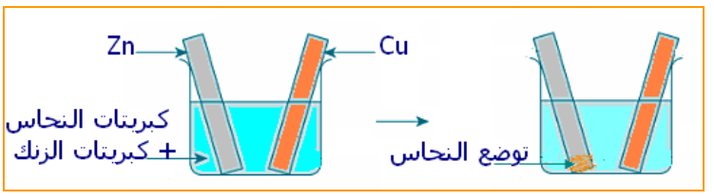
التحولات التلقائية في الأعمدة الكهركيميائية

I. الانتقال التلقائي للإلكترونات

• الانتقال التلقائي المباشر

▪ تجربة: تغمر صفيحة من النحاس و أخرى من الزنك في مزيج من محلولي كبريتات النحاس و كبريتات الزنك حيث: $\left[Cu^{2+}\right]_i = \left[Zn^{2+}\right]_i$



بعد مدة يلاحظ:

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

▪ تفسير:

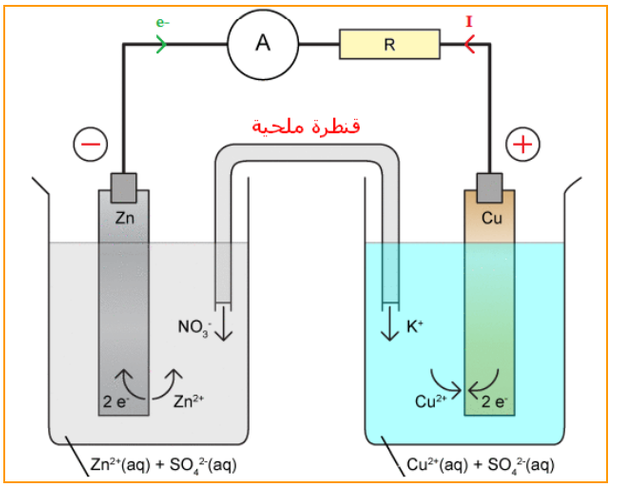
- معادلة التفاعل: $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftarrows Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$
- ثابتة التوازن: $K = 1,9.10^{37}$
- خارج التفاعل البدئي: $Q_{r_i} = \dfrac{\left[Zn^{2+}\right]_i}{\left[Cu^{2+}\right]_i} = 1 \quad \leftarrow \quad Q_{r_i} < K$

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 تلقائيا 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.

☜ أكسدة ↔ أنود اختزال ↔ كاتود

• التمثيل الاصطلاحي لعمود

يمثل عمود كهركيميائي بالتمثيل الاصطلاحي التالي:

$$(-)\,Red_1 / Ox_1 // Ox_2 / Red_2\,(+)$$

حيث الرمز // يمثل القنطرة الأيونية.

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

• القوة الكهرمحركة لعمود

تعريف

القوة الكهرمحركة 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 الكهرمحركة لعمود دانييل هي: E = 1,1 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).

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

III. كمية الكهرباء و الحصيلة 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 تسمي الفارادي و هي تساوي كمية الكهرباء التي ينقلها مول واحد من الإلكترونات

$$\mathcal{F} \approx 96\ 500\ C.mol^{-1}$$

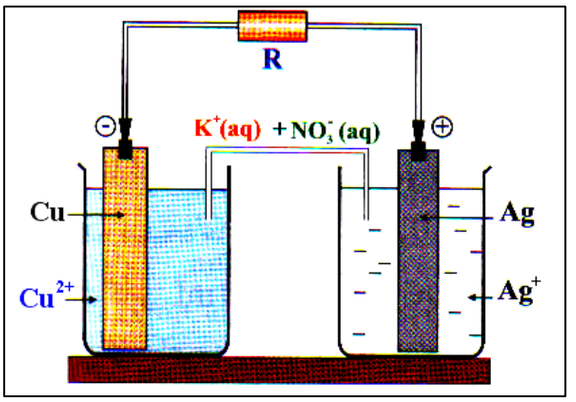
نستنتج كمية المادة للإلكترونات المتنقلة: $n(e^-) = \frac{Q}{\mathcal{F}}$

• حصيلة المادة

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

تمارين

تمرين 1



ننجز العمود الممثل في الشكل التالي.

1- أكتب نصف معادلة التفاعل عند كل إلكترود، محددا إن كان الأمر يتعلق بأكسدة أو اختزال.ثم استنتج المعادلة الحصيلة.

2- يمنح العمود تيارا شدته ثابتة تساوي I = 12 mA خلال مدة اشتغاله التي تساوي $\Delta t = 10\ h$.

2.1- أحسب التقدم النهائي للتفاعل.

2.2- استنتج كتلة الفلز المتوضع.

♦ معطيات: $M(Ag) = 107,9\ g.mol^{-1}$

$M(Cu) = 63,5\ g.mol^{-1}$

$1F = 96\ 500\ C.mol^{-1}$

تمرين 2

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

كل من الإلكترودين الفلزيتين $Fe_{(s)}$ و $Cu_{(s)}$ مغمورة في الحجم V = 100 ml من محلول الكاتيون الموافق $Fe^{2+}_{(aq)}$ أو $Cu^{2+}_{(aq)}$ تركيزه $\left[Fe^{2+}\right]_i = \left[Cu^{2+}\right]_i = 0,10\ mol.l^{-1}$.

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 دارة تحتوي على أمبيرمتر مقاومته مهملة، و موصل أومي مقاومته $R = 120\ \Omega$. القوة الكهرمحركة للعمود هي E = 0,78 V و مقاومته الداخلية هي $r = 880\ \Omega$.

4.1-أحسب شدة التيار المار في الدارة.

4.2-حدد كمية الكهرباء القصوى التي يمكن لهذا العمود منحها.

4.3-استنتج مدة اشتغاله.