

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الکترو شیمی

تجزیه‌ای

مؤلف:

فاطمه رشنو

(چاپ و نشر ایران)

۱۳۹۹

# فهرست مطالب

## عنوان

## صفحه

### فصل اول

۱-۱ مقدمه ۱۵

۱-۲ یک واکنش الکتروشیمی چیست؟ ۱۹

۱-۳ کنوانسیون هایی برای ارائه داده ها الکتروشیمی

۳۳

۱-۴ طبقه بندی روش های الکتروشیمی ۳۷

۱-۵ راه اندازی دو الکتروود ۴۰

۱-۶ راه اندازی سه الکتروود ۵۱

۱-۶-۱ مقدمه ۵۱

۱-۶-۲ الکتروود شمارنده ۵۵

۱-۶-۳ الکتروود مرجع ۵۷

۱-۶-۴ الکتروود کاری ۵۷

۱-۶-۵ نقش الکتروولیتها ۸۴

## فصل دوم

۲-۱ اندازه گیری های الکتروشیمیائی ۹۱

۲-۲ اندازه گیری های اختلاف پتانسیل ۹۲

۲-۳ اندازه گیری های اختلاف پتانسیل با جریان معین

۱۰۲

۲-۴ اندازه گیری های امیدانس ۱۰۷

۲-۵ لایه دوگانه الکتريکی ۱۲۵

۲-۶ الکتروکاپیلاریتی ۱۳۳

۲-۷ اندازه گیری شدت جریان ۱۴۰

۲-۸ انتقال با انتشار ۱۷۱

۱-۳ پتانسیومتری ۱۷۷

۲-۳ پتانسیل های الکتrod ۱۷۸

۳-۳ پتانسیل های اتصال مایع ۱۸۷

۴-۳ الکتrod شناساگر ۱۹۳

۵-۳ طبقه بندی الکتrod ها ۱۹۵

۶-۳ الکتrod شیشه ۲۰۲

۷-۳ الکتrod های انتخابگر یون ۲۱۸

۸-۳ طبقه بندی الکتrod های انتخابگر یون ۲۲۷

۹-۳ دستگاهها ۲۶۲

# فهرست جداول

## عنوان

---

## صفحه

---

جدول ۱-۱ الکترودهای مرجع متداول استفاده شده که

بصورت تجاری در دسترس هستند ۴۹

جدول ۱-۲ یون های مورد استفاده در الکترولیتها، بر

اساس حلالیت خوب آنها در حلالهای مختلف ۸۸

جدول ۱-۳ الکتردهای شاهد منتخب و پتانسیل های آنها

(نسبت به SHE) ۱۸۴

جدول ۲-۳ تخمینی از پتانسیل های اتصال مایع از نوع

$KCl$  محلول ۱۹۲

جدول ۳-۳ پتانسیل های ظاهری دردمای ۲۵ درجه

سانتیگراد (نسبت به SHE) [۱۳] ۱۹۷

جدول ۳-۴ بافرهای شاهد pH اداره ملی استانداردهای

ایالات متحده (NBS) [۱۵] \* ۲۱۲

جدول ۳-۵ الکترودهای انتخابگریون باغشاء بلورین همگن

[۲۰] \* ۲۳۴

جدول ۳-۶ مثال هایی برای الکترودهای با غشاء بلورین

ناهمگن [۲۰، ۲۳] ۲۳۸

جدول ۳-۷ مثال هایی از الکترودهای واجد حامل متحرک با

بار مثبت [۲۰] ۲۴۴

جدول ۳-۸ مثال هائی از الکترودهای واجد حامل متحرک با

بار منفی [۲۰] ۲۴۶

جدول ۳-۹ نمونه هائی از الکترودهای انتخابگریون باحامل

خشی ۲۵۲

جدول ۳-۱۰ نمونه هایی از الکترودهای حساس به گاز [۲۸]

۲۵۵

جدول ۳-۱۱ نمونه هایی از الکردهای آنزیمی [۲۱, ۲۲]

۲۵۸

جدول ۳-۱۲ نمونه هایی از ISFET ها [۲۵] ۲۶۲



# فهرست اشکال

## عنوان

## صفحه

شکل ۱-۱ طرح تنظیم پتانسیومتری با یک آند ۲۴

شکل ۱-۲ کنوانسیون های ثبت شده در این کتاب استفاده

شده است. ۱۸

شکل ۱-۳ طرح راه اندازی پتانسیومتری، الکتروود مرجع

(RE) و الکتروود کاری (WE) را نشان می دهد. ۴۲

شکل ۱-۴ طرح الکتروود مرجع  $Ag | AgCl$  ۲۲

شکل ۱-۵ طرح سلول الکتروشیمی متشکل از یک ظرف

تفلون ۵۳

شکل ۱-۶ طرح یک سطح مقطع (به طول الکتروود) ۶۷

شکل ۱-۷ طرح ساخت میکرو الکترودها از میله مواد الکتروده، پایه مس، قالب PVC و رزین اپوکسی شروع می شود. ۷۰

شکل ۱-۸ طرح پیکربندی الکتروده جریان ۷۳

شکل ۱-۹ الکتروده جت دیواری که در آزمایشگاه ۷۳

شکل ۱-۱۰ نمایش شماتیک انتقال گونه های الکترواکتیو به سمت سطح میکرو (الف) و الکتروده فوق میکرو (ب) ۷۶

شکل ۱-۱۱ طرح ساخت الکترودهای فوق میکرو مطابق رویه ای که در متن شرح داده شده است ..... ۸۴

شکل ۲-۱ نمایش تعاریف مربوط به پتانسیل های گالوانی و ولتا. ۹۸

شکل ۲-۲ (الف) یک پیل الکتروشیمیائی و (ب) برخی پتانسیلهای درونی ممکن. ۱۰۱

شکل ۳-۲ پتانسیل *Ecell* و تشکیل دهنده های گوناگون آن ۱۰۷

شکل ۴-۲ ویژگی های جریان بر حسب ولتاژ در یک سیستم سه الکتردی، رسم شده بدو راه مختلف ۱۰۹

شکل ۵-۲ تعیین آدمیتانس و امپدانس دیفرانسیلی با یک روش AC. ۱۱۳

شکل ۶-۲ تاثیر تغییر نقطه شاهد بر روی  $Z$  و  $Z_{diff}$  برای الکتردی معین ۱۱۷

شکل ۷-۲ نمایش یک الکترد بر اساس مفهوم امپدانس. چنین نمایشی را یک مدار معادل می نامند ۱۲۱

شکل ۸-۲ مدارهای معادل برای الکتردها، در شرایط حد مختلف ۱۲۱

شکل ۲-۹ منحنی های شدت جریان - پتانسیل برای

الکتردهای بدلخواه قطبی شده و غیرقطبی شده ۱۲۴

شکل ۲-۱۰ لایه دوگانه الکتریکی در محلول آبی، فرض

شده است که فضای بین یون ها توسط ملکول های ۱۳۱

شکل ۲-۱۱ نمونه ای از ظرفیت دیفرانسیلی سطح مشترک

جیوه - آب ۱۳۳

شکل ۲-۱۲ تغییرات کشش سطحی جیوه در محلول های

آبی به تبعیت از پتانسیل اعمال شده ... ۱۳۷

شکل ۲-۱۳ انواع بنیادی فرآیندهای الکتردی ۱۳۹

شکل ۲-۱۴ رسم رابطه (۲-۲۰) ۱۵۹

شکل ۲-۱۵ یک منحنی تافل ۱۶۱

شکل ۲-۱۶ نمایش رابطه ۲-۲۲ بصورت منحنی ۱۶۳

شکل ۲-۱۷ تأثیر جریان مبادله بر فوق پتانسیل ۱۶۸

شکل ۲-۱۸ مقادیر مختلف برای فوق پتانسیل هیدروژن در  
روی الکتrod جیوه ۱۷۰

شکل ۲-۱۹ برش های غلظتی در سطح یک الکتrod.  
ضخامت لایه انتشار در حدود  $Dt$  میباشد ..... ۱۷۳

شکل ۲-۲۰ (الف) یک تغییر پل های پتانسیل، (ب) پاسخ  
یک الکتrod در یک محلول بی حرکت ... ۱۷۵

شکل ۳-۱۱ الکتrod هیدروژن هیلدبراند ۱۸۴

شکل ۳-۲ نمونه هائی از الکتrod های شاهد ۱۸۵

شکل ۳-۳ یک اتصال مایع ساده و پتانسیل اتصال آن  
۱۹۱

شکل ۳-۴ ساختمان الکتrod شیشه ۲۰۶

شکل ۳-۵ طرح ساده برای الکتrod شیشه ۲۱۵

شکل ۳-۶ اندازه گیری های  $KpotA, B$ . ۲۲۳

شکل ۳-۷ تعیین حد تشخیص. این حد براساس شکل M

۶ - ۱۰ است ۲۲۶

شکل ۳-۸ ساختمان دو نوع از الکتردهای انتخابگر یون

۲۳۳

شکل ۳-۹ نمونه هایی از حامل های خنثی ۲۵۱

شکل ۳-۱۰ کاوشگر حساس به گاز با بکارگیری الکترود

شیشه ۲۵۵

شکل ۳-۱۱ ارتباط بین یک طبقه FET در ولتمتر یا pH

مترویک ISFET [۲۵] ۲۶۱

شکل ۳-۱۲ نمایش ساده شده ای از یک ترانزیستور با اثر میدانی

(FET) با ورودی عایق شده. ۲۶۲

# فصل اول

## ۱-۱ مقدمه

سیستم دو الکتروود متصل به یکدیگر با یک مدار خارجی که یک جریان الکتریکی را تأمین می‌کند و در یک محلول الکتروولیت غوطه‌ور می‌شود، امکان تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی را فراهم می‌کند و بالعکس. تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی در باتری‌ها، سلول‌های سوختی و واکنش‌های خوردگی یافت می‌شود، در حالی که تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی در الکتروآنالیز، الکتروولیز و آبکاری به دست می‌آید. در آغاز قرن بیستم، میزان قابل توجهی در استفاده از پدیده‌های الکتروشیمیایی برای مقاصد

---

الکتروآنالیزوری افزایش یافته‌است، که پتانسیومتری و قطب‌نگاری روش‌های اصلی هستند. این رشد مبتنی بر توسعه تئوری ترمودینامیک الکتروشیمیایی توسط فارادی بود. برای هر دو روش، روابطی که آنها را توصیف می‌کند، با اندازه‌گیری جریان پتانسیل یا جریان الکتریکی، اطلاعات را از ترمودینامیک محلول نشان می‌دهد. برای قطب‌نگاری (که در این کتاب به تفصیل مورد بحث قرار نگرفته است)، یک پدیده اضافی رخ می‌دهد، یعنی انتشار گونه‌ها از محلول به سمت الکتروود اندازه‌گیری جریان پتانسیل یا الکتریکی.

در چهار دهه گذشته طیف گسترده‌ای از روش‌های گذرا الکتروشیمیایی توسعه داده شده‌است و امکان مطالعه برنامه‌های جدید، واکنش‌های شیمیایی و



---

جذب ناهمگن را ارائه می‌دهد. علاوه بر این، پویایی و مکانیسم فرآیندهای انتقال الکترون با نظریه حالت‌گذار به سینتیک برای واکنش‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. این امر منجر به درک نه تنها جنبشی انتقال الکترون، بلکه مراحل واکنش شیمیایی (الکترو) قبل و بعد از مرحله انتقال الکترون شد.

مهم‌ترین پیشرفت الکتروشیمی با معرفی تجهیزات الکترونیکی مدرن که توسط یک کامپیوتر با نرم افزار مناسب کنترل می‌شوند، حاصل شد. این آزمایشات را در شرایط بسیار شدیدتری امکان‌پذیر می‌کند که زمینه‌های جدیدی از تحقیقات و برنامه‌های کاربردی را باز می‌کند:

- مطالعه واسطه‌های ناپایدار و ترمودینامیک

آن؛

- 
- مطالعه سینتیک انتقال الکترون، همچنین در محلول غیر آبی؛
  - الکتروسنتز آلی در رابط الکتروود - الکتروولیت؛
  - بیوالکتروشیمی؛
  - مطالعات در مجتمع‌های فلزی معدنی به سمت ساختار، فرمول شیمیایی و واکنش پذیری؛
  - (الکترو) کاتالیز؛
  - توسعه طیف گسترده‌ای از حسگرها برای الکتروآنالیز.

مطالعات و تحولات شرح داده‌شده در این کتاب بر کاربرد دوم متمرکز است، این توسعه سنسورها با هدف تولید اطلاعات از فرآیندهای مرطوب نساجی با غوطه‌ور شدن سنسور توسعه یافته در حمام

---

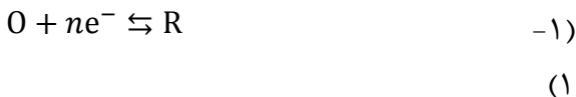
فرایند و اندازه‌گیری پارامترهایی مانند دما، pH و غلظت ترکیب فعال است. با استفاده از این اطلاعات، می‌توان فرآیندهای پیش‌بینی شده را بهبود و بهینه نمود.

## ۱-۲ یک واکنش الکتروشیمی چیست؟

روش‌های الکتروشیمی برای تعیین پارامترهای شیمیایی مانند غلظت آنالیت‌ها از طریق اندازه‌گیری پارامترهای الکتریکی (جریان، پتانسیل، مقاومت، امپدانس) یک سلول الکتروشیمی مفید هستند. در این فصل، رابطه بین پارامترهای الکتریکی و شیمیایی به صورت کیفی توضیح داده خواهد شد. در فصل‌های بعد، این رویکرد کلی با جزئیات بیشتر مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد و برای مسائل خاص کاربرد دارد.

---

یک واکنش الکتروشیمی را می‌توان به عنوان یک واکنش شیمیایی شامل انتقال بار از طریق یک رابط تعریف کرد. معروف ترین شکل انتقال بار، انتقال الکترون‌ها بر روی رابط الکتروود جامد - الکتروود مایع است. در ساده‌ترین شکل، می‌توان الکترون‌ها را از الکتروود به ماده شیمیایی در محلول منتقل کرد، یا الکترون‌هایی که با اکسیداسیون از ماده شیمیایی آزاد می‌شوند، می‌توانند توسط الکتروود جذب شوند. این به طور کلی توسط معادله (۱-۱) داده شده است:



O و R به ترتیب اکسید کننده و احیا کننده و n تعداد الکترون‌های منتقل شده در رابط هستند. از

---

این معادله، واضح است که انتقال بار (در این حالت، الکترون‌هایی که در رابط محلول الکتروود - الکتروولیت عبور می‌کنند) دلالت بر تحولات شیمیایی (تبدیل O به R یا برعکس) دارند. با این حال، این انتقال بار همچنین به معنای جابجایی بار یا الکترون است که در واقع یک جریان الکتریکی است؛ از این رو جریان الکتریکی می‌تواند اطلاعاتی در مورد تحول شیمیایی ارائه دهد.

این جریان بسته به جهت انتقال الکترون می‌تواند مثبت یا منفی باشد. همچنین ممکن است که دو فرآیند الکتروود به طور همزمان به گونه‌ای که جریان الکتریکی مربوطه آنها برابر باشد اما برعکس اتفاق بیفتد. این بدان معنی است که هیچ جریان خالص اندازه‌گیری نمی‌شود. بطور کلی، این امکان وجود دارد که یک جریان خالص  $I_{net}$  اندازه‌گیری

---

شود که نشان دهنده اضافی انتقال بار است که توسط فرایند مخالف جبران نشده است (معادله ۱-۲):

$$I_{\text{net}} = I_{\text{ox}} + I_{\text{red}} \quad (۱)$$

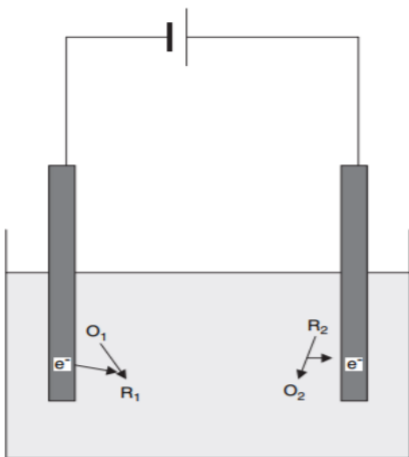
(۲)

جایی که  $I_{\text{ox}}$  جریان الکتریکی واکنش اکسیداسیون (علامت مثبت) است و  $I_{\text{red}}$  جریان الکتریکی واکنش احیا کننده (علامت منفی) است. جریان الکتریکی که از طریق یک سیستم الکتریکی جریان می‌یابد توسط الکترون‌ها حمل می‌شود. با این وجود، در محلول، بارها به جای الکترون، از طریق انتقال یون‌ها در حال حرکت هستند. برقراری تماس با الکتروده هنگام استفاده از هادی و اتصال آن به الکتروده رسانای الکترون مشکلی ندارد. برای محلول، با این حال، این

---

امکان‌پذیر نیست. برای برقراری تماس با محلول، جهت دستیابی به تماس الکتریکی، باید یک هادی در آن غوطه‌ور شود. اما، این بدان معنی است که رابط دوم بین محلول و این سطح رسانا ایجاد می‌شود. نتیجه‌گیری موقت این است که برای اندازه‌گیری الکتروشیمی، حداقل دو الکتروود برای تحقق و مطالعه یک واکنش انتقال الکترون همیشه لازم است.

یک سلول الکتروشیمی اساسی همیشه شامل حداقل دو الکتروود است که به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده‌است، جایی که دو الکتروود فلزی در یک محلول الکتروولیت غوطه‌ور می‌شوند.



شکل ۱-۱ طرح تنظیم پتانسیومتری با یک آند

(الکتروود در سمت راست) که در آن واکنش های اکسیداسیون و یک کاتدی (الکتروود سمت چپ) که در آن واکنش های احیا رخ می دهد.

این الکتروودها به یک جریان مستقیم (DC) یا منبع بالقوه وصل می شوند. الکترون ها از سمت



---

منفی این منبع به الکتروود متصل شده در این طرف جریان می‌یابند. در رابط این محلول الکتروود و الکتروولیت، الکترون‌ها توسط مواد شیمیایی جذب می‌شوند. در الکتروود دیگر، تعداد مساوی از الکترون‌ها توسط الکتروود گرفته می‌شوند که توسط مواد شیمیایی از طریق اکسیداسیون آزاد می‌شوند و سپس به سمت مثبت منبع فعلی جریان می‌یابند.

این مکانیسم دلالت بر این دارد که الکترون‌ها در یک الکتروود وارد سلول الکتروشیمی شده و سلول را در دیگری رها می‌کنند. با این حال، بین الکتروودها، انتقال بار توسط گونه‌هایی که در یک الکتروود کاهش می‌یابد (معادله ۱-۳) انجام می‌شود و در دیگری اکسید می‌شود (معادله ۱-۴). در نتیجه، یک فرآیند الکتروشیمی همیشه از دو

---

مرحله تشکیل شده است، هر فرآیند در یکی از دو الکتروود اتفاق می افتد. در ادامه چگونگی پیکربندی سلول الکتروشیمی برای دستیابی به اطلاعاتی در مورد تنها یکی از این دو واکنش (همان موردی که محقق به آن علاقه مند است) توضیح داده خواهد شد.



لازم به ذکر است که یک گونه موجود در محلول نمی تواند به عنوان یک ماده الکترواکتیو بلکه خود ماده الکتروود نیز رفتار می کند. فرض کنید یکی از الکتروودها مس است که می تواند به یون های Cu(II) اکسید شود، در حالی که دو الکترون را به الکتروود رها می کند. Cu(II) سپس در محلول در

---

محیط اسیدی یا در سطح الکتروود به عنوان  $Cu(OH)_2$  در محلول قلیایی رسوب می‌کند. مقدار کل ماده‌ای که در طی یک واکنش الکتروشیمی تبدیل می‌شود متناسب با جریان الکتریسیته است، زیرا هر دو پارامتر با تعداد الکترون‌هایی که از طریق سیستم جریان می‌یابند منعکس می‌شوند. این مقدار را می‌توان با معادله فارادی بدست آورد:

$$Q = \frac{pnF}{M_m} \quad (1)$$

(5)

جایی که  $Q$  تعداد کولن است،  $p$  جرم شیمیایی تبدیل شده (g) است،  $M_m$  جرم مولکولی شیمیایی تبدیل شده ( $g\text{mol}^{-1}$ ) است،  $n$  تعداد الکترون‌های مبادله شده برای هر ماده شیمیایی

---

تبدیل شده و  $F$  ثابت فارادی ( $96485\text{Cmol}^{-1}$ ) است.

سلول الکتروشیمی ارائه شده (الکترولیت، الکتروود و اتصالات به منبع جریان یا پتانسیل) باید شرایط اصلی یک مدار الکتریکی را برآورده کند، بدین معنی که هیچ‌گونه باری نمی‌تواند از بین برود و یا می‌تواند باقی بماند و در سیستم ذخیره شود. این همچنین منجر به نتیجه‌گیری زیر می‌شود:

- مقدار ماده اکسید شده در آند، از نظر الکترون، با مقدار مواد کاهش یافته در کاتد کاملاً متعادل است.
- اندازه‌گیری جریان در هر سطح سلول نشان می‌دهد که چه مقدار ماده واکنش دهنده در هر دو الکتروود تبدیل می‌شود.

---

• برای حفظ خنثی بودن بار در محلول، یونها باید بین الکترودها حرکت کنند. علاوه بر انتقال بار، انتقال ماده الکتریکی به سمت الکتروود و انتقال محصول واکنش به دور از الکتروود نیز نقش مهمی دارد. واضح است که یک واکنش الکتروشیمی تنها در صورتی ممکن است رخ دهد که گونه الکترواکتیو در مجاورت سطح الکتروود باشد. اما به دلیل دگرگونی مداوم گونه های الکترواکتیو، این بدان معنی است که گونه های تازه نیز باید به سمت سطح الکتروود منتقل شوند و محصول واکنش یافته باید به دور از سطح منتقل شود. شرایط انتقال با جزئیات بیشتر در بخش ۱-۷ بحث خواهد شد.

---

علاوه بر این، لازم به ذکر است که گونه‌های الکترواکتیو که در یک واکنش الکتروشیمیایی در یک رابط شرکت می‌کنند عبارتند از:

- آلی، معدنی یا بیو ارگانیک.
  - جامد (شامل خود مواد الکتروود)، یک محصول حل شده، خود حلال یا گاز.
  - خنثی، با بار منفی یا مثبت.
- الکتروود درگیر در واکنش می‌تواند:

- فلز یا نوع دیگر هادی، نیمه رسانا یا عایق؛
- همگن یا ناهمگن؛
- یک سطح بزرگ (کاربردهای صنعتی، الکترولیز) یا یک سطح بسیار کوچک (شناسایی)؛
- یک پیکربندی ساده (دیسک، صفحه، ...) یا پیچیده.

---

سرانجام، مزایا (۱-۳) و معایب (۴-۶) الکتروشیمی عبارتند از:

۱. روش‌ها به خوبی تثبیت شده‌اند و توسط یک نظریه خوب تعریف شده پشتیبانی می‌شوند و تجهیزات مورد استفاده برای بدست آوردن اطلاعات مربوط به مولکول‌های موجود در محلول، داده‌های ترمودینامیکی و بینش در سینتیک واکنش‌ها نسبتاً ارزان است.

۲. حد تشخیص کم است؛ با روش‌های الکتروشیمی، می‌توان غلظت‌ها را در سطح نانو تشخیص داد.

۳. این روش‌ها همچنین به دلیل کنترل طیف الکتروشیمی از طریق انتخاب محدوده پتانسیل کاربردی، برگزیده هستند. علاوه بر این، با تغییر

---

سطح الکتروود با غشاها، الکتروکاتالیست ها و غیره می توان انتخاب را بهبود بخشید.

۴. تمام معایب مربوط به لایه دوتایی الکتریکی است، که در واقع منطقه در رابط الکتروود - الکتروولیت است که در آن واکنش های الکتروشیمی رخ می دهد. چنین لایه ای مانند خازن رفتار می کند.

اولین عیب این است که وقتی پتانسیل الکتروود تغییر می کند، مقداری جریان خازنی گردش می یابد که می تواند بر داده های اندازه گیری شده تأثیر بگذارد.

۵. به دلیل ضخامت کمی لایه دوتایی و این واقعیت که آزمایش با اعمال پتانسیل باعث ایجاد واکنش های الکتروشیمی می شود، یک میدان



---

الکتریکی روی لایه دوتایی ایجاد می‌شود که می‌تواند به بزرگی  $10^9 \text{Vm}^{-1}$  \*۱ برسد.

۶. با هر واکنش الکتروشیمی، مصرف گونه‌های الکترواکتیو در رابط درگیر می‌شود. این بدان معنی است که گونه‌های تازه الکترواکتیو باید با انتشار و یا جابجایی به سمت رابط منتقل شوند. جابجایی، به‌ویژه، می‌تواند باعث مشکلات قابل توجهی شود و تفسیر و تعیین کمیت بسیار دشوار است. با این حال، جابجایی را می‌توان با استفاده از یک الکترولیت پشتیبان در محلول حذف کرد.

### ۱-۳ کنوانسیون‌هایی برای ارائه داده‌ها الکتروشیمی

در گذشته از کنوانسیون‌های مختلف علائم در الکتروشیمی استفاده می‌شد که منجر به مشکل در

---

تفسیر آزمایش‌ها و نتایج می‌شود. در نتیجه، ادبیات الکتروشیمی برای جلوگیری از سردرگمی نیاز به درک این مسئله دارد. رویکردی که در این کتاب دنبال می‌شود در این بخش خلاصه می‌شود. همانطور که در بخش قبلی اشاره شد، تمام سلول‌های الکتروشیمی به عنوان ترکیبی از دو نیم سلول در نظر گرفته می‌شوند که هر یک از دومی با یک نیمه واکنش که به عنوان احیا نوشته شده است نشان داده می‌شود:



همانطور که با جزئیات بیشتر در این کتاب توضیح داده می‌شود، هر نیمه واکنش با یک پتانسیل مطابقت دارد و می‌توان با استفاده از معادله Nernst محاسبه کرد:

---

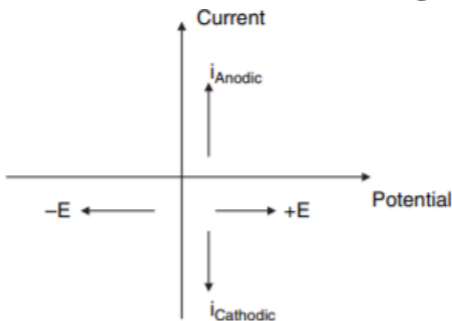
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a./a_R \quad (۱)$$

(۷

جایی که E پتانسیل است،  $E^\circ$  پتانسیل استاندارد است، R ثابت گازی است ( $8.317 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )، T دما (K) است، n تعداد الکترون‌های رد و بدل شده در واکنش الکتروشیمی است، F فارادی است. ثابت  $(96485 \text{ Cmol}^{-1})$ ، و a فعالیت اکسید کننده (O) و احیا کننده (R) است. نیمه سلول با مثبت‌ترین پتانسیل، آند خواهد بود و دیگری با کاتد، و پتانسیل سلول قابل اندازه‌گیری تفاوت بین دو پتانسیل نیم سلولی خواهد بود.

علاوه بر این، در نمایش گرافیکی داده‌ها، از کنوانسیون‌های مختلف استفاده می‌شود و باعث ایجاد مشکلات در تفسیر و مقایسه نتایج می‌شود. با این حال، یک کنوانسیون خوب هیچ مشکلی

ایجاد نمی‌کند. در این کتاب (شکل ۲-۱) پتانسیل‌های مثبت به سمت راست منشا هدایت می‌شوند و جریان‌های آن‌دی (اکسیداسیون) به عنوان مثبت (به سمت بالا از مبدأ هدایت می‌شوند) گرفته می‌شوند.



شکل ۲-۱ کنوانسیون‌های ثبت شده در این کتاب استفاده شده است.

---

از هرگونه کنوانسیون استفاده می‌شود، محورها باید به طور واضح برچسب‌گذاری شوند تا در اصل، برای خواننده باید آشکار باشد که منظور چیست و چگونگی تبدیل داده‌ها به سایر کنوانسیون‌های مورد استفاده در ادبیات الکتروشمی باید روشن باشد.

#### ۴-۱ طبقه بندی روشهای الکتروشمی

هدف از این فصل توضیح الزامات اساسی برای انجام الکتروشمی از قبیل تجهیزات، الکترودها، سلول‌های الکتروشمی و شرایط مرزی است که باید رعایت شود. فصل بعد به تئوری اساسی انتقال بار در رابط حلالیت الکترودها-الکترولیت و پدیده‌های انتقال آنالیت به سمت سطح الکترودها می‌پردازد. در فصل سوم، یک مرور کلی نظری در

---

مورد روش‌های الکتروشیمی به کار رفته در کارهایی که در این کتاب توضیح داده شده است. در اصل موارد ذکر شده به عنوان تابعی از نوع روش الکتروشیمی توصیف خواهد شد. از این روش‌های توصیف و استفاده شده در کار این کتاب را می‌توان به سه گروه تقسیم کرد:

• **روش‌های پتانسیومتری:** در روش‌های

پتانسیومتری، پتانسیل تعادل الکتروود در حال کار (به بخش ۲-۲ مراجعه کنید) در برابر پتانسیل یک الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌شود. این نتایج بالقوه از تعادل برقرار شده بر روی رابط الکتروود-الکتروولیت حاصل می‌شود و اطلاعات مربوط به آنالیت شرکت‌کننده در این تعادل را ارائه می‌دهد.

---

- **روش‌های ولتامتری:** در این روش‌ها با استفاده از تنظیم سه الکتروود، پتانسیل بر روی الکتروود در حال کار اعمال می‌شود (بخش ۱-۶ را ببینید). جریان الکتریکی، ناشی از انتقال بار از طریق رابط الکتروود-الکتروولیت، اندازه‌گیری می‌شود و اطلاعات مربوط به آنالیت را که در واکنش انتقال بار شرکت می‌کند، آشکار می‌کند. پتانسیل به‌کار رفته می‌تواند ثابت باشد (کرونوآمپرومتری، بخش ۲-۵)، خطی متنوع (ولتامتری چرخه‌ای، بخش ۲-۳) یا به روش‌های دیگر متغیر باشد (فصل ۲).

- **روش‌های رسانایی‌سنجی:** در روش‌های رسانایی‌سنجی، هدایت یک الکتروولیت با اندازه‌گیری امپدانس این سیستم با