

الکتروشیمی پیلها

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

- ۱- ضمن شرح اجزای یک پیل، نیم واکنشهای پیل را بنویسد و نیروی محرکه پیل را توضیح دهد.
- ۲- توضیح دهد که هر پیل از دو نیم پیل تشکیل شده و هر نیم پیل دارای یک الکترواست. ضمناً نیروی محرکه پیل را محاسبه نماید.
- ۳- پتانسیل الکترودی را توضیح دهد و کاربرد ساده‌ی آن را تشریح نماید.
- ۴- الکترودهای استاندارد هیدروژن، کالومل و شیشه‌ای را به طور مختصر شرح دهد.
- ۵- باطری معمولی، باطری سربی و پیل سوختی را به طور ساده تشریح نماید.

پیشگفتار

قبل از اینکه دیناموالکتریک (ماشین دینامو) در سال ۱۸۶۶ به وسیله ورنرفون زیمنس^۱ اختراع شود، انرژی الکتریکی مورد استفاده در صنایع، فقط از طریق شیمیایی تولید می‌شد. با اینکه امروزه تأمین انرژی الکتریکی صنایع و منازل به وسیله نیروگاههای حرارتی و آبی و تا اندازه‌ای از طریق نیروگاههای هسته‌ای انجام می‌گیرد، اما هنوز تولید انرژی الکتریکی به طرق شیمیایی اهمیت خود را از دست نداده است. فقط کافی است دستگاههایی را در نظر بگیرید که مستقل از شبکه برق شهر کار می‌کنند. مانند چراغ قوه، انباره و چراغهای چشمک‌زن خودروها، رادیوترانزیستوری، بی‌سیم دستی، سمعک الکترونیکی و دستگاههایی که در هواپیما و سفینه‌های فضایی به کار می‌روند.

^۱ Verener Von Siemens

کلیه‌ی مواد دارای انرژی ذخیره‌ی شیمیایی هستند. این انرژی را می‌توان از طریق واکنشهای شیمیایی به انواع دیگر انرژی تبدیل کرد. به عنوان مثال، می‌توان با سوزاندن زغال، نفت و چوب انرژی گرمایی و انرژی نورانی به دست آورد. انرژی شیمیایی بسیاری از مواد را مستقیماً می‌توان به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. دستگاهی را که در آن انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، پیل الکتروشیمیایی می‌نامند.

۱-۶ — معرفی اجزای تشکیل دهنده‌ی یک پیل

هنگامی که آب رودخانه‌ها به اعماق دره‌ها سرازیر می‌شود، مقدار بسیار زیادی از انرژی پتانسیل آب در اثر برخورد با تخته سنگها به هدر می‌رود. این انرژی پتانسیل معمولاً به صورت انرژی گرمایی درآمده (از نوع جنبشی) که ابتدا دمای آب را به طور جزئی بالا برده و سپس وارد فضای بی‌کران می‌شود. انسان هوشمند سدی بر روی رودخانه برپا می‌کند و پشت سد توربین قرار می‌دهد. آنگاه توربینها را به ژنراتور وصل می‌نماید و انرژی پتانسیل آب را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند، و این انرژی مهار شده می‌تواند به انرژی نورانی، گرمایی، شیمیایی و کار مکانیکی تبدیل شود.

بسیاری از واکنشهای شیمیایی مانند امواج خروشان آب بعد از شروع، خود به خود راه خود را می‌پیمایند و گرما آزاد می‌کنند. برای اینکه به این مورد پی ببرید در آزمایشگاه می‌توانید واکنش بین گرد منیزیم و محلول مس (II) سولفات را که یک واکنش گرماده می‌باشد انجام دهید و با استفاده از دماسنج

افزایش دما را مشاهده نمایید. می‌توانید

با استفاده از رابطه‌ی $Q = mc\Delta t$

گرمای آزاد شده را محاسبه نمایید.

پیل الکتروشیمیایی دستگاهی

است که در آن انرژی یک واکنش

اکسایش – کاهش مناسب که اغلب به

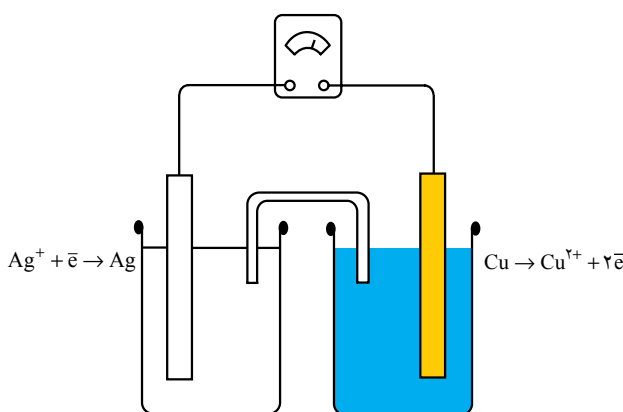
صورت گرما آزاد می‌شود، به انرژی

الکتریکی قابل استفاده تبدیل می‌گردد.

به احترام دانشمندانی چون

ولتا^۱ و گالوانی^۲ که کوششهای زیادی

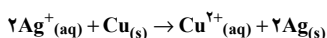
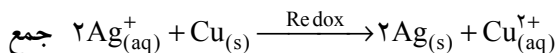
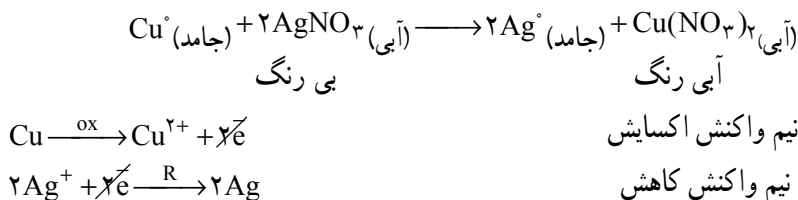
برای تهیه و ساخت این پیلها کردند، اغلب از این پیلها، به نام پیلهای ولتایی یا پیلهای گالوانی یاد



شکل ۱-۶ — نمایش یک پیل الکتروشیمیایی

می‌شود (شکل ۶-۱).

می‌دانید که یک واکنش اکسایش-کاهش را می‌توان به دو نیم واکنش تقسیم کرد. به عنوان مثال، واکنش فلز مس با محلول نقره نیترات را می‌توان به دو نیم واکنش، که یکی به از دست دادن الکترون به وسیله Cu و دیگری به گرفتن الکترون به وسیله Ag^+ مربوط می‌شود، تقسیم نمود. به شکل ۶-۲ خوب توجه کنید.

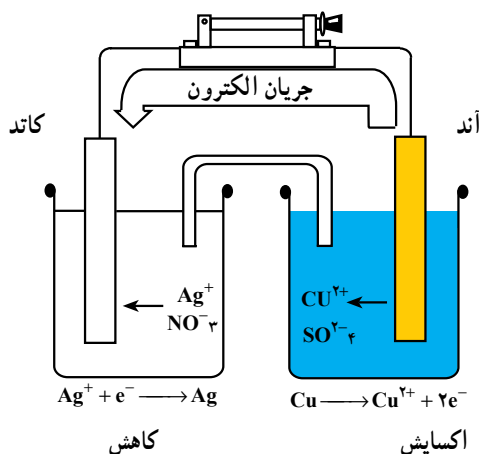


شکل ۶-۲ — (سمت چپ) سیم مسی در مجاورت بشر حاوی محلول نقره نیترات است. (وسط) وقتی که سیم مسی درون محلول قرار می‌گیرد، مس حل می‌شود، محلول آبی رنگی حاصل می‌شود و فلز نقره روی سیم مسی رسوب می‌کند. (سمت راست) بعد از اینکه مقدار زیادی مس حل شده است و تقریباً تمام نقره به صورت فلز آزاد رسوب کرده است.

حال خواهیم دید که می‌توان این دو نیم واکنش را در دو ظرف جداگانه انجام داد. یک ظرف برای آزاد شدن الکترون و دیگری برای گرفتن آن است. آنگاه فرآیند مبادله الکترون را که میان دو ظرف به صورت انتقال الکتریسته جلوه می‌نماید می‌توان با ولت سنج یا آمپرسنج تشخیص داد.

شکل ۶-۳ یک پیل الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. در بشر سمت راست یک تیغه مسی (الکتروود) در محلول ۱ مولار H_2SO_4 فرو برده شده و بشر سمت چپ دارای یک تیغه نقره (الکتروود) در محلول ۱ مولار نقره نیترات است. دو الکتروود با یک سیم رسانا به دو سر ولت سنج

متصل شده‌اند. برای تکمیل مدار الکتریکی باید به طریقی دو محلول ارتباط داشته باشند که اتصال الکتریکی بین دو ظرف برقرار گردد. برای این کار می‌توان از یک لوله‌ی رابط U شکل شیشه‌ای استفاده کرد و آن را از محلول سیر شده‌ی KNO_3 پر کرد و دو سر آن را که با جسم متخلخلی بسته شده مطابق شکل در بشرهای حاوی محلولهای مس II سولفات و نقره نترات فرو برد. به این لوله پل نمکی^۱ گفته می‌شود. این پل برای تکمیل مدار و مهاجرت یونها به کار برده می‌شود (نفوذ یونها از دو سر پل نمکی جهت خنثی کردن محلولهای الکترولیت دو نیم پیل از لحاظ بار الکتریکی در حین کارکرد پیل بکار می‌رود).



در پیل الکتروشیمیایی همیشه اکسایش در
 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
 آند و کاهش در کاتد صورت می‌گیرد.
 $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

شکل ۳-۶- نمایش یک پیل الکتروشیمیایی

از بررسی پیل الکتروشیمیایی فوق می‌توان چنین نتیجه گرفت که:

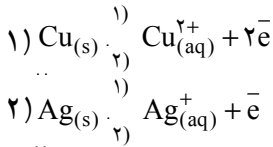
- ۱- هر پیل شامل دو نیم پیل است.
- ۲- هر نیم پیل دارای الکترودی است که در محلول الکترولیت مربوط به خود قرار دارد.
- ۳- هر الکترود به عنوان یک هادی الکترونی است.
- ۴- الکترودهای بسیاری از پیلها مانند پیل فوق علاوه بر هدایت الکترون، در واکنش شیمیایی پیل نیز شرکت می‌کنند^۲. یکی بر اثر حل شدن از وزنش کاسته می‌شود و دیگری بر اثر رسوبی که به آن

۱- Salt bridge

۲- همچنین الکترود ممکن است در واکنش اکسایش - کاهش شرکت نکند و در این شرایط به چنین الکترودی، الکترود بی‌اثر گفته می‌شود نظیر الکترود پلاتین.

اضافه می‌شود، وزنش افزایش می‌یابد.

۵- در پیل الکتروشیمیایی مانند پیل شکل ۳-۶ بین الکتروود و محلول الکترولیت مربوط به آن، قبل از اتصال به سیم الکتروودها، تعادل وجود دارد.



۶- در هر پیل الکتروشیمیایی، الکتروودی که دانسیته‌ی الکترونی الکترونهای برجای مانده در آن بیشتر باشد، آند^۱ نام دارد و آند قطب منفی پیل را تشکیل می‌دهد. الکتروود دیگر کاتد^۲ است و کاتد قطب مثبت پیل می‌باشد. در پیل شکل ۳-۶ Cu قطب منفی و Ag قطب مثبت است.

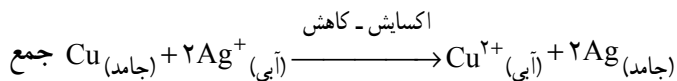
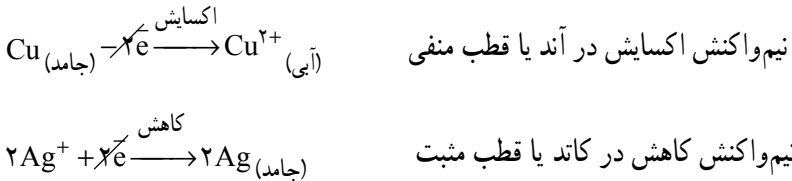
۷- در هر پیل اکسایش در آند و کاهش در کاتد صورت می‌گیرد.

۸- یونهای مثبت که کاتیون نام دارند، روانه‌ی کاتد و یونهای منفی که آنیون نامیده می‌شوند، روانه‌ی آند می‌گردند. (چرا؟ فکر کنید و پاسخ دهید.)

۹- لازم است میان دو محلول ارتباط برقرار شود. این امر باید برای دو منظور صورت گیرد. یکی برای تکمیل شدن مدار و دیگری برای مهاجرت یونها (عبور جریان از درون محلول به وسیله‌ی حرکت یونهای که با خود بار حمل می‌کنند تأمین می‌گردد، این پدیده را مهاجرت گویند). این ارتباط از طریق به کار بردن پل نمکی امکان‌پذیر است.

تمرین: آیا می‌توان پیلی تشکیل داد که در آن از پل نمکی استفاده نشود؟ پاسخ مثبت است فکر کنید و با رسم شکل پاسخ دهید.

۱۰- واکنش کلی پیل از جمع دو نیم‌واکنش به دست می‌آید. در پیل فوق

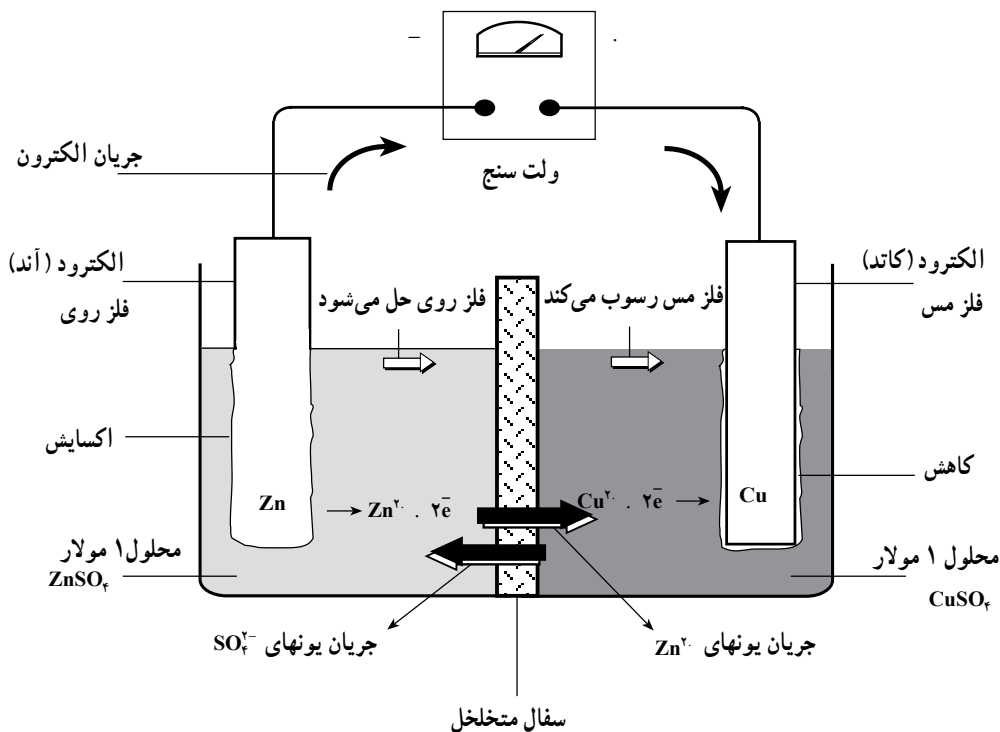


- ۱۱- هر پیل دارای یک نیروی محرکه الکتریکی^۱ است که آن را با E نشان می‌دهند.
- ۱۲- برای نمایش یک پیل قاعده آن است که آند در طرف چپ و کاتد در طرف راست باشد و فازهای مختلف را که به یکدیگر در تماس هستند به وسیله یک خط عمود از یکدیگر جدا می‌کنند و به هنگام استفاده از پل نمکی با دو خط موازی ممتد دو نیم پیل یا دو الکترود را از هم جدا می‌سازند. مثلاً پیل نقره - مس را این گونه نمایش می‌دهند :



۲- ۶- معرفی نیم واکنشهای یک پیل الکتروشیمیایی (پیل دانیل) و واکنش آن

در آزمایش قبل برای ساختن یک پیل الکتروشیمیایی فلز مس را در مقابل فلز نقره قرار دادیم. در اینجا مطابق شکل فلز مس را در مقابل فلز روی قرار می‌دهیم این پیل یک پیل دانیل است.

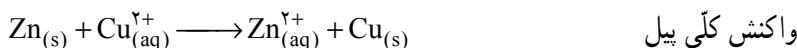


شکل ۴-۶- پیل دانیل (Zn - Cu)

^۱ - Electromotive force (e.m.f)

در طرف راست ظرف، تیغه‌ی مسی در محلول مس (II) سولفات و در طرف چپ ظرف، تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات قرار دارد مهاجرت یونها (نه انتقال بار الکتریکی بین دو بخش) از طریق یک قطعه سفال متخلخل صورت می‌گیرد. حال اگر دو الکترود را با رابطه‌های مناسب به هم متصل کنیم سلول پیل الکتروشیمیایی روی - مس مطابق شکل ۴-۶ حاصل می‌شود. الکترود روی در سلول حاصل در پیل فوق (آند) و الکترود مس (کاتد) است؛ با اتصال این دو الکترود، الکترونها جمع شده بر روی تیغه روی از محیط عمل خارج می‌شوند؛ پس واکنش تعادلی $Zn_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(aq)}^{2+}$ به هم خورده و به سمت چپ هدایت می‌شود. در این شرایط تعداد بیشتری از اتم‌های روی از تیغه‌ی روی رانده شده و ضمن از دست دادن الکترون وارد محلول می‌شود، در ظرف دیگر تعادل $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$ به سمت راست جابجا می‌شود و یا به عبارت دیگر تعداد بیشتری از یونها Cu^{2+} موجود در محلول از تیغه‌ی مسی الکترونها رانده شده از طرف تیغه روی را گرفته و به اتم‌های مس کاهش می‌یابد. پس در این پیل الکتروشیمیایی مرتباً کاهش مداوم جرم تیغه‌ی روی و افزایش دائم جرم تیغه‌ی مسی صورت می‌گیرد.

در شرایطی که غلظت هر یک از یونها Zn^{2+} و Cu^{2+} ، ۱ مولار باشد، ولت سنج نیروی الکتروموتوری پیل را ۱/۱ ولت^۱ نشان می‌دهد. پس نیم واکنشهای اکسایش و کاهش و واکنش کلی پیل به صورت زیر نوشته می‌شود:



آزمایشهای مربوط به شکل‌های ۳-۶ و ۴-۶ به خوبی نشان می‌دهند که فلز روی و فلز مس هر دو تمایل به از دست دادن الکترون دارند. اما تمایل فلز مس در این مورد کمتر بوده و در مقام رقابت با فلز روی بازنده است.

از نتایج آزمایشهای مربوط به شکل‌های ۳-۶ و ۴-۶ می‌توان جدول ۱-۶ را تنظیم کرد.

۱- قابل تذکر است که اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری پیل‌ها بر اساس عدم عبور جریان عملی می‌شود. زیرا عبور جریان ما را با تغییر غلظت گونه‌ها در محلول‌های الکترولیت هر نیم پیل مواجه می‌نماید (واکنش شیمیایی که در پیل صورت می‌گیرد) بر همین اساس در ساختار ولت سنج یک مقاومت بزرگ بکار می‌رود تا عملاً ولتاژ دو سر ولت سنج (V) با نیروی الکتروموتوری پیل (E) براساس رابطه‌ی زیر برابر باشد:

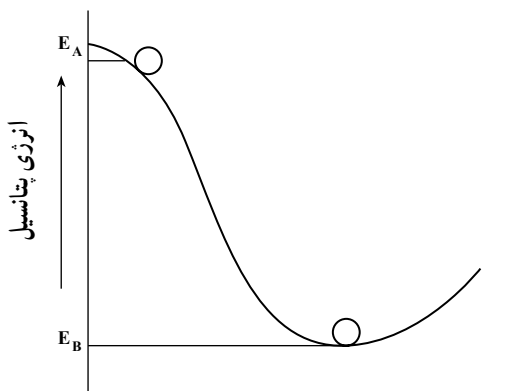
$$V = E - ir$$

جدول ۱-۶ - مربوط به کشش الکترونی فلزها

افزایش قدرت کاهندگی فلزها :	Zn ...	Zn ^۲	۲e ⁻	افزایش قدرت اکسیدکنندگی کاتیونهای فلزی :
	Cu ...	Cu ^۲	۲e ⁻	
	Ag ...	Ag	e ⁻	

۳-۶ - نیروی محرکه‌ی پیل چگونه حاصل می‌شود؟

سیستمهای شیمیایی، شبیه سیستم مکانیکی نشان داده شده در شکل ۵-۶ هستند.



شکل ۵-۶ - یک سیستم فیزیکی را می‌توان برحسب نمودار تراز انرژی توصیف نمود.

فرض کنید توپی در بالای تپه قرار دارد. همان‌طور که در شکل ۵-۶ نشان داده شده است، توپ در این وضعیت دارای انرژی پتانسیل (E_A) است. وقتی توپ تحت شرایط عادی (به‌طور خودبه‌خودی) از بالای تپه به طرف پایین تپه حرکت کند، به محض رسیدن به پایین تپه با انرژی E_B در موقعیت B می‌ایستد.

سیستم تپه/توپ (مانند سیستم یون فلز/فلز) وقتی به حداقل انرژی خود می‌رسد پایدارتر می‌شود. حداقل انرژی با E_B یعنی وقتی که توپ به پایین تپه می‌رسد، مطابقت دارد. به عبارت دیگر، سیستم تپه / توپ به‌طور خود به خودی از حالت ناپایدار (توپ در بالای تپه) عبور کرده و به حالت پایدارتر (توپ در پایین تپه) یعنی با انرژی کمتر می‌رسد.

$$E_B \geq E_A$$

یک واکنش شیمیایی هم به عنوان یک سیستم، دارای انرژی است که به طور طبیعی میل دارد به کمترین انرژی برسد، برای رسیدن به حد انرژی کمتر لازم است واکنش شیمیایی انجام شود.

۴-۶- نیروی محرکه ی پیل و ارتباط آن با پتانسیل الکتریکی نیمه پیل‌های تشکیل دهنده ی آن

ولتاژ یا نیروی الکتروموتوری (e.m.f) یک پیل ولتایی یا گالوانی یک کمیت الکتریکی است که جریان الکتریکی را از درون یک سیم از آند به کاتد می‌راند و بر حسب واحد الکتریکی ولت (V) اندازه‌گیری می‌شود. (بیان می‌شود.)

در سیستم SI، ولت عبارت از اختلاف پتانسیل بین دو نقطه است وقتی که یک کولن الکتریسته از میان دو نقطه عبور کند، مقدار یک ژول کار انجام دهد.

$$1V = 1J/C$$

۵-۶- پتانسیل الکترودی استاندارد

می‌دانید که هر پیل گالوانی شامل دو نیم پیل است، که در هر نیم پیل یک نیم‌واکنش انجام می‌شود و نیز الکترودهای هر نیم پیل از طریق یک هادی فلزی به یکدیگر متصل شده‌اند. از طرفی دو نیم پیل با یک پل نمکی با یکدیگر ارتباط دارند، ولتاژ یک پیل اختلاف پتانسیل الکتریکی میان دو نیم پیل را معرفی می‌کند. چون قادر نیستیم که مقدار مطلق پتانسیل هر نیم پیل را به طور جداگانه اندازه بگیریم، تا از تفاوت میان آن دو به ولتاژ پیل برسیم لذا تنها راه ممکن آن است که یک نیم پیل استاندارد را مرجع قرار داده و یک پتانسیل قراردادی برای آن انتخاب نماییم و سپس بقیه نیم پیل‌ها را نسبت به آن بسنجیم. بر این اساس نیم پیل $2H^+_{(aq)} + 2e^-$ به عنوان مبنای مقایسه انتخاب شده است؛ $H_2(g)$ و مقدار پتانسیل این نیم پیل، E، در صورتی که گاز هیدروژن و یون H^+ هر دو در حالت استاندارد خود باشند، صفر ولت در نظر گرفته می‌شود.

۶-۶- کاربردهای پتانسیل‌های الکترودی

پتانسیل‌های الکترودی استاندارد از بسیاری جهات سودمند هستند. سه کاربرد آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

– برای محاسبه‌ی ولتاژ پیل

– برای مقایسه‌ی قدرت عوامل اکسید کننده و کاهنده

– برای پیش‌بینی احتمال انجام یک واکنش اکسایش – کاهش

محاسبه‌ی ولتاژ پیل: می‌دانید که واکنش پیل به دو قسمت تقسیم می‌شود. نیم واکنش اکسایش

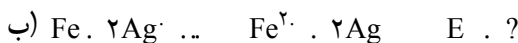
(از دست دادن الکترون) و نیم واکنش کاهش (گرفتن الکترون). به طور کلی، در سطح بین الکتروود و

محلول اختلاف پتانسیلی وجود دارد که پتانسیل الکتروود یا پتانسیل نیم پیل نامیده می‌شود و پتانسیل

پیل یا نیروی الکتروموتوری آن، E عبارتست از:

$$E_{\text{آند}} \cdot E_{\text{کاتد}} \cdot E_{\text{پیل}}$$

مثال: E پیل را که واکنشهای زیر در آن انجام می‌گیرد محاسبه نمایید.



حل: با استفاده از جدول پتانسیلهای الکتروودی کاهش

$$E_{Mg^{2+}/Mg} \dots 2/37V \quad E_{Fe^{2+}/Fe} \dots 0/44V$$

$$E_{Ag^{+}/Ag} \dots 0/8V$$

با توجه به مطلب عنوان شده در زیر نویس:

$$(الف) E_{\text{پیل}} = E_{\text{آند}} \cdot E_{\text{کاتد}} \dots 0/44 \cdot (2/37)$$

$$E_{\text{پیل}} \dots 1/93V$$

$$(ب) E_{\text{پیل}} \dots 0/8 \cdot (0/44) \dots 1/24V$$

مقایسه‌ی قدرت عوامل اکسید کننده و کاهنده: در جدول پیوست شماره‌ی ۳ آخر کتاب،

دستگاههای اکسایش و کاهش گوناگون درج شده‌اند. به هر سیستم اکسایش و کاهش کمیتی به نام

پتانسیل استاندارد کاهش (E) نسبت داده می‌شود، هر اندازه (E) بزرگتر باشد قدرت اکسیدکنندگی

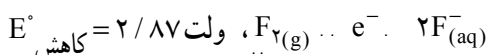
فرم اکسیدکننده آن دستگاه بیشتر و قدرت کاهندگی فرم کاهنده آن دستگاه کمتر است و برعکس.

۱– نیروی الکتروموتوری هر پیل ($E_{\text{پیل}}$) برابر است با پتانسیل کاهش الکتروودی که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد

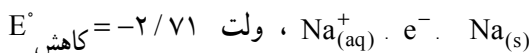
منهای پتانسیل کاهش الکتروودی که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد. عملاً نیروی الکتروموتوری استاندارد (E°) را در بالا

محاسبه نمودیم؛ زیرا به هر دستگاه اکسایش – کاهش پتانسیلی به نام E° (پتانسیل کاهش استاندارد) وقتی که غلظت مساوی ۱ باشد نسبت داده می‌شود که مقادیر آن در پیوست شماره‌ی ۳ ارائه شده‌اند.

به عنوان مثال در دستگاه



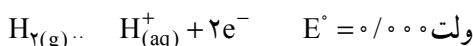
$F_{2(g)}$ اکسید کننده بی نهایت قوی و $F_{(aq)}^-$ یک کاهنده بی نهایت ضعیف است. همچنین در دستگاه



$Na_{(s)}$ کاهنده بی نهایت قوی و Na^+ و یک اکسید کننده بی نهایت ضعیف است.

۷-۶- الکتروستاندرد هیدروژن

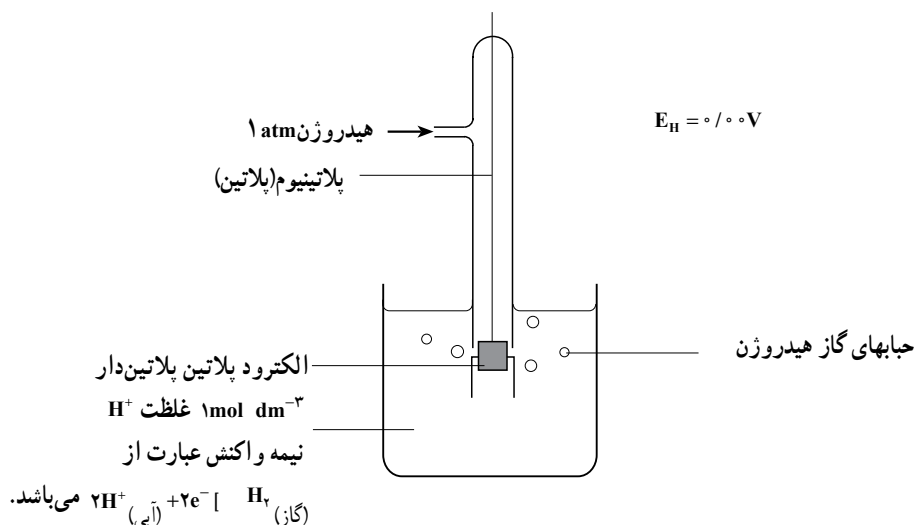
اولین الکترودی که از آن به عنوان الکتروستندار مبنای مرجع (شاهد) استفاده شد، الکتروستاندرد هیدروژن (SHE) است. در الکتروستاندرد هیدروژن: گاز هیدروژن با فشار ۱ اتمسفر در حال تعادل با محلول یک اسید با $1M$ H^+ قرار دارد. پس تعادلی که در الکتروستاندرد هیدروژن صورت می گیرد عبارت است از:



طبق قرارداد برای این الکتروستندار در هر دمایی پتانسیل را برابر با صفر ولت در نظر می گیرند. الکتروستاندرد هیدروژن از یک صفحه پلاتین پلاتین دار که به یک مفتول پلاتین لحیم شده و این مجموعه از یک سرپوش شیشه ای که در قسمت جانبی دارای منفذی برای ورود گاز هیدروژن می باشد، ترکیب یافته است. تقریباً نیم ساعت قبل از اجرای آزمایش گاز هیدروژن صددرصد خالص را با فشار یک اتمسفر از منفذ جانبی وارد می کنند، بدیهی است که این مجموعه در یک بشر حاوی یون H^+ ($1M$ H^+) قرار می گیرد. باید نیمی از صفحه ی پلاتین پلاتین دار درون محلول حاوی یون H^+ و نیمی خارج از آن قرار گیرد. مدت نیم ساعت کافی است که گاز هیدروژن جذب سطحی ذرات ریز پلاتین شده، و با یونهای H^+ در حال تعادل قرار گیرد. شکل ۶-۶ ساختمان الکتروستاندرد هیدروژن را نشان می دهد.

تهیه و کاربرد الکتروستاندرد هیدروژن، عملاً دشوار است. از این رو به جای آن از الکترودهای مرجع دیگری نظیر الکتروستندار کالومل و الکتروستندار نقره-نقره کلرید استفاده می شود. تهیه و استفاده از الکترودهای اخیر بسیار آسان است و پتانسیل آنها با دقت زیاد نسبت به الکتروستاندرد هیدروژن با تشکیل یک پیل اندازه گیری می شود.

۱- دقیقتر آن است که بگوییم فعالیت H^+ برابر با واحد است.



شکل ۶-۶ الکترود استاندارد هیدروژن

۸-۶ الکترود کالومل^۱

از الکترودهای مرجع دیگر، الکترود کالومل است. برای تهیه الکترود کالومل جیوه را با جیوه (I) کلرید، Hg_2Cl_2 (کالومل) مخلوط می کنند و به عنوان الکترولیت از محلول KCl استفاده می کنند. سه غلظت متفاوت برای KCl معمولاً بکار برده می شود: $1M$ ، $0.1M$ ، $0.01M$ (اشباع) KCl: تعادلی که در الکترود کالومل از هر نوع به وقوع می پیوندد چنین است:



پتانسیل کاهش انواع الکترودهای کالومل تابع دمای محیط آزمایش است و مقادیر آن در دمای $25^\circ C$ نسبت به پتانسیل استاندارد هیدروژن در جدول ۶-۲ درج شده است.

جدول ۶-۲

غلظت محلول KCl	$0.1M$	$1M$	اشباع شده
پتانسیل برحسب ولت نسبت به S.H.E. ^۲	0.337	0.282	0.246

^۱ - Calomel electrode

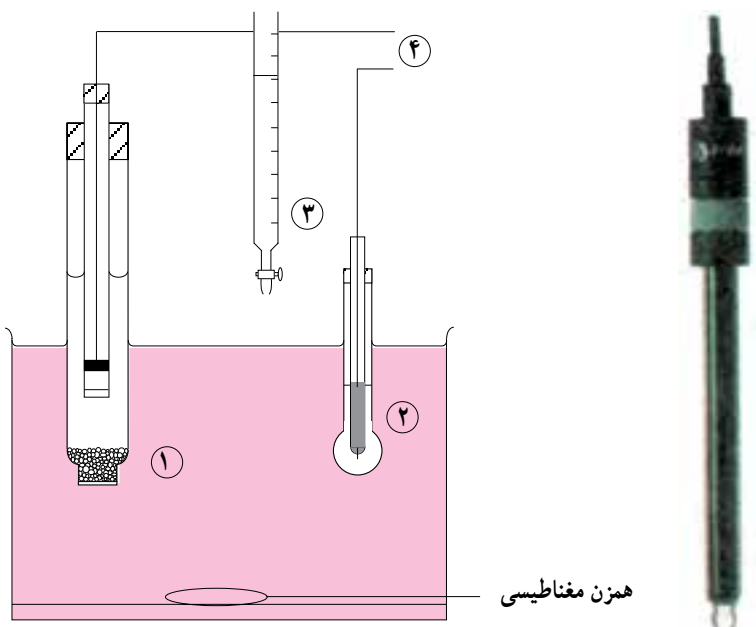
^۲ - S.H.E=Standard Hydrogen Electrode

۹-۶- الکتروُد شیشه^۱

از چندین سال قبل، غالباً الکتروُدی موسوم به «الکتروُد شیشه» برای اندازه‌گیری pH محلولها به کار می‌برند. شکل ۶-۷ الکتروُد شیشه و کاربرد آن را نشان می‌دهد. یک الکتروُد شیشه از یک کره‌ی شیشه‌ای کوچک با ضخامت فوق‌العاده کم تشکیل می‌شود. حباب الکتروُد شیشه محتوای یک محلول با غلظت H^+ ثابت و یک الکتروُد با پتانسیل معین مثل الکتروُد $Ag-AgCl$ در محلول $N/1$ هیدروکلریک اسید است. این حباب را در داخل محلول مورد اندازه‌گیری قرار می‌دهند و الکتروُد شیشه‌ی مذکور را با الکتروُد مرجع مانند الکتروُد کالومل ترکیب می‌کنند تا پیل زیر تشکیل شود.

الکتروُد کالومل | محلول مورد اندازه‌گیری | شیشه $[HCl(N/1)] Ag, AgCl(s)$ شیشه‌ی مخصوصی^۲ که برای تهیه‌ی الکتروُد شیشه به کار می‌رود، از ۷۲ درصد SiO_2 ، ۲۲ درصد Na_2O و ۶ درصد CaO تشکیل شده است. این شیشه دارای دمای ذوب نسبتاً پایین و دارای هدایت الکتریکی زیاد است.

برای اندازه‌گیری pH، الکتروُد‌های شیشه را می‌توان در محلولهای آبی به کاربرد، مشروط بر اینکه تغییرات pH بین ۱ و ۹ باشد. برای pH‌های بالاتر تا ۱۲ باید الکتروُد شیشه‌ی مخصوصی به کار برد. به دلیل اینکه مواد اکسید کننده، یونهای فلزی و سموم بر شیشه اثری ندارند و نیز به خاطر آنکه الکتروُد شیشه به آسانی به کار برده می‌شود، الکتروُد شیشه در تعیین pH (تیتراسیونهای پتانسیومتری اسید - باز) در آزمایشگاههای شیمی، بیوشیمی، بیولوژی و روشهای کنترل در صنایع شیمیایی موارد استعمال زیادی پیدا کرده است.



ب- کاربرد الکترود شیشه

الف- یک الکترود شیشه

- ۱- الکترود مقایسه‌ای کالومل
- ۲- الکترود شیشه (پتانسیل به pH محلول بستگی دارد)
- ۳- بورت حجم محلول تیترا شده را اندازه‌گیری می‌کند.
- ۴- به طرف پتانسیومتر که emf پیل را اندازه‌گیری می‌کند.

شکل ۶-۷- یک روش پتانسیومتری برای تیتراسیون اسید- باز که در آن از الکترود شیشه استفاده شده است.

۱۰- ۶- باطری معمولی، باطری سربی، پیل سوختی (پیل‌های تجاری)

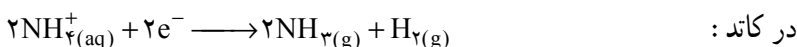
می‌دانید که ساختن پیل‌های ولتایی آسان است ولی این پیل حداقل برای استفاده‌ی روزمره، منبع انرژی الکتریکی قابل استفاده‌ی نیست، چون نمی‌تواند انرژی زیادی تولید کند. برای استفاده‌ی تجاری، پیل‌های دیگری ساخته شده‌اند. این پیل‌ها، چراغ قوه، رادیوهای ترانزیستوری و اتومبیل‌ها را به کار می‌اندازند که در اینجا به نحوه‌ی کار آنها اشاره خواهد شد.

پیل خشک معمولی یا پیل نکلانشه^۱: در شکل ۸-۶ پیل خشک معمولی نشان داده شده است. دیواره‌ی آن را فلز روی تشکیل داده است که در حکم آند است. گرافیت که از مرکز پیل می‌گذرد کاتد می‌باشد. فضای بین الکترودها با خمیر مرطوبی از NH_4Cl ، ZnCl_2 و MnO_2 پر شده

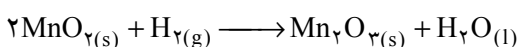
^۱—Dry Cell «Leclanche»

است. یعنی دو الکترود با این خمیر از یکدیگر جدا می‌شوند. پس عملاً الکترولیت پیل شامل NH_4Cl ، ZnCl_2 و MnO_2 است.

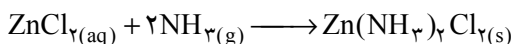
نیم واکنش‌های آندی و کاتدی در پیل لکلانسه عبارتند از:



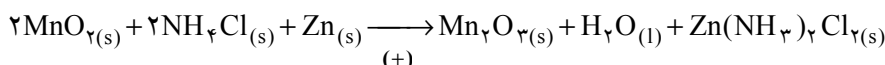
چنانچه ملاحظه می‌کنید محصول نیم واکنش کاتدی شامل گازهای NH_3 و H_2 است که باید از بین بروند؛ بکاربردن MnO_2 در این باطری برای از بین بردن گاز H_2 مطابق واکنش زیر است:



همچنین گاز آمونیاک با یونهای روی واکنش می‌دهد:



بنابراین واکنش کلی باطری لکلانسه به صورت زیر نوشته می‌شود:

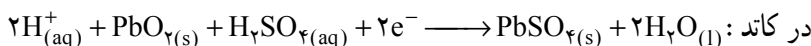
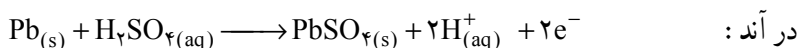


شکل ۸-۶ یک باطری خشک. نیروی محرکه‌ی الکتریکی این پیل ۱/۵ ولت است و قابل پر کردن دوباره نیست. منبع نسبتاً ارزانی است که مقدار کمی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.

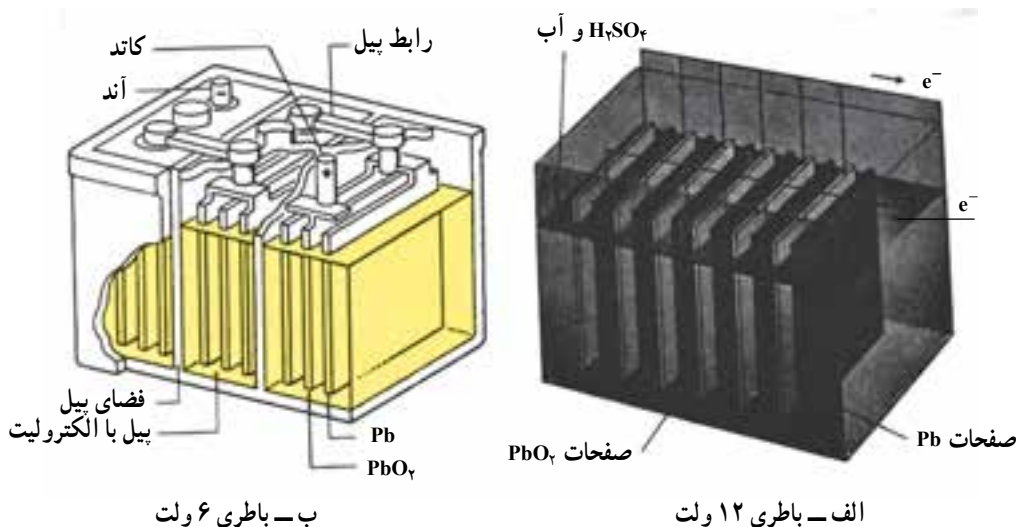
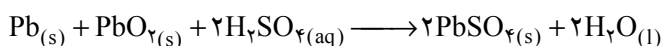
باطری سربی (انباره‌ی سربی): باطری انباره‌ی سربی ۱۲ ولت که در اتومبیل به کار می‌رود، از ۶ پیل ولتایی (شکل ۹-۶ الف) تشکیل یافته که به طور سری به یکدیگر متصل شده‌اند. ولتاژ

هر یک از این ۶ پیل ولتایی ۲ ولت است. هر دو الکترود از پنجره‌های سربی ساخته شده‌اند. پنجره‌ی سربی در آند را با سرب اسفنجی فشرده که ظاهری خاکستری دارد، پر می‌کنند و پنجره‌ی کاتدی با سرب دیوکسید PbO_2 ، قهوه‌ای پر می‌شود. این دو نوع الکترود را در محلول رقیق سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت فرو می‌برند. ضمناً هر کدام از دو الکترود به وسیله‌ی غشای نازکی از آلیاژ $Pb-Sb$ که در برابر خوردگی شیمیایی مقاوم‌تر از سرب خالص است، پوشیده می‌شود.

عامل کاهنده در این باطری چنانکه گفته شد: سرب اسفنجی فشرده است، همچنین عامل اکسیدکننده PbO_2 است؛ بنابراین نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی در موقع خالی شدن باطری سربی مطابق نیم‌واکنشهای زیر است:

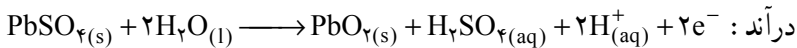
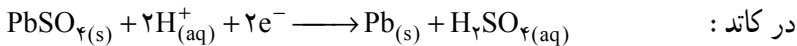


پس واکنش کلی در هنگام خالی شدن از جمع دونیم‌واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

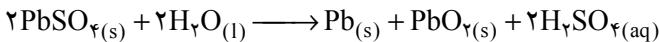


شکل ۹-۶ یک باطری انباره‌ی سربی که از ۶ پیل ولتایی به طور سری ترکیب یافته است و ولتاژ این باطری ۱۲ ولت ($6 \times 2V$) می‌باشد و برای مدت کوتاهی مقدار زیادی انرژی الکتریکی فراهم می‌کند. مزیت دیگر این باطری آن است که می‌تواند دوباره پر شود. علاوه بر آن پتانسیل آن ثابت است. کارایی آن بر حسب انرژی به میزان ۷۰ تا ۷۵ درصد است. اشکال آن سنگین بودن و شکننده بودن آن است.

در هنگام پرشدن؛ نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی چنین است:



پس واکنش کلی به هنگام پرشدن باتری (در بخش بعدی، الکترولیز و کاربردهای آن، خواهیم دید که در این شرایط الکترولیز صورت می‌گیرد) به صورت زیر نوشته می‌شود:



پیل‌های سوختی^۱: درست مانند باتری انباره‌ی سری و باتری Zn – Cu که بیش از یک قرن از کاربرد آنها می‌گذرد و هم‌اکنون نیز مورد استفاده‌ی همگان هستند، در پیل سوختی نیز عملیات انتقال ذرات باردار به وقوع می‌پیوندد.

اساس پیل سوختی در سال ۱۸۳۹ به وسیله‌ی سیرویلیام گراو^۲ کشف شد و ادامه‌ی کار وی از طرف شیمیدان آلمانی، ویلهلم استوالد^۳، به سال ۱۸۹۴ انجام گرفت. ولی در ۱۵ سال اخیر پیل سوختی توجه بیشتری را به خود جلب کرده است.

هرگاه ماده‌ای سوختنی در هوا بسوزد، در این صورت نیروی پیش برنده‌ی واکنش همان میل ترکیبی ماده‌ی سوختنی با اکسیژن است. در احتراق معمولی، انرژی حاصل از سوختن ماده‌ی سوختنی به صورت گرما آزاد می‌شود.

گرما + محصول یا محصولات اکسایش → اکسیژن + ماده‌ی سوختنی

از این راه برای «تولید انرژی» در نیروگاه بخار استفاده می‌کنند. بدین ترتیب که با تولید بخار در توربین نیروگاه، انرژی مکانیکی به دست آمده به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. با وجود این می‌توان واکنش را در یک طریق مستقیم قرار داد، به نحوی که در تبدیل انرژی فوراً انرژی الکتریکی آزاد گردد. وسیله‌ای که دستیابی به این نتیجه را ممکن می‌سازد، پیل سوختی می‌نامند.

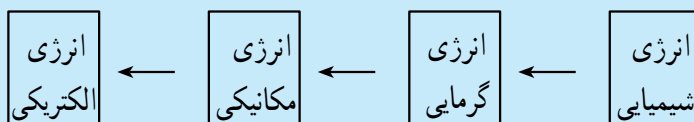
پیل سوختی یک دستگاه پیل شیمیایی است که مستقیماً بدون گذر از انرژی گرمایی، انرژی شیمیایی ناشی از واکنش اکسایش ماده‌ی سوختنی را بی‌واسطه به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند، در حالی که اجزای شرکت کننده در واکنش دائماً به الکترودها تغذیه می‌شوند.

۱ – Fuel Cells

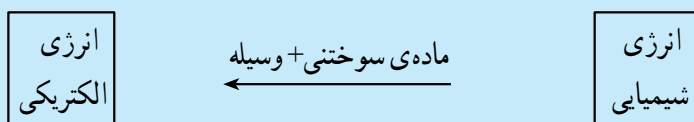
۲ – Sir William Grove

۳ – Wilhelm Ostwald (1859 – 1932)

در فعل و انفعال حرارتی، انرژی شیمیایی از طریق انرژی گرمایی و مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود:



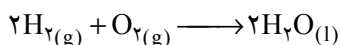
در پیل سوختی یک فعل و انفعال الکتروشیمیایی مستقیم صورت می‌گیرد:



چه عملی در یک احتراق معمولی به وقوع می‌پیوندد؟

از نظر فیزیکی، یک پیل سوختی از دو الکترود که به وسیله‌ی یک الکترولیت از هم جدا شده‌اند، تشکیل می‌شود. یکی از الکترودها (آند) دائماً با ماده‌ی سوختنی، برای مثال هیدروژن تغذیه می‌گردد. فقط هدایت‌کننده‌های الکترولیتی (اسیدها، بازها و نمکها در آب) به عنوان الکترولیت مناسب هستند. اینک به کمک یک پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن که شامل یک الکترولیت قلیایی است، به تشریح دقیق طرز کار پیل سوختی می‌پردازیم. به شکل ۱۰-۶ دقیقاً توجه کنید.

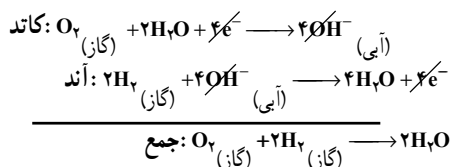
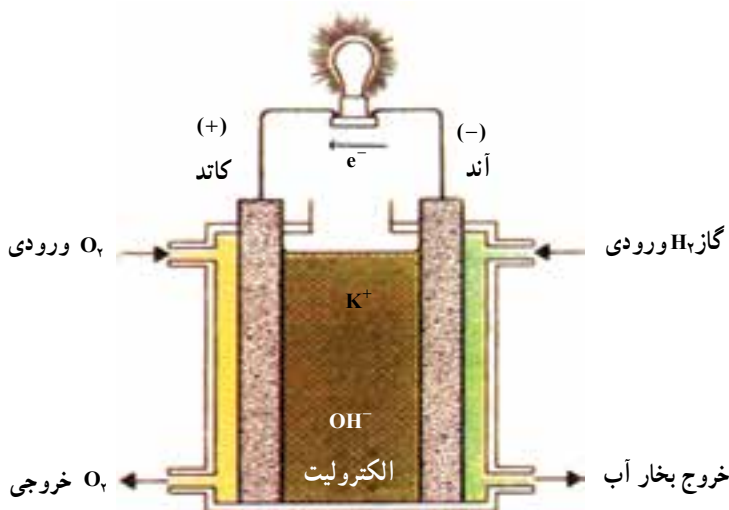
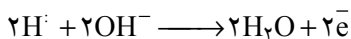
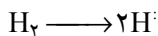
اکسایش ماده‌ی سوختنی هیدروژن در پیل بر اساس واکنش زیر صورت می‌گیرد.



با مخلوط کردن هیدروژن و اکسیژن و گرم کردن آنها و یا به وسیله‌ی جرقه، این واکنش به طور انفجاری انجام می‌گیرد. به همین دلیل به پیل سوختی $\text{H}_2 - \text{O}_2$ پیل گاز انفجاری نیز گویند. در این مسیر تمام انرژی واکنش به صورت گرما آزاد می‌شود. این واکنش گرماده، که گرمای بسیار زیادی آزاد می‌کند، در پیل سوختی چنان هدایت می‌شود که بدون آزاد کردن مستقیم گرمای مذکور به طور آهسته و منظم انجام می‌گیرد.

۱- در ماده‌ی کاتالیزوری آند (نیکل)، هیدروژن با از دست دادن الکترون اکسید می‌شود. الکترون‌ها با انجام کار از مدار خارجی عبور کرده و به کاتد می‌روند.

واکنش آند (اکسایش)



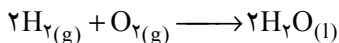
شکل ۱۰-۶ - نحوه‌ی کار یک پیل سوختی

۲- در کاتد که به فاصله‌ی معینی از آند قرار دارد، اکسیژن با دریافت الکترونهای خارج شده از آند به یونهای OH^- کاهیده می‌شوند.



واکنش کاتد (کاهش)

الکترولیت در اینجا پتاسیم هیدروکسید است، و واکنش کلی پیل از جمع دو نیم واکنش کاتد و آند به دست می‌آید، یعنی:



با اتصال کاتد و آند از طریق یک مقاومت خارجی، می‌توان از پیل انرژی الکتریکی دریافت کرد. واکنش فوق مستلزم جریان مداوم هر دو گاز است که در دمای حدود 25°C و فشار 5°atm با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در این پیلها مواد اولیه به طور مرتب از خارج وارد پیل می‌شوند در صورتی که در پیلهای الکتروشیمیایی مواد اولیه در درون پیل وجود دارند. محصول واکنش که آب است در

سفینه‌های فضایی می‌تواند به عنوان آب مشروب مورد استفاده قرار گیرد.
یک چنین پیلی حدود $70^\circ - 60^\circ$ درصد کار مفید را به الکتریسته تبدیل می‌نماید.

تمرین

۱- فلز نیکل بریون مس، Cu^{2+} ، اثر می‌کند ولی بر روی یون روی، Zn^{2+} ، اثر نمی‌کند. اما فلز منیزیم بر Zn^{2+} اثر می‌کند. علت را بیان کنید.

۲- مطالب زیر در محلول اسیدی صادق‌اند. H_2S با اکسیژن ترکیب می‌شود و H_2O و گوگرد تولید می‌کند. H_2S با سلنیوم یا تلور ترکیب نمی‌شود و واکنشی مشابه واکنش فوق ایجاد نمی‌کند. H_2Se با گوگرد ترکیب می‌شود و از این عمل H_2S و سلنیوم به دست می‌آید. اما H_2Se با تلور ترکیب نمی‌شود. از روی آنچه که گفته شد ترکیبات دوتایی هیدروژن‌دار گروه VI جدول تناوبی یعنی H_2O ، H_2S ، H_2Se و H_2Te را به ترتیب تمایلی که برای از دست دادن الکترون و تولید عناصر O ، S ، Se و Te دارند، مرتب کنید.

۳- معادلات واکنشهای زیر را کامل کنید. ضمناً پتانسیل کلی پیلی را که از هر یک از این واکنشها ممکن است تشکیل شود به دست آورید. همچنین معین کنید که آیا واکنشی روی می‌دهد یا خیر؟

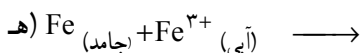
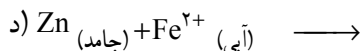
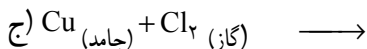
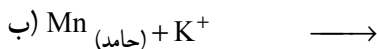
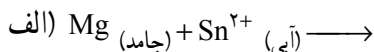


۴- برای هر یک از موارد زیر:

الف - نیمه واکنشها را بنویسید.

ب - واکنش کلی را معین کنید.

ج - پیشگویی کنید که آیا واکنشی روی می‌دهد یا نه. ضمناً اساس پیشگویی خود را بیان کنید.



۵- نیمه پیلی مرکب از یک میله‌ی پالادیم که در محلول یک مولار $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ قرار دارد با یک نیم پیل استاندارد هیدروژن مربوط شده است. ولتاژ پیل ۰/۹۹ ولت است و الکتروود پلاتین در نیم پیل هیدروژن آند است. E واکنش زیر را تعیین کنید.



۶- شکل ۱-۶ در همین فصل نشان می‌دهد که الکترون‌ها از الکتروود Cu به سمت الکتروود Ag روانه می‌شوند. اما به کمک آزمایش معلوم شده است که هر دو نیم پیل از نظر الکتریکی قبل از عبور جریان، خنثی هستند. و وقتی پیل کار می‌کند به همین وضع نیز باقی می‌مانند. علت را توضیح دهید.

۷- در تشکیل پیل‌های الکتروشیمیایی چرا باید از یل نمکی استفاده کنیم؟

۸- با توجه به جدول E چه فلزهایی را می‌توان با فلز آلومینیم در تشکیل پیل شرکت داد به طوری که الکتروود آلومینیم الف - کاتد پیل باشد. ب - آند پیل باشد.