

مقدمه مؤلف

تقدیم به خاطرات کودکیم

وقتی هنوز مدرسه نرفته بودم، به شدت علاقه داشتم که سنم زیادت‌ر شه و بتونم رانندگی کنم (۱) وقتی بزرگتر شدم و پلی تکنیک قبول شدم، حدود سه سال گذشت تا گواهینامه گرفتم و عجیب‌ترش این‌که الان علاقه‌ای به رانندگی ندارم! اینو گفتم که بدونی هر آرزویی به تاریخ مصرفی داره، شاید الان تو آرزوت اینه که اتفاق X برات بیفته ولی وقتی سنت بالاتر رفت و اتفاق X برات افتاد، احتمالاً دوست داری اتفاق Y برات بیفته و این خیلی وحشتناکه!

کتابی که در دست دارید، تمام مطالب مهم و غیر مهم! ولی مورد نیاز کنکور شیمی را برای شما جا می‌اندازد. تمام سعی من این بوده که مطابق ترکیبی شدن کنکور ۹۹، مطالب ترکیبی و نکات مهم نیز به شما آموزش داده شود. امیدوارم مورد استفاده قرار بگیرد.

حدود ۷ سال از اولین کتابی که نوشتم می‌گذرد، اون اوایل، خیلی‌ها به من امید نداشتند (فقط چند نفر امید داشتند) ولی الان همون آدم‌ها برام پیام تبریک می‌فرستند، پس یادت باشه به کاری که می‌خواهی انجام بدهی، ایمان و علاقه داشته باش...

امیر حسین کریمی

 amirhosseinkarimi_



فصل دوم: سایه شیمی رفاه در آسایش و

دوازدهم
پایه

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

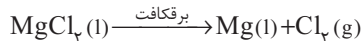
سلام مفصل‌های نمونه! به فصل دوم سال دوازدهم فوش اومدین 😊 این فصل با افتلاف، مفهومى ترين قسمت شیمی لکتروتون به حساب میاد و تمرکزتون برای فوندنش باید پندین برابر باشه، اولین کاری که می‌کنین اینه که در سنامه‌ها رو با دقت بیشتری بفونین. ما سعی کریم توی در سنامه‌ها به تمام سوالاتی درونی و بیرونی شما جواب بدیم، پس با قدرت شروع کنین!

۱ پدیده‌های طبیعی مانند تندر و آذرخش (رعد و برق) نشان می‌دهند که انرژی ممکن است به شکل انرژی الکتریکی میان سامانه‌ی واکنش و محیط پیرامون جاری شود. پدیده‌هایی مانند آذرخش که از ماهیت الکتریکی ماده سرچشمه می‌گیرند، سبب شد تا تلاش برای شناسایی واکنش‌هایی که شامل دادوستد الکترون هستند، به شکل هدفمند دنبال شوند. واکنش‌هایی که مبنای تولید انرژی الکتریکی هستند.

۲ به شاخه‌ای از علم شیمی که به ارتباط میان مواد شیمیایی و الکتروسیسته می‌پردازد، الکتروشیمی می‌گویند. فرایندهای مورد بحث در الکتروشیمی، واکنش‌هایی هستند که در آن‌ها انرژی آزاد شده از یک واکنش که به صورت طبیعی انجام می‌شود به الکتروسیسته تبدیل شده (تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی) و یا از الکتروسیسته استفاده می‌شود تا یک واکنش شیمیایی غیرطبیعی انجام شود (تبدیل انرژی الکتریکی به شیمیایی).

🔋 **مثال ۱** جلوتر می‌خوانیم که باتری نمونه‌ای از یک سلول گالوانی است که انرژی آزاد شده از یک واکنش شیمیایی طبیعی را به الکتروسیسته تبدیل می‌کند. موتور سیکلت برقی نمونه‌ای از وسایلی است که با انرژی ذخیره شده در باتری کار می‌کند.

🔋 **مثال ۲** استفاده از جریان برق برای تجزیه یک ماده در حالت محلول یا مذاب را برقکافت می‌نامند. در سال دهم با برقکافت منیزیم کلرید مایع برای استخراج منیزیم مذاب از آب آشنا شدید:



واکنش بالا به طور طبیعی (خودبه‌خودی) انجام نمی‌شود، اما به کمک الکتروسیسته و جریان برق می‌توان این واکنش را انجام داد. هلاهل نشو! پلوتر در بارش کامل صحبت می‌کنیم 😊

📚 **جمع‌بندی الکتروشیمی**

- تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی مانند: باتری‌ها
- تبدیل انرژی الکتریکی به شیمیایی مانند: برقکافت

۳ تولید انرژی پاک و ارزان، دستاوردی از دانش الکتروشیمی است که در سایه فناوری‌های پیشرفته، افزایش سطح رفاه و آسایش را در جهان به دنبال داشته است. الکتروشیمی افزون بر تهیه مواد جدید، به کمک انرژی الکتریکی می‌تواند در راستای پیاده کردن اصول شیمی سبز گام بردارد.


۴ دو رکن اساسی تحقق فناوری‌هایی که به آسایش و رفاه انسان‌ها می‌انجامد، دستیابی به مواد مناسب و تأمین انرژی است. پرکاربردترین شکل انرژی در به کارگیری این فناوری‌ها، انرژی الکتریکی است. الکتروشیمی، شاخه‌ای از دانش شیمی است که در بهبود خواص مواد و تأمین انرژی نقش بسزایی دارد.

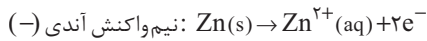
- تأمین انرژی (باتری‌ها، سلول‌های سوختی و سوخت آن‌ها)
- تولید مواد (مانند برقکافت و آبکاری)
- اندازه‌گیری و کنترل کیفی (اطمینان از کیفیت فراورده‌های دارویی، بهداشتی و غذایی)

🏠 **حواسا اینجا!** آسایش و رفاه در جهان، همواره در گرو دستیابی به مواد مناسب و تأمین انرژی بوده است.

۵ باتری، یکی از فرآورده‌های مهم صنعتی است که در محل مورد نیاز، با انجام واکنش‌های شیمیایی، الکتریسیته تولید می‌کند، یعنی انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. برای نمونه تأمین انرژی الکتریکی برای تنظیم‌کننده ضربان قلب، سمعک، تلفن همراه، اندام مصنوعی، دوربین دیجیتال، رایانه قابل حمل و خودروی الکتریکی به باتری وابسته است.

۶ یکی از روش‌های استفاده از انرژی ذخیره‌شده در فلزها، اتصال آن‌ها در شرایط مناسب به یکدیگر است. با اتصال فلزهای مختلف در شرایط مناسب، می‌توان نوعی باتری ساخت. برای مثال با یک تیغه مسی (Cu) و تیغه‌ای دیگر مانند روی (Zn) و با میوه‌ای مانند لیمو، می‌توان نوعی باتری ساخت و با آن یک لامپ LED را روشن کرد.

نکته  بلوتر می‌فوانیم در باتری لیمویی متشکل از دو تیغه روی و مس، تیغه روی (Zn) نقش آند و تیغه مس (Cu) نقش کاتد را ایفا می‌کند و الکترولیت سیستم، اسید موجود در لیمو (H^+) است. در ضمن نیم‌واکنش آندی به صورت مقابل می‌باشد:



الکترون‌های تولیدی در آند، از طریق سیم بیرونی به سمت تیغه مسی حرکت می‌کنند. از آن‌جا که فلزها تمایلی برای گرفتن الکترون ندارند، یون H^+ در سطح تیغه مس، الکترون‌ها را گرفته و به گاز هیدروژن تبدیل می‌شود:



۷ چراغ خورشیدی، یک ابزار روشنایی است که از لامپ LED، سلول خورشیدی و باتری قابل شارژ تشکیل شده است.

عدد اکسایش

با توجه به اینکه فوندر الکتروشمی بدون عدد اکسایش مثل قایق سواری بدون پارو می‌مونه، تصمیم گرفتیم همین اولش مطالب صفحه‌های ۵۲ و ۵۳ رو بهتون بگیم که فقیقتاً فیلی بهتون برای فهم الکتروشمی کمک میکنه!

عدد اکسایش: به بار الکتریکی نسبت داده‌شده به هر اتم در گونه‌های شیمیایی، با فرض اینکه تمام پیوندهای یونی باشند، عدد اکسایش می‌گویند.

آقا اجازه!  این «فرض کردن تمام پیوندها به صورت یونی» یعنی چه؟

پاسخ  اجازه برده بگم از قبل براتون مرور کنم! پیوند میان اتم‌ها به دو نوع یونی و کووالانسی (اشتراکی) تقسیم‌بندی می‌شود. به نمودار زیر دقت کنید:

یونی: انتقال کامل الکترون از فلز به نافلز  مثال: تشکیل NaCl از فلز Na و نافلز Cl

کووالانسی: اشتراک‌گذاری الکترون میان دو نافلز  مثال: تشکیل HCl از دو نافلز H و Cl

بنابراین تنها در پیوندهای یونی، الکترون‌ها به طور کامل از یک اتم (فلز) به اتم دیگر (نافلز) منتقل می‌شوند. برای مثال در NaCl، اتم سدیم یک الکترون خود را از دست داده و به Na^+ تبدیل شده، در حالی که اتم کلر، الکترون موردنظر را بلعیده و به Cl^- تبدیل شده است. با توجه به تعریف عدد اکسایش، بار سدیم +۱ است و عدد اکسایش سدیم در NaCl برابر +۱ می‌باشد. از طرفی، بار کلر -۱ است و عدد اکسایش کلر در NaCl برابر -۱ می‌باشد.

حالا به HCl که پیوند کووالانسی داره توجه کن، از آن‌جا که خصلت نافلزی کلر از هیدروژن بیشتر است، در پیوند اشتراکی $H-Cl$ ، جفت الکترون پیوندی بیشتر زمان خود را در کنار هسته کلر می‌گذراند. با توجه به این مسئله، کلر دارای مقداری بار منفی می‌شود که آن را با δ^- (دلته منفی) نشان می‌دهند و به آن بار جزئی منفی می‌گویند. از طرفی، هیدروژن دارای مقداری بار مثبت می‌شود که آن را با δ^+ (دلته مثبت) نشان می‌دهند و به آن بار جزئی مثبت می‌گویند. حالا فوب گوش کن در تعیین عدد اکسایش، بارهای جزئی منفی و مثبت (δ^- و δ^+) را به صورت بارهای الکتریکی کامل فرض می‌کنیم. در واقع فرض می‌شود که جفت الکترون پیوندی به طور کامل از اتم H به روی اتم Cl منتقل شده و عدد اکسایش H و Cl را در HCl به ترتیب برابر +۱ و -۱ در نظر می‌گیریم.

برای محاسبه عدد اکسایش اتم‌ها در گونه‌های شیمیایی، از دو روش استفاده می‌شود که ابتدا با روش ساختار لوویس آشنا می‌شویم.

تعیین عدد اکسایش با استفاده از ساختار لوویس

برای استفاده از ساختار لوویس در تعیین عدد اکسایش، گام‌های زیر را استپ بای استپ طی کنید:

گام اول: ساختار الکترون - نقطه‌ای (لوویس) مولکول یا یون مورد نظر را رسم کنید.


گام دوم: تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده به اتم مورد نظر را حساب کنید. برای این منظور می‌توان مراحل زیر را انجام داد:

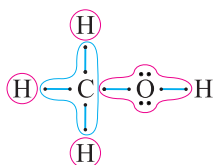
① همه الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم، متعلق به همان اتم است.

② برای هر جفت الکترون پیوندی میان دو اتم یکسان، یک الکترون به هر اتم نسبت دهید.

③ برای هر جفت الکترون پیوندی میان دو اتم متفاوت، دو الکترون را به اتم با خصلت نافلزی بیشتر نسبت دهید.

یادآوری  در هر تناوب از جدول دوره‌ای عناصر، از چپ به راست، خصلت نافلزی افزایش می‌یابد. از طرفی، در هر گروه از بالا به پایین، خصلت نافلزی کاهش می‌یابد.

مثال  تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده به اتم کربن و اکسیژن در متانول به صورت زیر به دست می‌آید:



اکسیژن و کربن در یک دوره از جدول تناوب قرار دارند، ولی O نسبت به C در سمت راست‌تر جدول قرار گرفته است، پس خصلت نافلزی آن بیشتر است. در نتیجه الکترون‌های پیوندی بین (O و C) و (H و O) به سمت O می‌روند و اکسیژن آن‌ها را صاحب می‌شود! اتم C نیز نسبت به H در سمت راست‌تر جدول تناوبی قرار دارد، پس خصلت نافلزی آن بیشتر بوده و الکترون‌های پیوندی $C-H$ به سمت C می‌روند.

$= 8$ = تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده به O ؛ $= 6$ = تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده به C

جمع‌بندی برای راهتی کاترون، خصلت نافلزی اتم‌های متداول در پیوندهای اشتراکی را به خاطر بسپارید. برای مثال اگر خصلت نافلزی اتم A در پیوند A-B بیشتر از اتم B باشد، جفت الکترون پیوندی به اتم A نسبت داده می‌شود.



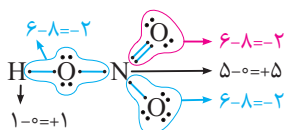
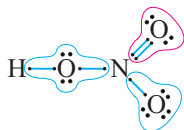
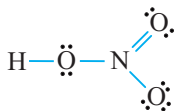
گام سوم: تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده به اتم مورد نظر را از تعداد الکترون‌های ظرفیتی آن کم کنید. عدد حاصل همان عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

راستی! از آن‌جا که رقم یکان شماره گروه عناصر اصلی، همان تعداد الکترون‌های ظرفیتی آن عنصر می‌باشد، در رابطه زیر از رقم یکان شماره گروه استفاده کردیم، نگلی قاطبی پاتی شده!

تعداد الکترون‌های نسبت داده‌شده - رقم یکان شماره گروه = عدد اکسایش اتم

مثال ۱ به شیوه تعیین عدد اکسایش اتم‌ها در نیتریک اسید (HNO_3) توجه کنید:

گام اول: ابتدا ساختار لوویس نیتریک اسید را رسم می‌کنیم:

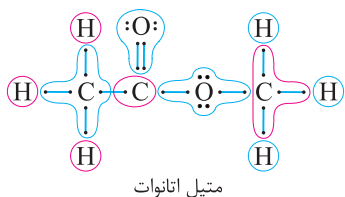


گام دوم: در این گام، پیوندهای اشتراکی را یونی فرض کرده و جفت الکترون‌های پیوندی را به اتم با خصلت نافلزی بیشتر نسبت می‌دهیم. مقایسه خصلت نافلزی اتم‌های موجود در این مولکول به صورت $\text{H} < \text{N} < \text{O}$ است، پس جفت الکترون پیوندی در $\text{O} \leftarrow \text{N}$ و $\text{N} \leftarrow \text{O}$ را به O نسبت می‌دهیم:

گام سوم: عنصرهای هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن به ترتیب در گروه‌های ۱، ۱۵ و ۱۶ جدول دوره‌ای قرار دارند، بنابراین رقم یکان شماره گروه آن‌ها به ترتیب ۱، ۵ و ۶ است:

تعداد الکترون‌های نسبت داده شده - رقم یکان شماره گروه = عدد اکسایش اتم

مثال ۲ به شیوه تعیین عدد اکسایش اتم‌های هیدروژن، اکسیژن و کربن در متیل اتانوات ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) توجه کنید.



$$\text{H} \text{ اتم‌های} = 1 - 0 = +1$$

$$\text{O} \text{ اتم‌های} = 6 - 8 = -2$$

$$\text{C} \text{ (سمت چپ)} = 4 - 7 = -3$$

$$\text{C} \text{ (وسط)} = 4 - 1 = +3$$

$$\text{C} \text{ (سمت راست)} = 4 - 6 = -2$$

وقته تمرینه!

با توجه به ساختار مقابل، چه تعداد از عبارتهای زیر درست است؟

(آ) این ساختار فاقد اتم کربنی با عدد اکسایش -۲ است.

(ب) قدرمطلق مجموع عدد اکسایش اتم‌های کربن این ترکیب، ۳ برابر عدد اکسایش کربن موجود در هیدروژن سیانید است.

(پ) عدد اکسایش یکی از اتم‌های کربن موجود در آن، با عدد اکسایش اتم کربن در فرمالدهید (CH_2O)، برابر است.

۳ (۴)

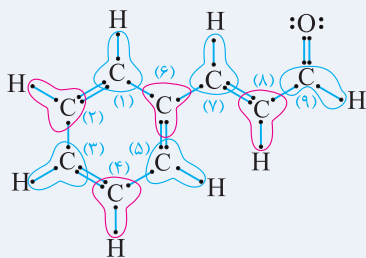
۲ (۳)

۱ (۲)

صفر (۱)

پاسخ

عدد اکسایش اتم‌های کربن در ترکیب داده‌شده را با استفاده از ساختار لوویس به دست می‌آوریم:



$$\text{C} (1) \text{ تا } (5) = 4 - 5 = -1$$

$$\text{C} (6) = 4 - 4 = 0$$

$$\text{C} (7) \text{ و } (8) = 4 - 5 = -1$$

$$\text{C} (9) = 4 - 3 = +1$$

بررسی همشون:

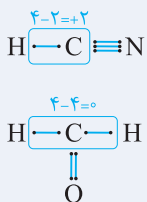
(آ) درست - اعداد اکسایش اتم‌های کربن در این ساختار ماده، -۱، صفر و +۱ است.

(ب) درست - به محاسبات مقابل توجه کنید:

عدد اکسایش اتم کربن در HCN به صورت مقابل محاسبه می‌شود:

$$\text{بنابراین نسبت خواسته شده برابر } \frac{3}{4} = 3 \text{ است.}$$

(پ) درست - عدد اکسایش اتم کربن در فرمالدهید (CH_2O) برابر صفر است:



عدد اکسایش یکی از اتم‌های کربن ماده مورد نظر (کربن شماره ۶) نیز برابر صفر می‌باشد. بنابراین گزینه (۴) درست است.

تعیین عدد اکسایش با استفاده از حل معادله

در برخی موارد، می‌توان بدون رسم ساختار لوویس به عدد اکسایش اتم‌ها دست پیدا کرد. این روش که **بوش میگیب** روش حل معادله یا فرمولی، برای ترکیب‌های معدنی (مانند H_2SO_4 ، KNO_3 ، CO_3^{2-} و ...) و برخی ترکیب‌های آلی متقارن با حداکثر دو اتم کربن (مانند C_2H_6 ، C_2H_4 ، C_2H_2 و ...) کاربرد دارد.

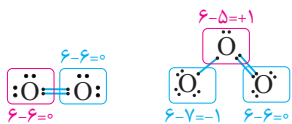
۱ عدد اکسایش اتم‌های پایدارترین دگرشکل هر عنصر همواره برابر صفر است.

مثال عدد اکسایش اتم‌های سدیم در Na، اتم‌های اکسیژن در O_2 ، اتم‌های فسفر در P_4 و اتم‌های گوگرد در S_8 برابر صفر است.

آقا اجازه! پرا شما می‌گیرد، عدد اکسایش اتم‌های پایدارترین دگرشکل برابر صفر است؟ مگه عدد اکسایش اتم‌های بقیه دگرشکل‌های یک عنصر برابر صفر نیست؟

پاسخ عدد اکسایش اتم‌های بقیه دگرشکل‌های یک عنصر الزاماً برابر صفر نیست برای مثال به عدد اکسایش اتم O در O_2

(پایدارترین دگرشکل اکسیژن) و O_3 توجه کنید:



۲ عدد اکسایش اتم **هیدروژن (H)** در همه ترکیب‌های آن برابر +1 است، به جز در **هیدریدهای فلزی (MH_n)** که -1 است. زیرا خصلت نافلزی هیدروژن از فلزها بیشتر است.

هیدرید فلزی

ترکیب	HCl	H ₂ O	KHCO ₃	NaOH	NaH	MgH ₂
عدد اکسایش H	+1	+1	+1	+1	-1	-1

۳ عدد اکسایش اتم **فلوئور (F)** در همه ترکیب‌های آن، برابر -1 است.

ترکیب	NaF	CaF ₂	OF ₂	NF ₃	SF ₆	Na ₃ AlF ₆
عدد اکسایش F	-1	-1	-1	-1	-1	-1

۴ عدد اکسایش اتم **اکسیژن (O)**، در اغلب ترکیب‌های آن از جمله در **اکسیدها** برابر -2 است.

ترکیب	COCl ₂	KMnO ₄	H ₂ SO ₄
عدد اکسایش O	-2	-2	-2

حواسا اینجا! عدد اکسایش اتم اکسیژن در اغلب ترکیب‌های آن **منفی** است، به جز در OF_2 که برابر +2 و در O_2F_2 که برابر +1 است. زیرا خصلت نافلزی اتم فلوئور بیشتر از اتم اکسیژن است و عدد اکسایش آن همیشه برابر -1 می‌باشد. در واقع اگر اکسیژن با فلوئور ترکیب شود، دارای عدد اکسایش مثبت می‌شود. OF_2 و O_2F_2 تنها ترکیب‌هایی از اکسیژن هستند که در آن‌ها اکسیژن عدد اکسایش مثبت دارد. در ضمن عدد اکسایش اتم O در HOF برابر صفر است.

۵ عدد اکسایش **یون‌های تک‌اتمی**، با بار الکتریکی آن‌ها برابر است.

یون	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	S ²⁻	Al ³⁺	N ³⁻
عدد اکسایش	+1	-1	+2	-2	+3	-3

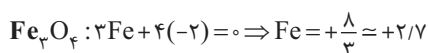
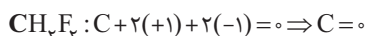
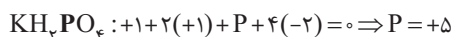
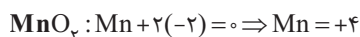
۶ عدد اکسایش هر فلز در ترکیب همیشه مثبت بوده و برابر ظرفیت فلز است. منظور از ظرفیت فلز، همان بار یون فلز در ترکیب است.

ترکیب	Na ₂ CO ₃	PbO	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃
عدد اکسایش فلز	Na(+1)	Pb(+2)	Fe(+2)	Fe(+3)

۷ عدد اکسایش هالوژن‌های Cl، Br، I، در ترکیب دوتایی با فلزها (مانند NaCl) و در ترکیب با اغلب نافلزها مانند C، S، H برابر -1 است.

ترکیب	MgBr ₂	KI	POBr ₃	COCl ₂	CH ₂ Cl ₂	SOBr ₂
عدد اکسایش هالوژن	Br(-1)	I(-1)	Br(-1)	Cl(-1)	Cl(-1)	Br(-1)

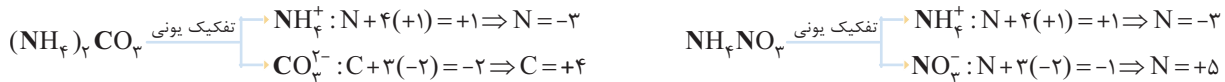
۸ با استفاده از عدد اکسایش اتم‌های معین، مانند هیدروژن، اکسیژن، هالوژن‌ها و فلزهای اصلی (غیر واسطه) می‌توانید عدد اکسایش بیشتر اتم‌ها را پیش‌بینی کنید. برای یک مولکول خنثی، جمع جبری اعداد اکسایش همه اتم‌های شرکت‌کننده در آن مولکول برابر صفر است. بدین ترتیب می‌توان عدد اکسایش اتم مورد نظر را در یک مولکول خنثی به دست آورد. به روش تعیین عدد اکسایش عنصر مشخص‌شده در مثال‌های زیر توجه کنید:



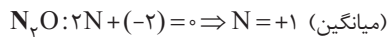
۹ برای یون‌های چنداتمی، جمع جبری عدد اکسایش اتم‌های شرکت‌کننده در یون، برابر بار الکتریکی آن‌ها می‌باشد. به روش تعیین عدد اکسایش اتم‌های مشخص شده در مثال‌های زیر توجه کنید:



۱۰ در ترکیب‌های یونی چنداتمی، برای تعیین عدد اکسایش می‌توان ترکیب را به یون‌های سازنده تفکیک کرد تا عدد اکسایش راحت‌تر محاسبه شود:



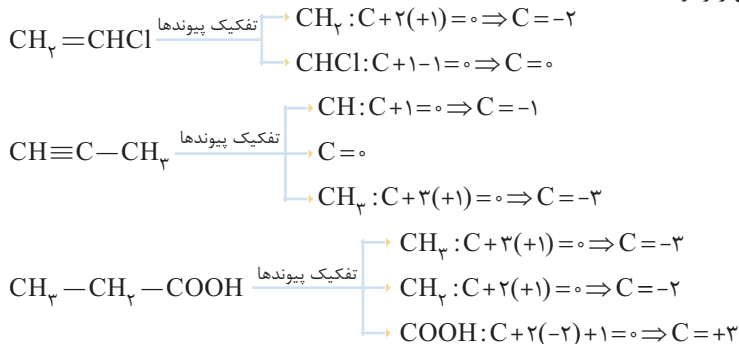
۱۱ اگر تعداد اتم‌های عنصری در ترکیبی بیشتر از یک باشد، مانند دو اتم نیتروژن موجود در N_2O ، عدد اکسایش به‌دست آمده از این روش برای اتم‌های نیتروژن، برابر میانگین عدد اکسایش دو اتم نیتروژن می‌باشد.



۱۲ اگر تعداد اتم‌های عنصری در ترکیبی بیشتر از یک باشد، مانند دو اتم نیتروژن موجود در N_2O ، تعیین عدد اکسایش هر یک از اتم‌های نیتروژن با استفاده از ساختار لوویس آن انجام می‌شود.

۱۳ برای محاسبه عدد اکسایش اتم‌های کربن در زنجیره‌های کربنی ترکیب‌های آلی، می‌توانید پیوندهای $\text{C}-\text{C}$ یا $\text{C}=\text{C}$ یا $\text{C}\equiv\text{C}$ را تفکیک کنید و سپس عدد اکسایش هر کربن را به‌طور جداگانه محاسبه کنید.

مثال به روش تعیین عدد اکسایش اتم‌های کربن در ترکیب‌های آلی زیر توجه کنید:

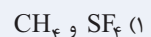
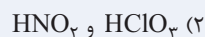
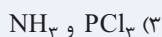
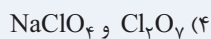


حواسا اینجا! در تست‌ها و کلاً سؤال‌های الکتروشیمی، هنگامی که می‌پرسند «کدام اتم، عدد اکسایش بزرگ‌تر یا کوچک‌تری دارد؟» هر چه عدد اکسایش منفی‌تر باشد، آن را کوچک‌تر در نظر می‌گیریم و هر چه عدد اکسایش مثبت‌تر باشد، آن را بزرگ‌تر در نظر می‌گیریم. مواسات باشه به وقت قدرمطلق اعداد اکسایش رو با هم مقایسه نکنیا 😊

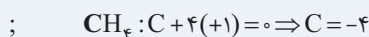
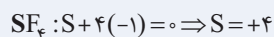
مثال عدد اکسایش Cl در HCl برابر ۱- و عدد اکسایش N در NH_3 برابر ۳- است. بنابراین عدد اکسایش Cl در HCl بزرگ‌تر از عدد اکسایش N در NH_3 می‌باشد.

وقته تمرینه!

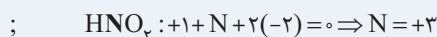
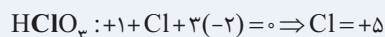
۱ عدد اکسایش اتم‌های مرکزی در کدام دو ذره، یکسان است؟



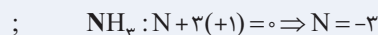
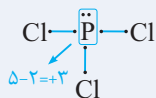
بررسی همشون:



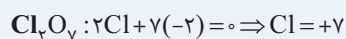
(۱)



(۲)



(۳)



(۴)

بنابراین گزینه (۴) درست است.

(ریاضی خارج ۹۶)

۲ در تبدیل آنیون CN^- به آنیون NCO^- ، عدد اکسایش نیتروژن و عدد اکسایش کربن

(۲) دو واحد افزایش می‌یابد - ثابت باقی می‌ماند

(۱) تغییر نمی‌کند - دو واحد افزایش می‌یابد

(۴) یک واحد افزایش می‌یابد - ثابت باقی می‌ماند

(۳) تغییر نمی‌کند - یک واحد افزایش می‌یابد

پاسخ با استفاده از ساختار لوویس، تغییر عدد اکسایش اتم‌های نیتروژن و کربن را بررسی می‌کنیم:



بنابراین عدد اکسایش نیتروژن تغییر نمی‌کند و عدد اکسایش کربن دو واحد افزایش می‌یابد، بنابراین گزینه (۱) درست است.

دامنه تغییرات عدد اکسایش

- ۱ پایین ترین عدد اکسایش عناصر گروه اول و دوم برابر با صفر (در حالت آزاد) و بالاترین عدد اکسایش این عناصر برابر با شماره گروه است. برای مثال در گروه ۲ جدول دوره‌ای بازه تغییرات عدد اکسایش اتم عنصرها $(+2 \rightarrow 0)$ است.
- ۲ برای به دست آوردن پایین ترین و بالاترین عدد اکسایش عنصرهای گروه‌های ۱۴ تا ۱۷ از رابطه‌های زیر استفاده می‌کنیم:

۱۸- شماره گروه = پایین ترین عدد اکسایش

(رقم یکان شماره گروه) + = بالاترین عدد اکسایش

جمع بندی در جدول زیر، بالاترین و پایین ترین عدد اکسایش برخی گروه‌های جدول دوره‌ای آورده شده است:

شماره گروه	۱	۲	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷
پایین ترین عدد اکسایش	۰	۰	-۴	-۳	-۲	-۱
بالاترین عدد اکسایش	+۱	+۲	+۴	+۵	+۶	+۷

۳ بالاترین و پایین ترین عدد اکسایش فلزات در گروه ۱۷، به ترتیب برابر صفر (در F_p) و -۱ (در دیگر ترکیب‌ها) است.

۴ دامنه تغییرات عدد اکسایش اکسیژن در گروه ۱۶، از -۲ تا +۲ است.

۵ برای مکمل‌کاری! پایین ترین و بالاترین عدد اکسایش چند فلز واسطه مهم زیر را هم به خاطر بسپارید.

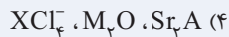
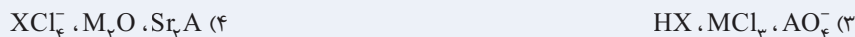
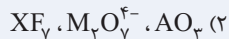
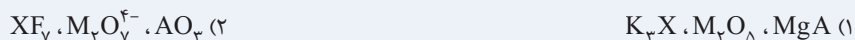
فلز واسطه	Ag	Zn	Cu	Sc	Fe	V	Cr	Mn
پایین ترین عدد اکسایش	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
بالاترین عدد اکسایش	+۱	+۲	+۲	+۳	+۳	+۵	+۶	+۷

۶ برخی عنصرها در ترکیب‌های خود، فقط یک نوع عدد اکسایش دارند. در جدول زیر به این عنصرها اشاره شده است:

عنصر	فلزهای گروه اول (قلیایی)	فلزهای گروه دوم (قلیایی خاکی)	آلومینیم (Al)	فلزاتور (F)	اسکاندیم (Sc)	روی (Zn)	نقره (Ag)
عدد اکسایش	+۱	+۲	+۳	-۱	+۳	+۲	+۱

وقته تمرین!

عدد اتمی عنصرهای A، M و X به ترتیب برابر ۳۴، ۵۱ و ۲۵ است. در کدام گزینه، هر سه ترکیب پیشنهادی عنصرهای A، M و X، می‌تواند وجود داشته باشد؟



پاسخ با توجه به A، M، X می‌توان گفت که شماره گروه این عنصرها به ترتیب برابر ۱۶، ۱۵ و ۱۷ است.

☉ بازه تغییرات عدد اکسایش عنصر A بین -۲ تا +۶ است.

☉ بازه تغییرات عدد اکسایش عنصر M بین -۳ تا +۵ است.

☉ بازه تغییرات عدد اکسایش عنصر X بین -۱ تا +۷ است.

بررسی همشون:

(۱) در K_3X ، عدد اکسایش اتم X برابر -۳ است، در حالی که عنصر X متعلق به گروه ۱۷ بوده و کوچک‌ترین عدد اکسایش آن برابر -۱ است.

(۲) در AO_3 ، عدد اکسایش اتم A برابر +۶ است. در $M_2O_4^{2-}$ ، عدد اکسایش اتم M برابر +۵ است. در XF_3 ، عدد اکسایش اتم X برابر +۷ است.

(۳) در AO_4^- ، عدد اکسایش اتم A برابر +۷ است، در حالی که عنصر A متعلق به گروه ۱۶ بوده و بزرگ‌ترین عدد اکسایش آن برابر +۶ است.

(۴) در Sr_2A ، عدد اکسایش اتم A برابر -۴ است، در حالی که عنصر A متعلق به گروه ۱۶ بوده و کوچک‌ترین عدد اکسایش آن برابر -۲ است.

بنابراین گزینه (۲) درست است.

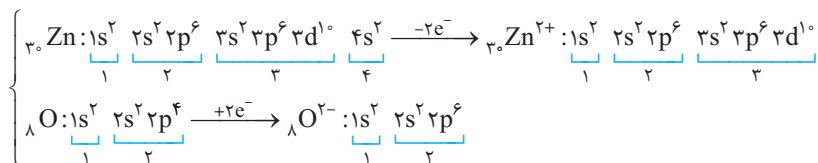
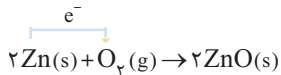
انجام واکنش با سفر الکترون

واکنش‌های اکسایش - کاهش

۱ به دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی که در آن، بین گونه‌های شیمیایی، الکترون دادوستد می‌شود، واکنش‌های اکسایش - کاهش می‌گویند. در تعریفی دیگر، به واکنشی که در آن عدد اکسایش دست‌کم یک عنصر تغییر کرده باشد، واکنش اکسایش - کاهش می‌گویند.

۲ در یک تعریف که بر حسب مبادله الکترون بیان می‌شود، اکسایش به معنای از دست دادن الکترون و کاهش به معنای گرفتن (به دست آوردن) الکترون است.

مثال در واکنش اتم روی (Zn) با اتم اکسیژن (O)، هر اتم روی، دو الکترون از دست می‌دهد و اکسایش می‌یابد. از طرفی هر اتم اکسیژن با گرفتن دو الکترون از اتم روی، کاهش می‌یابد.

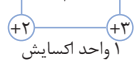
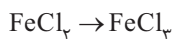


مثال ۱ در واکنش: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ ، اتم آهن دو الکترون از دست داده است، پس می‌توانیم بگوییم که اتم Fe ، اکسایش یافته است.

مثال ۲ در واکنش: $Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$ ، یون قلع (IV) دو الکترون به دست می‌آورد، پس می‌توانیم بگوییم که یون Sn^{4+} ، کاهش یافته است.

۳ در تعریفی دیگر که جامع‌تر و کامل‌تر است، گونه‌های کاهش‌یافته و اکسایش‌یافته بر حسب تغییر عدد اکسایش مشخص می‌شوند:

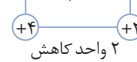
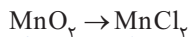
اگر عدد اکسایش گونه‌ای افزایش یابد (یعنی به سمت عددهای مثبت‌تر میل کند)، می‌گوییم گونه مورد نظر اکسایش یافته و اکسید شده است.



۱ واحد اکسایش

مثال

اگر عدد اکسایش گونه‌ای کاهش یابد (یعنی به سمت عددهای منفی‌تر میل کند)، می‌گوییم گونه مورد نظر کاهش یافته و کاهش شده است.



۲ واحد کاهش

مثال

بر مبنای مبادله الکترون اکسایش: از دست دادن الکترون
کاهش: گرفتن الکترون

بر مبنای تغییر عدد اکسایش اکسایش: بزرگ‌تر شدن عدد اکسایش
کاهش: کوچک‌تر شدن عدد اکسایش

۴ به دو تعریف زیر توجه کنید:

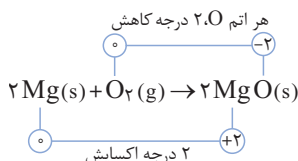
اکسنده، ماده‌ای است که با گرفتن الکترون از ماده دیگر، آن را اکسید می‌کند و خودش کاهش می‌یابد.

کاهنده، ماده‌ای است که با دادن الکترون به ماده دیگر، آن را می‌کاهد و خودش اکسایش می‌یابد.

اکسنده \Leftarrow اکسایش‌دهنده \Leftarrow الکترون به دست می‌آورد.

کاهنده \Leftarrow کاهش‌دهنده \Leftarrow الکترون از دست می‌دهد.

مثال در واکنش سوختن منیزیم، عدد اکسایش منیزیم از صفر به +۲ می‌رسد، پس اکسایش یافته و گونه کاهنده است. در حالی که عدد اکسایش هر اتم O از صفر به -۲ می‌رسد، پس کاهش یافته و گونه اکسنده است.



در واکنش بالا، هر اتم منیزیم دو الکترون از دست می‌دهد و هر اتم اکسیژن، دو الکترون می‌گیرد، در نتیجه می‌توان گفت به ازای مصرف هر دو مول منیزیم و یا یک مول O_2 ، چهار مول الکترون مبادله می‌شود.

حواصا اینجا! در گذشته از نور حاصل از سوختن منیزیم در عکاسی به عنوان منبع نور استفاده می‌شد. نور حاصل از سوختن این فلز، سفید و خیره‌کننده است.

همان‌طور که می‌دانید، در واکنش‌های اکسایش - کاهش، عدد اکسایش حداقل یک عنصر تغییر می‌یابد. فب توی بعضی از سوال‌ها پرسیده میشه که کدوم واکنش اکسایش

کاهش و کدوم نیستش

راه علمی و معتبر ما اینه که عدد اکسایش تک تک عنصرهای موجود در واکنش را در دو سمت معادله محاسبه می‌کنیم تا تغییر مورد نظر را شناسایی و ردیابی کنیم. اه فب به راه فیلی با حال هستش که می‌فایم بپوت بگیریم!

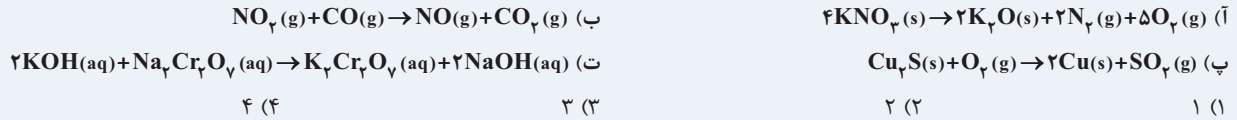
اگر در سمت چپ یا راست واکنشی، عنصری به حالت آزاد با عدد اکسایش صفر (مانند H_p ، Na ، O_p و ...) وجود داشته باشد، آن واکنش از نوع اکسایش-کاهش است.

مثال واکنش مقابل از نوع اکسایش-کاهش است، زیرا در آن عنصر آزاد (Ca, H_p) وجود دارد:
 $Ca(s) + 2H_pO(l) \rightarrow Ca(OH)_p(aq) + H_p(g)$

حواصا اینجا! در *سطح لنگور و دانشگاه و حتی بالاتر!* واکنش $2HOF \rightarrow 2HF + O_p$ با این که عنصر آزاد (O_p) در سمت راست آن وجود دارد، ولی جزو واکنش های اکسایش-کاهش به شمار نمی رود، زیرا عدد اکسایش اتم اکسیژن در HOF و O_p برابر صفر است! پس تغییر عدد اکسایش نداریم و واکنش اکسایش-کاهش نیست!

وقته تمرینه!

چه تعداد از واکنش های زیر از نوع اکسایش-کاهش نیست؟



پاسخ بررسی همشون:

(آ) در این واکنش عناصر آزاد N_p و O_p وجود دارد، بنابراین این واکنش از نوع اکسایش-کاهش است.
 (ب) در این واکنش عدد اکسایش N از +۴ در NO_p به +۲ در NO تغییر کرده است. از آن جا که عدد اکسایش حداقل یک عنصر تغییر کرده است، می توان گفت که این واکنش از نوع اکسایش-کاهش است.
 (پ) در سمت چپ این واکنش عنصر آزاد O_p وجود دارد، بنابراین این واکنش از نوع اکسایش-کاهش است.
 (ت) عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است. در نتیجه این واکنش از نوع اکسایش-کاهش نیست. بنابراین گزینه (۱) جواب درست است.

برای محاسبه شمار الکترون های مبادله شده در یک واکنش می توان از رابطه زیر استفاده کرد: (N_A همان عدد آووگادرو است)

$$N_A \times \text{تغییر عدد اکسایش عنصر اکسنده} \times (\text{زیروند عنصر اکسنده} \times \text{ضریب عنصر اکسنده}) = \text{شمار الکترون های مبادله شده}$$

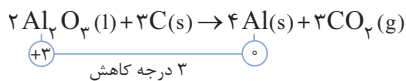
تعداد اتم اکسنده

بالا بعضی ها با اکسنده صفا نمی کنن، بفرما کاهنده!

$$N_A \times \text{تغییر عدد اکسایش عنصر کاهنده} \times (\text{زیروند عنصر کاهنده} \times \text{ضریب عنصر کاهنده}) = \text{شمار الکترون های مبادله شده}$$

تعداد اتم کاهنده

مثال می خواهیم شمار مول الکترون های مبادله شده واکنش زیر را محاسبه کنیم، ابتدا تغییر عدد اکسایش اکسنده یا کاهنده را حساب می کنیم (ما اکسنده رو انتخاب می کنیم):



$$\text{شمار الکترون های مبادله شده} = N_A \times \text{تغییر عدد اکسایش Al} \times (\text{زیروند Al} \times \text{ضریب Al}) = (2 \times 2) \times 3 \times N_A = 12N_A \equiv 12 \text{ mole}^-$$

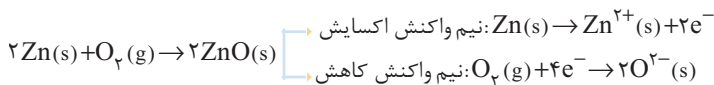
نیم واکنش ها

۱ شیمی دان ها برای نمایش راحت تر انتقال الکترون در واکنش های اکسایش-کاهش، بعد از *سمیناها*های فراوان، تصمیم گرفتند واکنش های اکسایش-کاهش را به دو نیم واکنش تقسیم کنند:

نیم واکنشی که از دست دادن الکترون را نشان می دهد، نیم واکنش اکسایش نامیده شده و e^- در سمت راست آن است.

نیم واکنشی که به دست آوردن الکترون را نشان می دهد، نیم واکنش کاهش نامیده شده و e^- در سمت چپ آن است.

مثال واکنش اکسایش روی (Zn) توسط اکسیژن (O_p)، به صورت زیر است:



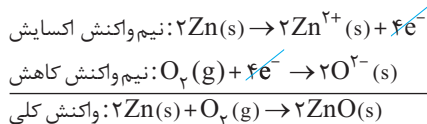
۲ هر یک از نیم واکنش ها باید هم از نظر تعداد اتم ها (جرم) و هم از نظر بار الکتریکی موازنه باشند.

منظور از موازنه جرم همان قانون پایستگی جرم است، به طوری که شمار اتم های هر عنصر در دو سمت واکنش با هم برابر باشد.

منظور از موازنه بار الکتریکی، برابر بودن مجموع بار الکتریکی سمت راست و چپ با یکدیگر است.

مثال در نیم واکنش کاهش اکسیژن، در سمت چپ و راست ۲ اتم O حضور دارند و نیم واکنش از نظر جرم موازنه است. از طرفی، مجموع بارهای الکتریکی هر دو در سمت چپ و راست، برابر -۴ بوده و با هم یکسان است، در نتیجه نیم واکنش از نظر بار الکتریکی هم موازنه می باشد.

۳ برای نوشتن واکنش کلی از روی نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش، باید ضریب الکترون (e^-) در دو نیم‌واکنش با هم برابر باشد. در واکنش فلز روی با اکسیژن، برای یکسان کردن ضرایب e^- ، کفایت نیم‌واکنش اکسایش را در عدد ۲ ضرب کرده و سپس با نیم‌واکنش کاهش جمع می‌کنیم:



فقط کاهنده و فقط اکسنده

- اگر عنصری به پایین‌ترین (منفی‌ترین) عدد اکسایش خود رسیده باشد، دیگر نمی‌تواند الکترون بگیرد و کاهش یابد، پس فقط به عنوان کاهنده (الکترون‌دهنده) عمل می‌کند.
- اگر عنصری به بالاترین (مثبت‌ترین) عدد اکسایش خود رسیده باشد، دیگر نمی‌تواند الکترون از دست بدهد و اکسایش یابد، پس فقط به عنوان اکسنده (الکترون‌گیرنده) عمل می‌کند.
- اگر عنصری به پایین‌ترین و بالاترین عدد اکسایش خود نرسیده باشد، می‌تواند هم به عنوان اکسنده و هم به عنوان کاهنده عمل کند.

عنصری با

- کوچک‌ترین عدد اکسایش ← فقط الکترون‌دهنده است ← فقط کاهنده
- عددی بین کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین عدد اکسایش ← هم الکترون‌دهنده و هم الکترون‌گیرنده است ← هم اکسنده و هم کاهنده
- بزرگ‌ترین عدد اکسایش ← فقط الکترون‌گیرنده است ← فقط اکسنده

مثال: به جدول زیر که برای اتم کلر در نظر گرفتیم، توجه کنید:

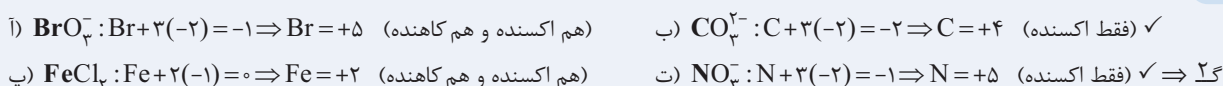
گونه	عدد اکسایش Cl	کاهنده یا اکسنده؟
NaCl	-۱ (کوچک‌ترین عدد اکسایش کلر)	فقط کاهنده
Cl _۲	صفر	هم کاهنده و هم اکسنده
ClO یا Cl _۲ O	+۱	هم کاهنده و هم اکسنده
ClO _۲ یا Cl _۲ O _۳	+۳	هم کاهنده و هم اکسنده
ClO _۳ یا Cl _۲ O _۷	+۵	هم کاهنده و هم اکسنده
ClO _۴ یا Cl _۲ O _۷	+۷ (بزرگ‌ترین عدد اکسایش کلر)	فقط اکسنده

وقته تمرینه!

اتم مرکزی چه تعداد از گونه‌های زیر، نمی‌تواند اکسید شود؟

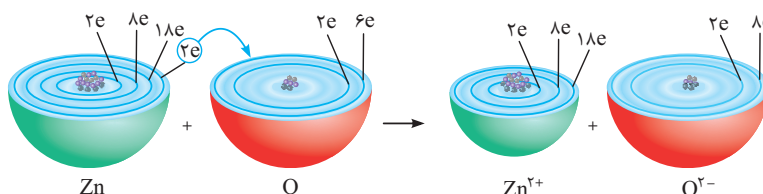
ت نیترات	FeCl _۲ (پ)	ب کربنات	آ BrO _۳ ⁻
۴ (صفر)	۳ (۳)	۲ (۲)	۱ (۱)

پاسخ: وقتی گونه‌ای نمی‌تواند اکسید شود که به بالاترین عدد اکسایش خود رسیده باشد، زیرا دیگر نمی‌تواند بیشتر از این الکترون از دست بدهد.

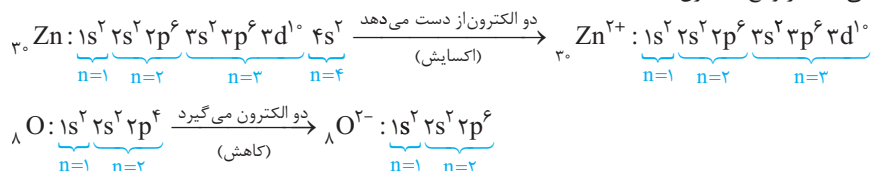


اکسایش فلز روی

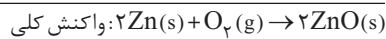
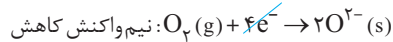
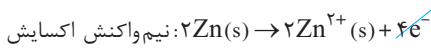
۱ اکسیژن نافلز فعالی است که با اغلب (نه همه!) فلزها واکنش می‌دهد و آن‌ها را به اکسید تبدیل می‌کند، در حالی که با برخی فلزها مانند طلا و پلاتین واکنش نمی‌دهد. حالا شکل زیر رو ببین! شکل زیر الگوی ساده‌ای از واکنش بین اتم‌های روی و اکسیژن را با ساختار لایه‌ای اتم نشان می‌دهد.



۲ حالا اسلوموشن توضیح می‌دهیم! در واکنش اتم روی ($_{30}\text{Zn}$) با اکسیژن ($_{8}\text{O}$)، هر اتم روی، دو الکترون از دست داده و اکسایش می‌یابد، در واقع روی کاهنده است. از طرفی اتم اکسیژن با گرفتن دو الکترون از اتم روی، کاهش می‌یابد، در واقع اکسیژن اکسنده است.



نیم‌واکنش‌ها و واکنش کلی به صورت مقابل است:



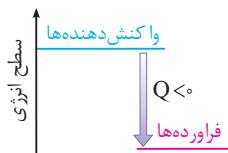
آقا اجازه! توی واکنش کلی O_p وجود داره، در حالی که توی سافتار لایه‌ای اتم‌های بالا، اتم O وجود داره! چرا؟

پاسخ سوال به موقعی بود! اگر بخواهیم به صورت گام‌به‌گام به واکنش توجه کنیم، در نخستین گام پیوند کووالانسی $\text{O}=\text{O}$ شکسته می‌شود و مولکول‌های O_p به اتم‌های O تبدیل می‌شوند و در گام بعدی اتم‌های O با اتم‌های Zn واکنش می‌دهند.

اغلب فلزها (مانند Zn) در واکنش با نافلزها (مانند O_p) تمایل دارند یک یا چند الکترون خود را به نافلزها داده و ضمن اکسایش، به کاتیون تبدیل شوند. بنابراین در چنین واکنش‌هایی، فلزها اغلب کاهنده و نافلزها اغلب اکسنده هستند.

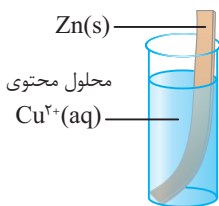
فلزها ← اغلب کاهنده

نافلزها ← اغلب اکسنده

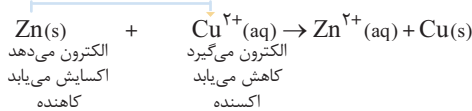


در واکنش‌های اکسایش - کاهش که به طور طبیعی انجام می‌شوند (مانند اکسایش فلز روی)، پایداری فرآورده‌ها از پایداری واکنش دهنده‌ها بیشتر بوده و در نتیجه سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش دهنده‌ها پایین‌تر است. بدین ترتیب واکنش مورد نظر یک واکنش گرماده ($\Delta H < 0$) می‌باشد.

واکنش تیغه روی با محلول مس (II) سولفات

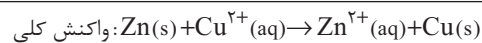
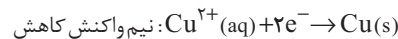
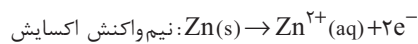


محلول مس (II) سولفات ($\text{CuSO}_4(\text{aq})$) حاوی یون‌های مس (II) می‌باشد. اگر یک تیغه از جنس فلز روی را در محلول آبی حاوی یون‌های مس (II) وارد کنیم، واکنش اکسایش - کاهش زیر روی می‌دهد.



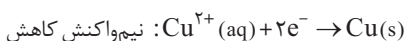
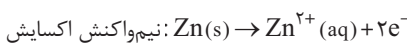
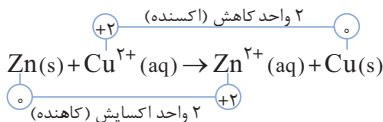
محلول $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ آبی‌رنگ است، بنابراین با انجام این واکنش و مصرف یون $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ به تدریج رنگ آبی محلول کم‌رنگ‌تر می‌شود.

اتم‌های فلز روی (Zn) با از دست دادن الکترون و تبدیل شدن به کاتیون Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند و از طرفی کاتیون‌های Cu^{2+} با دریافت این الکترون‌ها و تبدیل شدن به فلز مس (Cu) از محلول خارج شده و روی سطح تیغه فلز روی قرار می‌گیرند. بنابراین با گذشت زمان به دلیل مصرف یون‌های آبی‌رنگ Cu^{2+} ، از شدت رنگ آبی محلول کاسته می‌شود، در عوض روی تیغه روی (Zn)، رسوب قهوه‌ای مایل به قرمزی تشکیل می‌شود که نشان تولید فلز مس است.



قرمز- قهوه‌ای بی‌رنگ آبی نقره‌ای

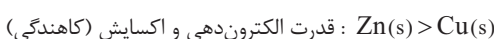
برای شناسایی اکسنده و کاهنده در این واکنش می‌توان از تغییر عدد اکسایش نیز استفاده کرد:



این معادله را می‌توان به دو نیم‌واکنش تقسیم کرد:

از این مشاهده تجربی می‌توان نتیجه گرفت:

تمایل فلز روی (Zn) به دادن الکترون و اکسایش یافتن نسبت به فلز مس (Cu) بیشتر است، بنابراین قدرت الکترون‌دهی و کاهندگی فلز روی بیشتر از فلز مس است:



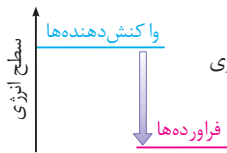
تمایل کاتیون مس (II) (Cu^{2+}) به الکترون‌گیری و کاهش یافتن نسبت به کاتیون روی (Zn^{2+}) بیشتر است، بنابراین قدرت اکسندگی یون Cu^{2+} بیشتر از یون Zn^{2+} است:



قدرت الکترون‌گیری و کاهش (اکسندگی)

حواصا اینجا! فلزها تمایلی به گرفتن الکترون ندارند و کاهش نمی‌یابند. بنابراین قدرت الکترون‌دهی و کاهش آن‌ها را می‌توان مقایسه کرد. از طرفی یون‌های Zn^{2+} و Cu^{2+} هم فقط گیرنده الکترون هستند و قدرت اکسندگی آن‌ها را می‌توان با هم مقایسه کرد.

از آن‌جا که این واکنش اکسایش - کاهش است و به طور طبیعی انجام می‌پذیرد، بنابراین گرماده است ($\Delta H < 0$) و در نتیجه پایداری فرآورده‌ها بیشتر از واکنش‌دهنده‌هاست.



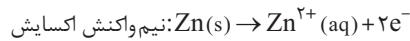
واکنش فلزها با اسیدها

در فصل قبل با واکنش میان فلزها و اسیدها که با آزاد کردن گاز هیدروژن همراه است، آشنا شدید:

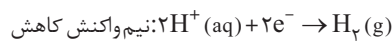
گاز هیدروژن + ترکیب یونی → اسید + فلز

شکل مقابل واکنش میان فلز روی و محلول هیدروکلریک اسید را نشان می‌دهد:

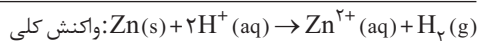
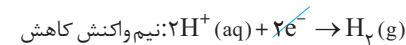
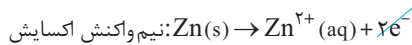
در واکنش مقابل، اتم‌های روی الکترون از دست می‌دهند و اکسایش می‌یابند و باعث کاهش یون‌های هیدروژن می‌شوند، از این رو اتم‌های روی نقش کاهش‌دهنده را دارند. علاوه بر این استدلالت، با توجه به افزایش عدد اکسایش روی از صفر در Zn به +۲ در Zn^{2+} ، می‌توان فهمید که روی اکسایش یافته و کاهش‌دهنده است:



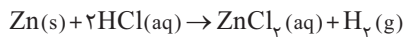
در این واکنش، یون‌های هیدروژن الکترون به دست می‌آورند و کاهش می‌یابند و باعث اکسایش اتم‌های روی می‌شوند، از این رو یون‌های هیدروژن نقش اکسندگی را دارند. علاوه بر این استدلالت، با توجه به کاهش عدد اکسایش هیدروژن از +۱ در H^{+} به صفر در H_2 ، می‌توان فهمید که هیدروژن کاهش یافته و اکسندگی است:



برای نوشتن واکنش کلی اکسایش - کاهش از روی نیم‌واکنش‌ها، ضریب e^{-} در هر دو نیم‌واکنش باید یکسان باشد. *فدا رو شکر که این مورد توی دو تا نیم‌واکنش افیر رعایت شده:*

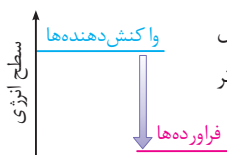


در واکنش فلز روی با محلول هیدروکلریک اسید، یون‌های کلرید (Cl^{-})، یون‌های ناظر یا تماشاچی به شمار می‌روند. با فرض نمایش واکنش کلی با یون‌های ناظر، می‌توان نوشت:



جلوتر خواهیم خواند که چهار فلز مس، نقره، پلاتین و طلا از معدود فلزهایی هستند که با اسید واکنش نمی‌دهند و گاز هیدروژن آزاد نمی‌کنند، به همین دلیل از لفظ «اغلب» فلزها با اسیدها واکنش می‌دهند، استفاده می‌شود.

با توجه به اینکه واکنش فلز روی با محلول هیدروکلریک اسید به طور طبیعی (خودبه‌خودی) انجام‌پذیر است و *مدالبته* یک واکنش اکسایش - کاهش به شمار می‌رود، می‌توان نتیجه گرفت که این واکنش گرماده ($\Delta H < 0$) است و سطح انرژی فرآورده‌ها نسبت به سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر می‌باشد. پس فرآورده‌ها پایدارتر از واکنش‌دهنده‌ها هستند.



وقته تمرینه!

چه تعداد از عبارات‌های زیر در مورد واکنش فلز روی با محلول مس (II) سولفات درست است؟ ($Zn = 65, Cu = 64; g.mol^{-1}$)

(آ) اتم‌های Zn کاهش‌دهنده و اتم‌های Cu اکسندگی به شمار می‌روند.

(ب) با مصرف یک مول روی در این واکنش، چهار مول الکترون میان اکسندگی و کاهش‌دهنده مبادله می‌شود.

(پ) دمای مخلوط پس از مدتی افزایش می‌یابد و آنتالپی مواد فرآورده از مواد واکنش‌دهنده بیشتر است.

(ت) با فرض رسوب کردن کامل مس بر روی تیغه روی، به ازای تولید ۳۲ گرم مس، ۵/۵ گرم از جرم تیغه کاسته می‌شود.

۴ (۴)

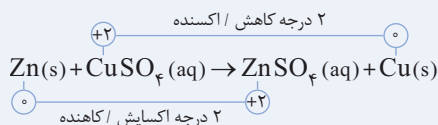
۳ (۳)

۲ (۲)

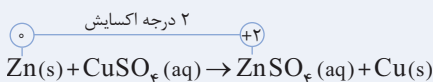
۱ (۱)

پاسخ بررسی همشون:

(آ) نادرست - عنصرهای فلزی تمایلی به اکسندگی ندارند، در واکنش فلز روی با محلول مس (II) سولفات، اتم‌های روی کاهش‌دهنده و یون‌های مس (II) اکسندگی هستند:



ب) نادرست - با توجه به معادله موازنه شده می توان نوشت:



$2 \text{mole}^- = 2 \times 1 \times 1 = 2$ تغییر عدد اکسایش Zn × اندیس Zn × ضریب Zn = شمار مول الکترون های مبادله شده

ب) نادرست - در واکنش های اکسایش - کاهش که به طور طبیعی انجام پذیر هستند، سطح انرژی (آنتالپی) مواد واکنش دهنده بیشتر از مواد فراورده است. در نتیجه واکنش مورد نظر گرماده ($\Delta H < 0$) است و دمای مخلوط پس از شروع واکنش افزایش می یابد.

ت) درست - به ازای مصرف هر مول Zn و تولید یک مول Cu، با فرض رسوب کامل مس بر روی تیغه روی، یک گرم از جرم تیغه روی کاسته می شود، زیرا یک مول روی (با جرم ۶۵ گرم) مصرف و یک مول مس (با جرم ۶۴ گرم) تولید می شود.

جرم $65 - 64 = 1 \text{g}$ اختلاف جرم

با تولید ۳۲ گرم مس یا همان ۰/۵ مول مس، $\frac{1}{4} = 0.25 \text{g}$ از جرم تیغه کاسته خواهد شد:

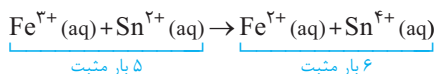
$$\text{جرم تیغه (کاهش)} = 0.25 \text{g} = \frac{1 \text{mol Cu}}{64 \text{g Cu}} \times \frac{1 \text{g (کاهش جرم تیغه)}}{1 \text{mol Cu}} \times 32 \text{g Cu}$$

بنابراین گزینه (۱) درست است.

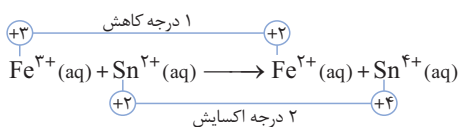
موازنة واکنش های اکسایش - کاهش

۱) در واکنش های اکسایش - کاهش، دو نیم واکنش اکسایش و کاهش، هم زمان و همواره در کنار هم روی می دهند، به طوری که تعداد الکترون های تولید شده در نیم واکنش اکسایش باید با تعداد الکترون های مصرف شده در نیم واکنش کاهش برابر باشند.

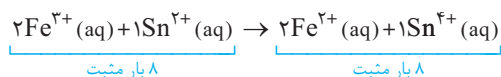
۲) اگر در یک واکنش اکسایش - کاهش، تعداد اتم های هر عنصر در دو طرف معادله واکنش برابر باشند (موازنه جرم) و فقط معادله از لحاظ بار الکتریکی موازنه نباشد، کافی است تغییر عدد اکسایش گونه اکسند را ضریب استوکیومتری کاهنده و تغییر عدد اکسایش گونه کاهنده را ضریب استوکیومتری اکسند قرار دهیم.



مثال می خواهیم واکنش اکسایش - کاهش زیر را موازنه کنیم:



تعداد اتم های هر عنصر در دو طرف معادله برابر است و موازنه جرم برقرار می باشد، ولی معادله از لحاظ بار الکتریکی موازنه نیست، به طوری که جمع جبری بار الکتریکی دو طرف معادله برابر نمی باشد. ابتدا تغییر عدد اکسایش هر گونه را به دست می آوریم:



اکنون تغییر عدد اکسایش هر گونه را ضریب استوکیومتری گونه دیگر قرار می دهیم تا بار الکتریکی دو طرف معادله نیز موازنه شود:

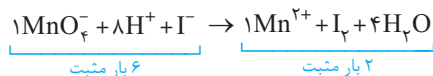
۳) اگر در معادله واکنش اکسایش - کاهش، علاوه بر بار الکتریکی، تعداد اتم ها نیز موازنه نباشد، یعنی موازنه جرم و موازنه بار هیچ کدام برقرار نباشند، از روش های موازنه شیمی سال دهم استفاده می کنیم. در واقع ابتدا واکنش را از نظر جرم موازنه می کنیم و تا آن جا که ممکن است تعداد اتم های هر عنصر را در دو طرف معادله برابر می نماییم.

پس از آن که موازنه جرم به پایان یا به بن بست رسید، موازنه بار را شروع می کنیم، به طوری که باید جمع جبری بار الکتریکی دو طرف معادله نیز برابر شود.

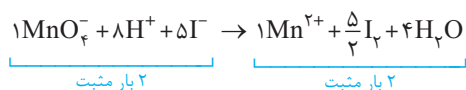


مثال می خواهیم واکنش اکسایش - کاهش مقابل را موازنه کنیم:

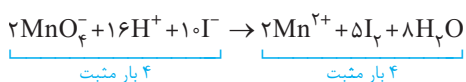
در معادله فوق، موازنه جرم و موازنه بار، هیچ کدام برقرار نیست. ابتدا به موازنه جرم می پردازیم. موازنه جرم را از عنصری آغاز کنید که در دو طرف معادله فقط در ساختار یک ترکیب وجود دارد. در معادله فوق، همه اتم ها این ویژگی را دارند. در این شرایط موازنه را از زیروند بزرگتر در ترکیب پیچیده تر آغاز کنید. بنابراین موازنه را با اتم های اکسیژن در MnO_4^- آغاز می کنیم. با دادن ضریب ۱ به ترکیب پیچیده تر (MnO_4^-) و ضریب ۴ به H_2O ، تعداد اکسیژن های دو طرف برابر می شود. سپس با دادن ضریب ۱ به Mn^{2+} و ضریب ۸ به H^+ ، تعداد اتم های Mn و H را نیز برابر می کنیم:



در این جا موازنه جرم به بن بست می رسد. زیرا تعداد اتم های I در هر دو طرف معادله مجهول است. در این شرایط به سراغ موازنه بار می رویم. با دادن ضریب ۵ به I^- ، بار الکتریکی دو طرف معادله برابر می شود. سپس با دادن ضریب $\frac{5}{4}$ به I_2 ، تعداد اتم های I نیز در دو طرف برابر می شود:



در آخر برای این که باید از کوچک ترین ضرایب غیرکسری در معادله موازنه شده استفاده شود، دو طرف معادله را در عدد ۲ ضرب می کنیم:



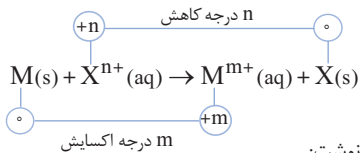
مقایسه قدرت کاهندگی فلزها

۱ تمایل فلزها برای از دست دادن الکترون و اکسایش یافتن با هم یکسان نیست، در واقع فلزها قدرت کاهندگی متفاوتی دارند.

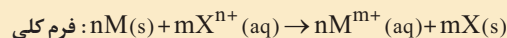
۲ در یک واکنش اکسایش-کاهش، فلزی که قدرت کاهندگی (الکترون دهی) بیشتری دارد، می‌تواند با برخی کاتیون‌های فلزی واکنش دهد و آن‌ها را به اتم‌های فلزی بکاهد.

نتیجه‌گیری اگر قدرت کاهندگی فلز M از فلز X بیشتر باشد، فلز M مطابق واکنش زیر، به کاتیون X^{n+} الکترون می‌دهد تا آن را به X تبدیل کند و خودش به

شکل کاتیون در محلول درمی‌آید:



با توجه به موازنه واکنش‌های اکسایش-کاهش، می‌توان فرم کلی واکنش فلز کاهنده‌تر M با کاتیون X^{n+} را به صورت زیر نوشت:



۳ در برخی از واکنش‌های اکسایش-کاهش، علاوه بر دادوستد الکترون، انرژی نیز آزاد می‌شود. برای مثال از واکنش میان فلزهایی مانند روی، آهن و آلومینیم با محلول

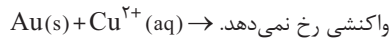
مس (II) سولفات، گرما آزاد می‌شود. در واکنش‌هایی از این دست، مخلوط واکنش گرم می‌شود، زیرا سامانه واکنش، بخشی از انرژی خود را به شکل گرما به محیط می‌دهد.

۴ با توجه به نکته بالا، به جدول زیر که از قرار دادن برخی تیغه‌های فلزی درون محلول $CuSO_4$ در دمای $20^\circ C$ به دست آمده است، توجه کنید.

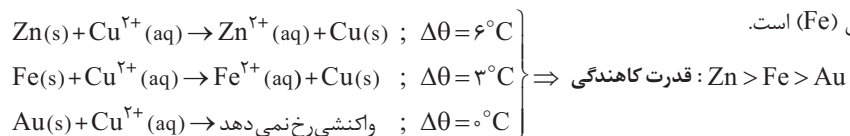
نام فلز	نشانه شیمیایی فلز	دمای مخلوط واکنش پس از مدتی ($^\circ C$)
روی	Zn	۲۶
آهن	Fe	۲۳
طلا	Au	۲۰

نکته اگر فلز M کاهنده‌تر از فلز X باشد، با انجام واکنش میان فلز M و کاتیون X^{n+} در محلول آبی آن، مخلوط واکنش گرم شده و دمای آن بالا می‌رود، زیرا این دسته از واکنش‌ها گرما ده ($\Delta H < 0$) هستند.

۵ همان‌طور که در جدول بالا می‌بینید، دمای مخلوط واکنش مربوط به تیغه طلا و محلول مس (II) سولفات، تغییری نکرده، پس می‌توان گفت واکنش زیر انجام نشده و قدرت کاهندگی Au کم‌تر از Cu است:



۶ به طور کلی، هرچه فلزی کاهنده‌تر (الکترون دهنده‌تر) باشد، در واکنش با محلول یکسان، گرمای بیشتری در بازه زمانی معین آزاد کرده و دمای مخلوط بالاتر می‌رود، بنابراین با توجه به جدول بالا، فلز روی (Zn) کاهنده‌تر از آهن (Fe) است.



واکنش‌های شیمیایی و سفر هدایت‌شده الکترون‌ها

نیم‌سلول

۱ هر نیم‌سلول شامل یک تیغه فلزی (رسانای الکترونی یا الکتروود) است که در یک محلول آبی حاوی کاتیون‌های خودش (رسانای یونی یا الکترولیت) قرار گرفته است.

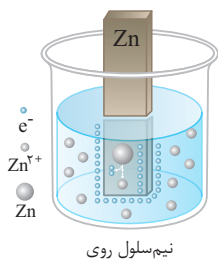
نیم‌سلول = تیغه فلزی یا الکتروود (رسانای الکترونی) + محلول آبی دارای کاتیون‌های خودش (رسانای یونی)

۲ نیم‌واکنش‌های اکسایش یا کاهش در سطح الکتروود (مرز میان دو رسانای الکترونی و یونی) روی می‌دهند، از این رو به آن‌ها واکنش‌های الکترودی می‌گویند.

۳ مجموعه یک نیم‌سلول از لحاظ بار الکتریکی، خنثی است.

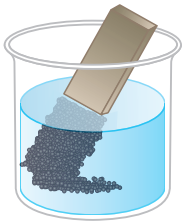
مثال فرض کنید که یک تیغه از جنس فلز روی، در یک بشر حاوی محلول آبی کاتیون‌های روی (برای مثال محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک نیم‌سلول و به تیغه روی که یک رسانای الکترونی است، الکتروود و به محلول روی سولفات، الکترولیت گفته می‌شود. در این نیم‌سلول، برای برقراری تعادل، تعدادی از اتم‌های Zn الکترون‌های خود را روی سطح تیغه می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در واقع، با وارد کردن تیغه روی (الکتروود) در محلول آبی یون‌های روی، تعادل مقابل برقرار می‌شود:

بنابراین الکتروود دارای بار منفی می‌شود، چون الکترون‌ها روی آن می‌مانند و محلول الکترولیت دارای بار مثبت می‌شود، چون یون‌های Zn^{2+} وارد آن می‌شوند، ولی مجموعه نیم‌سلول از لحاظ بار الکتریکی خنثی باقی می‌ماند.

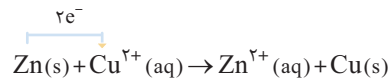


نیم‌سلول روی

سلول گالوانی



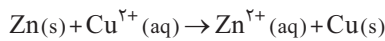
۱ چنانچه یک تیغه روی را در محلول حاوی مس (II) وارد کنیم، اتمهای Zn به یونهای Zn^{2+} اکسایش و یونهای Cu^{2+} به اتمهای Cu کاهش می‌یابند و واکنش زیر به طور طبیعی انجام می‌شود:



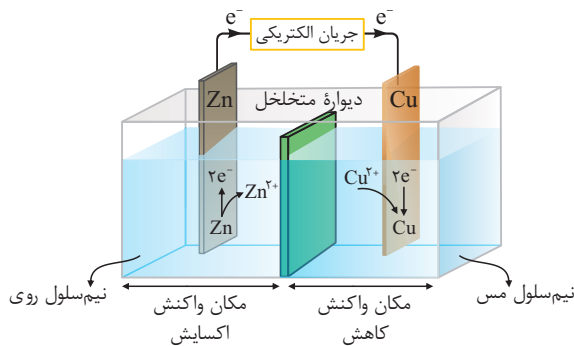
در این واکنش دو الکترون از Zn(s) به یون $Cu^{2+}(aq)$ منتقل شده است. دو روش برای انتقال این الکترون‌ها وجود دارد:

روش اول: ماده کاهنده (Zn) و اکسند (Cu^{2+}) مانند شکل مقابل، در تماس مستقیم با یکدیگر باشند. در این حالت، کنترل واکنش در دست ما نیست.

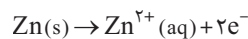
روش دوم: ماده کاهنده و اکسند به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شوند. به این ترتیب که یک نیم‌سلول روی (شامل الکتروود روی و محلول دارای یونهای Zn^{2+}) و یک نیم‌سلول مس (شامل الکتروود مس و محلول دارای یونهای Cu^{2+}) را به وسیله یک سیم فلزی (مدار خارجی) به هم وصل می‌کنند. در این حالت با الکترون منتقل شده در مدار خارجی، جریان الکتریکی ایجاد می‌شود که به وسیله این جریان می‌توان پراغی رو روشن کرد یا موتور رو به کار انداخت. به سلول ایجاد شده سلول گالوانی می‌گویند. در سلول یادشده، همان واکنش میان فلز روی و محلول مس (II) رخ می‌دهد:



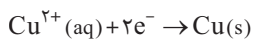
۲ شکل روبه‌رو، طرح ساده‌ای از سلول گالوانی روی - مس را نشان می‌دهد:



۳ هر الکتروودی که تمایل به از دست دادن الکترون دارد، به طوری که در سطح آن پدیده اکسایش رخ می‌دهد، آند نامیده می‌شود. در سلول روی - مس، تیغه Zn(s)، آند است و پدیده اکسایش (الکتروودهی) در سطح آند به صورت زیر است:

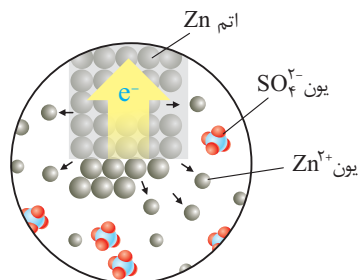


۴ هر الکتروودی که تمایل به گرفتن الکترون دارد، به طوری که در سطح آن پدیده کاهش رخ می‌دهد، کاتد نامیده می‌شود. فلزها الکترون به دست نمی‌آورند، در نتیجه تیغه فلزی کاتد نمی‌تواند الکترون‌های تولید شده در آند را جذب کند، بلکه الکترون‌های موجود در سطح خود را به کاتیون‌های موجود در محلول می‌دهد. در سلول روی - مس، تیغه $Cu(s)$ کاتد است و الکترون‌های موجود بر روی کاتد، توسط کاتیون‌های $Cu^{2+}(aq)$ موجود در محلول گرفته می‌شوند و واکنش کاهش (الکتروونگیری) اطراف کاتد به صورت زیر انجام می‌شود:

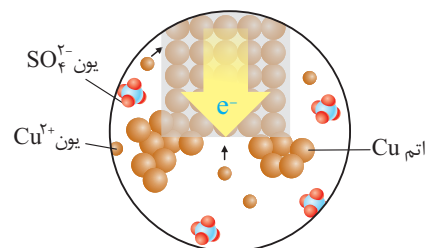
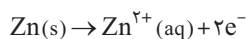


۵ در سلول گالوانی، آند و کاتد به ترتیب قطب منفی و مثبت در نظر گرفته می‌شوند.

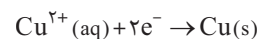
۶ در سلول گالوانی، الکتروود آند به تدریج خورده و لاغر می‌شود و کاتیون وارد محلول می‌کند. بنابراین با گذشت زمان، جرم الکتروود آندی ($Zn(s)$) کاهش، ولی غلظت کاتیون موجود در آند ($Zn^{2+}(aq)$) افزایش می‌یابد. الکترون‌های جدا شده از آند توسط سیم فلزی، راهی کاتد می‌شوند. الکترون‌های موجود بر سطح کاتد توسط کاتیون‌های موجود در محلول گرفته می‌شوند و کاتیون‌ها، ضمن کاهش، به تیغه کاتدی می‌چسبند. طی این عمل، کاتد ($Cu(s)$) به مرور زمان چاق می‌شود و جرم آن افزایش می‌یابد، ولی غلظت کاتیون موجود در کاتد ($Cu^{2+}(aq)$) کاهش می‌یابد.



اکسایش اتم‌های روی در سطح آند



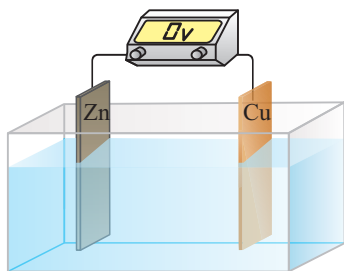
کاهش یون‌های مس در سطح کاتد



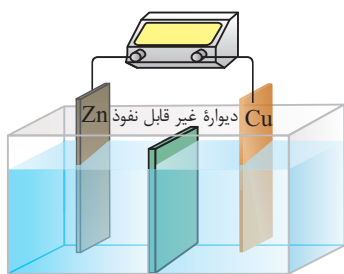
۷ در سلول‌های گالوانی، همواره جهت حرکت الکترون‌ها در سیم (مدار خارجی)، از آند به سمت کاتد است.

دیواره متخلخل

بدون هیچ مقدمه‌ای بیا دو تا حالت زیر رو فرض و هر کدوم رو بررسی کنیم:



۱ حالت اول: فرض کنید سلول گالوانی به صورت مقابل باشد، یعنی دیواره‌ای بین دو محلول وجود نداشته باشد. به اتفاقی رخ میده؟ فیلی سارس! کاتیون‌های موجود در بخش کاتدی به‌طور مستقیم الکترون‌های تولیدشده در آند را به دست می‌آورند و جریان الکتریکی در مدار خارجی (سیم) قطع می‌شود. در واقع با حالتی مواجه هستیم که انگار تیغه روی به طور مستقیم در محلول حاوی یون مس (II) قرار گرفته باشد. کنترل انتقال الکترون از دست ما خارج است. پس به یک چیزی! احتیاج داریم تا از مخلوط شدن سریع و مستقیم دو الکترولیت جلوگیری کند.



۲ حالت دوم: فرض کنید سلول گالوانی به صورت مقابل باشد و دو محلول را با کمک یک دیواره غیر قابل نفوذ از هم جدا کنیم. ظاهراً همه پی اوکبه! ولی با نگاهی دقیق‌تر متوجه می‌شویم که این سلول بعد از مدت کوتاهی از کار می‌افتد. به اتفاقی‌های درون هر نیم‌سلول توجه کنید:

نیم‌سلول آندی: تیغه آند، بر اثر اکسایش، کاتیون وارد محلول می‌کند ($Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$) در نتیجه الکترولیت آندی به تدریج دارای بار مثبت می‌شود، زیرا تعداد کاتیون‌ها (در اینجا Zn^{2+}) نسبت به تعداد آنیون‌ها (در اینجا SO_4^{2-}) بیشتر است. تجمع بار مثبت در این نیم‌سلول باعث جذب الکترون‌ها از روی تیغه آندی می‌شود ($Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$) به طوری‌که الکترون‌ها تمایل خود را برای حرکت در مدار بیرونی از دست می‌دهند و به تدریج جریان الکترون‌ها در مدار بیرونی قطع می‌شود.

نیم‌سلول کاتدی: الکترون‌ها از طریق سیم وارد تیغه کاتدی می‌شوند و کاند فلزی این الکترون‌ها را در سطح خود به کاتیون‌های موجود در محلول می‌دهد ($Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$) در نتیجه الکترولیت کاتدی، دارای بار الکتریکی منفی می‌شود، زیرا تعداد آنیون‌ها (در اینجا SO_4^{2-}) نسبت به تعداد کاتیون‌ها (در اینجا Cu^{2+}) افزایش می‌یابد. تجمع بار منفی در این نیم‌سلول، باعث دفع الکترون‌ها می‌شود، به طوری‌که الکترون‌ها تمایل خود را برای ورود به تیغه کاتدی از دست می‌دهند و به تدریج جریان الکترون‌ها قطع می‌شود.

بنابراین استفاده از دیواره غیر قابل نفوذ، باعث قطع شدن جریان الکتریکی می‌شود و سلول گالوانی از کار می‌افتد.

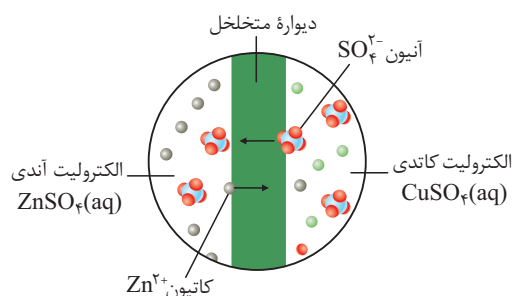
نتیجه‌گیری با توجه به مطالب گفته‌شده به یک دیواره متخلخل احتیاج داریم. این دیواره اجازه نفوذ و عبور برخی از یون‌ها را می‌دهد. در واقع دیواره متخلخل از مخلوط شدن سریع و مستقیم دو الکترولیت جلوگیری می‌کند و با ساختار متخلخل خود، امکان عبور به برخی از یون‌ها را می‌دهد تا میان مکان‌های اکسایش و کاهش، اتصال الکتریکی برقرار باشد.

۳ کاربرد دیواره متخلخل جلوگیری از مخلوط شدن سریع و مستقیم دو الکترولیت ایجاد اتصال الکتریکی میان نیم‌سلول کاتدی و آندی

۴ دانستیم که به تدریج، الکترولیت آندی، دارای بار مثبت و الکترولیت کاتدی، دارای بار منفی می‌شود. اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجادشده میان الکترولیت‌های آندی و کاتدی باعث می‌شود تا به کمک دیواره متخلخل، کاتیون‌ها به سمت کاتد و آنیون‌ها به سمت آند جابه‌جا شوند. بدین ترتیب از تجمع بار الکتریکی در دو نیم‌سلول و قطع جریان الکتریکی جلوگیری می‌شود. در واقع، دیواره متخلخل، یک رسانای یونی است که با به جریان انداختن گونه‌های باردار، بین دو محلول الکترولیت، مدار الکتریکی را کامل می‌کند. با برقراری جریانی از یون‌ها محتویات هر دو نیم‌سلول به هنگام جریان یافتن الکترون‌ها بین دو الکترود، از نظر الکتریکی خنثی باقی می‌مانند.

۵ جهت حرکت یون‌ها کاتیون میره سمت کاتد
آنیون میره سمت آند

مثال به جهت حرکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها در سلول گالوانی روی - مس توجه کنید. همان‌طور که می‌بینید، کاتیون‌های Zn^{2+} به سمت الکترولیت کاتدی و آنیون‌های SO_4^{2-} به سمت الکترولیت آندی حرکت می‌کنند، به این ترتیب از تجمع یون‌های منفی در سمت راست و تجمع یون‌های مثبت در سمت چپ جلوگیری می‌شود.



جمع بندی به عنوان یک جمع بندی مشتی و توپ! به نمودارهای درختی زیر توجه کنید، قول میدیم پشیمون نشین 😊

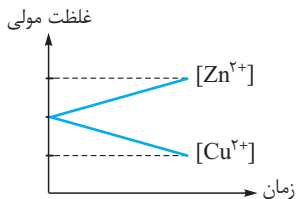
- در نیم سلول آندی
 - جابه جایی کاتیون ها ← از الکترولیت به سمت دیواره متخلخل
 - جابه جایی آنیون ها ← از دیواره متخلخل به سمت الکترولیت
- در نیم سلول کاتدی
 - جابه جایی کاتیون ها ← از دیواره متخلخل به سمت الکترولیت
 - جابه جایی آنیون ها ← از الکترولیت به سمت دیواره متخلخل

با توجه به نمودار درختی زیر و بعد از مشخص کردن آند و کاتد، نمودار غلظت - زمان کاتیون مربوط به نیم سلول کاتد (که در سمت چپ معادله کلی سلول نوشته می شود)، به صورت نزولی و منحنی غلظت - زمان کاتیون مربوط به نیم سلول آند (که در سمت راست معادله کلی سلول نوشته می شود)، به صورت صعودی است.

- با کار کردن سلول گالوانی
 - کاتیون نیم سلول کاتد ← مصرف می شود ← غلظت آن به مرور کم می شود.
 - کاتیون نیم سلول آند ← تولید می شود ← غلظت آن به مرور زیاد می شود.

در نمودارهای «غلظت - زمان» تغییرات غلظت مولی گونه ها باید متناسب با ضرایب استوکیومتری مواد باشد.

مثال در سلول گالوانی روی - مس، Zn به عنوان آند و Cu به عنوان کاتد شناخته می شود. به این ترتیب با گذشت زمان، الکتروود روی خورده شده و یون Zn^{2+} تولید می شود. در عوض با گذشت زمان الکتروود مس چاق تر شده و یون های Cu^{2+} مصرف می شوند. در نتیجه در این سلول غلظت یون Zn^{2+} افزایش و غلظت یون Cu^{2+} کاهش می یابد. اگر فرض کنیم غلظت اولیه یون ها در هر دو نیم سلول یکسان باشد، با توجه به این که ضرایب استوکیومتری Zn^{2+} و Cu^{2+} در واکنش یکسان است، میزان تغییر غلظت مولی این دو یون در بازه زمانی یکسان، باید برابر باشد، مثل نمودار روبه رو 😊



نیم سلول استاندارد هیدروژن (SHE)

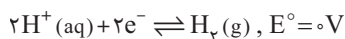
۱ سلول گالوانی به دلیل تولید انرژی الکتریکی، ویژگی های یک باتری را دارد. با این که هر سلول گالوانی، ولتاژ معینی دارد، اما با تغییر هر یک از اجزای سلول، ولتاژ تغییر می کند.

۲ ولتاژی که ولت سنج در سلول گالوانی نشان می دهد، اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول است. کمیتی که به نیروی الکتروموتوری معروف است و با emf نمایش داده می شود. *هالا با این بعد آشنا میشیم.*

۳ ولتاژ سلول گالوانی، نشان دهنده اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول آند و کاتد است و هیچ اطلاعاتی در مورد پتانسیل یک نیم سلول به ما نمی دهد. *فب هالا آله بفوایم سهوم هر نیم سلول توی ولتاژ کل رو ببینیم، پیکار کنیم؟*

۴ اندازه گیری پتانسیل یک نیم سلول به طور جداگانه ممکن نیست و باید این کمیت به طور نسبی اندازه گیری شود. *این با پودر که شیمی دان ها با سمی ناهارهای علمی - تفریحی، یک نیم سلول را به عنوان نیم سلول مرجع انتخاب کردند و پتانسیل الکتروود تمام نیم سلول ها را نسبت به آن اندازه گیری کردند.*

۵ شیمی دان ها نیم سلول استاندارد هیدروژن (SHE) را به عنوان مینا انتخاب کردند و پتانسیل استاندارد (E°) آن را برابر صفر در نظر گرفتند. در این نیم سلول، نیم واکنش مقابل برقرار است:



۶ علامت «۰» در E° ، نشان دهنده دمای $25^\circ C$ ($298K$)، فشار 1 atm و غلظت یک مولار برای محلول الکترولیت ها است.

۷ SHE شامل یک تیغه (الکتروود) پلاتینی است که در محلولی با $pH = 0$ (همون غلظت یه مولار H^+) و دمای $25^\circ C$ قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می شود.

$$[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = -\log[H^+] = -\log 1 = 0$$

۸ با تشکیل سلول گالوانی از هر نیم سلول با SHE، شیمی دان ها توانستند پتانسیل بسیاری از نیم سلول ها را اندازه گیری کرده و در جدولی ثبت کنند. به پتانسیل اندازه گیری شده برای هر نیم سلول، پتانسیل استاندارد نیم سلول گفته شده و با E° نشان داده می شود.

۹ برای هماهنگی بیشتر و مطابق پیشنهاد آیوپاک، پتانسیل های الکتروود استاندارد، همواره به صورت پتانسیل های کاهش استاندارد گزارش می شود. به عبارت دیگر در نوشتن نیم واکنش ها، همواره الکترون (e^-) در سمت چپ معادله نوشته می شود.

گونه کاهنده $\rightleftharpoons + ne^-$ گونه اکسند

و در نمایشی دیگر، همواره گونه اکسند در صورت کسر و گونه کاهنده در مخرج آن قرار می گیرد.

(گونه کاهنده / گونه اکسند) E°

مثال برای نمایش پتانسیل الکترودی استاندارد SHE، به صورت مقابل عمل می‌شود: $E^\circ(2H^+/H_2) = 0V$ یا $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

۱۰ E° ، پتانسیل کاهش استاندارد است و قدرت گرفتن الکترون (کاهش) را نشان می‌دهد. بنابراین هر چه E° الکترودی بزرگتر (مثبت‌تر) باشد، تمایل آن الکترودی برای گرفتن الکترون (کاهش) بیشتر است.

۱۱ پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°)، تنها برای واکنش‌هایی به کار می‌روند که در محلول آبی (aq) روی می‌دهند.

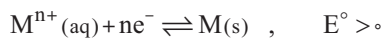
آقا اجازه! بیشه‌دلی من کاربرد E° رو نفهمیدم، سوال اینه که E° بزرگ یا کوچک باشه چه فرقی می‌کنه؟

پاسخ سوال به پایه! برای درک علامت E° و مقدار آن به دو حالت زیر توجه کنید:

حالت اول: علامت مثبت پتانسیل کاهش

۱ علامت مثبت پتانسیل کاهش استاندارد نشان می‌دهد که تمایل یون $M^{n+}(aq)$ مربوط به الکترودی مورد نظر، برای گرفتن الکترون، از تمایل یون $H^+(aq)$ بیشتر است.

۲ علامت مثبت در E° نشان می‌دهد که نیم‌واکنش زیر در جهت رفت به طور طبیعی پیشرفت می‌کند و پایداری $M(s)$ از $M^{n+}(aq)$ بیشتر است.



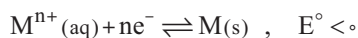
۳ الکترودی مورد نظر در مقابل الکترودی استاندارد هیدروژن (SHE)، کاتد سلول به‌شمار می‌رود.

۴ یون‌های $M^{n+}(aq)$ به وسیله گاز $H_2(g)$ کاهش می‌یابند. یعنی $M^{n+}(aq)$ می‌تواند از $H_2(g)$ الکترون بگیرد.

حالت دوم: علامت منفی پتانسیل کاهش

۱ علامت منفی پتانسیل کاهش استاندارد (E°) نشان می‌دهد که تمایل یون $M^{n+}(aq)$ مربوط به الکترودی مورد نظر، برای گرفتن الکترون، از تمایل یون $H^+(aq)$ کم‌تر است.

۲ علامت منفی در E° نشان می‌دهد که نیم‌واکنش زیر در جهت برگشت به طور طبیعی پیشرفت می‌کند و پایداری $M^{n+}(aq)$ از $M(s)$ بیشتر است.



۳ الکترودی مورد نظر در مقابل الکترودی استاندارد هیدروژن (SHE)، آند سلول به‌شمار می‌رود.

۴ اتم‌های $M(s)$ به وسیله یون‌های $H^+(aq)$ اکسید می‌شوند. یعنی $H^+(aq)$ می‌تواند از $M(s)$ الکترون بگیرد.

جمع‌بندی علامت E° فلزهایی که قدرت کاهش بیشتری از H_2 دارند، منفی و علامت E° فلزهایی که کاهش کمتری از H_2 دارند، مثبت است.

جدول سری الکتروشیمیایی

نیم‌واکنش کاهش	$E^\circ(V)$
کاهنده $+ne^- \rightarrow$ اکسنده	
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+۱/۵۰
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+۱/۲۰
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+۰/۸۰
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+۰/۳۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	۰/۰۰
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-۰/۱۴
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-۰/۴۴
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-۰/۷۶
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-۱/۱۸
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-۱/۶۶
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-۲/۳۷

E° منفی‌تر، کاهنده قوی‌تر

E° مثبت‌تر، اکسنده قوی‌تر

۱ شیمی‌دان‌ها پس از آن‌که SHE را به عنوان مرجع برای اندازه‌گیری پتانسیل الکترودی معرفی کردند، به صورت بی‌فیه طوری، فیللی سریع E° تمام الکترودها رو حساب کردن! و جدولی تحت عنوان سری الکتروشیمیایی یا جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد تشکیل دادند که در آن، اندازه‌گیری‌ها در دمای $25^\circ C$ یا $298K$ ، فشار یک اتمسفر و غلظت یک مولار برای محلول‌های الکترولیت انجام شده است.

۲ رتبه‌بندی فلزها بر اساس E° آن‌ها در یک جدول، سری الکتروشیمیایی نامیده می‌شود.

۳ در این جدول، هرچه E° نیم‌واکنش کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، در مکان پایین‌تری از جدول قرار داشته و هرچه E° نیم‌واکنشی بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد، در مکان بالاتری از جدول قرار دارد.

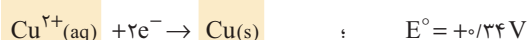
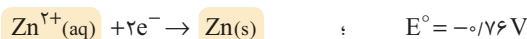
در مقابل قسمتی از این جدول را می‌بینید:

۴ در این جدول از پایین به بالا، با افزایش مقدار E° ، قدرت الکترون‌گیری یا اکسندگی در ستون اکسنده‌ها یا همان سمت چپ نیم‌واکنش، افزایش می‌یابد. از آن‌جا که فلزها تمایل به الکترون‌دهی و نافلزها تمایل به الکترون‌گیری دارند، بنابراین، از پایین به بالا، فعالیت شیمیایی فلزها، کاهش و فعالیت شیمیایی نافلزها، افزایش می‌یابد.

۵ در این جدول، از بالا به پایین با کاهش مقدار E° ، قدرت الکترون‌دهی (کاهندگی) در ستون کاهنده‌ها افزایش می‌یابد.

۶ هرچه E° یک نیم‌واکنش، بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد، گونه موجود در ستون اکسنده‌ها تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون دارد و اکسنده قوی‌تری است. در عوض هرچه E° یک نیم‌واکنش، کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، گونه موجود در ستون کاهنده‌ها تمایل بیشتری برای دادن الکترون دارد و کاهنده قوی‌تری است.

مثال به مقایسه قدرت اکسندگی و کاهندگی گونه‌ها در نیم‌واکنش‌های مقابل توجه کنید.



ستون کاهنده‌ها

ستون اکسنده‌ها

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{قدرت اکسندگی: } Cu^{2+} > Zn^{2+} \\ \rightarrow \text{قدرت کاهندگی: } Cu < Zn \end{array} \right.$

حواسا اینجا! همان طور که خواندیم برای مقایسه قدرت اکسندگی گونه‌ها به گونه سمت چپ نیم‌واکنش‌ها و برای مقایسه قدرت کاهش‌دهنده گونه‌ها، به گونه سمت راست نیم‌واکنش‌ها توجه می‌کنیم.

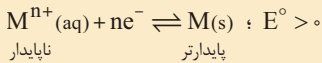
۶ در سری الکتروشیمیایی (جدول E°)، لیتیم (Li)، دارای کوچک‌ترین E° و پایین‌ترین مکان و فلئور (F_2)، دارای بزرگ‌ترین E° و بالاترین مکان است. بنابراین لیتیم کاهش‌دهنده‌ترین عنصر و فلئور اکسندگی‌ترین عنصر جدول می‌باشد.

حواسا اینجا! هرچه E° کاهش یابد یک نیم‌واکنش بزرگ‌تر باشد، گونه سمت چپ، اکسندگی قوی‌تر و گونه سمت راست، کاهش‌دهنده ضعیف‌تری است. در عوض هرچه E° کاهش یابد یک نیم‌واکنش کوچک‌تر باشد، گونه سمت راست، کاهش‌دهنده قوی‌تر و گونه سمت چپ، اکسندگی ضعیف‌تری است.

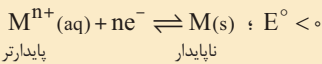


۷ در جدول E° ، فلزهای گروه ۱ (قلیایی) و گروه ۲ (قلیایی خاکی) و Al، از همه فلزهای واسطه جایگاه پایین‌تر و E° منفی‌تری دارند. بنابراین، فعالیت فلزی و قدرت الکترون‌دهی (کاهش‌دهنده) آن‌ها از فلزهای واسطه بیشتر است.

۸ فلزهای مس، نقره، پلاتین و طلا از جمله فلزهای مهمی هستند که دارای E° مثبت بوده و در سری الکتروشیمیایی (جدول E°)، بالای هیدروژن قرار دارند. این فلزها فعالیت شیمیایی بسیار کمی دارند و به راحتی الکترون از دست نداده و اکسید نمی‌شوند. در واقع کاتیون این فلزها تمایل زیادی به الکترون‌گیری دارند، به طوری که فلز $M(s)$ آن‌ها از کاتیون $M^{n+}(aq)$ پایدارتر می‌باشد و برای آن‌ها نیم‌واکنش زیر، به طور طبیعی در جهت انجام می‌شود:

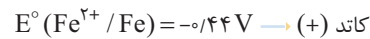
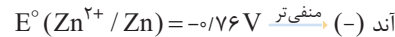


۹ اغلب فلزها دارای E° منفی بوده و در جدول E° زیر هیدروژن قرار دارند. این فلزها فعالیت شیمیایی بیشتری دارند و آسان‌تر الکترون از دست داده و اکسید می‌شوند. در واقع این فلزها تمایل زیادی به الکترون‌دهی دارند، به طوری که کاتیون $M^{n+}(aq)$ آن‌ها از خود فلز $M(s)$ پایدارتر می‌باشد و برای آن‌ها نیم‌واکنش زیر به طور طبیعی در جهت برگشت انجام می‌شود:



۱۰ هرگاه با دو الکتروکود، سلول گالوانی بسازیم، الکترودی که در جدول E° پایین‌تر است، یعنی الکترودی که E° کوچک‌تری دارد، قدرت الکترون‌دهی بیشتری خواهد داشت، بنابراین آند یا قطب منفی سلول است و الکترودی که در جدول E° بالاتر است، یعنی الکترودی که E° بزرگ‌تری دارد، قدرت الکترون‌گیری بیشتری خواهد داشت، بنابراین کاتد یا قطب مثبت سلول می‌باشد. (هنگام مقایسه مقدار عددی E° دو الکتروکود، به علامت جبری یعنی مثبت یا منفی بودن آن‌ها توجه کنید).

مثال اگر با دو الکتروکود روی و آهن سلولی بسازیم، آند و کاتد سلول به صورت زیر تعیین می‌شود.



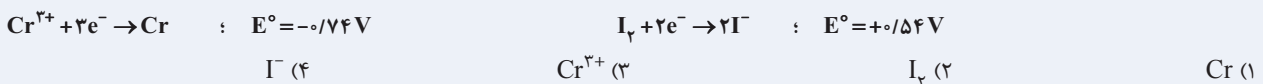
۱۱ به پیز فیلی وایب و موم بایم! فیلی از کتاب‌های کمک آموزشی توی بازار شما رو تشویق به حفظ کردن حداقل ۲۰ الکتروکود جدول E° می‌کنن اما آگه منطقی به ما براتون نگاه کنیم از سال ۱۳۸۶ به این ور، توی کنکور هیچ سوالی نیومده که مقدار E° لازم باشه و مقدارشو نداده باشه، پس میتونیم امیدوار باشیم که همین روال ادامه پیدا کنه ولی برای مکالمه کنکور، جدول E° کنکور مقابل رو عنایت بفرمایین، بلکه رستگار شدین 😊

حواسا اینجا! در جدول مقابل، همان طور که مشخص و مبرهن است، اتم‌های فلزی خنثی به عنوان کاهش‌دهنده و کاتیون‌های آن‌ها به عنوان اکسندگی و همین‌طور عنصرهای نافلزی (مانند هالوژن‌ها) به عنوان اکسندگی و آنیون آن‌ها به عنوان کاهش‌دهنده در نظر گرفته می‌شود.

برای مثال وقتی جایگاه Zn از Fe پایین‌تره، یعنی Zn کاهش‌دهنده‌تر از Fe است، ولی Fe^{2+} اکسندگی‌تر از Zn^{2+} محسوب می‌شود.

وقته تمرینه!

۱ با توجه به مقدار پتانسیل‌های کاهش‌دهنده استاندارد داده‌شده، قوی‌ترین اکسندگی در بین چهار گونه موجود کدام است؟

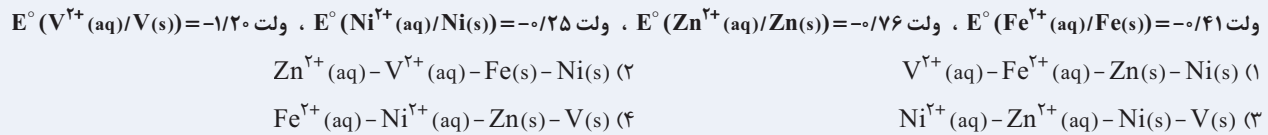


پاسخ همان طور که گفتیم نیم‌واکنش‌های مربوط به E° همواره به صورت کاهش‌دهنده نوشته می‌شوند:

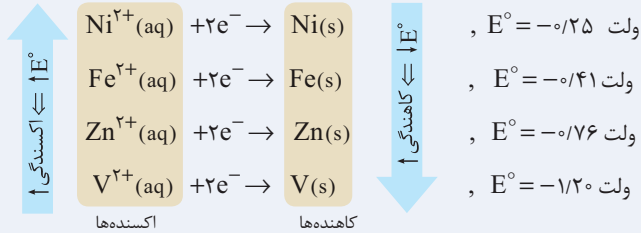
بنابراین برای پیدا کردن قوی‌ترین اکسندگی، ابتدا به سمت چپ نیم‌واکنش‌های داده‌شده توجه می‌کنیم، بنابراین با I_2 جواب است یا Cr^{3+} . می‌دانیم هرچه E° بزرگ‌تر

(مثبت تر) باشد، گونه سمت چپ اکسندۀ قوی تری است. از آنجا که $E^\circ(I_2/I^-) > E^\circ(Cr^{3+}/Cr)$ است، می توان گفت که I_2 اکسندۀ قوی تر می باشد. بنابراین گزینه (۲) درست است.

۲ با مقایسه E° الکترودها که در زیر داده شده است، می توان دریافت که ، کاهنده تر از و ، اکسندۀ تر از است (گزینه ها را از راست به چپ بخوانید).



پاسخ به نیم واکنش کاهشی الکترودها و E° آن ها توجه کنید.



هرچه E° کوچک تر (منفی تر) باشد، قدرت الکترون دهی و کاهندگی بیشتر است. در ستون کاهنده ها، $V(s)$ نسبت به $Zn(s)$ دارای E° کوچک تری است، پس $V(s)$ کاهنده تر از $Zn(s)$ است. هرچه E° بزرگ تر (مثبت تر) باشد، قدرت الکترون گیری و اکسندگی بیشتر است. در ستون اکسندۀ ها، $Ni^{2+}(aq)$ نسبت به $Fe^{2+}(aq)$ دارای E° بزرگ تری است، پس $Ni^{2+}(aq)$ اکسندۀ تر از $Fe^{2+}(aq)$ است. بنابراین گزینه (۴) درست است.

ولتاژ سلول گالوانی

- اختلاف پتانسیل های الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول گالوانی را نیروی الکتروموتوری استاندارد آن می گویند و آن را با E° نشان می دهند.
- emf بیشترین ولتاژی است که یک سلول گالوانی می تواند به وجود بیاورد.
- برای محاسبه emf ، ابتدا آند و کاتد سلول را تعیین می کنیم و سپس E° آند را از E° کاتد کم می کنیم:

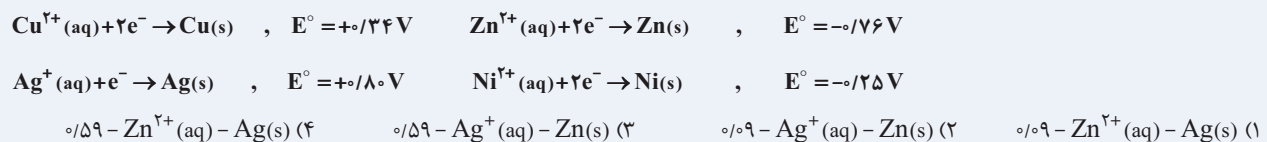
$$E^\circ(\text{کوچک تر}) - E^\circ(\text{بزرگ تر}) = E^\circ(\text{اکسایش}) - E^\circ(\text{کاهش}) = E^\circ(\text{آند}) - E^\circ(\text{کاتد}) = E^\circ(\text{سلول}) \text{ یا } emf$$

- هر چه عنصری در جدول E° در جایگاه پایین تری باشد، E° آن منفی تر است، در نتیجه تمایل آن برای آند بودن در سلول گالوانی بیشتر می شود. از طرفی هر چه عنصری در جدول E° در جایگاه بالاتری باشد، E° آن مثبت تر است، در نتیجه تمایل آن برای کاتد بودن در سلول گالوانی بیشتر می شود. نتیجه این همیشه که هر چه فاصله دو فلز در جدول E° بیشتر باشد، ولتاژ سلول گالوانی ساخته شده از این دو عنصر، بیشتر است.

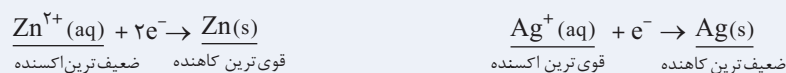
وقته تمرینه!

با توجه به داده های زیر، می توان دریافت که کاهنده قوی تر و اکسندۀ قوی تر است و E° سلول گالوانی استاندارد نیکل - مس، برابر ولت است.

(تجربی داخل ۸۷)



پاسخ برای پیدا کردن قوی ترین کاهنده، به سمت راست نیم واکنش با کوچک ترین E° دقت می کنیم. فلز روی از همه کوچک تر است، از این رو فلز Zn ، قوی ترین کاهنده در میان فلزهای داده شده محسوب می شود. از طرفی، برای پیدا کردن قوی ترین اکسندۀ به سمت چپ نیم واکنش با بزرگ ترین E° دقت می کنیم. E° فلز نقره از همه بزرگ تر است، از این رو یون Ag^+ قوی ترین اکسندۀ در میان گونه های داده شده به شمار می رود.



ضمناً E° سلول گالوانی استاندارد نیکل - مس به صورت مقابل محاسبه می شود: $E^\circ(\text{سلول}) = E^\circ(\text{کاتد}) - E^\circ(\text{آند}) = +0/34 - (-0/25) = +0/59V$ بنابراین گزینه (۳) درست است.