

الکترولیز^۱ و کاربردهای آن

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود بعد از پایان این فصل بتواند:

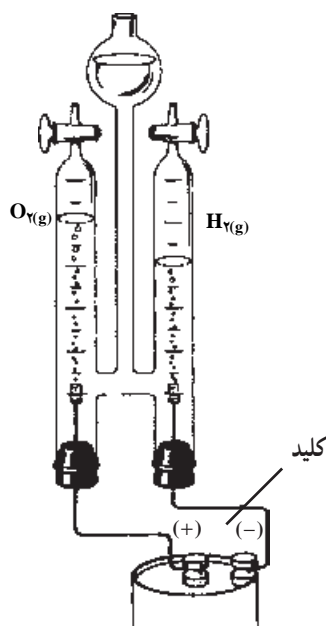
- ۱- به شرح دستگاه الکترولیز و اجزای تشکیل دهنده‌ی آن بپردازد.
- ۲- واکنشهای انجام شده در فرآیند الکترولیز را نوشته و نیم واکنشهای آن و کاتد را در الکترولیز تشخیص دهد. ضمناً فرق بین پیل شیمیایی را با الکترولیز بیان کند.
- ۳- رقابت برای واکنشهای اکسایش و کاهش را که در کاتد و آنود انجام می‌شوند، توضیح دهد.
- ۴- جداسازی و خالص کردن مواد را به کمک الکترولیز بیان کند.
- ۵- آبکاری را توضیح دهد.
- ۶- ضمن تشریح خوردگی الکتروشیمیایی، انواع حفاظت از خوردگی را بیان کند.

۷-۱- دستگاههای الکترولیز و اجزای تشکیل دهنده‌ی آن

دستگاهی که از خارج انرژی الکتریکی به آن وارد و در نتیجه‌ی آن یک واکنش شیمیایی مطلوب انجام شود، یک دستگاه الکترولیز یا یک سلول الکترولیتی^۲ نامیده می‌شود. از مثالهای آشنا می‌توان دستگاه تجزیه‌ی الکتریکی آب و دستگاه تجزیه‌ی الکتریکی سدیم کلرید مذاب را نام برد که در اولی آب به اکسیژن و هیدروژن و در دومی نمک طعام مذاب به گاز کلروفلز سدیم تجزیه می‌شود. یک سلول الکترولیتی که در آن عمل الکترولیز انجام می‌شود، برای مثال دستگاه الکترولیز آب مانند شکل ۷-۱ است که شامل قسمتهای اساسی زیر است:

^۱ – Electrolysis

^۲ – Electrolytic cell



شکل ۷-۱- دستگاه الکترولیز محلول آبی H_2SO_4 (یک سلول الکترولیتی)

- ۱- دو الکترود که معمولاً از جنس پلاتین یا زغال است (چرا الکترودها را از جنس پلاتین یا زغال انتخاب می‌کنند؟ فکر کنید و پاسخ دهید).
- ۲- یک ظرف که معمولاً از جنس شیشه است و محلول الکترولیت در آن قرار دارد.
- ۳- یک منبع مولد جریان الکتریسته‌ی مستقیم (جریان مستقیم)، مانند یک باتری خشک و یا یک انباره‌ی سری.

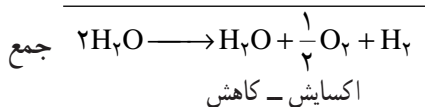
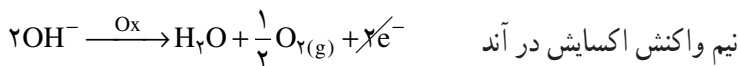
در اینجا الکترودها واسطه‌ای برای مبادله‌ی الکترون هستند. می‌دانید که الکترودها جزء هدایت‌کننده‌های الکترونی^۱ هستند. آنها را با هدایت‌کننده‌های الکترولیتی اشتباه نکنید. محلول درون سلول یک هدایت‌کننده الکترولیتی است. الکترودها در واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر شرکت ندارند و فقط در مبادله‌ی الکترون به عنوان واسطه دخالت دارند.

قسمت پایین شکل ۷-۱، دستگاه مولد جریان الکتریسته را نشان می‌دهد. این دستگاه خود یک پیل الکتروشیمیایی و دارای قطب منفی و یک قطب مثبت می‌باشد. همانطور که می‌دانید در قطب منفی پیل فشار الکترون بیشتر است، این قطب وقتی که به الکترود دستگاه، الکترولیز متصل می‌شود آن را نیز به قطب منفی تبدیل می‌کند در نتیجه یونهای مثبت به سمت این قطب کشیده شده و

احیا می‌شوند پس قطب مزبور (قطب منفی دستگاه الکترولیز) به عنوان کاند خواهد بود، الکتروُد دیگر دستگاه الکترولیز که به قطب مثبت مولد جریان (پیل) متصل می‌شود خود نیز قطب مثبت می‌باشد (یعنی در آن به طور نسبی کمبود الکترون وجود دارد) در نتیجه، آنیونها (یونهای منفی) به سمت قطب مذکور کشیده می‌شوند و به آن الکترون می‌دهند و اکسید می‌شوند از این رو قطب مثبت دستگاه الکترولیز به عنوان آند خواهد بود.

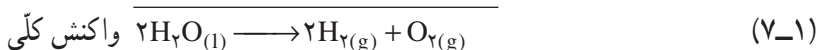
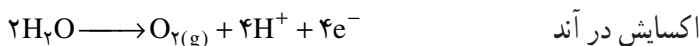
۲-۷- واکنشهای انجام شده در فرآیند الکترولیز با توجه به نیم واکنشهای آندی و کاتدی

با توجه به بند ۷-۱ فرآیند الکترولیز آب را در سلول الکترولیتی شکل ۷-۱ مورد بررسی قرار می‌دهیم. در داخل دستگاه (منبع) به مقدار کافی آب مقطر که در آن چند قطره سولفوریک اسید حل شده است، می‌ریزیم. آنگاه با فشار دادن کلید قطع و وصل، مدار را کامل می‌کنیم. می‌دانید که سولفوریک اسید در محلول بسیار رقیق به صورت $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ تفکیک می‌شود و آب نیز به طور جزئی تفکیک می‌شود: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ و نیز می‌دانید که ثابت یونیزاسیون H_2SO_4 در آب به مراتب خیلی بیشتر از ثابت یونیزاسیون H_2O است. باتری موجود در مدار، به طور همزمان الکترون را از آند دستگاه تجزیه‌ی آب به طرف کاند دستگاه روانه می‌کند. الکترونهای گرفته شده از آند از طریق اکسایش یونهای منفی مجاور آن تأمین می‌شود. در اینجا یونهای منفی، SO_4^{2-} و OH^- هستند که چون یونهای SO_4^{2-} به دلیل که بعداً مورد بررسی قرار خواهد گرفت تمایل به اکسید شدن در آند ندارند. این یونهای OH^- هستند که الکترون از دست می‌دهند و اکسید می‌شوند در مقابل الکترونهای روانه شده به طرف کاند موجب کاهش یونهای مثبت یعنی یونهای H^+ می‌شود. در اینجا فقط یک نوع یون مثبت یعنی H^+ برای شرکت در نیم واکنش کاهش موجود است زیرا هم H_2SO_4 و هم H_2O هر دو بر اثر تفکیک یون مشترک H^+ را تولید می‌کنند. بدین ترتیب:



واکنش کلی الکترولیز آب $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$ یعنی آنچه که بدان

اشاره شد، مکانیسم الکترولیز آب در حضور چند قطره سولفوریک اسید می‌باشد. از این مکانیسم درمی‌یابیم که بهتر است نیم واکنشهای آندی و کاتدی الکترولیز آب را به صورت زیر بنویسیم :

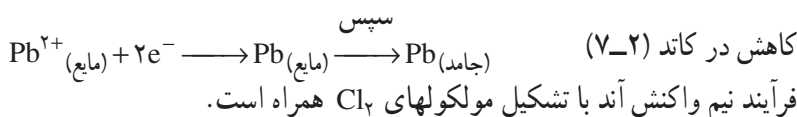
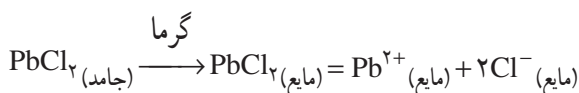


پرسش: آیا در الکترولیز آب در حضور H_2SO_4 ، در پایان الکترولیز H_2SO_4 دست نخورده باقی خواهد ماند؟ فکر کنید و پاسخ دهید.

به مثالهای دیگری در مورد الکترولیز توجه نمایید.

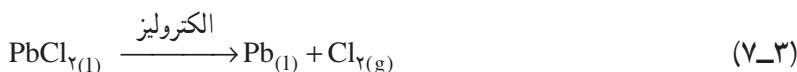
مثال: الکترولیز PbCl_2 مذاب

وقتی یک نمک مذاب مانند سرب (II) کلرید الکترولیز می‌شود یونهای فلزی به سمت کاتد می‌روند. کاتد که الکتروود منفی است الکترونهای لازم را در اختیار کاتیونها می‌گذارد تا کاهیده شوند. (بار مثبت کاتیونها خنثی می‌شود.) در مورد PbCl_2 مذاب :



بعد از جمع کردن دو نیم واکنش فوق به واکنش کلی الکترولیز سرب (II) کلرید مذاب می‌رسیم.

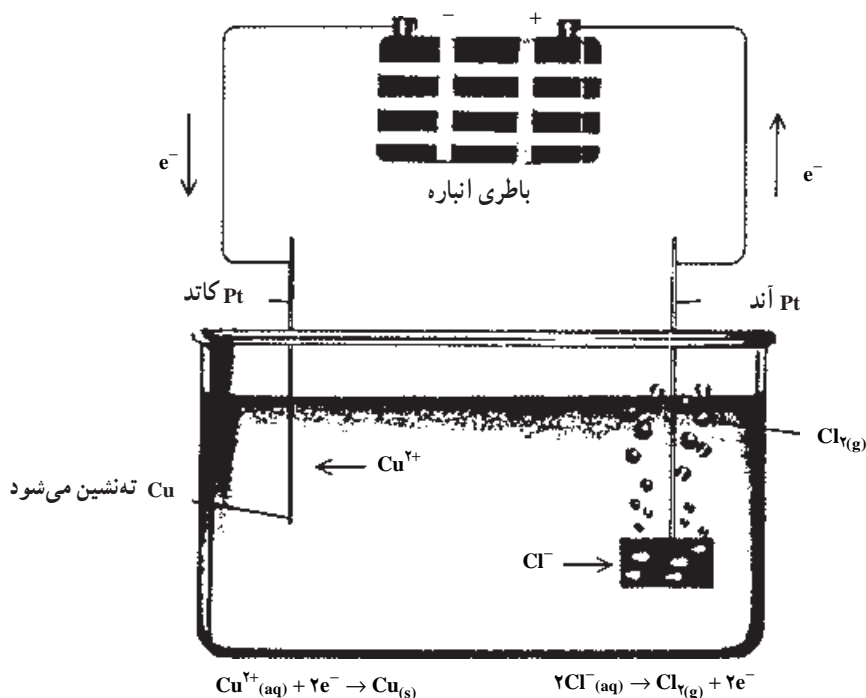
یعنی :



مثال : الکترولیز محلول غلیظ CuCl_2 به صورت واکنش زیر،



در شکل ۷-۲ نشان داده شده است، ظرف الکتrolیز که دارای محلول CuCl_2 می باشد، دارای دو الکتروود پلاتینی است. هر کدام از الکتروودها به یکی از پایانه های یک باتری انباره ی سریی وصل شده است.



شکل ۷-۲ الکتrolیز محلول آبی CuCl_2 . انرژی الکتریکی ظرف الکتrolیز به وسیله ی یک باتری انباره فراهم می شود. فلز مس بر روی سطح الکتروود پلاتین رسوب می کند از اکسایش یونهای Cl^- در آند گاز کلر تولید می شود.

باتری انباره ی سریی به عنوان یک «پمپ الکترون» عمل می کند. همان طور که در شکل ۷-۲ مشاهده می کنید، باتری الکترونها را از آند (قطب مثبت) به کاتد (قطب منفی) می راند. در کاتد الکترونها، یونهای Cu^{2+} را می کاهند. بنابراین داریم :

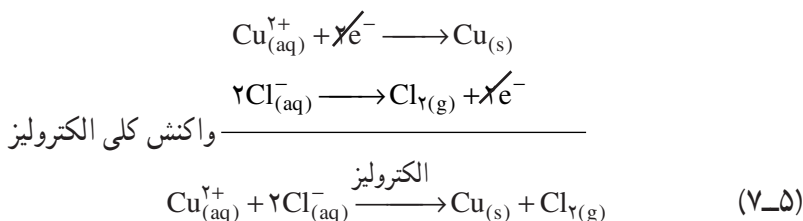


در همین حال به طور همزمان باتری انباره ی سریی الکترونهایی را که از اکسید شدن یونهای Cl^- در آند به وجود می آیند، به طرف خود می کشاند. یعنی :



از جمع دو نیم واکنشی که در کاتد و آند صورت می گیرد می توان واکنش کلی الکتrolیز را به

شرح زیر نتیجه گرفت :



از الکترولیز محلول CuCl_2 موقعی گاز کلر حاصل می‌شود که محلول غلیظ مس (II) کلرید در اختیار باشد. اما اگر این محلول رقیق باشد، یونهای OH^{-} حاصل از یونش آب، در آند اکسید می‌شوند و در این صورت گاز اکسیژن در آند آزاد خواهد شد. یعنی :



و یا



زیرا قدرت کاهندگی H_2O بیشتر از یونهای Cl^{-} می‌باشد^۱.

۳-۷- سریهای الکتروشیمیایی و رقابت برای اکسایش و کاهش در آند و کاتد در واکنش الکترولیز

اگر محلولی شامل یونهای مس (II) و یونهای روی، الکترولیز شود به هنگام الکترولیز، یونهای روی در محلول باقی می‌مانند، در حالی که یونهای مس (II) کاهیده می‌شوند. اگر محلولی

۱- متذکر می‌گردیم در بین اجسام قابل اکسایش در آند، گونه‌ای اکسید می‌شود که پتانسیل کاهش آن کوچکتر باشد و در بین اجسام قابل کاهش در کاتد گونه‌ای کاهش می‌یابد که پتانسیل کاهش آن بزرگتر باشد. بحث محاسبه پتانسیل کاهش فراتر از سطح این کتاب درسی است و فقط در شرایط استاندارد با در دست داشتن کمیت E° می‌توان واکنشهای اکسایش، کاهش را ضمن اجرای عمل الکترولیز پیش‌بینی نمود. از طرف دیگر تحت یک قانون کلی وقتی در یک نیم‌واکنش یون H^{+} شرکت کند پتانسیل کاهش و در نتیجه E° آن دستگاه بستگی به pH دارد؛ با توجه به این که اگر محلول غلیظ مس (II) کلرید را ۱ M انتخاب کنیم pH محلول مس (II) کلرید ۱ M، تقریباً حدود ۴ بوده و در این $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ، pH حدود ۱ ولت می‌باشد. پس باید طبق قاعده بالا آب اکسید گردد اما در عمل باید پتانسیل بیشتری تحمیل کنیم تا اکسایش آب در آند با یک سرعت قابل ملاحظه‌ای صورت گیرد. پتانسیل بیشتر تحت عنوان اورولتاژ (ولتاژ اضافی) خوانده می‌شود. ولتاژ اضافی در مورد اکسایش آب در آند در سطح تیغه پلاتین براق حدود ۵/۰ ولت می‌باشد و بنابراین عملاً آب در پتانسیل ۱/۵ ولت در آند اکسید می‌گردد و از سوی دیگر با در نظرگیری $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$ که برابر ۱/۳۵ ولت می‌باشد، این یون Cl^{-} است که در مقام رقابت جهت اکسایش در آند پیروز می‌گردد.

شامل یونهای برمید، Br^- ، و یونهای یدید، I^- ، باشد، یونهای یدید اکسید می‌شوند، در حالی که یونهای برمید در محلول باقی می‌مانند.

کاتیونها می‌توانند برحسب سهولت نسبی کاهش آنها در کاتد، مرتب شوند. آنیونها نیز می‌توانند برحسب سهولت نسبی اکسید شدنشان در آند مرتب شوند. فهرست یونها برحسب سهولت کاهش شدن یا اکسید شدن آنها سریهای الکتروشیمیایی^۱ نامیده می‌شود.

یک فهرست کوتاه از سریهای الکتروشیمیایی در جدول ۱-۷ نشان داده شده است [همچنین به جدول ۱-۶ خوب توجه کنید].

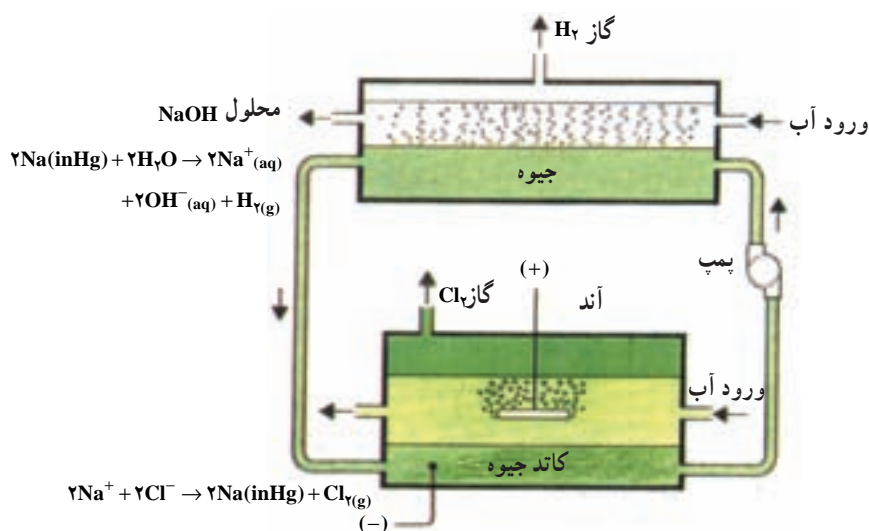
جدول ۱-۷ — سریهای الکتروشیمیایی

کاتیونها		آنیونها
K^+		F^-
Ca^{2+}		NO_3^-
Na^+		SO_4^{2-}
Mg^{2+}		سهولت اکسید شدن Cl^-
Al^{3+}	سهولت کاهش یافتن	$\text{A}^{n-} \rightarrow \text{A} + n\text{e}^-$ H_2O
Zn^{2+}	$\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$	افزایش می‌یابد Br^-
Fe^{2+}	افزایش می‌یابد	I^-
Sn^{2+}		OH^-
Pb^{2+}		
H_3O^+	فعالیت شیمیایی $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$	
Cu^{2+}	کاهش می‌یابد	
Ag^+		
Au^{3+}		

اگر غلظت یک یون خیلی بیشتر از غلظت یون دیگر باشد، این فاکتور می‌تواند با آنچه که از تخلیه انتظار می‌رود دخالت نماید. زیرا پتانسیل کاهش (محاسبه پتانسیل کاهش فراتر از سطح این کتاب درسی است) بستگی به غلظت فرم Ox و R آن دستگاه اکسایش و کاهش دارد.

در الکترولیز محلولی شامل مخلوطی از یونها، برای پی بردن به اینکه کدام یون در تخلیه بار پیشی می‌گیرد باید از پایین سری الکتروشیمیایی شروع کنید. نخست یونی که از همه پایین‌تر است در تخلیه بار شرکت خواهد کرد، سپس یون بالاتر و الی آخر (در شرایط استاندارد).

عامل دیگری که می‌تواند در سریهای الکتروشیمیایی مداخله نماید، ماهیت کاتد است. در یک کاتد جیوه، ولتاژ لازم برای تخلیه ی بار یونهای هیدروژن خیلی بزرگتر از یک الکتروود پلاتین یا گرافیت است (از لحاظ قدر مطلق)^۱. ترجیحاً یونهای سدیم به جای یونهای هیدروژن در یک کاتد جیوه با تشکیل ملغمه^۲ سدیم تخلیه می‌شوند. یک کاتد جیوه به کار رفته در الکترولیز صنعتی محلول آبی سدیم کلرید در شکل ۷-۳ نشان داده شده است.

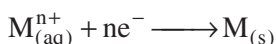


شکل ۷-۳ الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید با استفاده از کاتد جیوه

سریهای الکتروشیمیایی ترتیب فعالیت فلزها را در اکسید شدن به شرح زیر بیان می‌کند:



نیم واکنش بالعکس نیم واکنش احیاء به شرح زیر است:



بنابراین میزان فعالیت یونهای فلزی برای کاهش یافتن عکس میزان فعالیت فلزهای مزبور برای

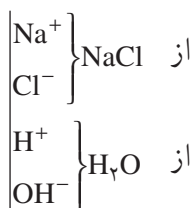
۱- عملاً ولتاژ اضافی بستگی به ماهیت الکتروود دارد.

۲- ملغمه: اسم مفعول از مصدر إلغام (باب افعال) است به معنی آلیاژ کردن جیوه با فلزها

اکسید شدن می‌باشد.

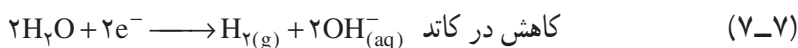
مثال : الکترولیز محلول سدیم کلرید

یونهای موجود در محلول عبارتند از :

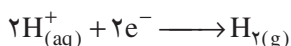


بنابراین، چهار نوع یون در محلول آبی سدیم کلرید وجود دارد.

الف — در کاتد : در مقام رقابت میان H_2O و Na^+ ، چون H_2O در سری الکتروشیمیایی پایین‌تر از Na^+ قرار دارد^۱، H_2O در کاتد^۲ کاهشده می‌شود و بر اثر کاهش H_2O ، گاز هیدروژن در کاتد آزاد می‌شود بنابراین :



و



افزایش چند قطره محلول فنل فتالئین به محلول و ارغوانی شدن آن در اطراف کاتد گواه این است که یونهای H^+ حاصل از تفکیک آب به مصرف رسیده‌اند و یونهای OH^- باقیمانده در اطراف کاتد موجب خاصیت قلیایی و بالا رفتن pH در این ناحیه است. و در اثر عمل الکترولیز، محلول اولیه NaCl به محلول NaOH تبدیل می‌شود.

ب — در آند: در میدان رقابت میان Cl^- و OH^- حاصل از تفکیک یونی H_2O باید H_2O پیروز شده و اکسیژن آزاد شود. در محلولهای رقیق چنین پدیده‌ای انجام می‌شود. اما از الکترولیز محلول غلیظ سدیم کلرید که در آن غلظت یونهای Cl^- زیاد است، یونهای Cl^- در آند اکسید شده و گاز کلر تولید می‌شود.



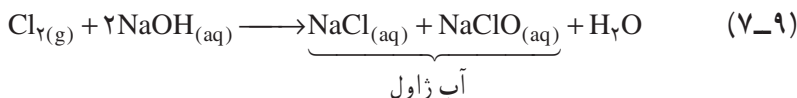
با به کار بردن یک دیافراگم از تماس گاز کلر با محلول NaOH جلوگیری می‌شود. و در صنعت با استفاده از یک دیافراگم از الکترولیز آب نمک مقادیر عظیمی گاز هیدروژن، کلر و سود

۱- عملاً کاهش آب در محیط اسیدی، همان کاهش H^+ است.

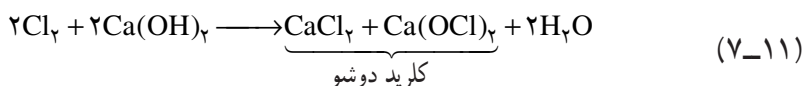
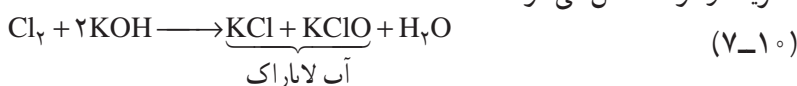
۲- در این الکترولیز ماهیت کاتد جیوه نمی‌باشد.

به دست می آید.

اگر دیافراگم به کار نرود، گاز کلر حاصل بر محلول سود تولید شده اثر کرده مخلوطی از NaCl و NaClO به دست می آید که آب ژاول نامیده می شود و به عنوان اکسید کننده به کار می رود.



به همین ترتیب از اثر گاز کلر بر محلول پتاس، آب لاباراک و بر محلول کلسیم هیدروکسید (آب آهک)، کلرید دوشو^۱ حاصل می شود.



تمرین: هرکدام از معادلات شیمیایی ۷-۹ و ۷-۱۱ را با روش تغییر عدد اکسایش و روش یون-الکترون موازنه نمایید. آیا پدیده‌ی تسهیم نامتناسب در این واکنشها برای Cl_2 روی داده است؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید.

محلولی که از این واکنشها تهیه می شود با نامهای تجارتي گوناگون فروخته می شود از این مواد در منزل به عنوان سفید کننده و ضد عفونی کننده استفاده می شود. این اثرها به علت قدرت اکسید کنندگی یون هیپوکلریت، ClO^- ، است. ترکیبات جامدی که برای ضد عفونی کردن استخرهای شنا یا آب آشامیدنی و یا برای پاک کردن کاشیهای حمام به کار می روند (کلرید دوشو) نیز دارای این یون هستند.

قوانین فاراده در مورد الکترولیز: فاراده با آزمایشهای فراوانی که در مورد واکنشهای الکترولیز انجام داد، متوجه شد که مقدار موادی که در هر یک از نیم واکنشهای الکترودی شرکت می کنند با مقدار الکتریسته‌ای که از آن سلول می گذرد، متناسب است.

فاراده دو قانون مربوط به الکترولیز را از راه تجربه کشف کرد که می توان نتیجه آنها را در معادله زیر خلاصه کرد:

$$m = \frac{q}{F} \times \frac{M}{n}$$

m – جرم ماده‌ای است که در الکتروود مورد نظر تولید می شود یا از بین می رود (برحسب گرم)

– q مقدار الکتریسیته‌ای است که از محلول یا از مذاب مورد الکترولیز عبور می‌کند و خود برابر با $q = It$ است که I جریان الکتریکی و t زمان است (I باید برحسب آمپر و t برحسب ثانیه باشد).

– F ثابت فاراده است که بار ۱ مول الکترون را می‌رساند و آن برابر با ۹۶۴۸۶ کولن است (به طور تقریب برابر با 96500 کولن است).

– M جرم یک مول ماده مورد نظر را به گرم می‌رساند.

– n تعداد مولهای الکترون به کار رفته برای تولید یا مصرف شدن ۱ مول ماده مورد نظر در الکتروود مربوط را می‌رساند.

مثال : یک جریان $0.5^\circ /$ آمپر از محلول نقره نترات به مدت 3° دقیقه عبور داده می‌شود چه مقدار نقره رسوب می‌کند؟

$$m = \frac{It}{F} \times \frac{M}{n}$$

$$m = \frac{0.5^\circ A \times 3^\circ \times 60s}{96500} \times \frac{108g}{1} = 0.1g$$

مثال : دو سلول الکترولیتی به طور سری (متوالی) به یکدیگر متصل شده‌اند یکی دارای محلول $AgNO_3$ و دیگری دارای محلول $CuSO_4$ است. جریان الکتریسیته از سلولها عبور داده شد تا اینکه $1/273$ گرم نقره رسوب کرد. چه مقدار مس در همان زمان رسوب کرده است؟

حل : وزن اتمی Ag برابر $107/87$ و یک اتم گرم آن $107/87$ گرم و یک اکی والان گرم آن نیز $107/87$ گرم می‌باشد. وزن اتمی Cu برابر $63/54$ و اتم گرم آن $63/54$ گرم است. چون مس به صورت Cu^{2+} در محلول وجود دارد، اکی والان گرم آن $31/77$ گرم است.

$$m_1 = \frac{q_1}{F} \times E_1$$

$$m_2 = \frac{q_2}{F} \times E_2$$

$$q_1 = q_2 \quad \frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2}$$

$$\frac{1/273gAg}{107/87gAg} = \frac{1/273}{107/87} \quad \text{فاراده}$$

فاراده

بنابراین وزن مس رسوب داده شده برابر

$$\frac{1/273}{107/87} \text{faraday} \times 31/77 \text{gCu} / \text{faraday} = 0/3749 \text{gCu}$$

است.

۴-۷- مفهوم عدد آوگادرو در الکتrolیز

می‌دانید که یک اتم گرم (یک مول اتم) از هر عنصری دارای N_A اتم است که N_A همان عدد آوگادرو است و برابر $6/023 \times 10^{23}$ است. و نیز می‌دانید که به دست آوردن یک اکی والان گرم از یک عنصر از راه الکتrolیز بر به دست آوردن یا از دست دادن N_A الکترون دلالت دارد. بنابراین در فرآیند الکتrolیز N_A الکترون در ازای یک اکی والان گرم به کار گرفته می‌شود که بار الکتريکی این N_A الکترون همان یک فاراد الکتريسیته را می‌رساند. یعنی یک فاراد الکتريسیته برابر با بار الکتريکی $6/023 \times 10^{23}$ الکترون (یک مول الکترون) روی هم می‌باشد و چون هر یک الکترون دارای $1/6023 \times 10^{-19}$ کولن الکتريسیته است.

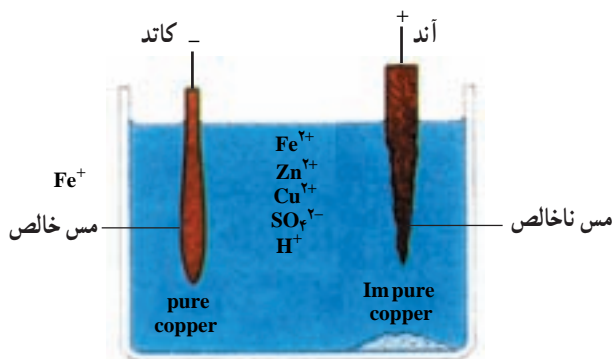
$$C = 6/023 \times 10^{23} \times 1/6023 \times 10^{-19} = 96486$$

بنابراین یک فاراد الکتريسیته برابر با ۹۶۴۸۶ کولن الکتريسیته است.

۵-۷- جدا کردن و خالص کردن به روش الکتrolیز

امروزه تعداد زیادی از فلزها را از راه الکتrolیز، در محلول آبی و یا در محیط مذاب تهیه می‌کنند. از این روش برای پالایش برخی از فلزها نیز استفاده می‌شود. این روش نسبت به روشهای دیگر مزایای بسیار دارد. از این راه محصولات بسیار خالص تهیه می‌شود. در روش حل شدن آندی فلز ناخالص در آند گذاشته می‌شود و به تدریج حل می‌شود و فلز خالص بر روی کاتد رسوب می‌کند. از این راه می‌توان فلزهای نظیر مس، نقره، سرب و ... را به صورت خالص تهیه کرد. برای مثال به چند نمونه اشاره می‌شود.

تصفیه الکتريکی فلز مس: تصفیه الکتريکی فلز از بهترین روشهای خالص سازی فلزها است. فلز مس که در کارخانه استخراج می‌شود، آبله گون است با ظاهری ناهموار و نامنظم. این شکل عمدتاً به علت حبابهایی است که هنگام جدا شدن فلز مذاب در آن حبس می‌شود. حدود ۱٪ مس آبله گون را ناخالصیهایی از قبیل روی، آهن با مقادیر کمی نقره، طلا و پلاتین تشکیل می‌دهد. کاربرد اصلی مس در سیمهای الکتريکی است که مس باید ۹۹/۹٪ خالص باشد. برای بالا بردن درجه خلوص مس باید مس آبله گون را از طریق الکتrolیز تصفیه نمایند. مطابق شکل ۴-۷ مس ناخالص به عنوان آند در سلول الکتrolیتی عمل می‌نماید و به یونهای Cu^{2+} اکسید می‌شود.

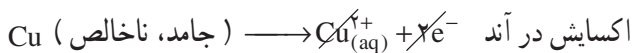


لجن شامل نقره، طلا و پلاتین $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

یکی از منابع عمده‌ی طلا الکترولیت

شکل ۴-۷- تخلیص مس با روش الکترولیز

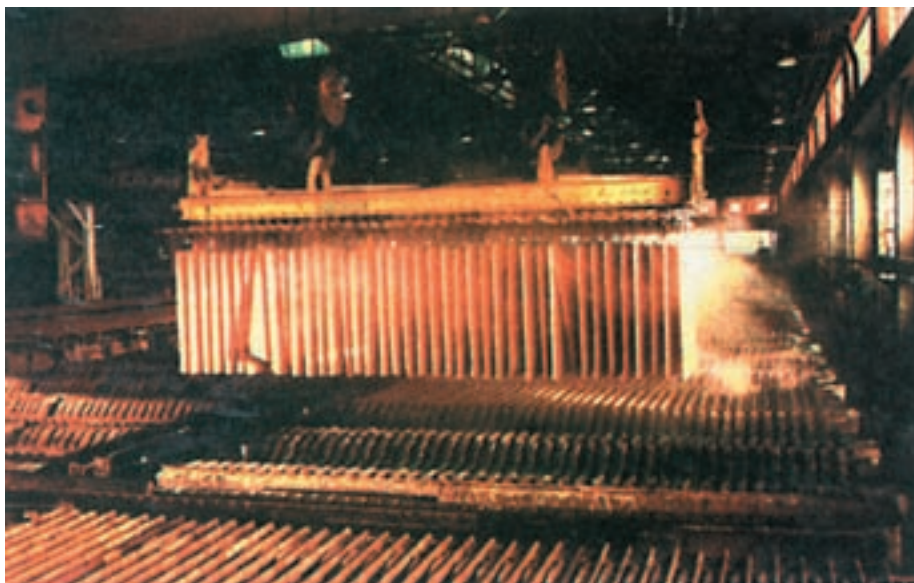
این یونها در کاتد که ورقه‌ای از مس خالص است به اتمهای Cu کاهیده می‌شوند. الکترولیت داخل سلول الکترولیتی را محلول CuSO_4 با غلظت ۱M تشکیل می‌دهد. غلظت Cu^{2+} در تمام مدت الکترولیز در حدود ۱M ثابت می‌ماند. محیط باید اسیدی باشد تا از تشکیل رسوب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ جلوگیری شود. نیم واکنشها و واکنش کلی الکترولیز به شرح زیر است:



انرژی الکتریکی لازم برای این الکترولیز کم است. آیا می‌توانید بگویید چرا؟ با ادامه‌ی الکترولیز، فلزهای فعالتر مانند Fe و Zn در آند اکسید شده و به یونهای Fe^{2+} و Zn^{2+} تبدیل می‌شوند. کاهش این یونها مشکل است (به جدول سریهای الکتروشیمیایی مراجعه کنید) و نیز غلظت این یونها از ۱M/۰ کمتر است. بنابراین، در کاتد ته نشین نمی‌شوند. بهتر است که بعد از مدتی محلول داخل ظرف الکترولیز را با CuSO_4 تازه عوض کرد. آیا برای این مورد می‌توانید دلیلی ارائه نمایید.

فلزهای با فعالیت کمتر مانند نقره، طلا و پلاتین در ولتاژ به کار رفته در آند اکسید نمی‌شوند این فلزها که مقدارشان بسیار کم است، در ته ظرف جمع شده و «گل آندی» یا «لجن آندی» نامیده می‌شوند. این فلزها را با روشهای مخصوص از یکدیگر جدا کرده و خالص می‌نمایند. ارزش این

فلزها از ارزش انرژی الکتریکی که برای انجام الکترولیز به کار می‌رود بیشتر است. شکل ۵-۷، تهیه‌ی صنعتی مس خالص را با روش الکترولیز نشان می‌دهد. در مجتمع مس سرچشمه‌ی کرمان در کشورمان این فرآیند انجام می‌شود.



شکل ۵-۷- کاتدهای مس با درجه‌ی خلوص ۹۹/۹۶٪ می‌باشند. حدود ۲۸ روز طول می‌کشد تا اینکه آندهای مس ناخالص حل شوند و به صورت مس خالص در کاتد رسوب نمایند.

سؤال : آیا می‌توانید با استفاده از مطالب گفته شده درباره‌ی مس، روشی برای تصفیه‌ی فلزاتی چون Fe ، Zn و Mg معرفی نمایید؟

۶-۷- آبکاری^۱، کاربرد دیگری از الکترولیز (مطالعه‌ی آزاد)

یکی از مهمترین کاربردهای سلولهای الکترولیتی فرآیند آبکاری است که در آن لایه‌ی نازکی از فلز (به ضخامت 10^{-1} اینچ یا بیشتر) روی فلز دیگر رسوب داده می‌شود. ولی به میزان نسبتاً کمی عناصر غیرفلزی را هم شامل می‌شود. در آبکاری استفاده‌ی مؤثر از انرژی الکتریکی در مقابل مرغوبیت روکش، قطعاً

^۱ Electroplating

در درجه‌ی دوم اهمیت قرار دارد. در حالی که جریان زیاد و مؤثر همیشه مورد نظر است. اما می‌توان جنبه‌های اقتصادی را در این مورد نادیده گرفت.

خواص فلزهایی که در کاتد روکش می‌شوند، برحسب الکترولیت ممکن است خیلی متغیر باشند که در این صورت به یون موجود در محلول بستگی دارد. به عنوان مثال نقره وقتی از محلول AgNO_3 روی کاتد می‌نشیند، بلورهای درشتی که به آسانی قابل تشخیص هستند، تشکیل می‌دهد و برای تبدیل این بلورهای درشت به بلورهای ریز، باید ماده‌ای به محلول نقره نیترات اضافه نمود تا تعداد یونهای Ag^+ را کم کند و این یونها با سرعت کمتری در کاتد رسوب نمایند. روکش سرب از محلول سرب کلرید یا استات به طور وضوح با روکش حاصل از محلول کلرات یا سرب پرکلرات متفاوت است. سرب از حمام سولفات ممکن است روکش محکمی بدهد که به آسانی قابل پرداخت نباشد. در حالی که از محلول سرب بتا نفتالین سولفات، روکش درخشانی می‌دهد که فقط پرداخت کمی لازم دارد.

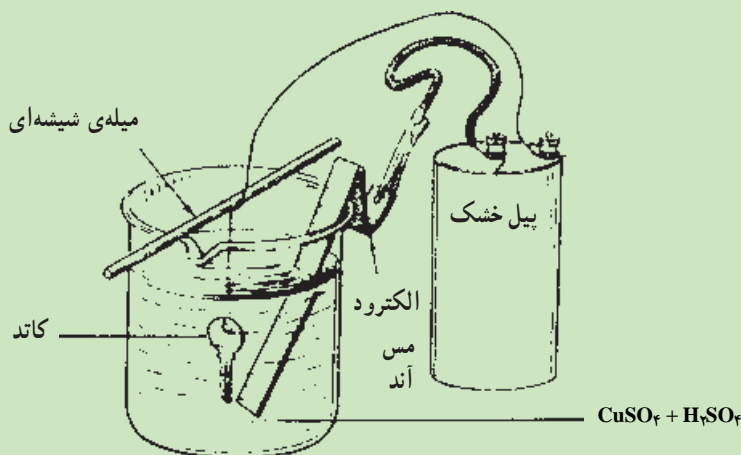
مشخصات الکترولیت، pH محلول، غلظت یون فلزی، دانسیته‌ی جریان آندی و کاتدی، دمای الکترولیت، ساده یا کمپلکس بودن یون فلزی و نیز موادی که جزء عوامل اصلاح‌کننده‌ی محلول الکترولیت هستند همگی، اثر مهمی روی روکش فلزی دارند. بعضی اوقات از لجن بعضی از حمامها برای اصلاح حمام دیگر در جهت تشکیل بلورهای درخشان به نسبت معینی استفاده می‌شود.

روکش کردن ممکن است به منظور تزئین به کار رود و معمولاً بعد از روکش کردن اعمال شیمیایی و الکتروشیمیایی ثانوی برای تهیه‌ی رنگهای مختلف روی آن صورت می‌گیرد. و نیز روکش کردن به منظور بالا بردن مقاومت فلز پایه در برابر خوردگی و در بسیاری موارد روکش کردن برای هر دو منظور فوق روی فلز انجام می‌شود.

آبکاری ممکن است در روی فلزهایی که زود خراب شده و تحت اثر خوردگی^۲ قرار می‌گیرند انجام شود. اسبابهای دقیق را معمولاً در ابعاد کوچکتر تهیه می‌کنند و بعد با روکش کردن آن را به اندازه‌ی مورد نظر می‌رسانند و ممکن است فلز روکش سخت‌تر

و مقاومت از فلز اصلی باشد.

آبکاری با فلز مس: یکی از ساده‌ترین فرآیندهای آبکاری که به کار می‌رود مربوط به مس می‌باشد. مطابق شکل ۶-۷ جسم مورد نظر را (مانند کلید) که می‌خواهند روکش مس بدهند به کاتد وصل می‌کنند. محلول الکترولیت مس سولفات ۲٪ است. به این محلول برای اینکه یونهای Cu^{2+} به صورت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ رسوب نکنند محلول ۳٪ سولفوریک اسید اضافه می‌کنند. آند نیز فلز مس انتخاب می‌شود.



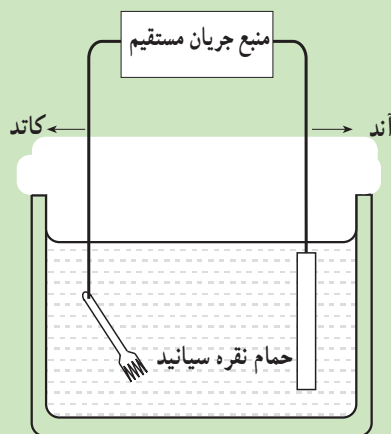
شکل ۶-۷ — آبکاری با مس — کاربرد دیگری از الکترولیز

آبکاری با نقره: مطابق شکل ۷-۷ که یک نوع دستگاه به کار گرفته شده برای آبکاری است، آند فلز نقره است و کاتد جسمی است که باید آب نقره داده شود. روکش کردن همیشه در محلول نقره سیانید انجام می‌شود. زیرا اگر محلول الکترولیت AgNO_3 باشد، نقره بلورهای درشت و خشنی روی جسم می‌نشانند. محلول الکترولیت معمولاً نمک پتاسیم یا سدیم آنیون کمپلکس دی سیانو آرژانات (I) با فرمولهای $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ یا $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ است. ترکیب اول ترجیح داده می‌شود زیرا املاح پتاسیم هدایت بیشتری نشان می‌دهند.

نیم واکنشها و واکنش کلی الکترولیز به شرح زیر است:

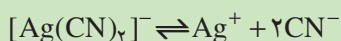


اکسایش در آند با حمله یونهای سیانید به آند نقره صورت می‌گیرد.

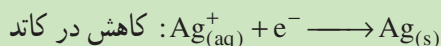


شکل ۷-۷- آبکاری با نقره. کاربرد دیگری از فرآیند الکترولیز

یونهای کمپلکس $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ به مقدار کمی مطابق واکنش تعادلی زیر در محلول تفکیک می‌شوند:



یونهای Ag^+ با غلظت کم در کاتد (در اینجا چنگال برنجی در شکل ۷-۷) کاهیده می‌شوند و به صورت رسوب برآق Ag روی جسم قرار می‌گیرند.



پرسش: واکنش کلی الکترولیز فوق را بنویسید.

باید توجه کرد که یونهای CN^- بسیار سمی و خطرناک هستند و حوادث مرگ و میر را به دنبال دارند.

۷-۷- خوردگی و انواع آن

خوردگی واژه‌ای است که به ضایع شدن فلزها از راه ترکیب فلز با اکسیژن و سایر مواد شیمیایی که انجام می‌گیرد، گفته می‌شود.

سایش^۱: این نوع استهلاک در اثر تماس با ضربه یا انجام اعمال مکانیکی روی فلز یا هر ماده‌ی جامد دیگری که منجر به تغییر شکل یا تغییر فشاردگی بین اتمها گردد شناخته می‌شود.

گاهی خوردگی و سایش با هم انجام می‌گیرد که ممکن است انجام آن در یک زمان نباشد. ترکیباتی که غیر فلزها با هوا و یا سایر مواد شیمیایی در محیط خشک و یا مرطوب می‌دهند، نتیجه‌ی واکنش شیمیایی است و برای غیر فلزها در این مورد اصطلاح خوردگی معمول نیست. به عنوان مثال، ابزارهای پلاستیکی که قسمت اصلی ساختمان آنها از غیر فلزها تشکیل شده است، در محیط و در شرایطی خاص متورم می‌شوند یا ترک می‌خورند که دلیل برخوردگی آنها نیست. چوب به مرور زمان شکاف خورده و فاسد می‌شود. در گرافیت در اثر تماس فیزیکی سایش به وجود می‌آید. سیمان در هوای خشک یا مرطوب و سرد به تدریج پوسته پوسته می‌شود که اصطلاح خوردگی در این موارد هم به کار نمی‌رود.

زنگ زدن: فقط در مورد اکسایش آهن و آلیاژهای آهنی در هوای خشک یا مرطوب اصطلاح زنگ زدن به کار می‌رود. محصول خوردگی آهن (III) هیدروکسید، $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، یا اکسید آهن (III) آبدار، $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ، است. این اصطلاح در مورد اکسایش فلزات غیر از آهن (مانند مس، آلومینیم، روی و غیره) معمول نیست.

فیلم، قشر، لایه: این سه اصطلاح کاملاً با هم متفاوت بوده و تعاریف جداگانه‌ای دارند. وقتی که فلز یا آلیاژ فلزی در هوا با اکسیژن، اکسید می‌شود، این اکسید در بیشتر مواقع روی فلز را پوشانده و به آن می‌چسبد. اگر ضخامت این اکسید خیلی خیلی کم و حدود چندین آنگستروم ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) باشد و از یک ترکیب خاص تشکیل شود، اصطلاح فیلم به آن اطلاق می‌شود.

اگر ضخامت در حدود کسری از میلیمتر و از اکسید مشخصی تشکیل شود، قشر نامیده می‌شود.

اما لایه معمولاً به ضخیم‌ترین پوشش اکسیدی گفته می‌شود که اغلب موارد این لایه خود از دو قشر مستقل جداگانه‌ای تشکیل می‌شود. به عنوان مثال، لایه‌ی آهن اکسید در دماهای بالا که روی فلز را می‌پوشاند شامل دو قشر Fe_2O_3 و Fe_3O_4 است و گاهی که دما خیلی زیاد باشد، این لایه از ۳ قشر ترکیب یافته است.

با پیشرفت علم و رشد تکنولوژی و اختراع و ابداع روشهای جدید در علوم و فنون، خوردگی نیز پا به پای پیشرفت علوم و فنون پیش رفته است و امروزه با انواع خوردگی مواجه هستیم که به چند نوع آن اشاره می‌شود.

۱- خوردگی فلزها ناشی از وجود اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو نقطه از فلز (خوردگی الکتروشیمیایی)

۲- خوردگی ناشی از واکنشهای شیمیایی مختلف

۳- خوردگی ناشی از خستگی فلزها^۱

۴- خوردگی ناشی از جریان گازها در شیرهای فشار شکن، در پمپها و توربینهای گازی، به خصوص در آن دسته از خوردگیها که ناشی از جریان هوا می شود.

۵- خوردگیهای ناشی از بمبارانهای اتمی در ابزارهایی که با این قبیل تشعشعات سرو کار دارند.

۶- اثر باکتریهای کاهنده فلزها و خوردگیهای ناشی از فعالیتهای آنها

۷- خوردگیهای روی سازه های بتونی در دریاها

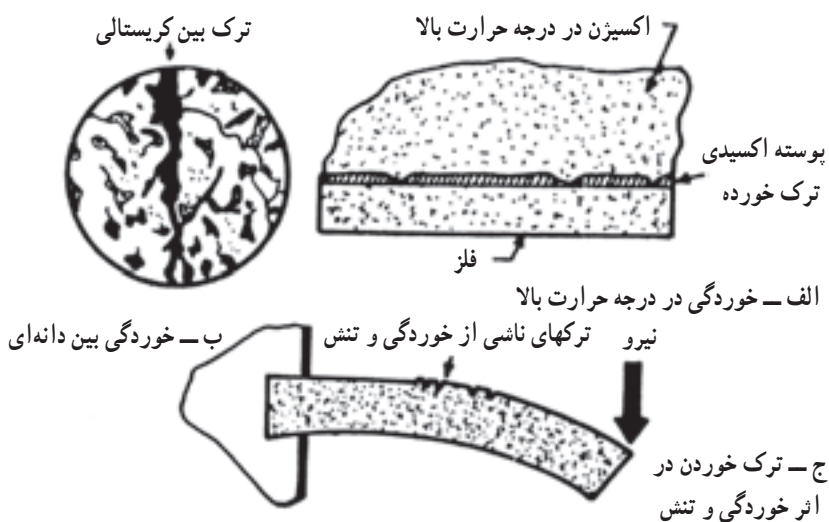
۸- خوردگیهای وسایل حفاری در معادن و صنایع مختلف در حفر چاهها

۹- خوردگی در بدنه ی هواپیماها و وسایل پرنده

۱۰- خوردگی قطعات کار گذاشته شده در بدن انسان

۱۱- خوردگی بین دانه ای

مسئله است که با رشد تکنولوژی و دستیابی بشر به علوم و فنون باز هم جدیدتر، شکلهای جدیدتری از خوردگی نیز پا به عرصه ی وجود خواهد گذاشت. به شکل ۸- ۷ که سه نوع خوردگی



شکل ۸- ۷- سه نوع خوردگی

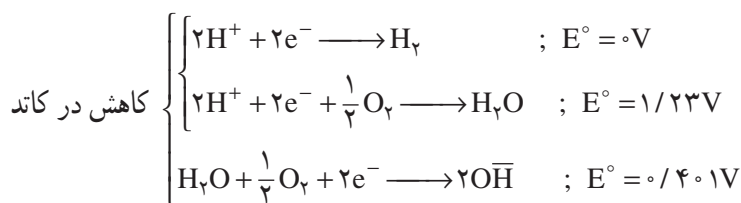
۱- Fatigue

خستگی ناشی از استعمال مکرر یک فلز بوده و یک خاصیت مکانیکی می باشد.

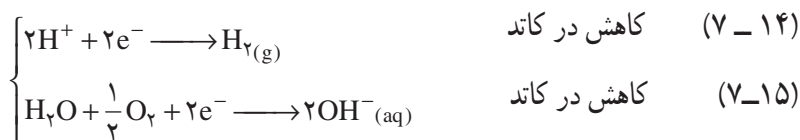
خوردگی ناشی از خستگی حاصل از خستگی فلز و عوامل محیطی است.

را نشان می‌دهد توجه نمایند. به لحاظ اینکه پراسیب‌ترین خوردگی از راه حمله‌ی الکتروشیمیایی به فلز صورت می‌گیرد توجه شما را به این نوع خوردگی جلب می‌کنیم.

خوردگی الکتروشیمیایی: در فصل ۶ به واکنشهای پیل الکتروشیمیایی پی برده‌اید. با وجود اینکه پیل‌های الکتریکی مشخصی به مفهوم پیل الکتروشیمیایی معمولی در سطح فلز تشکیل نمی‌شود، شواهد تجربی نشان می‌دهد که چنین پیل‌هایی در سطح فلز ایجاد می‌شود. بخار آب موجود در هوا، آب رودخانه‌ها، چاه‌ها، و دریاها و آب موجود در لوله‌ها به جای الکترولیت در این پیل‌ها عمل می‌کنند. اگر دو فلز مختلف در چنین الکترولیتی در تماس باشند، دو الکترود پیل را به وجود می‌آورند. به عنوان مثال شیر آب که از آلیاژ برنز ساخته شده در آن فلز مس به کار رفته است. این شیر در تماس با لوله‌ی آب است که از جنس فولاد می‌باشد (فولاد آلیاژی از آهن با حدود ۳٪ کربن است). چون پتانسیل کاهش آهن منفی‌تر از پتانسیل کاهش مس می‌باشد (به جدول سریهای الکتروشیمیایی مراجعه کنید) آهن در حکم آند اکسید می‌شود و فلز مس موجود در شیر برنزی در حکم کاتد است. نیم واکنشهایی که در فرآیند زنگ زدن الکتروشیمیایی (خوردگی) آهن موجب اکسید شدن آهن می‌شوند غالباً شامل کاهش H^+ یا O_2 به شرح زیر هستند.



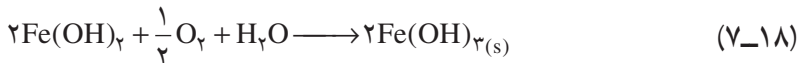
چون هر سه پتانسیل کاهش استاندارد اخیر از پتانسیل کاهش الکتروود استاندارد آهن بزرگترند، بنابراین هر سه نیم واکنش فوق می‌توانند در آهن خوردگی ایجاد نمایند که مکانیسم آن به شرح زیر است.



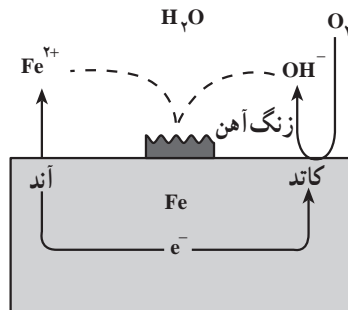
گاز هیدروژن موجود در اطراف کاتد با اکسیژن هوا به تدریج ترکیب می‌شود.



یونهای Fe^{2+} حاصل با یونهای OH^- حاصل از کاهش آب در کاتد تولید رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_2$ می‌نمایند که سپس با اکسیژن هوا رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ایجاد می‌شود و به صورت زنگ آهن، $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ درمی‌آید که X می‌تواند تا ۳ متغیر باشد.



فرآیند خوردگی فوق را می‌توانید در شکل ۷-۹ ملاحظه کنید.



شکل ۷-۹— هنگامی که فلز آهن در آبی غوطه‌ور شود که حاوی اکسیژن محلول باشد؛ اکسایش آهن و کاهش O_2 می‌تواند در نقاط مختلف در سطح فلز رخ دهد. نتیجه‌ی نهایی این واکنش تشکیل یونهای Fe^{2+} و OH^- است که به سوی یکدیگر منتشر شده تا ترکیبی را تشکیل دهند که دیگر بار اکسیدشده تا زنگ آهن $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را ایجاد نماید.

۸-۷- حفاظت و انواع آن (شیوه‌های مقابله با خوردگی)

روشن است که بشر به دلیل قرار گرفتن در مقابل تهدیدها و ضررهای حاصل از خوردگی از دیرباز به فکر چاره‌جویی و چاره‌اندیشی جهت برخورد با این دشمن تهدید کننده یعنی خوردگی بوده است و راههایی را ابداع و تجربه کرده است. یکی از رایجترین این شیوه‌ها استفاده از پوششهای مقاوم اعم از فلزی یا غیرفلزی بر روی مصالحی است که در معرض خوردگی قرار دارند. حفاظت کاتدی راه دیگر مقابله با خوردگی است که به آن خواهیم پرداخت، طراحی و ساخت آلیاژهای مقاوم در برابر انواع خوردگی و نیز ایجاد شرایطی که فلز کمتر در معرض خوردگی قرار گیرد، از دیگر روشهای

مبارزه با خوردگی است. با ذکر نکات فوق روشن می‌شود که شناخت دقیق‌تر پدیده‌ی خوردگی و ابداع روشهای مبارزه با آن نیازمند تحقیقات و مطالعات باز هم بیشتر است.

انواع حفاظت: تاکنون درباره‌ی اصول اولیه، پیلهای الکتروشیمیایی و انواع خوردگی صحبت کرده‌ایم. حال به ابعاد عملی‌تر مسأله یعنی ابزار مبارزه در نبرد علیه خوردگی و در مورد آهن، علیه زنگ زدن می‌پردازیم.

۱- ساده‌ترین راه جلوگیری از زنگ زدن آهن و فولاد، دور کردن آن از اکسیژن و آب است. برای این منظور می‌توان سطح آهن را رنگ کرد. رنگ کردن در و پنجره و بدنه‌ی اتومبیل (شکل ۱-۷) و یا رنگ کردن تیرآهن و میله گرد با ماده‌ی قرمز رنگ معروف به سرنج، Pb_3O_4 ، را مشاهده کرده‌اید. رنگ آمیزی یا پوشش دادن سطوح علاوه بر اینکه از سطح خوردگی حفاظت می‌نماید، موجب زیباسازی سطح، علامتگذاری و تأمین سلامت و بهداشت نیز می‌شود. در کتاب شناخت مواد ۱ با رنگها و رنگدانه‌ها آشنا شده‌اید. با توجه به تنوع مواد اولیه در صنعت رنگ و موقعیت محیط، لازم است که در انتخاب رنگ و عواملی از قبیل رطوبت و دمای محیط در طول سال، میزان و نوع گازهای خورنده‌ی محیط، و در سواحل دریا به مقدار و نوع املاح موجود در آب و نوع فلز و نیز کاربرد آن فلز به طور دقیق مورد توجه قرار گیرد. به عنوان مثال اشیایی که در معرض آب و هوای شهری و صنعتی قرار می‌گیرند، باید با دو لایه رنگ آستری، یک لایه رنگ میانی و یک لایه رنگ رویه با ضخامت نهایی ۱۸۰ - ۱۶۰ میکرون رنگ آمیزی شوند و اشیایی که در معرض هوای خورنده و یا دریایی قرار می‌گیرند، باید با ۴ تا ۶ لایه رنگ با ضخامت نهایی ۲۵۰ - ۱۸۰ میکرون رنگ شوند.

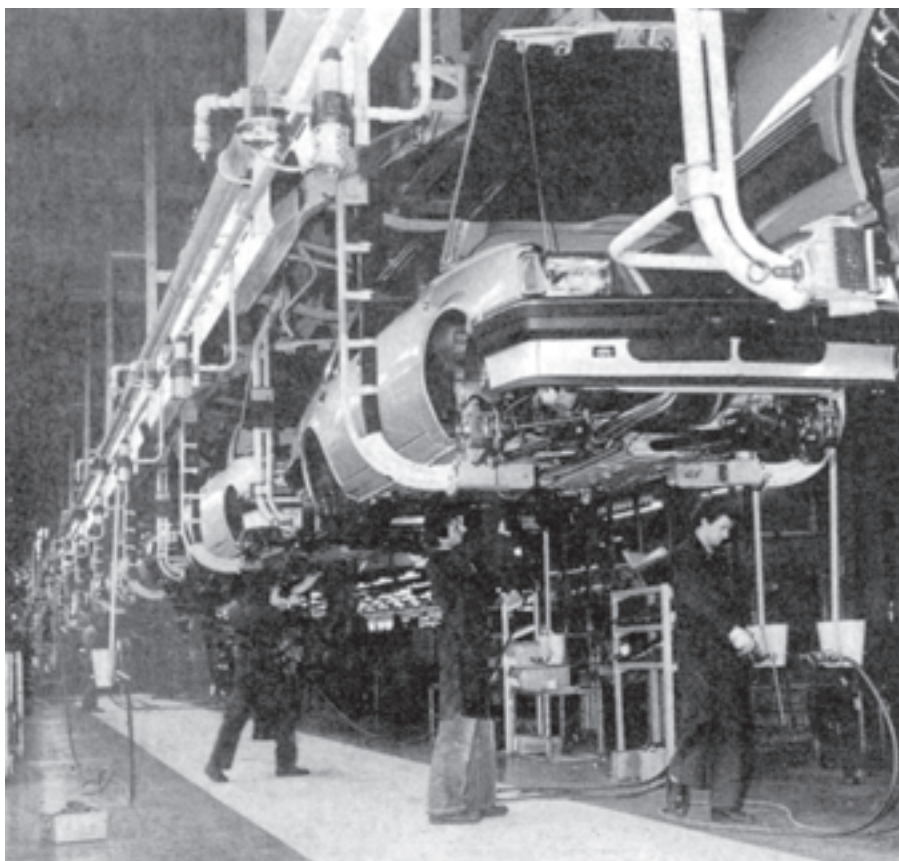
پوششهای محافظ در برابر خوردگی و رنگها با توسعه‌ی حلالهای شیمیایی و آسترهای ممانعت کننده به سرعت متداول شده و روز به روز توسعه پیدا می‌کنند و حفاظت بیشتر و مطمئن‌تری برای تجهیزات و دستگاهها به وجود می‌آورند.

۲- برای حفاظت از خوردگی سطح آهن را با یک ماده‌ی محافظ نفتی می‌پوشانند. به عنوان مثال با قیر اندود کردن سطح لوله‌های نفت که از زیر دریا عبور می‌کنند و یا با قیرپاشی سطح زیر اتومبیل از زنگ زدن آهن جلوگیری می‌کنند. همچنین ابزار و دستگاهها و ورقه‌های آهنی که با کشتی به نقاط دور دست حمل می‌شوند باید با مواد روغنی و نفتی مانند گریس چرب شوند.

۳- پلاستیکها یکی از تجهیزات جدید در نبرد با خوردگی می‌باشند که هم به عنوان وسیله‌ی کار و هم به عنوان پوشش به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. شما نیز ممکن است با نوار پلاستیکی بدنه‌ی دوچرخه‌ی تان را از زنگ زدن حفاظت کرده باشید.

۴- استفاده از آلیاژها مقاومت در برابر خوردگی را زیاد می‌نماید.

الف — چدن و فولاد ساده‌ی کربن‌دار: چدن محتوی ۳ تا ۳/۵ درصد کربن، به همراه سیلیسیم و عناصر دیگر است. فولاد کمتر از ۳ درصد کربن دارد. مقاومت در مقابل خوردگی چدن و فولاد ساده‌ی کربنی، تقریباً یکسان است. متالورژیست‌ها متوجه شده‌اند که علیرغم نقش مهمی که کربن در خواص مکانیکی فولاد دارد، بر خاصیت خوردگی آن اثر کمی می‌گذارد.



شکل ۱۰-۷- رنگ آمیزی بدنه‌ی اتومبیل نوعی حفاظت از خوردگی می‌باشد.

ب — فولادهای مس‌دار: افزودن مقادیر کمی مس به فولاد، مقاومت آن را در برابر خوردگی، مخصوصاً خوردگی آتمسفری افزایش می‌دهد. ولی، افزودن مس به فولاد در بالا بردن مقاومت خوردگی فولاد در آبهای زیرزمینی و خاکها اثر کمی دارد. افزودن فسفر به فولادهای مس‌دار مقاومت در برابر خوردگی را زیاد می‌کند. آزمایش نشان می‌دهد که اگر فسفر از ۰/۰۰۵ به ۰/۰۷ درصد در فولاد محتوی ۰/۵ درصد مس افزایش یابد، مقاومت در مقابل خوردگی ناشی از آتمسفرهای

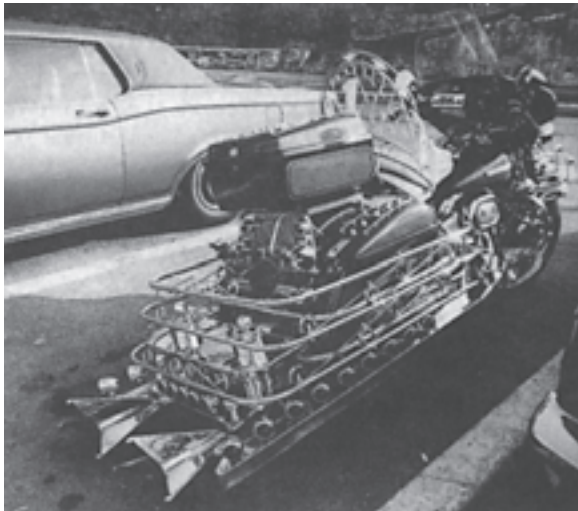
صنعتی ۲۵ درصد افزایش می‌یابد.

ج- فولادهای زنگ‌زن آستنیتی: مقاومت در مقابل خوردگی و اکسایش تمام فولادهای زنگ‌زن به خاطر کروم آنهاست. مانند فولاد آستنیتی زنگ‌زن ۸-۱۸ با ترکیب اسمی ۱۸ درصد کروم و ۸ درصد نیکل.

د- فولادهای زنگ‌زن مولیبدن‌دار: افزودن ۱/۷۵ تا ۴ درصد فلز مولیبدن به فولادهای زنگ‌زن آستنیتی باعث بهبود مقاومت در برابر خوردگی در انواع اسیدها، آبهای نمک‌دار و آب دریا می‌شود.

ه- نیکل و آلیاژهای آن: نیکل به تنهایی یا آلیاژهای آن با مس، کروم و مولیبدن مقاومت بسیار بالایی در مقابل خوردگی دارند. استحکام و سختی آنها به خوبی فولادهای کربن‌دار بوده و در دماهای زیر صفر و نیز در دماهای بالا، از انعطاف‌پذیری و استحکام زیادی برخوردارند. نیکل با تشکیل یک لایه‌ی اکسید یا یک لایه‌ی روئین^۱ خود را محافظت می‌کند.

۵- روش دیگر حفاظت آهن، پوشاندن سطح آن با یک فلز مناسب دیگر است. فلز دیگر طوری انتخاب می‌شود که اکسید آن لایه‌ی محافظی تشکیل دهد و در نتیجه از زنگ‌زدن جلوگیری نماید. مانند کروم و نیکل که با روش الکترولیز (آبکاری آهن با کروم یا نیکل) آنها را روی سطح آهن روکش می‌نمایند. شکل ۱۱-۷ روکش کردن با فلز کروم را در بعضی از قسمتهای وسائط نقلیه نشان می‌دهد.



شکل ۱۱-۷- روکش با آب کروم در بعضی از اجزای وسائط نقلیه نوعی حفاظت از خوردگی می‌باشد.

پاسیو شدن یا روئین شدن به مفهوم تشکیل یک لایه‌ی اکسید روی سطح فلز است که بقیه‌ی فلز را از اکسیدشدن حفاظت می‌کند مانند کروم، آلومینیم، روی و نیکل.

همچنین برای پوشاندن سطح آهن می‌توان فلزهای قلع و روی را ذوب نمود و آهن را در آنها فرو برد (تهیه حلبی و آهن سفید).

اگر سطح آهن از فلز قلع پوشیده شده باشد، آن را حلبی و اگر سطح آن با فلز روی روکش شده باشد، آن را آهن سفید یا آهن گالوانیزه^۱ می‌نامند. شکل ۷-۱۲ تهیه آهن گالوانیزه را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱۲- تهیه آهن گالوانیزه که با فروبردن آهن در فلز روی مذاب به دست می‌آید.

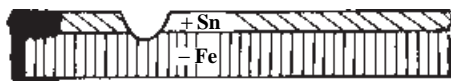
یک موضوع تحقیقی

اگر به طریقی خراشی در سطح آهن سفید یا حلبی ایجاد شود (این کار را در منزل و یا در آزمایشگاه انجام دهید) کدام یک زودتر زنگ می‌زند. بخار آب موجود در هوا در محلّ خراش، پیلی به وجود می‌آورد. از پتانسیلهای کاهش الکتروود (E°) هر یک از نیم واکنشهای مربوط به Zn، Fe و Sn می‌توان برای پیشگویی و پاسخ به پرسش فوق کمک گرفت.

به نظر شما با مقایسه‌ی پتانسیلهای کاهش الکتروود Fe و Zn در پیل تشکیل شده، کدام یک از این دو عنصر قطب منفی و کدام یک قطب مثبت پیل را تشکیل می‌دهد و با توجه به این پاسخ فکر کنید و توضیح دهید که در این مورد آهن زودتر اکسید می‌شود یا فلز روی. در مورد Fe و Sn نیز به همین پرسش پاسخ دهید.

درستی پاسخ خود را با شکل ۷-۱۳ امتحان کنید و آن را تفسیر نمایید.

آهن زنگ می‌زند



قلع نسبت به آهن مثبت تر است.

آهن زنگ نمی‌زند

روی خورده می‌شود



روی نسبت به آهن منفی تر است.

شکل ۷-۱۳- مقایسه‌ی حلبی و آهن سفید از لحاظ خراش در سطح و خوردگی

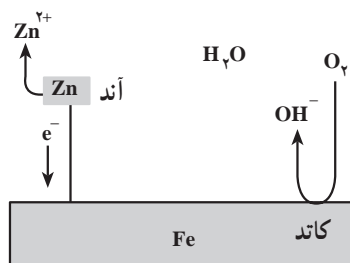
۶- حفاظت کاتدی: در این روش از فلزی که فعالتر است، یعنی پتانسیل کاهش نسبتاً کوچکی

دارد (مانند Al یا Zn یا Mg) استفاده می‌شود. در پیل تشکیل شده این فلزها به عنوان قطب منفی یا آند قربانی و آهن به عنوان قطب مثبت یا کاتد عمل می‌کنند.

می‌دانید که در پیل الکتروشیمیایی آند به سرعت خورده می‌شود^۱ به این دلیل به آنها آند قربانی گفته می‌شود و تا زمانی که تمام این قطب خورده نشده است، قطب مثبت که آهن است سالم می‌ماند و حفاظت می‌شود (حفاظت کاتدی). این روش برای حفاظت از آب گرم‌کن، پایه‌ی پلها، اسکله‌ها،

۱- در صورتی که آند فلزی اثر نظیر پلاتین نباشد.

بدنه‌ی کشتی و لوله‌های نفت و گاز که در زیر خاک مدفون می‌شوند مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکلهای ۷-۱۳ و ۷-۱۴ روشهای حفاظت کاتدی را نشان می‌دهند.



شکل ۷-۱۴- از خوردگی آهن می‌توان با حفاظت کاتدی جلوگیری نمود. آهن جهت ایجاد آهن گالوانیزه با روی پوشیده می‌شود یا آن که به قطعه‌ای از فلز روی یا منیزیم متصل می‌گردد روی و منیزیم هردو عوامل کاهنده‌ی قوی‌تری نسبت به آهن هستند، بنابراین آنها به‌جای آهن اکسید می‌شوند. پس آهن کاتد شده که در آن O₂ کاهیده می‌شود، که در این صورت آهن از خوردگی محفوظ می‌ماند.

تمرین

- ۱- عوامل مهمی را که در خوردگی فلزها تأثیر دارند، نام ببرید.
- ۲- در الکترولیز محلول آبی CuBr₂، ۵۰۰ گرم مس بر یکی از الکترودها رسوب کرده است. چند گرم برم در الکترود دیگر تشکیل شده است؟ نیم واکنشهای کاتد و آند را بنویسید.

جواب ۱/۲۶ گرم Br₂

- ۳- اثرات اقتصادی خوردگی و مقابله‌ی با آن را مورد بحث قرار دهید.
- ۴- چند الکترون در یک کولن الکتریسته وجود دارد؟
- ۵- با ۵۰۰۰۰ کولن الکتریسته چند گرم از یونهای Ag⁺، Cu²⁺ و Fe³⁺ رسوب خواهد کرد؟

۶- چند میلی لیتر گاز هیدروژن از الکترولیز آب در شرایط متعارفی با به کار بردن جریان یک آمپر به مدت یک دقیقه آزاد خواهد شد؟

۷- یک جریان ۵۰۰ میلی آمپر به مدت یک ساعت، ۶۰۹۵ گرم فلز روی را رسوب داده است. اکی والان گرم Zn را به دست آورید.

۸- منظور از حفاظت کاتدی چیست؟ توضیح دهید.

۹- منظور از خوردگی الکتروشیمیایی چیست؟ با ذکر مثال توضیح دهید.

۱۰- نوار منیزیم در مجاورت آب مقطر سریعتر زنگ می‌زند یا در مجاورت آب نمک؟

۱۱- در الکتrolیز محلول آبی کدام نمک زیر آنیون آن در واکنش آندی و H_2O در واکنش

کاتدی شرکت می‌کند؟

۱- جیوه (Π) برمید ۲- پتاسیم فلوئورید ۳- مس (Π) نترات ۴- منیزیم یدید

پیوست شماره ۱
جدول تبدیل غلظتها

دانشیهی محلول = d $\frac{g}{ml}$ وزن مولکولی حل شده = M_w E = گرام حل شده اکی والان گرم حل شده

Concentration	A	B	C	N	M	L
برحسب درصد، گرمهای حل شده در ۱۰۰ گرم محلول	A	$\frac{100B}{100+B}$	$\frac{C}{10d}$	$\frac{NE}{10d}$	$\frac{MM_w}{10d}$	$\frac{100LM_w}{1000+LM_w}$
(%) , A =						
گرمهای حل شده در ۱۰۰ گرم محلول	$\frac{100A}{100-A}$	B	$\frac{100C}{1000d-C}$	$\frac{100NE}{1000d-NE}$	$\frac{100MM_w}{1000d-MM_w}$	$\frac{LM_w}{10}$
گرم حلال = B						
گرم در لیتر یک محلول	10Ad	$\frac{1000Bd}{100+B}$	C	NE	MM_w	$\frac{1000LM_wd}{1000+LM_w}$
(g/L) , C =						
نرمال = N	$\frac{10Ad}{E}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)E}$	$\frac{C}{E}$	N	$\frac{MM_w}{E}$	$\frac{1000LM_w}{(1000+LM_w)E}$
مولار = M	$\frac{10Ad}{M_w}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)M_w}$	$\frac{C}{M_w}$	$\frac{NE}{M_w}$	M	$\frac{1000Ld}{1000+M_wL}$
مولال، تعداد مولهای حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال = L	$\frac{1000A}{(100-A)M_w}$	$\frac{10B}{M_w}$	$\frac{1000C}{(1000d-C)M_w}$	$\frac{1000NE}{(1000d-NE)M_w}$	$\frac{1000M}{1000d-MM_w}$	L

پیوست شماره ۲
ثابت‌های یونش اسیدی

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K _a
استیک اسید	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$1/75 \times 10^{-5}$
یون آمونیوم	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5/8 \times 10^{-10}$
بنزویک اسید	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$6/3 \times 10^{-5}$
بوریک اسید	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$7/3 \times 10^{-10}$
کربونیک اسید	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4/5 \times 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4/7 \times 10^{-11}$
کلریک اسید	$\text{HClO}_3 \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$5/0 \times 10^2$
کلرواستیک اسید	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ClCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	$1/4 \times 10^{-3}$
کلرو اسید	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$1/1 \times 10^{-2}$
دی کلرواستیک اسید	$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{CHCO}_2^- + \text{H}^+$	$5/1 \times 10^{-2}$
فرمیک اسید	$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$	$1/8 \times 10^{-4}$
هیدروبرمیک اسید	$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}^+$	1×10^9
هیدروکلریک اسید	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1×10^6
هیدروسیانیک اسید	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	6×10^{-10}
هیدروفلوئوریک اسید	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$7/2 \times 10^{-4}$
هیدرویدیک اسید	$\text{HI} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}^+$	3×10^9
هیدروژن سلنید	$\text{H}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$	$1/0 \times 10^{-4}$
	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	$1/0 \times 10^{-7}$
هیدروژن سولفید	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$1/3 \times 10^{-13}$
هیپوبرمو اسید	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{OBr}^- + \text{H}^+$	$2/4 \times 10^{-9}$
هیپوکلرو اسید	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$	$2/9 \times 10^{-8}$
هیپویدو اسید	$\text{HOI} \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{H}^+$	$2/3 \times 10^{-11}$
یدیک اسید	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}^+$	$0/16$
نیتریک اسید	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	28
نیترو اسید	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$5/1 \times 10^{-4}$
اکسالیک اسید	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$5/4 \times 10^{-2}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$5/4 \times 10^{-5}$

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_a
پرکلریک اسید	$\text{HOClO}_3 \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^{-8}
پریدیک اسید	$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$2/3 \times 10^{-2}$
فنول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$1/10 \times 10^{-10}$
فسفریک اسید	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7/1 \times 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6/3 \times 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$4/2 \times 10^{-13}$
فسفرو اسید	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$	$1/100 \times 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2/6 \times 10^{-7}$
سولفوریک اسید	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	10^3
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1/2 \times 10^{-2}$
سولفورو اسید	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1/7 \times 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$6/4 \times 10^{-8}$
تری کلرواستیک اسید	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{CCO}_2^- + \text{H}^+$	$0/22$
آب	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	$1/18 \times 10^{-16}$

ثابت‌های یونش بازی

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_b
آمونیاک	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1/18 \times 10^{-5}$
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/10 \times 10^{-10}$
دی متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5/9 \times 10^{-4}$
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4/4 \times 10^{-4}$
متیل آمین	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/18 \times 10^{-4}$
تری متیل آمین	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$6/3 \times 10^{-5}$
اوره	$\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$1/5 \times 10^{-14}$

پیوست شماره ۳

پتانسیل کاهش استاندارد در ۲۵°C

نیم واکنش	E° (V)	نیم واکنش	E° (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-۳/۰۴۵	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	۰/۴۰۱
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-۲/۹۲۵	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	۰/۴۵
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-۲/۹۲۴	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	۰/۵۲۲
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-۲/۹۲۳	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	۰/۵۳۵
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-۲/۹۰	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	۰/۵۸۸
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-۲/۸۹	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	۰/۵۹
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-۲/۷۶	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	۰/۶۸۲
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-۲/۷۱۰۹	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	۰/۷۷۰
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-۲/۳۷۵	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	۰/۷۹۹۶
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	-۲/۲۳	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	۰/۸۵۱
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} (0.1M \text{ NaOH})$	-۱/۷۰۶	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	۰/۸۸
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-۱/۷۰	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	۰/۸۹
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-۱/۶۳	$\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۰/۹۴
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-۱/۰۲۹	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	۰/۹۶
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-۰/۹۲	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	۰/۹۸۷
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-۰/۹۱	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	۰/۹۹
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۸۲۷۷	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۰۸۵
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-۰/۷۶۲۸	$\text{Br}_2(aq) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	۱/۰۸۷
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-۰/۷۴	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	۱/۱۰
$2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-۰/۵۸	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۱۵
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-۰/۵۶۰	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۱۹
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-۰/۵۰۸	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	۱/۱۹
$2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-۰/۴۹	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	۱/۲
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-۰/۴۱	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۰۸
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-۰/۴۰۹	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۲۹
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-۰/۴۰۲۶	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	۱/۲۴
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	-۰/۳۳۸	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	۱/۲۴۷
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-۰/۳۳۶۳	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۷
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-۰/۲۸	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	۱/۳۳
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	-۰/۲۷۶	$\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۳۴
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-۰/۲۳	$\text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	۱/۳۵۸۳
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-۰/۲۲۴	$\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۳۷
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-۰/۲۰	$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۵
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۱۴۶	$2\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۷
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-۰/۱۳۶۴	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	۱/۴۹
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-۰/۱۲۶۳	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۹۱
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-۰/۰۳۶	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۵۶
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	۰/۰۰۰۰۰۰	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	۱/۶۳
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	۰/۰۱	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۶۳
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	۰/۰۸۹۵	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	۱/۶۴
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	۰/۱۵	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۶۷۹
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	۰/۱۵۸	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۷۷۶
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	۰/۱۷	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	۱/۸۴۲
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	۰/۲۰	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	۲/۰۵
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	۰/۲۶	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	۲/۰۷
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	۰/۳۴۰۲	$\text{F}_2(g) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	۲/۸۷
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	۰/۳۵		

پیوست شماره ۴

نام، فرمول و بارهای بعضی از یونهای معمولی

یونهای مثبت (کاتیون)		یونهای منفی (آنیون)	
آلومینیم	Al^{+3}	استات	CH_3COO^{-}
آمونیم	NH_4^{+}	برمید	Br^{-}
باریم	Ba^{+2}	کربنات	CO_3^{-2}
کلسیم	Ca^{+2}	یون کربنات هیدروژن، بیکربنات	HCO_3^{-}
کروم (II)، کرومو	Cr^{+2}	کلرات	ClO_3^{-}
کروم (III)، کرومیک	Cr^{+3}	کلرید	Cl^{-}
مس (I)، کوئپورو*	Cu^{+}	کلریت	ClO_2^{-}
مس (II)، کوئپوریک	Cu^{+2}	کرومات	CrO_4^{-2}
هیدروژن، هیدرونیوم	H^{+}, H_3O^{+}	دی کرومات	$Cr_2O_7^{-2}$
آهن (II)، فرو *	Fe^{+2}	فلوئورید	F^{-}
آهن (III)، فریک	Fe^{+3}	هیدروکسید	OH^{-}
سرب	Pb^{+2}	هیپوکلریت	ClO^{-}
لیتیم	Li^{+}	یدید	I^{-}
منیزیم	Mg^{+2}	نیتрат	NO_3^{-}
منگنز (II)، منگنو	Mn^{+2}	نیتريت	NO_2^{-}
جیوه (I)، مرکورو*	Hg_2^{+2}	اکسالات	$C_2O_4^{-2}$
جیوه (II)، مرکوریک	Hg^{+2}	یون اکسالات هیدروژن	$HC_2O_4^{-}$
پتاسیم	K^{+}	پرکلرات	ClO_4^{-}
نقره	Ag^{+}	پرمنگنات	MnO_4^{-}
سدیم	Na^{+}	فسفات	PO_4^{-3}

HPO_4^{2-}	منوهیدروژن فسفات	Sn^{+2}	قلع (II) ، استانو*
H_2PO_4^-	دی هیدروژن فسفات	Sn^{+4}	قلع (IV) ، استانیک
SO_4^{2-}	سولفات	Zn^{+2}	روی
HSO_4^-	یون هیدروژن سولفات		
S^{2-}	سولفید		
HS^-	یون هیدروژن سولفید، بی سولفید		
SO_3^{2-}	سولفیت		
HSO_3^-	یون هیدروژن سولفیت ، بی سولفیت		

* محلولهای آبی به آسانی در مقابل هوا اکسید می شوند.
تذکر: در مواد مرکب یونی، عده‌ی یونهای مثبت و منفی به نسبتی است که مجموع بارهای الکتریکی آنها صفر می شود.

پیوست شماره ۵
جدول مواد اکسید کننده و کاهنده مهم

اکسید کننده ها				کاهنده ها			
شرایط عمل	حالت کاهیده شده	نمونه	ماده اکسید کننده	شرایط عمل	حالت اکسید شده	نمونه	ماده کاهنده
در محیط اسیدی	Mn^{2+}	$KMnO_4$	MnO_4^-		S	H_2S	S^{2-}
محلول قلیایی ضعیف یا خنثی	MnO_2	$KMnO_4$	MnO_4^-	سوختن در حالت گازی	SO_2		S^{2-}
محلول قلیایی قوی	MnO_4^{2-}	$KMnO_4$	MnO_4^-	در مقابل اکسید کننده قوی	SO_4^{2-}	سولفیدها	S^{2-}
					SO_2	S	
	Cr^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$		SO_4^{2-}	Na_2SO_3	SO_3^{2-}
اسید غلیظ	NO_2	HNO_3	NO_3^-		$S_2O_8^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	$S_2O_3^{2-}$
اسید رقیق	NO	HNO_3	NO_3^-		NO_3^-	KNO_2	NO_2^-
	NO	HNO_2	NO_2^-		Fe^{3+}	$FeSO_4$	Fe^{2+}
	$2O$		O_2		H^+	H_2	H^+
	$O_2 + O$		O_3		M^{n+}	Zn	فلز (M)
اسید گرم و غلیظ	SO_2	H_2SO_4	SO_4^{2-}	در محلول گرم و غلیظ قلیا	ClO_3^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$
	$\frac{1}{2}H_2^*$	اسید	H^+				
	Cl^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$	در محلول سرد قلیا	ClO^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$
	Cl^-	NaClO	ClO^-				
اگر Cl^- به عنوان کاهنده به کار رود.	$\frac{1}{2}Cl_2$	NaClO	ClO^-		Sn^{4+}	$SnCl_2$	Sn^{2+}

* موادی که هم می توانند اکسید کننده و هم کاهنده باشند.

پیوست شماره ۶
ثابت‌های حاصلضرب حلالیت

فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}	فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}	فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}
AgBr	$5/0 \times 10^{-15}$	Cr(OH) ₃	$6/3 \times 10^{-31}$	PbSO ₄	$1/6 \times 10^{-8}$
Ag ₂ CO ₃	$8/1 \times 10^{-12}$	CuBr	$5/3 \times 10^{-9}$	SnS	$1/0 \times 10^{-25}$
AgOH	$2/0 \times 10^{-8}$	CuCl	$1/2 \times 10^{-6}$	Sn(OH) ₂	$1/4 \times 10^{-28}$
AgOAc	$4/4 \times 10^{-3}$	CuCrO ₄	$3/6 \times 10^{-6}$	Sn(OH) ₄	1×10^{-56}
AgCl	$1/8 \times 10^{-10}$	CuCO ₃	$1/4 \times 10^{-10}$	SrCO ₃	$1/1 \times 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1/1 \times 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$2/2 \times 10^{-20}$	SrCrO ₄	$2/2 \times 10^{-5}$
AgI	$8/3 \times 10^{-17}$	CuI	$1/1 \times 10^{-13}$	SrF ₂	$2/5 \times 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6/3 \times 10^{-50}$	Cu ₂ S	$2/5 \times 10^{-48}$	SrSO ₄	$3/2 \times 10^{-7}$
AgSCN	$1/0 \times 10^{-12}$	CuS	$6/3 \times 10^{-36}$	TlBr	$3/4 \times 10^{-6}$
Ag ₂ SO ₄	$1/4 \times 10^{-5}$	CuSCN	$4/8 \times 10^{-15}$	TlCl	$1/7 \times 10^{-4}$
Al(OH) ₃	$1/3 \times 10^{-33}$	FeCO ₃	$3/2 \times 10^{-11}$	TlI	$6/5 \times 10^{-8}$
AuCl	$2/0 \times 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$8/0 \times 10^{-16}$	ZnCO ₃	$1/4 \times 10^{-11}$
AuCl ₃	$3/2 \times 10^{-23}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}	Zn(OH) ₂	$1/2 \times 10^{-17}$
AuI	$1/6 \times 10^{-23}$	FeS	$6/3 \times 10^{-18}$		
AuI ₃	$5/5 \times 10^{-46}$	HgS	4×10^{-53}		
BaCO ₃	$5/1 \times 10^{-9}$	MgCO ₃	$3/5 \times 10^{-8}$		
BaCrO ₄	$1/2 \times 10^{-10}$	MgF ₂	$6/5 \times 10^{-9}$		
BaF ₂	$1/0 \times 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$1/8 \times 10^{-11}$		
Ba(OH) ₂	5×10^{-3}				
BaSO ₄	$1/1 \times 10^{-10}$				
Bi ₂ S ₃	1×10^{-97}				
CaCO ₃	$2/8 \times 10^{-9}$				
CaCrO ₄	$7/1 \times 10^{-4}$				
CaF ₂	$4/0 \times 10^{-11}$				
Ca(OH) ₂	$5/5 \times 10^{-6}$				
CdCO ₃	$5/2 \times 10^{-12}$				
Cd(OH) ₂	$2/5 \times 10^{-14}$				
CdS	8×10^{-27}				
CoCO ₃	$1/4 \times 10^{-13}$				
Co(OH) ₃	$1/6 \times 10^{-44}$				

فهرست منابع و مآخذ

الف - منابع و مراجع فارسی

- ۱ - شیمی آنالیتیک - تألیف دکتر علی معصومی، دکتر محمد ادریسی
- ۲ - اصول شیمی تجزیه‌ای - تألیف دکتر سیدمهدی گلایی، دکتر محمدحسین پورنقی آذر
- ۳ - روشهای تجزیه‌ای نوین - تألیف دکتر سیدمهدی گلایی، دکتر سید واقف حسین
- ۴ - مبانی تجزیه شیمیایی - ترجمه دکتر سید محمد حسین ارباب
- ۵ - شیمی تجزیه کمی معدنی - ترجمه محمدباقر پورسید، فرشته عباسزاده توسلی
- ۶ - مبانی شیمی تجزیه - ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی
- ۷ - شیمی تجزیه - سال سوم هنرستانهای صنایع شیمیایی (نظام قدیم) تألیف محمد امیری، دکتر قدرت‌الله آبسالان
- ۸ - روشهای الکتروشیمیایی تجزیه - نوشته دی. آر. براونینگ ترجمه دکتر سیدمهدی گلایی. دانشگاه تبریز
- ۹ - خوردگی فلزها و جلوگیری از آن - ترجمه و تألیف مهندس علیزاده طوسی استادیار دانشگاه علم و صنعت
- ۱۰ - خوردگی - از انتشارات شرکت ملی گاز شیراز. تألیف مهندس هوشنگ شیخزاده

ب - کتابهای مرجع عمومی خارجی

1. ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1964.
2. D. Abbott and R.S. Andrews (1970). *An Introduction to Chromatography*, 2nd edn. London; Longman.
3. J.A. Barnard and A. Chayen (1965). *Modern Methods of Chemical Analysis*. London; McGraw-Hill.
4. R. Belcher and A. J. Nutten (1970). *Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd edn. London; Butterworth.

5. R. Belcher and C. L. Wilson (1964). *New Methods of Analytical Chemistry*. 2nd edn. London; Chapman and Hall.
6. E. W. Berg (1963). *Physical and Chemical Methods of Separation*. New York; McGraw-Hill.
7. W. G. Berl (1960). *Physical Methods in Chemical Analysis*. 2nd edn. New York; Academic Press.
8. D. Betteridge and H. E. Hallam (1972). *Modern Analytical Methods*. London; The Chemical Society.
9. D. R. Browning (1969). *Electrometric Methods*. London; McGraw-Hill.
10. D. Charlot (1960). *Les méthodes de la Chimie Analytique: analyse quantitative minérale*. 4th edn. Paris. Masson et cie.
11. J. A. Dean (1969). *Chemical Separation Methods*. New York; Van Nostrand.
12. G. W. Ewing (1968). *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 3rd edn. New York; McGraw-Hill.
13. G. W. Ewing (1971). *Topics in Chemical Instrumentation*. Easton; Chemical Education Pub. Co.
14. W. Fresenius and G. Jander (from 1944). *Handbuch der Analytischen Chemie, Dritter Teil*. Berlin; Springer - Verlag.
15. N. H. Furman and F. G. Welcher (1962). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th edn. Princeton; Van Nostrand.
16. W. F. Hildebrand, G. E. J. Lundell, H. A. Bright and J. A. Hoffman (1953). *Applied Inorganic Analysis*. 2nd edn. New York; Wiley.
17. K. Kodoma (1963). *Methods of Quantitative Inorganic Analysis: an encyclopaedia of gravimetric, titrimetric and colorimetric methods*. New York; Wiley.
18. I. M. Kolthoff and P. J. Elving (from 1959). *Treatise on Analytical Chemistry*. New York; Wiley.
19. P. Kruger (1971) *Principles of Activation Analysis*. New York; Wiley Interscience.
20. N. A. Lange (1966). *Handbook of Chemistry*. 10th edn. New York; McGraw -

Hill.

21. H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, P.D. Zemany, and S.S. Liebhafsky, (1972). *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*. New York; Wiley Interscience.
22. L.Meites (1963). *Handbook of Analytical Chemistry*. New York; McGraw- Hill.
23. W.F. Pickering (1971). *Modern Analytical Chemistry*. New York; Marcel Dekker.
24. D. Samuelson (1963). *Ion-exchange Separations in Analytical Chemistry*. New York; Wiley.
25. A. Seidell and W. F. Linke (1958). *Solubilities of Inorganic and Metal- organic Compounds*. 4th edn. Princeton, Van Nostrand.

ج — مجله‌ها، چکیده‌ها و مجله‌های مروری

1. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*.
2. *Analytical Abstracts*.
3. *Analytica Chimica Acta*.
4. *Analytical Chemistry (includes Annual Review in April issue)*.
5. *Annual Reports of the Chemical Society, London*.
6. *Chemical Abstracts*.
7. *Chemia Analityczna*.
8. *Chemical Titles*.
9. *Chimie Analytique*.
10. *Current Chemical Papers*.
11. *Journal of Analytical Chemistry of the USSR (Zhurnal Analiticheskoi Khimii)*.
12. *Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences*.
13. *Spectrochimica Acta*
14. *Talanta*.
15. *The Analyst*.
16. *Zeitschrift für analytische chemie*.

17. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*
18. *Journal of the Polargraphic Society.*
19. *Journal of Scientific Instruments.*
20. *Mikrochimica Acta.*

د - در تصحیح کتاب حاضر از منابع ذیل استفاده شده است:

- ۱- شیمی عمومی جلد دوم، تألیف چارلز مورتیمر، ترجمه منصور عابدینی، احمد خواجه نصیر طوسی.
1. "Chemistry, *An experimental Science 2/e*", G.M.Bodner, H. L. Pardue, John Wiley & Sons, Inc. 1995.
2. "Chemistry, *The Study of matter and its changes*, Second edition", J. E. Brady, J. R. Holun. John - Wiley & Sons, Inc. 1996.

