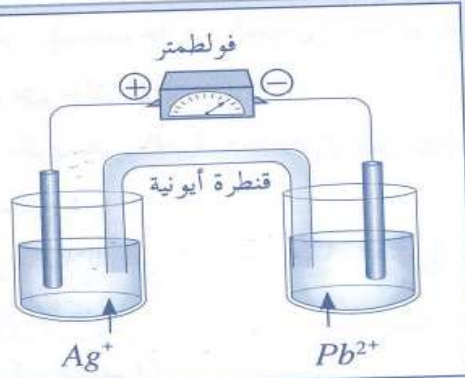


التحولات التلقائية في الاعمدة

تمرين 1



- ننجز العمود الممثل في التبيانة جانبه حيث:
- للمحلولين الحجم  $v=50ml$  نفسه والتركيز البدئي  $0,5mol.L^{-1}$  نفسه.
  - يشير الفولتметр إلى قيمة موجبة.
  - 1 - حدد الأنود والكاثود في هذا العمود.
  - 2 - اكتب صيغة المزدوجتين المتدخلتين في هذا العمود، وأعط رمزه.
  - 3 - اكتب معادلة التفاعل في كل نصف من العمود خلال اشتغاله، ثم استنتج حصة التفاعل.
  - 4 - علما أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي  $K=6,8.10^{28}$ :
  - 1.4 - هل العمود يوجد في توازن أم خارجه؟ علل الجواب.
  - 2.4 - صف التغيرات التي تطرأ كل إلكترون 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:  $F=96500C/mol$

الحل

1 - تحديد الأنود والكاثود:

الأنود هو القطب السالب، والكاثود هو القطب الموجب.

2 - صيغة المزدوجتين:

يتكون هذا العمود من المزدوجتين الفلزييتين:  $Ag^+/Ag$  و  $Pb^{2+}/Pb$

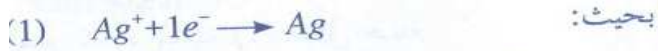
رمز هذا العمود:  $\ominus Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag \oplus$

أكسدة أنودية

اختزال كاثودي

3 - كتابة المعادلات:

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



- معادلة الأكسدة: تحدث الأكسدة دائماً عند الأنود:

ونسميها الأكسدة الأنودية وتهتم المزدوجة  $Pb^{2+}/Pb$



- حصة التفاعل: ننجز العملية:  $2 \times (1) + (2)$



1.4 - حالة المجموعة:

لنحدد خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Pb^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2} = \frac{0,5}{(0,5)^2} = 2$$

نلاحظ، باعتبار ثابتة التوازن، أن  $Q_{ri} < K$ . المجموعة توجد إذن خارج حالة التوازن.

## التحولات التلقائية في الاعمدة

### 2.4 - تغيرات الإلكترود:

تتطور المجموعة في المنحنى المباشر لأن  $Q_H < K$ ،  
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:

لدينا العلاقة:

$$Q = I \cdot t$$

$$Q = 0,25 \cdot 90.60$$

ت.ع:

$$Q = 1350C$$

### 2.5 - تركيز الأيونات $Ag^+$ :

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

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:

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

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

بحيث:

$$Q = x \cdot \mathcal{F}$$

إذن:

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

إذن:

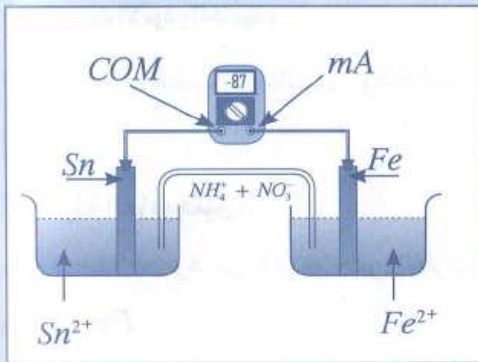
$$[Ag^+] = [Ag^+]_i - \frac{x}{V}$$

- حساب  $[Ag^+]$ :

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

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

### تمرين 2



نعتبر الدارة الممثلة في الشكل جانبه:

- 1 - عين منحنى التيار خارج دائرة 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 - يشغل العمود خلال مدة ساعة حيث يمر في الدارة التيار كهربائي الممثل في الشكل السابق:

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

2.5 - ما الإلكترود الذي تزايدت كتلته؟ علل جوابك.

احسب الكتلة  $\Delta m$  المتزايدة.

$$M(Sn) = 118,7 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$M(Fe) = 56 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$$



## التحولات التلقائية في الاعمدة

### الحل

#### 1 - منحى التيار الكهربائي:



#### 1.5 - عدد الإلكترونات:

لدينا العلاقة:  $Q = I \cdot \Delta t$

حيث  $Q$  تمثل الشحنة المحمولة من طرف العدد  $N$  للإلكترونات الذي اجتاز مقطع السلك خلال المدة  $\Delta t$ .

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

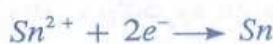
$$N = \frac{Q}{e} = \frac{I \cdot \Delta t}{e}$$

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 $\Delta m$ :

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



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

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

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

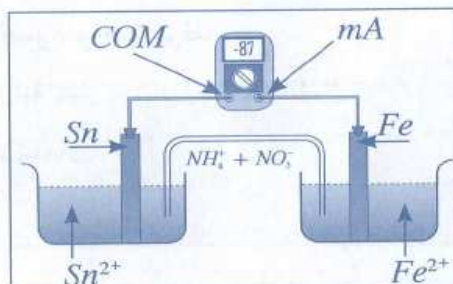
$m(Sn)$ : الكتلة المتوضعة وتمثل الفرق:

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

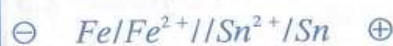
$$m(Sn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot M(Sn)$$

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

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 المحلولين إلى حركة الأيونات التي تتحرك لتحقيق التعادل الكهربائي في كل محلول.

الكاثيونات:  $NH_4^+$  تتجه نحو المحلول 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

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

## التحولات التلقائية في الاعمدة

- 1 - حدد معادلة نصف التفاعل في كل مقصورة، ثم استنتج معادلة التفاعل الحاصلة في العمود.
  - 2 - أنجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل محدداً المتفاعل المحد.
  - 3 - علماً أن ثابتة التوازن  $K$  المقرونة بتفاعل العمود تساوي  $4,6 \cdot 10^{20}$  :
  - 1.3 - حدد ما إذا كان التفاعل تاماً أم محدوداً.
  - 2.3 - استنتج نسبة التقدم النهائي للتفاعل.
  - 4 - احسب كمية الكهرباء التي تحتاز الدارة بين لحظة اشتغال العمود ولحظة توقفه.
  - 5 - ما المدة الزمنية التي يمكن للعمود أن يزود خلالها دارة كهربائية بتيار شدته ثابتة  $10mA$  ؟
  - 6 - احسب تركيز الأيونات الفلزية عندما يتوقف العمود عن الاشتغال.
- معطيات:  $96500C/mol$

### الحل

#### 1 - معادلة التفاعل :

يتبين من الرمز الاصطلاحي للعمود أن الإلكترود الموجب هو  $Pb$ ، وعنده يطرأ الاختزال:

#### 2.3 - استنتاج $\tau$ :

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

#### 4 - كمية الكهرباء :

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

$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$		
كميات المادة	$n(Pb^{2+})$	$n(e^-)$
الحالة البدئية	$cV$	
بعد المدة $\Delta t$	$cV-x$	$2x$

باستعمال الجدول الوصفي لهذا الاختزال، نكتب:

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

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

$$n(Pb^{2+}) = n_i(Pb^{2+})$$

$$= CV$$

$$n(e^-) = 2CV$$

$$Q = 2 \cdot C \cdot V \cdot F$$

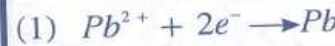
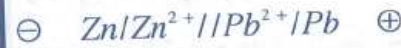
$$Q = 2 \cdot 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 96500$$

$$Q = 965 C$$

وبالتالي:

إذن:

ت.ع:



ويلعب الإلكترود  $Zn$  دور الفصل السالب، وعنده تطرأ الأكسدة:



بجمع المعادلتين (1) و (2):



#### 2 - الجدول الوصفي :

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

التقدم $x$	$n(Pb)$	$n(Zn^{2+})$	$n(Pb^{2+})$	$n(Zn)$	كميات المادة
0	وفير			وفير	الحالة البدئية
$x$	وفير	$cV+x$	$cV-x$	وفير	الحالة البسيطة
$x_f$	وفير	$cV+x_f$	0	وفير	الحالة النهائية

#### 1.3 - طبيعة التفاعل :

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



التحولات التلقائية في الاعمدة

5- حساب المدة  $\Delta t$  :

لدينا العلاقة:

$$Q = I \Delta t$$

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

$$\Delta t = \frac{965}{10 \cdot 10^{-3}} = 96500s \simeq 26h 48mn$$

$$\Delta t \simeq 1j 2h 48mn$$

6- حساب التراكيز النهائية :

لدينا:

$$x_f = cV$$

$$i_f(Zn^{2+}) = cV + x_f \quad \text{ولدينا من الجدول الوصفي:}$$

$$i_f(Zn^{2+}) = 2cV$$

إذن:

$$[Zn^{2+}]_f = \frac{2cV}{V} = 2c$$

$$[Zn^{2+}]_f = 2c = 0,2mol/L.$$

$$[Pb^{2+}] = 0$$

تمرين 4

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

- 1- أعط التبيانة، ثم التمثيل الاصطلاحي للعمود.
- 2- عين، معللا جوابك، التفاعل الذي يحدث عند كل إلكترود أثناء اشتغال العمود.
- 3- اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث داخل العمود أثناء اشتغاله.
- 4- علما أن هذا العمود يمرر تيارا كهربائيا شدته  $I=80mA$  خلال مدة  $\Delta t = 1h$ ؛

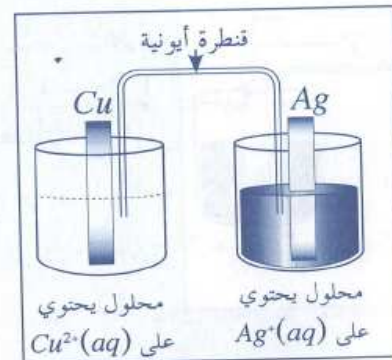
- 1.4- احسب كمية الكهرباء الممارة خلال هذه المدة.
- 2.4- استنتج كمية مادة الإلكترونات التي نقلت هذه الكمية من الكهرباء.
- 3.4- احسب تغير كتلة إلكترود الفضة والتركيز النهائي للأيونات  $Ag^+$ .
- 4.4- حدد التركيز النهائي للأيونات  $Cu^{2+}$  وتغير كتلة النحاس.

نعطي:  $F=9,65 \cdot 10^4 C.mol^{-1}$  ثابتة فردي:  $M(Ag)=108g.mol^{-1}$  و  $M(Cu)=63,5g.mol^{-1}$

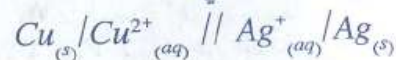
الحل

1 - تبيانة العمود ورمزه الاصطلاحي :

التبيانة:



الرمز أو التمثيل الاصطلاحي:



2 - التفاعل عند كل إلكترود:

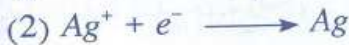
بما أن التيار الكهربائي يمر (عند غلق الدارة) من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس، فإن الإلكترونات

تمر في المنحى المعاكس، مما يعني أن:

- الإلكترونات تغادر صفيحة النحاس، وهي مقر الأكسدة التالية:



- وتصل إلى إلكترود الفضة، وهي مقر الاختزال التالي:



3 - معادلة التفاعل داخل العمود:

من (1) و (2) لدينا:



1.4- حساب Q:

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

2.4 - كمية مادة الإلكترونات:

لدينا العلاقة:

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

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

## التحولات التلقائية في الاعمدة

### 4.4 - تركيز الأيونات $Cu^{2+}$ وتغير كتلة إلكترود النحاس :

نستعمل نفس الطريقة السابقة بالاعتماد على الجدول الوصفي للأكسدة:

	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$			$n(e^-)$
الحالة البدئية	$n_f(Cu)$	$CV$	$\times$	$\times$
بعد المدة $\Delta t$	$n_f(Cu) - n_f(Cu - x')$	$CV + x'$	$\times$	$2x'$

- تركيز  $Cu^{2+}$  بعد المدة  $\Delta t$  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:

$$\Delta m(Cu) = m_f(Cu) - m_i(Cu)$$

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

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

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

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

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

تتناقص كتلة إلكترود النحاس ب  $95,25 mg$  خلال المدة  $\Delta t$  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	$n_f(Ag^+) - CV$	$\times$	$n_i(Ag)$	$\times$
بعد المدة $\Delta t$	$CV - x$		$n_i(Ag) + x$	$x$

كمية مادة الفضة  $Ag$  بعد المدة  $\Delta t$  هي:

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

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

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

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

تغير كتلة الفضة هو:

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

$$\Delta m(Ag) = 108.3.10^{-3} = 0,324 g$$

- تركيز الأيونات  $Ag^+$ :

من نفس الجدول السابق لدينا:

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

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

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

$$= 9,7.10^{-2} mol.L^{-1}$$

## تمرين 5

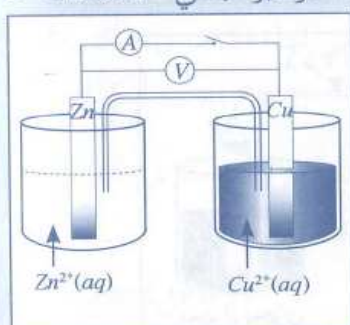
نحضر عمود دانييل انطلاقاً من المحلولين  $Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  و  $Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ ، لهما التركيز البدئي  $C = 1 mol.L^{-1}$  نفسه والحجم  $V = 50 ml$  نفسه.

نقيس التوتر بين الإلكترودين فنجد  $E = 1,1 V$ .

نغلق الدارة عند لحظة  $t = 0$ ، نترك العمود يشتغل وعند لحظة  $t$  نلاحظ أن الفولتметр

أصبح يشير إلى القيمة  $U_{Cu/Zn} = 0,4 V$ ، 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  $II$  محلاً للتفاعل، عبر بدلالة  $I, V, C$  و  $\mathcal{F}$  عن المدة  $t_{max}$  اللازمة لتفريغ

العمود، احسب  $t_{max}$

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



## التحولات التلقائية في الاعمدة

6 - احسب تغير كتلة كل إلكترود عند اللحظة  $t$ .

7 - احسب التركيز المولي لأيونات الزنك عند اللحظة  $t$ .

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

### الحل

#### 1- رمز العمود:

كمية الكهرباء القصوى التي تحملها هذه الإلكترودات

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

هي:

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

ولدينا العلاقة:

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

إذن:

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

$$t_{max} = 2 \cdot \frac{1,0,05 \cdot 96500}{0,1} = 96500s \simeq 26,8h$$

5- تحديد نسبة التقدم  $\tau$ :

نعتبر الجدول الوصفي لتطور المجموعة:



حالة المجموعة	التقدم $x(mol)$	$n(Cu^{2+})$	$n(Zn)$	$n(Cu)$	$n(Zn^{2+})$
عند $t=0$	0	CV			CV
عند $t>0$	x	CV-x	$n_i(Zn)-x$	$n_i(Cu)+x$	CV+x
لحظة التفرغ النهائي	$x_f$	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

$$[Cu^{2+}] = 0,8 mol.L^{-1} : t$$

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

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

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

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:

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

نحدد أولاً قطبية العمود انطلاقاً من المعطيات، حيث

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

لدينا:

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

يعني:

إذن  $Cu$  هو الإلكترود ذو الجهد الأعلى.



وبالتالي:

#### 2- شدة التيار:

$$U = R \cdot I$$

باعتبار الموصل الأومي لدينا:

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

ولدينا:

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

ومنه:

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

ت.ع:

$$I = 0,1A$$

#### 3- مقاومة العمود:

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

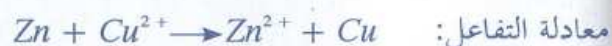
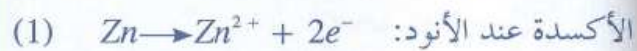
حسب قانون أوم:

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

إذن:

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

#### 4- حساب $t_{max}$ :



تحديد كمية المادة القصوى للإلكترونات المنتقلة في

الدارة.

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

لدينا من المعادلة (2):

$$= 2 \cdot CV$$

## التحولات التلقائية في الاعمدة

### 6 - تغير كتلة الإلكترودين:

- إلكترود النحاس: لدينا حسب الجدول الوصفي:

$$n_f = n_i + x$$

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

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

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

$$\Delta m(\text{Cu}) = 50.10^{-3}(1 - 0,8).63,5 \quad \text{ت.ع:}$$

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

تزايد كتلة هذا الإلكترود ب 635mg

- إلكترود الزنك:

$$n_f = n_i - x$$

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

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

$$\Delta m(\text{Zn}) = -x.M(\text{Zn})$$

إذن:

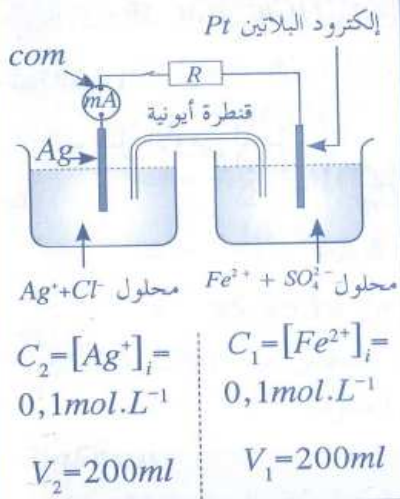
$$\Delta m(\text{Zn}) = -V(\text{Cu} - [\text{Cu}^{2+}]).M(\text{Zn})$$

$$\Delta m(\text{Zn}) = -50.10^{-3}(1 - 0,8).65,4$$

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

يفقد إلكترود الزنك 654 mg من كتلته.

### تمرين 6



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

- 1 - اكتب، معللاً 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  $\text{Zn}$ .
- 4 - نترك العمود ينفرغ، وعند لحظة  $t_f$  يصبح تركيب الخليط كالتالي:

$$[\text{Ag}^+]_f = 9,25.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_f = 2,55.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_f = 7,45.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

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.

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

### الحل

#### 1 - معادلة التفاعل:

السالب (COM) مرتبط بإلكترود البلاتين الذي يلعب

الدور الإلكترود  $\ominus$ . منحى التيار يتم من إلكترود الفضة

نلاحظ أن الأمبيرمتر مركب في الدارة بحيث قطبه



## التحولات التلقائية في الاعمدة

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 تعبير نسبة التقدم  $\tau$ :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$   
نستعمل الجدول الوصفي لتقديم التفاعل:



الحالة المجموعة	التقدم $x$	$n_0(Fe^{2+})$	$n_0(Ag^+)$	$n_0(Fe^{3+})$	$n_0(Ag)$
الحالة البدئية	0	$c_1 v_1$	$c_2 v_2$	0	$n_0(Ag)$
الحالة النهائية	$x$	$c_1 v_1 - x$	$c_2 v_2 - x$	$x$	$n_0(Ag) + x$
حالة التوازن	$x$	$[Fe^{2+}]_f v_1$	$[Ag^+]_f v_2$	$[Fe^{3+}]_f$	$n_0(Ag) + x_f$

لدينا عند التوازن:

$$\begin{aligned} x_f &= n_f(Fe^{3+}) \\ &= [Fe^{3+}]_f \cdot v_1 \\ x_f &= 7,45 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 \\ x_f &= 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol.} \end{aligned}$$

- حساب  $x_{\max}$ :

نحدد المتفاعل المحد:

$$\frac{n_0(Fe^{2+})}{1} = c_1 v_1 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{n_0(Ag^+)}{1} = c_2 v_2 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

الخليط إذن تناسبي.

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

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

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

### 3.4 - كتلة الفضة المتوضعة:

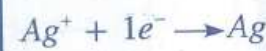
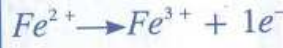
$$n(Ag) = x_f$$

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

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

⊕ نحو إلكترود البلاتين ⊖، وهكذا يكون منحنى حركة الإلكترونات هو المنحنى المعاكس.

مصدر الإلكترونات هو أكسدة  $Fe^{2+}$ :



عند الكاثود:



معادلة التفاعل:

### 2 - حالة المجموعة:

خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

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

$$Q_{ri} = 0 \quad \text{إذن:} \quad [Fe^{3+}]_i = 0$$

$$Q_{ri} < K \quad \text{لدينا إذن:}$$

مما يعني أن المجموعة لا توجد في حالة توازن. بحيث تتطور تلقائياً وفق منحنى المعادلة السابقة.

### 3 - دور سلك البلاتين:

يلعب هذا الإلكترود دور ممر تعبئة الإلكترونات من محلول  $Fe^{2+}$  إلى خارج الدارة.

يتم استعمال البلاتين عوض فلز آخر لأنه غير قابل للأكسدة، عكس الفلزات  $Fe, Al, Zn \dots$  التي تتأكسد من طرف أيونات الأيونات  $Ag^+$

### 1.4 - توقف اشتغال العمود:

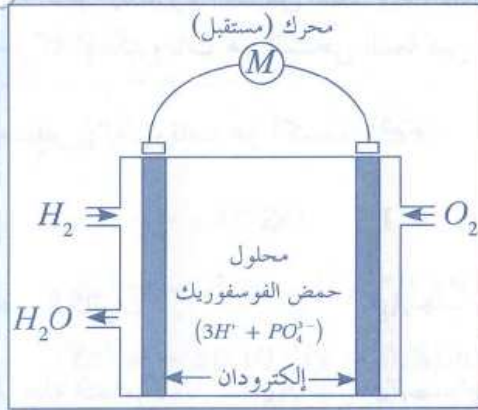
لنحسب خارج التفاعل عند اللحظة  $t_f$ .

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

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

## التحولات التلقائية في الاعمدة

تمرين 7



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

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



1 - عين منحنى حركة حملة الشحن خارج العمود.

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

3 - ما دور محلول حمض الفوسفوريت ( $H_3PO_4$ )

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

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

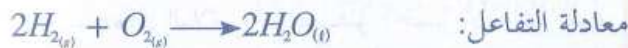
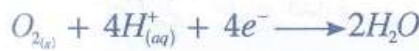
1.5 - باعتبار الشروط العادية لدرجة الحرارة والضغط ( $25^\circ C$  و  $1atm$ )، احسب حجم الغاز  $H_2$  اللازم لكي تقطع السيارة المسافة 100km.

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

معطيات:  $M(O)=16g.mol^{-1}$   $M(H)=1 g.mol^{-1}$   $R=0,082L atm.mol^{-1}.K^{-1}$

### الحل

الاختزال عند الكاثود:



معادلة التفاعل:

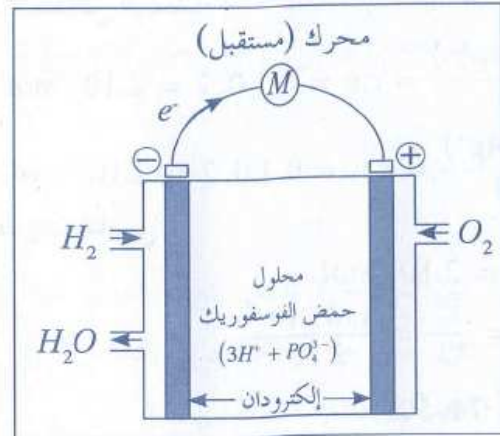
3 - دور حمض الفوسفوريك:

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 كالهيدو كربورات مثلاً، لذا نقول إن  $H_2$  عبارة عن محروق.

1 - منحنى حركة حملة الشحن:



تنتقل الإلكترونات خارج العمود من الأنود إلى الكاثود.

2 - معادلة التفاعل:



الأكسدة عند الأنود:



## التحولات التلقائية في الاعمدة

### 1.5 - حجم الهيدروجين :

ت.ع :

$$= \frac{600}{2} \cdot \frac{0,082 \cdot 298}{1}$$

$$= 7,33 \cdot 10^3 L$$

### 2.5 - سبب الاستفناء عن العمود :

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

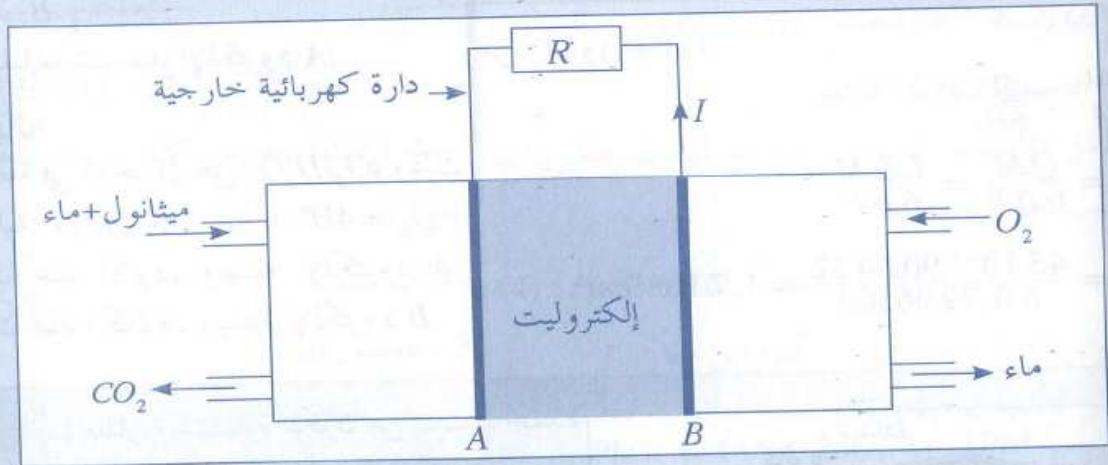
تتطلب المسافة 100km تزويد السيارة بالكتلة  $m$   $H_2$  من الغاز = 600 g. لنحسب حجم هذه الكمية من الغاز في الشروط العادية، وذلك باعتبار  $H_2$  غازاً كاملاً:

$$PV = nRT$$

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

### تمرين 8

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 تزويده بالميثانول السائل وغاز ثنائي الأوكسجين. (انظر الشكل)



المعطيات :

- ثابتة فاراداي:  $F = 96500 C \cdot mol^{-1}$

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

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

- المزدوجتان (مختزل/مؤكسد) المتدخلتان في هذا التحول هما:  $(O_{2(g)} / H_2O_l)$  و  $(CO_{2(g)} / CH_3OH_l)$ .  
عند اشتغال العمود، يحدث عند أحد الإلكترودين تحول نمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية:



1- حدد المعاملين  $a$  و  $b$ .

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

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

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

وجد الحجم  $V$  للميثانول المستهلك خلال  $\Delta t$ .

عن الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة العادية 2010

شعبة العلوم التجريبية - مسلك العلوم الفيزيائية

## التحولات التلقائية في الاعمدة

### الحل

#### 4 - حجم الميثانول المستهلك:

كمية المادة  $n$  للميثانول المستهلكة خلال المدة  $\Delta t$ :

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

$M$ : الكتلة المولية للميثانول و  $\rho$  كتلته الحجمية.

وانطلاقا من جدول معادلة الأكسدة:

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

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

من (1) و (2) لدينا:

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

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

$$V = \frac{45 \cdot 10^{-3} \cdot 90 \cdot 60 \cdot 32}{6 \cdot 0,79 \cdot 96500} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

#### 1 - تحديد $a$ و $b$ :



موازنة المعادلة:

- انحفاظ العنصر  $H$ :  $a=6$

- انحفاظ الشحنة:  $0 = +6 + b(-1)$

إذن:  $b=6$

#### 2 - تعيين الإلكترود الذي يحدث عنده التفاعل:

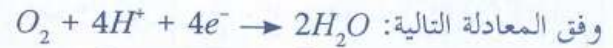
التفاعل السابق عبارة عن أكسدة يتم خلالها تحرير إلكترونات.

انطلاقا من منحى التيار الكهربائي نلاحظ أن الإلكترودات تتحرك من  $A$  نحو  $B$ .

إذن: الأكسدة السابقة تتم عند الإلكترود  $A$ .

#### 3 - معادلة الاختزال:

المزدوجة المتدخلة في الاختزال هي:  $O_2/H_2O$ ، وذلك

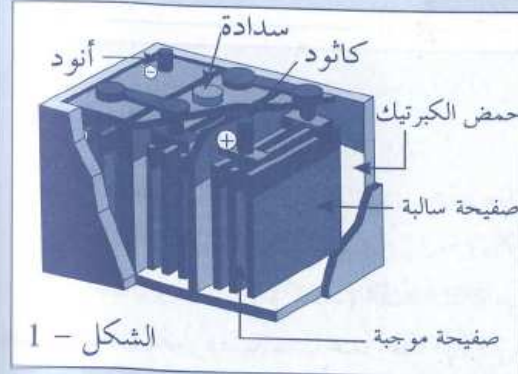


وفق المعادلة التالية:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

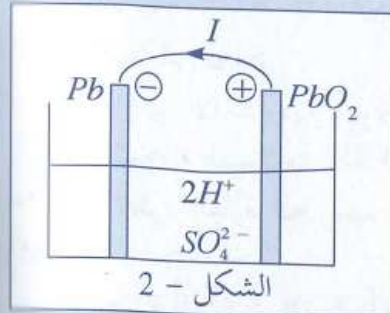
الأكسدة تحدث عند الأنود، ويمثله الإلكترود  $A$ ،

والاختزال يحدث عند الكاثود، ويمثله الإلكترود  $B$ .

### تمارين 9



الشكل - 1



الشكل - 2

يمثل الشكل - 1 بطارية سيارة تتكون من ست أعمدة متوالية، يعتمد مبدأ كل منها على المزدوجتين:  $Pb^{2+}/Pb$  و  $PbO_2/Pb^{2+}$

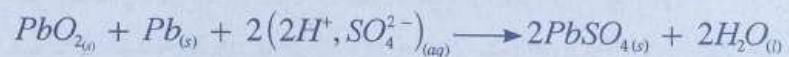
ويمثل الشكل - 2 تبيانة أحد هذه الأعمدة، يفصل بين الإلكترودين محلول مركز لحمض الكبريتيك  $(2H^+ + SO_4^{2-})$

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

2 - استنتج حصىلة التفاعل بين المزدوجتين السابقتين.

3 - خلال اشتغال البطارية تترسب كبريتات الرصاص  $PbSO_{4(s)}$  على كل من الإلكترودين.

بين أن حصىلة التفاعل تكتب كالتالي:



4 - يعتبر حمض الكبريتيك محدا للتفاعل في البطاريات.

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

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

معطيات:  $F=96500 \text{ C/mol}$

$M(H_2SO_4)=98g/mol$



التحولات التلقائية في الاعمدة

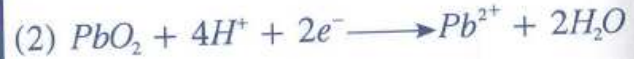
الحل

1 - الأكسدة والاختزال:

لدينا المزدوجتين:  $PbO_2/Pb^{2+}$  و  $Pb^{2+}/Pb$  يتبين من خلال الشكل 2 أن الأكسدة تطرأ على الفلز  $Pb$ :

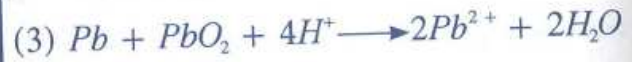


ويحدث اختزال  $PbO_2$ :



الأيونات  $H^{+}$  متوفرة بفضل وجود حمض الكبريتيك.

2 - التفاعل الحصيلي:



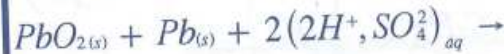
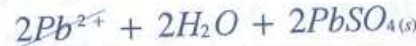
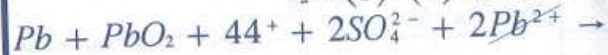
3 - الحصيلة النهائية للتفاعل:

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



يتكون هذا الراسب على الإلكترونين معاً.

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



4 - تعبير  $Q$  بدلالة  $m_0$ :

يعبر عن سعة العمود بالعلاقة:  $Q = n(e^{-}) \cdot \mathcal{F}$  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 الكبريتيك:  $2H^{+} + SO_4^{2-}$  نكتب:

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

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

حيث  $m(H_2SO_4)$  هي كتلة حمض الكبريتيك المتفاعلة يعني  $m_0$ .

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

وهكذا نجد:

5 - حساب  $m_0$ :

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

لدينا من العلاقة السابقة:

$$Q = 40A.h$$

$$m_0 = \frac{40 \cdot 3600 \cdot 98}{96500} = 136,2g$$