

# پتانسیل های الکترودی استاندارد و کاربردهای آن

ترجمه و گرد آوری

مهدی شیری

دبیر انجمن شیمی پژوهش سرای امام رضا(ع)

از خواننده محترم تقاضا می شود نظر خود را در خصوص این نوشته به نشانی پست الکترونیک زیر ارسال فرمایند.

[Shiri.mahdi@yahoo.com](mailto:Shiri.mahdi@yahoo.com)

[mahdisiri39@gmail.com](mailto:mahdisiri39@gmail.com)

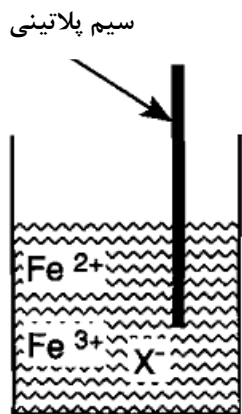
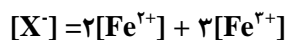
## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱ هدف و ماهیت این مقدمه:

هدف این فصل آشنا ساختن خواننده با مقدمه ای کامل راجع به علم الکتروشیمی است. در این مقدمه منشا پتانسیل الکترودی شرح داده شده و ارتباط آن با ترمودینامیک شیمیایی نشان داده می شود و اهمیت اندازه گیری آن در شیمی بیان می گردد. به این منظور بیان ایده هایی درباره محلول غیرایده آل و چگونگی جابه جایی یون ها در محلول مفید است و انحراف های اساسی از این موضوع ها در بخش ۲ و ۳ گفته شده است.

### ۱-۲ منشا پتانسیل الکترو

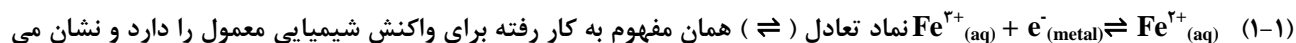
شکل ۱-۱ ساده ترین آزمایش الکتروشیمی ممکن را نشان می دهد. سیمی فلزی ( به عنوان مثال ساخته شده از پلاتین ) درون بشر حاوی آب فرو برده می شود که حاوی مقادیری یون  $\text{Fe(II)}$  و  $\text{Fe(III)}$  است. این محلول آبی با حل کردن نمک هایی مانند  $\text{Fe(NO}_3)_2$  و  $\text{Fe(NO}_3)_3$  ساخته می شود و در این محلول به ضرورت یک آنیون ( به عنوان مثال  $\text{NO}_3^-$  ) نیز وجود خواهد داشت. این آنیون با  $\text{X}^-$  نشان داده می شود و چون محلول بدون بار ( از نظر الکتریکی خنثی ) است:



شکل ۱-۱ سیم فلزی درون محلول حاوی یون های  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$

با بررسی ساختار الکترونی دو کاتیون موجود در محلول درمی یابیم که کاتیون  $\text{Fe(II)}$  فقط دو الکترون بیش تر دارد. و این دلالت می کند که یون ها ممکن است با افزودن یک الکترون به  $\text{Fe(III)}$  ( کاهش ) یا با حذف یک الکترون از  $\text{Fe(II)}$  ( اکسایش ) به یکدیگر تبدیل شوند.

در آزمایش نشان داده شده در شکل سیم فلزی می تواند به عنوان منبع یا حفره تعداد ناچیزی الکترون عمل کند. الکترون ممکن است سیم را ترک کرده و به یون  $\text{Fe}^{2+}$  موجود در محلول متصل شود و یون  $\text{Fe}^{2+}$  را بسازد. متناوباً کاتیون  $\text{Fe}^{2+}$  نزدیک الکتروود ممکن است الکترونش را به فلز داده و خودش به یون  $\text{Fe}^{3+}$  تبدیل گردد. در واقع هر دو فرآیند کمی بعد از قراردادن سیم (الکتروود) درون محلول رخ می دهد و تعادل زیر در سطح فلز برقرار می شود:



دهد که هر دو واکنش رفت و برگشت با سرعت یکسان رخ می دهد و بنابراین تغییری در سطح الکتروود مشاهده نمی شود.

با بررسی دقیق تر معادله ۱-۱ مشاهده می کنید که واکنش های رفت و برگشت شامل انتقال الکترون بین فازهای فلز و محلول می شود. در نتیجه هنگامی که تعادل برقرار می شود احتمالاً با الکترونیکی ویژه روی هر یک از این فازها وجود دارد. اگر تعادل در سمت چپ قرار داشته باشد گونه های  $e^-$  و  $Fe^{2+}_{(aq)}$  ( فلز ) بیشتر خواهد بود و بنابراین الکتروود دارای بار منفی و محلول دارای بار مثبت است. برعکس اگر تعادل در سمت راست قرار گیرد و  $Fe^{2+}_{(aq)}$  بیش تر شود الکتروود مثبت و محلول منفی خواهد بود. صرف نظر از جهت تعادل، انتظار می رود که به هنگام تعادل باری مجزا و بنابراین اختلاف پتانسیل بین فلز و محلول وجود داشته باشد. به عبارت دیگر پتانسیل الکتروودی روی سیم فلزی داخل فاز محلول ایجاد می گردد. واکنش شیمیایی داده شده در معادله (۱-۱) اساس این پتانسیل الکتروودی است. در ادامه این مقدمه به واکنش های شیمیایی اشاره خواهد شد که پتانسیل های الکتروودی را تعیین می کنند و تعادل تعیین کننده پتانسیل هستند. معادله (۱-۱) تعادل تعیین کننده پتانسیل سیستم نشان داده شده در شکل (۱-۱) را شرح می دهد.

یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در تعادل تعیین کننده پتانسیل داده شده در معادله (۱-۱) وارد شده است بنابراین انتظار می رود که بزرگی و علامت اختاف پتانسیل روی سیم پلاتینی نشان داده شده در شکل (۱-۱) با مقادیر نسبی  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  درون محلول تعیین شود. برای توضیح این وابستگی در نظر بگیرید که با افزودن مقدار بیش تر  $Fe(NO_3)_3$  و با جابه جایی تعادل چه رخ می دهد. تعادل به سمت راست جابه جا شده و الکترون از فلز کنده می شود. بنابراین الکتروود نسبت به محلول مثبت تر می شود. برعکس افزودن با افزودن مقدار اضافی  $Fe(NO_3)_2$  تعادل به چپ جابه جا شده و الکترون به الکتروود افزوده شده و بنابراین الکتروود نسبت به محلول منفی تر می گردد.

تغییر بار الکتروود حاصل از افزایش  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  می تواند با استفاده از اصل لوشاتلیه که برای پیش بینی اثر دما، فشار و ... بر تعادل شیمیایی به کار می رود، تفسیر شود. اصل لوشاتلیه به شرح زیر است: اگر تغییری ( دما، فشار و ... ) بر یک سیستم در حال تعادل اعمال شود، سیستم به گونه ای عمل می کند که اختلال اعمال شده را کاهش داده و تعدیل کند. به عنوان مثال:

- افزایش فشار در تعادل  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ ، مقدار  $NH_3$  را افزایش می دهد چون واکنش به سمت کاهش تعداد مولکول ها پیش می رود. کاهش در تعداد مولکول ها با افزایش فشار مقابله می کند.
- افزایش دما در تعادل  $NH_4NO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$  سبب افزایش یون های محلول می شود. چون فرآیند انحلال گرماده است، کاهش آنتروپی با افزایش دمای اعمال شده مقابله می کند.
- افزایش  $[Fe^{3+}]$  در تعادل  $Fe^{3+}_{(aq)} + e^-(metal) \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$  باعث افزایش  $[Fe^{2+}]$  می شود، این جابه جایی افزایش در  $[Fe^{2+}]$  را تعدیل می کند و فلز دارای بار مثبت می شود.

با بررسی تغییرات پتانسیل ایجاد شده با تغییر در غلظت  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  باید تشخیص داده شود که مقدار الکترون مبادله شده بین محلول و الکتروود بسیار ناچیز و خیلی کوچک است و به طور مستقیم با آزمایش قابل اندازه گیری نیست. ما پیش بینی کردیم که اختلاف پتانسیل بین سیم و محلول به مقدار  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  درون محلول بستگی دارد. در واقع نسبت این دو غلظت خیلی مهم است و اختلاف پتانسیل با رابطه زیر داده می شود:

$$\phi_M - \phi_S = \text{ثابت} - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right\} \quad (1-2)$$

<sup>۱</sup>فاز: حالتی از ماده است که از نظر ترکیب شیمیایی و حالت فیزیکی کاملاً غیر یکنواخت می باشد. بنابراین یخ، آب و بخار همانند الماس، و گرافیت  $C_6$  سه فاز مجزا می باشد.

در این رابطه  $\phi$  نشان دهنده پتانسیل الکتریکی،  $\phi_M$  پتانسیل سیم فلزی (الکتروود) و  $\phi_S$  پتانسیل فاز محلول می باشد. معادله (۱-۲) به معادله نرنست مشهور است. معادله نوشته شده در اینجا برای سطح مشترک مجزای الکتروود- محلول مناسب است. در ادامه بخش ما شکل دیگری از این رابطه را خواهیم دید که برای سلول الکتروشیمیایی با دو الکتروود و بنابراین دو سطح مشترک الکتروود- محلول به کار می رود. دیگر مقادیر موجود در رابطه (۱-۲) عبارتند از :

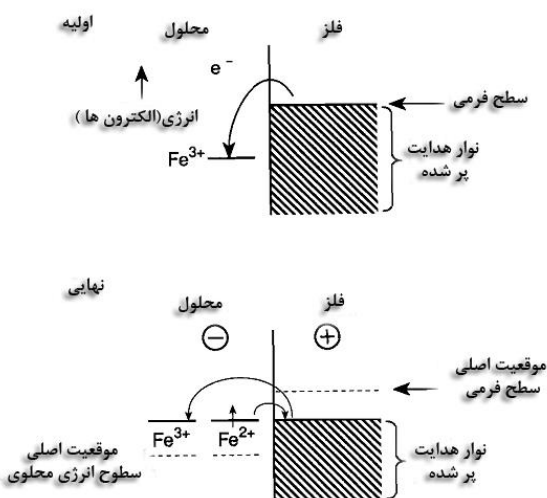
$$F = (96487 \text{ C mol}^{-1}) \quad \text{ثابت فارادی} \quad T = (\text{بر حسب کلوین}) \quad \text{دمای مطلق} \quad R = (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad \text{ثابت گازها}$$

ثابت فارادی نشان دهنده مقدار بار الکتریکی یک مول الکترون است. بنابراین  $F = eN_A$  که  $e$  برابر بار یک الکترون و  $N_A$  ثابت آووگادرو است. مقدار  $e$  برابر  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  و  $N_A$  برابر با  $6.022 \times 10^{23}$  است.

همانگونه که در بالا تاکید شده، هنگامی تعادل (۱-۱) برقرار می شود که مقدار خیلی کم بار انتقال یافته و کسر خیلی کوچکی از یون ها به هم تبدیل می شود، بنابراین غلظت  $\text{Fe(II)}$  و  $\text{Fe(III)}$  در رابطه (۱-۲) به مقداری خیلی جزئی متفاوت از غلظت آنها قبل از فرو بردن الکتروود (سیم) درون آن است.

### ۱-۳ انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود- محلول

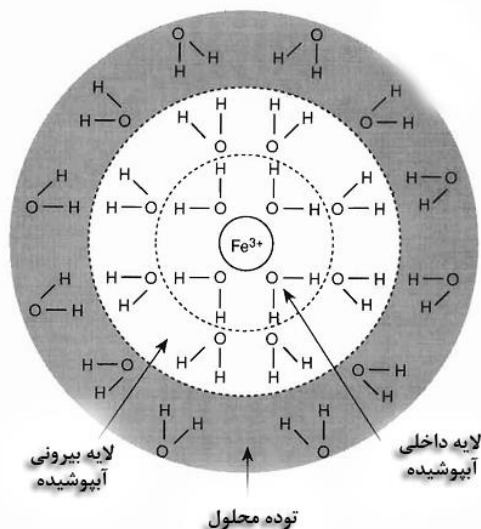
اکنون آزمایش مطرح شده در بخش قبل را بیش تر بررسی می کنیم. تمرکز بر انرژی الکترون های داخل سیم فلزی و یون های  $\text{Fe}^{2+}$  محلول آنگونه که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است مفید می باشد. توجه کنید که در شکل تراز خالی  $\text{Fe}^{3+}$  نشان داده شده است. این تراز به اربیتال  $d$  پر نشده مربوط است. هنگامی که این اربیتال یک الکترون می گیرد یون فلزی کاهش یافته و به  $\text{Fe}^{2+}$  تبدیل می شود.



شکل ۱-۲ انرژی الکترون های سیم فلزی و یون های محلول

ساختار الکترونی فلز به طور معمول توسط مدل دریای الکترونی شرح داده می شود که در آن الکترون های هادی به طور آزاد در سرتاسر جامدی که کاتیون ها را محکم به هم پیوند داده جابه جا می شود. از نظر انرژی الکترون ها به داخل پیوندهایی که در آن سطوح انرژی پیوسته موثر در دسترس است جریان می یابند. این الکترونها سطوح با ماکزیمم انرژی را که سطح فرمی نامیده

می شود پر می کنند و در مقابل الکترون های متمرکز شده در فاز یون های ( $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ) محدود و مقید به سطوح انرژی معینی هستند که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. پایین ترین سطح خالی در  $Fe^{3+}$  از نظر انرژی نزدیک به بالاترین سطح پر  $Fe^{2+}$  است همانگونه که در شکل نشان داده شده است.



هنگامی که یون هایی مانند  $Fe^{2+}$  یا  $Fe^{3+}$  در آب قرار می گیرد آبپوشیده می شود، یعنی تعدادی از مولکول های آب ( در این حالت شش مولکول ) نسبتاً محکم به یون پیوند می شوند. آبپوشی یون را پایدار کرده و نیروی محرکه مهمی است که انحلال جامدهایی مانند  $Fe(NO_3)_3$  و  $Fe(NO_3)_2$  را پیش می برد. یونهای دارای با زیاد به طور جزئی مولکول های آب با فاصله بیش تر را نیز جهت می دهند. مولکول های آب مستقیماً متصل شده به یون لایه داخلی یا اولیه آبپوشیده را تشکیل می دهند و دیگر مولکول های حلال آشفته شده به وسیله یون لایه آبپوشیده خارجی را می سازند.

شکل ۳-۱ طرح تصویری آب پوشی یون  $Fe^{3+}$  که لایه های آبپوشیده داخلی و خارجی را نشان می دهد.

توجه کنید که این سطوح مقدار انرژی کاملاً یکسان ندارند چون هنگامی که یک الکترون به  $Fe^{3+}$  افزوده می شود با تغییر  $Fe^{3+}$  به  $Fe^{2+}$  حلال پوشی تغییر می کند. بخش بالایی شکل (۲-۱) موقعیت سطح فرمی را نسبت به سطوح یونی را قبل از قرار گرفتن فلز درون محلول و قبل از انتقال الکترون بین محلول و فلز نشان می دهد. توجه کنید که چون سطح فرمی بالاتر از تراز خالی  $Fe^{3+}$  قرار دارد، از نظر انرژی مطلوب است که الکترون ها فلز را ترک کرده و وارد تراز خالی یونی شوند. این اختلاف انرژی نیروی محرکه انتقال الکترون است که به عنوان مشخصه ای از آزمایش نشان داده شده در شکل (۱-۱) تعیین شده است.

نتیجه انتقال الکترون از فلز به فاز محلول چیست؟ فلز دارای بار مثبت و محلول منفی می شود. این انتقال بار دلیل اصلی اختلاف پتانسیل پیش بینی شده در معادله نرنست است. به علاوه با انتقال الکترون محلول و فلز باردار شده و سطح انرژی آنها تغییر می کند. به خاطر بسپارید که محور افقی در شکل (۲-۱) انرژی یک الکترون را نشان می دهد. بنابراین اگر الکترون دارای بار مثبت باشد، انرژی الکترون در فلز باید پایین آورده شود و سطح فرمی در شکل باید پایین تر قرار بگیرد که در بخش پایین شکل نشان داده شده است. به طور مساوی ایجاد بار منفی روی محلول انرژی الکترونی یون های فاز محلول را تغییر داده و سطح انرژی  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  به سمت بالا جابه جا می شود. مدل تصویری خلاصه شده نشان می دهد که هنگام تعادل بین فلز و محلول سطوح انرژی محلول و سطح فرمی تطابق کامل دارند و هنگامی که به این نقطه می رسند اختلاف بار و پتانسیل بین فاز محلول و فلز وجود دارد.

#### ۱-۴ شرح ترمودینامیکی تعادل

واکنش فاز گازی زیر را در نظر بگیرید:



ساده ترین را بررسی این سیستم آن است که در حال تعادل واکنش دهنده ها و فرآورده ها باید پتانسیل شیمیایی یکسان داشته باشند بنابراین:

$$\mu_A = \mu_B \quad (1-4)$$

این عبارت شکل دیگر اما بسیار مناسب از عبارت آشنایی است که می گوید در هنگام تعادل کل انرژی آزاد گیبس سیستم حداقل می باشد. اگر فرض کنیم که گازها ایده آل هستند، می توانیم پتانسیل های شیمیایی را به فشار جزئی (  $P_A$  ,  $P_B$  ) گازهای مربوطه ارتباط دهیم.

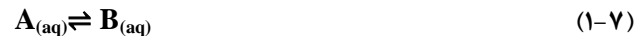
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A \quad , \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B \quad (1-5)$$

که  $\mu_A^\circ$  و  $\mu_B^\circ$  پتانسیل شیمیایی استاندارد گازهای A و B است و در دمای معین مقدار ثابت دارد. در نتیجه به هنگام تعادل:

$$= \exp \left\{ \left( \mu_A^\circ - K_P = \frac{P_B}{P_A} \mu_B^\circ \right) / RT \right\} \quad (1-6)$$

این رابطه می گوید که نسبت  $\frac{P_B}{P_A}$  ثابت است.  $K_P$  برای شما آشنا بوده و ثابت تعادل واکنش می باشد.

حال اگر واکنشی همانند واکنش قبل را در محلول آبی در نظر بگیریم چه خواهد شد:



می توانیم دوباره رابطه (۱-۴) را به کار ببریم، اما اکنون می توانیم کسرهای مولی (  $x$  ) یا غلظت ( [ ] ) را استفاده کنیم.

$$\mu_B = \mu_B^\nabla + RT \ln x_B \quad \mu_A = \mu_A^\nabla + RT \ln x_A \quad (1-8a)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln [B] \quad \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln [A] \quad (1-8b)$$

اگر محلول ایده آل فرض شده و  $n_A$  مول از A و  $n_B$  مول از B در محلول با حجم V وجود داشته باشد داریم:

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{n_B}{n_B + n_A} x_A, [A] = \frac{n_A}{V}, [B] = \frac{n_B}{V}$$

انتخاب منجر به دو حالت استاندارد متفاوت می شود:

(i) هنگامی که کسر مولی به کار می رود ( معادله ۱-۸ a )  $\mu^\nabla$  پتانسیل شیمیایی در زمانی است که  $x = 1$  است و بنابراین

مربوط به مایع خالص می باشد.

(ii) هنگامی که غلظت ها در نظر گرفته می شوند ( معادله ۱-۸ b )  $\mu^0$  پتانسیل شیمیایی محلول از A با غلظت واحد

$[A] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  می باشد.

بنابراین دو ثابت تعادل زیر حاصل می شود:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} \quad (1-9b) \quad \text{و} \quad K_x = \frac{x_B}{x_A} \quad (1-9a)$$

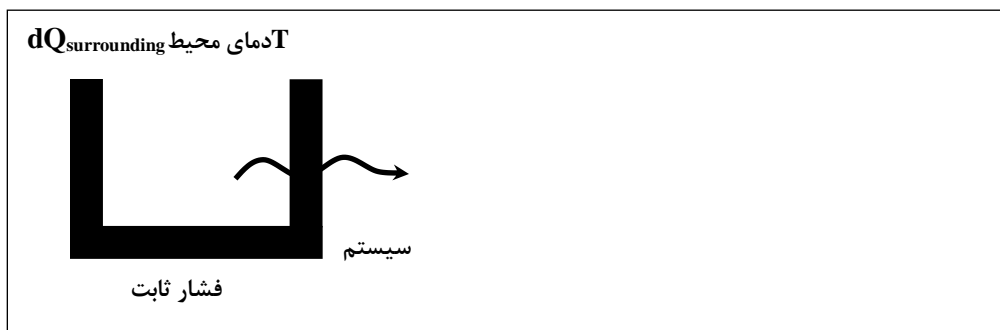
به شرط آن که ( همانطور که فرض کردیم ) محلول ایده آل باشد دو عبارت ثابت تعادل با هم یکسان هستند:

$$K_c = \frac{n_B/V}{n_A/V} = \frac{n_B}{n_A} K_x = \frac{n_B/n_A + n_B}{n_A/n_A + n_B} \quad (1-10)$$

### یادآوری ۱-۱ انرژی آزاد گیبس

قانون دوم ترمودینامیک می گوید که واکنش در صورتی می تواند رخ دهد که آنتروپی جهان ( $S_{universe}$ ) افزایش یابد. از نظر ریاضی این عبارت به شکل  $dS_{universe} > 0$  بیان می شود. اگر ما سیستم و محیط اطراف آن را در نظر بگیریم:

$$dS_{system} + dS_{surrounding} > 0 \quad (i)$$



محیط به قدر کافی بزرگ است و با سیستم در دمای  $T$  به طور برگشت پذیر گرما مبادله می کند، بنابراین از تعریف آنتروپی داریم:

$$dS_{surrounding} = dQ_{surrounding} / T$$

$dQ_{surrounding}$  گرمای گرفته شده توسط محیط در اثر انجام واکنش در سیستم است و گرمای گرفته شده توسط محیط برابر با گرمای از دست رفته توسط سیستم می باشد، بنابراین:

$$dS_{surrounding} = - dH_{system} / T$$

با جایگزینی این عبارت در نامعادله (i) داریم:

$$T d_{system} - dH_{system} > 0 \quad \text{یا} \quad dG_{system} < 0 \quad (ii) \quad \text{و} \quad G = H - TS$$

$G$  به انرژی آزاد گیبس مشهور است. (i) و (ii) شکل های معادل از قانون دوم ترمودینامیک هستند و افزایش در آنتروپی جهان را به کاهش در انرژی سیستم ارتباط می دهند. بنابراین هنگامی تغییر در سیستم می تواند رخ دهد که انرژی آزاد آن کاهش یابد.

$$\text{در فشار ثابت تغییر آنتالپی برابر تغییرات گرمایی است بنابراین: } dQ_{sys} = dH_{sys}$$

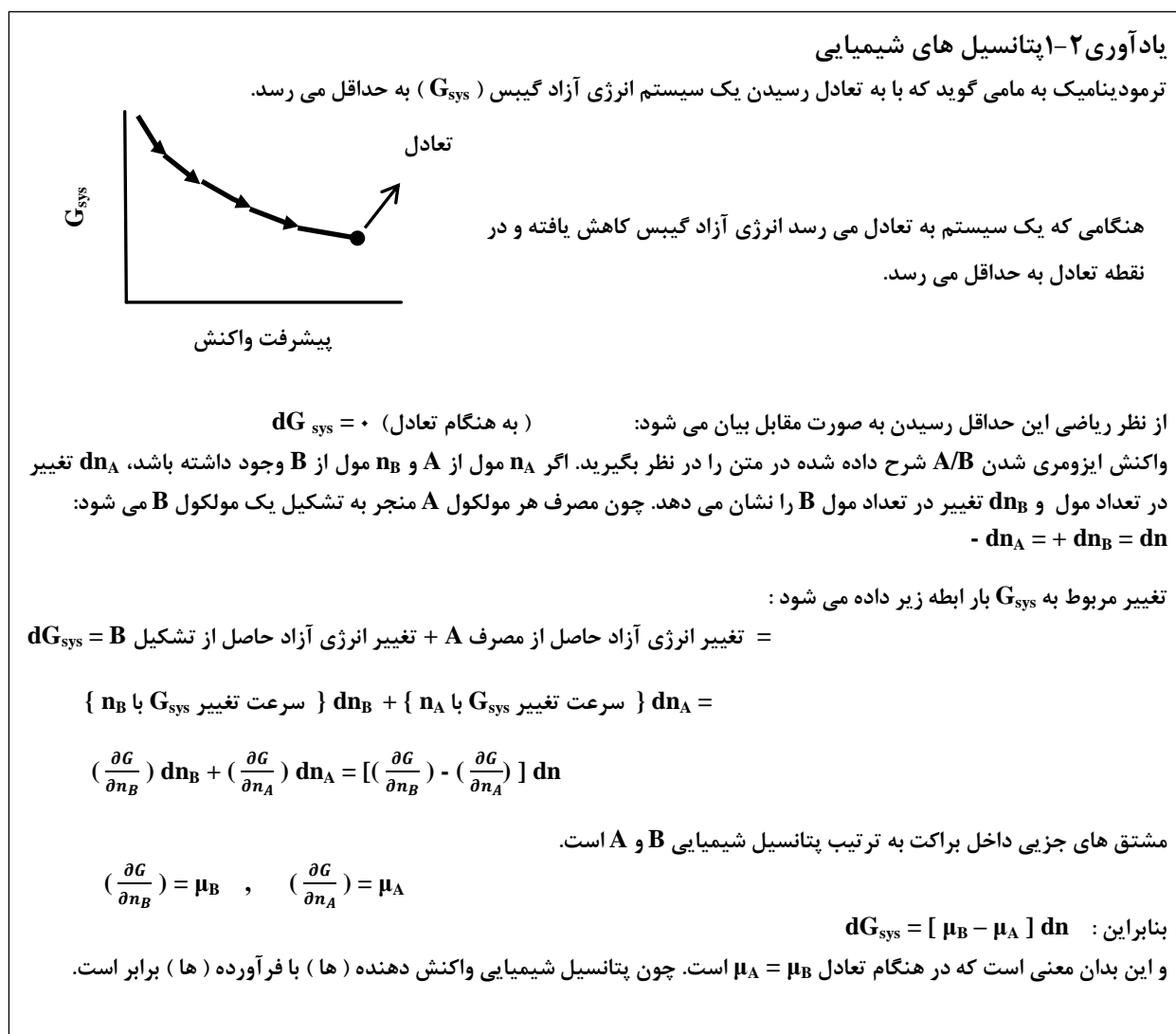
### ۵-۱ شرح ترمودینامیکی تعادل الکتروشیمیایی

هر دو تعادل بررسی شده در بخش ۴-۱ در یک فاز، فاز گازی یا محلول رخ می دهد. قبلا دیدیم که مشخصه اصلی یک تعادل الکتروشیمیایی، مانند تعادلی که در شکل ۱-۱ نشان داده شده، آن است که شامل دو فاز مجزای الکتروود و محلول می شود. به علاوه تعادل شامل انتقال یک ذره باردار، الکترون، بین این دو فاز است. همچنین تعادل شامل انتقال ذره باردار (الکترون) بین این دو فاز می باشد و این مسئله کار را پیچیده می کند، چون نه تنها اختلاف انرژی واکنش دهنده ها و فرآورده ها، بلکه اختلاف انرژی الکتریکی نیز وجود دارد. اختلاف انرژی الکتریکی به دلیل اختلاف پتانسیل بین محلول و الکتروود فلزی ایجاد می گردد، به گونه ای که انرژی الکتریکی نسبی الکترون در دو فاز نقطه نهایی تعادل را کنترل می کند. کمیت جدید پتانسیل الکتروشیمیایی برای گونه  $A$  به شکل زیر معرفی می شود.

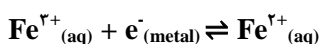


$$\bar{\mu}_A = \mu_A + z_A F \phi \quad (1-11)$$

که  $z_A$  بار مولکول A است. پتانسیل الکتروشیمیایی A از دو عبارت تشکیل شده است. عبارت اول پتانسیل شیمیایی آن  $\mu_A$  و عبارت دوم  $z_A F \phi$  است که انرژی الکتریکی A را نشان می دهد. کمیت آخر ( بار ضرب در پتانسیل) به عبارت انرژی مربوط است و ضریب F برای نسبت دادن یک مول بار به  $\mu_A$  که بر حسب مول تعریف شده است به کار می رود. پتانسیل  $\phi$  به فاز معین ( الکتروود یا محلول ) مربوط است که گونه A در آن قرار دارد.



با گسترش این مفهوم می توانیم با تعادل الکتروشیمیایی به روشی همانند روش مطرح شده در بخش ۴-۱ عمل کنیم. برای توضیح به مثال بخش ۲-۱ بر می گردیم:



معادله نرنست را برای این فرآیند پیدا می کنیم. نقطه شروع این مسئله و تمام مثال های قبل آن است که در حالت تعادل:

پتانسیل الکتروشیمیایی کل فرآورده ها = پتانسیل الکتروشیمیایی کل واکنش دهنده ها

با استفاده از معادله ۱۱-۱ داریم:

$$(\mu_{Fe^{2+}} + 2F\phi_s) + (\mu_{e^-} - F\phi_M) = (\mu_{Fe^{3+}} + 2F\phi_s) \quad (1-12)$$

که  $\phi_s$  و  $\phi_M$  به ترتیب پتانسیل الکتریکی، الکتروود فلزی و محلول می باشد. اولین عبارت داخل پرانتز به یک یون  $Fe^{2+}$  دومین عبارت به یک الکترون و سومین عبارت به یک یون  $Fe^{3+}$  درون محلول اشاره دارد. با بازآرایی رابطه فوق داریم:

$$F(\phi_M - \phi_s) = \mu_{Fe^{2+}} + \mu_{e^-} - \mu_{Fe^{3+}} \quad (1-13)$$

$$\mu_{Fe^{2+}} = \mu_{Fe^{2+}}^{\ominus} + RT \ln [Fe^{2+}] \quad , \quad \mu_{Fe^{3+}} = \mu_{Fe^{3+}}^{\ominus} + RT \ln [Fe^{3+}] \quad (1-14)$$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta\phi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right\} \quad (1-15)$$

رابطه ۱-۱۵ مانند معادله نرنست برای سیستم  $Fe(III) / Fe(II)$  به نظر می رسد که در بخش ۲-۱ ذکر شده است. و عبارت:

$$\Delta\phi^{\ominus} = \frac{1}{F}(\mu_{Fe^{2+}}^{\ominus} + \mu_{e^-} - \mu_{Fe^{3+}}^{\ominus})$$

ثابت است چون دو پتانسیل شیمیایی استاندارد و عبارت  $\mu_{e^-}$  را شامل می شود که پتانسیل شیمیایی الکترون در یک الکتروود است.

## ۱-۶ آزمایش های الکتروشیمیایی

معادله نرنست (۱-۱۵) که برای جفت  $Fe(III) / Fe(II)$  نتیجه شده است، دو نوع آزمایش الکتروشیمیایی کاملاً متفاوت پیشنهاد می کند.

(i) آزمایشی که در آن الکتروود به داخل محلول فروبرده می شود و پتانسیلی روی الکتروود برقرار می شود که با پیش بینی های معادله نرنست مطابقت دارد. باید ببینیم که چنین اندازه گیریهایی به سادگی و به راحتی می تواند مجموعه ای دقیق از داده های ترمودینامیکی ( ثابت تعادل، انرژی آزاد، آنتالپی، آنتروپی و غیره ) بدهد. که این در حیطه نرنستی یا تعادل الکتروشیمیایی است و زمانی که نام تعادل الکتروشیمیایی به کار می رود جریان مستمری حین چنین آزمایشی شار نمی کند.

(ii) آزمایش هایی که در آن پتانسیل بین الکتروود و محلول اعمال می شود و سبب می شود غلظت های داخل سلول خود را به گونه ای تنظیم کنند که از معادله نرنست پیروی شود. به این منظور باید جریان اعمال شده و برقکافت رخ دهد. این آزمایش در حیطه سینتیک یا دینامیک الکتروشیمیایی است و اهمیت سنتزی دارد.

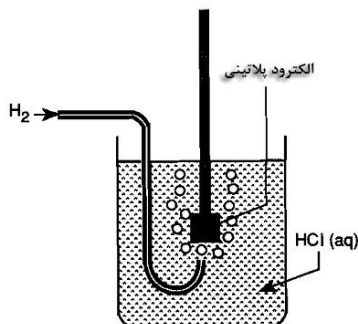
برخی واکنش های برقکافت که اهمیت صنعتی دارند شامل، اکسایش آب نمک برای تولید کلر، استخراج فلز آلومینیوم از کاهش نمک معدنی مذاب آن و کاهش آکریلونیتریل برای تشکیل یک حد واسط مهم در ساخت نایلون-۶۶ می شود.

## ۱-۷ معادله نرنست و برخی سطوح مشترک الکتروود- محلول دیگر

دیدیم که چگونه مفهوم پتانسیل الکتروشیمیایی می تواند به ما در توسعه معادله نرنست برای سیستم  $Fe(III)/Fe(III)$  کمک کند. در این بخش قبل از ارایه یک تعمیم کلی سه سیستم دیگر را به روشی مشابه بررسی می کنیم.

## الکتروژن هیدروژن

اولین سیستم جدید که در شکل ۱-۳ نشان داده شده، الکتروژن هیدروژن نامیده می شود. این سیستم شامل یک الکتروژن پلاتینی سیاه که در محلولی از هیدروکلریک اسید فرو برده شده است، می باشد و گاز هیدروژن روی سطح الکتروژن دمیده می شود.



الکتروژن پلاتینی با آبکاری رسوب هموار پلاتین سیاه از محلول حاوی ترکیب پلاتینی محلول، روی سطح یک میله پلاتینی ساخته می شود.

شکل ۱-۳ الکتروژن هیدروژن

واکنش تعیین کننده پتانسیل الکتروژن به انتقال یک الکترون بین سطح فرمی الکتروژن و یک یون محلول بستگی دارد.



در این حالت دیگر گونه های شرکت کننده، در محلول و فاز گازی قرار دارند. برای پیش بینی معادله نرنست دوباره با این ایده شروع می کنیم که در هنگام تعادل باید پتانسیل الکتروشیمیایی کل واکنش دهنده ها برابر با پتانسیل الکتروشیمیایی کل فرآورده ها باشد. با استفاده از تعریف پتانسیل الکتروشیمیایی داده شده در معادله ۱-۱۱ داریم:

$$(\mu_{\text{H}^+} + F\phi_s) + (\mu_{\text{e}^-} - F\phi_M) = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \quad (1-18)$$

که عبارت اول داخل پرانتز به پتانسیل الکتروشیمیایی یک یون  $\text{H}^+$  داخل محلول، عبارت دوم به یک الکترون داخل پلاتین سیاه و عبارت سوم به هیدروژن گازی مربوط است. عبارت هیدروژن فقط دارای پتانسیل شیمیایی است و عبارت انرژی الکترونیکی را ندارد، چون مولکول هیدروژن فاقد بار است. با نوآرایی معادله فوق و جایگزینی معادله های زیر به معادله نرنست (۱-۲۱) می رسیم:

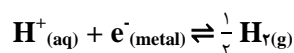
$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln [\text{H}^+] \quad (1-19)$$

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (1-20)$$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta\phi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right\} \quad (1-21)$$

$$\Delta\phi^{\circ} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{e}^-} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ}) \quad \text{و}$$

توجه کنید که رابطه نرنست پیش بینی می کند که افزایش  $[\text{H}^+]$  باید الکتروژن را نسبت به محلول دارای بار مثبت کند. این دقیقاً همان چیزی است که براساس تعادل تعیین کننده پتانسیل نوشته شده برای الکتروژن در معادله ۱-۱۷ پیش بینی می شود.



با اعمال اصل لوشاتلیه انتظار داریم که با افزودن  $\text{H}^+$ ، تعادل به راست جابه جا شود و این جابه جایی الکترون ها را از الکتروژن گرفته و آن را دارای بار مثبت می سازد.

اکنون الکتروود نشان داده شده در شکل ۴-۱ را بررسی می کنیم. این الکتروود از یک میله پلاتینی براق فروبرده شده در محلول حاوی یون های کلرید تشکیل شده است که گاز کلر بر سطح آن دمیده می شود. تعادل تعیین کننده پتانسیل به شکل زیر می باشد:



با استفاده از تعریف پتانسیل الکتروشیمیایی داده شده در معادله (۱-۱۱) داریم:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2} + (\mu_{e^-} - F\phi_M) = (\mu_{\text{Cl}^-} - F\phi_S) \quad (1-23)$$

با باز آرایبی رابطه فوق و جایگزینی دو رابطه زیر، رابطه نرنست برای الکتروود کلر به دست می آید:

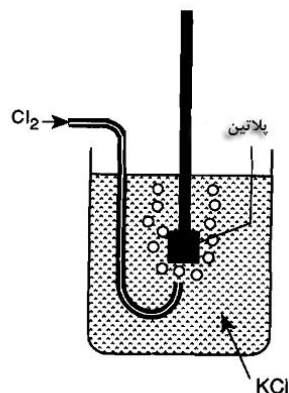
$$\mu_{\text{Cl}_2} = \mu_{\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{Cl}_2} \quad (1-24)$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^\circ + RT \ln [\text{Cl}^-] \quad (1-25)$$

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{Cl}^-]} \right\} \quad (\text{معادله نرنست}) \quad (1-26)$$

$$\Delta\phi^\circ = \frac{1}{F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}^\circ + \mu_{e^-} - \mu_{\text{Cl}^-}^\circ \right)$$

معادله ۱-۲۶ نشان می دهد که کمیت  $\phi_M - \phi_S$  با افزایش فشار جزئی گاز کلر  $\text{Cl}_2$  و یا کاهش غلظت یون کلرید  $[\text{Cl}^-]$ ، مثبت تر می شود.

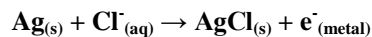


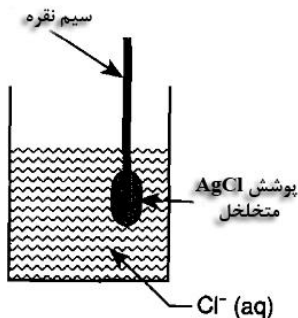
شکل ۴-۱ الکتروود کلر

#### الکتروود نقره - نقره کلرید

به عنوان آخرین مثال که در آن چند ایده جدید مطرح شده است، الکتروود نقره-نقره کلرید نشان داده شده در شکل ۵-۱ را بررسی می کنیم. یک سیم نقره ای با نقره کلرید (متخلخل) به روش اکسایش الکتروودی، در محلول حاوی یون های کلرید از قبیل  $\text{KCl}$  پوشانده و سپس سیم پوشیده شده با نقره کلرید در محلول تازه ای از  $\text{KCl}$  قرار داده می شود.

اکسایش الکتروودی بدان معنی است که برقکافت به منظور انجام واکنش زیر صورت می گیرد:





شکل ۱-۵ الکتروود نقره - نقره کلرید

معادله تعیین کننده پتانسیل ایجاد شده روی الکتروود نقره - نقره کلرید به شرح زیر است:



این تعادل در مرز نقره - نقره کلرید برقرار می شود. قابل توجه است که پوشش نقره کلرید متخلخل بوده و به گونه ای است که محلول آبی حاوی یون های کلرید به مرز نفوذ می کند و موجب برقراری تعادل ۱-۲۷ می شود. براساس معادله ۱-۲۷ داریم:

$$\bar{\mu}_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_{e^{-}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^{-}} \quad (1-28)$$

با استفاده از تعریف پتانسیل الکتروشیمیایی نتیجه می شود که:

$$\mu_{\text{AgCl}} + (\mu_{e^{-}} - F\phi_M) = \mu_{\text{Ag}} + (\mu_{\text{Cl}^{-}} - F\phi_S) \quad (1-29)$$

با استفاده از معادله ۱-۲۵ عبارت پتانسیل شیمیایی یون کلرید به دست می آید

$$\mu_{\text{AgCl}} + (\mu_{e^{-}} - F\phi_M) = \mu_{\text{Ag}} + (\mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} + RT \ln [\text{Cl}^{-}] - F\phi_S) \quad (1-30)$$

چون  $\text{AgCl}$  و  $\text{Ag}$  خالص هستند بنابراین :

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\square} \quad (1-32) \quad \text{و} \quad \mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^{\square} \quad (1-31)$$

$\mu_{\text{AgCl}}$  و  $\mu_{\text{Ag}}$  در یک دمای معین ثابت است.

توجه کنید که در روابط فوق عبارت هایی به شکل  $RT \ln [\text{AgCl}]$  یا  $RT \ln [\text{Ag}]$  وجود ندارد، چون این گونه ها جامد خالص است و ترکیب ثابت و معینی دارد. چنین عبارت های غلطی فقط برای گونه های فاز محلول یا گاز (جایی که [ ] جایگزین فشار شود) دیده می شود. از این رو پتانسیل شیمیایی این گونه ها از رابطه های زیر به دست می آید:

$$\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln P_A \quad \text{و} \quad \mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln P_B \quad \text{یا} \quad \mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln [A] \quad \text{و} \quad \mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln [B]$$

و در جامد خالص  $\mu_A = \mu_A^{\square}$  است.

به معادله ۱-۳۰ بر می گردیم. با جایگزینی معادله های ۱-۳۱ و ۱-۳۲ در آن معادله نرنست الکتروود نقره - نقره کلرید به دست می آید:

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^{-}] \quad (1-33)$$

$$F\Delta\phi^{\circ} = \mu_{\text{Ag}}^{\square} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} - \mu_{\text{AgCl}}^{\square} - \mu_{e^{-}} \quad (1-34)$$

## ۸-۱ غلظت یا فعالیت

در موارد گفته شده تا حالا فرض شده که تمام گونه های فاز محلول از قبیل  $H^+$  یا  $Cl^-$  رفتار ایده آل دارند و بنابراین غلظت های به کار رفته برای گزارش پتانسیل های شیمیایی و پتانسیل های شیمیایی استاندارد نیز (مانند معادله ۳۰-۱) ایده آل هستند. در واقع همانگونه که در فصل ۴ و ۲ توضیح خواهیم داد، فرض ایده آل بودن برای محلول های الکترولیت غیر ممکن است. بنابراین ضروری است که به جای غلظت از فعالیت استفاده شود. به عنوان مثال پتانسیل گونه  $i$  به شکل زیر بیان می شود:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1-35)$$

که در این رابطه  $a_i$  فعالیت شیمیایی گونه  $i$  است.

این بدان معنی است که در معادله های نرنست تعیین شده قبلی باید به جای غلظت  $i$ ، فعالیت آن را جایگزین کنیم. با این جایگزینی روابط زیر به دست می آید:

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right\} \quad (1-37) \quad \text{برای جفت } Fe^{2+}/Fe^{3+}$$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \right\} \quad (1-38) \quad \text{برای جفت } H_2/H^+$$

$$\ln \left\{ \phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}} \right\} \right\} \quad (1-39) \quad \text{برای جفت } Cl_2/Cl^-$$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ a_{Cl^-} \right\} \quad (1-40) \quad \text{برای جفت } Ag/AgCl$$

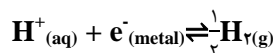
در ادامه این فصل فعالیت را به کار می بریم. در حال حاضر فرض می کنیم که فعالیت خیلی به غلظت نزدیک است. در ادامه توضیح خواهیم داد که چه هنگام این تقریب معتبر و چه هنگام نامعتبر است.

## ۹-۱ عبارت عمومی معادله نرنست برای یک نعادال تعیین کننده پتانسیل قراردادی

اکنون می توانیم مباحث دو بخش قبل را تعمیم دهیم. فرآیند الکترودی را در نظر بگیرید که تعادل تعیین کننده پتانسیل آن به



عبارت  $v_j$  ( $j = A, B, C, D$ ) ضریب استوکیومتری است. به عنوان مثال در الکتروکود هیدروژن:



ضریب های استوکیومتری عبارتند از:  $v_{H^+} = 1$  و  $v_{H_2} = \frac{1}{2}$

به کار گیری مستقیم قراردادهای پتانسیل الکتروشیمیایی ذکر شده در یادآوری ۳-۱ منجر به رابطه زیر برای اختلاف پتانسیل سطح مشترک می گردد:

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D} \dots}{a_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots} \right\} \quad (1-41)$$

در تعادل فوق فرض شده است که تمام گونه های  $A, B, C, D$  مولکول های فاز محلول باشند. در رابطه بالا برای گونه های گازی باید به جای  $a_i$ ، فشار جزئی  $P_i$  را جایگزین کنیم و برای گونه جامد خالص که فعالیت آن یک در نظر گرفته می شود، عبارتی در بخش لگاریتمی معادله ۴۱-۱ وجود ندارد.

۱-۱۰ اندازه گیری پتانسیل الکترودها: نیاز به الکتروود مرجع

در بخش های قبلی دیدیم که معادله نرنست وابستگی تئوری اختلاف پتانسیل الکتروکی ( $\phi_M - \phi_S$ ) به غلظت را در مرز مشترک محلول الکتروود را پیش بینی می کند به شرط آن که ما بتوانیم معادله شیمیایی تعیین کننده پتانسیل را تعیین کنیم. در این مرحله تلاش برای مقایسه تئوری با آزمایش معقول است. اندکی تفکر، نشان می دهد که اندازه گیری مقداری مطلق برای اختلاف پتانسیل سطح مشترک یک الکتروود - محلول مجزا ممکن نیست.

با بررسی آزمایش نشان داده شده در شکل ۶-۱ درک می شود که تلاش برای اندازه گیری  $\phi_M - \phi_S$  سطح مشترک الکتروود - الکتروولیت A با استفاده از ولت متر دیجیتالی (DVM) محکوم به شکست است. شکل دوم نمایشگری دارد که ولتاژ بین دو رابط را که به ولت متر متصل شده اند، نشان می دهد. برای ثبت ولتاژ، ابزار عبور دهنده جریانی بسیار کم (مثلا نانو آمپر یا کمتر) بین دو رابط برای بررسی اختلاف پتانسیل، استفاده می شود.

**یادآوری ۳-۱: استخراج معادله نرنست**

واکنش کلی مقابل را در نظر بگیرید:

$$\nu_A A + \nu_B B + \dots + e^-_{(metal)} \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D + \dots$$

با برابر قراردادن پتانسیل الکتروشیمیایی واکنش دهنده ها و فرآورده ها داریم:

$$\nu_A \bar{\mu}_A + \nu_B \bar{\mu}_B + \dots + \bar{\mu}_e = \nu_C \bar{\mu}_C + \nu_D \bar{\mu}_D + \dots$$

پتانسیل های الکتروشیمیایی به شکل زیر با پتانسیل شیمیایی گونه های مربوطه ارتباط دارد.

$$\nu_A (\mu_A + Z_A F \phi_s) + \nu_B (\mu_B + Z_B F \phi_s) + \dots + (\mu_e - F \phi_M) = \nu_C (\mu_C + Z_C F \phi_s) + \nu_D (\mu_D + Z_D F \phi_s) + \dots$$

بر اساس قانون بقای بار الکتروکی در واکنش داریم:

$$\nu_A Z_A + \nu_B Z_B + \dots - 1 = \nu_C Z_C + \nu_D Z_D + \dots$$

بنابراین:

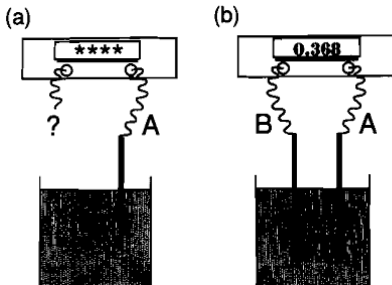
$$F(\phi_M - \phi_s) = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \dots - \nu_C \mu_C - \nu_D \mu_D + \mu_e^-$$

اما:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  که در آن  $i = A, B, C, D, \dots$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{F} (\nu_C \ln a_C + \nu_D \ln a_D + \dots - \nu_A \ln a_A - \nu_B \ln a_B - \dots)$$

$$\phi_M - \phi_s = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D} \dots}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots} \right\}$$

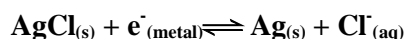
عبارت زیر در دما و فشار ثابت، مقداری ثابت است.

$$F \Delta \phi^0 = (\nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0 + \dots) - (\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 + \dots) + \mu_e^-$$


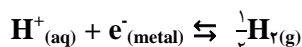
شکل ۶-۱ دو روش اندازه گیری الکتروشیمیایی  
 (a) تلاش محکوم به شکست اندازه گیری پتانسیل الکتروود با استفاده از سطح مشترک الکتروود - الکتروولیت مجزا  
 (b) سیستم دو الکتروودی موفق با به کارگیری الکتروود مرجع

در بالا بیان شد که برای آن که ولت متر دیجیتال، ولتاژ را اندازه بگیرد، باید جریانی خیلی کم از سیم های رابط متصل به ولت متر عبور کند. تنها راه عبور جریان در شکل ۶-۱۱ آن است که از سطح مشترک محلول - رابط در سمت چپ اندکی الکترون جریان یابد و اگر عبور الکترون رخ ندهد ما نمی توانیم کمیتی را اندازه بگیریم. ما باید رابط را وارد محلول کنیم اما این کار معمولاً ایجاد هدایت الکتریکی نمی کند چون الکترون های آزاد نمی تواند بین رابط و محلول انتقال یابد و آزمایش نشان داده شده محکوم به شکست است.

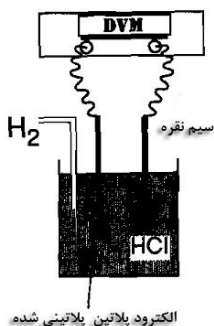
پس چگونه می توانیم جریان لازم را برای اندازه گیری عبور دهیم؟ اگر الکتروود دوم (B) وارد محلول گردد، مدار نشان داده شده در شکل ۶-۱۱ ممکن است کامل شود و پتانسیل های محسوسی ثبت می شود به شرط آن که بار بتواند از دو سطح مشترک A و B عبور کند و اجازه دهد ولت متر دیجیتال کار کند. فرض می کنیم که سطح مشترک A از سیستم مطلوب الکتروود نقره - نقره کلرید فرو برده شده در محلول حاوی یون های کلرید تشکیل شده است.



در این حالت عبور الکترون آسان است، چون الکترون های جابه جا شده به سطح مشترک توسط نقره، می توانند مقداری از نقره کلرید را کاهش داده و یون کلرید را آزاد کند تا جریان بیش تری حمل شود. متناوباً اگر الکترون ها، الکتروود نقره را ترک کنند، مقدار کم اکسایش الکتروود، تشکیل نقره کلرید می دهد که انتقال بار را در سطح مشترک فراهم می کند. مقدار کمی یون کلرید به سمت الکتروود نقره جابه جا شده و الکترون از آن آزاد می شود. اگر سطح مشترک B متصل به رابط در آب فرو برده شود راهی وجود ندارد که توسط آن الکترون ها بتواند به الکتروود رفته یا از آن گرفته شود. محلول نزدیک الکتروود B باید حاوی گونه های شیمیایی باشد که بتواند تعادل شیمیایی درگیر در انتقال الکترون به الکتروود یا از الکتروود را برقرار سازد. فرض کنید الکتروود B سیم پلاتینی است که گاز هیدروژن بر روی آن دمیده می شود و محلول حاوی پروتون است. در این حالت تعادل زیر در سطح الکتروود برقرار می شود و تبدیل پروتون و گاز هیدروژن به یکدیگر، مکانیسم انتقال الکترون در سطح مشترک را ایجاد می نماید. این وضعیت در شکل ۷-۱ نشان داده شده و محلول حاوی هیدروکلریک اسید است.



و هیدرو کلریک اسید، به پروتون و کلرید تفکیک می شود. تعادل نخست انتقال الکترون را در سطح مشترک جایی که زوج  $\text{H}_2 / \text{H}^{+}$  عمل می کند و تعادل دوم جایی که زوج  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  وجود دارد، برقرار می سازد. تحت این شرایط ولت متر دیجیتال می تواند جریان نانوآمپری مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیل بین دو الکتروود را عبور دهد.



شکل ۷-۱ سلول آزمایشی که می تواند پتانسیل بین دو الکتروود نشان داده شده را اندازه گیری کند.



دیدیم که برای بررسی سطح مشترک الکتروود - محلول به رابط‌هایی نیاز است که دو الکتروود فلزی را به ولت متر متصل کند (شکل ۶-۱۱b). یکی از رابط‌ها A و رابط دیگر B نامیده می‌شود. توجه کنید که با آرایش نشان داده شده در شکل ۶-۱۱b ولت متر کمیت  $\phi_M - \phi_S$  را اندازه نمی‌گیرد بلکه از اختلاف پتانسیل بین دو رابط که برابر است با:

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{metal A}} - \phi_S) - (\phi_{\text{metal B}} - \phi_S) = \phi_{\text{metal A}} - \phi_{\text{metal B}} \quad (1-42)$$

دو نکته تشخیص داده می‌شود:

۱- ما قادر به اندازه‌گیری مطلق  $\phi_{\text{metal A}} - \phi_S$  نیستیم و به کلی اندازه‌گیری از این نوع غیر ممکن است.

۲- آنچه قادر به اندازه‌گیری آن هستیم اختلاف بین دو عبارت به شکل  $\phi_M - \phi_S$  است که با معادله ۴۲-۱ تایید شده است.

فرض کنید می‌خواهیم با آزمایش، سیستم الکتروودی ویژه‌ای همانند یکی از الکتروودهای بررسی شده در بخش ۷-۱ را بررسی کنیم. به این منظور مجبور به پیگیری استراتژی مشخص هستیم. به دلایل گفته شده لازم است دو الکتروود در سلول قرار گیرد آن طور که در شکل ۶-۱۱b نشان داده شده است. مشخص است که یکی از این الکتروودها به سیستم تحت بررسی مورد نظر مربوط است و الکتروود دوم به عنوان الکتروود مرجع عمل می‌کند. این سلول به اختصار به شکل زیر نشان داده می‌شود:

الکتروود مورد آزمایش | محلول | الکتروود مرجع

که خط عمودی ( | ) مرز بین دو فاز مجزا را نشان می‌دهد. پتانسیل اندازه‌گیری شده سیستم با رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\text{فرض کنید که الکتروود مرجع به گونه‌ای عمل می‌کند که کمیت } (\phi_{\text{reference}} - \phi_S) \text{ ثابت است:} \quad (1-43)$$

$$\text{فرض کنید که الکتروود مرجع به گونه‌ای عمل می‌کند که کمیت } (\phi_{\text{reference}} - \phi_S) \text{ ثابت است:} \quad (1-44)$$

$$\text{مقدار ثابت } - (\phi_{\text{test}} - \phi_S) = \text{پتانسیل اندازه‌گیری شده} \quad (1-44)$$

این رابطه دوباره نشان می‌دهد که مقدار مطلق کمیت  $(\phi_{\text{test}} - \phi_S)$  یک الکتروود مجزا نمی‌تواند اندازه‌گیری شود. با این حال اگر  $(\phi_{\text{reference}} - \phi_S)$  ثابت باشد، هر تغییری در  $(\phi_{\text{test}} - \phi_S)$  به طور مستقیم به صورت تغییر در پتانسیل اندازه‌گیری شده ظاهر می‌شود. بنابراین اگر  $(\phi_{\text{test}} - \phi_S)$  به میزان نیم ولت تغییر کند، پتانسیل اندازه‌گیری شده دقیقاً به همان مقدار تغییر خواهد کرد. بحث این بخش الکتروود مرجع را به عنوان ابزاری معرفی کرده است که پتانسیل آن نسبت به فاز محلول  $(\phi_{\text{reference}} - \phi_S)$  مقداری ثابت است و بنابراین اندازه‌گیریهای پتانسیومتری دیگر الکتروودها را نسبت به الکتروود مرجع آسان می‌سازد. نیاز به مقدار ثابت  $(\phi_{\text{reference}} - \phi_S)$  دلالت می‌کند که الکتروود مرجع خواص ویژه و معینی دارد که باعث می‌شود این مقدار پتانسیل ثابت بماند. در واقع هر الکتروود مرجع خوب دارای خواص زیر است:

- ترکیب شیمیایی الکتروود و محلولی که الکتروود به طور مستقیم درون آن قرار می‌گیرد، باید ثابت نگه داشته شود. چون پتانسیل الکتروود مرجع توسط تعادل‌های تعیین‌کننده پتانسیل ایجاد می‌شود و مقدار این پتانسیل به غلظت‌های نسبی گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل بستگی دارد. اگر این غلظت‌ها تغییر کند، پتانسیل الکتروود تغییر خواهد کرد. بنابراین اگر الکتروود  $\text{AgCl/Ag}$  به عنوان الکتروود مرجع به کار رود:

$$(\phi_{\text{reference}} - \phi_S) = \Delta\phi - \frac{RT}{F} \{ \ln a_{\text{Cl}^-} \} \quad (1-45)$$

و از رابطه فوق می‌توان دریافت که، غلظت یون کلرید باید ثابت نگه داشته شود تا مقدار  $(\phi_{\text{reference}} - \phi_S)$  برای الکتروود مرجع ثابت بماند.

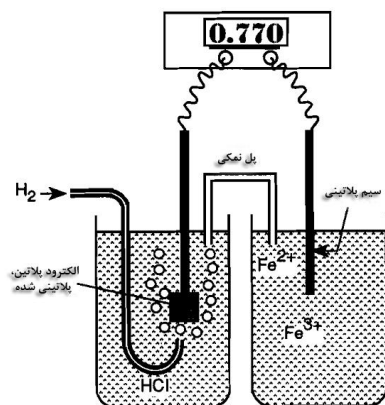
- یکی از نتایج بسیار مهم نیاز به ترکیب شیمیایی ثابت آن است که عبور جریان الکتریکی زیاد از الکتروود مرجع کاری بسیار نادرست است. چون عبور جریان سبب می شود که برقکافت رخ دهد و در نتیجه غلظت گونه های شرکت کننده در تعادل تعیین کننده پتانسیل تغییر خواهد کرد. مثلاً با عبور جریان از الکتروود  $\text{AgCl} / \text{Ag}$  ممکن است  $\text{AgCl}$  به فلز نقره کاهش یافته و یون کلرید آزاد شود، چون الکترون از الکتروود عبور کرده است و اگر الکترون از الکتروود گرفته شود، با مصرف شدن فلز نقره و یون کلرید، مقدار بیش تری  $\text{AgCl}$  تشکیل می شود. در هر دو حالت غلظت کلرید تغییر کرده و در نتیجه پتانسیل الکتروود مرجع تغییر می کند.

جریان های درگیر در اندازه گیری پتانسیل سلول توسط ولت متر دیجیتال، باعث الکترولیز قابل توجهی نمی شود.

- از نظر تجربی مطلوب است که عبارت پتانسیل  $(\phi_{\text{reference}} - \phi_{\text{S}})$  به سرعت به مقدار تعادل ترمودینامیکی خود برسد. به عبارت دیگر تعادل تعیین کننده پتانسیل باید، سینتیک الکتروودی سریع داشته باشد.

#### ۱-۱۱ الکتروود استاندارد هیدروژن

در بخش قبل ویژگی های اصلی الکتروودهای مرجع بیان شد. گرچه تعداد قابل توجهی الکتروود مرجع مناسب در دسترس است، به منظور رفع ابهام، به طور قراردادی یک الکتروود مرجع برای گزارش پتانسیل الکتروودها انتخاب شده است. بنابراین به طور قراردادی پتانسیل الکتروودها، توسط سلولی اندازه گیری شده است که یک نیم سلول آن الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) و نیم سلول دیگر الکتروود مورد نظر است. به عنوان مثال در شکل ۸-۱ سلولی نشان داده شده که پتانسیل جفت  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  را نسبت به SHE اندازه می گیرد.

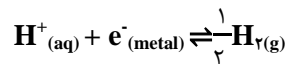


شکل ۸-۱ به کارگیری الکتروود استاندارد هیدروژن برای اندازه گیری پتانسیل

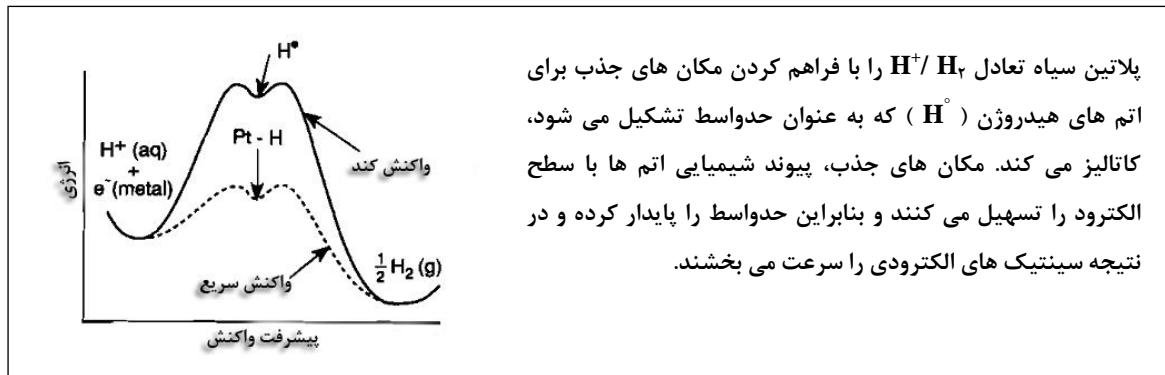
زوج  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$

جالب است، ببینیم که چگونه الکتروود استاندارد هیدروژن شرایط ذکر شده در بخش قبل را برای یک الکتروود مرجع خوب برآورده می‌سازد:

- در الکتروود استاندارد هیدروژن، فشار گاز هیدروژن در یک اتمسفر ثابت شده و غلظت پروتون ها ( $H^+$ ) در محلول آبی هیدروکلریک اسید دقیقاً  $1/18M$  است (در بخش بعد خواهیم دید که این غلظت پروتون دقیقاً با فعالیت واحد  $H^+$  مطابقت دارد) و دما  $298K$  ( $25^\circ C$ ) ثابت است.
- در شکل ۸-۱ پتانسیل نشان داده شده بین دو الکتروود، مقداری است که به وسیله ولت متر دیجیتالی (DVM)، اندازه گیری شده است. این وسیله جریان بسیار ناچیز عبور می‌دهد و بنابراین برقکافت محلول در حین اندازه گیری رخ نمی‌دهد و غلظت  $H^+$  و  $H_2$  (یا  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ) تغییر نمی‌کند.
- الکتروود مرجع از پلاتین، پلاتینی شده به جای فلز پلاتین براق ساخته شده است تا سینتیک الکتروودی سریع برقرار شود. هدف از رسوب دادن لایه ای از پلاتین سیاه نرم روی سطح پلاتین ایجاد مکان های کاتالیزی است، که سبب می‌شود تعادل تعیین کننده پتانسیل به سرعت برقرار گردد.



در غیاب این کاتالیزگر، روی الکتروود پلاتین براق، سینتیک های الکتروودی آهسته است و نمی‌تواند تضمینی برای برقراری پتانسیل الکتروودی مورد نظر باشد.



پلاتین سیاه تعادل  $H^+/H_2$  را با فراهم کردن مکان های جذب برای اتم های هیدروژن ( $H^\circ$ ) که به عنوان حدواسط تشکیل می‌شود، کاتالیز می‌کند. مکان های جذب، پیوند شیمیایی اتم ها با سطح الکتروود را تسهیل می‌کنند و بنابراین حدواسط را پایدار کرده و در نتیجه سینتیک های الکتروودی را سرعت می‌بخشند.

بررسی سلول شکل ۸-۱ نشان می‌دهد که اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده توسط ولت متر (DVM) برابر است با:

$$\Delta \phi = (\phi_{Pt\ wire} - \phi_{solution}) - (\phi_{reference} - \phi_{solution}) \quad (1-46)$$

هر یک از عبارت های داخل پرانتز، برای الکتروود مربوطه، توسط معادله نرنست به دست می‌آید. برای سیم پلاتینی فروبرده شده در محلول  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ :

$$(\phi_{Pt\ wire} - \phi_{solution}) = \Delta \phi^\circ_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right\} \quad (1-47)$$

و برای الکتروود مرجع:

$$(\phi_{reference} - \phi_{solution}) = \Delta \phi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^\circ} \right\} \quad (1-48)$$

و پتانسیل اندازه گیری شده :  $\Delta\phi = \phi_{\text{Pt wire}} - \phi_{\text{reference}}$

که می تواند با تفریق معادله های (۱-۴۷) و (۱-۴۸) به دست آید:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\ominus} - \Delta\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln\left\{ \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{H}^+}} \right\} \quad (1-49)$$

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln\left\{ \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{H}^+}} \right\} \quad (1-50)$$

$$E^{\ominus} = (\Delta\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} - \Delta\phi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\ominus}) \quad (1-51)$$

مقدار  $E^{\ominus}$  به عنوان پتانسیل الکتروکود استاندارد زوج  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  شناخته می شود و پتانسیل اندازه گیری شده سلول نشان داده شده در شکل ۱-۸ است در حالی که الکتروکود هیدروژن استاندارد است ( $a_{\text{H}^+} = 1$  و  $P_{\text{H}_2} = 1$ ) و تمام گونه های شیمیایی شرکت کننده در تعادل تعیین کننده پتانسیل فعالیت واحد دارند ( $a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}} = 1$ ).

مهم است دوباره تاکید شود که همانگونه که در بالا اشاره شد، جریان ناچیزی که در اندازه گیری پتانسیل عبور می کند، منجر به تغییر در ترکیب سلول خواهد شد. بررسی شکل ۱-۸ نشان می دهد که دو نیم سلول (جفت های  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  و  $\text{H}_2 / \text{H}^+$ ) به طور فیزیکی به وسیله پل نمکی از هم جدا شده اند. پل نمکی لوله ای است که با محلول آبی پتاسیم کلرید پر شده است و ارتباط الکتریکی بین دو نیم سلول را ایجاد می کند. یکی از کارکردهای پل نمکی آن است که مانع مخلوط شدن دو محلول مختلف مورد نیاز دو نیم سلول می شود. در صورت نبود پل نمکی، به عنوان مثال الکتروکود پلاتین تشکیل دهنده بخشی از الکتروکود مرجع استاندارد هیدروژن در معرض تعادل تعیین کننده پتانسیل  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  خواهد بود و پتانسیل آن تغییر خواهد کرد.

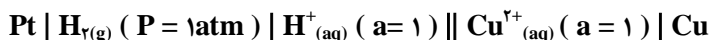
پل نمکی در بخش ۴ بحث خواهد شد. بویژه دیده می شود که ترکیب شیمیایی محلول درون پل نمکی مهم است. محلول آبی پتاسیم کلرید قابل استفاده است اما پتاسیم سولفات قابل استفاده نیست.

## ۱-۱۲ پتانسیل های الکتروکود استاندارد

به طور کلی پتانسیل الکتروکود استاندارد (ESP) هر سیستم (یک زوج یا نیم سلول) به صورت اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده بین دو الکتروکود در سلولی تعریف شود که در آن پتانسیل الکتروکود مورد نظر نسبت به SHE اندازه گیری می شود و در آن گونه های فاز محلول شرکت کننده در تعادل تعیین کننده پتانسیل در هر الکتروکود غلظتی دارند که مطابق با فعالیت واحد است و گونه های گازی فشار واحد دارند.

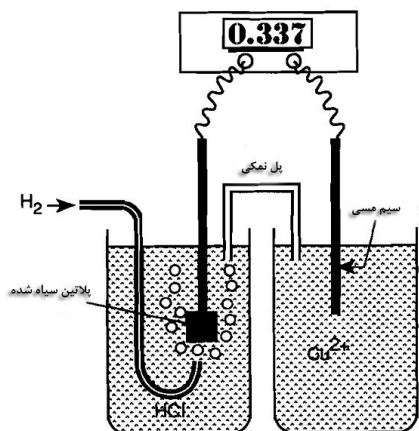
به عنوان مثال دیگر ESP زوج  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$  را بررسی می کنیم. این مقدار، پتانسیل اندازه گیری شده بین دو الکتروکود نشان داده شده در شکل ۱-۹ است. فعالیت یون های مس (II) واحد است و پل نمکی به کاررفته تا از مخلوط شدن محلول دو نیم سلول جلوگیری کند.

تا این جا هر گاه سلولی الکتروشیمیایی توضیح داده شده، تصویری مانند شکل ۱-۸ یا ۱-۹ رسم شده است. این کار خسته کننده می تواند با نماد گذاری خلاصه شده که نیاز به نمایش تصویری ندارد جایگزین شود. به عنوان مثال سلول نشان داده شده در شکل ۱-۹ با نماد گذاری زیر توصیف می شود:



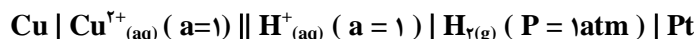
که نماد ( || ) نشان دهنده پل نمکی است و ( | ) مرز بین دو فاز مجزا را نشان می دهد. SEP زوج  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$  از رابطه زیر به دست می آید:

$$E^{\circ} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Pt}} \quad (1-52)$$



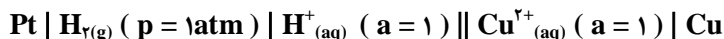
شکل ۹-۱ الکترود استاندارد هیدروژن استفاده شده برای اندازه گیری پتانسیل الکترودی استاندارد زوج  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ . توجه کنید که  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  و  $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$

اختلاف پتانسیل بین الکترودهای مس و پلاتین  $+0.34 \text{ V}$  بوده و الکترود مس دارای بار مثبت و پلاتین دارای بار منفی است. در نوشتن پتانسیل ها قراردادی ضروری است، به گونه ای که قطبیت صحیح بهسولول اختصاص داده شود. این قرارداد به شرح زیر است: با توجه به تصویر سلول، پتانسیل الکترود سمت راست نسبت به الکترود سمت چپ بیان می شود. برای نمایش زیر:



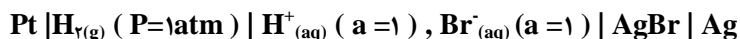
$$E_{\text{cell}} = -0.34 \text{ V} = \phi_{\text{Pt}} - \phi_{\text{Cu}}$$

و برای:



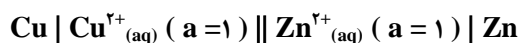
$$E_{\text{cell}} = +0.34 \text{ V} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Pt}}$$

پتانسیل های الکترودی استاندارد جدول بندی شده، برای بسیاری نیم سلول ها در دسترس است. جدول ۱ تعدادی مثال ارائه شده است. در جدول ۱ پتانسیل ها نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن در  $25^{\circ} \text{C}$  اندازه گیری شده است. به عنوان مثال مورد سوم به سلول زیر اشاره دارد:



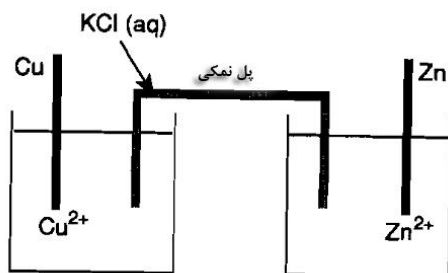
$$E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgBr}} = +0.07 \text{ V} = \phi_{\text{Ag}} - \phi_{\text{Pt}}$$

چنین جدول هایی با ارزش هستند، چون در پیش بینی پتانسیل سلول تشکیل شده از دو نیم سلول متفاوت به ما کمک می کنند به عنوان مثال سلول:



آن گونه که در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده، پتانسیل زیر را دارد:

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \quad (۱-۵۳)$$



شکل ۱۰-۱ آزمایش الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیل بین نیم سلول

های  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  و  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ . توجه شود که  $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}}$

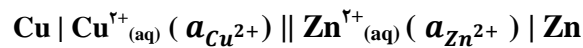
جدول ۱-۱ پتانسیل های الکترودی استاندارد محلول های آبی (۲۵ °C)

$E^{\circ}/V$	$E^{\circ}/V$
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.98
$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.07
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22
$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{3} \text{Al}$	-1.68
$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.83
$\frac{1}{3} \text{Au}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{3} \text{Au}$	+1.52
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ba}$	-2.92
$\frac{1}{2} \text{Be}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Be}$	-1.97
$\frac{1}{2} \text{Br}_2(l) + e^- \rightarrow \text{Br}^-$	+1.06
$\frac{1}{2} \text{Br}_2(aq) + e^- \rightarrow \text{Br}^-$	+1.09
$\frac{1}{2} \text{BrO}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Br}^- + \text{OH}^-$	+0.76
$\text{HOBr} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.60
$\frac{1}{2} \text{BrO}_2^- + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{BrO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+1.85
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ca}$	-2.84
$\frac{1}{2} \text{Cd}(\text{OH})_2 + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cd} + \text{OH}^-$	-0.82
$\frac{1}{2} \text{Cd}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cd}$	-0.40
$\frac{1}{2} \text{Ce}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ce}$	-2.34
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.72
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	+1.36
$\frac{1}{2} \text{ClO}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	+0.89
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.17
$\frac{1}{2} \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ClO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\frac{1}{2} \text{Co}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Co}$	-0.28
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.92
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0.06
$\frac{1}{2} \text{Cr}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cr}$	-0.90
$\frac{1}{2} \text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$	+0.34
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0.12
$\frac{1}{2} \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0.00
$\frac{1}{2} \text{F}_2 + e^- \rightarrow \text{F}^-$	+2.87
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}$	-0.44
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe}$	-0.04
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\frac{1}{2} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Fe} + 3\text{CN}^-$	-1.16
$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.00
$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0.83
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.71
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1.76
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}$	+0.80
$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0.27
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}$	+0.86
$\text{Hg}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	+0.91
$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{SO}_4 + e^- \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	+0.62
$\frac{1}{2} \text{I}_2 + e^- \rightarrow \text{I}^-$	+0.54
$\frac{1}{2} \text{I}_3^- + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}^-$	+0.53
$\text{In}^+ + e^- \rightarrow \text{In}$	-0.13
$\frac{1}{2} \text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{In}^+$	-0.44
$\frac{1}{2} \text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{In}$	-0.34
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mg}$	-2.36
$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mn}$	-1.18
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\frac{1}{2} \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{NO} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{NO}_3^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	+0.01
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ni}$	-0.26
$\frac{1}{2} \text{Ni}(\text{OH})_2 + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ni} + \text{OH}^-$	-0.72
$\frac{1}{2} \text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1.59
$\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$	+0.40
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.33
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{HO}_2 + \frac{1}{2} \text{OH}^-$	-0.08
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HO}_2$	-0.13
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$	+0.70
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Pb}$	-0.13
$\frac{1}{2} \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\frac{1}{2} \text{PbSO}_4 + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Pb} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\frac{1}{2} \text{Pt}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Pt}$	+1.19
$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\frac{1}{2} \text{S} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$	-0.48
$\frac{1}{2} \text{SO}_2(aq) + \frac{1}{2} \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-0.40
$\frac{1}{2} \text{SO}_2(aq) + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{S} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+0.50
$\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+0.06
$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^-$	-0.94
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.25
$\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	+1.96
$\frac{1}{2} \text{Sn}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Sn}$	-0.14
$\frac{1}{2} \text{Sn}^{4+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Sr}$	-2.89
$\frac{1}{2} \text{Ti}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ti}$	-1.63
$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-1.37
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0.10
$\text{Ti}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}$	-0.34
$\frac{1}{2} \text{V}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{V}$	-1.13
$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
$\frac{1}{2} \text{VO}^{2+} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{V}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+0.34
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1.00
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Zn}$	-0.76

که برابر است با:

$$E_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus} - E_{cell}^{\ominus} = E_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} \quad (1-54)$$

مقادیر  $E_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus}$  و  $E_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus}$  می تواند از جدول پیدا شود و بنابراین پتانسیل سلول برآورد گردد. پتانسیل سلول همچنین می تواند زمانی که گونه ها دارای فعالیت مشخصی غیر از یک هستند محاسبه گردد. به عنوان مثال سلول زیر:



دارای پتانسیلی است که از رابطه تعیین می شود:

$$E_{cell} = \phi_{Zn} - \phi_{Cu} = (\phi_{Zn} - \phi_{solution}) - (\phi_{Cu} - \phi_{solution}) \quad (1-55)$$

اگر معادله نرنست برای هر یک از عبارت های داخل پرانتز نوشته شود خواهیم داشت:

$$E_{cell} = (\Delta\phi_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{Zn^{2+}}^{\frac{1}{2}}) - (\Delta\phi_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^{2+}}^{\frac{1}{2}}) \quad (1-56)$$

و با بازآرایی رابطه فوق داریم:

$$E_{cell} = (\Delta\phi_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} - \Delta\phi_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus}) + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{Zn^{2+}}^{\frac{1}{2}}}{a_{Cu^{2+}}^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (1-57)$$

با توجه به آن که:

$$(E_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} - E_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus}) = (\Delta\phi_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} - \Delta\phi_{H^+/H_2}^{\ominus}) - (\Delta\phi_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus} - \Delta\phi_{H^+/H_2}^{\ominus}) \quad (1-58)$$

و رابطه اختلاف پتانسیل سلول به شکل زیر حاصل می شود:

$$E_{cell} = E_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus} - E_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right\} \quad (1-59)$$

رابطه فوق، معادله نرنست سلول است و با استفاده از مقادیر  $E_{Zn/Zn^{2+}}^{\ominus}$  و  $E_{Cu/Cu^{2+}}^{\ominus}$  از جدول ۱-۱ به ما در برآورد پتانسیل سلول برای هر مقدار فعالیت  $a_{Zn^{2+}}$  و  $a_{Cu^{2+}}$  کمک می کند.

### ۱-۱۳ معادله نرنست اختصاص یافته به یک سلول عمومی

معادله نرنست یک سلول الکتروشیمیایی می تواند به آسانی با دنبال کردن روش خلاصه شده در زیر که تعمیم روش دنبال شده در بخش قبل است، به دست آید:

(i) سلول را با نمادگذاری خلاصه داده شده در بخش ۱-۱۲ بنویسید.

(ii) واکنش های انجام شده در سطح دو الکتروود را بنویسید. واکنش ها به صورت کاهش نوشته می شود. نوشتن واکنش به صورت کاهش به آن معنی است که الکترون در سمت چپ معادله ظاهر می شود.

(iii) واکنش سمت چپ الکتروود را از واکنش سمت راست الکتروود کم کنید تا واکنش کلی سلول به دست آید.

$$\sum_j U_j P_j \rightarrow \sum_i U_i R_i \quad (1-60)$$

که  $R_i$  نشان دهنده واکنش دهنده ها و  $P_j$  نشان دهنده فرآورده ها است و  $U_i$  و  $U_j$  ضرایب استوکیومتری آنها است.

(iv) معادله نرنست حاصل با رابطه زیر داده می شود:

$$\ln \frac{\prod a_{R_i}^{U_i}}{\prod a_{P_j}^{U_j}} E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \quad (1-61)$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{right}} - E^{\circ}_{\text{left}} \quad \text{و}$$

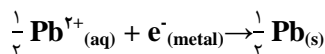
$E^{\circ}_{\text{left}}$  و  $E^{\circ}_{\text{right}}$  پتانسیل های الکترودی استاندارد نیم واکنش های سلولی الکترودهای سمت راست و چپ هستند.

اگر واکنش دهنده  $R_i$  و یا فرآورده ای  $P_j$  جامد خالص باشد فعالیت آن یک است.

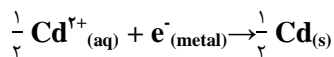
حال روش فوق را برای سلول زیر شرح می دهیم:



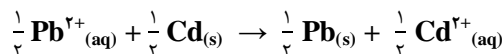
براساس (ii) واکنش الکترودی سمت راست:



و واکنش الکترودی سمت چپ:



مطابق مرحله (iii) و با تفریق واکنش الکترودی سمت راست از سمت چپ داریم:



معادله فوق واکنش کلی سلول است و براساس مرحله (iv) داریم:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \right\} \quad \text{و} \quad E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} \quad (1-62)$$

بررسی جدول ۱-۱ نشان می دهد که  $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = +0.126 \text{ V}$  و  $E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403 \text{ V}$  است بنابراین:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = (-0.126) - (-0.403) = +0.277$$

بنابراین معادله نرنست این سلول به شکل زیر است:

$$E_{\text{cell}} = +0.277 + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \right\} \quad (1-63)$$

این معادله پتانسیل سلول را برای هر مقداری از فعالیت  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  و  $a_{\text{Pb}^{2+}}$  پیش بینی می کند.

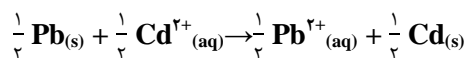
یادآوری می شود که واکنش کلی سلول که در مرحله (iii) معرفی شده است، به چگونه نوشتن سلول در مرحله (i) بستگی دارد. به

عنوان مثال اگر سلول بالا به صورت زیر نوشته شود:

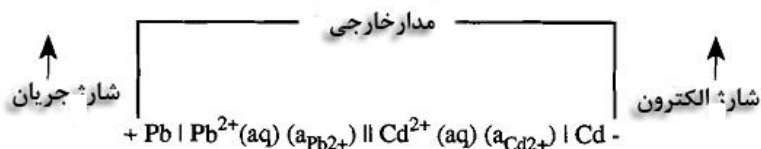




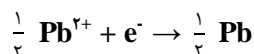
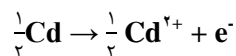
مقدار  $E^{\circ}_{cell}$  برابر با  $-0.277V$  و واکنش کلی سلول به شکل زیر خواهد بود:



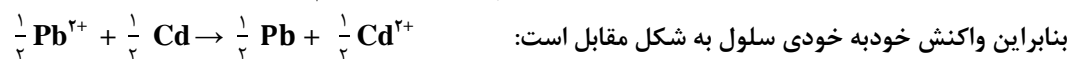
بنابراین تشخیص خودبه خودی بودن یا نبودن واکنش سلول از واکنش کلی آن ممکن است. واکنش خودبه خودی واکنشی است که در صورت اتصال کوتاه در سلول رخ می دهد یعنی زمانی که دو الکترود به طور مستقیم توسط یک سیم به هم متصل شده باشد. ماهیت واکنش خودبه خودی سلول همانگونه که در طرح زیر نشان داده شده است، به آسانی از جریان الکترون ها در مدار خارجی که از سمت الکتروود منفی به الکتروود مثبت است، قابل درک می باشد.



توجه کنید که فرآیند بالا نشان می دهد که الکتروود کادمیم دارای بار منفی و سرب دارای بار مثبت است. الکترون از سمت الکتروود کادمیم و از طریق مدار خارجی به الکتروود سرب می رود و این بدان معنی است که در الکتروود سمت راست اکسایش رخ می دهد.



و الکتروود سمت چپ کاهش می یابد.

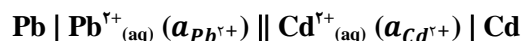


بنابراین واکنش خودبه خودی سلول به شکل مقابل است:

و این واکنش، واکنش کلی سلول زیر می باشد:



که برعکس واکنش نتیجه شده برای سلول زیر است:



به طور کلی واکنش سلولی خودبه خودی که به هنگام اتصال مدار خارجی دو الکتروود هر سلولی رخ می دهد، ممکن است با استفاده از قرارداد وضع شده در آغاز این بخش و جدول های پتانسیل الکتروود جهت تعیین الکتروود منفی و مثبت، تشخیص داده شود. الکترون در مدار خارجی همیشه از الکتروود منفی به مثبت جریان می یابد و بنابراین فرآیند اکسایش روی الکتروود منفی و کاهش روی الکتروود مثبت رخ می دهد.

#### ۱۴-۱ رابطه بین پتانسیل الکتروود و ترمودینامیک واکنش سلول

قبل از مطالعه این بخش بهتر است، خواننده یادآوری های ۴-۱ و ۵-۱ را به منظور یادآوری برخی از جنبه های ترمودینامیک شیمیایی مرور کند.

### یادآوری ۴-۱ آنترپپی و قانون دوم

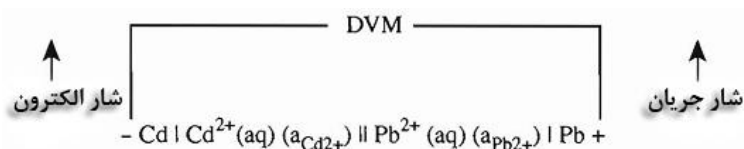
آنترپپی یک سیستم (S) میزان بی نظمی آن است. تغییر در آنترپپی می تواند با حرارت دادن سیستم ایجاد شود. اگر مقدار بسیار جزئی گرما (dQ) به طور برگشت پذیر به سیستم افزوده شود، افزایش در آنترپپی سیستم برابر است با:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

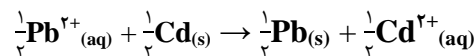
که T دمای سیستم است. آنترپپی افزایش می یابد (dS > 0) چون گرمای افزوده شده موجب بی نظمی سیستم می گردد (مولکول ها با سرعت اندکی بیش تر جابه جا می شوند و انرژی قدری بالاتر دارند).

قانون دوم ترمودینامیک بیان می کند که آنترپپی جهان پیوسته در حال افزایش است. به بیان دیگر تغییرها هنگامی رخ می دهد که آنترپپی جهان افزایش یابد.

در بخش قبل ذکر شد که پتانسیل سلول ها تحت شرایطی اندازه گیری می شود، که جریان ناچیزی از سلول عبور کند. در نتیجه الکترون ها در اصل از یک نیم سلول به نیم سلول دیگر، تحت شرایط ترمودینامیکی برگشت پذیر انتقال می یابند. با به خاطر سپردن این مطلب، اجازه دهید سلول نشان داده شده در تصویر زیر را بررسی کنیم.



اگر مقدار dn مول الکترون از الکتروود منفی به الکتروود مثبت، جریان یابد، dn مول از واکنش زیر رخ خواهد داد:



مطابق با این تغییر انرژی آزاد گیبس (dG) سلول تغییر خواهد کرد و همانگونه که در یادآوری ۴-۱ و ۵-۱ توضیح داده شده است:

$$dG = dW_{\text{اضافی}} \quad (1-63)$$

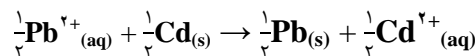
که اضافی dW به کار انجام شده در این فرایند (غیر از کار PdV) مربوط می باشد. در فرآیند فوق تنها بخش سهیم در این کمیت کار انجام شده در انتقال بار (-Fdn کولن) از طریق مدار خارجی به واسطه اختلاف پتانسیل سلول E بر حسب ولت است.

$$dG = dW_{\text{اضافی}} = (-Fdn) E_{\text{سلول}} \quad (1-64)$$

بنابراین در انتقال هر مول الکترون:

$$\Delta G = -FE_{\text{سلول}} \quad (1-65)$$

که ΔG به واکنش زیر مربوط است:



اگر فعالیت اجزاء سلول برابر با یک باشد:

$$\Delta G^{\circ} = -FE^{\circ} \quad (1-66)$$

بنابراین می توان دید که اندازه گیری پتانسیل سلول، اطلاعاتی درباره تغییرات انرژی آزاد فراهم می کند. به علاوه چون:

$$dG = VdP - SdT \quad (1-67)$$

می توان نتیجه گرفت که:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (1-68b) \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-68a)$$

$$F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \Delta S \quad , \quad F\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P = \Delta S^0 \quad (1-69)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (1-70)$$

$$\Delta H^0 = -FE^0 + TF\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P \quad (1-71)$$

از رابطه بالا می توان فهمید که آنتروپی و آنتالپی، واکنش سلولی می تواند از پتانسیل سلول و تغییرات آن با دما به دست آید.

### یادآوری ۵-۱ برخی توابع ترمودینامیکی

$$H = U + PV$$

آنتالپی از رابطه مقابل به دست می آید:

که  $U$  انرژی داخلی،  $P$  فشار و  $V$  حجم است. با جایگزینی عبارت آنتالپی، انرژی آزاد گیبس به شکل زیر حاصل می شود:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

در دما و فشار ثابت:

$$dG = dU + PdV - Tds \quad (i)$$

انرژی داخلی ( $dU$ ) از تغییرات گرمایی ( $dQ$ ) و از کار انجام شده توسط سیستم و یا کار انجام شده بر روی سیستم ( $dW$ ) ناشی می شود و تحت شرایط برگشت پذیر:

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev} = Tds + dW_{rev} = Tds + (-PdV + dW_{additional}) \quad (ii)$$

که  $-PdV$  کار انجام شده توسط سیستم برای انبساط در برابر فشار اتمسفر و  $dW_{additional}$  هر نوع کار دیگر است. با ترکیب کردن (i)

$$dG = dW_{additional} \quad (ii) \quad \text{و تحت شرایط برگشت پذیر:}$$

کمیت  $dW_{additional}$  به هر نوع کار انجام شده بر روی سیستم به غیر از کار  $PdV$  مربوط است. این کار ممکن است کار انجام شده در انتقال بار از طریق یک مدار الکتریکی بین دو پتانسیل الکتریکی مختلف باشد.

### ۱۵-۱ پتانسیل های الکترودی استاندارد و جهت پیشرفت واکنش شیمیایی

داده های پتانسیل الکترودی استاندارد یک سلول، از نظر ترمودینامیکی به ما در تعیین جهت پیشرفت واکنش سلولی کمک می کند. فرض کنید که بررسی سلول با استفاده از روش بخش ۱۳-۱ منجر به واکنش کلی سلول به شکل زیر شود:

$$\sum_i \nu_i R_i \rightarrow \sum_j \nu_j P_j \quad (1-72)$$

پتانسیل استاندارد سلول از رابطه زیر به دست می آید:

$$E^0_{cell} = E^0_{right} - E^0_{left} \quad (1-73)$$

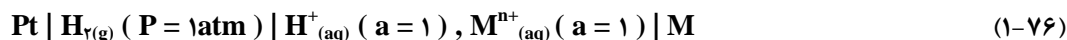
با توجه به آن که:

$$\Delta G^0 = -FE^0 = -RT \ln K \quad (1-74)$$

به دست خواهیم آورد که:

$$\ln KE^0 = \frac{RT}{F} \quad (1-75)$$

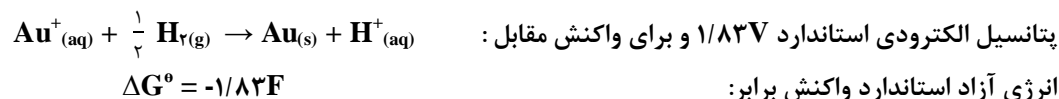
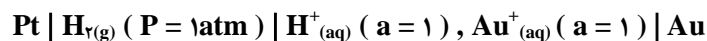
بنابراین می توان نتیجه گرفت که اگر  $E^0$  بزرگ تر از صفر باشد،  $K$  بزرگ تر از یک و اگر  $E^0$  کوچک تر از صفر باشد،  $K$  برای واکنش سلول از یک کوچک تر خواهد بود. به عنوان مثال SEP جفت یون فلزی / فلز را آنگونه که در سلول زیر نوشته شده در نظر بگیرد:



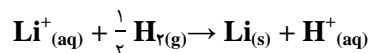
واکنش کلی این سلول به صورت زیر خواهد بود:



و بنابراین پتانسیل الکتروشیمیایی استاندارد جفت یون فلزی / فلز تعیین می کند که فلز با  $\text{H}^+$  واکنش دهد و گاز هیدروژن آزاد شود و یا واکنش ندهد. بنابراین به عنوان مثال در مورد طلا با سلول در نظر گرفتن سلول زیر:



و این بدان معنی است که طلا با اسید ( $\text{H}^+$ ) تحت شرایط ( $a_{\text{H}^+}$ ) واکنش نمی دهند و گاز هیدروژن آزاد نمی شود. برعکس پتانسیل الکترودی استاندارد زوج  $\text{Li} / \text{Li}^+$  برابر با  $-3/04\text{V}$  است و بنابراین برای واکنش زیر  $\Delta G^\circ = 3/04\text{F}$  می باشد.



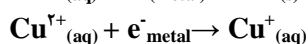
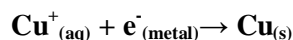
بنابراین واکنش  $\text{Li}$  با اسید، از نظر ترمودینامیکی خیلی مطلوب است. واکنش ناپذیری طلا و فعالیت لیتیم در محلول آبی اسید، پیش بینی شده به این طریق همراستای تجربه شیمیایی خواننده است.

با تعمیم مطالب فوق می توان فهمید که اگر عنصر فلزی  $\text{M}$  دارای پتانسیل الکترودی استاندارد منفی برای جفت  $\text{M} / \text{M}^{n+}$  باشد،  $\text{M}$  می تواند با اسید تحت شرایط استاندارد ( $a_{\text{H}^+} = 1$ ) واکنش داده و گاز هیدروژن آزاد شود. اگر پتانسیل الکترودی استاندارد مثبت باشد، از نظر ترمودینامیکی واکنش با محلول آبی اسید غیر ممکن است. با بررسی جدول 1-1 انتظار می رود  $\text{Zn}$  و  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  و واکنش با اسید، هیدروژن آزاد نماید در حالی که  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  و  $\text{Cu}$  واکنش نمی دهد.

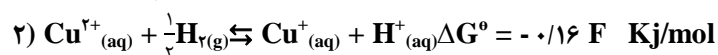
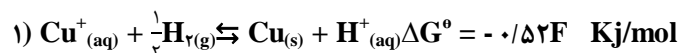
به عنوان مثالی دیگر، می دانیم مس قادر است در محلول آبی هر دو یون مس یک ظرفیتی ( $\text{I}$ ) و دو ظرفیتی ( $\text{II}$ ) را تشکیل دهد. اگر واکنش تسهیم نامتناسب مس ( $\text{I}$ ) را در نظر بگیریم:



این واکنش به دو واکنش مجزا تفکیک می شود:

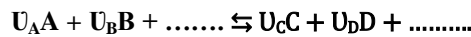


با مراجعه به جدول 1-1 می بینیم که  $E^\circ$  واکنش اول  $0/52\text{V}$  و واکنش دوم  $0/16\text{V}$  است. بنابراین برای واکنش های زیر:



یادآوری ۶- رابطه بین  $\Delta G^\circ$  و  $K$ :

واکنش شیمیایی کلی زیر را در نظر بگیرید:



به هنگام تعادل مجموع پتانسیل های شیمیایی واکنش دهنده ها با فرآورده ها برابر خواهد بود:

$$U_C \mu_C + U_D \mu_D + \dots = U_C \mu_C^\circ + U_A \mu_A^\circ +$$

$$+ RT \ln P_i \mu_i^\circ = \mu_i + RT \ln a_i \mu_i^\circ = \mu_i^\circ$$

بسته به اینکه گونه  $i$  در فاز محلول یا فاز گازی باشد  $a_i$  فعالیت و  $P_i$  فشار جزئی است. بنابراین در حالت محلول:

$$U_C \mu_C^\circ + U_D \mu_D^\circ + \dots - U_A \mu_A^\circ - U_B \mu_B^\circ - \dots = -U_C RT \ln a_C - U_D RT \ln a_D - \dots + U_A RT \ln a_A + U_B RT \ln a_B + \dots$$

$$= -RT (\ln a_C^{U_C} + \ln a_D^{U_D} + \dots - \ln a_A^{U_A} - \ln a_B^{U_B} - \dots) = -RT \ln \left\{ \frac{a_C^{U_C} a_D^{U_D} \dots}{a_A^{U_A} a_B^{U_B} \dots} \right\}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (i)$$

$$K_a = \frac{a_C^{U_C} a_D^{U_D} \dots}{a_A^{U_A} a_B^{U_B} \dots}, \quad \Delta G^\circ = \{U_C \mu_C^\circ + U_D \mu_D^\circ + \dots - U_A \mu_A^\circ - U_B \mu_B^\circ - \dots\}$$

برای فاز گازی استدلال مشابه منجر به:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (ii)$$

$$K_p = \frac{P_C^{U_C} P_D^{U_D} \dots}{P_A^{U_A} P_B^{U_B} \dots} \quad \text{که:}$$

رابطه های (i) و (ii) نشان می دهد که چگونه ثابت تعادل واکنش با تغییر انرژی آزاد ارتباط دارد. اگر  $\Delta G^\circ$  خیلی گرماده باشد ( $\Delta G^\circ < 0$ ) باشد، ثابت تعادل، به سمت محصول است و برعکس. جدول زیر این نکته را تایید می کند.

تغییرات  $\Delta G^\circ$  و مقادیر  $K$  مربوط به آن

$\Delta G^\circ$	$K$	توضیح
$-50 \text{ KJ/mol}$	$6 \times 10^8$	به سمت تولید فرآورده
$-10 \text{ KJ/mol}$	$57$	
$0$	$1$	
$+10 \text{ KJ/mol}$	$0.02$	
$+50 \text{ KJ/mol}$	$2 \times 10^{-9}$	به سمت تولید واکنش دهنده

$$\Delta G^\circ = \{U_C \mu_C^\circ + U_D \mu_D^\circ + \dots - U_A \mu_A^\circ - U_B \mu_B^\circ - \dots\} = \quad \text{توجه کنید که:}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس فرآورده های خالص , C} \\ \text{D در حالت استاندارد شان} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس واکنش دهنده های} \\ \text{خالص A , B در حالت استاندارد شان} \end{array} \right]$$

به عنوان مثال:

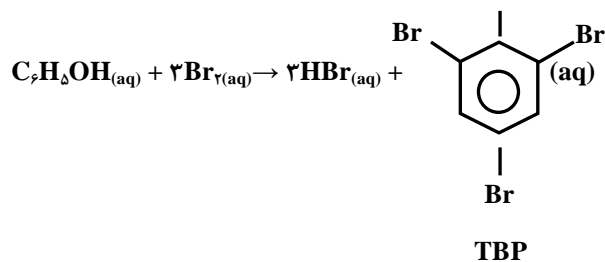
(a) واکنش دی نیتروژن تترااکسید جهت تشکیل نیتروژن (IV) اکسید:



$$\Delta G^\circ = 2\mu_{NO_2}^\circ - \mu_{N_2O_4}^\circ = \left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس 2 مول} \\ \text{NO}_2(g) \text{ در یک اتمسفر و دمای} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس 1 مول} \\ \text{N}_2\text{O}_4(g) \text{ در یک اتمسفر و دمای} \end{array} \right]$$

دمای معین که برای تعریف حالت استاندارد انتخاب می شود، اغلب  $298 \text{ K}$  است.

(b) برم دارکردن فنل و تشکیل تری برموفنل OH



$$K = \frac{a_{TBP} a_{HBr}^3}{a_{C_6H_5OH} a_{Br_2}^3}$$

$$\Delta G^\circ = 3\mu_{HBr(aq)}^\circ + \mu_{TBP(aq)}^\circ - 3\mu_{Br_2(aq)}^\circ - \mu_{C_6H_5OH(aq)}^\circ =$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس ۳ مول HBr در محلولی} \\ \text{با فعالیت واحد + امول TBP در محلولی با} \\ \text{فعالیت واحد و هردو در یک دمای معین} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{انرژی آزاد گیبس ۳ مول Br}_2 \text{ در محلولی با} \\ \text{فعالیت واحد + امول فنل در محلولی با} \\ \text{فعالیت واحد و هردو در یک دمای معین} \end{array} \right]$$

دوباره یادآوری می شود که دمای تعیین کننده حالت استاندارد باید مشخص شود مثلا  $\Delta G_{298}^\circ$ .

با کم کردن واکنش ۲ از واکنش ۱ داریم :

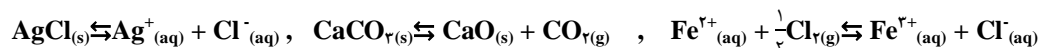
$$2Cu^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \quad \Delta G^\circ = (-0.52F) - (-0.16F) = -0.36F$$

$$K = \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}^2} = 1/2 \times 10^6 \text{ mol/dm}^3 \quad \text{و در دمای استاندارد } 298K$$

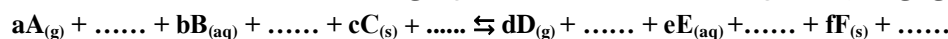
بنابراین وقوع واکنش تسهیم نامتناسب خیلی محتمل است. در واقع تسهیم نامتناسب مس(I) در محلول آبی خیلی سریع و با نیمه عمر کم تر از یک ثانیه رخ می دهد و فلز مس و یون مس(II) تشکیل می شود.

### یادآوری ۷-۱ ثابت های تعادل مختلط

در یادآوری ۶-۱ تعادلی را در فاز گازی و محلول بررسی کردیم. اغلب واکنش ها گونه هایی را دارند که در بیش از یک فاز هستند. به عنوان مثال:



اکنون تعادل سیستمی را بررسی می کنیم که در آن فازهای مختلف وجود دارد. واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید:



به هنگام تعادل مجموع پتانسیل شیمیایی واکنش دهنده ها با فرآورده ها برابر است:

$$a\mu_{A(g)} + \dots + b\mu_{B(aq)} + \dots + c\mu_{C(s)} + \dots = d\mu_{D(g)} + \dots + e\mu_{E(aq)} + \dots + f\mu_{F(s)} + \dots$$

$$\mu_{A(g)} = \mu_A^\circ + RT \ln P_A, \quad \mu_{B(aq)} = \mu_B^\circ + RT \ln [B(aq)], \quad \mu_{D(g)} = \mu_D^\circ + RT \ln P_D, \\ \mu_{E(aq)} = \mu_E^\circ + RT \ln [E(aq)], \quad \mu_{C(s)} = \mu_C^\circ, \quad \mu_{F(s)} = \mu_F^\circ$$

که  $\mu_i^\circ$  انرژی آزاد گیبس یک مول جامد خالص i تحت شرایط استاندارد (فشار اتمسفر و دمای 298K) است.

بنابراین:

$$\Delta G^{\circ} = \{ d\mu_D^{\circ} + \dots + e\mu_E^{\circ} + \dots + f\mu_F^{\circ} + \dots \} - \{ a\mu_A^{\circ} + \dots + b\mu_B^{\circ} + \dots + c\mu_C^{\circ} + \dots \} =$$

$$-dRT \ln P_D - \dots - eRT \ln [E_{(aq)}] - \dots + aRT \ln P_A + \dots + bRT \ln [B_{(aq)}] + \dots =$$

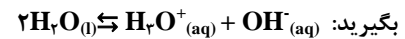
$$-RT \{ \ln P_D^d + \dots + \ln [E]^e + \dots - \ln P_A^a - \dots - \ln [B]^b - \dots \} =$$

$$-RT \ln \left\{ \frac{P_D^d \dots [E]^e}{P_A^a \dots [B]^b} \right\} = -RT \ln K, \quad K = \frac{P_D^d \dots [E]^e}{P_A^a \dots [B]^b}$$

همانگونه که مشاهده می شود ثابت تعادل حاوی گونه های گازی  $D, \dots, A$  و گونه های محلول  $E, \dots, B$  است و گونه های جامد  $F, \dots, C$  را در بر نمی گیرد. چون پتانسیل شیمیایی  $\mu_{FC}$  و  $\mu_{FD}$  در دمای معین ثابت است. و بر عکس برای گونه های  $A, B, D, E$  پتانسیل شیمیایی توسط فشار جزئی و غلظت تحت تاثیر قرار می گیرد. اکنون تعادل های نوشته شده در ابتدا را بررسی می کنیم. ثابت این تعادل ها به ترتیب:

$$K = [Ag^+][Cl^-] \text{ یا } K = a_{Ag^+} a_{Cl^-}, \quad K = P_{CO_2}, \quad K = \frac{[Cl^-][Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]P_{Cl_2}}$$

سرانجام حالتی را در نظر می گیریم که در آن حلال ( به عنوان مثال آب ) نیز یک واکنش دهنده است. فرآیند خود یونش آب را در نظر

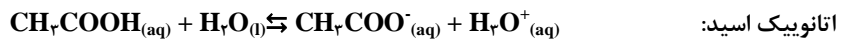


با تقریب خیلی خوب در مورد محلول های خیلی غلیظ:

$$= \mu_{H_2O(l)}^{\circ} \mu_{H_2O(l)}$$

این بدان معنی است که ثابت تعادل مناسب:  $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol.dm}^{-3}$  ( در دمای  $25^{\circ}C$  )

توجه کنید که معمولاً رابطه ( ۱-۸a ) بیش از رابطه ( ۱-۸b ) برای حلال استفاده می شود. همچنین برای تفکیک اسید ضعیف، مانند

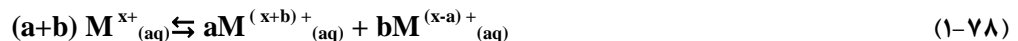


$$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ یا } K = \frac{a_{H_3O^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} \text{ ثابت تفکیک:}$$

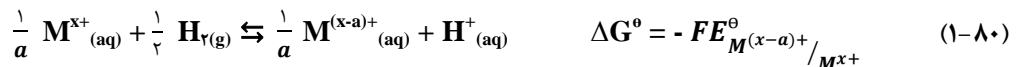
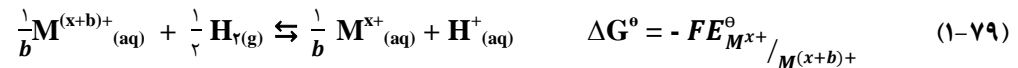
## ۱-۱۶ پتانسیل استاندارد الکترودی و تسهیم نامتناسب

در بخش ۱-۱۵ چگونگی استفاده از پتانسیل الکترودی، برای پیش بینی تسهیم نامتناسب مس (I) در محلول آبی نشان داده شد.

نتایج حاصل از این بخش را می توان به واکنش کلی زیر تعمیم داد:



بدر نظر گرفتن واکنش های مجزای زیر:



باضرب کردن معادله ۱-۸۰ در  $ab$  و معادله ۱-۷۹ در  $-ab$  و جمع آنها با هم به معادله کلی ۱-۷۸ می رسمیم. بنابراین:

$$\Delta G^{\circ} = -abF \left\{ E^{\circ}_{M^{(x-a)+}/M^{x+}} - E^{\circ}_{M^{x+}/M^{(x+b)+}} \right\} \quad (1-81)$$

این رابطه نشان می دهد که  $\Delta G^{\circ}$  در صورتی منفی و تسهیم نامتناسب مطلوب است که:

$$E^{\circ}_{M^{x+}/M^{(x+b)+}} < E^{\circ}_{M^{(x-a)+}/M^{x+}}$$

در مورد مس (I):  $E_{Cu^+/Cu^{2+}}^{\ominus} < E_{Cu/Cu^+}^{\ominus}$

و بنابراین تسهیم نامتناسب مطلوب است در حالی که:  $E_{Fe^{\ominus}/Fe^{2+}}^{\ominus} > E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\ominus}$

بنابراین واکنش:  $2Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}_{(aq)} + Fe_{(s)}$

مطلوب نیست و افزودن آهن به محلول آهن (III) منجر به تشکیل آهن (II) می شود.

### ۱۷-۱ پتانسیل الکترودی استاندارد و pH

تسهیم نامتناسب برم را در نظر بگیرید:



چون:  $E_{Br_2/BrO_3^-}^{\ominus} = 1/48 V$  ,  $E_{Br^-/Br_2}^{\ominus} = 1/06 V$

از معادله ۸۱-۱ برای معادله بالا نتیجه می شود که:

$$\Delta G^{\ominus} = -\Delta n F \{ 1/06 - 1/48 \} = 0/42 \times 5/1 F = 2/1 F \text{ KJ/mol}$$

بنابراین:  $K = \frac{a_{H^+}^6 a_{BrO_3^-} a_{Br^-}^5}{a_{Br_2}^2} = \exp\left(\frac{-2/01 F}{RT}\right) = 3/06 \times 10^{-36}$

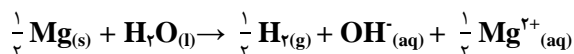
و در  $pH = 0$  که  $a_{H^+} = 1$  است، تسهیم نامتناسب مطلوب نمی باشد. در  $pH = 9$  می توان نتیجه گرفت که:

$$\frac{a_{BrO_3^-} a_{Br^-}^5}{a_{Br_2}^2} = 3/06 \times 10^{-36} \times (10^9)^6 = 3/06 \times 10^{18}$$

و در محلول بازی ضعیف، تسهیم نامتناسب از نظر ترمودینامیکی ممکن است. هر گاه یون پروتون یا هیدروکسید به عنوان جفت اکسایش-کاهش در واکنش های جدول ۱-۱ وجود داشته باشد، آن تعادل نسبت به pH محلول حساس خواهد بود و با تغییر این کمیت، تعادل ممکن است به سمت فرآورده یا واکنش دهنده جابه جا شود.

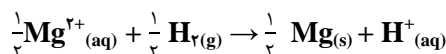
### ۱۸-۱ ترمودینامیک در برابر سینتیک

در بخش های قبل توضیحاتی راجع به استفاده از پتانسیل الکترودی، جهت پیش بینی موقعیت تعادل شیمیایی ارائه شد. گرچه پیش بینی ها تحت کنترل محدودیت های سینتیکی است. چرا که اگر واکنش از نظر ترمودینامیک مطلوب باشد، این سوال مطرح می شود که آیا با سرعت معقولی انجام خواهد شد؟ واکنش زیر را در نظر بگیرید:



جدول ۱-۱ نشان می دهد که در دمای ۲۹۸K:  $E_{Mg/Mg^{2+}}^{\ominus} = -2/36 V$

این بدان معنی است که برای واکنش:



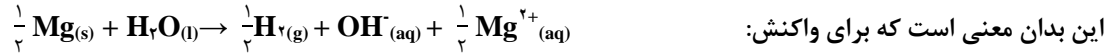
تغییر انرژی آزاد در ۲۹۸K برابر است با:  $\Delta G^{\ominus} = 2/36 F \text{ KJ/mol}$

به علاوه چون  $E_{H^+,OH^-/H_2O}^{\ominus} = -0/83 V$  است برای واکنش:





تغییر انرژی آزاد برابر است با:  $\Delta G^{\circ} = 0.82F \text{ KJ/mol}$



$$\Delta G^{\circ} = (0.82 - 2.36) F \text{ KJ/mol} = -1.54F \text{ KJ/mol}$$

بنابراین هنگامی که فلز منیزیم در آب فرو برده می شود، از نظر ترمودینامیکی آزاد شدن گاز هیدروژن مطلوب است. اما در عمل واکنشی رخ نمی دهد یا واکنش کمی انجام می شود، چون لایه نازکی از منیزیم اکسید روی سطح فلز وجود دارد و مانع وقوع واکنش می شود. لایه اکسید فلز را اثر ناپذیر می سازد. به همین دلیل آلومینیوم یا تیتانیوم نیز با آب واکنش نمی دهد.



شکل ۱۱-۱ غیر فعال شدن فلز منیزیم

به طور کلی، پتانسیل الکترودی استاندارد، می تواند نشان دهد که آیا واکنش از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر است یا خیر و اگر واکنش از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد، پتانسیل الکترودی استاندارد، چیزی در مورد سرعت احتمالی واکنش به ما نمی گوید.

## فصل دوم

### پذیرش غیرایده آل بودن: ضریب فعالیت

در این بخش رابطه بین غلظت و فعالیت توسعه داده شده است.

۲-۱ مقدمه

پتانسیل شیمیایی محلول ایده آل با رابطه های زیر تعیین می شود:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln [A] \quad (2-1) \quad \text{یا} \quad \mu_A = \mu_A^\nabla + RT \ln X_A \quad (2-2)$$

که به انتخاب ما برای کار کردن با غلظت یا کسر مولی بستگی دارد. برای محلول غیر ایده آل پتانسیل شیمیایی برابر است با:

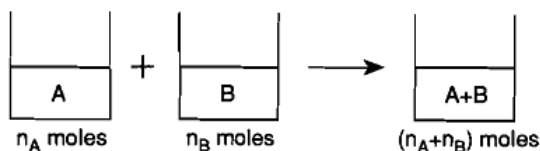
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A \quad (2-3)$$

که  $a_A$  غلظت موثر یا فعالیت A در محلول می باشد. فعالیت توسط ضریب فعالیت به غلظت ارتباط داده می شود:

$$a_A = \gamma_A [A] \quad (2-4)$$

مشخص است که اگر  $\gamma_A$  برابر یک باشد محلول ایده آل است و در غیر این صورت محلول غیر ایده آل بوده و میزان انحراف  $\gamma_A$  از یک اندازه ای از غیر ایده آل بودن محلول می باشد. در هر محلول معمولاً  $[A]$  مشخص است، اما  $a_A$  یا  $\gamma_A$  نامشخص می باشد. در این بخش خواهیم دید که برای حالت ویژه ای از محلول های الکترولیت رقیق محاسبه  $\gamma_A$  ممکن است. این محاسبه تئوری دبای - هوکل را در بر می گیرد که در بخش ۲-۴ بررسی می گردد. این محاسبه روشی را فراهم می کند که توسط آن فعالیت از طریق داده های غلظت ترکیب شده با محاسبه  $\gamma_A$  دبای - هوکل، کمی شده است. ابتدا برخی از نتایج مربوط به محلولهای ایده آل بررسی می شود و سپس در بخش ۲-۳ تفسیر کلی  $\gamma_A$  صورت می گیرد.

### ۲-۲ آنتروپی اختلاط: محلول های ایده آل



شکل ۲-۱ مخلوط کردن دو محلول

هنگامی که دو محلول مجزای حاوی  $n_A$  و  $n_B$  مول ماده A و B با هم مخلوط شود، چه رخ می دهد. انرژی های آزاد اولیه و نهایی از روابط زیر به دست می آید:

$$n_B \mu_B^\nabla + n_A \mu_A^\nabla = n_B \mu_B + n_A \mu_A \quad (2-6) \quad \text{انرژی آزاد اولیه} \quad (2-5)$$

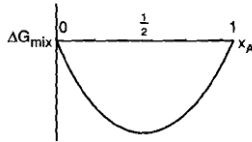
$$n_B RT \ln x_B + n_B \mu_B^\nabla + n_A RT \ln x_A + n_A \mu_A^\nabla = n_B \mu_B + n_A \mu_A \quad (2-7) \quad \text{انرژی آزاد نهایی}$$

$$\text{بنابراین:} \quad (2-8) \quad RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = \text{تغییر در انرژی آزاد}$$

$$\text{و} \quad (2-9) \quad \frac{RT}{n_A + n_B} (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = \text{انرژی آزاد مخلوط کردن هر مول محلول}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (2-10) \quad \text{و بنابراین:}$$

$\Delta G_{\text{mix}}$  بر حسب  $\text{kJ.mol}^{-1}$  اندازه گیری شده و منفی است. تغییر  $\Delta G_{\text{mix}}$  با  $x_A$  در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. توجه کنید که  $x_B = 1 - x_A$  می باشد. انرژی آزاد مخلوط بیشترین مقدار منفی خود را هنگامی به دست می آورد که  $x_A = x_B = 0.5$  باشد.



شکل ۲-۲ تغییر انرژی آزاد گیبس مخلوط با کسر مولی گونه A موجود

$$\text{با توجه به آن که:} \quad (2-11) \quad dG = VdP - SdT$$

$$(2-12) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

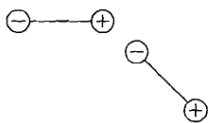
بنابراین آنتروپی مخلوط با مشتق گیری از رابطه ۲-۹ نسبت به دما به شکل زیر حاصل می شود:

$$(2-13) \quad \Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$(2-14) \quad \Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T\Delta S_{\text{mix}} \quad \text{و آنتالپی مخلوط برابر است با:}$$

بنابراین آنتالپی مخلوط برای محلول های ایده آل صفر است. از نظر فیزیکی این بدان معنی است که نیروهای بین مولکولی، مولکول های موجود در مخلوط برابر با نیرو های بین مولکولی مایع خالص است. به عبارت دیگر برهم کنش های  $A - B$  و  $A - A$ ,  $B - B$  یکسان است. بنابراین یکسان بون نیروهای برهم کنش راه دیگر توضیح محلول ایده آل می باشد.

از مطالب بالا نتیجه می گیریم که، غیر ایده آل بودن از عدم شباهت عمده نیروهای بین ذره ای ناشی می شود. اندکی تفکر روشن می سازد که محلول های الکترولیت در واقع باید غیر ایده آل باشد و این مسئله به جز برای محلول های خیلی رقیق ( $10^{-3} M <$ ) دیده شده است. به عنوان مثال محلول آبی  $\text{NaCl}$  را در نظر بگیرید. گونه های موجود در این محلول، کاتیون های  $\text{Na}^+$ ، آنیون های  $\text{Cl}^-$  و مولکول های قطبی آب هستند. مشخص است که برهم کنش های  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  و  $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$  خیلی متفاوت دارند و انتظار داریم که محلول غیرایده آل باشد. بنابراین در بررسی الکترودها و پتانسیل آنها، زمانی که از معادله نرنست استفاده می شود، باید به جای غلظت، فعالیت را به کار ببریم. به این منظور لازم است که  $\gamma$  محاسبه شود تا این دو کمیت (غلظت و فعالیت) را توسط رابطه ۴-۲ به هم ارتباط دهد.

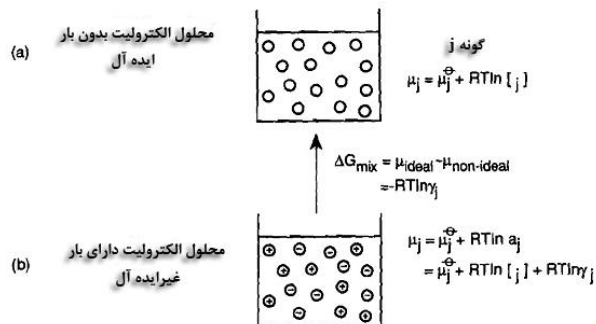


وجود نیروهای بین مولکولی، برای نگه داشتن مولکول ها در حالت مایع ضروری است. نیروهای بین مولکولی همانطور که در شکل نشان داده شده، ممکن است از برهم کنش دوقطبی ها (مانند  $\text{HF}$  مایع) یا از نیروهای واندروالسی بین مولکول ها (مانند بنزن مایع  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) حاصل شود.

این حقیقت که برای یک محلول ایده آل  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$  است، بدان معنی است که به هنگام مخلوط کردن دو جزء  $A$  و  $B$  گرما آزاد یا گرفته نمی شود. اگر نیرو های بین مولکول های  $A$  و  $B$  قوی تر از مولکول های مجزای  $A$  و  $B$  باشد، بر اثر مخلوط شدن باید گرما آزاد گردد و اگر ضعیف تر باشد باید گرما جذب شود.

### ۲-۳ تفسیر ضریب فعالیت

اجازه دهید، محلول الکترولیت غیرایده آلی را مانند آنچه در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، بررسی کنیم. محلول حاوی تعداد یکسانی آنیون و کاتیون است.



شکل ۲-۳

(a) حالتی خیالی بدون یون های باردار  
 (b) محلول غیر ایده آل واقعی دارای بار

برهم کنش های نابرابر بین گونه های شیمیایی مختلف (کاتیون ها، آنیون ها و حلال) منجر به آن می شود که همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد، محلول را غیر ایده آل در نظر بگیریم. بنابراین برای گونه شیمیایی  $j$  پتانسیل شیمیایی از رابطه زیر به دست می آید:

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln [j] + RT \ln \gamma_j \quad (1-16) \quad \text{یا} \quad \mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j \quad (2-15)$$

حال محلولی کاملا مشابه را در نظر بگیرید که فاقد یون باردار است. این محلول در بخش بالایی شکل ۲-۳ نشان داده شده است و تحت این شرایط رفتار محلول خیلی نزدیک به ایده آل خواهد بود. بنابراین:

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln [j] \quad (2-17)$$

جالب است پرسیده شود که تعبیر انرژی آزاد مولی گونه  $j$  در حالت باردار بودن و بدون بار بودن چه قدر است. بدین معنی که مقدار  $\Delta G$  مربوط به رفتن از ظرف پایین به ظرف بالا چه قدر است. این مقدار از اختلاف پتانسیل بین دو حالت به دست می آید:

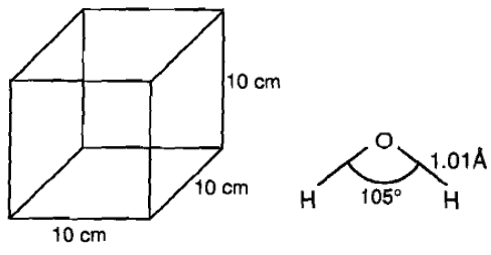
$$\Delta G = (\mu_j^\ominus + RT \ln [j]) - (\mu_j^\ominus + RT \ln [j] + RT \ln \gamma_j) = -RT \ln \gamma_j \quad (2-18)$$

این رابطه نشان می دهد که ضریب فعالیت  $\gamma_j$  در محلول الکترولیت غیرایده آل با تغییر انرژی آزاد روی یون های بدون بار ارتباط نزدیک دارد. اگر  $\gamma_j$  از یک کمتر باشد، گونه باردار انرژی آزاد پایین تری دارد، در حالی که اگر  $\gamma_j$  از یک بزرگتر باشد، در شرایط موهومی بدون بار پایدارتر خواهد بود. برای آزمایش محلول های الکترولیت رقیق (همانگونه که در بخش ۴ خواهیم دید)  $\gamma_j < 1$  است و این مطابق محلولی از یون هایی است که نسبت به حالت گونه های بدون بار خیلی پایدارترند.

سوال دیگری که پیش می آید این است که چرا بار باید به پایداری محلول کمک کند؟ در نگاه نخست این مخالف عقاید عمومی به نظر می رسد. چون تعداد یکسانی کاتیون و آنیون در محلول وجود دارد، معقول است انتظار داشته باشیم که ناپایدار شدن به دلیل دافعه بین یون های همنام به میزان پایدار شدن بین یونهای ناهمنام باشد. دلیل پایداری می تواند با در نظر گرفتن یک یون مجزا در محلول آبی سدیم کلرید (مثلا کاتیون) و تفکر در خصوص حرکت آن فهمیده شود. محلول حاوی کاتیون، آنیون و مولکول های حلال است اما مولکول های حلال خیلی بیش تر است. به عنوان مثال در آب خالص:

$$[H_2O] = \frac{\text{جرم یک لیتر آب}}{\text{جرم مولکولی نسبی آب}} = \frac{1000}{18} \approx 56 \text{ M}$$

بنابراین در محلول ۰/۱M سدیم کلرید، بیش از ۵۰۰ مولکول آب به ازاء هر کاتیون سدیم یا آنیون کلرید وجود دارد. این بدان معنی است که میانگین فاصله یون-یون واقعا زیاد است.



مکعبی با ابعاد  $10\text{Cm} \times 10\text{Cm} \times 10\text{Cm}$  از محلول ۰/۱ مولار NaCl در نظر بگیرید. این مکعب حاوی یک لیتر محلول است. بنابراین  $10^{23} \times 6 \times 0.1$  یون  $\text{Na}^+$  و همان تعداد یون  $\text{Cl}^-$  در آن وجود دارد. اگر میانگین فاصله  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$  برابر  $d\text{Cm}$  باشد:

$$\left(\frac{d}{10}\right)^3 = 0.1 \times 6 \times 10^{23} = 60 \times 10^{21}$$

بنابراین  $d \approx 25 \text{ \AA} = 2.5 \text{ nm} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ Cm}$  است. این فاصله در مقایسه با اندازه مولکول آب بزرگ است.

بنابراین اگر یون ها به مقدار زیاد حرکت کنند، به طور قابل توجه با مولکول های حلال برخورد می کنند. هر چند گاه گاهی با دیگر یون ها ( کاتیون ها و آنیون ها ) برخورد خواهند کرد. اگر تحرک یون های محلول کاملا تصادفی باشد، برخورد کاتیون با دیگر کاتیونها به تعداد دفعات برخورد با آنیون ها خواهد بود، بنابراین میزان ناپایدار شدن کاتیون به واسطه دافعه، برابر با میزان پایدار شدن به واسطه جاذبه کاتیون- آنیون است. گرچه برخی استدلال ها، نشان می دهد که چون یون ها یکدیگر را جذب یا دفع میکنند، این شانس وجود دارد که کاتیون در طی حرکت اش با آنیون ها نسبت به کاتیون ها قدری بیش تر برخورد نماید. به عبارت دیگر تحرک کاتیون ( یا هر یون دیگر ) در محلول تدریجی نه کاملا تصادفی است. جابه جایی یون ها به گونه ای است که یون های با بار مخالف با فرکانس قدری بیش تر نسبت به یون های با بار یکسان به هم برخورد دارند. این مسئله سبب می شود که یون ها پایداری ویژه ای در مقایسه با هر دو حالت حرکت تصادفی یا موهومی که گونه ها بدون بارند، داشته باشند. در بالا نتیجه شد که کمیت  $RT \ln \gamma$  اختلاف انرژی آزاد گیبس را در یک محلول غیرایده آل ( بین حالتی که گونه ها بدون بارند ) تقریبا ایده آل ( و گونه های باردار ) نشان می دهد. بحث ما در این بخش در مورد تحرک یونی منجر به این شد که تصدیق کنیم، اساس فیزیکی اختلاف انرژی آزاد ( دست کم در محلول های رقیق )، تحرک شبه آرایش یافته کولنی یون ها است که اطمینان می دهد، یون های با بار یکسان کم تر از یون های با بار مخالف به هم برخورد می کنند و بنابراین پایداری در محلول ایجاد می شود.

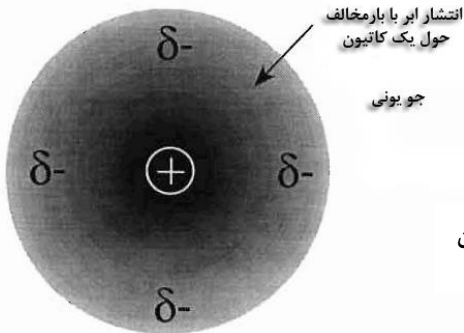
بعدا خواهیم دید که در محلولهای غلیظ باید به برهم کنش یون - حلال نیز توجه شود. این مسئله در بخش ۵-۲ شرح داده شده است.

#### ۴-۲ نظریه دبا - هوکل

بیان شد که برای محلول الکترولیت رقیق، ضریب فعالیت معمولا از یک کمتر است ( $\gamma < 1$ ). این بدان معنی است که محلول به میزان  $RT \ln \gamma$  در مقایسه با حالت موهومی که یون باردار وجود ندارد، پایدارتر است. در بخش قبل دیدیم که منشا این پایداری، از این حقیقت سرچشمه می گیرد که آنیون ها با یونهای دارای بارمخالف بیش از یون های با بار یکسان مواجه می شوند. اجازه دهید توزیع بار را حول یک یون بررسی کنیم.

در یک میانگین زمانی انتشار بار باید تقارنی کروی داشته باشد و این حقیقت را که تجمعی از یون های با بار مخالف حول یک یون وجود دارد منعکس می سازد. شکل ۴-۲ تصویری از میانگین زمانی انتشار بار حول یک کاتیون را نشان می دهد. مقدار بار منفی به صورت شعاعی به سمت خارج کاتیون کاهش می یابد. در فاصله خیلی دور از یون بار منفی مربوط به توده محلول صفر می گردد و به اندازه کافی از کاتیون دور می شود که خنثی بودن الکتریکی آن توسط توده محلول مختل نمی شود. انتشار بار برای یک آنیون در

شکل ۲-۵ نشان داده شده است. ابر باردار دارای تقارن کروی، نشان داده شده در شکل های ۲-۴ و ۲-۵ به جو یونی کاتیون یا آنیون اشاره دارد. بار خالص جو یونی در هر حالت، باری واحد با علامت مخالف یون مرکزی است.

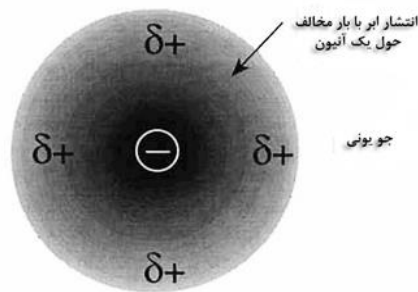


شکل ۲-۴ میانگین زمانی ابر باردار حول یک کاتیون

بینش ایجاد شده توسط شکل های ۲-۴ و ۲-۵ ابزاری برای محاسبه ضریب فعالیت آنیون ها و کاتیون ها در محلول فراهم می کند. بویژه می توانیم انتشار بار را در جو یونی حول یک یون معین محاسبه کنیم و سپس آن را برای کمی کردن پایداری یون به کار ببریم. این محاسبه هنگامی که به یک مول یون افزایش می یابد باید معادل  $RT \ln \gamma_j$  باشد، که  $\gamma_j$  ضریب فعالیت یون  $j$  است. انحراف از ایده آل بودن به کمیتی بستگی دارد که قدرت یونی ( $I$ ) محلول نامیده می شود و به شکل زیر تعریف می گردد.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (2-19)$$

که  $\Sigma$  مجموع یون های موجود در محلول است و  $C_i$  غلظت یون  $i$  و  $Z_i$  بار آن است. به کارگیری معادله ۲-۱۹ در یادآوری ۲-۱ با مثال نشان داده شده است.



شکل ۲-۵ میانگین زمانی ابر باردار حول یک آنیون

معادله اصلی نظریه دبی - هوکل به شکل زیر است:

$$\log_{10} \gamma_j = -A Z_j^2 \sqrt{I} \quad (2-20)$$

که  $Z_j$  بار روی یون و  $A$  پارامتر وابسته به دما و حلال است و برای آب در دمای  $25^\circ \text{C}$  برابر  $A \approx 0.5$  است. در محاسبه پایداری الکتروستاتیک ایجاد شده روی یک یون توسط جو یونی آن، به منظور برقراری رابطه ۲-۲۰ چندین فرض به کاررفته است.

(i) دلیل غیرایده آل بودن محلول منحصر از برهم کنش های کولنی بین یون ها ناشی می شود و به هیچ وجه به عنوان مثال از برهم کنش یون - حلال ایجاد نمی گردد.

(ii) برهم کنش های یونی به طور کمی توسط قانون کولن برای بارهای نقطه ای شرح داده شده است (یادآوری ۲-۲). این نشان می دهد که اثرات حلال فقط منحصر به کاهش نیروهای بین یونی توسط ثابت دی الکترونیک است.

(iii) الکتروولتیت کاملاً تفکیک شده است و مقدار قابل توجهی جفت یون وجود ندارد. این بدان معنی است که نیروهای خارجی بین یون ها ضعیف تر از نیروهای گرمایی درون محلولی است که یونها در آن با هم یا جدا جابه جا می شوند.

یادآوری ۱-۲ محاسبه قدرت یونی

قدرت یونی به شکل زیر تعریف می شود:

$$I = \frac{1}{\nu} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{\nu} [\text{مجموع حاصل ضرب غلظت یون های موجود در محلول به توان بار هر یون}]$$

به عنوان مثال محلول ۰/۱ مولار  $MgCl_2$  را در نظر بگیرید:

$$I = \frac{1}{\nu} [0.1 \times (+2)^2 + 0.2 \times (-1)^2] = 0.3 \text{ M}$$

قدرت یونی در این مورد از غلظت بیش تر است.

به عنوان مثالی دیگر محلول ۰/۱ مولار  $NaCl$  را در نظر بگیرید:

$$I = \frac{1}{\nu} [0.1 \times (+1)^2 + 0.1 \times (-1)^2] = 0.1 \text{ M}$$

در این حالت، قدرت یونی با غلظت مولار برابر است. این نتیجه ای کلی برای گونه های با فرمول  $M^+X^-$  است.

جفت های یونی هنگامی تشکیل می شوند که یک کاتیون و یک آنیون در محلول به صورت یک نهاد مجزا یافت می شود. جفت های یونی هنگامی وجود دارند که الکتروولتیت ها در حلال هایی با قطبیت پایین حل می شوند.

این فرضیه ها به خوبی در محلول های رقیق کار می کنند، به گونه ای که برای غلظت های یونی کم تر از تقریباً  $10^{-2} M$  رابطه ۲-۲۰ قانون حدی دبای هوکل نامیده می شود و به طور کمی کار می کند. قانون حدی دبای - هوکل نشان می دهد که انحراف از ایده آل بودن با جذر قدرت یونی، افزایش می یابد. جالب توجه است که چرا باید بر جو یونی تمرکز کرد. اندازه موثر جویونی با طول دبای اندازه گیری می شود و همانطور که در شکل ۶-۲ نشان داده شده، نشانی از فاصله بین هریون و میانگین موقعیت بار در جویونی آن می دهد. هرچه غلظت بیش تر باشد طول دبای کم تر است. به عنوان مثال در محلول آبی  $10^{-2} M$  از الکتروولیتی با فرمول  $MX$  طول دبای نزدیک به  $100 \text{ \AA}$  و برای محلول  $10^{-1} M$  برابر  $10 \text{ \AA}$  است. به طور کلی برای چنین الکتروولتیت هایی:

$$(2-21) \quad \text{طول دبای} \propto \frac{1}{\sqrt{I}}$$

این رابطه نشان می دهد که با افزایش قدرت یونی فاصله بین یون مرکزی و بار در جویونی کاهش می یابد. در نتیجه با توجه به قانون کولن انتظار می رود، پایداری الکتروستاتیک یون توسط جویونی افزایش یابد، به طوریکه  $\gamma_i$  کوچک تر شده و محلول غیرایده آل تر می گردد.

۵-۲ محدودیت های نظریه دبای - هوکل

در بخش ۴ چگونگی امکان اندازه گیری ضرایب فعالیت توضیح داده شده است. نمونه ای از نتایج در شکل ۷-۲ گردآوری شده است. توجه کنید که محور  $\gamma$  لگاریتم (مبنای ۱۰) ضریب فعالیت یونی  $\gamma_i$  را نشان می دهد و  $\log_{10} \gamma_i = 0$  به  $\gamma_i = 1$  و ایده آل بودن مربوط است. محور  $x$  جذر قدرت یونی را نشان می دهد. در نمودار داده های تجربی با نقطه نشان داده شده است. در نمودار مشخص است که قانون حدی دبای - هوکل (نشان داده شده با  $DHL$ )  $\sqrt{I} \log_{10} \gamma_i = -AZ_j^2$  در محلول رقیق به خوبی صدق می کند (تا حدود غلظت  $10^{-2} M$ )، اما در غلظت های بالاتر انحراف از ایده آل بودن افزایش می یابد. خط نشان داده شده با  $EDHL$  رابطه زیر را ارائه

می کند که قانون دبابی-هوکل بسط یافته است. این رابطه خیلی شبیه رابطه ۲۰-۲ بوده و فقط عبارت جدیدی در مخرج وارد شده است:

$$\log_1 \gamma_j = - \frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (2-22)$$

### یادآوری ۱-۲ نیروی بین یونی

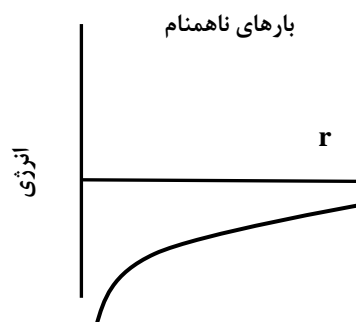
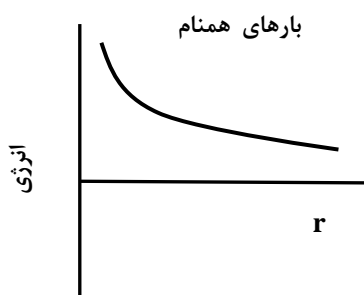
نیروی بین دو یون دارای بارهای  $Z_1$  و  $Z_2$  و با فاصله  $r$  از قانون کولن تعیین می شود:

$$\text{نیرو} \cdot \frac{1}{r^2} = - \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r}$$

که  $\epsilon_0$  گذردهی خلا بوده و مقدار آن  $10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$  است.  $\epsilon_r$  گذردهی نسبی یا ثابت دی الکتریک محیط جدا کننده یون ها است. انرژی حالت بالا برابراست با:

$$\text{انرژی} = \left( \frac{Z_1 Z_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \right) \cdot \frac{1}{r}$$

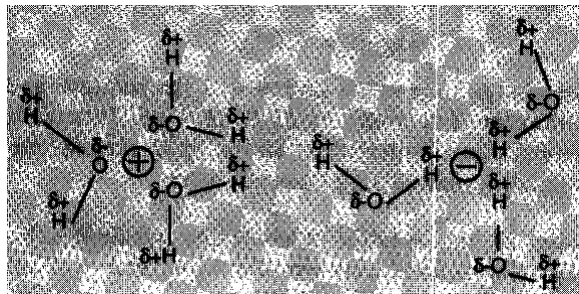
این مقدار، انرژی مورد نیاز برای جدا کردن یون ها از فاصله  $r$  تا بی نهایت است. این کمیت به صورت نموداری برای دو یون با بار یکسان و مخالف نشان داده شده است.



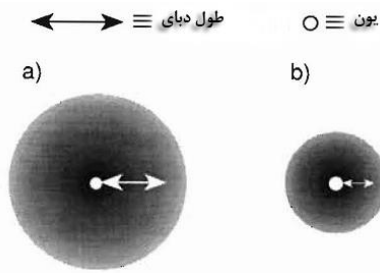
کمیت  $\epsilon_r$  مقدار کاهش برهم کنش یون های حل شده توسط حلال را اندازه می گیرد. برخی از مقادیر  $\epsilon_r$  برای حلال های رایج در  $25^\circ \text{C}$  عبارت است از:

$\text{C}_2\text{H}_6$ : ۲     $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ : ۴    پیریدین: ۱۲     $\text{CH}_3\text{OH}$ : ۳۳     $\text{CH}_3\text{CN}$ : ۳۶     $\text{Me}_2\text{SO}$ : ۴۷     $\text{H}_2\text{O}$ : ۷۸

مقدار  $\epsilon_r$  بدون قاعده با قطبیت حلال ارتباط دارد. چون مولکول های دو قطبی حلال می تواند به طور جزئی توسط یون ها هم تراز شود.

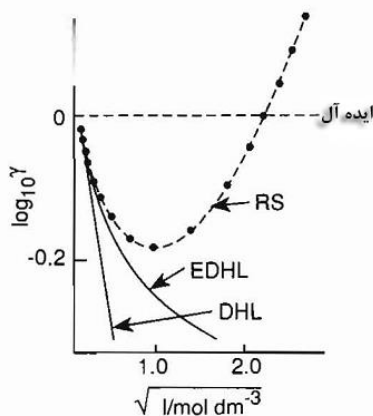






شکل ۶-۲ اندازه نسبی جویونی برای محلول های آبی حاوی الکتروولیت ساده  $M^+X^-$  در قدرت یونی (a) پایین (b) بالا

در این رابطه ثابت B همانند A (پارامتر وابسته به دما و حلال) است، در حالی که a شعاع یون  $\lambda$  می باشد. رابطه (۲-۲۲) به گونه ای دقیقاً مشابه رابطه (۲-۲۰) محقق می شود، به جز آن که یون ها به صورت بارهای نقطه ای عمل نمی کنند، بلکه به صورت کره هایی به شعاع a هستند. شکل ۷-۲ نشان می دهد که قانون دبابی- هوکل بسط یافته به طور کمی در غلظت های قدری بالاتر از قانون حدی دبابی- هوکل صدق می کند.



شکل ۷-۲ ضرایب فعالیت تجربی (●) و وابستگی آنها به قدرت یونی به صورت شماتیک نشان داده شده است.  
**DHL:** قانون حدی دبابی- هوکل  
**EDHL:** قانون دبابی- هوکل بسط یافته  
**RS:** روابط استوک و رابینسون

اگر شعاع یون a در قانون دبابی-هوکل بسط یافته به صفر میل کند رابطه دوباره به قانون حدی دبابی-هوکل ساده تبدیل می شود

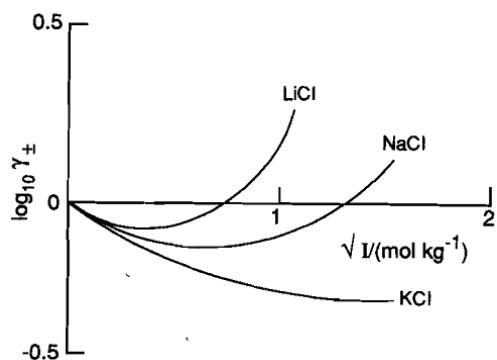
هیچ یک از رابطه های (۲-۲۰) و (۲-۲۲) نمی تواند افزایش در مقدار  $\gamma$  دیده شده در شکل ۷-۲ را پیش بینی کند. برای هر دو قانون حدی دبابی-هوکل و قانون دبابی-هوکل بسط یافته، افزایش قدرت یونی سبب می شود  $\log \gamma_i$  به حتی زیر صفر کاهش یابد. از نظر فیزیکی این بدان دلیل است که هر دو رابطه، انحراف از ایده آل بودن را به نیروهای الکترواستاتیک پایدار کننده هریون نسبت می دهند و با افزایش قدرت یونی اینها افزایش (جویونی کاهش) می یابد. مقایسه تئوری و عمل در شکل ۷-۲ نشان می دهد که برخی عوامل جدید باید در غلظت های بالاتر مهم باشد. خصوصیات خیلی جزئی مربوط به این عامل جدید ظاهر می شود، اگر ما ضریب فعالیت محلول های آبی  $NaCl$ ,  $LiCl$  و  $KCl$  را آنگونه که در شکل ۸-۲ نشان داده شده، مقایسه کنیم. محور  $\gamma$  به ضریب فعالیت یک یون مجزا مربوط نیست بلکه ضریب فعالیت میانگین ( $\gamma_{\pm}$ ) است و به شکل زیر برای الکتروولیت با فرمول  $MX$  تعریف می شود:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}} \quad (۲-۲۳)$$

به طور کلی میانگین ضریب فعالیت نمکی با فرمول  $M_aX_b$  با رابطه زیر داده می شود:

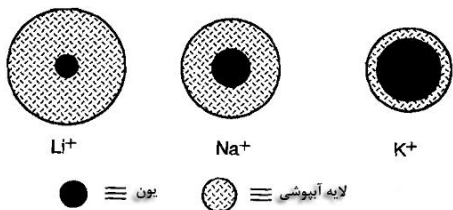
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{\frac{1}{a+b}}$$

قانون دبای هوکل برای  $\gamma_{\pm}$  به شکل مقابل است:  $\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$  که  $Z_+$  و  $Z_-$  بار آنیون و کاتیون است.



شکل ۸-۲ انحراف از ضرایب فعالیت ( $\gamma_{\pm}$ )  $NaCl$  ,  $LiCl$  و  $KCl$  با قدرت یونی محلول

همانطور که دیده می شود انحراف تجربی از قانون حدی دبای- هوکل و قانون دبای-هوکل بسط یافته با افزایش قدرت یونی برای  $LiCl$  زودتر و برای  $KCl$  دیرتر رخ می دهد. این بدان معنی است که عامل جدید موثر بر انحراف از ایده آل بودن برای  $Li^+$  بزرگ تر و برای  $K^+$  کوچک تر است.



شکل ۹-۲ آبپوشی کلی یون های لیتیم، سدیم و پتاسیم

دانسیتته بار روی کاتیون های فلزقلیایی به ترتیب  $K^+ > Na^+ > Li^+$  است. براساس این ترتیب کاتیون  $Li^+$  در محلول آبی شدیدتر ( آنگونه که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است ) و کاتیون  $K^+$  کم تر آبپوشیده می شود. این مشاهده دلالت می کند که انحراف از قانون حدی دبای-هوکل و قانون دبای-هوکل بسط یافته در غلظت های بالاتر به دلیل برهمکنش حلال-یون است.

جدول ۱-۲ آبیوشی یون های  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$

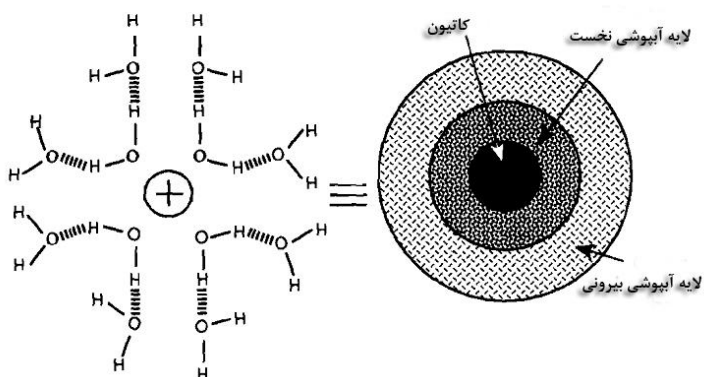
گونه ها	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$
(a) شعاع بلور ( $\text{Å}$ )	۰/۶	۰/۹۵	۱/۳۳
(b) شعاع آبیوشی ( $\text{Å}$ )	۲/۴	۱/۸	۱/۳
(c) عدد آبیوشی	۲-۲۲	۲-۱۳	۱-۶

(a) داده های حاصل از پراش اشعه ایکس (b) به دست آمده از قانون استوکس (فصل ۳ را ببینید)

(c) برآورد شده از روش های مختلف. گستره وسیع داده ها ماهیت خوب تعریف نشده لایه های آبیوشی و روش های تجربی چند گانه را نشان می دهد.

نحوه تاثیر، اثرات حلال-یون بر ضرایب فعالیت می تواند از بحث زیر درک شود. در بخش ۳-۲ دیدیم که کمیت  $RT\ln\gamma_i$  انرژی آزاد یون  $i$  توسط ماهیت بار آن است. مقدار  $\gamma_i < 1$  به انرژی های آزاد منفی (مطلوب)، در حالی که  $\gamma_i > 1$  به مقادیر مثبت مربوط است که در آن یون در حالت باردار خود در مقایسه با شرایط بدون بار موهومی ناپایدار می شود. بررسی شکل های ۲-۷ و ۲-۸ نشان می دهد که در قدرت های یونی بالا (غلظت های بالا)  $\gamma_i$  به بیش از واحد افزایش می یابد که متناسب با مقدار مثبت  $RT\ln\gamma_i$  است و بنابراین یون باردار در مقایسه با گونه بدون بار نسبتا ناپایدار می شود. گرچه غلظت هایی که در آن این حالت رخ می دهد خیلی بالا است (از مرتبه یک مول یا بیش تر). یون های الکترولیت به هنگام حل شدن در آب، آبیوشیده می شود و تعداد مولکول های آب مرتبط با هر یون می تواند خیلی بزرگ باشد. به عنوان مثال همانطور که در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده، حدود شش مولکول آب به طور مستقیم به کاتیون متصل شده و تعداد بیش تری مولکول آب به طور غیر مستقیم توسط پیوند هیدروژنی در خارج از لایه حلال پوشی اول به کاتیون متصل است. به عنوان مثال در حالت کاتیون  $Na^+$  تعداد کل مولکول های آبیوشی برآورد شده از ۲ تا ۱۳ تغییر می کند.

فرض کنید که مقدار مثلا ۱۰ را برای هر دو آنیون و کاتیون در نظر بگیریم. بنابراین در محلول ۱ مولار  $NaCl$  تقریبا ۲۰ مول از ۵۶ مول آب به دلیل آبیوشی یون ها درگیر خواهد شد. منشا ناپایداری یونی در غلظت های بالاتر به دلیل کاهش دسترس پذیری آب جهت حلال پوشی یون ها است. به عبارت دیگر در محلول های آبی غلیظ به دلیل مقدار محدود آب در دسترس، حلال پوشی یون ها به طور افزایشی ناتمام می ماند و یون ها نسبتا ناپایدار می شوند. این ناپایداری در تغییرات  $\gamma_i$  و  $\pm\gamma_i$  نشان داده شده در شکل ۲-۷ و ۲-۸ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۰ لایه های آبیوشی نخست و بیرونی

آبپوشی یونی در انحلال نمک ها در آب ضروری است. چون انرژی آزاد شده توسط آبپوشی برای غلبه بر انرژی شبکه (انرژی مورد نیاز برای شکستن بلور) به کار می رود.

اثرات برهم کنش یون آبپوشیده - حلال بر ضرایب فعالیت می تواند به وسیله رابطه رابینسون و استوکس کمی شود:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - \left( \frac{A(Z_+Z_-)\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} \right) + cI \quad (2-24)$$

که  $c$  به عنوان پارامتر ویژه حلال و حل شونده و تعیین کننده حلال پوشی یون ها عمل می کند. بررسی شکل ۷-۲ نشان می دهد که رابطه ۲-۲۴ که با  $RS$  نشان داده شده است می تواند داده های ضریب فعالیت تجربی را به طور کمی در گستره غلظتی کامل توضیح دهد. عبارت اول در سمت راست رابطه ۲-۲۴ عبارت دبی - هوکل بسط یافته برای برهم کنش های یون - یون است. عبارت دوم در سمت راست به برهم کنش یون - حلال و کاهش پایداری یون در قدرت های یونی بالا مربوط است. توجه کنید که دو عبارت در رابطه ۲-۲۴ علامت مخالف هم دارند.

#### ۶-۲ کاربردهای قانون حدی دبی - هوکل

در این بخش دو کاربرد از قانون حدی دبی - هوکل را بررسی می کنیم. یکی از آنها حلالیت نمک های کم محلول و دیگری سینتیک واکنش ها است.

حلالیت:

حلالیت نمک های کم محلول می تواند با افزایش قدرت یونی، اندکی افزایش یابد. به عنوان مثال حاصلضرب حلالیت نقره کلرید  $K_{sp} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = 1/7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$  و بنابراین حلالیت تقریباً  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1/3$  است. حلالیت  $AgCl$  با افزودن  $KNO_3$  اندکی بهبود می یابد و این فرآیند نمک زنی نامیده می شود. افزایش حلالیت به طور کلی با بررسی فرآیند زیر قابل درک است.



ثابت تعادل این تفکیک با رابطه زیر تعیین می شود:

$$K_{sp} = a_M \cdot a_n = \gamma_M [M^{Z+}] \gamma_X [X^{Z-}] = \gamma_{\pm}^{\nu} [X^{Z-}] [M^{Z+}] \quad (2-25)$$

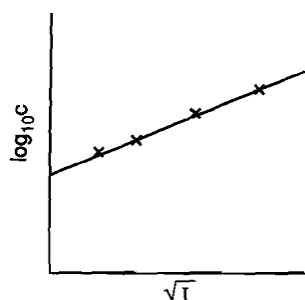
$$[X^{Z-}] = [M^{Z+}] = c \quad (2-26) \quad \text{غلظت آنیون و کاتیون با هم برابر است:}$$

$$\log_{10} K_{sp} = \nu \log \gamma_{\pm} + \nu \log c \quad (2-27) \quad \text{بنابراین:}$$

$$\log_{10} K_{sp} = -\nu AZ^{\nu} \sqrt{I} + \nu \log_{10} c \quad (2-28) \quad \text{با به کارگیری قانون حدی دبی - هوکل:}$$

که با بازآرایی رابطه انحراف غلظت یون های حل شده، با قدرت یونی را نشان می دهد:

$$\log_{10} c = \frac{1}{\nu} \log_{10} K_{sp} + Z^{\nu} A \sqrt{I} \quad (2-29)$$

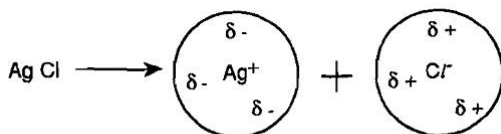


شکل ۱۱-۲ با نمک زنی یک نمک کم محلول، قدرت یونی محلول افزایش می یابد.

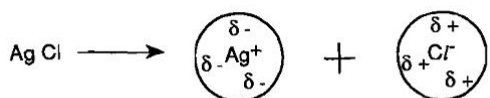
سوال کردن درباره علت فیزیکی این افزایش و تمرکز بر حالت ویژه نقره کلرید مفید است. هنگامی که  $\text{AgCl}$  در محلولی حل شود که  $\text{KNO}_3$  به تدریج به آن افزوده می شود، یون های  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Cl}^-$  جویونی اطراف خود را گسترش خواهند داد و یون را پایدار خواهند کرد. تعادل زیر را در نظر بگیرید:



پایداری تعادل را به سمت راست جابه جا کرده و بنابراین حلالیت نقره کلرید افزایش می یابد. با افزایش قدرت یونی ماده حل شونده، طول دبای جویونی به تدریج کم می شود. بنابراین هریون به بار (مخالف) احاطه کننده خود، نزدیک و نزدیک تر می شود و پایداری افزایش می یابد. این مسئله در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده است.



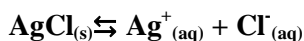
قدرت یونی پایین، جویونی را گسترش داده و پایداری یونی را کم می کند.



قدرت یونی بالا، جویونی را کوچک کرده و پایداری یونی را زیاد می کند.

شکل ۱۲-۲ انحلال  $\text{AgCl}$

در استخراج رابطه ۳۰-۲ قانون حدی دبای-هوکل به کار رفته است. این قانون فقط برای غلظت های زیر  $10^{-2} \text{M}$  معتبر است. بنابراین نتیجه نهایی فقط به طور کمی برای محلول های رقیق به کار می رود. در آخر یادآوری می کنیم که اثر قدرت یونی ضرورتاً تنها عامل مورد نیاز برای درک چگونگی تغییر ترکیب محلول با افزودن الکترولیت به آن نیست. به ویژه باید ذکر شود خیلی وقت ها اثر یون مشترک و تشکیل کمپلکس مهم است. این اثر می تواند با برگشت به مثال محلول نقره کلرید اشباع و افزودن  $\text{KCl}$  به جای  $\text{KNO}_3$  توضیح داده شود. حلالیت اندازه گیری شده، با غلظت کلی  $\text{Ag}^+$  حل شده در برابر غلظت یون کلرید افزوده شده در شکل ۱۳-۲ نشان داده شده است. در سمت چپ نمودار با افزایش غلظت یون کلرید حلالیت کاهش می یابد که دلیل آن اثر یون مشترک است و براساس تعادل زیر قابل درک می باشد:



اگر اثر فعالیت نادیده گرفته شود: (۲-۳۱)  $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$

این رابطه نشان می دهد که با افزایش غلظت  $[Cl^-]$ ، غلظت  $[Ag^+]$  کاهش می یابد و به صورت ریاضی:

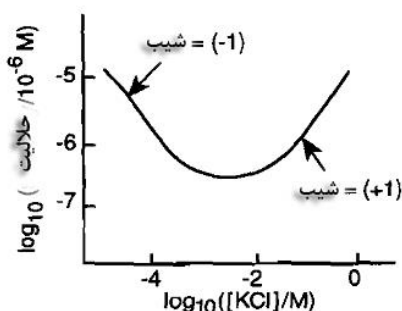
$$\log[Ag^+] = \log K_{sp} - \log[Cl^-] \quad (2-32)$$

و این رابطه نشان می دهد که شیب نمودار شکل ۱۳-۲ باید در نقاطی که اثر یون مشترک عمل می کند (-۱) باشد و این همان چیزی است که در شکل مشاهده می شود.

با افزایش بیش تر یون کلرید، در سمت راست نمودار دیده می شود که حلالیت افزایش یافته است و علت آن کمپلکس شدن و

تشکیل گونه های خطی  $AgCl_2^-$  است.  $AgCl_{(s)} + Cl_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_2^-(aq)$

$$K = \frac{[AgCl_2^-]}{[Cl^-]} \quad \text{اگر ثابت این تعادل } K \text{ باشد با نادیده گرفتن ضرایب فعالیت:}$$



شکل ۱۳-۲ حلالیت  $AgCl$  در محلول آبی  $KCl$

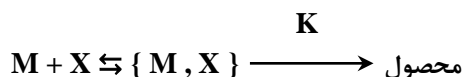
این رابطه پیش بینی می کند که با افزایش  $[Cl^-]$  مقدار  $[AgCl_2^-]$  و بنابراین نقره حل شده، افزایش خواهد یافت و به طور ریاضی:

$$\log[AgCl_2^-] = \log K + \log[Cl^-] \quad (2-33)$$

این رابطه نشان می دهد که جایی که فرآیند کمپلکس شدن رخ می دهد، باید شیب نمودار (+۱) باشد و این همان چیزی است که در شکل ۱۳-۲ دیده می شود.

اثر سینتیکی نمک

واکنش بین دو گونه باردار  $M$  و  $X$  را در نظر بگیرید:



که  $\{ M, X \}$  پیچیده فعال یا حالت گذار است و در متن با نماد  $\neq$  نشان داده شده است. اگر فرض کنیم حالت گذار با واکنش

دهنده  $M$  و  $X$  قبل از کامل شدن واکنش، پیش تعادلی با ثابت سرعت  $k$  ( $S^{-1}$ ) تشکیل می دهد بنابراین:

$$K = \frac{a_{\neq}}{a_M a_X} = \frac{[\neq]}{[M][X]} \frac{\gamma_{\neq}}{\gamma_M \gamma_X} \quad (2-34)$$

و سرعت واکنش برابر است با:  $\text{سرعت} = k[\neq] \quad (2-35)$

با ترکیب رابطه های (۲-۳۴) و (۲-۳۵):  $\text{سرعت} = kK \frac{\gamma_M \gamma_X}{\gamma_{\neq}} [M][X] \quad (2-36)$

بنابراین  $M$  و  $X$  با ثابت سرعت ظاهری مرتبه دوم واکنش می دهند.

$$k_{app} = kK \frac{\gamma_M \gamma_X}{\gamma_{\neq}} \quad (2-37)$$

$$\log_{10} k_{app} = \log_{10} kK + \log_{10} \gamma_M + \log_{10} \gamma_X - \log_{10} \gamma_{\neq} \quad (2-38)$$

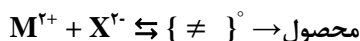
با بسط رابطه بالا و در نظر گرفتن رابطه حدی دبی- هوکل داریم:

$$\log_{10} k_{app} = \log_{10} kK - AZ_M^{\dagger} - AZ_X^{\dagger} \sqrt{I} + A(Z_M + Z_X)^{\dagger} \sqrt{I} \sqrt{I} = \log_{10} kK + 2AZ_M Z_X \sqrt{I} \quad (2-39)$$

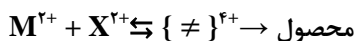
$$\left( \frac{k_{app}}{k_{I \rightarrow 0}} \right) = 2AZ_M Z_X \sqrt{I} \log_{10} \quad (2-40)$$

که  $k_{I \rightarrow 0}$  ثابت سرعت مرتبه دوم اندازه گیری شده در رقت بی نهایت،  $Z_M$  و  $Z_X$  بار روی یون های  $M$  و  $X$  می باشد.

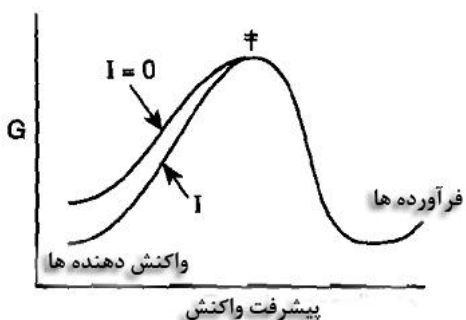
رابطه ۴۰-۲ نتیجه ای جالب دارد و پیش بینی می کند اگر قدرت یونی یک محلول با افزودن الکترولیتی بی اثر که فاقد  $M$  و  $X$  است و در واکنش نقشی غیر از تغییر قدرت یونی ندارد، تغییر کند، سرعت واکنش بین  $M$  و  $X$  تغییر خواهد کرد. پیش بینی می شود که اگر  $M$  و  $X$  بار یکسان داشته باشد (هر دو مثبت یا هر دو منفی باشد) افزایش قدرت یونی سرعت واکنش را افزایش دهد و اگر بار مخالف داشته باشد سرعت کاهش یابد. دلیل این رفتار اثر جو یونی روی واکنش دهنده های  $M$  و  $X$  و روی حالت گذار است. فرض کنید آنیون و کاتیون دو ظرفیتی واکنش دهند:



فرض کنید نمکی بی اثر افزوده شود. اثر این افزایش ایجاد یون هایی خواهد بود که واکنش دهنده هایی با جو یونی پدید می آورند و آنها را پایدار می کنند. در مقابل حالت گذار که خنثی است، جو یونی ندارد و انرژی آن بدون تغییر می ماند. اثر این افزایش بر نمودار انرژی آزاد واکنش دهنده ها با تغییر از رقت بینهایت تا قدرت یونی  $I$  در شکل ۱۴-۲ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می شود. همانطور که مشاهده می شود، سد واکنش افزایش یافته و مطابق رابطه ۴۰-۲ سرعت واکنش باید کم شود. حال فرض کنید دو کاتیون دو ظرفیتی با هم واکنش دهد:

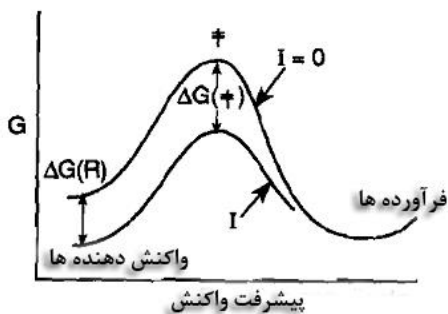


اکنون حالت گذار بار (+۴) دارد. نمودار انرژی آزاد همانند شکل ۱۴-۲ در شکل ۱۵-۲ نشان داده شده است. در این حالت واکنش دهنده ها و حالت گذار ( $\neq$ ) هر دو در مقایسه با حالت رقت بینهایت پایدار می شود، اگر قدرت یونی به مقدار  $I$  افزایش یابد.



شکل ۱۴-۲ نمودار انرژی آزاد واکنش کاتیون (+۲) و آنیون (-۲)

در قدرت یونی صفر و در قدرت یونی محدود  $I$



شکل ۱۵-۲ نمودار انرژی آزاد واکنش دو کاتیون (+۲) در قدرت یونی صفر و در قدرت یونی محدود I

با استفاده از استدلال های داده شده در بخش ۳-۲ می توان تغییرات انرژی آزاد داده شده در شکل ۱۵-۲ را به صورت کمی درآورد:

$$\Delta G(R) \propto [RT \ln \gamma_M + RT \ln \gamma_X] \quad , \quad \Delta G(\neq) \propto RT \ln \gamma_{\neq}$$

اگر فرض شود که قدرت یونی به گونه ای است که قانون حدی دبای-هوکل صدق می کند، با استفاده از رابطه:

$$\ln \gamma = \frac{2}{0.33} \log \gamma$$

$$\Delta G(\neq) \propto \frac{2}{0.33} RT \log \gamma_{\neq} = - \left( \frac{2}{0.33} ART \right) (+4) \sqrt{I}$$

$$\Delta G(R) \propto \frac{2}{0.33} RT [\log \gamma_M + \log \gamma_X] = - \left( \frac{2}{0.33} ART \right) [ (+2)^2 + (+2)^2 ] \sqrt{I}$$

از رابطه های بالا نتیجه می شود که حالت گذار نسبت به واکنش دهنده ها به مقدار بیش تری پایدار می شود چون:

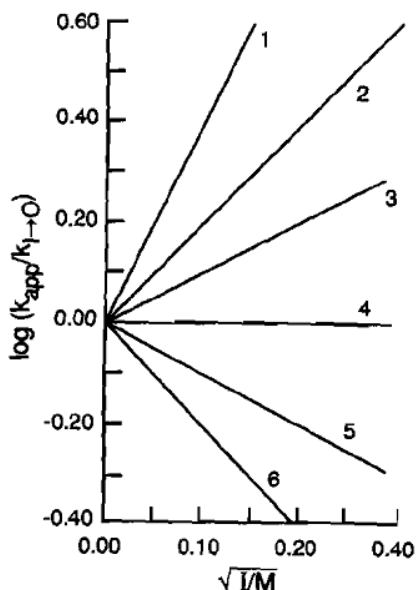
$$(+4)^2 > [ (+2)^2 + (+2)^2 ]$$

این بدان معنی است که با افزایش قدرت یونی سد سینتیکی واکنش کاهش یافته و در نتیجه سرعت واکنش بیش تر می شود.

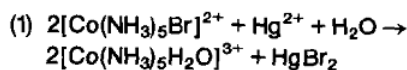
شکل ۱۶-۲ نتایج حاصل از سینتیک فرآیندهای مختلف را به صورت تابعی از قدرت یونی نشان می دهد. همانطور که دیده می شود،

نمودار خطی هر سیستم آنگونه که انتظار می رود متناسب با  $(z_M z_X)$  است. این داده ها می تواند به عنوان شاهدهی برای اعتبار

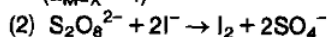
کمی قانون حدی دبای-هوکل برای غلظت های خیلی رقیق به کار رود.



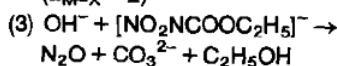
شکل ۱۶-۲ تغییر سرعت برخی از واکنش ها با قدرت یونی



$$(z_M z_X = 4)$$



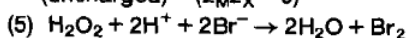
$$(z_M z_X = 2)$$



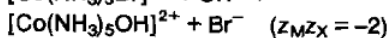
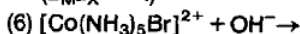
$$(z_M z_X = 1)$$



$$(\text{uncharged}) \quad (z_M z_X = 0)$$



$$(z_M z_X = -1)$$





## فصل سوم: مهاجرت یون ها

در این فصل فقط الکترولیت های کاملا تفکیک شده را بررسی خواهیم کرد. این الکترولیت ها به الکترولیت قوی مشهورند. در مقابل الکترولیت های ضعیف به عنوان مثال، اسیدهایی مانند اتانویک اسید  $\text{CH}_3\text{COOH}$  به میزان زیادی در محلول آبی تفکیک نشده هستند. نمونه هایی از الکترولیت های قوی شامل محلول آبی  $\text{HCl}$  یا  $\text{HNO}_3$  می شود.

### ۳-۱ دانسیته جریان و تغییرات ولتاژ

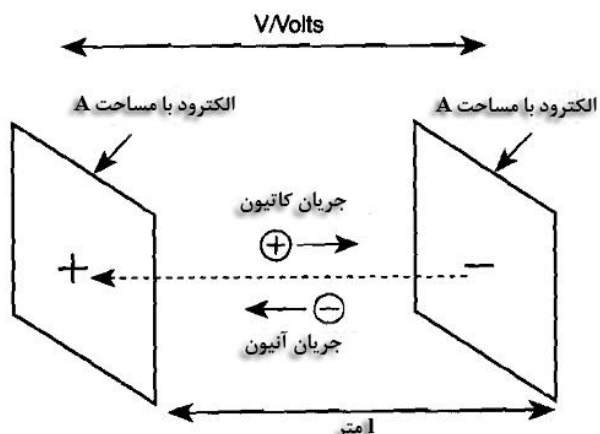
محلولی حاوی الکترولیت کاملا تفکیک شده را در نظر بگیرید که در آن دو اکتروود با مساحت  $A$  قرار داده شده است. فرض کنید جریان  $I$  بین دو اکتروود عبور داده شود. درون محلول بین دو اکتروود، کاتیون ها به سمت الکتروود منفی (کاتد) و آنیون ها به سمت الکتروود مثبت (آند) جابه جا می شوند. جابه جایی دو نوع یون اساس برقراری جریان در توده محلول است و عوامل مربوط به این فرآیند در این بخش اهمیت دارد. به طور خلاصه ماهیت عبور جریان در مرز مشترک اکتروود / محلول بررسی خواهد شد. آزمایش مورد نظر در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. توجه کنید که ولتاژ  $V$  برای عبور جریان در محلول به کاررفته و اکتروودها در فاصله  $l$  از هم قرار دارند. توده الکترولیت از رابطه زیر تبعیت می کند.

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (3-1)$$

که  $\rho$  مقاومت ویژه،  $k$  هدایت ویژه ( $\Omega^{-1}\text{Cm}^{-1}$ ) و  $R$  مقاومت محلول بین اکتروودها است. هدایت ویژه خاصیتی است که به ماهیت ماده شیمیایی و ترکیب محلول الکترولیت بستگی دارد. با بازآرایی معادله ۳-۱:

$$R = \frac{l}{kA} \quad (3-2)$$

این رابطه ما می گوید که مقاومت در برابر عبور جریان با افزایش فاصله بین اکتروودها و کوچک شدن اکتروود، افزایش می یابد. این پیش بینی با انتظارات شهودی همخوانی دارد.



شکل ۳-۱ جابه جایی آنیون ها و کاتیون ها بین دو اکتروود

اشتباه است اگر گفته شود، رابطه ۳-۲ می تواند عبور جریان را در یک میله فلزی که در آن حامل های بار الکترون ها هستند، همانند الکترولیت که در آن حامل بار کاتیون و آنیون است، شرح دهد.

علاوه بر رابطه (۳-۲)، محلول از قانون اهم نیز تبعیت می کند: (۳-۳)  $V = IR$

از ترکیب این رابطه با رابطه ۲-۳ رابطه زیر به دست می آید:

$$k = \left( \frac{A}{V} \right) \quad (3-4)$$

در این رابطه عبارت  $\left( \frac{I}{A} \right)$ ، دانسیته جریان (آمپر بر واحد سطح  $\text{Am}^{-2}$ ) و  $\left( \frac{V}{l} \right)$  تغییر ولتاژ (ولت بر متر  $\text{Vm}^{-1}$ ) در محلول است. با بازآرایی رابطه ۳-۴:

$$k = \left( \frac{V}{l} \right) \frac{I}{A} \quad (3-5)$$

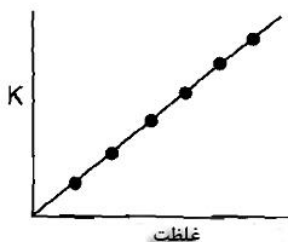
در رابطه ۳-۵ تغییر ولتاژ می تواند به عنوان نیروی موردنیاز برای ایجاد دانسیته جریان در محیطی با هدایت ویژه  $(k)$  در نظر گرفته شود.

### ۳-۲ هدایت مولی

اگر هدایت ویژه  $(k)$  محلول های مختلف به صورت تجربی بررسی شود، به آسانی مشخص می گردد که با تقریب خیلی خوب،  $k$  تابع خطی غلظت الکتروولیت است. این ویژگی در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. بنابراین معرفی هدایت مولی - تعریف شده به شکل زیر مفید می باشد:

$$\kappa = \frac{k}{c} \quad (3-6)$$

که واحد آن  $\Omega^{-1} \text{Cm}^2 \text{mol}^{-1}$  می باشد. وابستگی خطی هدایت ویژه به غلظت به آسانی قابل درک است: هر چه یون های حامل جریان بیش تر باشد، هدایت به ازای یک نیروی محرکه ثابت (تغییر ولتاژ) بیش تر است. برخی مقادیر هدایت مولی یون های مجزا در جدول ۳-۱ داده شده است.



شکل ۳-۲ هدایت ویژه با تقریب خیلی خوب وابستگی خطی با غلظت یون های موجود در محلول دارد.

بررسی جدول ۳-۱ نشان می دهد که  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  به طور غیر عادی در محلول آبی هدایت مولی بالایی دارند و هدایت مولی  $\text{Cl}^-$  و  $\text{K}^+$  خیلی به هم نزدیک است. روندهای دیگر به طور مختصر بحث خواهد شد.

جدول ۳-۱ به ما در پیش بینی هدایت مولی ( $\text{salt}^-$ ) هر نوع نمکی ( $\text{M}_a\text{X}_b$ ) کمک می کند. بر اثر انحلال یک مول نمک،  $a$  مول کاتیون با هدایت مولی  $+$  و  $b$  مول آنیون با هدایت مولی  $-$  تشکیل می شود بنابراین:

$$\text{salt}^- = a^- + b^- \quad (3-7)$$

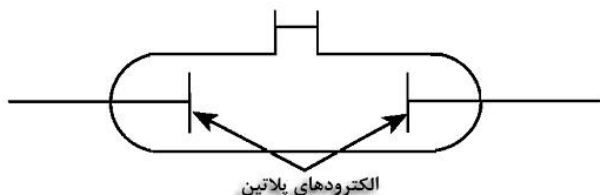
این رابطه با عنوان قانون مهاجرت مستقل یونی شناخته شده و همانگونه که در شکل ۳-۱ نشان داده شده، دلالت می کند که آنیون ها و کاتیون ها با تقریب خوبی اساسا مستقل از یکدیگر جابه جا می شوند.

جدول ۳-۱ هدایت یون مجزا در آب (۲۵ °C) بر حسب  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Ion	$\Lambda_+$	Ion	$\Lambda_-$
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	199
Li <sup>+</sup>	39	F <sup>-</sup>	55
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
Ag <sup>+</sup>	62	I <sup>-</sup>	77
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	74	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
Mg <sup>2+</sup>	106	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	158
Ca <sup>2+</sup>	119	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41
Ba <sup>2+</sup>	127	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	442

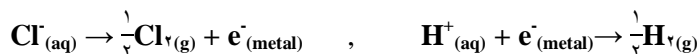
### ۳-۳ اندازه گیری هدایت ویژه و هدایت مولی

اندازه گیری هدایت، با استفاده از سلول نشان داده شده در شکل ۳-۳ به آسانی ممکن است.

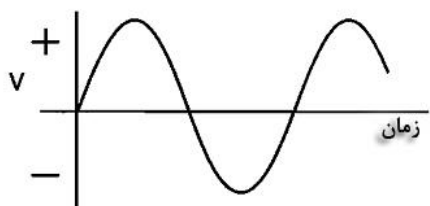


شکل ۳-۳ سلولی برای اندازه گیری هدایت

فرض کنید چنین آزمایشی برای بررسی مثلا هدایت هیدروکلریک اسید (H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>) انجام شده است. اگر آزمایش با جریان مستقیم صورت گیرد، یک الکتروود آند (+) و الکتروود دیگر کاتد (-) خواهد بود. ولتاژ اعمال شده بین دو الکتروود به میزان تغییر ولتاژ محلول تنظیم می شود که مهاجرت کاتیون ها و آنیون ها را همانطور که در ابتدای بخش توضیح داده شد، ایجاد می کند. برای وقوع مهاجرت تحت شرایط جریان مستقیم، باید الکتروولیز رخ دهد. بنابراین در آند کلر و در کاتد هیدروژن آزاد خواهد شد.

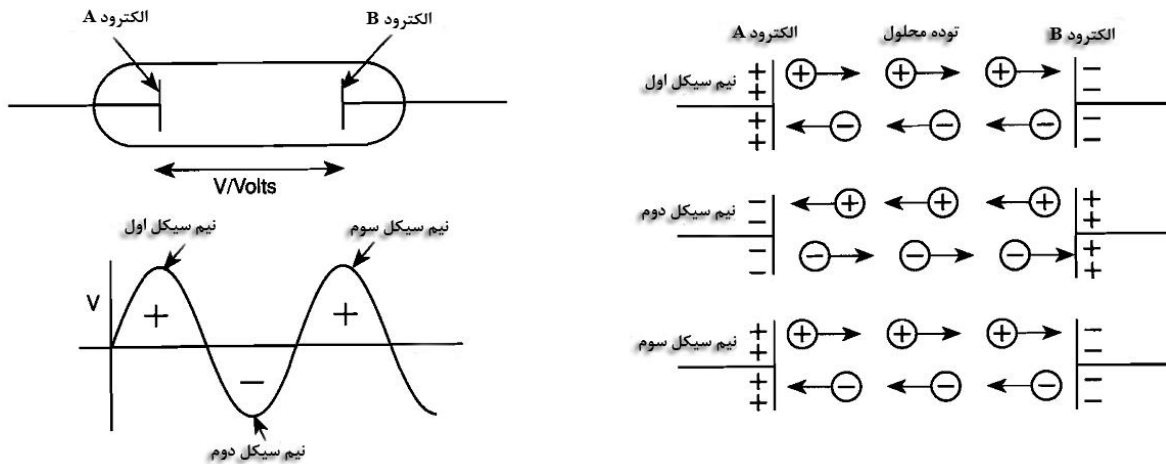


این بدان معنی است که در اثر عبور جریان، محلول از یون تهی می شود و بنابراین هدایت کاهش خواهد یافت. در نتیجه استفاده از جریان مستقیم برای اندازه گیری هدایت نامناسب است و جریان متناوب تقریبا ثابت در اندازه گیری هدایت استفاده می شود.



شکل ۳-۴ ولتاژ AC اعمال شده بین دو الکتروود سلول نشان داده شده در شکل ۳-۳ برای اندازه گیری هدایت محلول

فرکانس به کاررفته معمولا حدود 1KHz است. بنابراین قطبیت سلول ۲۰۰۰ بار در هر ثانیه تغییر می کند و هر الکتروود در هر نیم میلی ثانیه نقش آند و کاتد را بازی می کند. این دوره زمانی خیلی کوتاهتر از آن است که الکترون ها از داخل یا خارج فاز محلول به داخل یا خارج الکتروود انتقال یابند و بنابراین کلرید به کلر و یا  $H^+$  به هیدروژن تبدیل نمی شود. نقش منحصر به فرد نوسان سریع ولتاژ همانگونه که در شکل ۵-۳ نشان داده شده، جذب و دفع متوالی یون ها از سطح مشترک الکتروود/ محلول است.

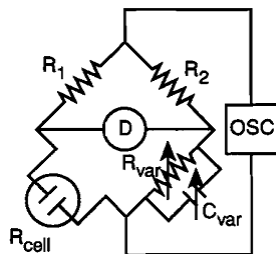


شکل ۵-۳ جابه جایی یون ها در محلول، ایجاد شده با اعمال ولتاژ AC بین الکتروودهای A و B سلول نشان داده شده در سلول بالا

جابه جایی یون ها به داخل و خارج سطح مشترک، جریانی متناوب در محلول ایجاد می کند و بنابراین در سراسر محلول بین دو الکتروود گسترش می یابد. اندازه گیری های هدایت صورت گرفته توسط سلول نشان داده شده در شکل ۳-۳ به طور مرسوم در پل واتستون نشان داده شده در شکل ۳-۶ قرار داده می شود. نوسانگر جریانی متناوب به مدار اعمال می کند. هنگامی که مقاومت متغییر ( $R_{var}$ ) به گونه ای تنظیم شود که جریان از آشکارساز D عبور نکند، پل موازنه است و مقاومت سلول می تواند از رابطه زیر به دست آید:

$$R_{cell} = R_{var} \frac{R_1}{R_2} \quad (3-8)$$

این رابطه ممکن می سازد که هدایت ویژه ( $k$ ) از رابطه ۳-۴ به دست آید و مقدار  $\frac{l}{A}$  را فراهم می کند. این مقدار ثابت سلول نامیده می شود و به آسانی به طور تجربی با استفاده از محلولی با هدایت مشخص به منظور درجه بندی (کالیبره کردن) پیدا می شود.



شکل ۳-۶ پل AC برای تعیین مقاومت سلول  $R_{cell}$ .  $R_{var}$  و  $C_{var}$  به ترتیب مقاومت متغییر و ظرفیت متغییر را نشان می دهد.

### ۳-۴ اعداد انتقال

محلول آبی لیتیم کلرید را در نظر بگیرید. جریان در محلول می تواند توسط کاتیون لیتیم و یا آنیون کلرید حمل شود (شکل ۳-۱). مقادیر هدایت یونی دو محلول عبارت است از:  $\Lambda_{Li} = 38/7 \Omega^{-1} \text{Cm} \text{mol}^{-1}$  و  $\Lambda_{Cl} = 76/3 \Omega^{-1} \text{Cm} \text{mol}^{-1}$ . از این مقادیر مشخص است که بیش تر جریان توسط یون کلرید حمل می شود. معرفی مفهوم اعداد انتقال  $t_+$  و  $t_-$  که جریان حمل شده به وسیله کاتیون و آنیون را نشان می دهد، مفید است. اعداد انتقال به شکل زیر تعریف می شود:

$$t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_- + \Lambda_+} \quad , \quad t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_- + \Lambda_+} \quad (3-9)$$

برای محلول آبی لیتیم کلرید:

$$t_- = \frac{76/3}{38/7 + 76/3} = 0/66 \quad , \quad t_+ = \frac{38/7}{38/7 + 76/3} = 0/34$$

مشهود است که ۶۶٪ جریان توسط یون کلرید حمل می شود و در مقابل برای محلول پتاسیم کلرید:

$$t_- = \frac{76/3}{73/5 + 76/3} = 0/51 \quad , \quad t_+ = \frac{73/5}{73/5 + 76/3} = 0/49$$

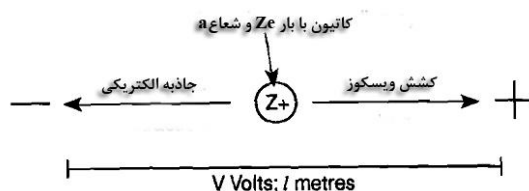
هر دو یون جریان را به طور مساوی حمل می کنند.

### ۳-۵ مدلی ساده برای هدایت مولی یون مجزا

شکل ۳-۷ نمایشی از نیروهای وارد بر کاتیون با بار  $Z$  را در تغییر ولتاژ  $V/l$  را نشان می دهد و کاتیون جاذبه الکتریکی به سمت الکتروود منفی به دلیل بارش حس می کند. نیروی جاذبه الکتریکی برابر است با:

$$ZeV/l \quad (3-10) = \text{نیروی الکتریکی}$$

که  $e$  (کولن) بار روی الکترون است.



شکل ۳-۷ نیروهای موثر بر یک کاتیون در میدان الکتریکی

به طور هم زمان یون، کشش ویسکوزی را تحمل خواهد کرد که تمایل به کند کردن جابه جایی به سمت الکتروود دارای بار منفی دارد. کشش ویسکوز می تواند به عنوان نیروی اصطکاک ناشی از جابه جایی یون روی مولکول های حلال در نظر گرفته شود، که مانع حرکت یون می گردد. برآورد دقیق مقدار نیروی بازدارنده مشکل است، اما برآوردی مفید با استفاده از قانون استوکس که به صورت تجربی برای کره های ماکروسکوپی انجام شده، ممکن است. در این حالت نیرو برابر است با:

$$6\pi a\eta v = \text{نیروی ویسکوز} \quad (3-11)$$

که  $a$  شعاع کره،  $v$  سرعت،  $\eta$  خاصیتی از محیط است که ویسکوزیته نامیده می شود. در جدول ۲-۳ چند ویسکوزیته لیست شده است. مشاهده می شود که نیروی بازدارنده اصطکاکی با افزایش سرعت جابه جایی یون افزایش می یابد. در نتیجه یون در محلول با شتاب جابه جا می شود تا اینکه به سرعت ثابت  $v$  برسد، سپس نیروهای جاذبه و دافعه با هم موازنه می شود، در این نقطه:

$$Ze \left( \frac{v}{l} \right) = \epsilon \pi a v \eta \quad (3-12)$$

اکنون هدایت مولار یون:

$$\lambda \propto \frac{v}{l} \propto \frac{Ze \left( \frac{v}{l} \right)}{\epsilon \pi a \eta \left( \frac{v}{l} \right)} \propto \frac{Ze}{\epsilon \pi a \eta} \quad (3-13)$$

این رابطه پیش بینی می کند که در موارد زیر باید - بزرگ باشد:

۱- یون های کوچک      ۲- یون دارای بار زیاد      ۳- حلال با ویسکوزیته پایین

جدول ۲-۳ ویسکوزیته حلال ها در دمای  $25^\circ \text{C}$

Solvent	$\eta/10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	0.89
CH <sub>3</sub> OH	0.54
Tetrahydrofuran	0.46
CH <sub>3</sub> CN	0.34
Glycerol	$\approx 10^4$

مقایسه پیش بینی های معادله ۳-۱۳ با داده های تجربی جدول ۳-۱ جالب توجه است. این مدل نسبت به بار خوب است چونکه به طور صحیح پیش بینی می کند که هدایت مولار فلزهای قلیایی خاکی دو ظرفیتی  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  بزرگ تر از کاتیون های تک ظرفیتی فلزهای قلیایی  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  است. همچنین این مدل پیش بینی می کند که:

$$\lambda_{\text{Li}^+} > \lambda_{\text{Na}^+} > \lambda_{\text{K}^+}$$

که خلاف روند گزارش شده در جدول ۳-۱ است. این نتیجه در نگاه اول خلاف روند کلی است چون شعاع یون های فاز گازی از روند

$$r_{\text{Li}^+} > r_{\text{Na}^+} > r_{\text{K}^+} \quad \text{زیر تبعیت می کند:}$$

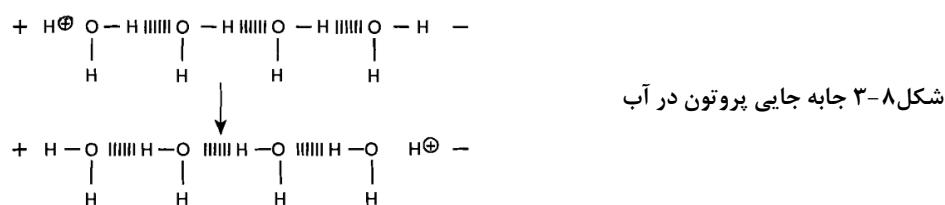
همچنین همانگونه که در بخش قبل توضیح داده شد، یون ها در محلول به شدت آبیوشیده اند و میزان آبیوشی از دانسیته بار یون

$$r_{\text{Li}^+} > r_{\text{Na}^+} > r_{\text{K}^+} \quad \text{تبعیت می کند. در نتیجه اندازه یون های آبیوشیده عبارت است از:}$$

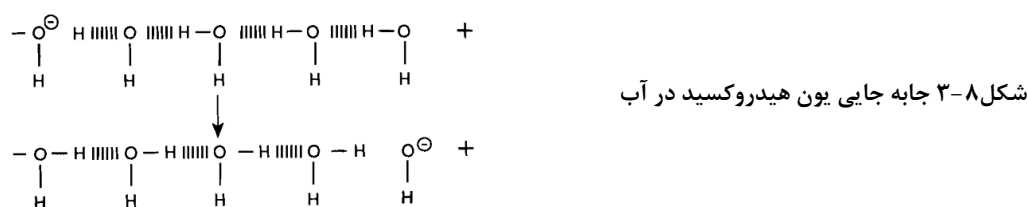
که نشان می دهد روند هدایت کاتیون های فلز قلیایی در تطابق با مدل قانون استوکس داده شده است مشروط به آن که آنگونه که انتظار می رود یون ها به سمت الکتروود مربوطه با لایه های آبیوشی کامل جابه جا شوند.

بررسی جدول ۳-۱ نشان می دهد که  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  به طور غیر عادی هدایت بالایی در محلول آبی دارند که خیلی بزرگ تر از هدایت یون های ساده تک باری مانند  $\text{K}^+$  یا  $\text{Br}^-$  است. این بدان دلیل است که مکانیسم هدایت ویژه ای می تواند برای این دو گونه عمل کند. در حالی که یون های دیگر توسط جاذبه کولنی به سمت الکتروود کشیده می شوند و با کنار زدن مولکول های حلال جابه جا می شوند، یون های  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  از مزیت آب که از جابه جایی آنها به سمت الکتروود ممانعت می کند بهره می برند. حلال دارای تعداد

زیادی پیوند هیدروژنی است. در نتیجه پروتون با زنجیری از مولکول های حلال که با پیوند هیدروژنی به هم متصلند مواجه می شود و می تواند سازماندهی مجدد پیوند هیدروژنی را آنگونه که در شکل ۳-۸ نشان داده شده تحمیل کند. اثر این بازآرایی آن است که پروتون فاصله چند مولکول آب را بدون خارج کردن آنها از مسیر خود طی می کند. بنابراین پروتون به طور موثر از مزیت ساختار پیوند هیدروژنی بهره گرفته و از آن جابه جایی به سمت الکتروود با مقاومت اصطکاکی کمتر از آن چه که توسط یون های  $K^+$  یا  $Br^-$  تجربه می شود، بهره می گیرد. و به همین دلیل آن گونه که در جدول ۳-۱ نشان داده شده است،  $H^+$  هدایت مولار غیر عادی دارد.



مکانیسم مشابه برای یون های هیدروکسید در آب عمل می کند (شکل ۳-۹).

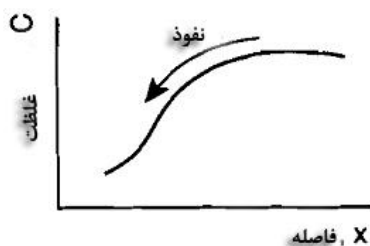


### ۳-۶ نفوذ

در بخش ۳-۱ دیدیم که یون های موجود در محلول توسط گرادیان ولتاژ مجبور به جابه جایی می شوند. و این جابه جایی منجر به جریان می گردد به گونه ای که:

$$k = \text{گرادیان ولتاژ} \times \text{دانسیتته جریان} \quad (3-14)$$

مشاهده می شود که جریان متشکل از حرکت مستقل آنیون ها به سمت آند و حرکت کاتیون ها در جهت مخالف به سمت کاتد است. یون ها و همچنین مولکول های بدون بار ممکن است توسط نیروی محرکه ای کاملا متفاوت نسبت به گرادیان ولتاژ مجبور به جابه جایی شوند، که گرادیان غلظت نامیده شده و در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰ نفوذ در جهت کم کردن گرادیان غلظتی رخ می دهد.

مشاهده به ما می گوید که ماده از نقطه با غلظت بالا به نقطه با غلظت پایین جابه جا می شود ( نفوذ می کند ) تا آنکه غلظت یکنواخت گردد. به عبارت دیگر انتظار می رود ماده به سمت گرادیان غلظتی کمتر جابه جا شود. در شکل ۱۰-۳ ماده از راست به چپ جابه جا می شود.

$$\text{گرادیان غلظت} \times D = \text{جریان} \quad (3-15)$$

جریان برابر با تعداد مول های ماده است که در واحد زمان از واحد سطح عبور می کند و  $D$  ضریب نفوذ گونه جابه جا شده است. مقایسه معادله های ۱۴-۳ و ۱۵-۳ نشان می دهد که دانسیته جریان و جریان (شار) به طور موثر سرعت هدایت الکتریکی یا نفوذ حاصل از نیروی محرکه ایجاد شده توسط یکی از دو عامل گرادیان ولتاژ یا گرادیان غلظت را اندازه می گیرد. صرف نظر از آن که جابه جایی یون بوسیله گرادیان غلظت یا گرادیان ولتاژ ایجاد شده باشد، عوامل بازدارنده حرکت یکسان خواهد بود. بنابراین یونی که می تواند به سرعت هدایت ( مهاجرت ) کند، به سرعت نفوذ خواهد کرد. به عنوان مثال یون  $H^+$  از مکانیسم جهش ویژه توضیح داده شده در بخش قبل استفاده می کند. مقاومت اصطکاکی در برابر جابه جایی یون  $Cl^-$  درون محلول، برای نفوذ و هدایت یکسان است. بنابراین انتظار می رود که نفوذ و هدایت با هم ارتباط داشته باشد و این ارتباط در رابطه نرنست- انیشتن داده شده است.

$$D_i = \Lambda_i \frac{k_B T}{Z^2 e^2} \quad (3-16)$$

این رابطه نشان می دهد که ضریب نفوذ  $D_i$  به طور مستقیم متناسب با هدایت مولار آنها است. عبارت های دیگر در رابطه ۱۶-۳ عبارت از  $k_B$ ، ثابت بولتزمن،  $T$ ، دمای مطلق،  $Z$  بار یون و  $e$ ، بار یک الکترون است.

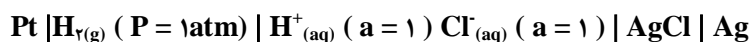


## فصل چهارم:

فصل ۳ و ۲ موضوع هایی راجع به ضرایب فعالیت و هدایت در برداشت. اکنون به مطالعه پتانسیل های الکترودی که در انتهای فصل ۱ ارایه شد، می پردازیم.

### ۱-۴ اندازه گیری پتانسیل های الکترودی استاندارد

اکنون با این سوال ادامه می دهیم که اندازه گیری پتانسیل های الکترودی استاندارد چگونه ممکن است. به عنوان مثال می خواهیم پتانسیل الکترودی استاندارد سلول زیر را بیابیم:



البته این سلول معادل با بررسی پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  است.  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} = \phi_{\text{Ag}} - \phi_{\text{Pt}}$

که  $\phi_{\text{Ag}}$  و  $\phi_{\text{Pt}}$  به ترتیب، پتانسیل های الکترودی نقره و پلاتین است. با توجه به بحث های گفته شده در فصل ۱ می دانیم، پتانسیل باید تحت شرایطی که شار جریان وجود ندارد، اندازه گیری شود. بنابراین ولت متر دیجیتال برای اندازه گیری به کار می رود، چون ولت متر به طور موثر جریان ناچیزی دریافت می کند. اگر آرایش آزمایش درگیر برای سلول مورد نظر را بررسی کنیم، می بینیم که باید فشار گاز هیدروژن یک اتمسفر و فعالیت هیدروکلریک اسید یک باشد. اعمال فشار گاز یک اتمسفر به سرعت برآورده می شود، اما برای ایجاد فعالیت واحد لازم است آزمایش کننده ضرایب هیدروکلریک را به صورت تابعی از غلظت بداند. در این حالت:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad , \quad a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \quad , \quad \gamma_{\pm}^{\gamma} = \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

این روابط را می توان برای پیش بینی غلظت مورد نیاز برای ایجاد فعالیت واحد به کار برد. در واقع غلظت  $1/18 \text{ M}$  هیدروکلریک اسید برای ایجاد فعالیت واحد در دمای  $25^{\circ} \text{C}$  لازم است. این بدان معنی است که  $\gamma_{\pm} = 0.85$  و تایید می کند که محلول های الکترولیت می توانند به طور محسوسی از ایده آل بودن منحرف شوند. هر چند به طور کلی معمول نیست که غلظت های با فعالیت واحد شناخته شده باشد و بنابراین لازم است که به شکل زیر پیش برویم:

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \{ a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \} \quad (4-1)$$

که فعالیت همانگونه که در بالا شرح داده شده توسط ضرایب فعالیت  $\gamma_{\text{H}^+}$ ،  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  یا  $\gamma_{\pm}$  به غلظت ارتباط داده می شود. اگر محلول خیلی رقیق باشد ( $10^{-2} \text{ M} <$ )، قانون حدی دبی هوکل را می توان برای پیش بینی ضرایب فعالیت به کار برد.

$$\log_{10} \gamma_{+} = -AZ_{+}^{\gamma} \sqrt{I} \quad , \quad \log_{10} \gamma_{-} = -AZ_{-}^{\gamma} \sqrt{I} \quad , \quad \log \gamma_{\pm} = -A |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I} \quad (4-2)$$

$Z_{+}$  و  $Z_{-}$  به ترتیب بار کاتیون و آنیون I قدرت یونی محلول است و از رابطه زیر به دست می آید:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (4-3)$$

در این مثال  $Z_{+} = Z_{-} = 1$  و برابر با  $0.509$  (در آب و در  $25^{\circ} \text{C}$ ) است. با جایگزینی این مقادیر در رابطه ۴-۱ داریم:

$$E = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln [\text{HCl}]^{\gamma} - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \gamma_{\pm}^{\gamma} \quad (4-4)$$

و با باز آرایه رابطه ۴-۴ داریم:

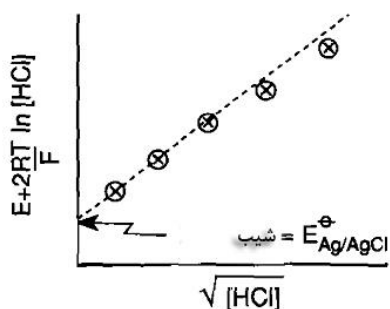
$$E + \left(\frac{\gamma RT}{F}\right) \ln [HCl] = E_{Ag/AgCl}^{\ominus} - \left(\frac{\gamma RT}{F}\right) \ln \gamma_{\pm} \quad (4-5)$$

و با ارتباط دادن ضرایب فعالیت به قدرت یونی داریم:

$$E + \frac{\gamma RT}{F} \ln [HCl] = E_{Ag/AgCl}^{\ominus} + \frac{\gamma/2 RT}{F} \sqrt{[HCl]} \quad (4-6)$$

$$\boxed{2/34 = 2/303 \times 0/509 \times 2 \text{ بنابراین } 2/303 \log_{10} X = \ln X}$$

بنابراین اگر پتانسیل سلول ( E ) را به صورت تابعی از غلظت HCl در ناحیه ای که قانون حدی دبای - هوکل صادق است (  $[HCl] \leq 10^{-2}$  ) اندازه بگیریم، نمودار  $E + \frac{\gamma RT}{F} \ln [HCl]$  در برابر  $\sqrt{[HCl]}$  باید خطی راست باشد که شیب آن معادل با پتانسیل الکترودی استاندارد جفت Ag / AgCl است. این مسئله در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴ تحلیل داده های غلظت - پتانسیل سلول از سلول هاند

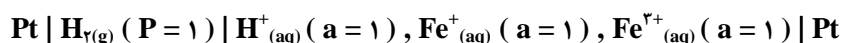
جهت به دست آوردن پتانسیل الکترودی استاندارد  $E_{Ag/AgCl}^{\ominus}$

جالب است که آزمایش های بالا در محلول های هیدروکلریک اسید با گستره غلظتی  $10^{-2}$  تا  $10^{-4}$  M انجام شده است و بنابراین نظریه دبای - هوکل می تواند به عنوان اساسی برای کار کردن با ضرایب فعالیت مجهول به کار رود و همچنین رابطه ۴-۶ برای تفسیر وابستگی پتانسیل اندازه گیری شده سلول به [HCl] به کار می رود. این روش، روشی است که برای تعیین دقیق پتانسیل های الکترودی استاندارد به کار می رود و احتمالاً کاملاً متفاوت از آن چیزی است که ممکن است در نظر اول انتظار رود، روش مناسبی باشد. این روش ممکن است تقریب فعالیت واحد را توسط مولاریته واحد داشته باشد. این روش برای اندازه گیری پتانسیل سلول زیر برای تعیین  $E_{Ag/AgCl}^{\ominus}$  پیشنهاد شده است:



این تقریب نامناسب است زیرا همانگونه که می بینیم محلول یک مولار هیدروکلریک اسید به طور مشخص از ایده آل بودن منحرف می شود.

آزمایش بالا کمی ویژه به نظر می رسد، چون هر دو الکتروود در یک محلول الکترولیت فرو برده شده است که حاوی یون های  $H^+$  بوده و در برقراری پتانسیل، روی الکتروود پلاتین (به همراه گاز هیدروژن) مشارکت می کند و دارای یون های  $Cl^-$  است که به ایجاد پتانسیل روی الکتروود نقره / نقره کلرید کمک می نماید. در حالت های دیگر استفاده از یک محلول به آسانی ممکن نیست. به عنوان مثال اگر بخواهیم پتانسیل الکترودی استاندارد زوج  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  را اندازه بگیریم سلول تک محلولی زیر نامناسب است چون هر دو الکتروود پلاتین در معرض یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  قرار دارد.



یادآوری ۱-۴ اندازه گیری ضرایب فعالیت

در فصل ۲ انحراف از ضرایب فعالیت با غلظت الکتروولت بحث شد. شکل ۸-۲ وابستگی غلظتی چند محلول را نشان می دهد. به دنبال مباحث بخش ۱-۴ اکنون می توانیم اساسی برای تعیین تجربی غیرایده آل بودن محلول ببینیم و اندازه گیری داده هایی از این نوع در شکل ۸-۲ داده شده است. به عنوان مثال سلول هارند را در نظر بگیرید:



که  $m$  مولالیت (mols.Kg<sup>-1</sup>) هیدروکلریک اسید حل شده است. آزمایش نشان می دهد که پتانسیل سلول  $E$  به شکل زیر به  $m$  وابسته است.

$m/\text{mol.Kg}^{-1}$	۰/۱۲۳۸	۰/۰۲۵۶۳	۰/۰۰۹۱۳۸	۰/۰۰۵۶۱۹	۰/۰۰۳۲۱۵
$E / \text{mV}$	۳۴۱/۹۹	۴۱۸/۲۴	۴۶۸/۶	۴۹۲/۵۷	۵۲۰/۶۳

همین سلول در  $m = 0.1 \text{ mol.Kg}^{-1}$  دارای پتانسیل  $352.4 \text{ mV}$  است. اجازه دهید ضرایب فعالیت  $\gamma_{\pm}$  هیدروکلریک اسید  $0.1 \text{ m}$  را

$$a = \gamma_{\pm} m$$

بیبیم، به گونه ای که فعالیت:

$$E = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

آنالیز بخش ۱-۴ از رابطه نرنست

$$E + \left(\frac{\gamma RT}{F}\right) \ln m = E_{Ag/AgCl}^{\circ} + \left(\frac{2}{3} \frac{RT}{F}\right) \sqrt{m}$$

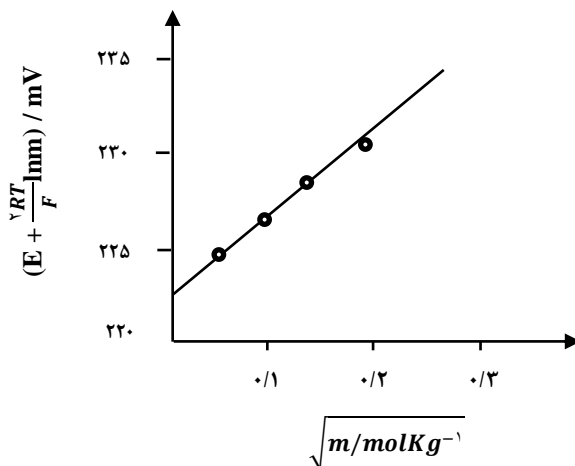
به عبارت زیر منجر می شود:

این عبارت برای مولالیتها  $m$  معتبر است به گونه ای که قانون حدی دبای-هوکل محاسبه کمی ضرایب فعالیت را فراهم می کند. می توانیم

داده های بالا را برای استخراج مقادیر  $[E + (\frac{\gamma R}{F}) \ln m]$  و  $\sqrt{m}$  به کار ببریم:

$(m / \text{mol.Kg}^{-1})$	۰/۳۲۵	۰/۱۶۰	۰/۰۹۵۶	۰/۰۷۵	۰/۰۵۶۷
$(E + (\frac{\gamma R}{F}) \ln m) / \text{mv}$	۲۳۴/۷۳	۲۳۰/۱۲	۲۲۷/۵۳	۲۲۶/۵۴	۲۲۵/۸۳

داده های حاصل در شکل زیر نمودار شده است.



دیده می شود که داده های مولالیتها پایین خط راست پیش بینی شده توسط نظریه دبای-هوکل را می دهد. برون یابی این خط به

$$E_{Ag/AgCl}^{\circ} = 223 \text{ mV}$$

مولالیتها خیلی پایین ( $m \rightarrow 0$ ) می دهد:

اکنون می توانیم  $\gamma_{\pm}$  را در قدرت های یونی که قانون حدی قابل کاربرد است بیابیم. مولالیته  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  را در نظر بگیرید. جایگزینی این مقدار به همراه پتانسیل سلول مشاهده شده مربوطه ( $352/4 \text{ mV}$ ) و مقدار تازه شناخته شده  $E_{Ag/AgCl}^{\ominus}$  در رابطه

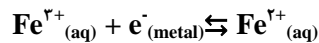
$$E = E_{Ag/AgCl}^{\ominus} - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \{ \gamma_{\pm}^{\vee} m^{\vee} \} \quad \text{نرنتس:}$$

$$0.3524 = 0.223 - (0.059) \log_{10} \{ \gamma_{\pm}^{\vee} (0.1)^{\vee} \} \quad \text{به مقدار:}$$

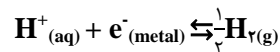
منجر می شود که از آن مقدار  $\gamma_{\pm} = 0.64$  = نتیجه می شود.

به طور کلی ضرایب فعالیت با انجام اندازه گیری های دقیق EMFs سلول و با استفاده از برون یابی نوع دای- هوکل داده های محلول رقیق آنگونه که در بخش ۱-۴ بحث شد، برای تعیین پتانسیل استاندارد سلول مربوطه پیدا می شود. عبارت آخر ترکیب شده با رابطه نرنتس (عبارت بالا)، استنتاج  $\gamma_{\pm}$  را برای محلول های غلیظ مجاز می سازد.

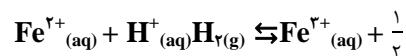
بنابراین در یکی از الکترودهای پلاتین تعادل تعیین کننده پتانسیل مناسب زیر برقرار می شود:



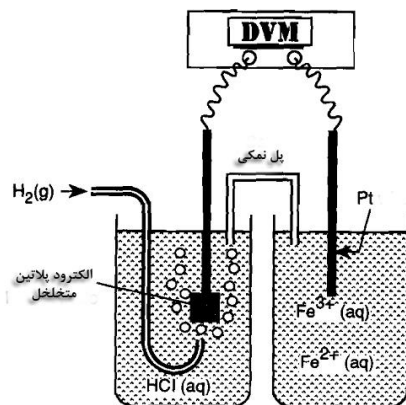
و در الکتروده دیگر هر دو جفت  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  و  $\text{H}^{+} / \text{H}_2$  برای برقراری پتانسیل خود رقابت می کنند و بنابراین علاوه بر تعادل تعیین کننده پتانسیل بالا، تعادل متفاوت زیر نیز تلاش به برقراری می کند.



در واقع هر دو جفت اکسایش-کاهش به آسانی الکترون با الکتروده مبادله می کنند و بنابراین واکنش زیر ( $\Delta G^{\ominus} = -0.77F$ )، توسط الکتروده کاتالیز شده و یون های  $\text{Fe}^{3+}$  موجود در محلول توسط گاز هیدروژن کاهش خواهد یافت.



این بدان معنی است که اگر اندازه گیری قابل قبولی مد نظر است، برای پیدا کردن پتانسیل الکتروده استاندارد جفت  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ، باید دو نیم سلول توسط پل نمکی آنگونه که در شکل ۲-۴ نشان داده شده جدا گردد. نمایش این سلول به شکل زیر است:



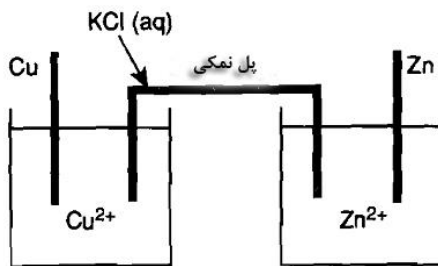
شکل ۲-۴ پل نمکی جداکننده دو نیم سلول برای جلوگیری از اختلاط محلول های مربوطه

## ۴-۲ پل های نمکی

در بخش قبل دیدیم که در بسیاری از حالت ها ممکن نیست که به هنگام اندازه گیری پتانسیل یک سلول، دو نیم سلولی را که در تماس مستقیم با هم قرار دارند، به طور مستقیم به هم متصل کنیم. به منظور جلوگیری از این مسئله دو نیم سلول در دو ظرف جدا قرار داده می شود و توسط پل نمکی حاوی محلول آبی پتاسیم کلرید آنگونه که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، به هم متصل شود.

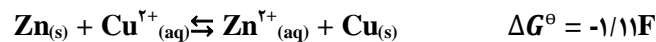
علاوه بر استفاده از محلول پتاسیم کلرید، در پل نمکی اغلب مناسب تر است که زل حاوی محلول الکترولیت پتاسیم کلرید به کار رود.

شکل ۳-۴ نشان می دهد که نیم سلول های جفت های  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$  توسط پل نمکی حاوی محلول آبی پتاسیم کلرید اشباع (تقریباً  $5M$ ) جدا شده اند.



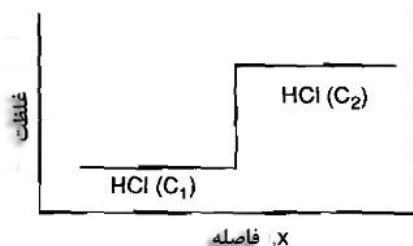
شکل ۳-۴ پل نمکی متصل کننده نیم سلول های  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$

اگر جفت ها جدا نشود و در یک ظرف قرار داده شود، واکنش زیر رخ خواهد داد و الکتروود روی خیلی سریع توسط مس آبکاری می شود و هدف اصلی آزمایش خراب می شود.



باید ذکر شود که همانند محلول آبی  $\text{KCl}$  که به عنوان الکترولیت پل نمکی استفاده می شود، محلول آمونیم نیترات نیز می تواند به کار رود. با این حال تعداد زیادی از الکترولیت ها نمی تواند به کار رود. برای فهم آنکه کدام نمک ها مناسب و کدام ها نامناسبند نیاز به درک جزئی از پتانسیل اتصال مایع است که بعداً بحث خواهد شد.

منشا اتصال مایع، ممکن است با بررسی دو محلول  $\text{HCl}$  با غلظت های متفاوت  $C_1$  و  $C_2$  که در تماس با هم هستند، درک شود. در ابتدا همانطور که در شکل ۴-۴ نشان داده شده، گرادیان غلظتی بزرگ  $\frac{\partial[\text{HCl}]}{\partial x}$  در مرز مشترک بین دو محلول وجود خواهد داشت. این گرادیان غلظت منجر به نفوذ دو یون  $\text{H}^+$  و  $\text{Cl}^-$  از غلظت بالا به پایین می شود تا دو غلظت برابر گردد.



شکل ۴-۴

در فصل ۳ دیده شد که سرعت نفوذ با شار گونه های نفوذ کننده اندازه گیری می شود، که برابر با تعداد مول عبور کرده از واحد سطح در واحد زمان است. بنابراین بر مرز مشترک بین دو محلول نشان داده شده در شکل ۴-۴ تمرکز کنیم برای شار  $J_{\text{H}^+}$  می توانیم

بنویسیم:

$$J_{H^+} = D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial x} \quad (4-7)$$

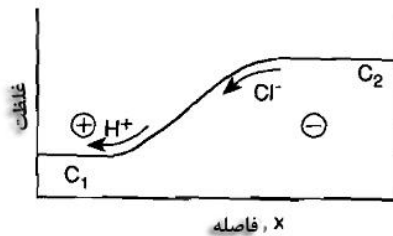
و برای شار یون کلرید:

$$J_{Cl^-} = D_{Cl^-} \frac{\partial [Cl^-]}{\partial x} \quad (4-8)$$

در ابتدا اندکی بعد از آن که مرز مشترک شکل گرفت:

$$\frac{\partial [Cl^-]}{\partial x} = \frac{\partial [H^+]}{\partial x} \quad (4-9)$$

اما از فصل ۳ می دانیم که  $D_{H^+}$  خیلی بزرگ تر از  $D_{Cl^-}$  است. چون پروتون می تواند با استفاده از مکانیسم آسان گراتوس نفوذ کند، در حالیکه یون کلرید باید مولکول های حلال را جابه جا کند و بنابراین خیلی آسان تر نفوذ می کند. این بدان معنی است که در ابتدا پروتون ها با سرعت بیش تر نسبت به یون های کلرید نفوذ خواهند کرد. در نتیجه اختلاف بار و بنابراین اختلاف پتانسیل در مرز مشترک بین دو محلول ایجاد می شود. محلول با غلظت پایین به دلیل به دست آوردن پروتون دارای بار مثبت خواهد شد، در حالی که محلول با غلظت بیش تر دارای بار منفی می شود و این مسئله سبب می شود که سرعت انتقال یون کلرید شتاب بگیرد (چون اکنون مهاجرت در سرعت انتقال مشارکت دارد) و سرعت انتقال پروتون کم می شود. سرانجام یک حالت پایا همانگونه که در شکل ۴-۵ نشان داده شده، حاصل می شود.



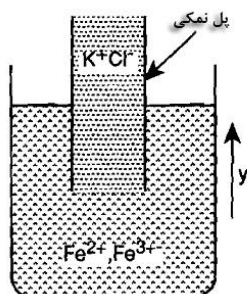
شکل ۴-۵

در حالت پایا هنوز اختلاف پتانسیلی در مرز محلول وجود خواهد داشت. این اختلاف پتانسیل با عنوان پتانسیل اتصال مایع شناخته می شود که اندازه آن با رابطه زیر داده می شود:

$$E_{LJP} = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) \quad (4-10)$$

که  $t_+$  و  $t_-$  اعداد انتقال دو یون است. در نمونه شرح داده شده بالا،  $t_+$  به  $H^+$  و  $t_-$  به  $Cl^-$  اشاره دارد. شکل رابطه ۴-۱۰ می تواند به شرح زیر تفسیر شود. نخست آنکه اعداد انتقال متناسب با هدایت یونی و بنابراین ضرایب نفوذ دو یون هستند همانگونه که در فصل ۳ شرح داده شد. بنابراین هرچه اختلاف اعداد انتقال دو یون بزرگ تر باشد، پتانسیل اتصال مایع مورد نظر بزرگ تر خواهد بود. دوم اینکه پتانسیل اتصال مایع به نسبت  $\frac{C_2}{C_1}$  بستگی دارد. اگر دو غلظت برابر باشد پتانسیل اتصال مایع وجود نخواهد داشت. معادله ۴-۱۰ مقدار پتانسیل اتصال مایع بین دو محلول را هنگامی پیش بینی می کند که شرایط به انتقال حالت پایا بین آنها مربوط است.

اجازه دهید اکنون به این پرسش برگردیم که الکترولیت مناسب برای استفاده در پل نمکی چیست. شکل ۴-۶ نشان می دهد یک انتهای پل نمکی در محلول  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  فرورده شده است. پل نمکی حاوی محلول آبی اشباع  $KCl$  است که تقریباً معادل  $5M$  است. نیم سلول اگر برای اندازه گیری پتانسیل های الکترودی استاندارد به کار رود، حاوی  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  با غلظت های زیر  $10^{-2}M$  است و در نتیجه مقدار بالایی از نفوذ  $K^+$  و  $Cl^-$  به خارج از پل نمکی وجود خواهد داشت در حالی که نفوذ  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در جهت مخالف کم می باشد.



شکل ۴-۶

در نتیجه نفوذ یون های  $K^+$  و  $Cl^-$  به خارج از پل نمکی، پتانسیل اتصال مایع به وجود می آید. اندازه این پتانسیل متناسب با اختلاف اعداد انتقال آنهاست.

$$E_{LJP} \propto (t_{K^+} - t_{Cl^-})$$

جدول ۳-۱ نشان می دهد که این دو یون با سرعت های تقریباً یکسان هدایت و بنابراین نفوذ می کنند و در نتیجه:

$$t_{K^+} \sim t_{Cl^-} \sim 0.5$$

و بنابراین پتانسیل اتصال مایع ناپدید می شود.

به خاطر بسیاری که شار گونه های نفوذ کننده متناسب با گرادیان غلظت آنهاست و چون در سطح مشترک:

$$\frac{\partial [Cl^-]}{\partial y} \gg \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial y} \sim \frac{\partial [Fe^{3+}]}{\partial y} \sim \frac{\partial [K^+]}{\partial y}$$

شار  $K^+$  و  $Cl^-$  خیلی بزرگ تر از  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  خواهد بود.

اکنون می توان درک کرد چرا  $KCl$  به عنوان الکترولیت پل نمکی انتخاب می شود. چون اتصال مایع به مقدار خیلی ناچیزی کاهش می یابد. در مقابل چه رخ می دهد اگر پل نمکی به جای یون های  $K^+$  و  $Cl^-$  مثلاً حاوی  $H^+$  و  $Cl^-$  باشد. این مسئله در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. در این حالت شار قابل توجه  $H^+$  و  $Cl^-$  به خارج از پل نمکی وجود خواهد داشت اما چون،  $t_{H^+} \gg t_{Cl^-}$  است، پتانسیل اتصال مایع قابل توجهی ایجاد خواهد شد. اگر برای اندازه گیری پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  با استفاده از سلول زیر تلاش کنیم:

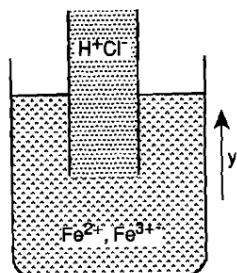


اگر پل نمکی حاوی  $HCl$  باشد، اختلاف پتانسیل به صورت زیر خواهد بود.

$$\phi_{Pt(1)} - \phi_{Pt(2)} = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 + E_{LJP}$$

که  $E_{LJP}$  پتانسیل اتصال مایع - مایع نشان داده شده در شکل ۴-۷ است. در مقابل هنگامی که پل نمکی حاوی  $KCl$  است، پتانسیل

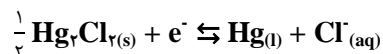
اتصال مایع وجود نخواهد داشت و اندازه حقیقی  $E^0$  حاصل خواهد شد.



شکل ۴-۷

### ۳-۴ الکتروود مرجع کالومل

در فصل ۱ الکتروود استاندارد هیدروژن به عنوان الکتروود مرجعی معرفی شد که تمام نیم سلول های دیگر نسبت به آن اندازه گیری و گزارش شده است. این بدان معنی نیست که فقط الکتروود استاندارد هیدروژن باید برای آزمایش استفاده گردد. در واقع خیلی وقت ها به کارگیری الکتروود استاندارد هیدروژن مناسب نیست، چون گاز هیدروژن باید با احتیاط استفاده شود، پلاتین تازه آبکاری شده با پلاتین سیاه قبل از استفاده آماده گردد و محلول هیدروکلریک اسید به کاررفته با دقت زیاد ساخته شود تا غلظت مطابق با فعالیت واحد به دست آید. در عوض استفاده از الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع راحت تر است. این الکتروود در شکل ۸-۴ نشان داده شده است. تعادل تعیین کننده پتانسیل به شکل زیر می باشد:



بنابراین پتانسیل ایجاد شده بین فلز جیوه (M) و محلول (S) عبارت است از:

$$\phi_M - \phi_S = \text{constant} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

با توجه به رابطه بالا پتانسیل الکتروود کالومل به فعالیت یون کلرید وابسته است.



شکل ۹-۴ الکتروود کالومل استفاده شده به عنوان الکتروود مرجع پتانسیل

شکل ۸-۴ الکتروود مرجع کالومل

اتصال مایع را حذف می کند.

برخلاف الکتروود هیدروژن، الکتروود کالومل به عنوان مرجع مناسب است، چون محلول پتاسیم کلرید درون الکتروود به دلیل وجود بلورهای KCl اشباع شده و در حد ثابتی باقی می ماند. الکتروود توسط غشاء متخلخل که در واقع به عنوان پل نمکی عمل می کند، در تماس با محلول قرار دارد و این بدان معنی است که در اصل همانگونه که در شکل ۹-۴ نشان داده شده، مسئله اتصال مایع به هنگام اندازه گیری به طور خودکار وجود ندارد. پتانسیل الکتروودی جفت  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$  در تماس با محلول اشباع شده از یون های کلرید در دمای  $25^\circ\text{C}$  برابر  $+0.242\text{V}$  است. از این رو اگر اندازه گیری ها نسبت به الکتروود مرجع کالومل انجام شود، مانند شکل ۹-۴، مقادیر اندازه گیری شده می تواند به آسانی با افزودن  $+0.242\text{V}$  به مقادیر اندازه گیری شده بوسیله الکتروود استاندارد هیدروژن تبدیل شود.

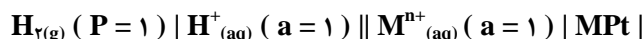
$$E_{\text{Hg}_2/\text{H}^+}^\ominus = E_{\text{کالومل}}^\ominus + 0.242$$



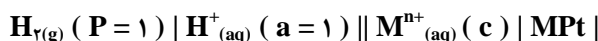
توجه کنید که مقدار ۰/۲۴۲، پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  نیست، چون فعالیت  $\text{Cl}^-$  در محلول آبی اشباع  $\text{KCl}$  برابر یک نمی باشد. در واقع پتانسیل استاندارد ۰/۲۷۷ است در حالی که اگر الکترود کالومل حاوی یک مولار باشد، پتانسیل ۰/۲۸۳ است.

#### ۴-۴ اندازه گیری پتانسیل های الکترودی استاندارد فلزهای فعال

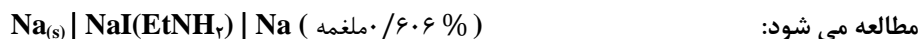
در فصل ۱ و در بالا دیدیم که مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $M / M^{n+}$  ممکن است با استفاده از سلول زیر تعیین شود:



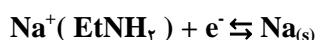
و اگر اطلاعی از ضریب فعالیت  $\text{M}^{n+}(\text{aq})$  در دسترس نباشد، اندازه گیری پتانسیل سلول زیر به صورت تابعی از غلظت  $\text{M}^{n+}$  در گستره غلظتی  $10^{-2}$  تا  $10^{-1}$  انجام می گیرد تا برون یابی دمای هوکل آنگونه که در بخش ۱-۴ شرح داده شد برای یافتن پتانسیل الکترودی استاندارد انجام شود.



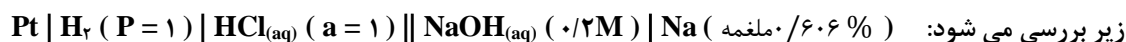
این روش همواره امکان پذیر نیست. به عنوان مثال اگر بخواهیم پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $\text{Na}^+ / \text{Na}$  را بیابیم، مشخص است که الکترود سدیم در تماس با محلول آبی، طول عمر خیلی کوتاه دارد، به گونه ای که مانع هر گونه احتمال برای اندازه گیری مناسب می شود. بنابراین برای حل این مشکل از یک روش دو مرحله ای غیر مستقیم استفاده می شود. در مرحله اول سلول زیر



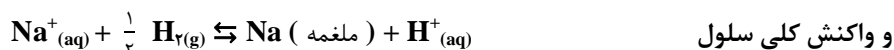
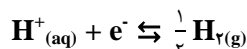
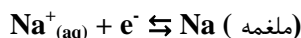
که در آن الکترولیت سدیم یدید در حلال غیرآبی اتیل آمین حل می شود، که با دقت زیاد آب آن خارج شده است. یک الکترود از سدیم خالص ساخته شده و الکترود دیگر محلول رقیق سدیم در جیوه (ملغمه) می باشد. تعادل های تعیین کننده پتانسیل عبارت



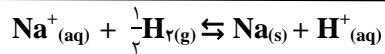
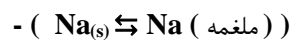
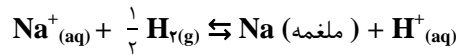
پتانسیل سلول  $E_1$ ، به انرژی آزاد تبدیل سدیم از حالت استانداردش (به صورت فلز سدیم) به ملغمه مربوط است. در مرحله ۲ سلول



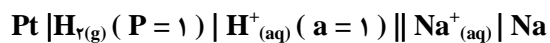
این سلول حاوی الکترود استاندارد هیدروژن است که توسط پل نمکی به نیم سلول حاوی ملغمه سدیم رقیق همانند مرحله ۱ متصل شده است، اما در این مرحله ملغمه سدیم در تماس با محلول آبی سدیم هیدروکسید است. اگر فلز سدیم در تماس با سدیم هیدروکسید قرار گیرد، واکنش پذیری بالایی خواهد داشت. ملغمه پایداری سینتیکی نشان می دهد و اندازه گیری های پتانسیل به آسانی روی الکترود انجام می شود. در مرحله دوم تعادل های تعیین کننده پتانسیل روی دو الکترود عبارت است از:



فرض کنید، پتانسیل اندازه گیری شده سلول  $E_2$  است. سپس مفهوم فیزیکی ولتاژ  $E_2 - E_1$  را بررسی کنید. این کمیت باید به واکنش های شیمیایی زیر ربط داده شود:



واکنش کلی سلول فرضی زیر است:



بنابراین با استفاده از رابطه نرنست:

$$(E_2 - E_1) = E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+}$$

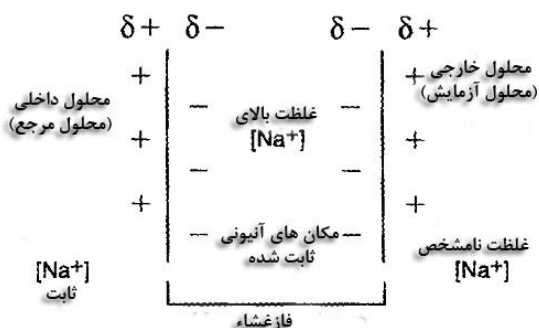
که  $a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] = 0.2 \gamma_{\text{Na}^+}$  می باشد و در محلول 0.2 مولار NaOH،  $\gamma_{\text{Na}^+} = 0.756$  است. اندازه گیری های  $E_1$  و  $E_2$

مقداری برای  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus$  می دهد و آنگونه که انتظار می رود، خیلی منفی است.  $E^\ominus = -2.715 \text{V}$

## فصل پنجم: کاربردهای بیشتر

در این بخش به طور خلاصه برخی کاربردهای پتانسیل الکترودها، علاوه بر کاربردهایی که قبلاً شرح داده شده، ارایه شده است.

### ۵-۱ پتانسیل های غشایی



شکل ۵-۱ غشاء نفوذپذیر نسبت به یون های سدیم. این غشاء دارای مکان های آنیونی ثابت است.

شکل ۵-۱ تصویری از یک غشاء مبادله گر کاتیونی را نشان می دهد. در این مثال فقط کاتیون های سدیم می تواند از غشاء عبور کند و غشاء نسبت به حلال، آنیون ها و تمام کاتیون های دیگر به جزء  $\text{Na}^+$  نفوذناپذیر است. غشاء ممکن است دارای مکان های آنیونی ثابت ( غیر متحرک ) و کاتیون هایی باشد که با پیوند های شیمیایی ضعیف به غشاء پیوند شده اند.

پیوند شیمیایی کاتیون ممکن است، به عنوان مثال از جاذبه الکترواستاتیک با پروتون ها در الکتروود شیشه ای و یا کمپلکس شدن در میکروالکتروود حس گر  $\text{K}^+$  مبتنی در والینومایسین، ناشی شود. هر دو این غشاء ها در ادامه بخش توضیح داده شده است.

اگر دو سمت غشاء در معرض محلول های آبی ( با غلظت متفاوت ) حاوی کاتیون سدیم قرار گیرد، انتظار می رود تعادل زیر در هر یک از سطوح مشترک محلول / غشاء برقرار شود.



البته به دلیل خنثی بودن الکتریکی هر دو محلول حاوی آنیون خواهد بود، اما آنیون نمی تواند از غشاء عبور کند. اگر چنین باشد برقراری تعادل بالا منجر به جداسدن بار در سراسر هر یک از سطوح مشترک خواهد شد. اگر تعادل در سمت چپ قرار بگیرد، کاتیون سدیم تمایل به ترک غشاء خواهد داشت و بنابراین غشاء نسبت به فاز محلول دارای بار منفی خواهد شد و بنابراین جدایی بار مانند شکل ۵-۱ حاصل می شود. برعکس اگر تعادل در سمت راست قرار گیرد، غشاء نسبت به محلول دارای بار مثبت خواهد بود. اگر محلول های پرکننده ( $\text{Na}^+$  با غلظت ثابت، محلول مرجع، و محلول با غلظت متغییر  $\text{Na}^+$ ، محلول آزمایش،) هر سمت غشاء دارای غلظت برابر از کاتیون سدیم باشد، مقدار جدایی بار در هر یک از سطوح مشترک برابر خواهد بود و اگر غلظت ها نابرابر باشد، این حالت وجود نداشته و پتانسیل در سراسر غشاء ایجاد خواهد شد. به هنگام تعادل پتانسیل الکتروشیمیایی کاتیون در دو محلول باید برابر باشد به گونه ای که:

$$\bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{آزمایش}} = \bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{مرجع}} \quad (5-1)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{مرجع}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{مرجع}} + F\phi_{\text{مرجع}} \quad (5-2) \quad \text{و} \quad \bar{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{آزمایش}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{آزمایش}} + F\phi_{\text{آزمایش}}$$

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + RT \ln [ \text{Na}^+ ] \quad (5-4) \quad \text{که}$$

این بدان معنی است که پتانسیل غشاء از رابطه زیر تعیین می شود:

$$\Delta\phi_{\text{غشاء}} = \phi_{\text{آزمایش}} - \phi_{\text{مرجع}} - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\left(\frac{[Na^+]_{\text{آزمایش}}}{[Na^+]_{\text{مرجع}}}\right) \quad (5-5)$$

چنین پتانسیل هایی می تواند با قراردادن الکترودهای مرجعی مانند الکتروده کالومل در هر فاز محلول، با استفاده از آرایش زیر اندازه گیری و استخراج شود:

الکتروده مرجع خارجی | محلول خارجی | غشاء | محلول داخلی ( ترکیب ثابت ) | الکتروده مرجع داخلی

در این روش اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده بین دو الکتروده مرجع (R.E.S) عبارت است از:

$$\phi_{\text{R.E. خارجی}} - \phi_{\text{R.E. داخلی}} = A - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\left(\frac{[Na^+]_{\text{خارجی}}}{[Na^+]_{\text{داخلی}}}\right) \quad (5-6)$$

که ثابت A اختلاف پتانسیل مشاهده شده، هنگامی است که هر دو محلول داخلی (مرجع) و خارجی (آزمایش)، غلظت یکسان از کاتیون های سدیم دارد. اگر ترکیب محلول داخلی ثابت باقی بماند، پتانسیل اندازه گیری شده عبارت است از:

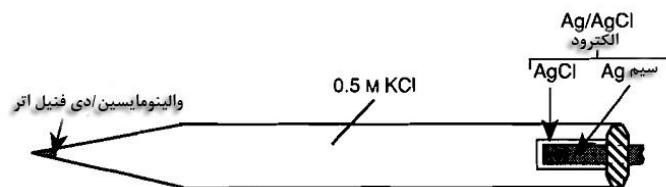
$$\phi_{\text{R.E. خارجی}} - \phi_{\text{R.E. داخلی}} = B - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln [Na^+]_{\text{خارجی}} \quad (5-7)$$

$$\ln B = A + \left(\frac{RT}{F}\right) [Na^+]_{\text{داخلی}} \quad (5-8)$$

رابطه 5-7 نشان می دهد که پتانسیل های غشایی توسط یک جفت الکتروده مرجع تعیین می شود. یکی از دو سمت غشاء یون گزین می تواند برای مقاصد تجزیه ای جهت تعیین غلظت یون های مشخص به کار رود. در دو بخش بعد استفاده از مرجع جهت تشخیص  $H^+$  و  $K^+$  توضیح داده شده است.

## 2-5 میکروالکترودهای حساس به پتاسیم

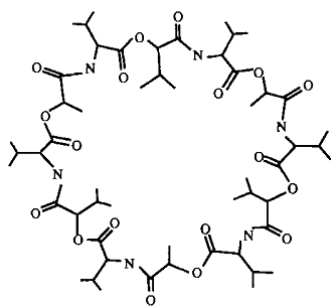
شکل 2-5 الکتروده حساس به  $K^+$  را نشان می دهد که در ابعاد یک میکروپیپت طراحی شده و می تواند غلظت پتاسیم را در سطوح کوچک مانند بافت های زنده تشخیص دهد. نوک میکروپیپت دارای یک غشاء مایع است و انتهای آن با سیلیسیم پوشانده شده تا آن را ثابت نگه دارد. غشاء از محلول، پیتید حلقه ای والینومایسین در دی فنیل اتر ساخته شده است.



شکل 2-5 میکروالکتروده حساس به پتاسیم

میکروالکتروده پتاسیم برای تعیین یون های  $K^+$  درون سلول ها و بافت های زنده مناسب است.

همانگونه که در شکل 3-5 نشان داده شده، پیتید دارای حفره ای است که کاتیون های  $K^+$  میتواند محکم به آن کمپلکس شود. کمپلکس شدن با  $K^+$  به وسیله هر دو عامل اندازه دقیق حفره و حضور اکسیژن های کربونیل در حلقه والینومایسین تقویت می شود و می تواند در کوردیناسون  $K^+$  بدون ایجاد تغییر زیاد در پیکربندی مشارکت کند. در نتیجه پیتید حساسیت بالایی برای پیوند شدن با  $K^+$  نسبت به دیگر کاتیون ها نشان می دهد.



شکل ۳-۵ ساختار والینومايسين

بررسی شکل ۲-۵ نشان می دهد دورن میکروالکتروتود با محلول آبی پتاسیم کلرید، پر شده که الکتروتود مرجع نقره / نقره کلرید را در بر می گیرد. بنابراین هنگامی که میکروپیت در محلول خارجی حاوی مقدار نامشخصی از یون های  $K^+$  قرار می گیرد و الکتروتود مرجع دوم در این محلول خارجی قرار داده می شود، پتانسیل غشایی در سرتاسر غشاء مایع (دی فنیل اتر) ایجاد می گردد. اختلاف پتانسیل بین الکتروتود نقره / نقره کلرید داخلی و الکتروتود مرجع خارجی برابر خواهد بود با:

$$\emptyset_{\text{خارجی}} - \emptyset_{\text{داخلی}} = A' - \frac{RT}{F} \ln [K^+]_{\text{خارجی}} \quad (5-9)$$

این رابطه اساسی برای تعیین تعیین پتانسیومتری گزینش پذیر غلظت مجهول یون های  $K^+$  فراهم می کند. الکترودهای والینومايسين پتاسیم و حس گرهای مربوطه به طور تجاری در دسترس است و برای تعیین غلظت یون پتاسیم در خاک، آب دریا، پلاسماي خون و مجاری کلیه به کار می رود.

کمپلکس شدن یون های فلزی،  $M$ ، با والینومايسين،  $Val$ ، می تواند توسط تعادل و ثابت پایداری زیر شرح داده شود:

$$M + Val \rightleftharpoons M.Val \quad K_{Val}(M) = \frac{[M.Val]}{[M][Val]}$$

برای کاتیون های پتاسیم محلول در متانول  $\log_{10} K_{Val}(K^+) = 4/5$  است، در حالی که برای کاتیون های سدیم  $\log_{10} K_{Val}(Na^+) = 0/7$  و برای کاتیون آمونیم  $\log_{10} K_{Val}(NH_4^+) = 1/7$  است، بنابراین کمپلکس شدن با  $K^+$  تا ۳ تا ۴ برابر قوی تر از  $Na^+$  یا  $NH_4^+$  می باشد.

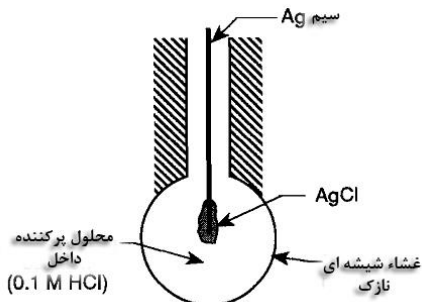
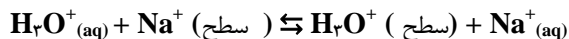
### ۳-۵ الکترودهای شیشه ای حساس به پروتون

اندازه گیری pH محلول های آبی در گستره وسیعی از حوزه ها شامل بررسی های محیطی و شیمی آزمایشگاهی ضروری است. pH معیاری از اسیدی بودن محلول است که به شکل زیر تعریف می شود:

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+} \cong -\log [H_3O^+] \quad (5-10)$$

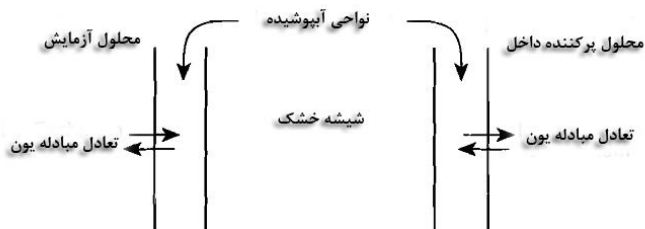
که  $a_{H_3O^+}$  فعالیت و  $[H_3O^+]$  غلظت پروتون های آزاد درون محلول است. شکل ۴-۵ الکترودی شیشه ای را نشان می دهد که می تواند برای اندازه گیری pH در گستره ۹-۱ به کار رود. الکتروتود شیشه ای از یک غشاء شیشه ای نازک (وشکننده) تشکیل شده که با محلول پر شده است. الکتروتود نقره / نقره کلرید درون محلول HCl قرار داده شده که به عنوان الکتروتود مرجع داخلی عمل می کند. هنگامی که الکتروتود شیشه ای در محلولی با pH نامعین و دارای یک الکتروتود مرجع مناسب فروبرده می شود، اختلاف پتانسیل ثبت شده بین دو الکتروتود مرجع، پتانسیل ایجاد شده در سرتاسر غشاء شیشه ای نازک را نشان می دهد. این پتانسیل ناشی

از آن است که شیشه به صورت رزین مبادله گر یون عمل کرده و تعادل زیر بین کاتیون های  $\text{Na}^+$  سطح جدار شیشه و یون های هیدروژن محلول برقرار می شود.



شکل ۴-۵ الکتروود با غشاء شیشه ای

توجه کنید که مبادله محدود به نزدیک سطح غشاء شیشه ای و در جایی است که غشاء با خارج یا محلول آزمایش در تماس است و در آن جا همانگونه که در شکل ۵-۵ نشان داده شده، ناحیه آبدوشیده شیشه وجود دارد.



شکل ۵-۵ تعادل مبادله یون محدود به لایه های آبدوشی شده روی سطح الکتروودهای غشاء شیشه ای است.

اختلاف پتانسیل بین الکتروودهای مرجع داخلی و خارجی از رابطه زیر به دست می آید:

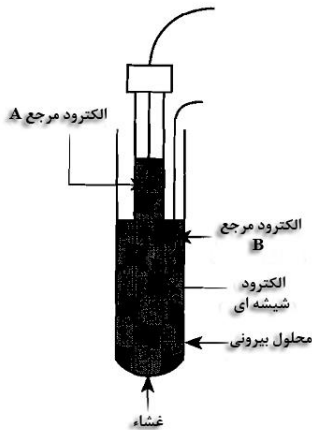
$$\emptyset_{R.E \text{ خارجی}} - \emptyset_{R.E \text{ داخلی}} = A'' - \frac{RT}{F} \ln [H^+]_{\text{خارجی}} = A'' - \frac{2.303RT}{F} \log_{10} [H^+]_{\text{خارجی}} = A'' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (5-11)$$

این رابطه نشان می دهد که اختلاف پتانسیل ثبت شده با هر واحد تغییر  $\text{pH}$  به میزان  $59\text{mV}$  (در  $25^\circ\text{C}$ ) تغییر می کند.

ماهیت تعادل ایجاد کننده پتانسیل غشاء شیشه ای نشان می دهد که غلظت بالای کاتیون های  $\text{Na}^+$  در محلول آزمایش ممکن است با اندازه گیری  $\text{pH}$  تداخل کند، چون مانع واکنش مبادله  $\text{H}_2\text{O}^+$  با  $\text{Na}^+$  می شود. چنین خطاهای قلیایی مشخص شده و منجر به قرائت نامطمئن  $\text{pH}$  در محلول های آزمایش تحت شرایط قلیایی،  $\text{pH} > 9$ ، در حضور مقدار قابل توجه یون های سدیم گردیده است. استفاده از شیشه های ویژه، به عنوان مثال شیشه های لیتیومی این مشکل را کم کرده و می تواند گستره واقعی اندازه گیری  $\text{pH}$  را به بیش از ۱۲ افزایش دهد. توانایی تعیین دقیق و حساس خلصت اسیدی در گستره  $\text{pH}$  یک تا فراتر از ۱۲، با بهره گیری از دیگر ابزارهای تجزیه ای پتانسیومتری، مانند الکتروودهای حساس به گاز و الکتروودهای آنزیمفراهم شده است. الکتروود آنزیمی آنگونه که در دو بخش بعدی شرح داده شده، می تواند گستره وسیعی از زیر لایه ها را تعیین کند.

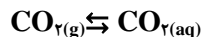
#### ۴-۵ الکترودهای حساس به گاز آمونیاک و کربن دی اکسید

یک ردیاب حساس به گاز مبتنی بر الکتروود شیشه ای در شکل ۶-۵ نشان داده شده است. الکتروود شیشه ای حساس به pH (با الکتروود مرجع داخلی خود A)، داخل لوله ای قرار گرفته که در یک غشاء نفوذ پذیر نسبت به گاز قرار دارد. فضای بین الکتروود شیشه ای و لوله بیرونی با محلولی مناسب پر شده و دارای یک الکتروود مرجع ثانویه، B، است.

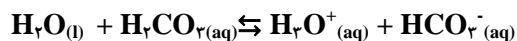
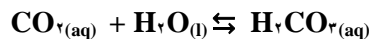


شکل ۶-۵ الکتروود حساس به گاز

اگر محلول داخلی به گونه ای انتخاب شود که pH آن با ورود گاز به داخل وسیله از طریق غشاء تحت تاثیر قرار گیرد، اندازه گیری پتانسیل الکتروود شیشه ای نسبت به الکتروود مرجع خارجی، تعیین غیر مستقیم غلظت گاز را ممکن می سازد. به عنوان مثال اگر الکتروود برای تعیین کربن دی اکسید به کار رود، محلول بیرونی انتخاب شده، محلول آبی  $10^{-2}$  مولار  $\text{NaHCO}_3$  است. غشاء انتخاب شده برای عبور گاز  $\text{CO}_2$  به گونه ای است که در شرایط محیطی تعادل نسبتاً سریع با گاز حل شده در محلول بیرونی برقرار شود.



تعادل های زیر نیز در محلول بیرونی برقرار می شود:



این بدان معنی است که فشار جزئی کربن دی اکسید گازی با غلظت  $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{HCO}_3^-$  در محلول با ثابت تعادل زیر مرتبط است.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{P_{\text{CO}_2}}$$

چون  $\text{HCO}_3^-$  در غلظتی خیلی بالاتر ( $\sim 10^{-2} \text{M}$ ) نسبت به مقدار گاز حل شده باقی می ماند، به گونه ای که  $[\text{HCO}_3^-]$  تقریباً ثابت

$$P_{\text{CO}_2} \propto [\text{H}_3\text{O}^+]$$

است، بنابراین:

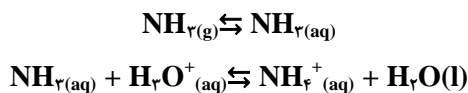
در نتیجه پتانسیل اندازه گیری شده بین دو الکتروود مرجع (A و B در شکل ۶-۵) با رابطه زیر تعیین می شود:

$$\phi_B - \phi_A = \text{ثابت} - \frac{2/2.3 RT}{F} \text{pH} = \frac{2/2.3 RT}{F} \log_{10} P_{\text{CO}_2} \quad (5-12)$$

بنابراین ردیاب گازی به شیوه ای نرنستی به فشار جزئی  $\text{CO}_2$  پاسخ می دهد. با این روش مقادیر خیلی کم  $\text{CO}_2$  و تا حدود  $10^{-5} \text{M}$  می تواند شناسایی شود. اگر محلول  $10^{-2}$  مولار  $\text{NaHCO}_3$  با محلول  $10^{-1}$  مولار  $\text{NH}_4\text{Cl}$  جایگزین شود، الکتروود حساس به گاز آمونیاک حاصل می شود.

غلظت بالاتری از  $\text{NH}_4\text{Cl}$  در مقایسه با  $\text{NaHCO}_3$  نیاز است، چون نسبت به  $\text{CO}_2$  انحلال پذیرتر است. بنابراین میزان بالاتری از  $\text{NH}_4^+$  نسبت به  $\text{HCO}_3^-$  برای ثابت نگه داشتن غلظت این یون ها مورد نیاز است.

تعداد های اصلی در این حالت عبارت است از:



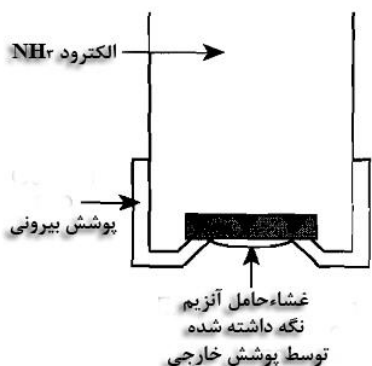
و اختلاف پتانسیل حاصل عبارت است از:

$$\phi_B - \phi_A = \text{ثابت} - \frac{\gamma/\gamma^0 RT}{F} \log_{10} P_{\text{NH}_3} \quad (5-13)$$

که  $P_{\text{NH}_3}$  فشار جزئی آمونیاک می باشد. با استفاده از این ردیاب غلظت های خیلی کم آمونیاک به میزان  $10^{-6}$  مولار قابل شناسایی است.

### ۵-۵ الکترودهای آنزیمی

در بخش قبل نشان داده شد که چگونه مولکول هایی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{NH}_3$  توسط حس گرهای پتانسیومتری تعیین شود. این حس گرها در واقع می تواند برای تعیین گونه های پیچیده تر که خودشان به آنالیز پتانسیومتری پاسخ مستقیم نمی دهند، توسعه یابد. به این منظور گونه های پیچیده در تماس با یک غشاء که در آن آنزیم مناسبی قرار داده شده، قرار می گیرد. شکل ۵-۷ الکتروده آمونیاک تغییر داده شده به این منظور را نشان می دهد.



شکل ۵-۷ اصلاح الکتروده  $\text{NH}_3$  جهت استفاده به عنوان الکتروده آنزیمی برای شناسایی گونه هایی مانند نیتريت يا اوره

آنزیم به این منظور استفاده می شود که ماده زمینه را به  $\text{NH}_3$  تبدیل کند تا توسط حس گر آمونیاک تعیین شده و مقدار کمی از غلظت زمینه فراهم گردد. زمینه ها و آنزیم ها عبارتند از:

- نیتريت  $\text{NO}_2^-$  و کاهنده نیتريت
- اوره  $\text{NH}_2\text{CO NH}_2$  و آنزیم اوره آز

تغییر الکتروده  $\text{NH}_3$  به طور مناسب به حس گرهای پتانسیومتری مختلف، تشخیص گسترده وسیعی از گونه ها را که شامل گلوکز تا آمینواسیدها می شود، ممکن می سازد.



## ۵-۶ ترانزیستورهای اثر میدانی یون گزین (ISFETs)

در بخش های اولیه این فصل روش های پتانسیومتری تعیین انتخابی یون ها و مولکول ها شرح داده شد. روش دیگری به تازگی به کار گرفته شده که در آن جریان های عبوری از ترانزیستورهای اثر میدانی کوچک (FETs) برای تشخیص یون ها به کار می رود. این روش به طور شماییک در شکل ۵-۸ نشان داده شده است. FET از نیمه رساناهای n-p-n ساخته شده که به ترتیب ورودی، کانال و خروجی را تشکیل می دهند. در FET معمول عبور جریان بین ورودی و خروجی توسط ولتاژ اعمال شده به گیت (فلزی) تحت تاثیر قرار می گیرد. در ISFET غشاء یون گزین به عنوان گیت به جای فلز عمل می کند و پتانسیل الکتریکی که گیت بر جریان ورودی به خروجی اعمال می کند به میزان ورود یون های زمینه به غشاء بستگی دارد. نمونه هایی از ترکیب های غشاء یونی برای استفاده در ISFETs عبارتند از:

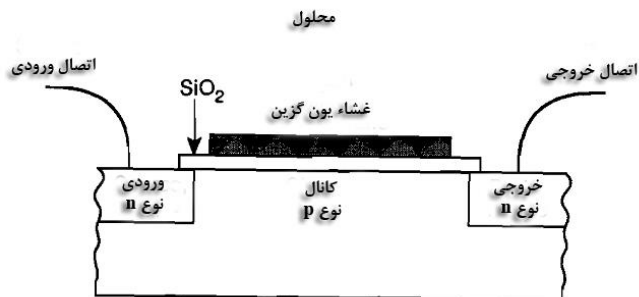
•  $H^+$  و غشاء آبپوشیده سیلیسی

•  $Cl^-$  و غشاء  $AgCl$

•  $K^+$  و غشاء حاوی والینوماپسین

•  $I^-$  و  $CN^-$  و غشاء  $AgI$  و  $AgCN$

در این حالت تعیین انتخابی غلظت یون ها می تواند روی سطح یک تراشه سیلیکونی کوچک انجام شود.



شکل ۵-۸ ترانزیستور اثر میدانی یون گزین

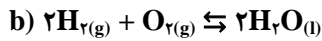
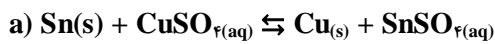
## فصل شش: مثال ها و مسئله های حل شده

در این فصل برخی مسایل مبتنی بر پتانسیل های الکترودی استاندارد به منظور ارزیابی خواننده از دانسته های خود ارایه شده است. در ابتدا تعدادی از نمونه های حل شده ارایه گردیده است.

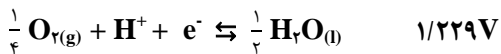
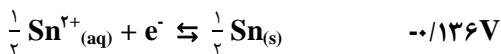
۱-۶ نمونه های حل شده

(۱) ثابت های تعادل

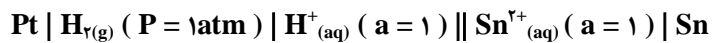
ثابت تعادل واکنش های زیر را در  $25^\circ\text{C}$  و در محلول آبی محاسبه کنید.



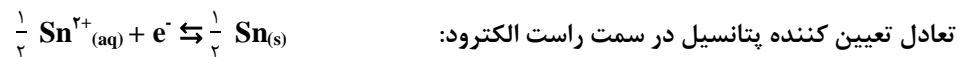
پتانسیل های الکترودی استاندارد زیر را در نظر بگیرید:



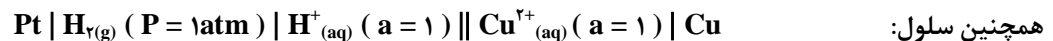
ابتدا تعادل (a) را بررسی می کنیم. تعریف پتانسیل الکترودی استاندارد برای جفت  $\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$  دلالت می کند که برای سلول زیر:



$$E^{\circ}_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0.136\text{V} = \phi_{\text{Sn}} - \phi_{\text{Pt}} \quad \text{پتانسیل سلول عبارت است از:}$$

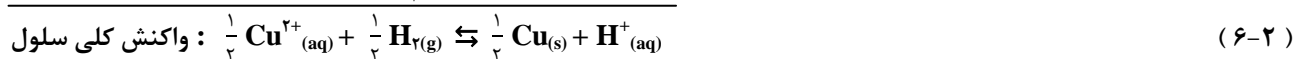
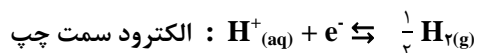
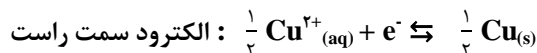


$$\Delta G^{\circ} = -FE^{\circ}_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = +0.136\text{F} \quad \text{و برای واکنش آخر:}$$



$$E^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0.337\text{V} \quad \text{پتانسیل سلول:}$$

تعادل های تعیین کننده پتانسیل در هر الکترودی عبارت است از:

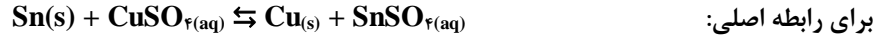


$$\Delta G^{\circ} = -FE^{\circ}_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = -0.337\text{F}$$



$$\Delta G^{\circ} = (-0.477F) - (-0.136F) = -0.341F = -RT \ln K_C$$

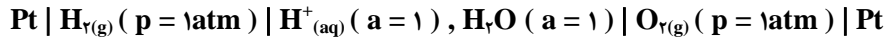
$$K_C = \frac{[Sn^{2+}]^{\frac{1}{2}}}{[Cu^{2+}]^{\frac{1}{2}}} = \exp\left(\frac{-0.341F}{RT}\right) = 1 \times 10^{-6}$$



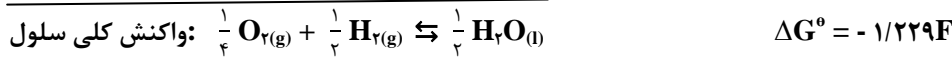
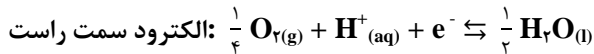
$$\frac{[Sn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = (10^{-6})^2 = 10^{-12}$$

ثابت تعادل عبارت است از:

اکنون به تعادل (b) برمی گردیم. آخرین پتانسیل الکترودی استاندارد ذکر شده در مسئله به سلول زیر مربوط است:



واکنش کلی سلول با کم کردن تعادل های تعیین کننده پتانسیل الکترودی و به شکل زیر به دست می آید:



$$K = \frac{1}{P_{H_2}^{\frac{1}{4}} P_{O_2}^{\frac{1}{4}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right)$$

و ثابت تعادل مربوطه:

$$K = \exp\left(\frac{1/229F}{RT}\right) = 6 \times 10^{20} \text{ (اتمسفرد)}^{-\frac{1}{4}}$$

در این رابطه  $P_{O_2}$  و  $P_{H_2}$  فشار جزئی هیدروژن و اکسیژن است.

(۲) رابطه نرنست



به پرسش های زیر پاسخ دهید:

(الف) واکنش کلی سلول را بنویسید.

(ب) EMF سلول را بیابید در صورتی که غلظت تمام گونه ها 0.1M و 0.1M باشد (از ضرایب فعالیت صرف نظر کنید).

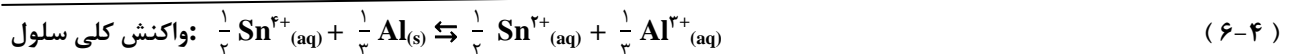
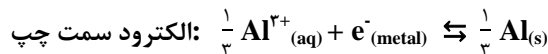
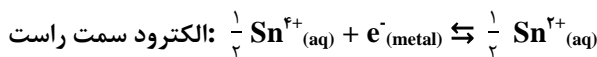
(پ)  $\Delta G^{\circ}$  سلول را بیابید.

(ت) K سلول را محاسبه کنید.

(ث) الکتروود استاندارد و جهت جریان متصل کننده دو الکتروود بیابید.

$$E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = 0.15 V, \quad E^{\circ}_{Al/Al^{3+}} = -0.61 V$$

تعادل های تعیین کننده پتانسیل عبارتند از:



هنگامی که فعالیت تمام گونه های تعیین کننده پتانسیل موجود در سلول برابر واحد است، پتانسیل سلول عبارت است از:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} - E^{\circ}_{Al/Al^{3+}} = 0.15 - (-0.61) = 0.76 V$$

بنابراین برای واکنش ۴-۶:

$$\Delta G^{\circ} = -1/81F = -175KJ$$

این بدان معنی است که واکنش ۴-۶ از ترمودینامیکی مساعد است و فرآیند انجام خواهد شد اگر سلول مدار کوتاه شده باشد. در بخش ۱۳-۱ دیدیم که EMF سلول با معادله نرنست زیر داده می شود:

$$E = 1/81 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{[Al^{3+}]^{1/3} [Sn^{2+}]^{1/2}}{[Sn^{4+}]^{1/2}} \right\}$$

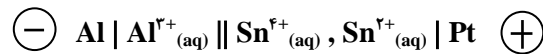
بنابراین هنگامی که تمام غلظت ها ۱۰ M است EMF سلول ۱/۸۱V و هنگامی که غلظت ها ۰/۱M است.

$$E = 1/81 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{0/1^{1/3} \cdot 0/1^{1/2}}{0/1^{1/2}} \right\} = 1/81 + 0/02 = 1/83V$$

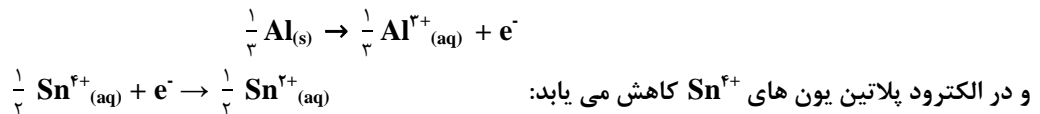
ثابت تعادل واکنش:

$$K = \frac{[Al^{3+}]^{1/3} [Sn^{2+}]^{1/2}}{[Sn^{4+}]^{1/2}} = \exp \left( \frac{1/81F}{RT} \right) = 4 \times 10^{20} \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)}^{1/2}$$

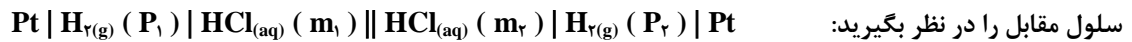
قطبیت سلول همواره به شکل زیر است:



مگر آن که نسبت های غلظت بزرگ در دو طرف به صورت زیر وجود داشته باشد ( $[Al^{3+}] \gg [Sn^{4+}]$ ,  $[Sn^{2+}] \gg [Sn^{4+}]$ ). این بدان معنی است که اگر سلول مدار کوتاه شود، آلومینیوم الکترون از دست داده و اکسید خواهد شد.



۳) سلول های غلظتی



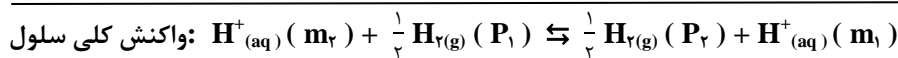
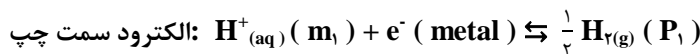
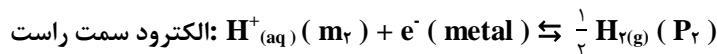
فشار گاز هیدروژن به ترتیب  $P_1, P_2$  atm و غلظت هیدروکلریک اسید ( $m_1, m_2$  mol.dm<sup>-3</sup>) است. در دمای ۲۵°C الف) واکنش کلی سلول را بنویسید.

ب) عبارتی برای EMF سلول بر حسب  $P_1, P_2, m_1, m_2$ ، بیابید (ضرایب فعالیت را نادیده بگیرید).

پ) اگر  $m_1 = 0/1 M$ ,  $m_2 = 0/2 M$  و  $P_1 = P_2 = 1 \text{ atm}$  باشد، EMF سلول را بیابید.

ت) EMF سلول را بیابید در صورتی که  $P_2$  تا ۱۰ اتمسفر افزایش یابد و غلظت های دیگر ثابت بماند.

با توجه به استراتژی گفته شده در مثال قبل ابتدا تعادل های تعیین کننده پتانسیل و واکنش کلی سلول را باید بنویسیم:



$$E = 0 - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left\{ \frac{P_2^{1/2} m_1}{P_1^{1/2} m_2} \right\}$$

بنابراین رابطه نرنست برابر است با:

$$E = - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left\{ \frac{. / 1}{. / 2} \right\} = -.018 \quad m_1 = .01 M, m_2 = .02 M \text{ و } P_1 = P_2 = 1 \text{ atm}$$

هنگامی که

$$E = - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left\{ \frac{. / 1 \times 1.0^{\frac{1}{2}}}{. / 2} \right\} = -.0127 \text{ V}$$

اگر فشار  $P_2$  تا  $10 \text{ atm}$  افزایش یابد داریم:

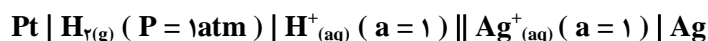
از مقادیر  $E$  به دست آمده در بالا مشاهده می شود که واکنش خودبه خودی سلول به غلظت بستگی دارد. هنگامی که  $P_1 = P_2 = 1$  و  $\Delta G = -.018F < 0$  : چون واکنش خودبه خودی سلول کلی سلول است چون:  $m_1 = .01M = .05m_2$  زمانی که  $P_2$  تا  $10$  اتمسفر افزایش می یابد،  $\Delta G = +.0127F > 0$  است، بنابراین جهت واکنش خودبه خودی سلول در جهت مخالف واکنش کلی سلول است.

#### ۴) حاصلضرب حلالیت

پتانسیل های الکترودی استاندارد زیر را در نظر گرفته و حاصلضرب حلالیت،  $K_{sp}$ ، و حلالیت نقره یدید را در دمای  $25^\circ C$  بیابید.

$$E_{Ag/Ag^+}^\circ = +.799V, \quad E_{Ag/AgI}^\circ = -.152V$$

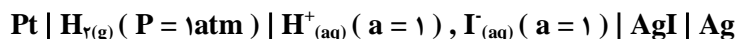
نخستین پتانسیل الکترودی استاندارد به سلول زیر تعلق دارد:



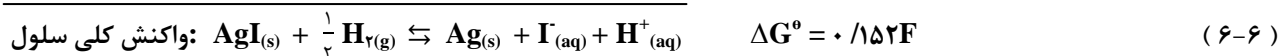
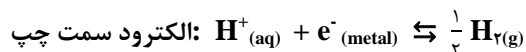
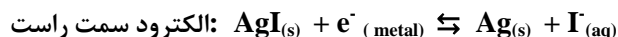
واکنش کلی سلول بالا به شکل زیر است:



پتانسیل الکترودی استاندارد دوم مربوط به سلول زیر می باشد:



تبادل های تعیین کننده پتانسیل روی دو الکتروود عبارت است از:



با کم کردن واکنش ۵-۶ از ۶-۶ داریم:



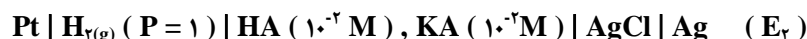
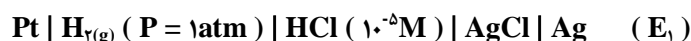
$$\Delta G^\circ = (.152F) - (-.799) = .951F = -RT \ln K_{sp}$$

$$K_{sp} = \exp \left\{ \frac{-.951F}{RT} \right\} = [a_{Ag^+} a_{I^-}] = 8/5 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

و حلالیت با نادیده گرفتن ضرایب فعالیت برابر  $10^{-6} \times 2/2$  است.

#### ۵) اسیدهای ضعیف

EMF هر یک از سلول های زیر در دو دما اندازه گیری شده است:

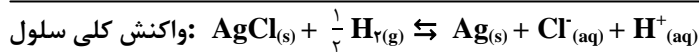
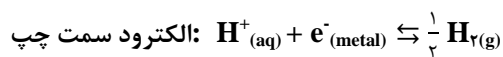
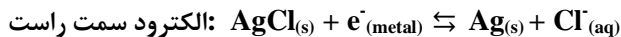


که HA یک اسید ضعیف و KA نمک پتاسیم است. نتایج به شرح زیر است:

	۲۹۳K	۳۰۳K
$E_1 V$	۰/۸۲۰	۰/۸۰۶
$E_2 V$	۰/۸۷۸	۰/۸۶۶

$\Delta H^0$  و  $K_a$ ، یونش اسید ضعیف HA را محاسبه کنید. هر فرضی را که به کار برده اید، بیان نمایید. ضرایب فعالیت را نادیده بگیرید و فرض کنید که در سلول دوم  $[H^+] \gg [HA]$

با تعیین تعادل های تعیین کننده پتانسیل دو سلول آغاز می کنیم، در هر دو حالت:



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \{ a_{H^+} a_{Cl^-} \}$$

رابطه نرنست مربوط به واکنش، عبارت است از:

که  $a_{H^+}$  و  $a_{Cl^-}$  فعالیت یون های  $H^+$  و  $Cl^-$  است. این رابطه برای هر دو سلول هارند صدق می کند، هر چند مقدار  $a_{H^+}$  و  $a_{Cl^-}$  بین آنها متفاوت است:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} [H^+] \quad , \quad a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} [Cl^-]$$

سلول اول را در نظر گرفته و رابطه نرنست را در دمای پایین تر (۲۹۳K) به کار می بریم.

$$0.82 = E_{Ag/AgCl}^0 - \left( \frac{293R}{F} \right) \ln \{ \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \times 10^{-5} \}$$

$$0.82 = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.059 \log_{10} \{ \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \times 10^{-10} \}$$

حتی در غلظت های به کوچکی  $10^{-5}$  با درجه بالایی از تقریب محلول ها به طور موثر ایده آل هستند. از نظر فیزیکی این مسئله به دلیل ناچیز بودن جاذبه یون - یون حاصل می شود، چون یون ها به قدر کافی جدا هستند و اکنون می توانیم  $\gamma_{H^+} \approx \gamma_{Cl^-} \approx 1$  را

$$E_{Ag/AgCl}^0 = 0.247 V (293K) \quad \text{در نظر بگیریم. بنابراین نتیجه می شود که:}$$

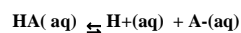
داده ها را برای دمای بالاتر در نظر بگیرید:

$$0.806 = E_{Ag/AgCl}^0 - \left( \frac{303R}{F} \right) \ln \{ \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \times 10^{-5} \}$$

$$0.806 = E_{Ag/AgCl}^0 - 0.060 \log_{10} \{ \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \times 10^{-10} \}$$

$$E_{Ag/AgCl}^0 = 0.206 V (303K) \quad \text{بنابراین:}$$

دوباره به سلول دوم برمی گردیم و ذکر می کنیم که فعالیت یون هیدروژن  $a_{H^+}$  با تفکیک اسید ضعیف کنترل می شود.



$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \cdot \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

که از آن ثابت تفکیک اسیدی به دست می آید:

چون HA بدون بار است می توانیم با اطمینان فرض کنیم:  $\gamma_{HA} \approx 1$

$$E_2 = E_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln \{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \}$$

با برگشت به رابطه نرنست:

در دمای پایین تر (۲۹۳K):

$$\{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \} = 0.24 - 0.057 \log_{10} \{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \}$$

بنابراین:  $\log_{10} \{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \} = -6/100 (293K)$

در دمای بالاتر (۳۰۳K):  $0.1866 = 0.206 - 0.06 \log_{10} \{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \cdot 10^{-5} \}$

$\log_{10} \{ a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \} = -6/100 (303K)$

این بدان معنی است که در هر دو دما:  $a_{H^+} \gamma_{Cl^-} = 10^{-6}$

$$K_a = a_{H^+} \gamma_{Cl^-} \left( \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{Cl^-}} \right) \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{-6} \left( \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{Cl^-}} \right) \left( \frac{10^{-2}}{10^{-2}} \right) = 10^{-6}$$

اگر  $\gamma_{A^-} = \gamma_{Cl^-}$  باشد، این تقریب خوب است چون قانون حدی دبابی-هوکل:  $\log_{10} \gamma = -AZ^2 \sqrt{I}$

پیش بینی می کند که یون های دارای بار یکسان و ضریب فعالیت یکسان، قدرت یونی یکسان دارند.  $K_a$  در دو دمای ۲۹۳ و ۳۰۳ مقدار یکسان دارد. بنابراین می توانیم  $\Delta H$  را برای یونش اسید با استفاده از رابطه هم حجم وانت هوف بیابیم:

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{و نشان می دهد که: } \Delta H^\circ \approx 0$$

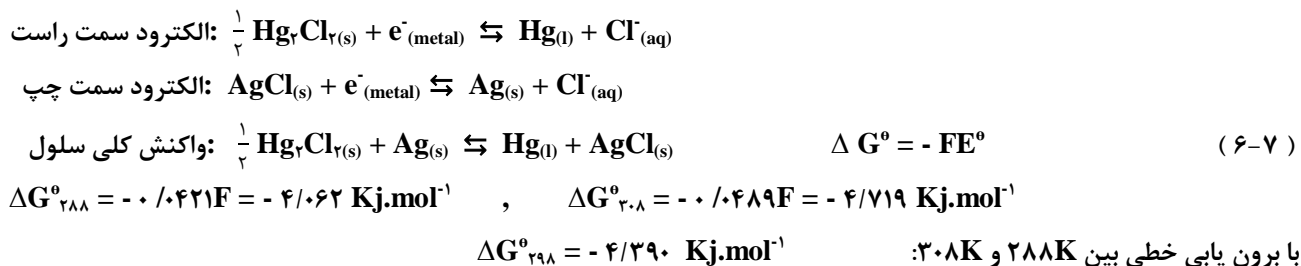
چون HA اسید ضعیفی است،  $K_a \ll 1$  و  $\Delta G_a \gg 0$  می باشد. اگر  $\Delta H^\circ \approx 0$  باشد، بدان معنی است که  $\Delta S^\circ \ll 0$  است. ضعیف بودن اسید به دلیل اثرات آنتروپی است نه آنتالپی. چنین رفتاری توسط کربوکسیلیک اسیدهایی مانند  $CH_3COOH$  نشان داده شده است. رفتار اسیدی ضعیف آنها بوسیله آنتروپی تفکیک نامساعد ایجاد می گردد و علت آن افزایش نظم مولکول های حلال توسط محصول تفکیک یعنی گونه های باردار  $H^+$  و  $RCOO^-$  است.

(۶) کمیت های ترمودینامیکی

EMF سلول مقابل:  $Ag | AgCl | HCl (10^{-5} M) | Hg_2Cl_2 | Hg$

در ۲۸۸K برابر ۰/۰۴۲۱V و در ۳۰۸K برابر ۰/۰۴۸۹V است. از این اطلاعات برای محاسبه تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد واکنش در دمای ۲۹۸K استفاده کنید.

تبادل های تعیین کننده پتانسیل روی هر الکتروود و واکنش کلی سلول عبارت است از:



توجه کنید که واکنش ۶-۷ شامل کلریدهای فلزی جامد خالص و فلزهای خالص در حالت استانداردشان می شود، بنابراین انرژی های آزاد برآورد شده در بالا قطع نظر از غلظت HCl در سلول، انرژی های آزاد استاندارد می باشد (HCl در واکنش کلی سلول وارد نمی شود و بر EMF سلول اثر ندارد). HCl همچنین در برقراری پتانسیل روی دو الکتروود از طریق تبادل های تعیین کننده پتانسیل داده شده در بالا نقش اساسی دارد.

تغییر آنتروپی می تواند از رابطه زیر به دست آید:

$$\Delta S^{\circ} = F \left( \frac{\partial E^{\circ}}{\partial T} \right)_p = F \left\{ \frac{0.0489 - 0.0421}{20} \right\} = 32/8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (} 298 \text{ K)}$$

و تغییر آنتالپی به آسانی از رابطه زیر تعیین می شود:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T \Delta S^{\circ} \quad \Delta H^{\circ}_{298} = -4/39 + \left\{ \frac{298 \times 32/8}{1.3} \right\} = 5/387 \text{ K J mol}^{-1}$$

این واکنش از نظر ترمودینامیکی مطلوب است ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) و چون فرآیند از نظر آنتالپی نامساعد است ( $\Delta H^{\circ} > 0$ ) بنابراین از نظر آنتروپی باید مساعد باشد ( $\Delta S^{\circ} > 0$ ). مقدار مثبت آنتروپی، افزایش در بی نظمی را با تبدیل جامدهای  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  و  $\text{AgCl}$  به  $\text{Ag}$  و جامد و مایع نشان می دهد.

## ۲-۶ مسائل

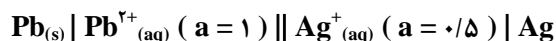
برای حل مسایل  $R = 8/313 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  و  $F = 96400 \text{ C mol}^{-1}$  است. حل این مسئله ها در پایگاه اینترنتی زیر موجود است:

<http://phychem.ox.ac.UK/Nrgc>

(۱) سلول زیر را در  $298 \text{ K}$  در نظر گرفته و EMF آن را بیابید.



(۲) EMF سلول زیر در  $25^{\circ} \text{ C}$  برابر  $0.912 \text{ V}$  است.



واکنش سلول را نوشته و باتوجه به آن که پتانسیل الکترودی  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  برابر  $0.13 \text{ V}$  - است، پتانسیل الکترودی استاندارد  $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$  را بیابید.

(۳) در  $25^{\circ} \text{ C}$ ، EMF سلول زیر  $0.84 \text{ V}$  است. ثابت تعادل واکنش سلول را محاسبه کنید.



(۴) EMF سلول زیر در  $25^{\circ} \text{ C}$  برابر  $0.559 \text{ V}$  است. پتانسیل الکترودی استاندارد جفت  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  برابر  $0.522 \text{ V}$  می باشد. حاصلضرب حلالت  $\text{CuBr}$  را بیابید.



(۵) عبارت پتانسیل الکترودی استاندارد سلول زیر را در نظر بگیرید:



$$E^{\circ} / \text{V} = 0.2366 - 4/856 \times 10^{-6} (T - 273) - 3/421 \times 10^{-6} (T - 273)^2$$

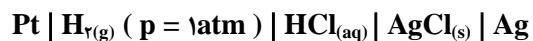
که  $T$  دما بر حسب کلوین است. واکنش سلول را نوشته و  $\Delta G$ ،  $\Delta S$  و  $\Delta H$  را در  $298 \text{ K}$  محاسبه کنید.



۶) هدایت  $\text{AgCl}$  جامد به اندازه ای است که سلول  $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$  با  $\text{AgCl}$  جامد یا مایع برگشت پذیر است.  $\text{EMF}$  این سلول به صورت تابعی از دما در جدول زیر داده شده است. آنتالپی و آنتروپی ذوب و نقطه جوش  $\text{AgCl}$  را محاسبه کنید.

T / K	۵۷۳	۶۲۲	۶۷۳	۷۲۳	۷۷۳	۸۲۳	۸۷۳
E / V	۱	۰/۹۷۵	۰/۹۴۹	۰/۹۲۴	۰/۸۹۸	۰/۸۸۷	۰/۸۷۱

۷) واکنش سلولی، سلول هارند زیر را نوشته و عبارتی برای  $\text{EMF}$  سلول به دست آورید. فرض کنید که گونه های موجود در فاز گازی ایده آل هستند.



در جدول زیر  $\text{EMF}$  سلول هارند، در  $25^\circ \text{C}$  به صورت تابعی از مولالیته یون  $\text{Cl}^-$  داده شده است. با استفاده از قانون حدی دبای - هوکل پتانسیل الکترودی استاندارد  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  را تعیین کنید.

E / V	۰/۶۲۵۶۵	۰/۵۸۴۶۰	۰/۵۵۵۶۵	۰/۵۳۳۱۲
m / mol.Kg <sup>-1</sup>	$4 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$	$1/6 \times 10^{-2}$	$2/5 \times 10^{-2}$