسیژن حل شده در محلول و اثرهای خازنی موجود در الکتروود، حساس باشد. با این وجود، روش‌های آمپرسنجی، نسبت به روش‌های پتانسیل‌سنجی بسیار جذاب‌تر و کاربردی‌تر هستند.

اختلاف‌های اصلی بین پتانسیل‌سنجی و آمپرسنجی در جدول (۱-۱)، خلاصه شده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده است، اندازه‌گیری‌های آمپرسنجی نسبت به اندازه‌گیری‌های پتانسیل‌سنجی بسیار دقیق‌تر و جالب‌تر است. بنابراین، بخش اصلی این کتاب نیز به روش‌های آمپرسنجی مربوط است.

## ۲-۱ مفاهیم بنیادی و اصطلاحات

استفاده از عملیات تجربی الکتروشیمیایی تاریخچه بسیار طولانی دارد. به همین علت متون علمی مربوط به الکتروشیمی به قدری افزایش یافته است که انجمن بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (آیوپاک) در اولین جلسه خود در سال ۱۹۵۳، کدگذاری و علائم الکتروشیمیایی نظام‌مندی ارائه کرد، که به برخی از آن‌ها در زیر اشاره می‌شود.

### ۱-۲-۱ زوج ردوکس

واکنش‌های اکسایش - کاهش که در الکتروشیمی استفاده می‌شوند، واکنش‌های ردوکس<sup>۱</sup> و دو گونه شرکت‌کننده در این واکنش‌ها، زوج ردوکس نامیده می‌شود. این زوج‌های ردوکس برای تشکیل سلول‌های گالوانی مورد استفاده قرار گرفته و از ارتباط بین فعالیت آن‌ها و نیروی الکتروموتوری اندازه‌گیری‌شده در تجزیه استفاده می‌شود. در واقع همین ارتباط نیروی الکتروموتوری و فعالیت یون‌ها، اساس روش تجزیه پتانسیل‌سنجی است. برای مثال، یک واکنش اکسایش - کاهش (ردوکس) در زیر آورده شده است:



۱. عبارت ردوکس (REDOX) ترکیبی از کلمات کاهش (Reduction) و اکسایش (Oxidation) است.



جدول ۱-۱. مقایسه‌ای بین روش‌های پتانسیل‌سنجی و آمپرسنجی (مونک<sup>۱</sup>، ۲۰۰۱)

ویژگی	پتانسیل‌سنجی	آمپرسنجی
خاصیت مورد تعیین	پتانسیل الکتروود (در جریان صفر)	جریان از طریق یک الکتروود
شیوه تجزیه	کمی و نشان‌دهنده	کیفی و کمی
دامنه غلظت	$10^{-7} - 10^{-1} M$	معمولاً $10^{-8}$ - $10^{-4} M$ ، اما کمتر از $10^{-15}$ نیز گزارش شده‌است.
دقت نسبی	۰/۱ الی ۵٪	۲ الی ۳٪ و کمتر
مزایای خاص	مفید برای سنجیدن محلول‌های رنگی و کدر (همچنین مفید برای اندازه‌گیری‌های مستقیم در این محلول‌ها)	می‌تواند سینتیک واکنش‌های تند را به خوبی دنبال کند، برای توضیح‌دادن مکانیسم واکنش‌ها بسیار جالب‌تر از پتانسیل‌سنجی است.
مزایای اصلی	کمیت اندازه‌گیری‌شده فعالیت <sup>۲</sup> است و نه غلظت	تجهیزات آن می‌تواند گران باشد (اما از بیشتر تجهیزات روش‌های غیرالکتروشیمیایی رقیب، ارزان‌تر است). اندازه‌گیری‌ها به مواد آلاینده حساس است.
سایر	اندازه‌گیری‌ها آهسته است (مگر روش خودکار شده‌باشد)	اندازه‌گیری‌ها به اکسیژن محلول حساس است (ولی این موضوع در مورد ولتامتری موج مربعی صادق نیست).

الکترون موجود در این واکنش، یا از یک الکتروود گرفته خواهد شد و یا توسط یک الکتروود جریان خواهد یافت. واکنشی که در آن یک گونه شیمیایی الکترون از دست می‌دهد، اکسایش نامیده می‌شود. برای مثال، مس می‌تواند دو الکترون از دست داده و به کاتیون مس (II) تبدیل شود. در این صورت مس مطابق واکنش (۲-۱) اکسید می‌شود.

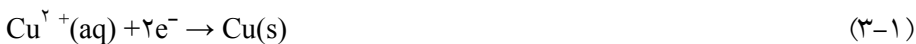


1. Monk

۲. فعالیت (activity) غلظت احساس‌شده توسط یک حسگر الکتروشیمیایی یا الکتروود است. رابطه فعالیت با غلظت به صورت  $a_i = f_i c_i$  است که  $a_i$  فعالیت،  $f_i$  ضریب فعالیت و  $c_i$  غلظت جزء  $i$  ام در محلول است. در محلول‌های رقیق و ایده‌آل  $f_i = 1$  در نظر گرفته می‌شود و  $a_i = c_i$  است. بنابراین، در محلول‌های رقیق و ایده‌آل به جای عامل فعالیت که اندازه‌گیری آن مشکل است، از عامل غلظت که ساده‌تر به دست می‌آید، استفاده می‌شود. برای به دست آوردن فعالیت، باید قدرت یونی و ضریب فعالیت یون‌ها در محلول مشخص باشد. این موضوع در مباحث بعدی با مثال‌هایی شرح داده خواهد شد.

## کلیات الکتروشیمی ۵

واکنشی که در آن گونه شیمیایی الکترون به دست می‌آورد (عکس اکسایش)، کاهش نامیده می‌شود. برای مثال، کاتیون مس (II) مطابق واکنش (۳-۱) به فلز مس کاهش می‌شود.



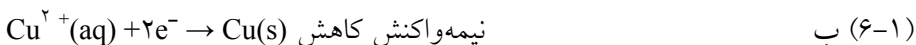
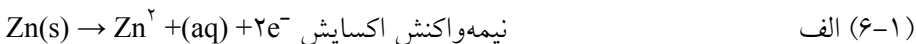
بنابراین، واکنش اکسایش - کاهش را می‌توان به صورت معادله (۴-۱) خلاصه کرد، که معادله عمومی برای همه واکنش‌های الکترودی است.



که در آن Ox حالت اکسیده و Red حالت کاهش یافته زوج ردوکس است. در عمل، یک واکنش اکسایش نمی‌تواند بدون واکنش کاهش مربوط به آن اتفاق بیفتد و برعکس. به گونه‌ای که الکترون از دست داده، گونه اکسید شده و به گونه‌ای که الکترون به دست آورده، گونه کاهش یافته می‌گویند. عامل اکسید کننده، اکسنده و عامل کاهش دهنده، کاهشنده نامیده می‌شود. برای مثال، وقتی فلز روی در محلول یون‌های مس (II) قرار داده شود، رسوب قرمز متمایل به قهوه‌ای بر سطح فلز روی ظاهر می‌شود که همان فلز مس است. واکنش کلی در این حالت به صورت (۵-۱) نوشته می‌شود.



این واکنش کلی را می‌توان به دو نیمه‌واکنش اکسایشی و کاهش‌ی، مطابق معادله (۶-۱) تبدیل کرد.



به هر کدام از این معادلات یونی (۶-۱ الف) و (۶-۱ ب)، نیمه‌واکنش می‌گویند. توجه کنید که تعداد الکترون از دست داده شده توسط فلز روی با تعداد الکترون گرفته شده توسط یون مس، برابر است.

## ۲-۲-۱ الکتروود

برای عبور جریان الکتریکی از محلول الکتروولیت، باید دو هادی الکتریکی که الکتروود

نامیده می‌شوند، به درون محلول وارد شوند. یک الکتروود می‌تواند سیم ساده‌ای از مس یا نقره و یا غشای خاصی مانند الکترودهای یون‌گزین باشد.

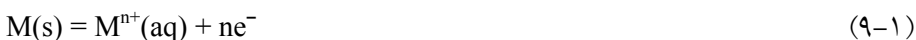
با غوطه‌ور کردن قطعه تمیزی از یک فلز درون محلول حاوی یون‌های آن فلز، برای مثال، سیم مسی در محلول آبی سولفات مس، یک الکتروود تشکیل می‌شود. در این صورت دو واکنش امکان‌پذیر است. ابتدا اتم فلز، مطابق معادله (۷-۱) الکترون از دست داده و به صورت کاتیون درون محلول قرار می‌گیرد. چون الکترون نمی‌تواند در محلول جاری شود، روی میله فلزی باقی می‌ماند، لذا میله دارای بار الکتریکی منفی می‌شود.



سپس با زیاد شدن غلظت یون‌های فلز، یون‌های موجود در محلول می‌توانند در سطح فلز با الکترون‌ها ترکیب شده و مطابق معادله (۸-۱) اتم‌های فلز را تشکیل دهند.



این دو واکنش مکمل یکدیگرند و در سطح الکتروود یک تعادل پویا، مطابق معادله (۹-۱) تشکیل می‌شود.



الکتروودی که در آن اکسایش اتفاق می‌افتد آند و الکتروودی که در آن کاهش اتفاق می‌افتد کاتد نامیده می‌شود. در سلول گالوانی آند الکتروود منفی و کاتد الکتروود مثبت است، ولی در سلول الکتروولیز آند الکتروود مثبت و کاتد الکتروود منفی است.

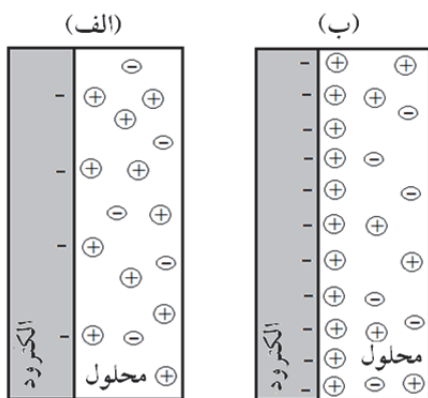
### ۳-۲-۱ پتانسیل الکتروود

در صورتی که در معادله (۹-۱)، واکنش رفت بر واکنش برگشت غلبه کند، فلز نسبت به محلول دارای بار الکتریکی منفی خواهد شد (شکل ۲-۱) و اگر واکنش برگشت بر واکنش رفت غلبه کند، فلز نسبت به محلول دارای بار الکتریکی مثبت خواهد شد. همان‌طور که در شکل (۲-۱)، مشاهده می‌شود، با قرار گرفتن بارهای الکتریکی منفی بر روی فلز و بارهای الکتریکی مثبت در محلول نزدیک به سطح فلز، یک خازن الکتریکی تشکیل می‌شود. در نتیجه، بین الکتروود و محلول اختلاف پتانسیلی ایجاد می‌شود، که در یک نیمه‌سلول به پتانسیل الکتروود (E) معروف است و مقدار آن به ماهیت فلز، فعالیت

یون‌های فلز در محلول و دمای محلول بستگی دارد. برای مقایسه همه پتانسیل‌های الکترودی، معمولاً برای آن‌ها واکنش‌های کاهش نوشته می‌شود. برای مثال، اگر فلز  $M$  و یون‌های آن در تعادل با هم، در یک واکنش الکترودی شرکت کنند، معادله آن به صورت (۱۰-۱) نوشته می‌شود.



بنابراین، پتانسیل الکتروود، اغلب به پتانسیل کاهش معروف است.



شکل ۱-۲. آرایش بارالکتریکی در سطح مشترک الکتروود - محلول، در حالت (ب) الکتروود پتانسیل منفی تری از حالت (الف) دارد، در نتیجه، مقدار بیشتری بارالکتریکی مثبت در سطح مشترک الکتروود - محلول وجود دارد (کریستین و اورلی، ۱۹۸۶).

### ۴-۲-۱ سلول الکتروشیمیایی

سیستمی که شامل دو الکتروود غوطه‌ور در محلول الکترولیت است یا به‌عنوان سلول گالوانی (شکل ۱-۳) و یا به‌عنوان سلول الکترولیز معروف است. باتری‌ها به‌عنوان سلول گالوانی و وان آبکاری به‌عنوان سلول الکترولیز، شناخته شده‌اند. در سلول گالوانی، بین دو الکتروود اختلاف پتانسیل ایجاد می‌شود و در نتیجه، مولد جریان الکتریکی است، اما در سلول الکترولیز اختلاف پتانسیل از منبع بیرونی به الکتروودها اعمال می‌شود. در هرکدام، یک واکنش شیمیایی ردوکس اتفاق می‌افتد، بنابراین، هرکدام در شیمی تجزیه کاربردهایی دارند.