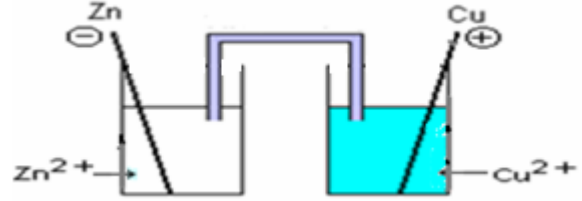


التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

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 $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})_{(aq)}$ وهو النصف الأول للعمود ويسمى : إلكترود.

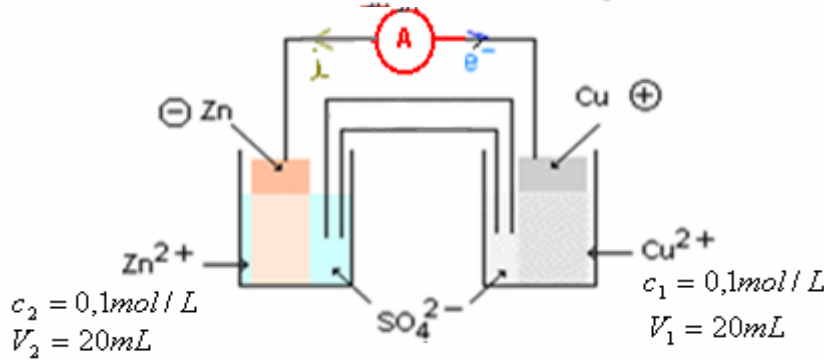
- صفيحة من الزنك مغمورة في محلول مائي لكبريتات الزنك $(Zn^{2+} + SO_4^{2-})_{(aq)}$ وهو النصف الثاني للعمود ويسمى كذلك : إلكترود.

- قنطرة أيونية مكونة من محلول مختلر $(K^+ + Cl^-)$ ، تربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، تلعب دور التوصيل الكهربائي بينهما.

(2) اشتغال عمود دانيال:

أقطبية العمود:

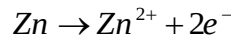
بتركيب جهاز الأميتر (أو الفولتميتر) بين طرفي العمود. تبين أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل قطبه السالب.



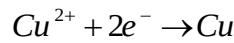
يمر التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك ، و الإلكترونات لها عكس منحى التيار الكهربائي ، أي تمر من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس (انظر الشكل).

ب- التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

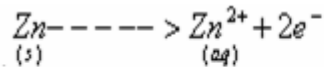
تبين التجربة أن إلكترود الزنك تتآكل خلال اشتغال العمود وذلك ناتج عن أكسدة فلز الزنك وفق نصف المعادلة التالية :



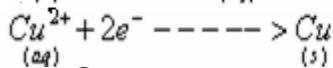
بينما نحصل على توضع النحاس على صفيحة النحاس وذلك ناتج عن اختزال أيونات النحاس وفق نصف المعادلة التالية :



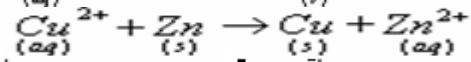
ومنه نستنتج ما يلي :



الإلكترود السالب: يحدث على مستواه الأكسدة و يسمى بالأنود.



الإلكترود الموجب: يحدث على مستواه الاختزال و يسمى بالكاثود.



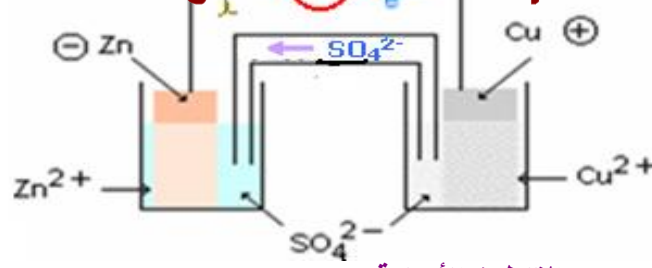
و معادلة التفاعل التلقائي الحاصل خلال اشتغال العمود هي :

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 البدئية خارج التفاعل السابق بالنسبة للعمود هي :

$$Q_r = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0,1}{0,1} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad Q_r < K \quad \Leftrightarrow \quad \text{يتطور التفاعل في منحى زيادة قيمة } Q_r \text{ أي في المنحى المباشر وهو ما يوافق التحول}$$

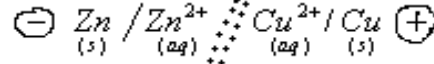
التلقائي الذي يمكن أن يحدث بين المزدوجين Cu^{2+} / Cu و Zn^{2+} / Zn .



ج- دور القنطرة الأيونية:

يتجلى دور القنطرة الأيونية في الربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، مع السماح بحركة 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:

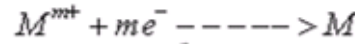


الأكسدة الأنودية.



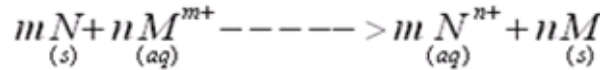
بجوار الأنود:

الاختزال الكاثودي.



بجوار الكاثود:

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



العمود يشتغل وينتج الطاقة الكهربائية ما دام خارج التفاعل $Q_{r,eq} < K$ وعندما يصل العمود إلى حالة التوازن يصبح مستهلكا $Q_{r,eq} = K$ (ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي).

II تحديد قطبية العمود:

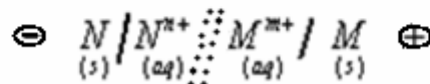
1) تحديد قطبية العمود: لتحديد قطبية العمود نستعمل إحدى الطريقتين التاليتين :

- الطريقة الأولى: نربط جهاز أميوميتر بين مربطين العمود. إذا أشار إلى شدة تيار كهربائي موجبة فإن مربطه COM مرتبط بالقطب السالب للعمود. وإذا أشار إلى شدة تيار كهربائي سالبة فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود.
- الطريقة الثانية: بمعرفة المزدوجتين مؤكسد-مختزل المكونتين للعمود ، نكتب المعادلة الخصلة 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 الإلكترونات التي تخضع للأكسدة أي التي تمثل الأنود والإلكترونات الأخرى هي الكاثود.

(2) تعميم:

بصفة عامة يتكون العمود من:

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

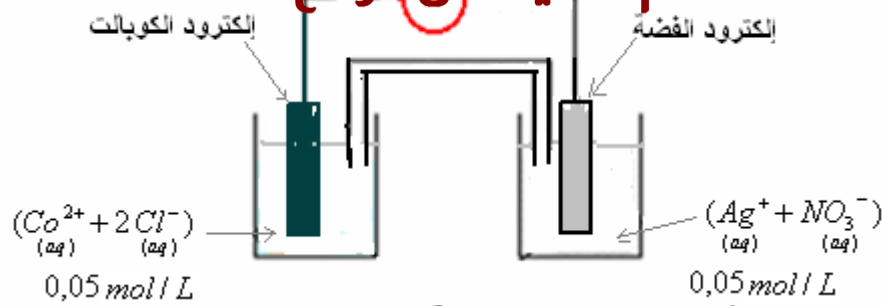


التبيانة الاصطلاحية للعمود:

III تطبيقات:

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

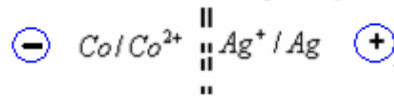
نجز العمود الممثل أسفله:



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

الأجوبة

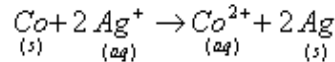
- 1- بما أن الأمبيرمتر يشير إلى شدة تيار سالبة، فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود. إذن إلكترود الفضة تلعب دور القطب الموجب للعمود وبالتالي : التنبئة الإصطلاحية للعمود:



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

- 3- القنطرة الأيونية تلعب دور التوصيل الكهربائي بين المحلولين . (تأخر غيرها الايونات من أجل تحقيق الحياد الكهربائي للمحلولين)

- 4- حصىلة التفاعل الذي يحدث خلال اشتغال العمود :



خارج التفاعل في الحالة البدئية:

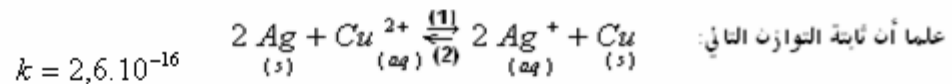
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Co}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2} = \frac{0,05}{(0,05)^2} = 20$$

- 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 قنطرة أيونية نصفى 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 $(\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-)$ ، $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ mol/L}$ ،

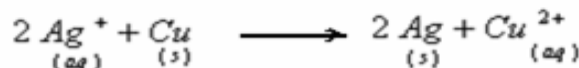


- 1- عين منحنى التحول التلقائي للتوازن السابق ، واستنتج معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود ،
- 2- اكتب معادلتى التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين. واستنتج قطبية العمود.
- 3- أعط التنبئة الاصطلاحية للعمود.

الإجابة:

$$1 - \text{ لنحدد القيمة البدئية خارج التفاعل السابق بالنسبة للعمود : } Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(0,01)^2}{(0,05)} = 2 \cdot 10^{-3}$$

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



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

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

//////////////////////أدوية//////////////////////

(أ) كمية الكهرباء المتدخلة خلال المدة الزمنية Δt .

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

(ب) لترسم جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل						
$2 Ag^+ + Cu \longrightarrow 2 Ag + Cu^{2+}$						
					التقدم	الحالة
كميات المادة					0	البداية
$n_o(Ag^+)$	$n_o(Cu)$		$n_o(Ag)$	$n_o(Cu^{2+})$		
$n_o(Ag^+) - 2x$	$n_o(Cu) - x$		$n_o(Ag) + 2x$	$n_o(Cu^{2+}) + x$	x	انتهاء التطور

من خلال نصف المعادلة الأولى: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ لدينا : $\begin{cases} n(Cu^{2+}) = \frac{n(e^-)}{2} \\ n(Cu^{2+}) = x \end{cases}$ ومن خلال جدول التقدم كمية مادة Cu^{2+} المتكونة وحسب التعريف لدينا : $n(e^-) = \frac{q}{F} = \frac{I \Delta t}{F}$ إذن : $2x = \frac{I \Delta t}{F}$ ومنه : $x = \frac{I \Delta t}{2F}$ 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 الهدة Δt :

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

وبما أن : $m = n.M$

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

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

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

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

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

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

وبما أن : $m = n.M$

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

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

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

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

تتزايد إلكترود الفضة ب : $8,64 mg$ 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 .

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

$$= n_o(Ag^+) - 2x - n_o(Ag^+) = -2x = -8.10^{-5} mol$$

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

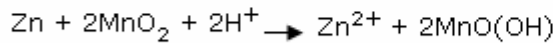
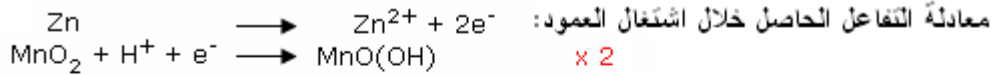
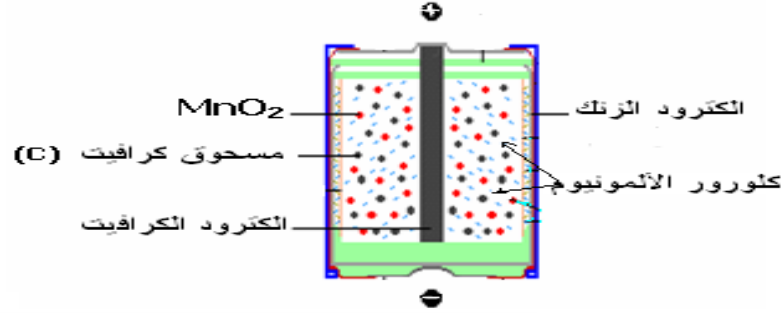
IV الأعمدة الاعتيادية:

V 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 بالليثيوم:

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