

به نام خداوند بخشنده مهربان



الکتروشیمی تجزیه‌ای

مجموعه: شیمی

مؤلف: دکتر مهدی عسگری

آمادگی آزمون دکتری



عسگری، مهدی

الکتروشیمی تجزیه‌ای / مجموعه شیمی - دکتر مهدی عسگری

مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۴

جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه شیمی)

ISBN/N: 978-600-458-665-8

۱۹۶ص:

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیا.

فارسی - چاپ اول

۱- الکتروشیمی تجزیه‌ای

۲- آزمونها و تمرینها

۲- آزمون دوره‌های تحصیلات تکمیلی

۴- دانشگاه‌ها و مدارس عالی - ایران - آزمونها

دکتر مهدی عسگری

ج - عنوان

کتابخانه ملی ایران:

۴۲۱۸۰۰۴



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- ☐ نام کتاب: الکتروشیمی تجزیه‌ای
- ☐ مدیران مسئول: هادی و مجید سیاری
- ☐ مولف: دکتر مهدی عسگری
- ☐ مدیر تولید: سمیه بیگی
- ☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
- ☐ نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول / ۱۴۰۴
- ☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- ☐ قیمت: ۴/۳۰۰/۰۰۰ ریال
- ☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۵-۸

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد. و هرگونه اقتباس و

کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان دارم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

مقدمه مولف

امروزه با افزایش کاربرد الکتروشیمی در زمینه های مختلف همراه با توجه زیاد شیمی دان ها به آن و کاربردهای زیاد این شاخه از علم در سنجش مواد، ایجاب می نماید که هر شیمی دانی، اطلاعات کلی و جامعی در زمینه الکتروشیمی کسب نماید، تا به این وسیله بر تسلط خود به دیگر زمینه های شیمی بیافزاید.

با گسترش تحصیلات تکمیلی در کشور و تمایل افراد به ادامه تحصیل در مقاطع بالاتر، که سبب پیشرفت کشور و ارتقاء سطح زندگی افراد می شود، وجود منابعی که بتوانند به طور کامل تمامی مباحث مطرح شده در گرایش مورد مطالعه را پوشش دهند مورد اقبال دانشجویان می باشد. با این حال مولف همچنان به استفاده دانشجویان تحصیلات تکمیلی از منابع لاتین معتقد می باشد زیرا برای اینکه بتوان در مرزهای دانش قدم برداشت باید یک فرد تحصیل کرده بتواند به راحتی با آخرین دستاوردهای علمی آشنا شود.

کتاب حاضر، شامل مباحثی از الکتروشیمی تجزیه ای می باشد که برای ورود به دوره دکتری شیمی تجزیه دانستن آنها برای دانشجویان لازم می باشد. مباحث گردآوری شده خلاصه ای از چندین کتاب مرجع در این زمینه و تجارب آزمایشگاهی مولف می باشد و به طور حتم همراه با اشتباهاتی می باشند که در همین جا از تمامی دوستان و دانشجویان تقاضا می شود با بیان این اشتباهات به تکمیل این کتاب کمک نمایند.

با تشکر

مهدی عسگری

هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

فصل اول:

مقدمه و تعاریف ۹

فصل دوم:

مبانی ترمودینامیک ۲۷

فصل سوم:

سینتیک ۴۷

فصل چهارم:

پتانسیومتری ۶۷

فصل پنجم:

کرونوآمپرومتری ۷۷

فصل ششم:

روش ولتامتری روبش خطی و ولتامتری چرخه‌ای ۸۷

فصل هفتم:

کرونوپتانسیومتری ۱۰۹

فصل هشتم:

ولتامتری هیدرودینامیک ۱۱۷

فصل نهم:

روش‌های پلاروگرافی ۱۲۵

فصل دهم:

الکتروگراویمتری ۱۴۱

سوالات تألیفی ۱۵۵

منابع ۱۷۱

فصل اول

مقدمه و تعاریف

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ✓ تعریف الکتروود
- ✓ الکتروود استاندارد هیدروژن
- ✓ الکتروود کالومل
- ✓ الکتروود نقره-نقره کلرید
- ✓ ویژگی‌های الکتروود مرجع
- ✓ الکتروولیت حامل
- ✓ روش‌های انتقال‌گونه در حلال

فصل اول

مقدمه و تعاریف

تعریف الکتروود: الکتروود، بستری است که واکنش‌های انتقال الکترون بر روی آن انجام می‌شود. الکتروود از نظر نوع عمل به ۳ دسته تقسیم می‌شود:

۱- الکتروود کار

۲- الکتروود مرجع

۳- الکتروود کمکی

۱- الکتروود کار: الکتروودی است که واکنش مورد بررسی روی آن انجام می‌گیرد این الکتروود هم می‌تواند فقط واسطه انتقال الکترون باشد و هم به انجام واکنش کمک کند. برای بررسی یک واکنش در صورتی که الکتروود فقط انتقال الکترون انجام دهد، باید یک سری شرایط حاکم باشند مانند:

- الکتروود در محدوده پتانسیلی مورد بررسی هیچ پیک مشخصی نداشته باشد.

- پایداری مکانیکی، گرمایی و شیمیایی داشته باشد.

الکتروودهای کار به چند دسته تقسیم می‌شوند:

الف- الکتروودهای کربنی: مانند گرافیت، خمیر کربن^۱، کربن شیشه^۲

ب- الکتروودهای فلزی مانند Ag, Au, Pt

ج- الکتروودهای اصلاح شده

د- الکتروودهای مایع مانند Hg

^۱ Carbon paste

^۲ Glassy carbon

۲- الکتروود مرجع:

پتانسیل یک کمیت نسبی است و حتماً باید نسبت به یک مرجع خاص سنجیده شود. این مرجع دارای شرایطی است که مهمترین آن‌ها عدم تغییر پتانسیل مربوطه با تغییر جریان می‌باشد (پتانسیل با تغییر جریان ثابت باشد حتی کمترین مقدار هم نباید تغییر کند).

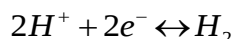
به ترتیب پیشینه تاریخی، به بررسی انواع الکتروودهای مرجع می‌پردازیم.

الکتروود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode: SHE)

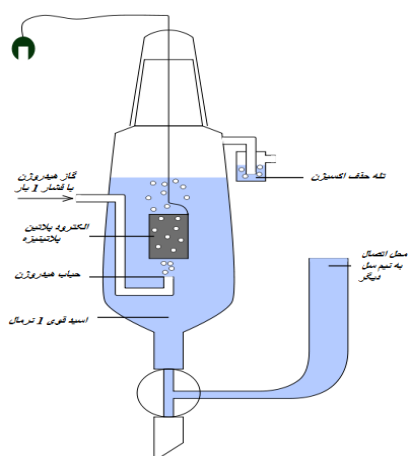
این الکتروود یک الکتروود تئوری است و تنها برای محاسبات تئوری به کار می‌رود. در این الکتروود در یک محیط HCL با فعالیت دقیقاً ۱.۰۰ مولار، گاز هیدروژن با فشار دقیقاً ۱.۰۰ bar بر روی سطح یک الکتروود پلاتینیزه^۱ وارد می‌شود در این حالت پتانسیل این پیل به طور قراردادی برابر صفر در نظر گرفته می‌شود.

$$Pt / H_2(1bar) / H^+ (a_{H^+} = 1/0N) \quad E'_{H^+ / H_2} = 0/00$$

واکنش صورت گرفته در این الکتروود بصورت روبرو می‌باشد.



محلول را با گاز هیدروژن که دارای فشار ثابت بر روی سطح الکتروود است اشباع می‌کنند پلاتین در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کند و فقط به عنوان محلی برای انتقال الکترون‌ها عمل می‌کند.



شکل ۱-۱- ساختار یک الکتروود استاندارد هیدروژن

الکتروود نرمال هیدروژن (Normal Hydrogen Electrode: NHE)

این الکتروود ساختاری مانند الکتروود استاندارد هیدروژن دارد با این تفاوت که این الکتروود به طور عملی قابل ساخت است و در آن فشار گاز هیدروژن (H_۲)، ۱ اتمسفر است.

$$Pt / H_2(1bar) / H^+ (a_{H^+} = 1/0N) \quad E'_{H^+ / H_2} = 0/00$$

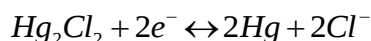
¹ Platinized Pt



امروزه استفاده از این الکتروود محدود شده است زیرا در این الکتروود ساخت محلولی که در آن فعالیت پروتون دقیقاً ۱ مولار باشد بسیار مشکل است. به علاوه هر نوع تغییر در فشار گاز هیدروژن باعث تغییر در پتانسیل الکتروود می‌شود به همین دلیل هزینه استفاده از این الکتروود و نگهداری آن بسیار بالا می‌باشد.

الکتروود کالومل (Standard Calomel Electrode: (SCE)

واکنش صورت گرفته در این الکتروود بصورت زیر می‌باشد.



پتانسیل الکتروود تا زمانی که غلظت Cl^- تغییر نکند ثابت است. در نتیجه غلظت آن را در حد اشباع تثبیت می‌نمایند. این الکتروود با غلظت‌های دیگری از KCl مثلاً غلظت ۱ مولار و ۳ مولار نیز وجود دارد. استفاده از KCl به این دلیل است که طبق رابطه نرنست پتانسیل این الکتروود به غلظت Cl^- وابستگی دارد و برای جلوگیری از تغییر پتانسیل غلظت Cl^- را در حد اشباع می‌گیریم امروزه استفاده از این الکتروود به دلیل سیاست استفاده کمتر از جیوه محدود شده است و به ندرت می‌توان الکتروود کالومل را در کارها دید مگر موارد خاص که Cl^- در واکنش مزاحمت داشته باشد مثل تیتراسیون‌های پتانسیومتری گوگرد.

الکتروود نقره – نقره کلرید (Ag / AgCl):

این الکتروود امروزه پرکاربردترین الکتروود مرجع می‌باشد در این الکتروود بر روی یک سیم نقره رسوب $AgCl$ را ایجاد می‌کند و سپس این مجموعه را درون یک محلولی از KCl قرار می‌دهند. واکنش انجام شده به صورت زیر است:



در این الکتروود نیز پتانسیل به غلظت یون کلراید وابسته است و به همین دلیل غلظت اختلات این دو یون کلراید را معمولاً زیاد در نظر می‌گیرند.

الکتروودهای شبه مرجع

الکتروودهایی که تا این جا به آنها اشاره کردیم الکتروودهای مرجعی بودند که در محیط آبی استفاده می‌شوند اما در محیط‌های غیرآبی از این الکتروودها نمی‌توان استفاده نمود در این حالت یا ساختار الکتروود را تغییر می‌دهیم و یا از الکتروودهای شبه مرجع^۱ استفاده می‌کنیم به عنوان مثال در صورتیکه حلال استفاده شده بتواند با متانول یا اتانول هم فاز گردد الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ را می‌توان از یک محلول اتانولی $LiCl$ پر کرد.

^۱ Quasi Reference Electrode

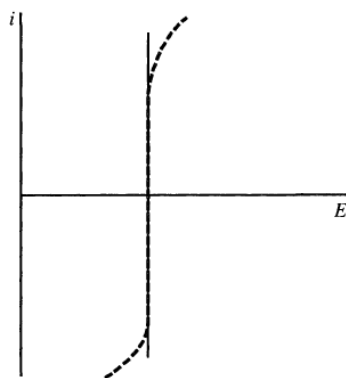
الکترودهای شبه مرجع معمولاً یک سیم فلزی از جنس طلا یا پلاتین می‌باشند. قبل از استفاده از آن‌ها باید پتانسیل این الکتروده نسبت به یک الکتروده مرجع سنجیده شود برای این منظور از یک معرف استفاده می‌کنیم. این معرف باید حتماً پیک‌های مشخصی در محیط آبی و غیرآبی داشته باشد ابتدا پتانسیل پیک‌های معرف را در محیط آبی نسبت به یک الکتروده مرجع می‌سنجیم بعد از آن این معرف را به محیط غیرآبی اضافه کرده و پتانسیل پیک‌ها را نسبت به الکتروده شبه مرجع می‌سنجیم به این ترتیب می‌توان پتانسیل‌ها را در محیط غیرآبی با کم یا زیاد کردن اختلاف پتانسیل پیک‌های معرف در دو محیط سنجید.

ویژگی‌های الکتروده مرجع:

- ۱- پتانسیل الکتروده باید ثابت و پایدار باشد.
- ۲- پتانسیل الکتروده باید با تغییرات دما مقدار بسیار کمی تغییر کند (تغییرات جزئی باشد)
- ۳- این الکتروده باید تقریباً غیرپلاریزه ایده‌آل باشد.
- ۴- ارزان باشد.
- ۵- تهیه و نگهداری آن آسان باشد.

الکتروده غیرپلاریزه ایده‌آل:

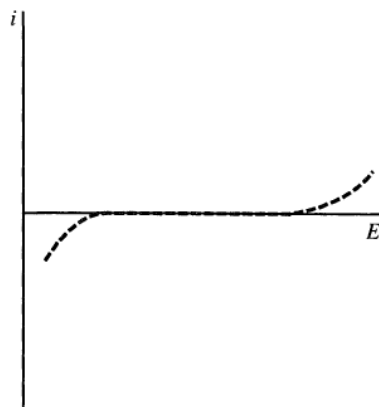
این الکتروده، الکترودی است که در حین عبور جریان، پتانسیل آن تغییر نکند ناحیه غیرپلاریزه ایده‌آل ناحیه‌ای است که در آن جریان تغییر کند اما پتانسیل ثابت بماند. معروفترین الکتروده غیرپلاریزه ایده‌آل، الکترودهای مرجع هستند.



شکل ۱-۲- منحنی جریان-پتانسیل یک الکتروده پلاریزه ایده‌آل

الکتروده پلاریزه ایده‌آل:

الکترودی است که در آن با تغییر پتانسیل، جریان تغییر نکند به عبارت دیگر در این الکتروده جریان مستقل از پتانسیل است.



شکل ۱-۳- منحنی جریان-پتانسیل یک الکتروود پلاریزه ایده آل

۳- الکتروود کمکی:

این الکتروود یک الکتروود بی اثر از جنس پلاتین یا طلا می باشد و برای کاهش مقاومت محیط و تکمیل شدن مدار از آن استفاده می شود در یک سیستم سه الکتروودی جریان بین الکتروود کار و کمکی اعمال می شود.

الکتروولیت:

فاز جامد یا مایعی است که در آن نقل و انتقال حامل های بار صورت می پذیرد.

الکتروولیت حامل^۱

گونه ای است که وظیفه نقل و انتقال بار را برعهده دارد در یک محیط مایع انتقال بار توسط یونهای حلال پوشی شده انجام می گیرد به همین دلیل است که باید یک نمک بی اثر با غلظت فراوان به محیط های الکتروولیت اضافه کرد تا هدایت محیط را افزایش داده و انتقال الکترون را تسریع کند الکتروولیت حامل معمولاً غلظتی بین ۱۰ تا ۱۰۰ برابر گونه مورد آنالیز را دارد و هیچگاه نباید در واکنش های مورد بررسی وارد شود باید توجه داشت که بیشترین مقدار ناخالصی ها درون سیستم های الکتروشیمیائی توسط الکتروولیت حامل وارد می شود.

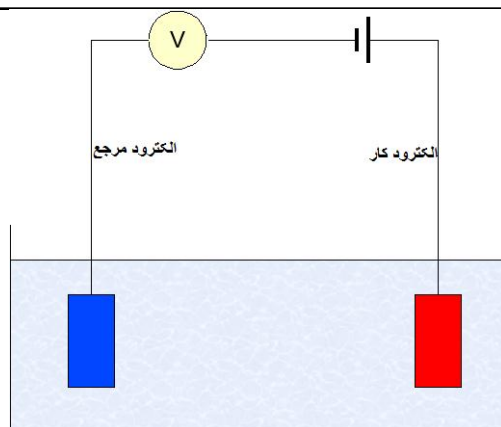
دسته بندی سیستم های الکتروشیمیائی

الف- از نظر تعداد الکتروود:

۱- سیستم دو الکتروودی:

این سیستم ها شامل یک الکتروود کار و یک الکتروود مرجع هستند مانند باتری ها.

¹ Supporting electrolyte

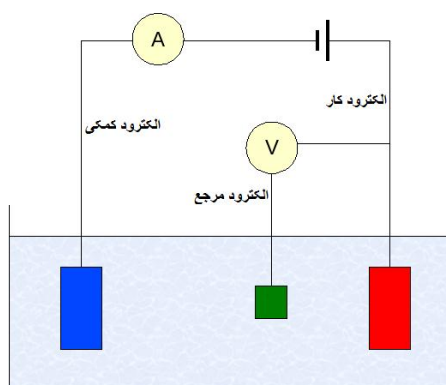


شکل ۱-۴- ساختار یک پیل دو الکتروودی

عیب بزرگ این سیستم‌ها این است که جریان بسیار بزرگی از الکتروود مرجع می‌گذرد در نتیجه، الکتروود مرجع از حالت غیر پلاریزه ایده‌آل خارج می‌شود و دیگر پتانسیل ثابت نخواهد داشت.

۲- سیستم سه الکتروودی:

این سیستم‌ها شامل یک الکتروود مرجع و یک الکتروود کار و یک الکتروود کمکی^۱ می‌باشند در این سیستم مدار طوری طراحی شده است که جریان بین الکتروود کار و کمکی برقرار می‌شود و پتانسیل بین الکتروود مرجع و کار سنجیده می‌شود در نتیجه جریان قابل ملاحظه‌ای از الکتروود مرجع نمی‌گذرد پس می‌توان پتانسیل را ثابت در نظر گرفت.



شکل ۱-۵- ساختار یک پیل سه الکتروودی

۳- سیستم چهار الکتروودی:

الف) ITIES

ب) SECM

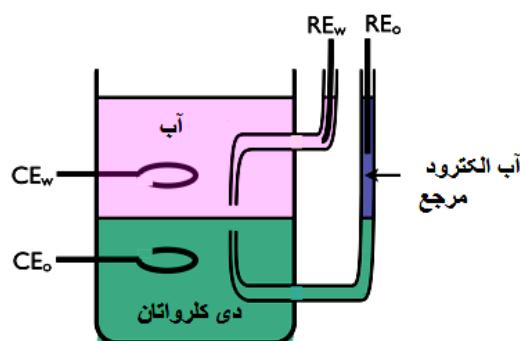
در این سیستم‌ها به یک دستگاه Bipotentiostat نیاز داریم این دستگاه به دو الکتروود کار در یک زمان می‌توان اختلاف پتانسیل‌های مشخصی را نسبت به الکتروود مرجع اعمال کند.

¹ counter(Auxillary)

الف- روش سیستم انتقال الکترون بین دو الکترولیت غیرقابل امتزاج

Ion transport at the interface of two immiscible Electrolyte System

در این سیستم دو حلال غیرقابل امتزاج در یک پیل وارد می‌شوند پیل طوری طراحی شده است که در آن بتوان یک مجموعه الکترودهای مرجع و کار در فاز آبی و یک مجموعه نیز در فاز آلی قرار داد هر چهار الکترود باید تا حد امکان به فصل مشترک دو الکترولیت نزدیک باشند.

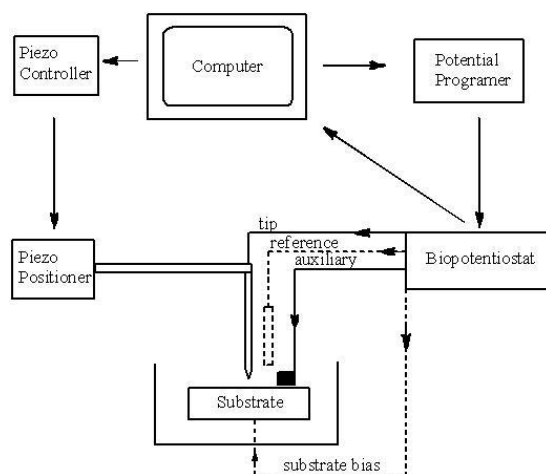


شکل ۱-۶- سیستم انتقال الکترون بین دو الکترولیت غیرقابل امتزاج

حال با تغییر پتانسیل بین مجموعه‌های الکترودی می‌توان به انتقال یونها از یک فاز به فاز دیگر کمک کرد حتی می‌توان با اضافه کردن یک لیگاند خاص به یکی از محیط‌ها به طور انتخابی و با سرعت بیشتر استخراج را انجام داد.

ب- سیستم SECM:

این دستگاه، دستگاهی است که در آن با استفاده از میکروالکترودها واکنش‌های الکتروشیمیایی را می‌توان بر روی یک الکترودهای دیگر انجام داد با این روش اطلاعات سینتیکی بسیار مفیدی بدست خواهیم آورد.



شکل ۱-۷- ساختار کلی یک دستگاه SECM

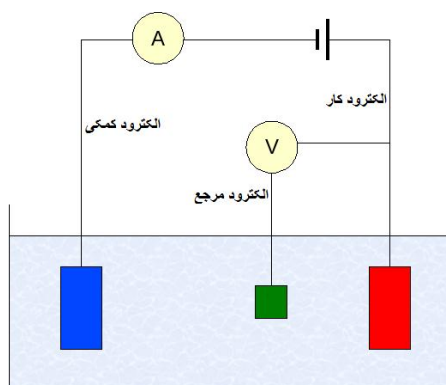
سؤال:

دلیل افزایش الکترولیت حامل به سیستم‌های با حلال آلی چیست؟
باعث افزایش هدایت محلول می‌شود همچنین با افزایش غلظت‌های بسیار بالا از الکترولیت حامل کمک می‌کنیم سیستم تنها در مُد نفوذ^۱ قرار گیرد.

ب- بر حسب تعداد پیل:

۱- پیل‌های تک جزئی:

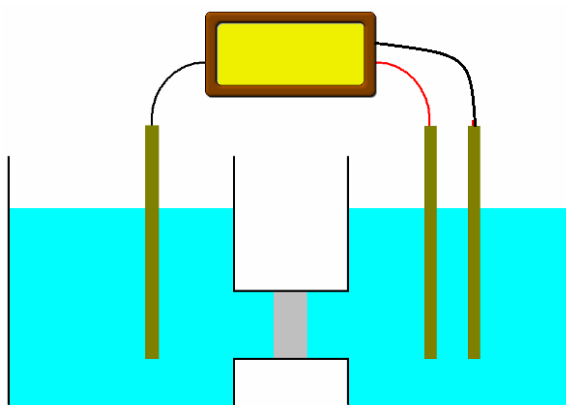
در این حالت ممکن است گونه‌ای که بر روی آن اکسید شده است در کاتد احیاء شود و باعث مزاحمت گردد در صورت وجود چنین مشکلی از پیل‌های دوجزئی استفاده می‌کنیم.



شکل ۱-۸- ساختار یک پیل تک جزئی

۲- پیل‌های دوجزئی:

در صورتی که محصول واکنش الکتروود کار بر روی الکتروود کمکی واکنش دهد، الکتروود کمکی را از دو الکتروود دیگر جدا می‌کنند.



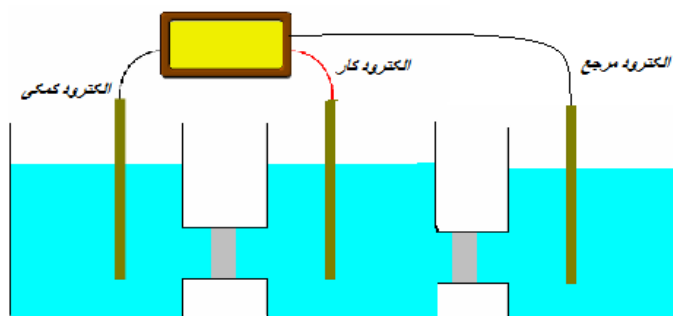
شکل ۱-۹- ساختار یک پیل دو جزئی

¹ Diffusion



۳- پیل‌های سه جزئی:

در برخی موارد وجود کمترین مقدار آب که می‌تواند از الکتروود مرجع نشت کند بر روی کل مکانیسم واکنش اثر می‌گذارد و



شکل ۱-۱- ساختار یک پیل سه جزئی

ج- برحسب نوع واکنش:

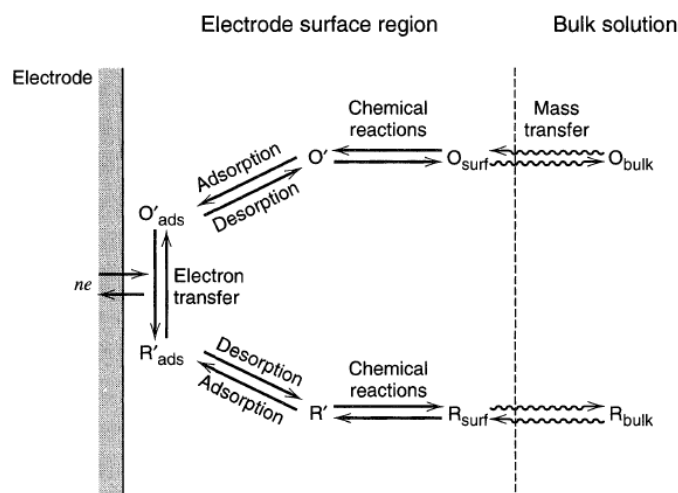
۱- **خودبه‌خودی:** در این نوع پیل‌ها در صورت اتصال آند و کاتد آن به یکدیگر، واکنش بدون اعمال هیچ پتانسیل یا نیروی خارجی به صورت خودبه‌خودی همراه با تولید نیروی الکتریکی انجام می‌شود در این پیل‌ها واکنش صورت گرفته $\Delta G < 0$ دارد مانند باطری‌ها.

۲- **غیرخودبخودی:** این نوع پیل‌ها را پیل‌های الکترولیزی می‌گویند در این پیل‌ها برای انجام واکنش حتماً باید یک پتانسیل خارجی اعمال کرد مانند الکترولیز اسید سولفوریک ۱٪ مولار به کمک دو الکتروود پلاتین.

روش‌های انتقال گونه در حلال:

سرعت یک فرآیند الکتروشیمیایی به ثابت سرعت یکی از چهار فرآیند زیر بستگی دارد.

- ۱- انتقال جرم ماده اولیه از توده به سطح الکتروود.
 - ۲- انتقال الکترون در سطح الکتروود.
 - ۳- انتقال جرم محصولات به توده محلول.
 - ۴- واکنش‌های شیمیایی مقدم یا مآخر در فرآیند انتقال الکترون.
- این فرآیندها را به صورت شماتیک می‌توان به صورت زیر نمایش داد.



شکل ۱-۱۱- مسیر عمومی انجام یک واکنش

با شروع واکنش الکتروشیمیایی بر روی الکتروود غلظت گونه‌ها در نزدیکی سطح الکتروود دستخوش تغییر می‌شوند به طوری که غلظت مواد اولیه کاهش یافته و غلظت محصولات افزایش می‌یابند. در نتیجه برای ادامه واکنش، گونه‌ها باید از نقاط دورتر درون محلول به سمت الکتروود حرکت کنند و محصولات نیز از سطح الکتروود دور شوند. انتقال ماده در چهارچوب یکی از سه فرآیند زیر انجام می‌گیرد.

۱- نفوذ^۱: در این حالت انتقال گونه‌ها به دلیل اختلاف غلظت ایجاد شده در دو ناحیه صورت می‌پذیرد. نفوذ یک فرایند خودبخودی است و همواره از غلظت بیشتر به غلظت کمتر اتفاق می‌افتد. با پیشرفت واکنش، غلظت مواد اولیه در نزدیکی سطح الکتروود کاهش می‌یابد در نتیجه، گونه‌ها از محل‌های دورتر که غلظت بالاتری دارند به سمت الکتروود که در آنجا غلظت کمتر است به طور خودبخودی حرکت می‌کنند.

۲- مهاجرت^۲: انتقال گونه‌ها در اثر اعمال میدان الکتریکی را مهاجرت می‌گویند و تنها روی گونه‌های باردار اثر می‌گذارد. از آنجایی که الکترون‌ها نمی‌توانند به تنهایی درون محلول حرکت کنند در نتیجه یونها هستند که مسئول انتقال بار الکتریکی و عبور جریان از داخل محلول می‌باشند. بنابراین در جریان مهاجرت کاتیونها به سمت کاتد و آنیونها به سمت آند حرکت میکنند. باید یادآور شد که تمام یون‌های موجود در الکترولیت یک پیل در مهاجرت شرکت میکنند ولی همه آنها در فرآیند انتقال الکترون شرکت نمی‌کنند. یونهایی را که با مهاجرت جابجا می‌شوند ولی پتانسیل اعمالی به حدی نیست که الکترولیز شوند را یون‌های بی اثر یا غیر الکتروفعال می‌گویند. به همین دلیل با افزایش الکترولیت حامل که یک نمک یونی است و در حلال به راحتی تفکیک میشود سهم جریان مهاجرت توسط یون مورد نظر به کمترین مقدار می‌رسد و سهم جریان مهاجرت گونه‌های بی اثر زیاد می‌گردد.

¹ Diffusion

² Migration

۳- همرفت^۱: انتقال گونه‌ها بر اثر عواملی مانند هم زدن و جابجا کردن محلول باعث ایجاد همرفت می‌شود در این حالت ممکن است الکتروود چرخان داشته باشیم یا توسط یک مگنت نمونه را هم بزنییم و یا تغییر دما در محلول داشته باشیم بنابراین با توجه به موارد فوق می‌توان گفت که با اضافه کردن الکتروولیت حامل به غلظت بسیار بالا اثر مهاجرت را حذف می‌کنیم و با ثابت نگه داشتن محلول و الکتروود، کاهش زمان انجام آزمایش و همچنین استفاده از پیل‌های ترموستاته (دما را ثابت نگه می‌دارد) همرفت را حذف می‌کنیم و در نهایت جریانهای ثبت شده فقط جریانهای نفوذی خواهند بود.

لایه دوگانه الکتريکی:

الکتروودهای فلزی به دلیل دریای الکترون غیرمستقر همواره بر روی سطح خود بار منفی دارند به همین دلیل زمانی که این الکتروودها را درون یک محلول وارد می‌کنیم که در آن یونهای مثبت و منفی وجود دارند بارهای همنام (منفی) از سطح الکتروود دور شده و بارهای مثبت به سمت الکتروود نفوذ می‌کنند در نتیجه این جابجائی‌ها جریانی گذرا ایجاد می‌شود که با گذشت زمان از بین می‌رود.

در نتیجه این جابجائی‌ها در نزدیکی سطح الکتروود یک جدائی بار خواهیم داشت بنابراین دو صفحه موازی مجازی با بارهای متفاوت خواهیم داشت که در بین آن‌ها یک ماده دی الکتريک (حلال) قرار می‌گیرد و ساختاری شبیه یک خازن خواهیم داشت و جریان مشاهده شده را نیز جریان خازنی گویند. این جریان در الکتروشیمی به عنوان یک نویز می‌باشد طبق تئوری- های موجود لایه‌های ایجاد شده در نزدیکی سطح الکتروود را به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌کنیم:

۱) لایه داخلی هلمهلتز:

این لایه در نزدیکترین فاصله نسبت به سطح الکتروود قرار دارد و در بسیاری از موارد همان سطح الکتروود است و مکان هندسی نقاطی است که در آن‌ها فقط گونه‌های جذب سطحی شده و مولکول‌های حلال قرار دارند.

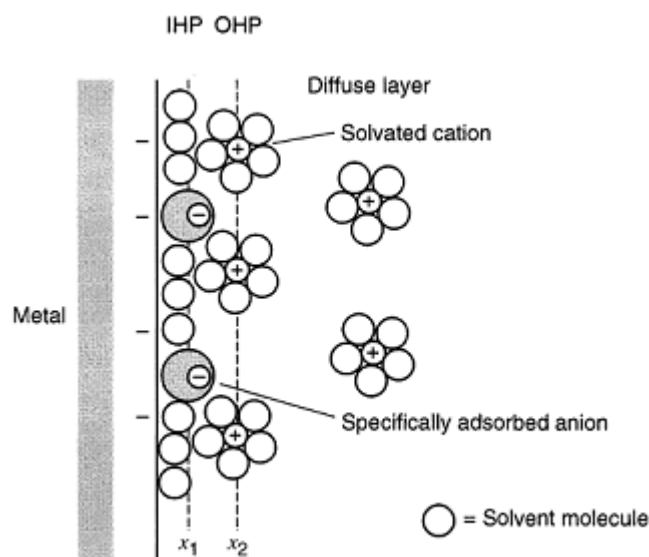
۲) لایه خارجی هلمهلتز:

بعد از لایه داخلی هلمهلتز درجایی که یونهای با بار مخالف قرار دارند یک صفحه فرضی می‌توان در نظر گرفت که به آن لایه خارجی هلمهلتز می‌گویند در این لایه یونهای با بار مخالف که به صورت حلال پوشی شده می‌باشند وجود دارند و گونه‌ها تنها تا این فاصله می‌توانند به الکتروود نزدیک شوند و انتقال الکترون تنها در این لایه انجام می‌گیرد.

¹ Convection

(۳) لایه نفوذ

از لایه خارجی هلمهلتز تا جایی درون محلول که میدان الکتریکی الکترود اثر دارد لایه نفوذ نامیده می‌شود دقت داشته باشید که در این فضاهای گفته شده ذرات و یونها ساکن نیستند و با انرژی جنبشی مشخصی در حال حرکت هستند بعد از لایه نفوذ به توده^۱ می‌رسیم که در آن گونه‌ها بر اثر حرکت براونی جابجا می‌شوند.



شکل ۱-۱۲- ساختار لایه دوگانه الکتریکی الکترود

خازن الکتروشیمیایی (خازن تفاضلی)

در خازن فیزیکی دو صفحه فلزی کاملاً یکنواخت است که به صورت موازی روبروی هم قرار گرفته‌اند و در بین آنها یک ماده دی‌الکتریک تثبیت شده بنابراین، این خازن یک ظرفیت ثابت دارد که مستقل از پتانسیل اعمالی می‌باشد.

در خازن الکتروشیمیایی به جای صفحات کاملاً صاف و یکنواخت یک صفحه فلزی داشته و یک صفحه فرضی داریم در نتیجه ثبات کامل فاصله در صفحات نداریم و با تغییر پتانسیل این فاصله کم و زیاد شده در نتیجه ظرفیت آن تغییر می‌کند بنابراین در روش‌های روش پتانسیل ما همواره جریان خازنی را به همراه جریانهای خود خواهیم داشت جریان خازنی کم و زیاد می‌شود اما از بین نمی‌رود یکی از بهترین کارها برای حذف جریان خازنی استفاده از روش‌های پالسی می‌باشد.

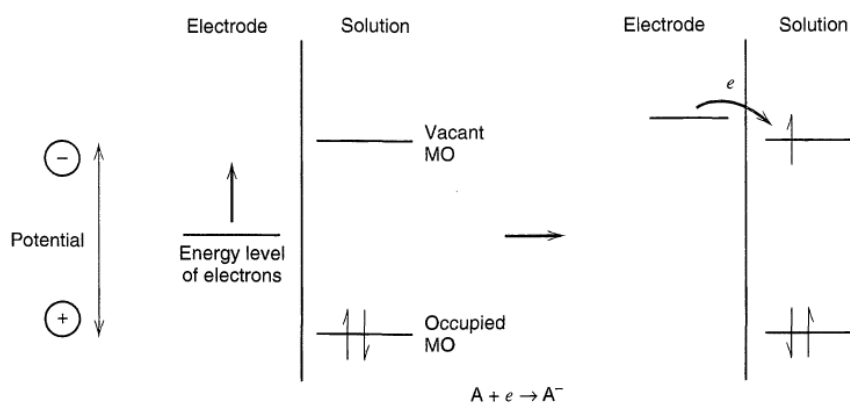
¹ Bulk



فرایندهای فارادیک الکترودی

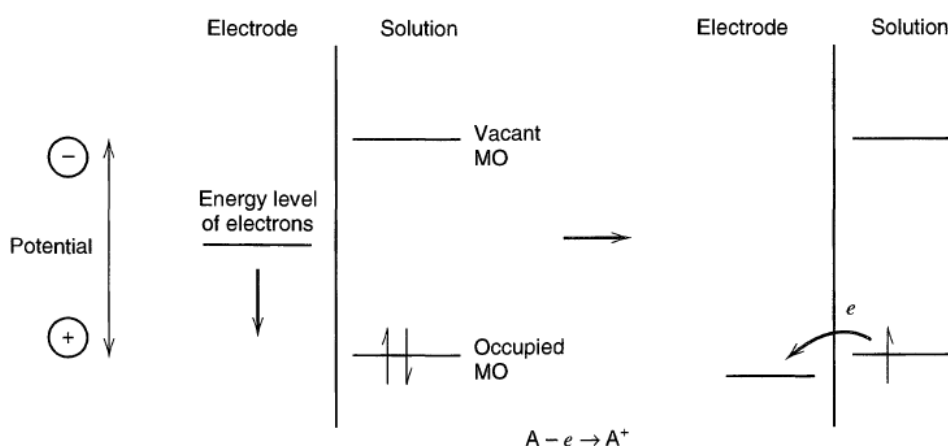
فرایندهای فارادیک الکترودی به دو دسته کاتدی و آندی تقسیم می‌شوند.

الف) در اثر اعمال پتانسیل منفی به الکتروود سطح انرژی الکترون‌ها روی سطح الکتروود بالا می‌رود به طوری که بالاتر از سطح انرژی ترازهای LuMO گونه قرار می‌گیرد در نتیجه سیستم برای رسیدن به تعادل یک الکترون را از الکتروود به یون منتقل می‌کند در اثر این فرایند گونه الکترون گرفته و احیاء می‌شود. فرآیند، فرایند کاتدی و جریان، جریان کاتدی می‌باشد.



شکل ۱-۱۳- نمایش شماتیک فرایند کاتدی

ب) وقتی به الکتروود پتانسیل مثبت اعمال کنیم باعث می‌شود سطح ترازهای انرژی بر روی الکتروود پائین بیاید به حدی که پائین‌تر از سطح HOMO گونه قرار گیرد در نتیجه یک جریان خودبه‌خودی الکترون از گونه به الکتروود خواهیم داشت پس گونه الکترون از دست داده و اکسید می‌شود جریان آندی خواهد بود. این فرایند بر روی الکتروود آند صورت می‌پذیرد.



شکل ۱-۱۴- نمایش شماتیک فرایند کاتدی

پتانسیل بحرانی:

این پتانسیل برای هر گونه مقدار مشخصی دارد و پتانسیلی است که با تغییر پتانسیل الکتروود از این مقدار یکی از فرایندهای اکسایش یا کاهش اتفاق می‌افتد به این پتانسیل، پتانسیل الکتروودی گویند با تغییر پتانسیل الکتروود از حالت تعادل به سمت

مقادیر منفی ابتدا گونه‌ای احیاء می‌شود که پتانسیل استاندارد مثبت‌تری داشته باشد و در صورتی که به سمت مقادیر مثبت برویم ابتدا گونه‌ای اکسید می‌شود که پتانسیل استاندارد منفی‌تر داشته باشد.

فرایندهای فارادیک:

در اثر اعمال پتانسیل در فصل مشترک الکتروود، محلول، انتقال الکترون انجام می‌شود که این انتقال سبب اکسایش یا کاهش گونه‌ها در سطح می‌گردد. میزان واکنش انجام شده از قانون فاراد تبعیت می‌کند. به عبارت ساده‌تر فرایند فارادیک فرایندی است که در آن انتقال الکترون صورت می‌پذیرد و جریانهای ایجاد شده در اثر این فرایند در الکتروشیمی سیگنال می‌باشند.

فرایندهای غیر فارادیک:

فرایندهایی که در آنها به دلیل محدودیت ترمودینامیکی یا سینتیکی انتقال بار انجام نمی‌شود و در نتیجه فقط جذب و واجذب و تغییر در جهت‌گیری گونه‌ها نسبت به سطح الکتروود صورت می‌پذیرد. فرایندهای غیر فارادیک می‌باشند و در الکتروشیمی به عنوان نویز شناخته می‌شوند مانند شارژ شدن لایه دوگانه.

فصل دوم

مبانی ترمودینامیک

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ✓ برگشت پذیری
- ✓ نیم واکنش‌ها و پتانسیل احیاء
- ✓ پتانسیل الکترودی و غلظت‌ها
- ✓ تأثیر واکنش تفکیک اسید و باز
- ✓ پتانسیل فرمال یا پتانسیل مشروط
- ✓ حسگرهای یون‌گزین

فصل دوم

مبانی ترمودینامیک

در ترمودینامیک در مورد انجام پذیری یک واکنش و بیشتر از همه در مورد برگشت پذیری واکنش بحث می‌کنیم.

برگشت پذیری

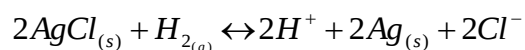
بیشترین بررسی انجام شده روی الکتروشیمی مربوط به سیستم‌هایی است که در حال تعادل می‌باشند زیرا برای بررسی سیستم‌هایی که دارای تعادل نیستند باید یکسری شرایط محدودکننده اعمال کنیم مثل شرایط مرزی برای حل کردن معادلات. اما در سیستم‌هایی که در حالت تعادل می‌باشند روابط بسیار ساده‌تر می‌شود در نتیجه امکان بررسی را برای ما فراهم می‌آورد در این جا برگشت‌پذیری را به چند شکل بررسی می‌نمائیم:

۱- برگشت‌پذیری شیمیائی:

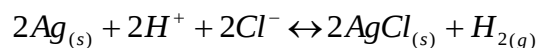
واکنش زیر را در نظر بگیرید:



AgCl به خودی خود احیاء شده و فلز نقره و یون کلراید ایجاد می‌شود.



در حالت استاندارد اختلاف پتانسیل مشاهده شده برابر ۰/۲۲۲ ولت می‌باشد اگر یک منبع تغذیه در مسیر قرار داده و پتانسیلی در جهت عکس خودبه‌خودی اعمال نمائیم جهت جریان عکس می‌گردد و الکترون‌ها از پلاتین به سمت نقره می‌روند در اینحالت واکنش انجام شده به صورت زیر می‌شود:

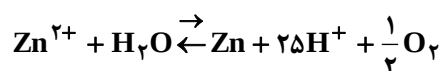
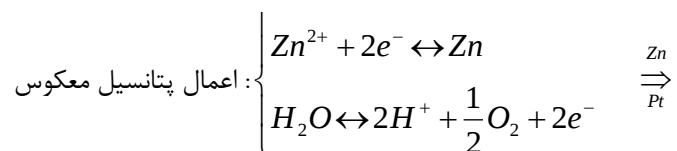
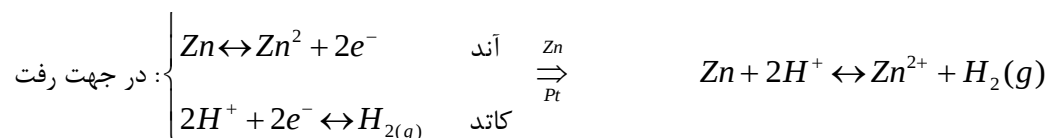


در این حالت می‌توان گفت که این واکنش از نظر شیمیایی برگشت پذیر می‌باشد.

بنابراین واکنشی برگشت پذیر شیمیایی است که با اعمال پتانسیلی معکوس پتانسیل خودبه‌خودی واکنش به طور کامل در جهت معکوس انجام شود.

واکنش زیر را در نظر بگیرید:

کاتد $Zn / H^+, SO_4^{2-} / Pt$ آند



پیل برگشت پذیر نیست چون در واکنش کلی در حالت رفت و حالت برگشت یکسان نیست.

نکات:

- در اثر اعمال پتانسیل مثبت اول گونه‌ای اکسید می‌شود که پتانسیل استاندارد منفی تری دارد.
- در اثر اعمال پتانسیل منفی اول گونه‌ای احیاء می‌شود که پتانسیل استاندارد مثبت تری دارد.

۲- برگشت پذیر ترمودینامیکی

از نظر ترمودینامیک پیلی برگشت پذیر است که یک تغییر کوچک در نیرو محرکه پیل فرایند پیل را سریعاً جابجا کند و تعادل مجدد در کمترین زمان ممکن برقرار گردد.

واکنش خودبه‌خودی $\Delta G < 0 \Rightarrow$

واکنش انجام ناپذیر $\Delta G > 0 \Rightarrow$



واکنش حتماً برگشت پذیر است $\Rightarrow$ تعادل $\Rightarrow \Delta G = 0$

- یک پیل که از لحاظ ترمودینامیکی برگشت پذیر است حتماً برگشت پذیر شیمیائی نیز می باشد اما عکس این مورد صادق نیست زیرا در این حالت انرژی فعال سازی نیز مؤثر می گردد.

۳- برگشت پذیر عملی:

زمانی که به طور عملی برگشت پذیری یک سیستم را بررسی می کنیم محدودیت های سینتیکی نیز دخیل خواهند بود میزان برگشت پذیری عملی یک سیستم الکتروشیمیائی به سه عامل بستگی دارد:

الف) سرعت تغییر نیروی محرکه پیل (پتانسیل)

ب) دامنه زمانی که در آن پاسخ پیل ثبت می گردد.

ج) سرعتی که در آن سیستم مجدداً به تعادل می رسد.

هرچه آیتم الف بیشتر و دامنه زمانی ثبت پاسخ کوتاهتر باشد سیستم به سمت برگشتناپذیری می رود.

دقت داشته باشید در بحث برگشت پذیری در الکتروشیمی تأکید روی رابطه نرنست است و رابطه نرنست فقط در حالت تعادل برقرار می باشد.

نیم واکنش ها و پتانسیل احیاء:

واکنش کلی یک پیل مجموع دو نیم واکنش است که در یکی اکسایش صورت می گیرد و در دیگری کاهش. پتانسیل پیل نیز مجموع دو پتانسیل نیم واکنش ها می باشد مانند:

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{C}} - E_{\text{a}}$$

پتانسیل مطلق فاز:

کار لازم برای آوردن یک واحد بار از خلاء و در فاصله بی نهایت به نقطه ای درون فاز را پتانسیل مطلق فاز گویند این پتانسیل نه قابل تعیین است و نه ارزشی دارد (فقط در محاسبه ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می گیرد).

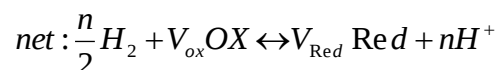
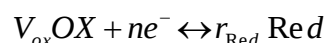
پتانسیل مرزی فاز:

اختلاف پتانسیل بین الکتروود و محلول الکتروولیت مجاور در آن پتانسیل مرزی فاز می باشد این اختلاف پتانسیل موقعیت تعادل را مشخص می کند و در حالت معمول قابل تعیین نیست مگر اینکه از یک الکتروود مرجع استفاده نمائیم.

- برای پیدا کردن پتانسیل غشاء به دو الکتروود مرجع نیاز داریم

پتانسیل الکتروودی و غلظت‌ها:

از آنجایی که پتانسیل الکتروود، معیاری از نیروی محرکه شیمیایی یک نیم واکنش است، پس عوامل مختلفی می‌توانند بر روی آن اثر گذارند. یکی از پارامترهای موثر، غلظت گونه‌های درگیر در واکنش می‌باشد. برای نشان دادن این اثر از رابطه نرنست استفاده می‌شود که به صورت زیر است.



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Red]^{V_{Red}} [H^{+}]^n}{[OX]^{V_{ox}} [H_{2(g)}]^{\frac{n}{2}}}$$

داریم: $\Delta G = -nF\Delta E$ یا $G = -nFE$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^{V_{Red}} [H^{+}]^n}{[OX]^{V_{ox}} [H_{2(g)}]^{\frac{n}{2}}}$$

بنویسیم SHE به نسبت به $\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^{V_{Red}}}{[OX]^{V_{ox}}}$

رابطه نرنست: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[ox]}{[Red]} \right)$

F: عدد فاراد

[OX]: فعالیت گونه ox

T: دما برحسب کلوین

[Red]: فعالیت گونه Red

R: ثابت گازها ۸/۳۱۴

n: تعداد الکترونهای مبادله شده

رابطه نرنست رابطه‌ای است که تأثیر غلظت و دما را بر روی پتانسیل‌های الکتروودی نیم واکنش‌های برگشت‌پذیر نشان می‌دهد. فعالیت ترکیبات محلول در این رابطه برحسب مول بر لیتر است و فعالیت گازها برحسب اتمسفر است در فشار کم می‌توان از فشار جزئی گاز استفاده کرد در غلظت‌های کم نیز از غلظت به جای فعالیت استفاده می‌کنیم فعالیت گونه‌های کم محلول و گونه‌های نامحلول و حلالی که در واکنش وارد نمی‌شود و همچنین فعالیت فازهای غیرقابل اختلاط را برابر واحد در نظر می‌گیریم:

به عنوان مثال داریم: