

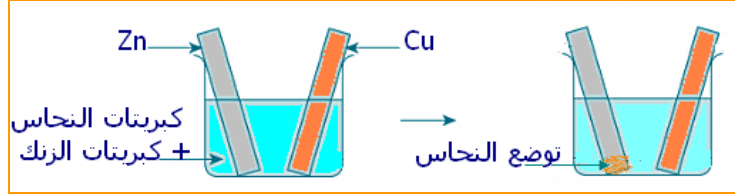
التحولات التلقائية في الأعمدة الكهروكيميائية

I. الانتقال التلقائي للإلكترونات

• الانتقال التلقائي المباشر

تغمر صفيحة من النحاس و أخرى من الزنك في مزيج من محلولي كبريتات

النحاس و كبريتات الزنك حيث: $[Cu^{2+}]_i = [Zn^{2+}]_i$



بعد مدة يلاحظ:

- ✓ توضع فلز النحاس على صفيحة الزنك،
- ✓ فقدان المحلول لونه الأزرق.

• تفسير:

• معادلة التفاعل: $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

• ثابتة التوازن: $K = 1,9.10^{37}$

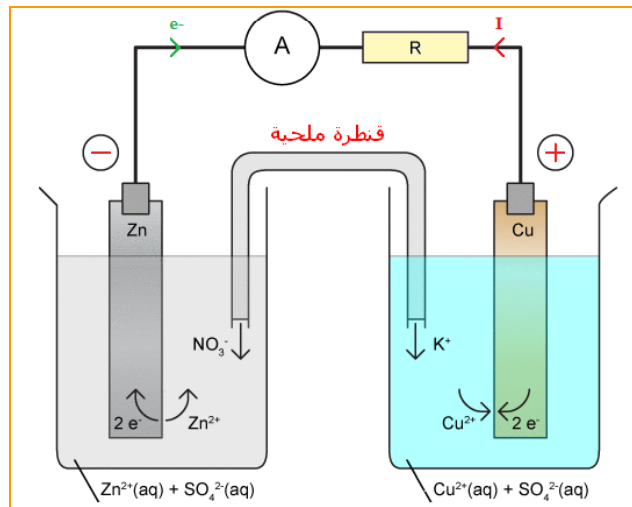
• خارج التفاعل البدئي: $Q_{r_i} < K \leftarrow Q_{r_i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$

و باعتبار معيار التطور التلقائي فإن المجموعة تتطور تلقائيا في المنحى المباشر للمعادلة، ما يوافق الملاحظات التجريبية.

تنتقل الإلكترونات تلقائيا و مباشرة من ذرات الزنك (دور مختزل) إلى أيونات النحاس (دور مؤكسد).

• الانتقال التلقائي غير المباشر في عمود

• تجربة: ينجز العمود الممثل في الشكل التالي (عمود دانييل)



يلاحظ:

- ✓ إشارة الأمبيرمتر إلى مرور تيار كهربائي منحاه من صفيحة النحاس (القطب + أو الكاتود) إلى صفيحة الزنك (القطب- أو الأنود) ،
- ✓ تزايد $[Zn^{2+}]$ بينما يتناقص $[Cu^{2+}]$.

▪ تفسير:

يحصل نفس التفاعل السابق.
تنتقل الإلكترونات تلقائياً و بشكل غير مباشر في الدارة الخارجية من فلز الزنك إلى أيونات النحاس عبر صفيحة النحاس. بداخل العمود حملة الشحنة هي الأيونات التي تنتقل في المحلولين و في القنطرة الملحية.

II. العمود الكهركيميائي

• مكونات عمود

تعريف
العمود الكهركيميائي ثنائي قطب يحول طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية، و يتكون من مقصورتين تسميان نصفي العمود كل منهما تحتوي على مؤكسد و المختزل المرافق له. و يصل نصفي العمود قنطرة أيونية (أو ملحية).

• التفاعل عند كل إلكترود

في كل نصف عمود تحدث أكسدة أو اختزال عند الإلكترود (صفيحة).

تعريف
الإلكترود أو الصفيحة التي تحدث عندها الأكسدة هي القطب السالب و تسمى أنودا.
الإلكترود أو الصفيحة التي يحدث عندها الاختزال هي القطب الموجب و تسمى كاتودا.

اختزال ↔ كاتود

أكسدة ↔ أنود

• التمثيل الاصطلاحي لعمود

يمثل عمود كهركيميائي بالتمثيل الاصطلاحي التالي:



حيث الرمز // يمثل القنطرة الأيونية.

▪ مثال: التمثيل الاصطلاحي لعمود دانييل هو: $(-)Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu (+)$

• القوة الكهرومحركة لعمود

تعريف
القوة الكهرومحركة لعمود تساوي التوتر بين قطبه الموجب و قطبه السالب عندما لا يشتغل (لا يمر فيه التيار) و تقاس بواسطة فولطمتر ذي مقاومة مرتفعة.
استعمال فولطمتر يمكن أيضا من تحديد قطبية العمود.

• مثال: القوة الكهرومحرركة لعمود دانييل هي: $E = 1,1 \text{ V}$

• التطور التلقائي للمجموعة المكونة لعمود

خلال اشتغاله يشكل العمود مجموعة كيميائية في حالة غير حالة التوازن حيث تتطور المجموعة تلقائيا إلى هذه الحالة و عندها يتوقف اشتغاله (عمود مستنفذ أو مستهلك).

$$I = 0 / Q_r = K \longleftarrow I \neq 0 / Q_r < K$$

III. كمية الكهرباء و الحصلة المادية في عمود كهركيميائي

• كمية الكهرباء التي يمنحها عمود

كمية الكهرباء التي يحركها عمود يمنح تيارا كهربائيا شدته I خلال مدة Δt هي: $Q = I \Delta t$

• كمية المادة للإلكترونات المتنقلة

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

$$Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

حيث \mathcal{F} ثابتة تسمى الفارادي و هي تساوي كمية الكهرباء التي ينقلها مول واحد من الإلكترونات

$$\mathcal{F} \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}}$$

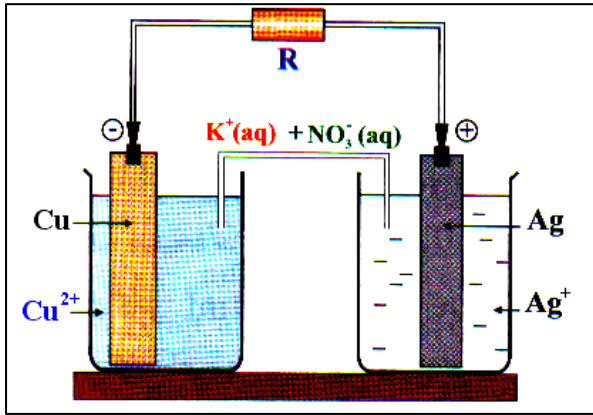
نستنتج كمية المادة للإلكترونات المتنقلة:

• حصلة المادة

بمعرفة كمية الكهرباء التي يمنحها عمود يمكن تحديد الحصلة المادية (كميات المادة المستهلكة أو الناتجة، كتلة توضع.....) باستعمال نصف معادلة الأكسدة أو الاختزال و بإنشاء جدول التقدم.

تمارين

تمرين 1



- نجز العمود الممثل في الشكل التالي.
- 1- أكتب نصف معادلة التفاعل عند كل إلكترود، محددًا إن كان الأمر يتعلق بأكسدة أو اختزال. ثم استنتج المعادلة الحصيلة.
 - 2- يمنح العمود تيارًا شدته ثابتة تساوي $I = 12 \text{ mA}$ خلال مدة اشتغاله التي تساوي $\Delta t = 10 \text{ h}$.
 - 2.1- أحسب التقدم النهائي للتفاعل.
 - 2.2- استنتج كتلة الفلز المتوضع.
- ♦ **معطيات:** $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $1F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

تمرين 2

نعتبر العمود ذا التبيانة الاصطلاحية التالية: $\ominus \text{Fe}_{(s)} / \text{Fe}_{(aq)}^{2+} // \text{Cu}_{(aq)}^{2+} / \text{Cu}_{(s)} \oplus$

كل من الإلكترودين الفلزيين $\text{Fe}_{(s)}$ و $\text{Cu}_{(s)}$ مغمورة في الحجم $V = 100 \text{ ml}$ من محلول الكاتيون الموافق

$$[\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{Cu}^{2+}]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ تركيزه } \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \text{ أو } \text{Fe}_{(aq)}^{2+}.$$

- 1- مثل شكل هذا العمود مع تسمية مكوناته.
- 2- أكتب معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال هذا العمود.
- 3- قيمة ثابتة التوازن، المتعلقة بهذا التفاعل، هي: $K = 10^{38}$.
 - 3.1- أحسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل.
 - 3.2- ماذا تستنتج بخصوص التفاعل؟
- 4- نشغل هذا العمود في دائرة تحتوي على أمبيرمتر مقاومته مهملة، و موصل أومي مقاومته $R = 120 \Omega$.
 - 4.1- أحسب شدة التيار المار في الدائرة.
 - 4.2- حدد كمية الكهرباء القصوى التي يمكن لهذا العمود منحها.
 - 4.3- استنتج مدة اشتغاله.