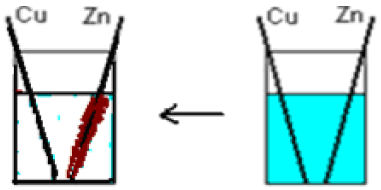
التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة

1. الانتقال التلقائي للإلكترونات بين فلز وأيون فلزي:



نصب في كأس حجما $V_1=40m\ell$ من كبريتات النحاس II تركيزه $C_1=0.2mo\ell.\ell^{-1}$ و حجما $V_2=40m\ell$ من كبريتات الزنك تركيزه $C_2=0.2mo\ell.\ell^{-1}$ ، ثم نغمر في المحلول صفيحة من الزنك و صفيحة من النحاس

نلاحظ تدريجيا توضع طبقة من النحاس على صفيحة الزنك و اختفاء اللون الأزرق المميز للمحلول

معادلة التفاعل الحاصل:

$$Cu^{2+}_{(aq)}+Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}_{(aq)}$$

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل: $K=1.9\ 10^{37}$

لنحدد خارج التفاعل Qr

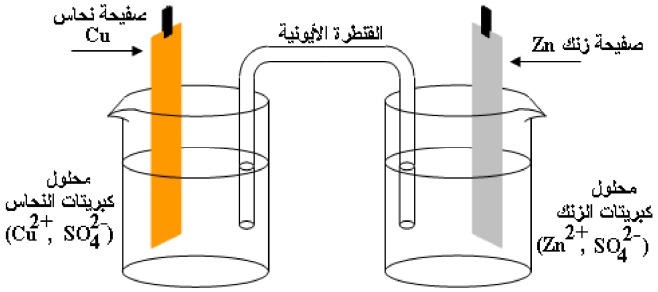
لدينا $\left[Cu^{2+}\right]=\frac{C_1.V_1}{V_1+V_2}=\frac{0.2x0.40}{0.80}=0.1mo\ell.\ell^{-1}$ و $\left[Zn^{2+}\right]=\frac{C_2.V_2}{V_1+V_2}=\frac{0.2x0.40}{0.80}=0.1mo\ell.\ell^{-1}$

$Qr=\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]}=\frac{0.1}{0.1}=1<K$ و منه يتطور التفاعل في منحى زيادة قيمة Qr أي في المنحى المباشر

خلال التفاعل تأكسدت ذرات الزنك إلى أيونات الزنك وفق نصف المعادلة: $Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e$ ، بينما اختزلت أيونات النحاس وفق نصف المعادلة التالية: $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$

2. الانتقال التلقائي للإلكترونات في عمود كهربائي:

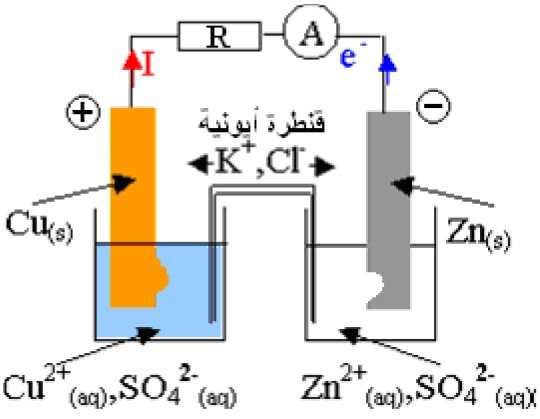
2.1. وصف عمود دانييل:



يتكون عمود دانييل من:

- مقصورتين أو نصفي عمود : الأولى تحتوي على صفيحة من الزنك مغمورة في محلول مائي لكبريتات الزنك و الثانية بها صفيحة من النحاس مغمورة في محلول كبريتات النحاس II ، تفصل بين المقصورتين قنطرة أيونية (إلكتروليتية) للحيلولة دون اختلاط المحلولين و من أجل تسهيل انتقال الأيونات بينهما .
- القنطرة الأيونية مكونة من محلول كلورور البوتاسيوم $(K^+ + C\ell^-)$، تربط المحلولين دون أن يختلطا، و تلعب دور التوصيل الكهربائي بينهما.

2.2.اشتغال عمود دانييل:



تنحرف إبرة الأمبير متر (أو الفولط متر) و منه يمر التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك، و بما أن الإلكترونات لها عكس منحى التيار الكهربائي، فهي تمر من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس.

تحرر الإلكترونات بسبب أكسدة فلز الزنك،حسب نصف المعادلة:

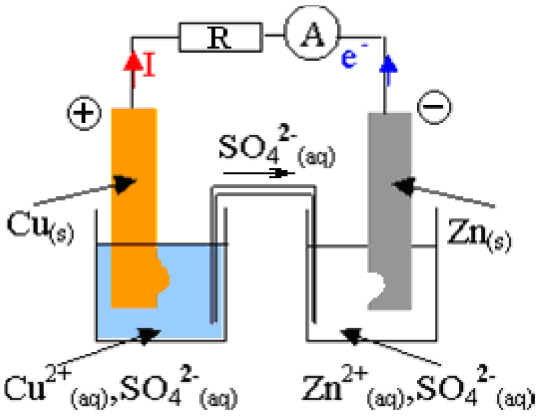
$$Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e$$

تستهلك الإلكترونات التي تصل إلى صفيحة النحاس على مستوى فلز- محلول بسبب اختزال أيون النحاس II ، حسب نصف المعادلة $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$

خلال اشتغال العمود أكسدة فلز الزنك و اختزال أيونات النحاسII حدثان متلازمان،يعبر عنهما بالمعادلة:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}_{(aq)}$$

قد حدث فعلا انتقال الإلكترونات من فلز Zn إلى أيونات النحاس II Cu^{2+} و هما في غير تماس مباشر.فالسلك الرابط بين الإلكترودين هو الذي يسمح بمرور الإلكترونات



يتجلى دور القنطرة الأيونية في الرابط بين المحلولين دون أن يتماسا ، مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحيدال كهربائي للمحلول و مرور التيار الكهربائي.
أثناء اشتغال العمود يتزايد تركيز الأيونات Zn^{2+} في محلول كبريتات النحاس II بينما يتناقص تركيز الأيونات Cu^{2+} فس محلول كبريتات الزنك، و للحفاظ على الحياد الكهربائي تهاجر الأيونات SO_4^{2-} من محلول كبلريتات النحاس نحو محلول كبريتات الزنك

يمثل همود دانييل بالتبيانة اللاصطلاحية التالية:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+} \parallel Cu^{2+}/Cu\ (+)$$

مع Cu : القطب الموجب و Zn : القطب السالب

2.3.تعميم:

- يتكون العمود من نصفي عمود متصلين بقنطرة أيونية.
- يتكون كل نصف عمود من مختزل (غالبا الفلزM) و المؤكسد المرافق له (غالبا الأيون الفلزي M^{n+}) .
- قنطرة أيونية تربط بين المحلولين
- التمثيل الاصطلاحي للعمود :

$$(-)\ M_{1(S)}/M_1^{n+} \parallel M_2^{m+}/M_{2(s)}\ (+)$$

بجوار الكاثود (القطب الموجب) تحدث الاختزال الكاثودي: $M_2^{m+} + m.e \rightarrow M_{2(s)}$

بجوار الأنود (القطب السالب) تحدث الأكسدة الآنودية: $M_{1(S)} \rightarrow M_1^{n+} + n.e$

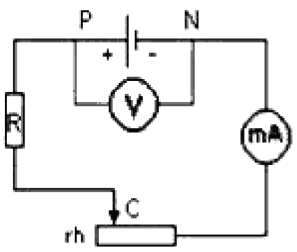
$$n.M_2^{m+} + m.M_1 \rightarrow n.M_{2(s)} + m.M_1^{n+}$$

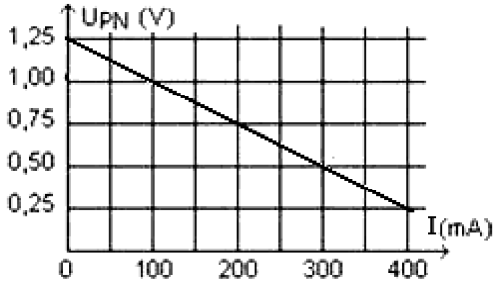
2.4.تفسير اشتغال العمود:

- يكون العمود،أثناء اشتغاله، في غير حالة التوازن.
- يمكن معيار التقدم (المقارنة بين Qri و K) من تحديد منحى انتقال حملة الشحنة الكهربائية في العمود
- العمود عند التوازن،عمود مستهلك،لا يمكنه أن يولد أي تيار كهربائي. Qri=K و I=0

2.5. مميزات العمود:

تعبير التوتر بين قطبي عمود $U_{PN}=E-r.I$





ملحوظة:

العوامل المؤثرة على القوة الكهرمحركة E هي درجة الحرارة و تركيز الأيونات الفلزية

3. الدراسة الكمية للعمود:

3.1. كمية الكهرباء القصوية الممكن تمريرها من طرف عمود:

$1F=1N_A.e=96500C.mol^{-1}$: مول من الإلكترونات و يسمى بالفرادي

$$n(\bar{e}) = \frac{N}{N_A} = \frac{Q}{N_A.e} = \frac{Q}{F} = \frac{I.\Delta t}{F}$$: كمية مـادة الإلكترونـات.

$$Q=I.\Delta t=N.e$$

N: عدد الإلكترونات التي تجتاز مقطعا من دارة كهربائية

ملحوظة:

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

3.2. تطبيق:

نصل بواسطة قنطرة أيونية نصفي العمودين التاليين:

$[Cu^{2+}]=0.05 mo\ell.\ell^{-1}$ بحيث Cu^{2+}/Cu

$[Ag^{+}]=0.01 mo\ell.\ell^{-1}$ بحيث Ag^{+}/Ag

تكتب معادلة تفاعل الأكسدة و الاختزال الممكن حدوثه كالتالي: $2Ag + Cu^{2+} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2Ag^{+} + Cu$

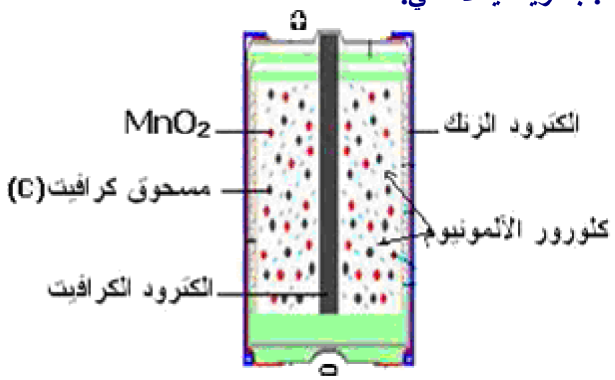
1. علما أن ثابتة التوازن عند درجة الحرارة 25°C تساوي $K=2.6\ 10^{-16}$، ما منحى تطور المجموعة
2. استنتج التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلكترودين، و عين منحى انتقال حملة الشحنة الكهربائية في العمود
3. علما أن العمود يولد خلال المدة الزمنية $\Delta t=1.5mn$،تيارا شدته $I=86mA$.
   3.1. ما كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة
   3.2. أحسب تغير كمية مادة أيونات النحاس II و تغير كمية مادة أيونات الفضة خلال هذه المدة

4. الأعمدة الاعتيادية:

4.1.تعريف:

الأعمدة الاعتيادية هي الأعمدة التي تستعمل في الحياة اليومية وهي متنوعة منها ما هو ملحي وقلائي وأعمدة بالليثيوم ، أهمها. وأكثرها استعمالا بطارية ليكلانشي (pile leclanché)

4.2.مثال للأعمدة الاعتيادية : بطارية ليكلا نشي.



معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$$2x \quad MnO_2 + H^{+} + e \rightarrow MnO(OH)$$

$$2.MnO_2 + 2.H^{+} + Zn \rightarrow 2.MnO(OH) + Zn^{2+}$$

ويمثل اصطلاحا بما يلي:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+} \,||\, MnO(OH)/MnO_2/C\ (+)$$