



داز خنتی ماندن محلول‌های الکترولیت

کارشناس ارشد شیمی فیزیک و معلم شیمی سقز
ابراهیم نصیری

اشاره

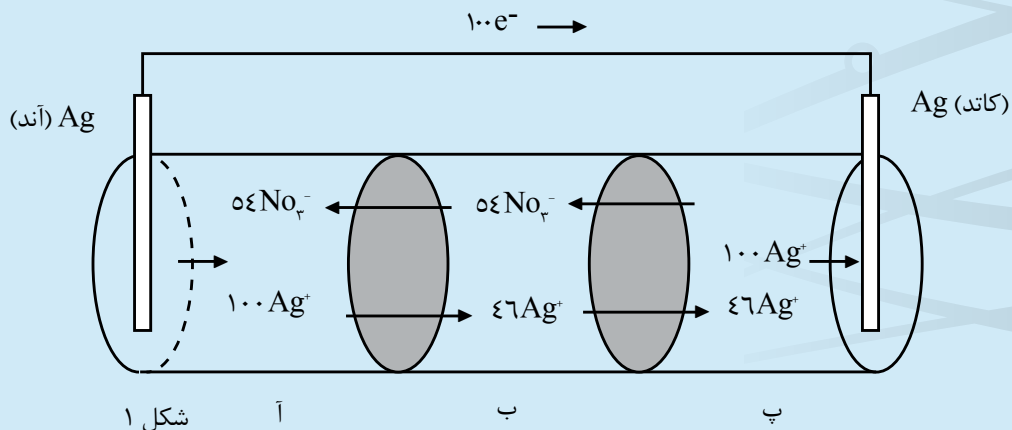
بیشتر دانش آموزان و دانشجویان در دوره‌های مقدماتی آموزش الکتروشیمی، درک درستی درباره‌ی سازوکار انتقال جریان الکتروسیسته از محلول الکترولیت‌ها، چگونگی عمل پل نمکی و برگشت‌پذیری سلول‌های الکتروشیمیایی ندارند. روش‌های تدریس در سطوح مقدماتی، مختصر بودن برخی مطالب در کتاب‌های درسی از جمله کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی و کم‌توجهی به نقش پل نمکی به بروز کج‌فهمی‌ها می‌افزاید. هدف این مقاله ارائه‌ی روشی ساده و مفهومی است که خنتی ماندن محلول الکترولیت‌ها را در سلول‌های الکترولیتی توضیح می‌دهد و درک مباحث اشاره شده را امکان‌پذیر می‌کند.

کلیدواژه‌ها: عدد انتقال، کج‌فهمی، الکترولیت حامل، پل نمکی

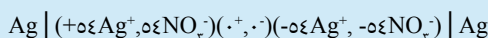
مقدمه

از سوی دیگر برخی فراگیران تصور می‌کنند که عامل اصلی جریان در سرتاسر الکترولیت و پل نمکی، الکترون‌ها هستند. [۶] این درک نادرست ناشی از عدم توجه به خنتی ماندن الکترولیت از نظر الکتریکی در جریان فرایند است. بنا به قانون فارادی در فرایند برقکافت، برقراری جریان الکتروسیسته در محلول‌های مایع به‌طور کامل توسط یون‌ها انجام می‌گیرد. [۳] انتقال جریان بنا به قانون گوس باید در شرایط خنتی بودن الکتریکی ظاهری روی دهد که بیان می‌کند میدان الکتریکی مورد نیاز برای رسیدن بارهای الکتریکی جدا از هم، بسیار بزرگ‌تر از میدانی است که در سلول‌های الکتروشیمیایی اعمال می‌شود [۸]

بیشتر کج‌فهمی‌های رایج در زمینه‌ی مباحث الکتروشیمی از آنجا ناشی می‌شود که دانش‌آموزان و دانشجویان بیشتر به بعد نمادی واکنش‌های شیمیایی توجه دارند تا بعد میکروسکوپی این فرایندها. [۷] اگر یون‌ها در یک الکتروود تولید، و در دیگری خنتی می‌شوند طبیعی است که برخی از دانش‌آموزان تصور کنند که در نزدیکی الکتروودها، باری خالص وجود دارد. حتی وقتی توضیح داده می‌شود که در نتیجه‌ی مهاجرت یون‌ها در خلاف جهت یکدیگر، این اثرها خنتی می‌شوند، باز هم درک درستی از خنتی بودن سراسر محلول در نوآموز این مبحث ایجاد نمی‌کند.



سه بخش با هم برابرند. فرض کنیم ۱۰۰ الکترون، از طریق مدار خارجی، از الکتروود سمت چپ به الکتروود سمت راست منتقل شده است. در طرف چپ، آند ۱۰۰ یون Ag^+ تولید و آن‌ها را به بخش آ وارد می‌کند در حالی که، در طرف راست ۱۰۰ یون Ag^+ از بخش پ به صورت رسوب روی کاتد می‌نشینند. انتقال جریان از راه محلول، شامل انتقال کاتیون‌ها و آنیون‌ها به نسبت عدد انتقالی آن‌هاست. بنابراین ۴۶ یون Ag^+ از بخش آ به ب، از ب به پ مهاجرت کرده‌اند ۵۴ یون NO_3^- نیز از بخش پ به ب، و از ب به آ مهاجرت می‌کنند. پس حالت نهایی سامانه به این ترتیب است:



$$t_{(NO_3^-)} + t_{(Ag^+)} = 1 - t_{(NO_3^-)}$$

غلظت نهایی $AgNO_3$ در بخش ب بدون تغییر باقی می‌ماند اما در بخش آ، افزایش و به همان مقدار در بخش پ کاهش می‌یابد. اختلاف غلظت میان حالت آغازی و پایانی در بخش‌های آ و ب مستقیماً با عدد انتقال یون غیرفعال، یعنی یون NO_3^- در واکنش اکسایش-کاهش متناسب است و بنابراین می‌توان از این اختلاف غلظت برای تعیین استفاده کرد.

با این مدل معلوم می‌شود که اعمال جریان الکتروسیسته در جهت مخالف، غلظت‌ها را به مقادیر اولیه آن برمی‌گرداند. بنابراین سلول هیتورف از نظر ترمودینامیکی برگشت‌پذیر است. نکته اصلی آن است که این مدل به‌طور واضح خنثی ماندن الکتريکی را در همه بخش‌های محلول، بدون نیاز به جریان الکتروسیسته و سرعت نابرابر مهاجرت کاتیون‌ها و آنیون‌ها، ثابت می‌کند.

خنثی ماندن در سلول‌های گالوانی برگشت‌پذیر

استفاده از این مدل فقط محدود به سلول‌های الکترولیتی نیست. از آنجا که تعادل ترمودینامیکی فقط برای فرایندهای برگشت‌پذیر کاربرد دارد برای استفاده از ترمودینامیک در سلول‌های گالوانی، لازم است این سلول، برگشت‌پذیر باشد. در سلول برگشت‌پذیر گالوانی لازم است از محلول الکترولیت‌های یکسانی در دو نیم‌پیل استفاده کنیم. [۳] سلول هارند نمونه‌ای از

در سال ۱۸۵۳، هیتورف روشی را برای انتقال تعداد یون‌ها در محلول ارائه داد که در بیشتر کتاب‌های شیمی فیزیک توضیح داده شده است. [۱] به کمک این روش ساده و مفهومی می‌توان کج‌فهمی‌های موجود را از میان برداشت.

انتقال یون‌ها در سلول‌های هیتورف

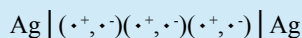
عدد انتقال مفهومی اساسی برای درک خنثی ماندن الکترولیت از دید الکتريکی است. عدد انتقال یک یون برابر با مقدار الکتروسیسته حمل شده توسط آن یون نسبت به کل الکتروسیسته‌ای است که توسط همه یون‌های موجود در محلول حمل می‌شود.

بنا به ایده‌های توسعه یافته که توسط هیتورف بیان شد، هر یون در فرایند برفکافت، دارای سرعت مهاجرت خاص خود است که سهم آن یون را در انتقال کل جریان در محلول تعیین می‌کند. [۹] برای نمونه، بنا به داده‌های آزمایشگاهی برای محلول بسیار رقیق $AgNO_3$ در دمای $25^\circ C$ عدد انتقال یون‌ها به این قرار است:

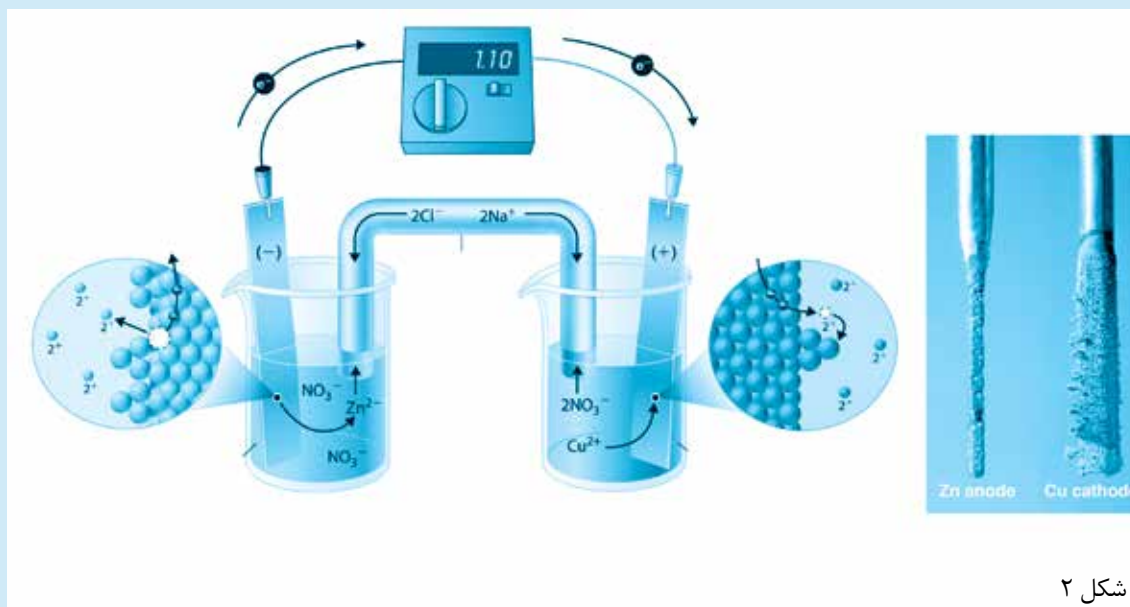
$$t_{(Ag^+)} = 0/674$$

$$t_{(NO_3^-)} = 0/526$$

یعنی ۴۶ درصد جریانی که از محلول می‌گذرد توسط Ag^+ منتقل می‌شود و ۵۴ درصد آن را NO_3^- انتقال می‌دهد. اکنون برای درک رابطه پایستگی خنثی بودن الکتريکی با مهاجرت یون‌ها، شکل ۱ را در نظر می‌گیریم. دو الکتروود نقره در دو سوی یک ظرف استوانه‌ای حاوی محلول آبی $AgNO_3$ قرار دارند. محلول به سه بخش فرضی به این ترتیب تقسیم شده است: بخش آ که نزدیک به آند قرار دارد، بخش ب در مرکز محلول و بخش پ که نزدیک به کاتد است. حالت آغازی این سامانه به این ترتیب است:



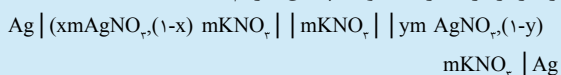
خط‌های عمودی، مرز فازها را نشان می‌دهد و جفت عدد درون پرانتزها، نماینده تعداد کاتیون و آنیون‌های اضافی است. در حالت آغازی، هر سه بخش محلول، همگن و عددهای هر



شکل ۲

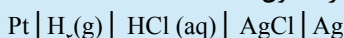
خنثی ماندن پل نمکی

اهمیت حالت $(0^- + 0^+)$ در بخش میانی یا ب، هنگامی آشکار می‌شود که سلول‌ها از دید فیزیکی از یکدیگر جدا شوند. برای نمونه، بخش آ و پ باید نیم‌سلول‌های را تشکیل دهند و بخش ب، نقش پل نمکی یا یک مرز خلل و فرج‌دار را داشته باشد. چنین حالتی در سلول هیتورف یا هر سلول الکترولیتی دیگر مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. اما در سلول‌های گالوانی که اجزای واکنش باید از هم جدا شوند، به کار می‌رود. به کمک سلول غلظتی اون^۲ می‌توان به توضیح ساده‌ای از پل نمکی و کاربرد آن رسید. [۱۰] در این سلول نیم‌سلول‌ها غلظت‌های متفاوت از اجزا را در بردارند. برای نمونه، چنین داریم:



KNO_3 در این سلول یک الکترولیت حامل است که موجب ثابت ماندن قدرت یونی در کل سامانه می‌شود. دو خط عمودی در میانه این عبارت، نشان‌دهنده مرز میان یک نیم‌سلول و پل نمکی است. ym و xm ... مولالیته محلول‌ها بر حسب mol/kg هستند. هنگامی که X و Y ، مقداری کمتر از یک دارند، الکترولیت حامل در دو نیم‌سلول حل‌شونده‌ای غالب است. در این شرایط همه بارهایی که از خلال پل نمکی مبادله می‌شوند، توسط یون‌های حاصل از الکترولیت حامل انتقال می‌یابند. به شیوه مشابه می‌توان نشان داد که پل نمکی هم از دید الکتریکی، خنثی می‌ماند. برای این منظور، باید تصور کرد که محلول درون پل نمکی نیز مانند نیم‌سلول‌ها از سه بخش تشکیل شده است و دو بخش انتهایی آن با محلول نیم‌سلول در ارتباطند. حالت آغازی این سامانه را می‌توان چنین نوشت:

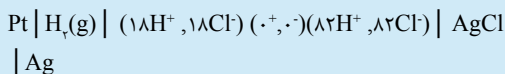
سلول‌های گالوانی برگشت‌پذیر است که در مباحث ترمودینامیک از آن استفاده می‌شود. این سلول شامل الکترودهای هیدروژن و نقره- نقره کلرید شناور در محلول HCl است.



وقتی الکترودها با یک مدار خارجی به هم وصل می‌شوند، به‌طور خودبه‌خود جریان برقرار می‌شود و یون H^+ (در آند) و یون Cl^- (در کاتد) تولید می‌شوند. عدد انتقال این یون‌ها به این قرار است:

$$t_{(\text{Cl}^-)} = 0.179 \quad \text{و} \quad t_{(\text{H}^+)} = 0.821$$

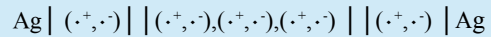
اگر مانند سلول هیتورف، باز هم فرض کنیم ۱۰۰ الکترون در مدار خارجی انتقال یافته است، حالت پایانی این سامانه چنین خواهد بود:



یادآوری می‌شود که غلظت HCl در اطراف دو الکترودها، به مقدار نابرابر افزایش می‌یابد.

چنانکه مشاهده شد تغییر غلظت در اطراف هر الکترودها، با عدد انتقال یون‌هایی که در واکنش‌های مربوط به آن الکترودها غیرفعال هستند، متناسب است و از دید الکتریکی، تمام بخش‌های محلول، خنثی می‌ماند.

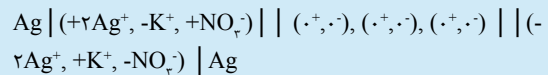
افزون بر این، برقراری جریان الکتروسیسته در جهت وارونه، باعث می‌شود غلظت HCl به مقدار اولیه آن برسد. پس این نمونه توضیح روشنی از برگشت‌پذیری ترمودینامیکی را در سلول‌های گالوانی ارائه می‌دهد.



فرض کنید که با عبور یک جریان کم، دو کاتیون Ag^+ از الکتروود جدا و وارد محلول نیم سلول سمت چپ شوند و در محلول نیم سلول سمت راست نیز دو یون دیگر، روی الکتروود رسوب کنند. محلول هر نیم سلول با گرفتن یون های الکتروولیت حاصل از پل نمکی یا پس دادن به آن، خنثی می شود. فرض کنید:

$$t_{(k+)} = t_{(\text{NO}_3^-)} = 1/2 t_{\text{KNO}_3}$$

این تقریب تقریباً صحیح است. حالت نهایی باید به این ترتیب باشد:

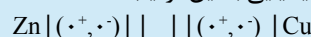


هم زمان و متناسب با افزایش غلظت AgNO_3 در نیم سلول چپ و کاهش آن در نیم سلول راست، غلظت KNO_3 به گونه ای تغییر می کند که خنثی ماندن الکتروولیت حفظ شود. افزون بر این، انتقال یون میان بخش های مختلف محلول پل نمکی، غلظت را در الکتروولیت حامل داخل پل نمکی متعادل می کند. بنابراین سهم آن در اندازه گیری پتانسیل سلول (پتانسیل اتصال) ناچیز است. با برقراری یک جریان الکتروولیتی کم در جهت وارونه، غلظت های هر دو نیم سلول با مقادیر اولیه این غلظت ها دوباره برابر می شود و سلول الکتروشیمیایی مانند یک سلول برگشت پذیر رفتار می کند. به هر حال با استفاده مکرر از پل نمکی سرانجام برخی از کاتیون های فعال در واکنش، به بخش های انتهایی پل نمکی نفوذ می کنند و پل نمکی کارایی ایده آل خود را از دست می دهد. از این رو، برای اینکه سلول رفتار برگشت پذیر داشته باشد پل های نمکی بایستی به طور منظم عوض شوند.

خنثی ماندن مرزهای خلل و فرج دار

سلول دانیل، یک سلول گالوانی شامل دو فلز است: یکی Zn ، در محلول آبی روی سولفات، و دیگری مس، در محلول آبی مس (II) سولفات. صفحه روی به Zn^{2+} اکسید می شود در حالی که Cu^{2+} به فلز مس کاهش می یابد. اگر دو محلول با هم در تماس مستقیم باشند این فرایند از نظر ترمودینامیکی یک واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر خواهد بود. [۳] در این حالت باید دو نیم سلول با استفاده از یک دیواره متخلخل و H_2SO_4 (به عنوان یک الکتروولیت حامل) از هم جدا شوند. در حالت ایده آل این دیواره باید اجازه انتقال یون های غیرفعال در واکنش های اکسایش - کاهش، به ویژه H^+ ، را بدهد. هر چند که، در عمل به ناچار تعداد کمی از یون های فعال در واکنش مانند Cu^{2+} و Zn^{2+} از آن عبور می کنند.

حالت آغازی سلول الکتروشیمیایی به این ترتیب است:



دو خط عمودی به دیواره متخلخل اشاره می کنند و (\cdot^+, \cdot^-) در سمت چپ و راست به ترتیب به محلول های روی سولفات و مس (II) سولفات اشاره دارند. حالا فرض کنید ۱۰۰ الکترون از راه مدار خارجی، از روی به مس منتقل می شوند. با انتقال یون های H^+ در عرض دیواره، خنثی ماندن الکتروولیتی فراهم می شود. حالت نهایی سامانه به این قرار خواهد بود:



در یک دیواره ایده آل - یعنی دیواره ای که فقط به یون های غیرفعال در واکنش، اجازه عبور می دهد - اعمال جریان در جهت وارونه، غلظت ها را به مقادیر اولیه شان برمی گرداند و سلول دانیل، برگشت پذیر می شود. واقعیت این است که سلول دانیل به علت عبور برخی از یون های فعال در واکنش های اکسایش - کاهش، تقریباً برگشت پذیر است. برای نمونه، یون های Zn^{2+} که از دیواره عبور کرده و وارد نیم سلول Cu^{2+}/Cu شده اند، امکان نفوذ دوباره از راه مرز خلل و فرج دار را دارند اما نمی توانند با عبور یک جریان در جهت وارونه، به طور کامل به نیم سلول Zn^{2+}/Zn برگردند. روی سولفات به غلظت اولیه خود بر نمی گردد و بنابراین سلول به طور کامل برگشت پذیر نخواهد بود.

نتیجه گیری

توجه به مفهوم خنثی ماندن الکتروولیتی محلول ها و آموزش درست آن به کمک مدل هایی در سطح میکروسکوپی می تواند مفهوم برگشت پذیری و نقش پل نمکی را توضیح دهد و کج فهمی را در دانش آموزان و دانشجویان شیمی عمومی به کمترین حد ممکن برساند. به نظر می رسد در تدوین و تدریس کتاب های شیمی باید به این نکته بیشتر توجه شود.

* پی نوشت ها

1. Harned
2. Owen

* منابع

۱. مفیدی، جمشید، اصول الکتروشیمی، ویرایش هفتم، دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات و چاپ، ۱۳۸۱
۲. جان سی. کاتس، کیث اف. پورسل، شیمی عمومی، ترجمه آقا بزرگ حسین، آقایی حسین، اسلامپور رضا و ...، جلد دوم، ویرایش اول، تهران: انتشارات فاطمی، ۱۳۷۶
۳. ابرا لواین، شیمی فیزیک، ترجمه غلامرضا اسلامپور، غلامعباس پارسا، علی مقاری و بیژن نجفی، جلد دوم، چاپ سوم، تهران، انتشارات فاطمی، ۱۳۸۲
۴. سیف الله جلیلی، علی عزآبادی، دوست محمد سمیعی و نعمت الله ارشدی، شیمی پیش دانشگاهی، تهران، شرکت چاپ و نشر کتاب های درسی ایران، چاپ دوازدهم، ۱۳۹۴
5. Ogude, A.N.; Bradley, J.D.J. Chem. Edu. 1994, 71, 29.
6. Sanger, M.J.; Greenbow, T.J. Chem. Edu. 1972, 49, 543.
7. McBroom, R. A., (2011), Preservice science teachers models regarding dissolution and precipitation reactions, Ph. D. dissertation, Northcarolina state university, Raleigh
8. Sastre, M.; Santaballa, J.A.J. Chem. Edu. 1989, 66, 403.
9. Leicester, H.M. The Historical Background of Chemistry, Dover: New York, 1956; Chapter 21, p 209.
10. Owen, B.B. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2229.