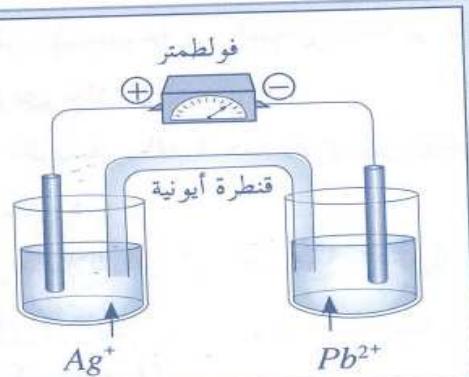


التحولات التلقائية في الأعمدة

تمرين 1



- ننجز العمود الممثل في التبيانية جانبه حيث:
- للمحلولين الحجم $v=50ml$ نفسه والتركيز البدئي $0,5 mol.L^{-1}$ نفسه.
 - يشير الفولتمتر إلى قيمة موجبة.
- 1 - حدد الأنود والكاثود في هذا العمود.
 - 2 - اكتب صيغة المزدوجتين المتداخلتين في هذا العمود، وأعط رمزه.
 - 3 - اكتب معادلة التفاعل في كل نصف من العمود خلال اشتغاله، ثم استنتاج حصيلة التفاعل.
 - 4 - علماً أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي $K=6,8 \cdot 10^{28}$:
 - 1.4 - هل العمود يوجد في توازن أم خارجه؟ علل الجواب.
 - 2.4 - صف التغيرات التي تطرأ كل إلكترود خلال اشتغال العمود.
 - 5 - ينتج العمود تياراً شدته $250mA$ خلال ساعة ونصف:
 - 1.5 - احسب كمية الكهرباء التي انتقلت عبر الدارة خلال هذه المدة.
 - 2.5 - اعتماداً على جدول تقدم التفاعل عند الكاثود، أوجد تركيز أيونات الفضة عند نهاية التجربة.
- نعطي: $96500C/mol$

الحل

1 - تحديد الأنود والكاثود:

- الأنود هو القطب السالب، والكاثود هو القطب الموجب.
- معادلة الأكسدة: تحدث الأكسدة دائماً عند الأنود، ونسميها الأكسدة الأنودية وتهم المزدوجة Pb^{2+}/Pb .
- حصيلة التفاعل: ننجز العملية: $(2 \times (1)) + (2)$
- $$2Ag^+ + Pb \rightarrow 2Ag + Pb^{2+}$$
- (1) $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$ بحيث:
- (2) $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
- يتكون هذا العمود من المزدوجتين الفلزيتين: Ag^+/Ag و Pb^{2+}/Pb

رمز هذا العمود: $\ominus Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag \oplus$

أكسدة أنودية

اختزال كاثودي

3 - كتابة المعادلات:

- معادلة الاختزال: يحدث الاختزال دائماً عند القطب الموجب للعمود (الكاثود) ويهم المزدوجة Ag^+/Ag :

التحولات التلقائية في الأعمدة

نحدد قيمة x انطلاقاً من هذا الجدول، حيث:

لدينا عند اللحظة t :

$$n(Ag^+) = n_i(Ag^+) - x$$

$$= [Ag^+]_i V - x$$

$$[Ag^+] = \frac{n(Ag^+)}{V} = [Ag^+]_i - \frac{x}{V}$$

إذن:

ونحدد قيمة x انطلاقاً من Q :

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

$$x = n(Ag^+) = n(e^-)$$

بحيث:

$$Q = x \cdot F$$

إذن:

$$x = \frac{Q}{F} = \frac{1350}{96500} \simeq 1,4 \cdot 10^{-2} mol.$$

إذن:

$$[Ag^+] = [Ag^+]_i - \frac{x}{V}$$

- حساب $[Ag^+]$:

$$[Ag^+] = 0,5 - \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{50 \cdot 10^{-3}}$$

$$[Ag^+] = 0,22 mol \cdot L^{-1}$$

2.4 - تغيرات الإلكترود:

تطور المجموعة في المنحنى المباشر لأن $K_{eq} < K$

ويؤدي ذلك إلى:

- تكون فلز الفضة مما يؤدي إلى ارتفاع كتلة هذا الإلكترود.

- استهلاك فلز الرصاص مما يؤدي إلى تناقص كتلة هذا الإلكترود.

1.5 - حساب Q :

$$Q = I \cdot t$$

لدينا العلاقة:

$$Q = 0,25 \cdot 90,60$$

ت.ع:

$$Q = 1350 C$$

2.5 - تركيز الأيونات Ag^+ :

معادلة التفاعل عند الكاتبود		$Ag_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$		
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة		$n(e^-)$
في البداية	0	$n_i(Ag^+)$	$n_i(Ag)$	0
عند اللحظة t	x	$n_i(Ag^+)-x$	$n_i(Ag)+x$	x

تمرين 2

نعتبر الدارة الممثلة في الشكل جانبه:

1 - عين منحنى التيار خارج دارة العمود.

2 - حدد قطبية العمود، وأعط رمزه الاصطلاحي.

3 - حدد حملة الشحن في مختلف أجزاء الدارة موضحاً منحنى حركة كل منها.

4 - اكتب معادلة التحول الذي يطرأ على مستوى كل إلكترود، واستنتج معادلة التفاعل داخل العمود.

5 - يشتعل العمود خلال مدة ساعة حيث يمر في الدارة التيار كهربائي الممثل في الشكل السابق:

1.5 - احسب عدد الإلكترونات التي تحتاج الدارة خلال هذه المدة.

2.5 - ما الإلكترود الذي ترايدت كتلته؟ علل جوابك.

احسب الكتلة Δm المتزايدة.

$$M(Sn) = 118,7 g \cdot mol^{-1} \quad , \quad M(Fe) = 56 g \cdot mol^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \quad , \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$$

التحولات التلقائية في الأعمدة

الحل



1.5 - عدد الإلكترونات:

لدينا العلاقة: $Q = I \Delta t$

حيث Q تمثل الشحنة المحمولة من طرف العدد N للإلكترونات الذي احتاز مقطع السلك خلال المدة Δt .

$$Q = |N(-e)| = Ne$$

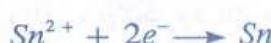
$$N = \frac{Q}{e} = \frac{I \Delta t}{e}$$

يشير الأمبير متر إلى الشدة: $I = 87mA$

$$N = \frac{87 \cdot 10^{-3} \cdot 3600}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,95 \cdot 10^{21}$$

2.5 - حساب Δm :

الإلكترود الذي تزايدت كتلته هو الكاثود Sn حيث حدث عنده توضع فلزي نتيجة اختزال الأيونات $:Sn^{2+}$: باستعمال الجدول الوصفي للاختزال:



$$x = \frac{n(e^-)}{2} = n(Sn)$$

$$n(e^-) = 2 \cdot n(Sn)$$

$$\frac{N}{N_A} = 2 \cdot \frac{m(Sn)}{M(Sn)}$$

: الكتلة المترسبة وتمثل الفرق: $m(Sn)$

$$m_f(Sn) - m_i(Sn)$$

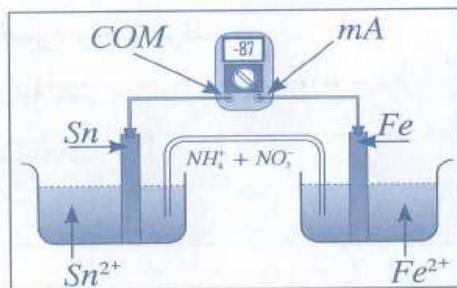
$$m(Sn) = \frac{1}{2} \frac{N}{N_A} \cdot M(Sn)$$

$$m(Sn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1,95 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 118,7 \simeq 192mg$$

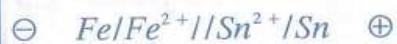
نجز العمود ذا الرمز الاصطلاحي التالي: $Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} || Pb^{2+}_{(aq)} / Pb_{(s)}$
 تركيز الأيونات الفلزية في كل من محلولين: $C = [Zn^{2+}] = [Pb^{2+}] = 0,1mol/L$
 حجم كل محلول $v=50mL$
 نعتبر أن الإلكترودين سميكان بما فيه الكفاية:

1 - منحى التيار الكهربائي:

بما أن تركيب الأمبير متر أدى إلى قيمة سالبة، فهذا يعني أن هذا الجهاز يؤدي في التركيب المعاكس إلى قيمة موجبة كما يبينه الشكل أسفله.



2 - قطبية ورمز العمود:



3 - حملة الشحن:

- خارج العمود: تنقل الإلكترونات من إلكترود الحديد Fe نحو إلكترود القصدير Sn .

- داخل العمود: يعزى مرور التيار الكهربائي بين محلولين إلى حركة الأيونات التي تتحرك لتحقيق التوازن الكهربائي في كل محلول.

الكاثيونات: NH_4^+ تتجه نحو محلول الذي يتناقص فيه عدد الشحن الموجبة بسبب الاختزال: (محلول Sn^{2+})

- الأيونات NO_3^- و SO_4^{2-} : تتجه نحو محلول أيونات الحديد II (Fe^{2+}) الذي يرتفع فيه عدد الشحن الموجبة بسبب الأكسدة.

4 - معادلة التفاعل:



تمرين 3

التحولات التلقائية في الاعمدة

- حدد معادلة نصف التفاعل في كل مقصورة، ثم استنتج معادلة التفاعل الحاصلة في العمود.
- أبخر الجدول الوصفي لتقدم التفاعل محدداً المتفاعل المهد.
- علمأً أن ثابتة التوازن K المقرونة بتفاعل العمود تساوي $4,6 \cdot 10^{20}$:

 - حدد ما إذا كان التفاعل تماماً أم محدوداً.
 - استنتاج نسبة التقدم النهائي للتفاعل.
 - احسب كمية الكهرباء التي تجتاز الدارة بين لحظة اشتغال العمود ولحظة توقفه.
 - ما المدة الزمنية التي يمكن للعمود أن يزود خلالها دارة كهربائية بتيار شدته ثابتة $10mA$ ؟
 - احسب تركيز الأيونات الفلزية عندما يتوقف العمود عن الاشتغال.

معطيات: $96500C/mol$

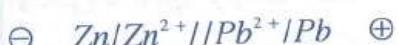
الحل

2.3- استنتاج τ :

بما أن التفاعل تام فإن نسبة تقدمه تقارب 100%،
ومنه: $\tau = 1$

1- معادلة التفاعل:

يتبيّن من الرمز الاصطلاحي للعمود أن الإلكتروز الموجب هو Pb , وعنته يطرأ الاختزال:



ويلعب الإلكتروز Zn دور الفصل السالب، وعنته يطرأ الأكسدة:



بجمع المعادلتين (1) و(2):



2- الجدول الوصفي:

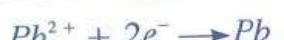
نلاحظ من خلال المعطيات أن المتفاعل Zn يوجد بكمية وافرة لأن الإلكتروز سميك بما فيه الكفاية، إذن المتفاعل المهد هو الأيونات Pb^{2+}

كميات المادة	$n(\text{Zn})$	$n(\text{Pb}^{2+})$	$n(\text{Zn}^{2+})$	$n(\text{Pb})$	χ التقدم
الحالة البدائية	وغير			وغير	0
الحالة المتوسطة	وغير	$cV-x$	$cV+x$	وغير	x
الحالة النهائية	وغير	0	$cV+x_f$	وغير	x_f

1.3- طبيعة التفاعل:

الثابتة K المقرونة بتفاعل كبيرة جداً، حيث: $K > 10^4$ ، إذن التفاعل يعتبر تماماً.

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



كميات المادة	$n(\text{Pb}^{2+})$	$n(e^-)$
الحالة البدائية	cV	
بعد المدة Δt	$cV-x$	$2x$

باستعمال الجدول الوصفي لهذا الاختزال، نكتب:

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = n(\text{Pb}^{2+})$$

حيث $n(\text{Pb}^{2+})$ كمية مادة Pb^{2+} الداخلة في التفاعل منذ غلق الدارة إلى لحظة توقف العمود.

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n_i(\text{Pb}^{2+}) \quad \text{إذن:} \\ = CV$$

$$n(e^-) = 2CV \quad \text{وبالتالي:}$$

$$Q = 2 \cdot C \cdot V \cdot F \quad \text{إذن:}$$

$$Q = 2 \cdot 0,1 \cdot 50 \cdot 10^3 \cdot 96500 \quad \text{ت.ع:}$$

$$Q = 965 C \quad \text{إذن التفاعل يعتبر تماماً.}$$

التحولات التلقائية في الأعمدة

$$\begin{aligned} i(Zn^{2+}) &= cV + x_f & \text{ولدينا من الجدول الوصفي:} \\ n_f(Zn^{2+}) &= 2cV & \text{إذن:} \\ [Zn^{2+}]_f &= \frac{2cV}{V} = 2c & \\ [Zn^{2+}]_f &= 2c = 0,2 \text{ mol/L.} & \\ [Pb^{2+}] &= 0 & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t & \text{5- حساب المدة } \Delta t: \\ \Delta t &= \frac{Q}{I} & \text{لدينا العلاقة:} \\ \Delta t &= \frac{965}{10 \cdot 10^{-3}} = 96500 \text{ s} \simeq 26 \text{ h } 48 \text{ mn:} & \text{إذن:} \\ \Delta t &\simeq 1 \text{ j } 2 \text{ h } 48 \text{ mn} & \text{ت.ع:} \\ x_f &= cV & \text{6- حساب التراكيز النهائية:} \\ & & \text{لدينا:} \end{aligned}$$

تمرين 4

نعتبر العمود المكون من نصف العمودين $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$ و $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$ يحتوي نصف كل عمود على حجم $V=100 \text{ mL}$ من محلول تركيزه المولى $C=0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ لكل من Ag^+ و Cu^{2+} . يمر التيار الكهربائي خارج العمود من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس.

- أعط التبيانية، ثم التمثيل الاصطلاحي للعمود.
- عين، معللا جوابك، التفاعل الذي يحدث عند كل إلكترود أثناء اشتغال العمود.
- اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث داخل العمود أثناء اشتغاله.
- علما أن هذا العمود يمرر تيارا كهربائيا شدته $I=80 \text{ mA}$ خلال مدة $\Delta t = 1 \text{ h}$.
- احسب كمية الكهرباء الممدة خلال هذه المدة.
- استنتج كمية مادة الإلكترونات التي نقلت هذه الكمية من الكهرباء.
- احسب تغير كتلة إلكترود الفضة والتركيز النهائي للأيونات Ag^+ .
- حدد التركيز النهائي للأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة النحاس.

نعطي: $F=9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(Ag)=108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(Cu)=63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ وثابتة فردابي:

الحل

تمر في المنحى المعاكس، مما يعني أن:

- الإلكترونات تغادر صفيحة النحاس، وهي مقر الأكسدة التالية:

 - $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

- وتصل إلى إلكترود الفضة، وهي مقر الاختزال التالي:

 - $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

3- معادلة التفاعل داخل العمود:
من (1) و (2) لدينا:



1.4- حساب Q :

$$Q = I \cdot \Delta t = 80 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 288 \text{ C}$$

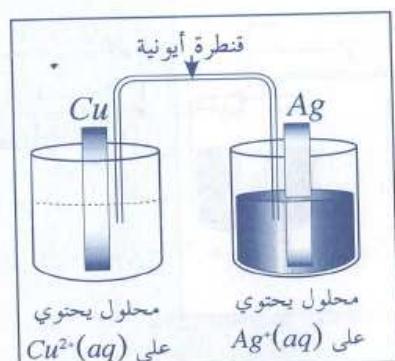
2.4- كمية مادة الإلكترونات:

$$Q = n(e^-) \cdot F \quad \text{لدينا العلاقة:}$$

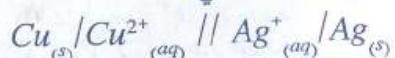
$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{288}{96500} \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1- تبيانية العمود ورموزه الاصطلاحي:

البيانة:



الرمز أو التمثيل الاصطلاحي:



2- التفاعل عند كل إلكترود:

بما أن التيار الكهربائي يمر (عند غلق الدارة) من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس، فإن الإلكترونات

التحولات التلقائية في الأعمدة

4.4- تركيز الأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة إلكترود النحاس:
نستعمل نفس الطريقة السابقة بالاعتماد على الجدول الوصفي للأكسدة:

	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$n(e^-)$
$t=0$	$n_f(Cu)$	CV
Δt بعد المدة	$n_f(Cu)-n_i(Cu-x')$	$CV+x' \quad 2x'$

- تركيز Cu^{2+} بعد المدة Δt من اشتغال العمود:
 $n_f(Cu^{2+}) = CV + x' = CV + \frac{n(e^-)}{2}$

$$[Cu^{2+}]_f = C + \frac{n(e^-)}{2V}$$

$$[Cu^{2+}]_f = 0,1 + \frac{3.10^{-3}}{2.0,1} = 0,115 mol/L$$

- تغير كتلة إلكترود النحاس:
 $\Delta m(Cu) = m_f(Cu) - m_i(Cu)$

$$= (n_f - n_i) M(Cu)$$

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

$$= -\frac{n(e^-)}{2} M(Cu)$$

$$= -\frac{3.10^{-3}}{2} . 63,5$$

$$= -95,25.10^{-3} g$$

تنافق كتلة إلكترود النحاس ب $95,25 mg$ خلال المدة Δt من اشتغال العمود.

3.4- حساب تغير إلكترود الفضة وتركيز Ag^+ :
نستعمل الجدول الوصفي للتفاعل عند إلكترود الفضة:

	$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$	$n(e^-)$
الحالة البدئية	$n_f(Ag^+)-CV$	$n_i(Ag)$
Δt بعد المدة	$CV-x$	$n_f(Ag)+x$

كمية مادة الفضة Ag بعد المدة Δt هي:

$$n_f(Ag) = n_i(Ag) + x$$

وحيث إن: $n(e^-) = x$ ، فإن: $n(e^-) = n_f(Ag) - n_i(Ag)$

$$\frac{m_f(Ag)}{M(Ag)} = \frac{m_i(Ag)}{M(Ag)} + n(e^-)$$

$$\frac{m_f(Ag) - m_i(Ag)}{M(Ag)} = n(e^-)$$

تغير كتلة الفضة هو:

$$\Delta m(Ag) = m_f(Ag) - m_i(Ag) = M(Ag) \cdot n(e^-)$$

$$\Delta m(Ag) = 108 \cdot 3.10^{-3} = 0,324 g$$

- تركيز الأيونات Ag^+ :

من نفس الجدول السابق لدينا:

$$n_f(Ag^+) = CV - x = CV - n(e^-)$$

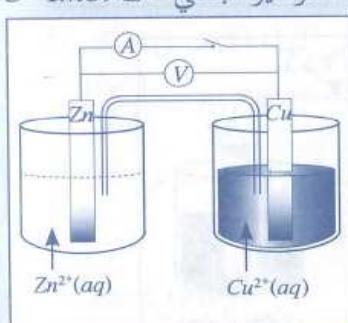
$$[Ag^+]_f = \frac{CV - n(e^-)}{V} = C - \frac{n(e^-)}{V}$$

$$[Ag^+]_f = 0,1 - \frac{3.10^{-3}}{100.10^{-3}} = 0,097 mol.L^{-1}$$

$$= 9,7 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$$

تمرين 5

ننجز عمود دانييل انطلاقاً من المحلولين $Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ و $Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ ، لهما التركيز البدئي $C=1 mol.L^{-1}$ نفسه والحجم $V=50ml$ نفسه.



نقيس التوتر بين الإلكترودين فنجد $E=1,1V$.
نغلق الدارة عند لحظة $t=0$ ، نترك العمود يشتغل وعند لحظة t نلاحظ أن الفولتمتر أصبح يشير إلى القيمة $U_{Cu/Zn}=0,4V$ ، وفي اللحظة نفسها يصبح تركيز أيونات النحاس II هو: $0,8 mol.L^{-1}$

1 - حدد قطبية العمود وأعط رمزه الاصطلاحي.

2 - احسب شدة التيار المار في الدارة.

3 - حدد المقاومة الداخلية للعمود.

4 - باعتبار محلول كبريتات النحاس II محدداً للتفاعل، عبر بدلالة I, V, C و t_{max} عن المدة t_{max} اللازمة لتفريغ العمود، احسب t_{max}

5 - حدد نسبة تقدم التفاعل داخل العمود عند اللحظة t .

التحولات التلقائية في الأعمدة

6 - احسب تغير كتلة كل إلكترود عند اللحظة t .

7 - احسب التركيز المولى لأيونات الزنك عند اللحظة t .

معطيات: $M(Cu)=63,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ، $N_A \cdot e = 96500\text{ C}$ ، $M(Zn)=65,4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ، $R = 4\Omega$

الحل

كمية الكهرباء القصوى التي تحملها هذه الإلكترونات

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot F$$

هي:

$$Q_{\max} = I \cdot t_{\max}$$

ولدينا العلاقة:

إذن:

$$t_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot \frac{F}{I}$$

$$t_{\max} = 2 \cdot \frac{CV \cdot F}{I}$$

$$t_{\max} = 2 \cdot \frac{1,0 \cdot 0,0596500}{0,1} = 96500\text{ s} \simeq 26,8\text{ h}$$

5- تحديد نسبة التقدم τ :

نعتبر الجدول الوصفي لتطور المجموعة:



حالة المجموعة	القدم $x(\text{mol})$	$n(Cu^{2+})$	$n(Zn)$	$n(Cu)$	$n(Zn^{2+})$
$t=0$ عند	0	CV			CV
$t>0$ عند	x	$CV-x$	$n_i(Zn)-x$	$n_i(Cu)+x$	$CV+x$
لحظة التفريغ النهاي	x_f	$CV - x_f = 0$	$n_i(Zn) - x_f$	$n_i(Cu) + x_f$	$CV + x_f$

$$\tau = \frac{x}{x_f} = \frac{x}{CV}$$

تركيز الأيونات Cu^{2+} المتبقية عند اللحظة

$$[Cu^{2+}] = 0,8\text{ mol}\cdot L^{-1} \cdot t$$

كمية مادة Cu^{2+} المتبقية عند هذه اللحظة هي:

$$n(Cu^{2+}) = [Cu^{2+}]V$$

ومن الجدول لدينا العلاقة:

$$x = CV - n(Cu^{2+}) = CV - [Cu^{2+}]V$$

إذن:

$$\tau = \frac{CV - [Cu^{2+}]V}{CV}$$

وبالتالي:

$$\tau = 1 - \frac{[Cu^{2+}]}{C}$$

$$\tau = 1 - \frac{0,8}{1} = 0,2 = 20\%$$

ت.ع:

يكون العمود من المزدوجتين Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu .

نحدد أولاً قطبية العمود انطلاقاً من المعطيات، حيث

$$U_{Cu/Zn} = 0,4\text{ V}$$

$$U_{Cu/Zn} = V_{Cu} - V_{Zn} > 0$$

إذن Cu هو إلكترود ذو الجهد الأعلى.

$$\ominus \text{ Zn} | Zn^{2+} // Cu^{2+} | Cu \oplus \text{ وبالتالي:}$$

2- شدة التيار:

باعتبار الموصى الأومي لدينا:

$$U = U_{Cu/Zn} = U_{PN}$$

ولدينا:

$$I = \frac{U_{Cu/Zn}}{R}$$

ومنه:

$$I = \frac{0,4}{4}$$

ت.ع:

$$I = 0,1\text{ A}$$

3- مقاومة العمود:

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

حسب قانون أوم:

$$r = \frac{E - U_{PN}}{I}$$

إذن:

$$r = \frac{1,1 - 0,4}{0,1} = 7\Omega$$

4- حساب t_{\max} :

(1) الأكسدة عند الأنود:

(2) الاختزال عند الكاثود:

معادلة التفاعل:

تحديد كمية المادة القصوى لـ إلكترونات المنتقلة في الدارة.

لدينا من المعادلة (2):

$$n(e)_{\max} = 2 \cdot n_o(Cu^{2+}) = 2 \cdot CV$$

التحولات التلقائية في الأعمدة

$$n_f = n_i - x$$

- إلكترود الزنك:

$$\Delta n = n_f - n_i = -x$$

$$\frac{\Delta m}{M} = -x$$

$$\Delta m(Zn) = -x \cdot M(Zn)$$

إذن:

$$\Delta m(Zn) = -V(Cu - [Cu^{2+}]) \cdot M(Zn)$$

$$\Delta m(Zn) = -50 \cdot 10^{-3} (1 - 0,8) \cdot 65,4$$

$$= -654 \text{ mg}$$

يفقد إلكترود الزنك 654 mg من كتلته.

6- تغير كتلة الإلكترودين:

- إلكترود النحاس: لدينا حسب الجدول الوصفي:

$$n_f = n_i + x$$

$$\Delta n = n_f - n_i = x$$

$$\frac{\Delta m}{M} = x$$

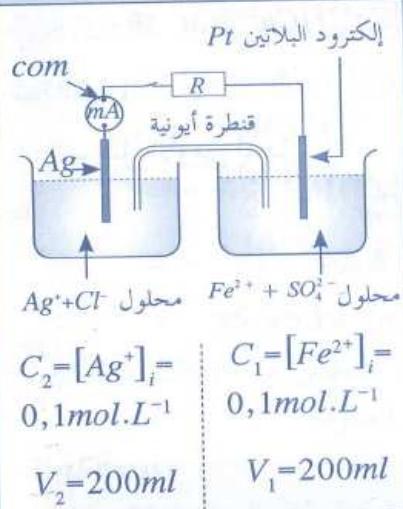
$$\Delta m(Cu) = x \cdot M(Cu) = V(Cu - [Cu^{2+}]) \cdot M(Cu)$$

$$\Delta m(Cu) = 50 \cdot 10^{-3} (1 - 0,8) \cdot 63,5 \text{ g}$$

$$\Delta m(Cu) = 635 \text{ mg}$$

تزايد كتلة هذا الإلكترود ب 635 mg

تمرين 6



تمثل التبيانة عموداً تتدخل في اشتغاله المزدوجتان Fe^{3+}/Fe^{2+} و Ag^+/Ag في اللحظة $t=0$ ، فيمر فيها تيار كهربائي شدته ثابتة، وذلك نتيجة حدوث تفاعل كيميائي ثابتة التوازن المقرونة بمعادله هي $K=3,16$.

1- اكتب، معملاً جوابك، معادلة التفاعل.

2- تحقق أن المجموعة توجد خارج حالة التوازن عند اللحظة $t=0$

3- ما دور إلكترود البلاتين؟ وما الفائدة من استعمال البلاتين بدل فلز آخر مثل Zn .

4- ترك العمود ينفرغ، وعند لحظة t_f يصبح تركيب الخليط كالتالي:

$$[Ag^+]_f = 9,25 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{2+}]_f = 2,55 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_f = 7,45 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$$

1.4- بين أن العمود يتوقف عن الاشتغال عند اللحظة t_f .

2.4- احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل.

3.4- احسب كتلة الفضة المتوضعة.

$$\text{نعطي: } M(Ag) = 108 g \cdot mol^{-1}$$

الحل

1- معادلة التفاعل:

السالب (COM) مرتبط بإلكترود البلاتين الذي يلعب

نلاحظ أن الأمبير متر مركب في الدارة بحيث قطبه الدور الإلكترود \ominus . منحى التيار يتم من إلكترود الفضة

التحولات التلقائية في الأعمدة

توجد المجموعة عند حالة توازن كيميائي، وهذا يعني أنها لا تتطور، مما يؤدي إلى توقف حركة الإلكترونات وانعدام شدة التيار.

2.4 - نسبة التقدم النهائي:

لدينا حسب تعريف نسبة التقدم τ :

نستعمل الجدول الوصفي لتقدم التفاعل:



الحالة المجموعة	القدم x	$n_o(Fe^{2+})$	$n_o(Ag^+)$	$n_o(Fe^{3+})$	$n_o(Ag)$
الحالة البدئية	0	$c_1 v_1$	$c_2 v_2$	0	$n_o(Ag)$
الحالة النهائية	x	$c_1 v_1 - x$	$c_2 v_2 - x$	x	$n_o(Ag) + x$
حالة التوازن	x_f	$[Fe^{2+}]_{v_1}$	$[Ag^+]_{v_2}$	$[Fe^{3+}]_{v_f}$	$n_o(Ag) + x_f$

لدينا عند التوازن:

$$x_f = n_f(Fe^{3+}) \\ = [Fe^{3+}]_{v_f} v_f$$

$$x_f = 7,45 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2$$

$$x_f = 1,49 \cdot 10^{-2} mol.$$

- حساب x_{max} :

نحدد المتفاعل المحدد:

$$\frac{n_o(Fe^{2+})}{1} = c_1 v_1 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} mol$$

$$\frac{n_o(Ag^+)}{1} = c_2 v_2 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} mol.$$

الخلط إذن تناصبي.

$$x_{max} = 2 \cdot 10^{-2} mol.$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,49 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \quad \text{إذن:}$$

$$\tau = 74,5\%$$

3.4 - كتلة الفضة المتوضعة:

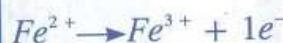
$$n(Ag) = x_f$$

$$m(Ag) = x_f M(Ag)$$

$$m(Ag) = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 108 = 1,6g$$

⊕ نحو إلكترود البلاتين Θ ، وهكذا يكون منحى حركة الإلكترونات هو المنحى المعاكس.

مصدر الإلكترونات هو أكسدة $:Fe^{2+}$



عند الكاثود: $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$

معادلة التفاعل: $Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Fe^{3+} + Ag$

2 - حالة المجموعة:

خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Fe^{2+}]_i [Ag^+]_i}$$

$Q_{ri} = 0$ ، إذن: $[Fe^{3+}]_i = 0$

لدينا إذن: $Q_{ri} < K$

مما يعني أن المجموعة لا توجد في حالة توازن.

بحيث تتطور تلقائياً وفق منحى المعادلة السابقة.

3 - دور سلك البلاتين:

يلعب هذا إلكترود دور ممر تعبيره الإلكترونات من محلول Fe^{2+} إلى خارج الدارة.

يتم استعمال البلاتين عوض فلز آخر لأنه غير قابل للأكسدة، عكس الفلزات ... Fe, Al, Zn ... التي تتآكسد

من طرف أيونات الأيونات Ag^+

1.4 - توقف اشتغال العمود:

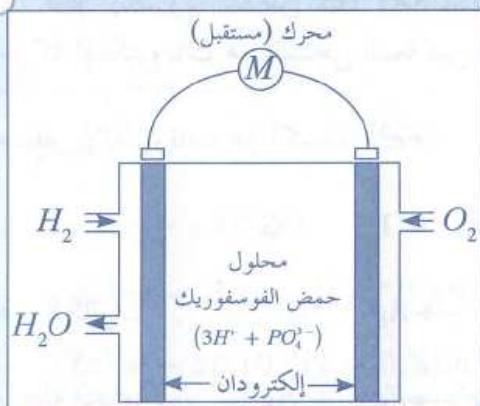
لنحسب خارج التفاعل عند اللحظة t_f .

$$Q_{rf} = \frac{[Fe^{3+}]_f}{[Fe^{2+}]_f [Ag^+]_f}$$

$$Q_{rf} = \frac{7,45 \cdot 10^{-2}}{[2,55 \cdot 10^{-2}, 9,25 \cdot 10^{-2}]} = 3,16 = K$$

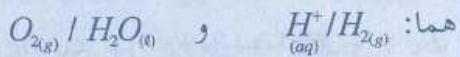
التحولات التلقائية في الأعمدة

تمرين 7



يمثل الشكل جانبه تبيانة عمود كهر كيميائي يعتمد مبدأه على التفاعل بين الغازين H_2 و O_2 ، ويسمى هذا النوع من الأعمدة بالعمود "محروق" "Pile à combustible" يتم تزويد خلية التفاعل داخل هذا العمود بصبب من الغازين H_2 و O_2 ويتم التخلص من الماء الناتج خارج العمود.

ويعتبر التفاعل ناشرا للحرارة مهمة. المزدوجتان الداخلتان في التفاعل هما:



1 - عين منحى حركة حملة الشحن خارج العمود.

2 - اكتب معادلة كل من الأكسدة والاختزال وكذا المعادلة الحصيلة الممندحة للتفاعل داخل العمود خلال اشتغاله.

3 - ما دور محلول حمض الفوسفوريت (H_3PO_4)

4 - يمثل غاز الهيدروجين "المحروق" ، علل هذه التسمية.

5 - يبيّن بعض الدراسات أنه لو تم تعويض البنزين بهذا العمود لتشغيل محرك سيارة فإن كتلة قيمتها 600g من غاز الهيدروجين تمكن السيارة منقطع 100km بدل 8L من البنزين.

1.5 - باعتبار الشرط العادي لدرجة الحرارة والضغط ($25^\circ C$ و $1atm$) ، احسب حجم الغاز H_2 اللازم لكي تقطع السيارة المسافة 100km.

2.5 - استنتج بعض أسباب الاستغناء في الوقت الراهن عن هذا النوع من الأعمدة.

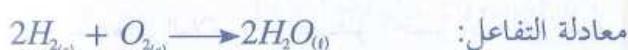
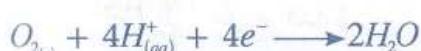
$$M(O) = 16g \cdot mol^{-1}$$

$$M(H) = 1 g \cdot mol^{-1}$$

$$R = 0,082 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

الحل

الاختزال عند الكاثود:



معادلة التفاعل:

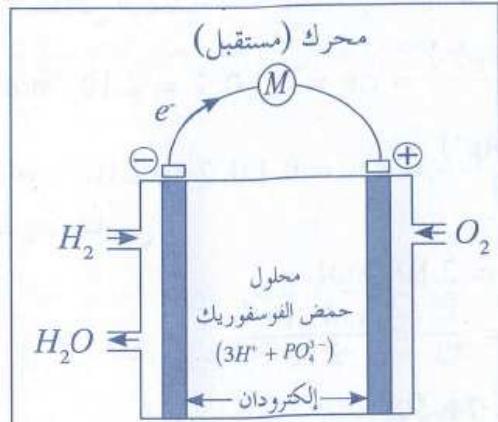
3 - دور حمض الفوسفوريك:

نلاحظ أن اختزال غاز الأوكسجين O_2 يتطلب وجود الأيونات H^+ التي يوفرها محلول حمضي كحمض الفوسفوريك.

4 - الغاز المحروق:

يبدو التفاعل الحصيلة وكأنه احتراق، وبما أن تفاعل الغاز H_2 مع الأوكسجين ناشر للحرارة فإنه يشبه تفاعلات احتراق الهيدروالمحروقات الأخرى كالهيدروكربورات مثلاً، لهذا نقول إن H_2 عبارة عن محروق.

1 - منحى حركة حملة الشحن:



تنقل الإلكترونات خارج العمود من الأنود إلى الكاثود.

2 - معادلة التفاعل:



الأكسدة عند الأنود:

التحولات التلقائية في الأعمدة

$$= \frac{600}{2} \frac{0,082.298}{1} \\ = 7,33.10^3 L$$

ت.ع:

1.5 - حجم الهيدروجين:

تتطلب المسافة 100km تزويد السيارة بالكتلة m من الغاز H_2 . لمحاسب حجم هذه الكمية من الغاز في الشروط العادي، وذلك باعتبار H_2 غازاً كاملاً:

$$PV = nRT$$

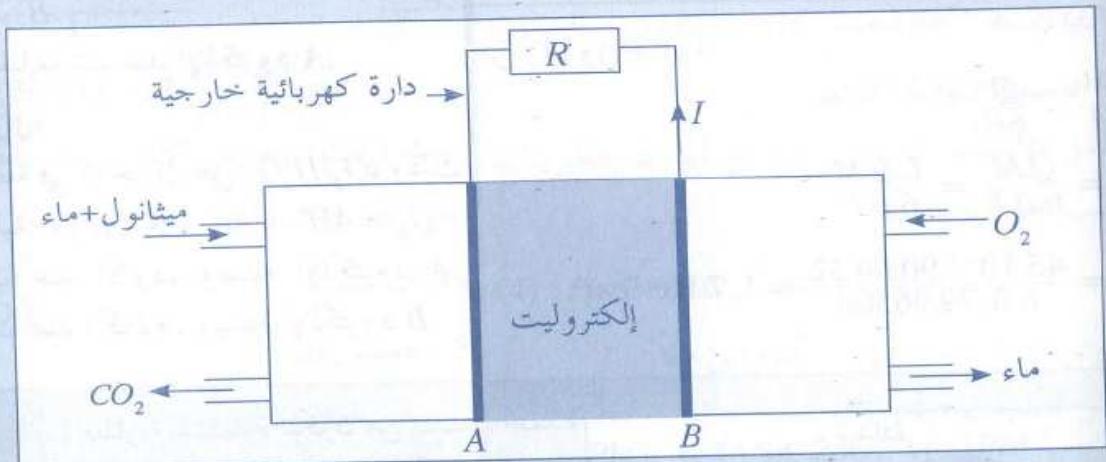
$$V = n \cdot \frac{RT}{P} = \frac{m}{M(H_2)} \cdot \frac{RT}{P}$$

تمرين 8

2.5 - سبب الاستفقاء عن العمود:

مقارنة مع حجم سيارة، يعتبر الحجم الكبير للغاز H_2 عائقاً كبيراً لعدم تداول هذا العمود.

يتطرق هذا التمرين إلى دراسة عمود ذي محروق (pile à combustible) باستعمال الميثانول. يتكون هذا العمود من مقصورتين، يفصل بينهما إلكتروليت يلعب دور القنطرة الأيونية، وإلكترودين A و B . عند اشتغال العمود يتم تزويد الميثانول السائل وغاز ثاني الأكسجين. (انظر الشكل)



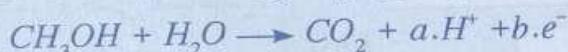
المعطيات:

- ثابتة فارادي: $F=96500\text{C.mol}^{-1}$

- الكتلة الحجمية للميثانول السائل: $\rho = 0,79\text{g.cm}^{-3}$

- الكتلة المولية للميثانول: $M(CH_3OH)=32\text{g.mol}^{-1}$

- المذوّجتان (مختزل/مؤكسد) المتدخلتان في هذا التحول هما: $(O_{2(g)} / H_2O_t)$ و $(CO_{2(g)} / CH_3OH_t)$. حال اشتغال العمود، يحدث عند أحد الإلكترودين تحول نمذجحه بالمعادلة الكيميائية التالية:



1- حدد المعاملين a و b .

2- عُين، من بين الإلكترودين A و B ، الإلكترود الذي يحدث عنده هذا التفاعل. علل الجواب.

3- اكتب المعادلة المنمذجحة للتحول الحاصل عند الإلكترود الآخر، وأعط اسمي الإلكترودين A و B .

4- يزود العمود الدارة الخارجية بتيار كهربائي شدته $I=45\text{mA}$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 1h30\text{ min}$ من لاشتغال.

وجد الحجم V للميثانول المستهلك خلال Δt .

عن الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة العادية 2010

شعبة العلوم التجريبية - مسلك العلوم الفيزيائية

التحولات التلقائية في الأعمدة

الحل

4 - حجم الميثانول المستهلك:

كمية المادة n للميثانول المستهلكة خلال المدة Δt :

$$(1) \quad n = \frac{m}{M} = \rho \frac{V}{M}$$

: الكتلة المولية للميثانول و ρ كتلته الحجمية.

وانطلاقاً من جدول معادلة الأكسدة:

$$(2) \quad n = n_i - n_f = x = \frac{n(e^-)}{6} = \frac{Q}{6F}$$

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$n(e^-)$
n_i	
$n_f = n_i - x$	$6x$

من (1) و (2) لدينا:

$$\rho V = \frac{Q}{6F}$$

$$V = \frac{Q \cdot M}{6 \cdot \rho \cdot F} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{6 \cdot \rho \cdot F}$$

$$V = \frac{45 \cdot 10^{-3} \cdot 90 \cdot 60 \cdot 32}{6.0 \cdot 79.96500} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

1 - تحديد a و b :



موازنة المعادلة:

- انحفاظ العنصر H : $a=6$

- انحفاظ الشحنة: $0=+6+b(-1)$

إذن: $b=6$

2 - تحديد الإلكترود الذي يحدث عنده التفاعل:

التفاعل السابق عبارة عن أكسدة يتم خلالها تحرير إلكترونات.

انطلاقاً من منحى التيار الكهربائي نلاحظ أن الإلكترونات تتحرك من A نحو B .

إذن: الأكسدة السابقة تتم عند الإلكترود A .

3 - معادلة الاختزال:

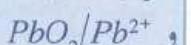
المزدوجة المتداخلة في الاختزال هي: O_2/H_2O , وذلك

وفق المعادلة التالية: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

الأكسدة تحدث عند الأُنود، ويمثله الإلكترود A ، والاختزال يحدث عند الكاثود، ويمثله الإلكترود B .

تمرين 9

يمثل الشكل - 1 بطارية سيارة تتكون من ست أعمدة متوازية، يعتمد مبدأ كل منها على المزدوجتين:



ويمثل الشكل - 2 تبيانة أحد هذه الأعمدة، يفصل بين

الإلكترودين محلول مركز لحمض الكبرتيك $(2H^+ + SO_4^{2-})$

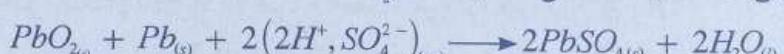
1 - اكتب معادلة التحول الذي يحدث على مستوى كل إلكترود خلال اشتغال البطارية كمولد.

2 - استنتاج حصيلة التفاعل بين المزدوجتين السابقتين.

3 - خلال اشتغال البطارية تترسب كبريتات الرصاص $PbSO_4(s)$

على كل من الإلكترودين.

بين أن حصيلة التفاعل تكتب كالتالي:

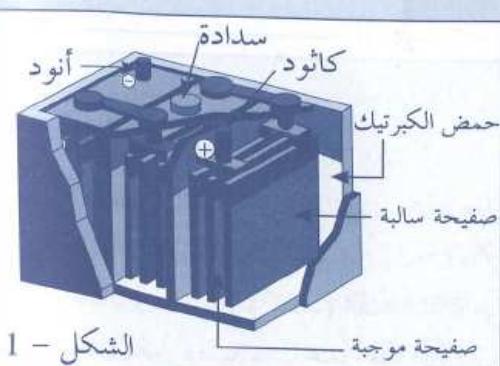


4 - يعتبر حمض الكبرتيك محدداً للتفاعل في البطاريات.

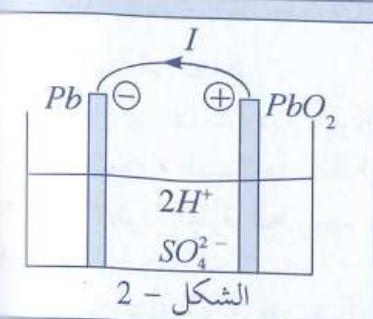
بين أن سعة البطارية Q تتناسب اطراضاً مع الكتلة البدئية m_0 لهذا الحمض.

5 - احسب الكتلة m_0 اللازمة لإنجاز بطارية سعتها تساوي $40A.h$.

معطيات: $M(H_2SO_4) = 98 \text{ g/mol}$



الشكل - 1



الشكل - 2

التحولات التلقائية في الاعمدة

الحل

4- تعبير Q بدلالة m_0 :

يعبر عن سعة العمود بالعلاقة: $Q = n(e^-) \cdot F$ حيث $n(e^-)$ كمية مادة الإلكترونات القصوية التي ينتجها العمود.

وباعتبار الجدول الوصفي للاختزال، لدينا:

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{n(H^+)}{4}$$

$$n(e^-) = \frac{n(H^+)}{2}$$

ومن صيغة محلول حمض الكبرتيك: $2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$

$$\frac{n(H^+)}{2} = \frac{n(2H^+ + SO_4^{2-})}{1}$$

$$n(H^+) = 2n(H_2SO_4) = 2 \cdot \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)}$$

حيث $m(H_2SO_4)$ هي كتلة حمض الكبرتيك المتفاعلة

يعني: m_0

$$Q = \frac{m_0}{M(H_2SO_4)} \cdot F$$

وهكذا نجد:

5- حساب m_0 :

$$m_0 = \frac{Q \cdot M(H_2SO_4)}{F}$$

لدينا من العلاقة السابقة:

$$Q = 40A.h$$

$$m_0 = \frac{40 \cdot 3600.98}{96500} = 136,2g$$

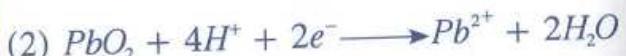
1- الأكسدة والاختزال:

لدينا المزدوجتين: PbO_2/Pb^{2+} و Pb^{2+}/Pb

يتبيّن من خلال الشكل 2 أن الأكسدة تطرأ على الفلز:

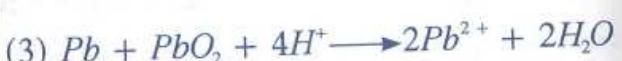


ويحدث اختزال:



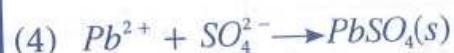
الأيونات H^+ متوفّرة بفضل وجود حمض الكبرتيك.

2- التفاعل الحصيلة:



3- الحصيلة النهائية لتفاعل:

تفاعل الأيونات الناتجة Pb^{2+} مع أيونات الكبريتات حسب المعادلة التالية:



يتكون هذا الراسب على الإلكترودين معًا.

إنجاز العملية $2 \times (4) + (3)$ لدينا

