

واکنش‌های اکسایش - کاهش



شکل ۳- زنگ زدن بدنه فولادی کشتی‌ها یک واکنش اکسایش - کاهش ناخواسته است.

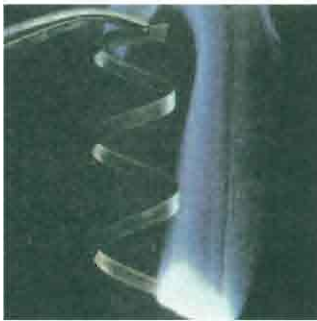
بسیاری از پدیده‌های پیرامون ما نتیجه انجام یک واکنش اکسایش - کاهش است. برای نمونه، سوخت و ساز سلولی در جانداران، فتوسنتز در گیاهان و استخراج هر فلز از سنگ معدن آن، شکل مطلوب و مفیدی از انجام این نوع واکنش‌هاست. این در حالی است که فساد خوراکی‌ها، سیاه شدن وسایل نقره‌ای و زنگ زدن بدنه آهنی پل‌ها و کشتی‌ها (شکل ۳)، نمونه‌هایی از انجام ناخواسته واکنش‌های اکسایش - کاهش به شمار می‌روند.

مضر و نامطلوب

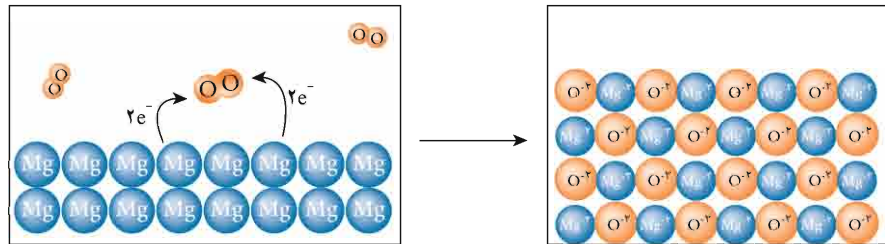
فکر کنید

۱- شکل زیر واکنش فلز منیزیم با اکسیژن هوا و تشکیل منیزیم اکسید را نشان

می‌دهد. با توجه به شکل به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید. انتقال الکترون از فلز به نافلز



سوختن نوار منیزیم



الف) در این واکنش اتم‌های کدام عنصر الکترون می‌گیرد و کدام یک الکترون از

دست می‌دهد؟
O₂ یا دریافت ۲e⁻ کاهش می‌یابد

Mg با از دست دادن ۲e⁻ اکسایش می‌یابد

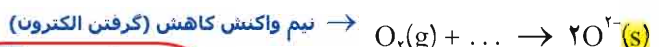
ب) اگر گرفتن الکترون به معنای کاهش و از دست دادن آن به معنای اکسایش

باشد، کدام عنصر اکسایش و کدام یک کاهش یافته است؟

پ) شیمی‌دان‌ها هریک از فرایندهای از دست دادن و گرفتن الکترون را با یک

نیم‌واکنش نمایش می‌دهند. با قرار دادن تعداد معینی الکترون، هریک از نیم‌واکنش‌های

زیر را موازنه کنید.



نیم واکنش اکسایش و نیم واکنش کاهش
حجم جبری دو نیم واکنش و حذف الکترون
از دو سمت آنها، معادله کلی واکنش را می‌سازد

در گذشته، کاهش هم‌ارز با گرفتن هیدروژن و اکسایش هم‌ارز با گرفتن اکسیژن تعریف می‌شد.

ت) کدام نیم‌واکنش بالا، نیم‌واکنش اکسایش و کدام یک نیم‌واکنش کاهش را نشان

می‌دهد؟ چرا؟

ث) ماده‌ای که با گرفتن الکترون سبب اکسایش گونه دیگر می‌شود، اکسنده و

ماده‌ای که با دادن الکترون سبب کاهش گونه دیگر می‌شود، کاهنده نامیده می‌شود. در

واکنش منیزیم با اکسیژن، گونه اکسنده و کاهنده را مشخص کنید.

خودش اکسایش می‌یابد (الکترون از دست می‌دهد)

منیزیم

اکسیژن

تعریف قدیمی اکسایش کاهش (بر مبنای اکسیژن و هیدروژن)



زیرا خودش اکسایش یافته



زیرا خودش کاهش یافته

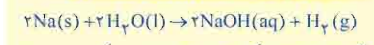
کدام فرایند جزو واکنش های اکسایش - کاهش به شمار نمی آید؟ (سراسری - تجربی ۹۰)

۱) حل شدن سدیم در آب
 ۲) حل شدن $Al_2O_3(s)$ در اسیدها
 ۳) تهیزه گرمایی پتاسیم کلرات در مهاورت MnO_2
 ۴) تهیزه هیدروژن پراکسید در مهاورت یون های آهن

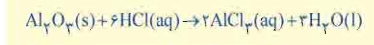
پاسخ:

نکته: وقتی در یک واکنش عنصر آزار (چه در سمت مواد اولیه و چه سمت فرآورده ها) وجود داشته باشد، آن واکنش جزو واکنش های اکسایش - کاهش است. پس گزینه (۲) پاسخ سوال است. و اما بررسی همه گزینه ها که هر کدام یک نکته عالی هستند.

گزینه (۱): از واکنش هر یک مول فلز قلیایی با آب نیم مول گاز هیدروژن آزار می شود.

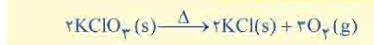


گزینه (۲): واکنش آلومینیم اکسید با هیدروکلریک اسید



گزینه (۳): از تهیزه گرمایی کلرات (ClO_3^-)

یک فلز قلیایی، کلرید (Cl^-) آن فلز و گاز اکسیژن حاصل می شود.



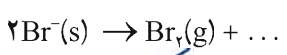
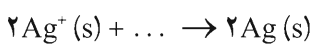
گزینه (۴): از تهیزه هیدروژن پراکسید در مهاورت کاتالیزگر $FeSO_4$ (یون Fe^{2+})، آب و گاز اکسیژن پدید می آید.



اکستره، ماده ای است که با ... الکترون ... گونه های دیگر، آنها را اکسید می کند. و کاهنده ماده ای است که با ... الکترون ... گونه های دیگر، آنها را کاهش می دهد. (فارج از کشور - ریاضی ۸۶)

خود را بیازمایید

فیلم عکاسی که در گذشته برای تهیه عکس های سیاه و سفید استفاده می شد، حاوی بلورهای بسیار ریز نقره برمید در ژلاتین است. هنگامی که این فیلم در برابر تابش نور قرار گیرد، سیاه می شود. در این پدیده نیم واکنش های زیر هم زمان رخ می دهند.



تفخیر برم تولید شده، مومب نمایش فاز آن به صورت گازی شده است.



الف) با کامل کردن هریک از نیم واکنش ها مشخص کنید کدام گونه اکسایش و کدام یک کاهش یافته است؟

فودش کاهش یافته
فودش اکسایش یافته

ب) گونه اکسند و کاهنده را در این واکنش مشخص کنید.

پ) معادله واکنش اکسایش - کاهش را به دست آورید.



موازنه واکنش های اکسایش - کاهش

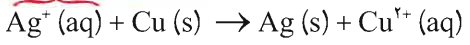
در واکنش های اکسایش - کاهش دو نیم واکنش اکسایش و کاهش، هم زمان و همواره

در کنار هم رخ 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 باشد. برای نمونه، واکنش

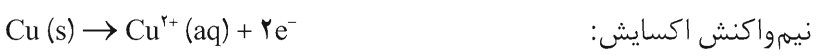
بین یک تیغه مسی با محلول نقره نیترات را در نظر بگیرید.

نقعه مسی محلول حاوی یون نقره



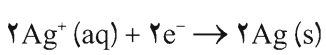
معادله نشان می دهد که Ag^+ نوانسته از $Cu(s)$ الکترون بگیرد.

دو نیم واکنش تشکیل دهنده این واکنش عبارت اند از:



از آنجا که تعداد الکترون های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد بنابراین،

دو طرف نیم واکنش کاهش را در عدد ۲ ضرب می کنیم:

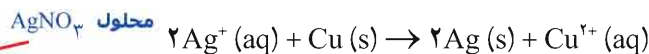
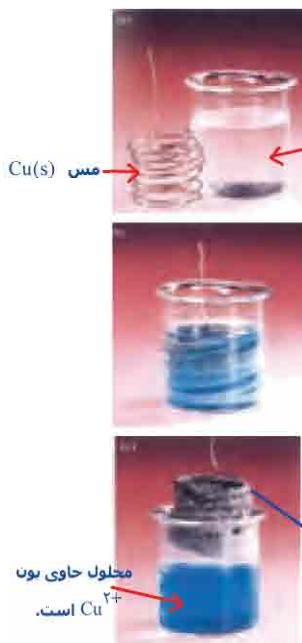


محلول نقره نیترات محتوی یون های $Ag^+(aq)$ و $NO_3^-(aq)$ است. هنگامی که یک تیغه مسی درون این محلول قرار می گیرد، واکنش میان $Cu(s)$ و یون های $Ag^+(aq)$ انجام می شود و یون های $NO_3^-(aq)$ بدون تغییر در محلول باقی می ماند و نقش یون تماشاگر را دارند.

نکته مهم: کاتیون بازهای قوی (Na^+, K^+) و آنیون اسیدهای قوی (NO_3^-, Cl^-) و ... در محیط محلول (واکنش) بدون تغییر باقیمانده و به آنها اصطلاحاً یون ناظر یا تماشاگر گفته می شود.



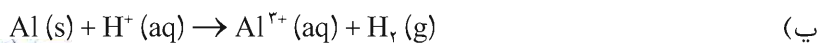
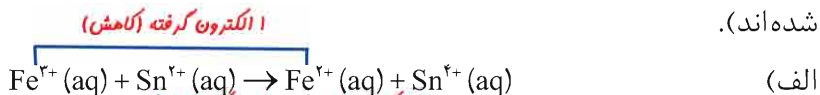
✓ از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله موازنه شده واکنش اکسایش- کاهش یاد شده به دست می آید.



توجه: در معادله کلی (جمع دو نیم واکنش اکسایش- کاهش) الکترون مفور ندرار ...

خود را بیازماید

در هر مورد واکنش اکسایش- کاهش داده شده را موازنه کنید (یون های تماشاگر حذف شده اند).



یون $Ag^+(aq)$ با گرفتن الکترون از $Cu(s)$ به حالت حامد درآمده و به صورت لایه روی نوار مسی قرار گرفته است.

واکنش فلز مس با محلول نقره نیترات

انتقال الکترون و عدد اکسایش

در بسیاری از واکنش های اکسایش- کاهش، ردیابی مبدأ و مقصد جابه جایی الکترون ها و تعیین گونه اکسند و کاهنده دشوار است. برای نمونه در واکنش زیر هیچ تغییری در تعداد الکترون های ظرفیتی اتم های درگیر در واکنش مشاهده نمی شود. از این رو، نمی توان گونه ای که اکسایش یافته (کاهنده) و یا کاهش یافته (اکسند) است را تشخیص داد.

ولی واکنش جزء واکنش اکسایش- کاهش است

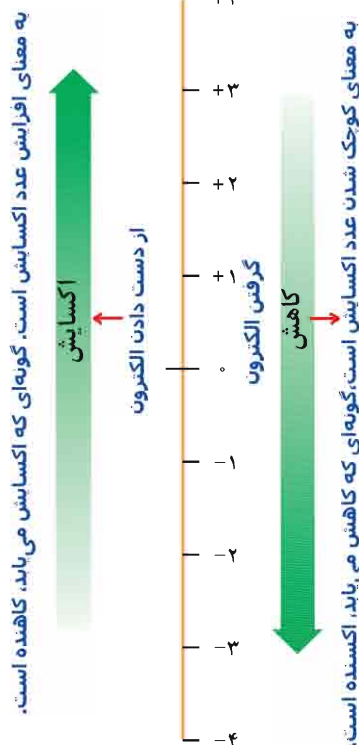


شیمی دان ها با معرفی عدد اکسایش، راه حل مناسبی برای حل این مشکل ارائه کرده اند. برای این منظور آنها برای هر اتم موجود در یک گونه شیمیایی، عدد اکسایش ویژه ای در نظر گرفته اند. عدد اکسایش یک اتم در یک گونه شیمیایی، هم ارز با بار الکتریکی است که به اتم آن عنصر نسبت داده می شود، با فرض اینکه همه پیوندها یونی هستند. برای نمونه، در آهن (II) کلرید، عدد اکسایش آهن برابر با +2 و عدد اکسایش کلر برابر با -1 است. با این توصیف هنگامی که یون آهن (II) (Fe^{2+}) به یون آهن (III) (Fe^{3+}) تبدیل می شود، اکسایش رخ می دهد.



آهن در ترکیب های فور دارای ۲ عدد اکسایش +2 و +3 است

بر اثر اکسایش، عدد اکسایش آهن از +2 به +3 و حالت اکسایش آن از $Fe(II)$ به $Fe(III)$ تغییر می کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است (شکل ۴).



شکل ۴- گستره ای از تغییر عدد اکسایش. افزایش عدد اکسایش به معنای از دست دادن الکترون و بنابراین، فرایند اکسایش است. در حالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به دست آوردن الکترون و بنابراین، فرایند کاهش است.

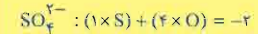
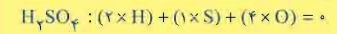
نکات مهم

۱) عدد اکسایش یک عنصر در حالت یونی برابر است با بار یون،
 $O^{2-} \rightarrow -2$ $Na^+ \rightarrow +1$

۲) عدد اکسایش عناصر در حالت آزار همواره صفر است.



۳) مجموع اعداد اکسایش عناصر تشکیل دهنده یک ترکیب صفر و برای یک یون چند اتمی برابر با بار یون است؛



۳) در یک گونه،

الف) همواره عدد اکسایش فلزات گروه یک، برابر +1 و عدد اکسایش فلزات گروه دو، +2 است.

ب) عدد اکسایش آلومینیم +3 است.

پ) عدد اکسایش اکسیژن در اکسیدهای معمولی -2، سوپراکسیدها مثل KO_2 و $\frac{1}{2}O_2$

در پراکسیدها مثل H_2O_2 ، برابر -1 است.

ت) عدد اکسایش هیدروژن +1 است به جز در هیدرید فلزهای قلیایی (NaH, KH, ...) و قلیایی فلکی (CaH_2) که برابر -1 است.

ث) عدد اکسایش فلزات همواره -1 است.

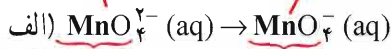
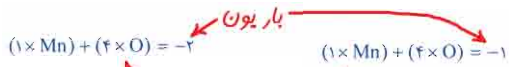
ج) عدد اکسایش روی همواره +2 است.

د) عدد اکسایش نقره همواره +1 است.

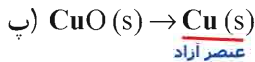
خود را بیازمایید

۱- در هر مورد با محاسبه تغییر عدد اکسایش معلوم کنید که اتم مشخص شده

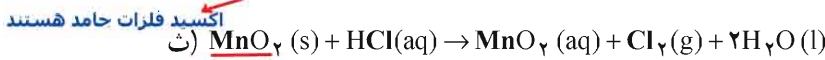
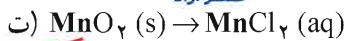
اکسایش یا کاهش یافته است.



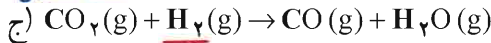
اکسید معمولی $Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq)$ اکسید معمولی



عناصر آزاد



اکسید معمولی



عناصر آزاد

۲- با توجه به روش پیشنهادی زیر، عدد اکسایش هر یک از اتم‌های موجود در

مولکول‌های داده شده را مطابق نمونه حل شده، تعیین کنید.



روش پیشنهادی: ← استفاده از ساختار لوویس

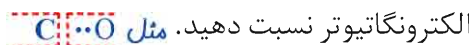
الف) ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول یا یون مورد نظر را رسم کنید.

ب) برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم یکسان، یک الکترون به هر



اتم نسبت دهید.

پ) برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم متفاوت، دو الکترون را به اتم



ت) همه الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

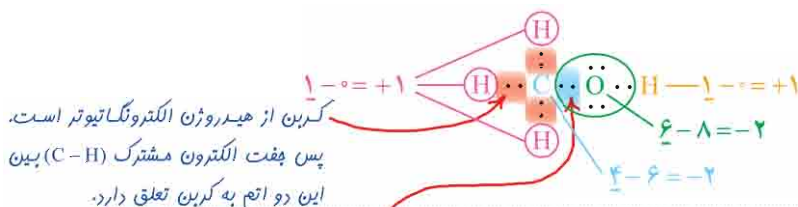
ث) همه الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم را بشمارید.

ج) تعداد الکترون‌های نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم یادشده

کم کنید. باقی‌مانده عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

نمونه حل شده

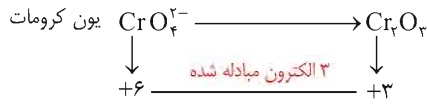
تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول (CH_3OH)



کربن از هیدروژن الکترونگاتیوتر است. پس هفت الکترون مشترک (C-H) بین این دو اتم به کربن تعلق دارد.

اکسیژن از کربن الکترونگاتیوتر است. به همین دلیل هفت الکترون پیوندی (C-O) به اکسیژن تعلق دارد.





توجه کنید که یون پراکسید (O_2^{2-}) در مجموع یک یون محسوب می شود و عدد ۲ در سمت راست معادله فوق برای موازنه جرمی در کنار یون اکسید قرار گرفته است.

- عدد اکسایش اکسیژن:
- ← پراکسیدها: ۱- مثل H_2O_2 و ...
 - ← سوپراکسیدها: $-\frac{1}{2}$ ، مثل KO_2 و ...
 - ← در حالت آزاد و همچنین HOF: صفر
 - ← در OF_2 : +۲

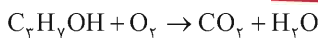
نکته مهم: بنابراین بازه تغییر عدد اکسایش اکسیژن از ۲- (در اکسیدهای معمولی) تا ۲+ (در OF_2) است.

۲ گزینه (۱)

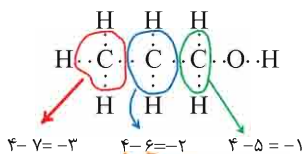
۳- جمع جبری تغییر عددهای اکسایش اتم های کربن در معادله سوختن کامل ۱ - پروپانول کدام است؟ (فارج از کشور - ریاضی ۹۴)

- | | |
|--------|--------|
| ۱۸ (۲) | ۱۹ (۱) |
| ۱۰ (۴) | ۱۲ (۳) |

تحلیل سؤال ضمن سوختن کامل الکل ها (با فرمول عمومی $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$) مانند هیدروکربن هایی مثل الکان، الکن و ... گاز کربن دی اکسید و بخار آب پدید می آید. اما شما رنگی کنید و واکنش را موازنه نکنید! می پرسید چرا... چون ضریب استوکیومتری در تعیین عدد اکسایش تأثیری ندارد.



راه حل اول: از روش معمول کتاب (رسم ساختار لوویس) استفاده می کنیم تا عدد اکسایش هر یک از اتم های کربن در ۱- پروپانول را به دست آوریم.



[تعداد الکترون های موجود در - [یکان شماره گروه] = عدد اکسایش یک اتم فضای محصور شده]

توجه: روش محاط کردن الکترون های هر اتم کربن به این نحو است که اتم الکترون گاتیوتر صاحب جفت الکترون مشترک خواهد شد.

۱- کدام عبارت با توجه به واکنش زیر درست است؟
 $\text{NaH(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$

(فارج از کشور - تهری ۹۲)

- (۱) عنصر اکسند و کاهنده در آن، یکی است.
- (۲) اتم اکسیژن، اکسند و اتم هیدروژن، کاهنده است.
- (۳) نیم واکنش کاهش در آن: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O} + 2\text{e}^-$ است.
- (۴) عدد اکسایش همه عنصرهای شرکت کننده در این واکنش تغییر می یابد.

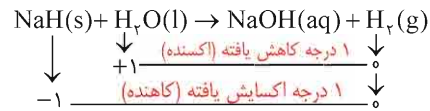
تحلیل سؤال

نکته مهم

۱ - عدد اکسایش هیدروژن در ترکیب های آن، همواره +۱ است، به جز در هیدرید فلزهای قلیایی (گروه ۱) مانند NaH و قلیایی خاکی (گروه ۲) مثل CaH_2 که در آنها عدد اکسایش هیدروژن، ۱- است.

۲ - فلزات قلیایی (مثل سدیم) و قلیایی خاکی و آلومینیم، در ترکیب های خود همواره دارای عدد اکسایش (به ترتیب) +۱، +۲ و +۳ هستند.

حال به معادله واکنش و توضیحات آن دقت کنید:



واضح است که در این واکنش هیدروژن هم اکسند و هم کاهنده است. همچنین در معادله فوق عدد اکسایش اکسیژن در H_2O و NaOH (به عنوان اکسیدهای معمولی)، ۲- است و عدد اکسایش سدیم نیز در هر دو ترکیب برابر +۱ است. بنابراین این دو عنصر در واکنش اکسایش - کاهش فوق نقشی نداشته و الکترونی مبادله نکرده اند (دلیل رد گزینه های ۲، ۳ و ۴)

۱ گزینه (۱)

۲- واکنش تبدیل کدام دو گونه به یکدیگر از نوع اکسایش - کاهش است و شمار بیشتری از الکترون ها در آن جابه جا می شوند؟

(سر اسری - ریاضی ۹۲)

- (۱) یون کرومات به کروم (III) اکسید
- (۲) سدیم اکسید به سدیم هیدروکسید
- (۳) یون پراکسید به یون اکسید
- (۴) گوگرد تری اکسید به سولفوریک اسید

تحلیل سؤال

در تبدیل SO_3 به سولفوریک اسید، عدد اکسایش گوگرد و اکسیژن در دو سمت واکنش به ترتیب +۶ و ۲- است. پس واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست. این اتفاق در مورد واکنش ۲ هم رخ می دهد.



تحلیل سؤال

نکته: برای نافلزهای گروه ۱۴ تا ۱۷ جدول تناوبی (به جز F و O) بیشترین و کمترین مقدار عدد اکسایش از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{یکان شماره گروه} = \max \text{ عدد اکسایش}$$

$$-18 = \min \text{ عدد اکسایش}$$

بنابراین برای عنصر نیتروژن که در گروه ۱۵ جدول تناوبی قرار دارد، کوچکترین و بزرگترین عدد اکسایش به ترتیب ۳- و ۵+ است.

$$\text{گزینه (۱)} \begin{cases} \text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{O}=-2} 2\text{N} + (5 \times -2) = 0 \Rightarrow \text{N} = +5 \\ \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}=-2} 2\text{N} + (-2) = 0 \Rightarrow \text{N} = +1 \end{cases}$$

$$\text{گزینه (۲)} \begin{cases} \text{HNO}_3 \xrightarrow[\text{O}=-2]{\text{H}=+1} (1 \times +1) + (1 \times \text{N}) + (3 \times -2) = 0 \Rightarrow \text{N} = +5 \\ \text{NaNO}_3 \xrightarrow[\text{Na}=+1]{\text{O}=-2} (1 \times +1) + (1 \times \text{N}) + (3 \times -2) = 0 \Rightarrow \text{N} = +5 \end{cases}$$

نکته: در نیترات‌ها (NO_3^-) عدد اکسایش نیتروژن همواره ۵+ است.

$$\text{گزینه (۳)} \begin{cases} \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{N} = +5 \\ \text{NH}_4\text{NO}_3 \begin{cases} \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N} = -3 \\ \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N} = +5 \end{cases} \end{cases}$$

نکته: در یون آمونیوم (NH_4^+) عدد اکسایش نیتروژن همواره ۳- است.

$$\text{گزینه (۴)} \begin{cases} \text{NH}_4^+\text{Cl} \Rightarrow \text{N} = -3 \\ \text{NO} \rightarrow (1 \times \text{N}) + (1 \times -2) = 0 \Rightarrow \text{N} = +2 \end{cases}$$

بیشتر طولانی شد ... ولی باور کنید برای خیلی از دوستان لازم بود!

۷ گزینه (۳)

۸- در کدام دو ترکیب عدد اکسایش اتم مرکزی نابرابر است؟

(طراح از کشور - تهرانی ۹۲)

- (۱) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{SO}_3$ (۲) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3$
(۳) $\text{NaClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ (۴) $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$

تحلیل سؤال

هر چهار گزینه را بررسی می‌کنیم:

$$(1) \begin{cases} \text{SO}_3 \Rightarrow \text{N} = +6 \\ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \Rightarrow \text{S} = +6 \end{cases}$$

$$(2) \begin{cases} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \Rightarrow \text{Cr} = +6 \\ \text{CrO}_3 \Rightarrow \text{Cr} = +6 \end{cases}$$

$$(3) \begin{cases} \text{Cl}_2\text{O}_7 \Rightarrow \text{Cl} = +7 \\ \text{NaClO}_4 \Rightarrow \text{Cl} = +7 \end{cases}$$

$$(4) \begin{cases} \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{O}=-2} 2\text{P} + (5 \times -2) = 0 \Rightarrow \text{P} = +5 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{P} = +5 \end{cases}$$

نکته: در همه فسفات‌ها (PO_4^{3-})، عدد اکسایش P، برابر ۵+ (max) عدد اکسایش فسفر) است.

۸ گزینه (۴)

۹- کدام آنیون فقط می‌تواند نقش عامل اکسنده را در واکنش‌ها داشته باشد (نقش کاهش‌دهنده ندارد)؟

(سراسری - تهرانی ۸۹)

- (۱) BrO_3^- (۲) NO_3^-
(۳) ClO_3^- (۴) IO_3^-

تحلیل سؤال

نکته مهم: وقتی یک اتم (در یک یون یا ترکیب) به بیشترین عدد اکسایش خود برسد، آن عنصر (و آن ذره) فقط می‌تواند در نقش اکسنده ظاهر شود. زیرا دیگر توانایی اکسید شدن نداشته و باید به گرفتن الکترون و کاهش یافتن به داخل بازه عدد اکسایش خود برگردد.

نکته مهم: وقتی یک اتم (در یک یون یا ترکیب) به کمترین عدد اکسایش خود می‌رسد فقط می‌تواند در نقش کاهش‌دهنده ظاهر شود.

در یون ClO_4^- ، اتم کلر دارای عدد اکسایش ۷+ است. با توجه به اینکه کلر در گروه ۱۷ جدول تناوبی قرار داشته و بیشترین عدد اکسایش این نافلز (یکان شماره گروه) ۷ است، بنابراین آنیون ClO_4^- فقط می‌تواند در نقش اکسنده ظاهر شده و خودش کاهش یابد.

۹ گزینه (۳)

یادداشت‌های مهم



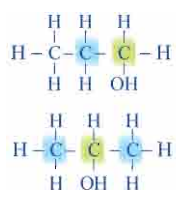


یادداشت‌های مهم

A series of horizontal lines for writing, alternating between light green and light blue colors.

تست

آلدهیدها بر اثر اکسایش به ... تبدیل می‌شوند و در این فرایند گروه عاملی ... آن‌ها به گروه عاملی ... تبدیل می‌شوند. (سراسری - تهری ۸۷)



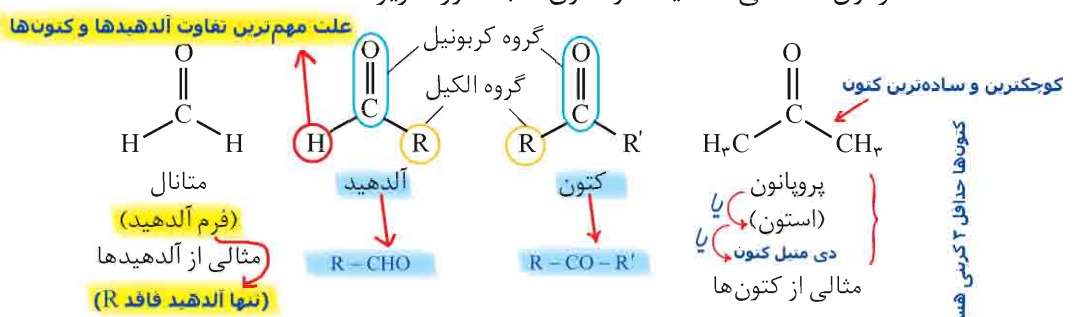
۳) نوع سوم: کربنی که عامل (OH) روی آن قرار دارد به سه اتم کربن متصل است.



فکر کنید

آلدهیدها و کتون‌ها دو دسته مهم از ترکیب‌های آلی با گروه عاملی کربونیل (C=O) هستند.

فرمول همگانی آلدهیدها و کتون‌ها به صورت زیر است.

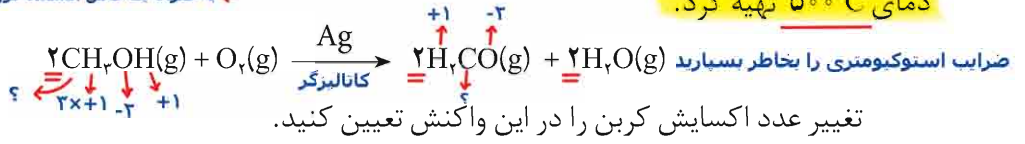


مهم‌ترین تفاوت میان آلدهیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدهیدها خاصیت کاهندگی چشمگیری می‌دهد. در حالی که کتون‌ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند. با توجه به این مطالب به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

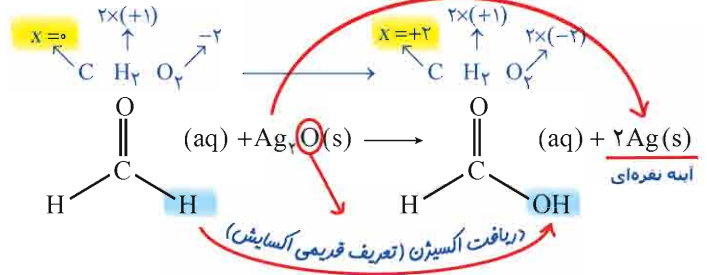


تشکیل آینه نقره‌ای هنگام اکسایش متانال Ag(s)

۱- متانال را می‌توان از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای 50°C تهیه کرد.



۲- آلدهیدها بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می‌شوند. در این واکنش گروه عاملی آلدهید (-CHO) به گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) تبدیل می‌شود.



تغییر عدد اکسایش کربن را در این واکنش تعیین کنید. (۲ درجه اکسایش یافته)

اکسایش الکل‌ها



رقابت برای داد و ستد الکترون

در واکنش‌های اکسایش-کاهش، برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می‌کنند. با این حال، برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش-کاهش میان دو گونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دو گونه به اکسایش یا کاهش تعیین شود. پرسش این است، آیا می‌توان تعیین کرد اتم‌های کدام فلز تمایل بیشتری به از دست

نسبی به معنای «نسبت به گونه کناری» یعنی گونه A که در کنار B قرار گرفته آیا برای دریافت الکترون تمایل دارد یا اینکه تمایل B بیشتر است؟

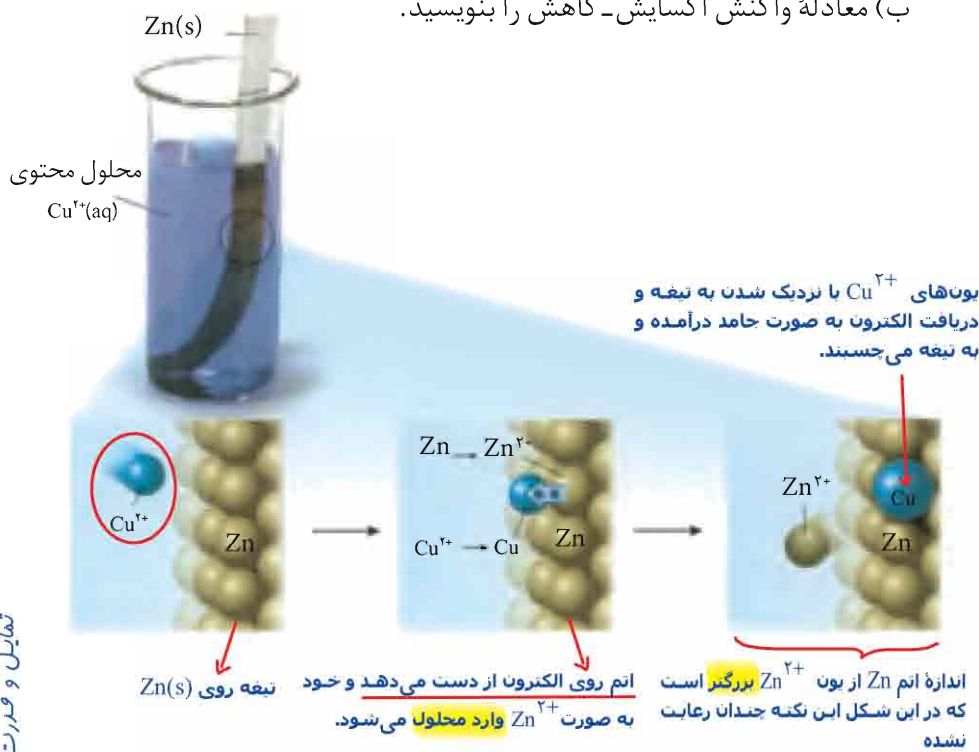
دادن الکترون یا کدام کاتیون‌ها تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارند؟ راهکار عملی چیست؟



فکر کنید

ترکیب بونی CuSO_4

- هرگاه تیغه‌ای از جنس فلز روی مطابق شکل زیر درون محلول مس (II) سولفات قرار گیرد، واکنشی گرماده میان اتم‌های روی و یون‌های مس (II) رخ می‌دهد. الف) کدام گونه اکسایش و کدام گونه کاهش یافته است؟ ب) معادله واکنش اکسایش-کاهش را بنویسید.



شکل ۵- فلز نیکل با محلول آبی رنگ دارای یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ واکنش می‌دهد. با وارد کردن یک تیغه نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، روی تیغه نیکلی می‌نشیند. هم‌زمان با آن یون‌های سبز رنگ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ نیز وارد محلول می‌شوند. از این آزمایش درمی‌یابیم که $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ از $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ اکسندۀ تر است. تمایل بیشتری برای کاهش یافتن دارد

منظور از رسوب همان فلزی است که کاهش یافته (الکترون گرفته) و یون‌های آن که قبلاً به صورت محلول بوده‌اند $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))$ اکنون به صورت آزار (Cu(s)) درآمده و از محلول به صورت رسوب خارج شده‌اند.

تمایل و قدرت پشدانی به دریافت الکترون نراند. یعنی یون‌های Zn^{2+} موهودر در محلول در مقایسه با مس.

- هرگاه تیغه‌ای از جنس فلز مس را حتی برای مدت طولانی، درون محلول روی سولفات (محتوی یون‌های Zn^{2+}) قرار دهیم، واکنشی رخ نمی‌دهد.



اکسندۀ؛ یعنی خودش کاهش می‌یابد (الکترون می‌گیرد) و برای اینکه دیگران را اکسید می‌کند (از آنها الکترون می‌گیرد).

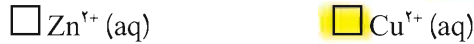
اکسندۀ تر؛ یعنی میل آن برای دریافت الکترون پیش از گونه دیگر است (نسبی)



انواع رسانا

- (۱) رسانای الکترونی (الکتروود): مانند یک تکه سیم یا تیغه فلزی که با حرکت الکترون در آن پیرایان الکتریسیته برقرار می‌شود.
 (۲) رسانای یونی (الکترولیت): در محیط مفلول یون‌ها با حرکت خود مسئول برقراری پیرایان هستند.

الف) در رقابت برای گرفتن الکترون، کدام کاتیون برنده است؟



ب) در رقابت برای از دست دادن الکترون، اتم‌های کدام فلز برنده است؟



سلول الکتروشیمیایی

میل به اکسید شدن
(از دست دادن الکترون)

(۱) راحت‌تر از مس اکسید می‌شود.
(۲) درکنار مس، روی الکترون از دست می‌دهد.

دریافتید که فلزها قدرت کاهندگی متفاوتی دارند. برای نمونه، روی، کاهنده‌تر از

مس است. دستگاهی که بر اساس قدرت کاهندگی فلزها، انرژی الکتریکی تولید می‌کند،

نوعی سلول الکتروشیمیایی است. فرض کنید که یک تیغه از جنس فلز روی درون یک بشر

دارای محلول آبی یون‌های روی (مانند محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه

یک نیم سلول می‌گویند، (شکل ۶). در این نیم سلول برای برقراری تعادل، تعدادی از

اتم‌های Zn، الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی (رسانای الکترونی که به آن الکتروود

گفته می‌شود) می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین

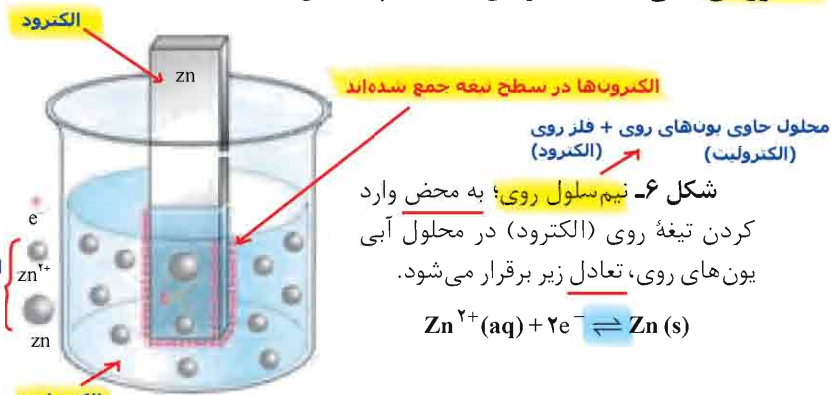
تیغه روی (الکتروود) و محلول (الکترولیت)، اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید. پتانسیل

الکتروودی نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده‌اند.

مجموع یک رسانای الکترونی و یک رسانای یونی (الکتروود + الکترولیت)

فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. درحالی که در محلول‌های الکترولیت یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناها اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکتروود) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد مجموعه حاصل نیم سلول نامیده می‌شود.

حاصل جمع الکترون‌ها روی تیغه و بار مثبت حاصل از Zn^{2+} وارد شده به محلول)

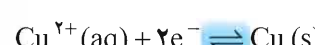


تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس درون محلول آبی دارای

یون‌های مس (II) برقرار می‌شود. به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس، پتانسیل الکتروودی

ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.

انصال مناسب دو نیم سلول



اگر این دو نیم سلول مطابق شکل ۷ به هم متصل شوند، مجموعه‌ای به دست می‌آید

که نوعی سلول الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی همان

واکنش جانشین ساده‌ای رخ می‌دهد که با وارد کردن تیغه‌ای از جنس فلز روی در محلول

آبی دارای یون‌های مس (II) به وقوع می‌پیوست. با این تفاوت که در این حالت، واکنش

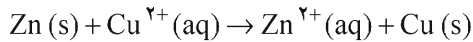
تست

از آنجا که واکنش اکسایش یا کاهش در سطح الکتروود رخ می‌دهد، از این رو به این نوع واکنش‌ها، واکنش‌های الکتروودی می‌گویند.

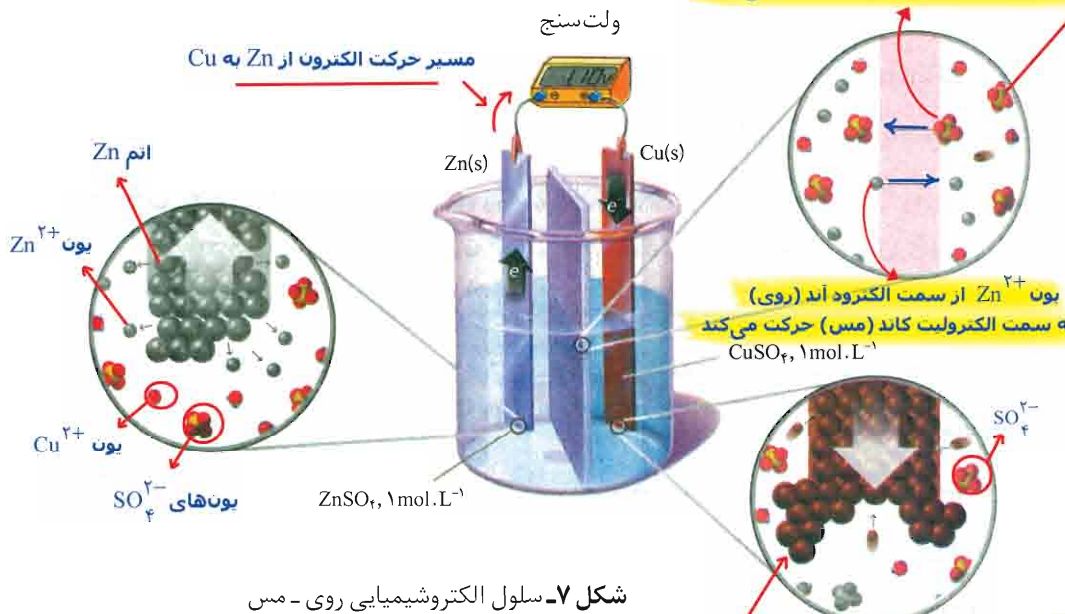
اگر یک تیغه فلز روی در محلولی از روی سولفات ($ZnSO_4$) قرار گیرد، برقی از اتم‌های روی که در تماس با محلول قرار دارند، ممکن است الکترون لایه ظرفیت خود را به صورت کاتیون Zn^{2+} در نتیجه تیغه روی بار الکتریکی پیدا می‌کند. (سراسری - ریاضی ۸۲) پاسخ: در تیغه بر جای می‌گذارد - در محلول حل شوتر - منفی

نکته: در سلول‌های الکتروشیمیایی همواره مهاجرت آنیون‌ها به سمت آند و مهاجرت کاتیون‌ها به سمت کاتد است.

در شرایطی کنترل شده انجام می‌گیرد.



به سمت الکترولیت کاتد (مس)
به سمت الکترولیت آند (روی) حرکت می‌کند.



شکل ۷- سلول الکتروشیمیایی روی - مس

جرم کاتد با اضافه شدن آن‌های مس بیشتر می‌شود.

در سلول الکتروشیمیایی روی - مس، دو محلول الکترولیت توسط یک دیواره محکم و متخلخل از یکدیگر جدا شده‌اند. دیواره متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن) ازبست غا گرد فشرده شده شیشه است و از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می‌کند، ولی یون‌های موجود در دو محلول می‌توانند از آن عبور کنند.

در سلول‌های الکتروشیمیایی برای جلوگیری از مخلوط شدن، دو الکترولیت یا نیم‌سلول‌ها را در دو ظرف جداگانه قرار داده و از یک لوله رابط یونی (پل نمکی) استفاده می‌کنند یا در صورت استفاده از یک ظرف دو الکترولیت را با یک دیواره محکم و متخلخل از هم جدا می‌کنند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در مدار بیرونی از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس جریانی از الکترون‌ها برقرار شده است. این مشاهده نشان دهنده تمایل بیشتر کدام فلز برای از دست دادن الکترون است؟ روی

فکر کنید

سلول الکتروشیمیایی روی - مس را در نظر بگیرید (شکل ۷) و به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

پیشرفت واکنش در جهت تولید الکترون

۱- بر طبق اصل لوشاتلیه کم شدن تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۱) و افزوده شدن

تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۲) چه اثری دارد؟



۲- در سطح کدام الکتروود اکسایش و در سطح کدام یک کاهش رخ می‌دهد؟

۳- آند، الکتروودی است که در آن اکسایش و کاتد، الکتروودی است که در آن کاهش

رخ می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی آند و کاتد کدام‌اند؟

۴- همان‌طوری که مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل مشاهده شده بین دو نیم سلول

در این سلول الکتروشیمیایی برابر با ۱/۱۰V است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم سلول

آند ← محل انجام نیم‌واکنش اکسایش (از دست دادن الکترون)
کاتد ← محل انجام نیم‌واکنش کاهش (گرفتن الکترون)
مسیر حرکت الکترون در الکتروود (رسانای بیرونی یا سیم) همواره از آند به کاتد است.



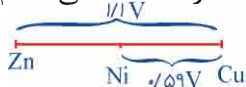
هر گاه دو الکتروود فلزی، در تشکیل یک سلول الکتروشیمیایی شرکت کنند، الکترووی که E° است و را تشکیل می‌دهد. (شارح از کشور - ریاضی ۸۸)

(۱) کوپلتری - کاهنده - آند (۲) کوپلتری - آکسنده - کاتد (۳) بزرگتری - آکسنده - آند (۴) بزرگتری - کاهنده - کاتد

پاسخ: گزینه ۱

میل به آکسید شدن و از دست دادن الکترون

در سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر با $0.59V$ باشد، قدرت کاهندگی کدام فلز (Ni)



یا (Zn) بیشتر است؟ چرا؟

وجود رابط مناسب برای هدایت یونها و همچنین رسانای الکترونی (سیم)

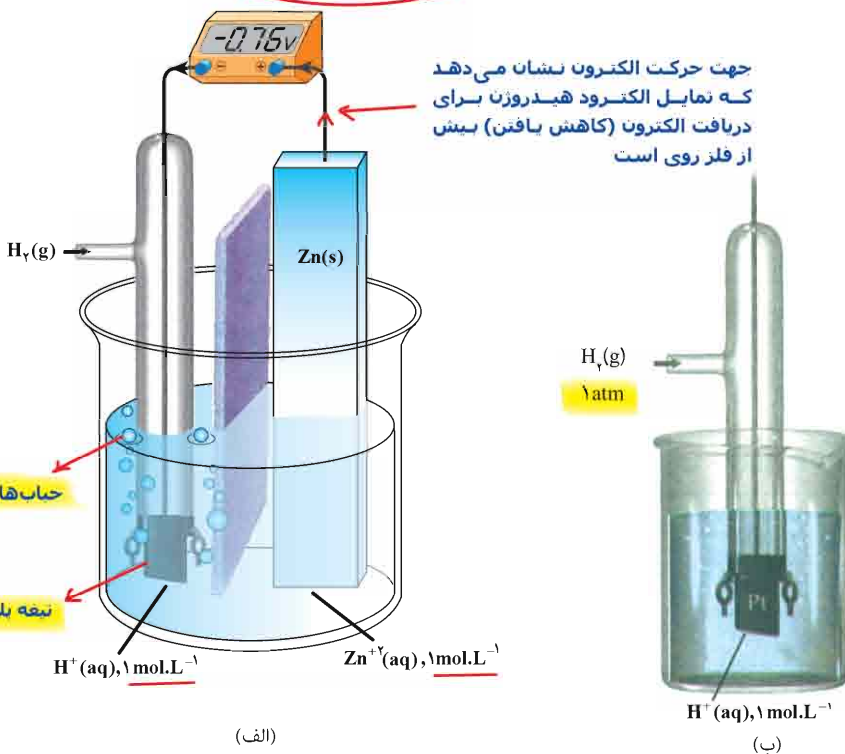
پتانسیل های الکترودی استاندارد

هنگامی که دو نیم سلول به شکل مناسبی به یکدیگر متصل می‌شوند، یک سلول الکتروشیمیایی به وجود می‌آید. در این سلول الکتروشیمیایی، الکترون ها از الکترودی با پتانسیل منفی تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت تر جریان می‌یابند. آنچه به وسیله ولت سنج اندازه گیری می‌شود فقط اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول یاد شده است. از آنجا که اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکتروود نیز نتیجه‌ای در بر ندارد، شیمی دان ها برای حل این مشکل، یک نیم سلول استاندارد انتخاب کردند و مقدار پتانسیل آن را برابر با صفر در نظر گرفتند. این نیم سلول استاندارد، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) است (شکل ۸، ب).

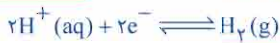
طبق قرارداد

مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد با یکای ولت (V) گزارش می‌شود. علامت منفی روی صفحه نمایشگر ولت سنج نشان می‌دهد که قطب های ناهم نام سلول الکتروشیمیایی و ولت سنج به هم متصل شده است. از این طریق می‌توان نوع الکترودهای سلول الکتروشیمیایی (کاتد یا آند) را تشخیص داد.

جهت حرکت الکترون نشان می‌دهد که تمایل الکتروود هیدروژن برای دریافت الکترون (کاهش یافتن) بیش از فلز روی است



حباب های گاز هیدروژن حاصل از کاهش یون های H^+



نیمه بلانسی

(الف)

(ب)

شکل ۸ - الف) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول

استاندارد روی. همان طوری که دیده می‌شود اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد

برای نیم واکنش کاهشی $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ است. (ب) الکتروود استاندارد هیدروژن شامل یک

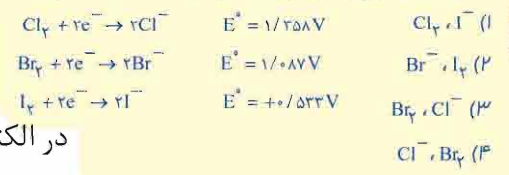
الکتروود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ (محلولی که در آن $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) قرار دارد

و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

$$pH = 0 \rightarrow [H_3O^+] = 10^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

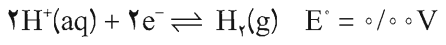
می‌توان از محلول یک مولار یک اسید قوی ($\alpha = 1$) و یک ظرفیتی ($n=1$) مانند HCl ، HI و ... به عنوان الکتروولت استفاده کرد.

با توجه به نیم واکنش رویه و کدراکم گونه کاهنده تر و کدراکم گونه اکسندتر است؟ (سراسری - ریاضی ۸۳)



پاسخ: گزینه (۱)

در الکتروستات استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد E^0 (بخوانید ایی صفر) پتانسیل الکترودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE **طبق قرارداد**

در هر دمایی برابر صفر در نظر گرفته می شود. به کارگیری واژه استاندارد برای پتانسیل های الکترودی یادآور شرایط استاندارد، یعنی غلظت $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ برای یون های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست. اغلب اندازه گیری ها در دمای اتاق ($25^\circ C$) انجام می گیرد (شکل ۸، ب). برای هماهنگی بیشتر و مطابق یک قرارداد، پتانسیل های الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل های کاهش استاندارد گزارش می شود (جدول ۱).

از شیمی سال سوم به یاد دارید که حالت استاندارد ترمودینامیکی برای محلول، زمانی است که غلظت آن یک مول بر لیتر است.

جدول ۱- پتانسیل های کاهش استاندارد برای برخی نیم سلول های یون فلز/فلز

در حال دریافت الکترون است (کاهش می یابد)

در واکنش برگشت اکسید می شود

گونه کاهنده $+ ne^- \rightleftharpoons$ گونه اکسند (سمت چپ)	$E^0 (V)$
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ کاهنده ترین گونه	-۲/۷۱
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-۲/۳۸
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-۱/۶۶
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-۰/۷۶
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-۰/۴۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+۰/۸۰
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+۱/۲۰
$Au^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Au(s)$ اکسندترین گونه	+۱/۶۸

در این جدول نمایش گونه ها بر مبنای حالت کاهش یافتن آنها صورت می گیرد و به همین دلیل جدول پتانسیل کاهش نام دارد.

رتبه بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهش استاندارد، مجموعه سودمندی را فراهم می کند که **سری الکتروشیمیایی** نامیده می شود.

در جدول پتانسیل کاهش استاندارد از بالا به پایین:

- E^0 بزرگ می شود.
- قدرت اکسندگی افزایش می یابد، یعنی میل به دریافت الکترون و کاهش یافتن افزایش می یابد.
- قدرت کاهندگی (میل به اکسید شدن و از دست دادن الکترون) کاهش می یابد.

نکته مهم: اگر در مورد کاهنده ها سوال شد گونه های سمت راست و اگر در مورد مواد اکسند صفت شد، گونه های سمت چپ را با هم مقایسه کنید. ترتیب (بالا و پایین بودن) گونه های این جدول را به خاطر بسپارید. * هر چه گونه مورد نظر در جدول مقابل بالاتر و در سمت راست باشد کاهنده تر و هر چه پایین تر و سمت چپ باشد اکسندتر است.

فکر کنید

۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهش استاندارد چه معنایی دارد؟ توضیح دهید.
 ۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی Zn-Cu و پتانسیل الکترودی استاندارد Zn^{2+}/Zn ، پتانسیل الکترودی استاندارد Cu^{2+}/Cu را محاسبه کنید.



می‌آید، در حقیقت افزایش جرم کاتد بیش از ۳ برابر کاهش جرم آند است.

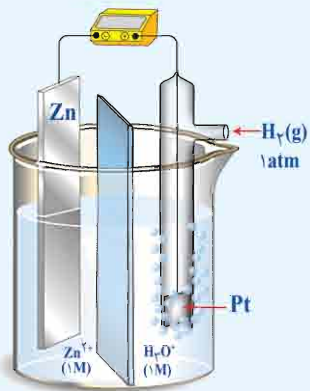
۱ گزینه (۲)

۲- با توجه به شکل و E° الکترودها، کدام عبارت درست است؟

(سراسری تهرمی - ۹۴ با اندکی تغییر در تصویر)

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$$

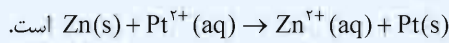
$$E^\circ[\text{Pt}^{2+}(\text{aq})/\text{Pt}(\text{s})] = +1.20 \text{ V}$$



۱) با انجام واکنش در این سلول، غلظت $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ افزایش یافته و کاتیون‌ها از دیواره متخلخل عبور کرده به سمت الکتروود روی می‌روند.

۲) ضمن انجام واکنش در این سلول، جرم تیغه فلزی در کاتد، بر خلاف جرم تیغه فلزی در آند، ثابت می‌ماند.

۳) واکنش کلی این سلول به صورت:



۴) الکتروود روی، آند است و قطب مثبت این سلول گالوانی را تشکیل می‌دهد.

تحلیل سؤال

شکل مربوط به سلول گالوانی «هیدروژن - روی»

است. نقش تیغه پلاتینی در الکتروود استاندارد هیدروژن، کاتالیزگر بوده و اساساً وارد واکنش نمی‌شود، بنابراین همین‌جا گزینه (۳) نادرست اعلام می‌شود. با توجه به E° دو گونه Zn و H_2 در سری الکتروشیمیایی، در این سلول، هیدروژن نقش کاتد و قطب مثبت و الکتروود روی نقش آند و قطب منفی را ایفا می‌کند. در کاتد نیم واکنش:



انجام شده بنابراین فرآورده کاتد گاز هیدروژن است و تأثیری بر جرم تیغه فلزی (پلاتین) ندارد. اما در آند با انجام نیم واکنش: $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ ، از جرم آند کاسته می‌شود.

۲ گزینه (۲)

۳- اگر در سلول استاندارد روی - جیوه، به جای الکتروود استاندارد

جیوه، الکتروود استاندارد آهن قرار داده شود، کدام تغییر روی

خواهد داد؟ (E° الکترودهای استاندارد روی، جیوه و آهن به ترتیب

برابر 0.76 ، -0.85 و -0.44 ولت است) (سراسری - ریاضی ۹۳)

۱) E° سلول به اندازه $1/29$ ولت، کاهش می‌یابد.

۲) الکتروود روی از آند به کاتد مبدل می‌شود.

۳) مقدار کاتیون $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ در محلول کاهش می‌یابد.

۴) جهت جریان الکترون در مدار بیرونی عوض می‌شود.

۱- با توجه به شکل و E° الکترودها، کدام عبارت درست است؟

(فارج از کشور - تهرمی ۹۴ با اندکی تغییر)

$$(\text{Zn} = 65, \text{Ag} = 108 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = +0.80 \text{ V}$$



۱) اگر میله روی، به طور مستقیم وارد محلول نقره نترات شود، $[\text{Ag}^+]$ به تدریج افزایش می‌یابد.

۲) مسیر حرکت آنیون‌های موجود در سمت راست دستگاه، نفوذ به دیواره متخلخل و حرکت به سمت چپ است.

۳) با اضافه کردن $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ به محلول کاتدی، واکنش الکتروشیمیایی در آن بدون

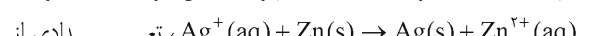
نیاز به دیواره متخلخل انجام می‌شود.

۴) اگر محلول اولیه آندی و کاتدی حجم و غلظت یکسانی از سولفات فلز مربوطه داشته باشند، مقدار تغییر جرم تیغه کاتدی دو برابر تیغه آندی خواهد بود.

تحلیل سؤال

آنیون‌ها، یون‌هایی هستند که به سمت آند حرکت می‌کنند. در این سلول گالوانی، الکتروود روی (به دلیل داشتن E° کوچکتر) آند و الکتروود نقره کاتد است، به همین دلیل آنیون‌های الکتروولیت (SO_4^{2-}) به سمت الکتروود روی (از راست به چپ) در حرکت هستند، بنابراین گزینه (۲) صحیح است.

اما توجه کنید که اگر یک میله از جنس روی وارد محلول نقره نترات (AgNO_3) شود، با انجام واکنش خودبه‌خودی:

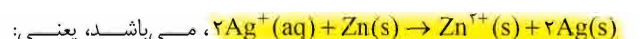


یون‌های Ag^+ موجود در محلول به شکل $\text{Ag}(\text{s})$ از محلول خارج می‌شوند. پس غلظت یون Ag^+ کاهش می‌یابد (رد گزینه ۱). محلول

کاتدی شامل کاتیون‌های Ag^+ است و یون Zn^{2+} تأثیری در این واکنش ندارد. از طرف دیگر وجود دیواره متخلخل به عنوان پل عبور

یون‌ها در سلول‌های الکتروشیمیایی واجب است!! (دلیل در گزینه ۳) و اما گزینه (۴) که بسیار مهم و جالب است:

واکنش کلی این سلول (پس از جمع نیم‌واکنش‌ها) به صورت:



معنی: $1 \text{ mol Zn} = 2 \text{ mol Ag}$ ، به عبارت دیگر با مصرف ۱ مول روی (معادل

۶۵ گرم روی) در آند مقدار ۲ مول نقره (معادل ۲۱۶ گرم نقره) در کاتد پدید



تحلیل سؤال

با مقایسهٔ مقادیر E° گونه‌های موجود در این سؤال مشخص است که در سلول روی - جیوه، جیوه (به دلیل E° بزرگتر) کاتد و روی (E° کوچکتر) آند است. در سلول‌های گالوانی جهت حرکت الکترون در مدار بیرونی (سیم)، از آند به کاتد است.

$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = 0/85 - (-0/76) = 1/61 \text{ Volt}$
با قرار دادن الکتروود آهن به جای جیوه و تشکیل سلول روی - آهن، باز هم روی نقش آند را ایفا می‌کند، زیرا در مقایسه با آهن، E° کوچکتری دارد. بنابراین همین جا نادرستی گزینه (۲) و (۴) مشخص می‌شود. در سلول جدید:

$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = 0/44 - (-0/76) = +0/32 \text{ Volt}$
می‌بینید که با تشکیل این سلول E° سلول به اندازهٔ $1/29$ ولت داشته باشید که بین دو سلول، آند همچنان Zn است و این فلز با اکسید شدن تولید $Zn^{2+}(aq)$ می‌کند.

۳ گزینه (۱)

۴- با توجه به شکل، که طرح ساده‌ای از یک سلول گالوانی را نشان می‌دهد، اگر X الکتروود استاندارد فلز باشد،
(سراسری - تهرانی ۹۳ با اندکی تغییر)

$$E^\circ(Zn^{2+}(aq)/Zn(s)) = -0/76 \text{ V}$$

$$E^\circ(M^{2+}(aq)/M(s)) = -1/18 \text{ V}$$

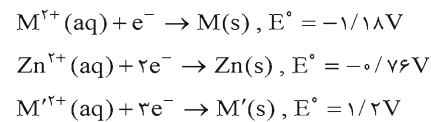
$$E^\circ(M'^{2+}(aq)/M'(s)) = +1/2 \text{ V}$$



- ۱) $M'^{2+}(aq)$ ، کاتیون‌های
- از دیوارهٔ متخلخل عبور می‌نمایند.
- ۲) M، با انجام واکنش در سلول، از جرم تیغهٔ روی کاسته می‌شود.
- ۳) M' ، الکتروود روی آند و E° سلول برابر $0/44$ ولت است.
- ۴) M، الکتروود روی کاتد و E° سلول برابر $0/42$ ولت است.

تحلیل سؤال

اگر گونه‌های موجود را مطابق سری الکتروشیمیایی (که در آن از بالا به پایین E° گونه‌ها افزایش می‌یابد) مرتب کنیم، ترتیب زیر به دست می‌آید:



اگر X الکتروود استاندارد M باشد، آنگاه در سلول «روی - M»، روی نقش کاتد (E° بزرگتر) و M نقش آند را ایفا می‌کند. با انجام فعالیت در این سلول از جرم تیغهٔ M (آند) کاسته می‌شود (رد گزینهٔ ۲) و اما E° این سلول:

$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = 0/76 - (-1/18) = +0/42 \text{ Volt}$
پس گزینهٔ (۴) صحیح است.
اما اگر X الکتروود استاندارد M' باشد، آنگاه در سلول «روی - M' »، M' نقش کاتد (E° بزرگتر) و روی نقش آند را ایفا خواهند کرد. در این حالت کاتیون‌های Zn^{2+} با عبور از دیوارهٔ متخلخل به سمت کاتد (M') حرکت می‌کنند.

۴ گزینه (۴)

۵- اگر E° یک سلول الکتروشیمیایی که در آن واکنش:
 $Zn(s) + A^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + A(s)$
برابر با $0/35$ ولت باشد، E° واکنش:
 $A(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow A^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
است؟

ولت $E^\circ(Zn^{2+}(aq)/Zn(s)) = -0/76$

ولت $E^\circ(Ag^+(aq)/Ag(s)) = +0/8$

۰/۳۹ (۱)	۱/۲۱ (۲)	۱/۲۹ (۱۳)	۲/۰۱ (۴)
----------	----------	-----------	----------

تحلیل سؤال از واکنش اول پیداست که در آن سلول، روی نقش آند و A نقش کاتد را ایفا می‌کند، زیرا یون $A^{2+}(aq)$ توانسته با دریافت الکترون از Zn(s) آنرا اکسید کرده و خود کاهش یابد. پس در این سلول گونهٔ A کاتد و روی آند است.

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} \Rightarrow 0/35 = E^\circ_{\text{کاتد}} - (-0/76)$$

$$E^\circ_{\text{کاتد}} = E^\circ(A^{2+}(aq)/A(s)) = -0/41 \text{ V}$$

در واکنش دوم، A نقش آند و الکتروود Ag نقش کاتد را ایفا می‌کند. پس:

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} \Rightarrow E^\circ_{\text{سلول}} = +0/8 - (-0/41) = +1/21 \text{ V}$$

۵ گزینه (۲)

۶- اگر واکنش: $2Ag^+(aq) + M(s) \rightarrow 2Ag(s) + M^{2+}(aq)$ خودبه‌خود پیشرفت داشته باشد، M کدام فلز می‌تواند باشد و به ازای مصرف $0/01$ مول فلز M چند گرم نقره آزاد می‌شود؟

(سراسری - ریاضی ۸۷) $(Ag = 108 \text{ g.mol}^{-1})$

۱) مس - ۱/۰۸	۲) جیوه - ۱/۰۸
۳) جیوه - ۲/۱۶	۴) مس - ۲/۱۶

تحلیل سؤال خودبه‌خودی بودن واکنش به این معنی است که $E^\circ_{\text{سلول}} > 0$ باشد. بر طبق واکنش موجود در متن سؤال، قرار است یون Ag^+ با گرفتن الکترون از فلز M، کاهش یابد (M اکسید شود). پس در این واکنش الکتروود نقره باید کاتد و فلز M آند باشند. به عبارت دیگر در سری الکتروشیمیایی M باید بالاتر از نقره باشد (E° کوچکتری داشته باشد). از بین گونه‌های مس و جیوه، در سری

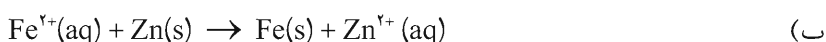
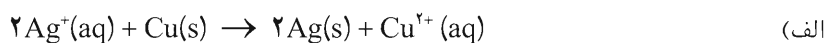


خود را بیازماید

۱- اگر اختلاف پتانسیل های الکترودی استاندارد دو نیم سلول در یک سلول الکتروشیمیایی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول بنامیم و آن را با E° نمایش دهیم، در هر مورد سلول E° را برای سلولی محاسبه کنید که واکنش اکسایش - کاهش داده شده در آن رخ می دهد.

emf کوتاه شده عبارت
electromotive force

است. **emf** بیشترین
ولتاژی است که یک سلول
الکتروشیمیایی می تواند
به وجود بیاورد.



راهنمایی: نخست آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی یاد شده را تعیین کنید و سپس با یافتن پتانسیل کاهش استاندارد هر الکترواد از جدول پتانسیل های کاهش استاندارد و با توجه به رابطه زیر، مقدار سلول E° را محاسبه کنید.

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}}$$

۱) $E^\circ_{\text{سلول}} >$

۲) با توجه به جدول، واکنش گونه بالایی سمت راست (گونه کاهشنده) با گونه پایینی سمت چپ (گونه آکسید کننده) فوریه فوری است. مثلاً واکنش $Na(s)$ با $Al^{3+}(aq)$ فوریه فوری است ولی واکنش $Al(s)$ با $Na^+(aq)$ فوریه فوری (انجام ناپذیر) است.

آیا همه واکنش های اکسایش - کاهش، خود به خودی انجام می شوند؟

سری الکتروشیمیایی کمک می کند تا بتوان واکنش پذیری فلزها را با هم مقایسه کرد؛ به دیگر سخن انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش های میان آنها را پیش بینی کرد. برای این کار کافی است $E^\circ_{\text{سلول}}$ را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش اکسایش - کاهش یاد شده در آن رخ می دهد. اگر مقدار سلول E° مثبت باشد، واکنش انجام پذیر است. به عبارت دیگر، از چپ به راست خود به خودی است؛ در حالی که اگر $E^\circ_{\text{سلول}}$ منفی باشد، واکنش در آن جهت انجام ناپذیر است. به عبارت دیگر، واکنش از راست به چپ خود به خودی است. این روش به واکنش های دیگر نیز قابل تعمیم است.

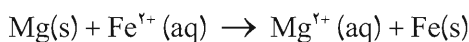
نمونه حل شده

آیا فلز منیزیم می تواند آهن را از محلول آبی دارای یون های آهن (II) خارج کند؟

آزاد کند

پاسخ

این توانایی در صورتی است که واکنش زیر انجام پذیر باشد.



۱- نخست آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه ای را تعیین می کنیم که واکنش

یعنی با قرار گرفتن یک تکه فلز منیزیم ($Mg(s)$) در محلول آبی یون های آهن (II) ($Fe^{2+}(aq)$)، آیا یون های Fe^{2+} می توانند با گرفتن الکترون از اتم های $Mg(s)$ ، فوراً به صورت $Fe(s)$ از محلول جدا شوند؟

