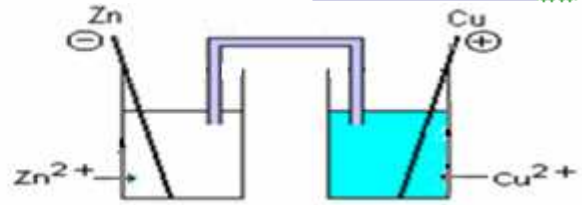


التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

I الانتقال التلقائي للإلكترونات في عمود كهربائي:

1) وصف عمود دانييل Pile Daniell



يمكن استعمال ورق ترشيح ميلل بأحد المحلولين كقنطرة أيونية.

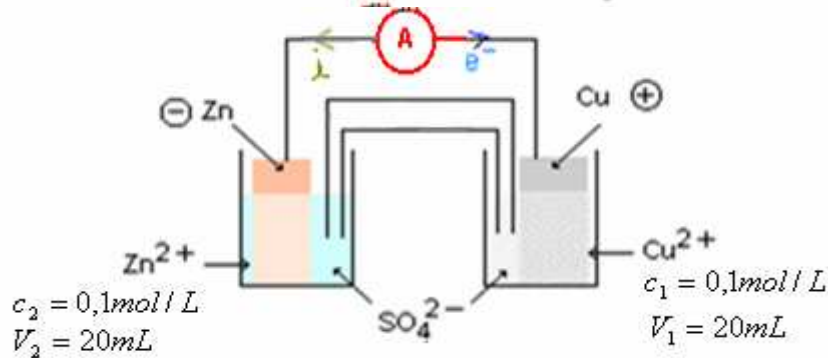
يتكون عمود دانيال من :

- صفيحة من النحاس مغمورة في محلول مائي لكبريتات النحاس $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ وهو النصف الأول للعمود ويسمى : الكتروود.
- صفيحة من الزنك مغمورة في محلول مائي لكبريتات الزنك $(Zn^{2+} + SO_4^{2-})$ وهو النصف الثاني للعمود ويسمى كذلك : الكتروود.
- قنطرة أيونية مكونة من محلول مختل $(K^+ + Cl^-)$ ، تربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، تلعب دور التوصيل الكهربائي بينهما.

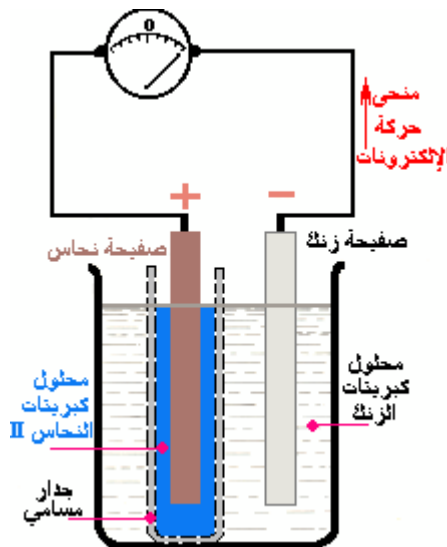
(2) اشتغال عمود دانيال:

أ) قطبية العمود:

يتركب جهاز الأمير متر (أو الفولطيمتر) بين طرفي العمود. تبين أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل قطبه السالب

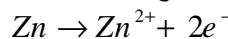


يمر التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك ، و الإلكترونات لها عكس منحى التيار الكهربائي ، أي تمر من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس (انظر الشكل).

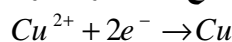


ب- التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

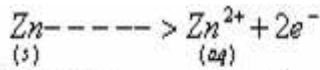
تبين التجربة أن إكترود الزنك تتآكل خلال اشتغال العمود وذلك ناتج عن أكسدة فلز الزنك وفق نصف المعادلة التالية :



بينما نحصل على توضع النحاس على صفيحة النحاس وذلك ناتج عن اختزال أيونات النحاس وفق نصف المعادلة التالية :



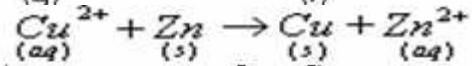
ومنه نستنتج ما يلي :



الإلكترود السالب: تحدث على مستواه الأكسدة و يسمى بالأنود.



الإلكترود الموجب: يحدث على مستواه الاختزال و يسمى بالكاتود.



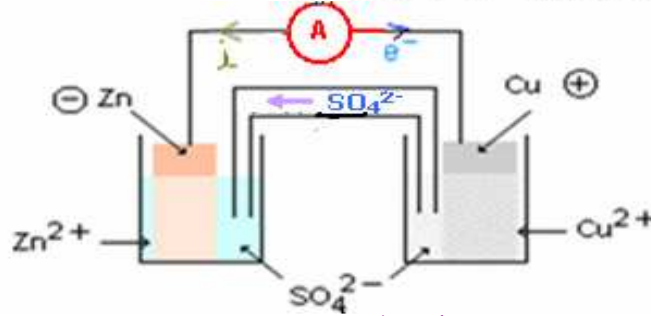
ومعادلة التفاعل التلقائي الحاصل خلال اشتغال العمود هي :

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل: $K = 1,9 \times 10^{37}$. في العمود $[Zn^{2+}] = 0,1 mol / L$ و $[Cu^{2+}] = 0,1 mol / L$

لنبين أن هذا التفاعل تلقائي: القيمة العددية خارج التفاعل السابق بالنسبة للعمود هي :

$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0,1}{0,1} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad Q_r < K \quad \Leftrightarrow \quad \text{تطور التفاعل في منحنى زيادة قيمة } Q_r \text{ أي في المنحنى المباشر وهو ما يوافق النجول}$$

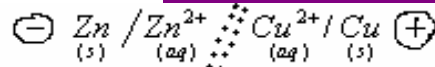
التلقائي الذي يمكن أن يحدث بين المزدوجين Zn^{2+} / Zn و Cu^{2+} / Cu



ج- دور القنطرة الأيونية:

يتجلى دور القنطرة الأيونية في الربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، مع السماح بحجرة الأيونات لضمان الحياد الكهربائي للمحلولين بحيث أثناء اشتغال العمود يتزايد تركيز الأيونات Zn^{2+} في محلول كبريتات الزنك و يتناقص تركيز الأيونات Cu^{2+} في محلول كبريتات النحاس ، وللحفاظ على الحياد الكهربائي تهاجر SO_4^{2-} عبر القنطرة الأيونية من محلول كبريتات النحاس نحو محلول كبريتات الزنك.

د- التبيانة الاصطلاحية لعمود دانيال:

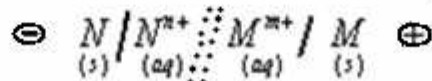


● الطريقة الثانية: بمعرفة المزدوجتين مؤكسد-مختزل المكونتين للعمود ، نكتب المعادلة الحصيلة الممكن حدوثها خلال اشتغال العمود ثم نحدد قيمة خارج التفاعل عند البداية وبمقارنته مع ثابتة التوازن نحصل على منحنى تطور التفاعل الحاصل في العمود. وبذلك تتم معرفة الإلكترود التي تخضع للأكسدة أي التي تمثل الأنود والإلكترود الأخرى هي الكاتود.

2) تعميم :

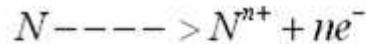
بصفة عامة يتكون العمود من:

- صفيحة فلزية M مغمورة في محلول مائي يحتوي على كاتيونات هذا الفلز M^{m+} ، وهي تمثل الإلكترود الأولي للعمود.
- وصفيحة فلزية N مغمورة في محلول يحتوي على كاتيونات هذا الفلز N^{n+} ، وهي تمثل الإلكترود الثانية للعمود.
- قنطرة أيونية تربط بين المحلولين .



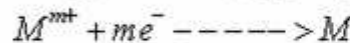
التبيانة الاصطلاحية للعمود:

الأكسدة الأنودية:



بجوار الأنود:

الاختزال الكاتودي:



بجوار الكاتود:

تمنح الأكسدة الأنودية الإلكترونات عبر الدارة الخارجية وتستهلك بالاختزال الكاتودي. إذن أثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال التالي:

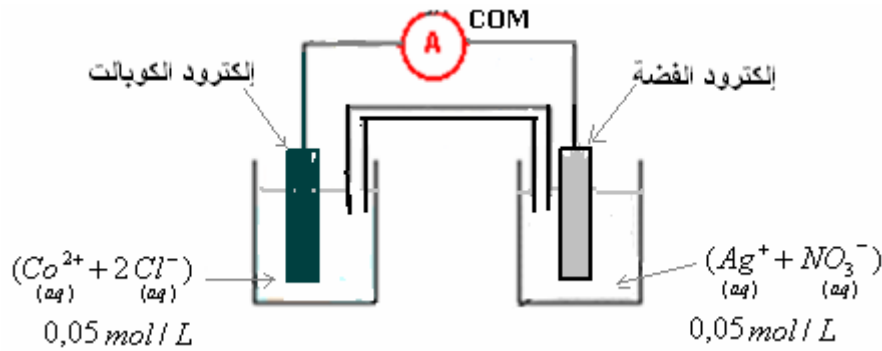


◀ العمود يشتغل وينتج الطاقة الكهربائية ما دام خارج التفاعل $Q_r < K$ وعندما يصل العمود إلى حالة التوازن يصبح مستهلكا $Q_r = K$

(ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي)

تطبيقات:

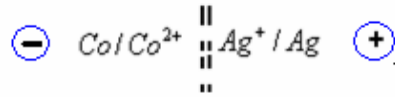
مثال رقم 1 : تطبيق رقم 5 ص 127 الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء.



- يشير الأمبيرمتر إلى شدة تيار سالبة .
- 1- أعط التنبؤات الاصطلاحية للعمود بعد تحديد قطبية العمود.
 - 2- اكتب معادلتى التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين.
 - 3- ما هو دور الفنترة الأيونية؟
 - 4- احسب قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية.

الأجوبة

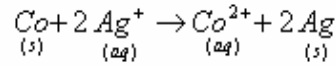
- 1- بما أن الأمبيرمتر يشير إلى شدة تيار سالبة، فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود. إذن إلكترود الفضة تلعب دور القطب الموجب للعمود وبالتالي : التنبؤات الاصطلاحية للعمود:



- 2- بجوار الأنود (الأكسدة الأنودية) $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$
 بجوار الكاتود (الاختزال الكاتودي) $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$

- 3- الفنترة الأيونية تلعب دور التوصيل الكهربائي بين المحلولين (تأخر غيرها الأيونات من أجل تحقيق الخياد الكهربائي للمحلولين)

- 4- حصيلة التفاعل الذي يحدث خلال اشتغال العمود :



خارج التفاعل في الحالة البدئية:

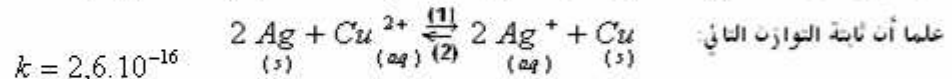
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Co}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{0,05}{(0,05)^2} = 20$$

- 5) أثناء اشتغال العمود يتناقص تركيز الايونات Ag^+ ويزداد تركيز الايونات Co^{2+} وبالتالي تتزايد قيمة خارج التفاعل .

مثال رقم 2 : تطبيق 120 الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء.

نصل بواسطة فنترة أيونية نصفي العمود التاليين :

- إلكترود من النحاس Cu مغمورة في محلول مائي لكبريتات النحاس $(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ ، $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$ ،
 - إلكترود من الفضة Ag مغمورة في محلول مائي لنترات الفضة $(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-)$ ، $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ mol/L}$ ،

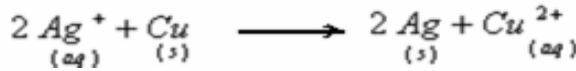


- 1- عين منحي التحول التلقائي للتوازن السابق ، واستنتج معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود ،
- 2 - اكتب معادلتى التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين. واستنتج قطبية العمود.
- 3- أعط التنبؤات الاصطلاحية للعمود.

الإجابة

$$Q_{r,i} = \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]} = \frac{(0,01)^2}{(0,05)} = 2 \cdot 10^{-3}$$

لدينا : $Q_{r,i} > K$ إذن تتطور المجموعة السابقة تلقائيا في السحى غير المباشر أي السحى (2).



2- مجوار الانود: تحدث الأكسدة الأنودية التالية : $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ وهي توافق القطب السالب للعمود

مجوار الكاتود : يحدث الاختزال الكاتودي : $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ وهي توافق القطب الموجب للعمود

3- التبيانة الاصطلاحية للعمود $\oplus Ag | Ag^+ // Cu^{2+} | Cu \ominus$

III مميزات العمود والدراسة الكمية:

1 مميزات العمود:

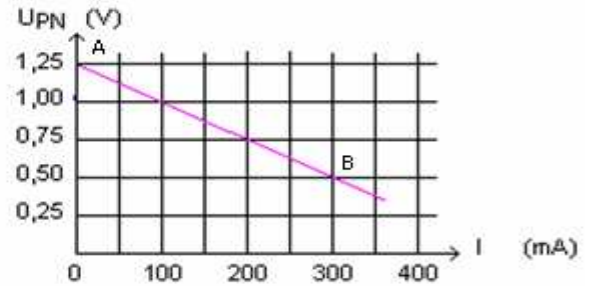
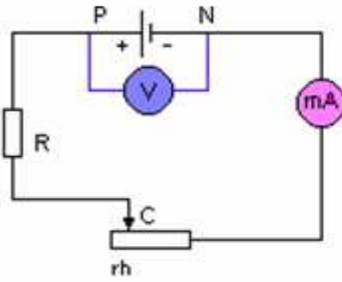
يتميز العمود مثل كل مولد بما يلي:

- قطبيه ، فهو يتوفر على قطبين: قطب موجب وقطب سالب.
- قوة كهرومحركة ، يرمز إليها ب: E ويعبر عنها بالفولط (V)
- مقاومة داخلية يرمز إليها ب: r ويعبر عنها بالأوم Ω .

$$U_{PN} = E - rI$$

نقيس تغيرات التوتر بين مربطي العمود بتغير شدة التيار الكهربائي في الدارة بواسطة المعدلة.
جدول النتائج :

$U_{PN} (V)$	1,25	1	0,75	0,5
$I (mA)$	0	100	200	300



مميزة $U_{PN} = E - rI$ بحيث E هي القوة الكهرومحركة للعمود وهي تساوي التوتر المطبق بين مربطيه عندما يكون $I = 0$

$$r = \frac{|\Delta U_{PN}|}{|\Delta I|} = \frac{|0,5 - 1,25|}{|300 - 0|} = |-2,5| = 2,5 \Omega$$

2- الدراسة الكمية:

(أ) كمية الكهرباء القصوية التي يمكن تمريرها من طرف عمود:

كمية الكهرباء التي تعبر مقطع السلك الموصل الرابط بين مربطي العمود خلال مدة زمنية Δt هي : $q = I\Delta t$

$$q = n e$$

حملة الشحنة هي الإلكترونات $\Leftarrow q = ne$: هو عدد الإلكترونات الذي يعبر مقطع الموصل خلال المدة الزمنية Δt .

$$n = n(e) \cdot N_A \Leftarrow n(e) = \frac{n}{N_A}$$

وبالتالي : $q = n(e) \cdot N_A \cdot e$ نضع $F = eN_A$ وهذا المقدار يسمى الفارادي (وهي القيمة المطلقة لشحنة مول من الإلكترونات).

$$q = I\Delta t = n(e) \cdot F$$

لدينا عدد أفوكادرو: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ والشحنة الابتدائية: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

الفارادي هي القيمة المطلقة للشحنة الكهربائية لمول من الإلكترونات ويرمز له ب F .

$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96500 \text{ C / mol}$$

ملحوظة: سعة العمود: هي كمية الكهرباء القصوية التي يمررها عمود بولد تيارا كهربائيا شدته ثابتة : $q_{\text{max}} = I\Delta t_{\text{max}}$ خلال مدة Δt_{max} .

(ب) تطبيق:

نعتبر عموداً تبيدته الاصطلاحية كما يلي : $\ominus Cu/Cu^{2+} // Ag^+/Ag \oplus$:

معادلة تفاعل الأكسدة - اختزال الحاصل خلال اشتغال العمود هي:



علماً أن العمود يولد خلال المدة الزمنية $\Delta t = 1,5mn$ ، تياراً شدته : $I = 86mA$.

(أ) ما كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة؟

(ب) أرسم جدول تقدم التفاعل . ثم أعط تعبير تقدم التفاعل بدلالة I ، Δt و F ثم احسب قيمته .

(ج) احسب تعبير كتلة كل إلكترود خلال المدة الزمنية Δt .

(د) اوجد تعبير كمية مادة الأيونات Cu^{2+} وتغير كمية مادة الأيونات Ag^+ في العمود خلال المدة Δt .

نعطي : $F = 96500C/mol$ ، $M(Ag) = 108g/mol$ ، $M(Cu) = 63,5g/mol$

////////////////////// لحدود ////////////////////////

(أ) كمية الكهرباء المتدخلة خلال المدة الزمنية Δt .

$$q = I \Delta t = 86 \times 10^{-3} A \times 1,5 \times 60s = 7,74C$$

(ب) لترسم جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل					التقدم	الحالة
$2 Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2 Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$						
كميات المادة						
$n_o(Ag^+)$	$n_o(Cu)$		$n_o(Ag)$	$n_o(Cu^{2+})$	0	البدئية
$n_o(Ag^+) - 2x$	$n_o(Cu) - x$		$n_o(Ag) + 2x$	$n_o(Cu^{2+}) + x$	x	أثناء التطور

من خلال نصف المعادلة الأولى : $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ لدينا $n(Cu^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2}$ ومن خلال جدول التقدم كمية مادة Cu^{2+} المتكونة

$$n(e^-) = 2x \Leftrightarrow \begin{cases} n(Cu^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2} \\ n(Cu^{2+}) = x \end{cases}$$

$$x = \frac{I \Delta t}{2F}$$

وحسب التعريف لدينا : $n(e^-) = \frac{q}{F} = \frac{I \Delta t}{F}$ إذن : $\frac{I \Delta t}{F} = 2x$ وهذه :

وبالتالي التقدم :

$$x = \frac{I \Delta t}{2F} = \frac{7,74}{2 \times 96500} = 4 \times 10^{-5} mol$$

(ج) تغير كتلة إلكترود النحاس خلال المدة Δt :

$$\Delta m(Cu) = m(Cu)_F - m(Cu)_I$$

وبما أن : $m = n.M$

$$\Delta m(Cu) = [n(Cu)_F - n(Cu)_I] . M(Cu)$$

$$= [n_o(Cu) - x - n_o(Cu)] . M(Cu)$$

$$= -x . M(Cu)$$

$$= -4.10^5 mol . 63,5g/mol = -2,54mg$$

الإشارة (-) تدل على اختفاء النحاس خلال اشتغال العمود وبذلك تتناقص إلكترود النحاس ب : $2,54mg$ خلال المدة Δt .

تغير كتلة إلكترود النحاس خلال المدة Δt :

$$\Delta m(Ag) = m(Ag)_F - m(Ag)_I$$

وبما أن : $m = n.M$

$$\Delta m(Ag) = [n(Ag)_F - n(Ag)_I] . M(Ag)$$

$$= [n_o(Ag) + 2x - n_o(Ag)] . M(Ag)$$

$$= 2x . M(Ag)$$

$$= 8.10^5 mol . 108g/mol = 8,64mg$$

تتزايد إلكترود الفضة ب : $8,64mg$ خلال المدة Δt .

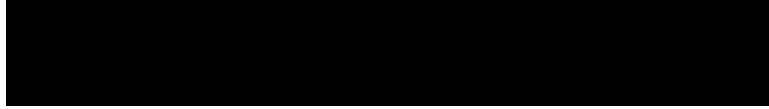
(د)

تغير كمية مادة الايونات Cu^{2+} في العمود خلال المدة Δt .

$$\Delta n(Cu^{2+}) = n(Cu^{2+})_{finale} - n(Cu^{2+})_{initiale}$$

$$= n_o(Cu^{2+}) + x - n_o(Cu^{2+}) = x = 4.10^{-5} mol$$

تغير كمية مادة الايونات Ag^+ في العمود خلال المدة Δt .



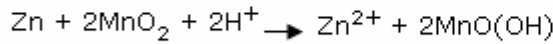
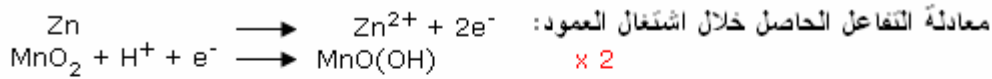
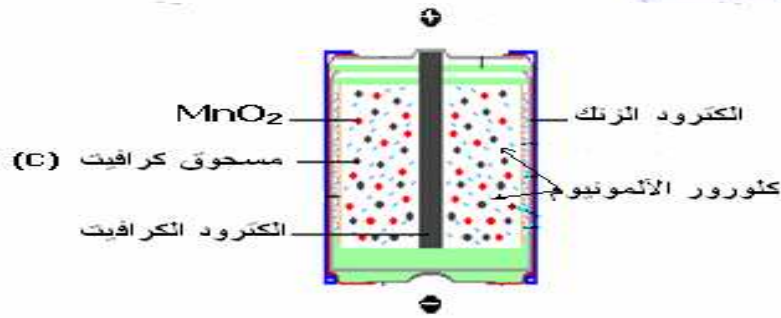
من خلال الأوكسدة الانودية : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ يتضح أن كمية مادة Cu^{2+} تزايدت $\Delta Cu^{2+} = x > 0$
 من خلال الاختزال الكاثودي : $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ يتضح أن كمية مادة Ag^+ تناقصت $\Delta Ag^+ = -2x < 0$

IV الأعمدة الاعتيادية:

1) تعريف:

الأعمدة الاعتيادية هي الأعمدة التي تستعمل في الحياة اليومية ، أهمها وأكثرها استعمالا بطارية ليكلانشي (Leclanché)

2) بطارية ليكلانشي:



ويمثل اصطلاحا بما يلي: $\ominus Zn | Zn^{2+} || MnO(OH) | MnO_2 | C \oplus$

3) الأعمدة على شكل قرص:

تتميز بصغر حجمها وطول مدة اشتغالها .

4) الأعمدة بالثييوم:

يتميز هذا النوع رغم تكلفته المرتفعة بمدّة اشتغال جد طويلة قد تصل إلى 10 سنوات.