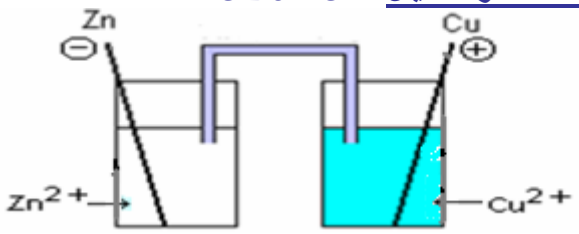
التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

I الانتقال التلقائي للإلكترونات في عمود كهربائي:

1)وصف عمود دانيال Pile Daniell



يتكون عمود دانيال من :

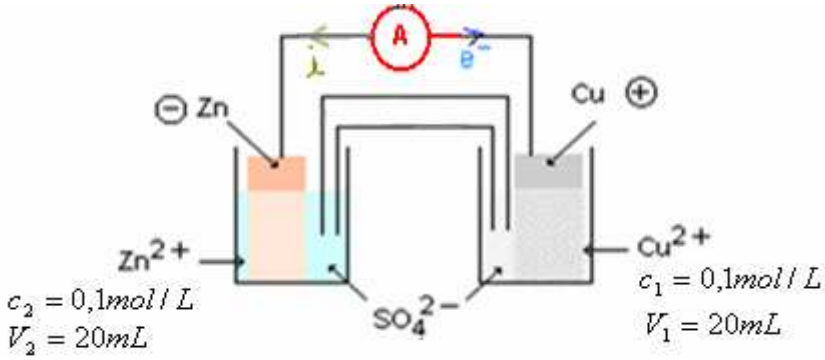
- صفيحة من النحاس مغمورة في محلول مائي لكبريتات النحاس $(Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$ وهو نصف العمود ويسمى : إلكترود.
- صفيحة من الزنك مغمورة في محلول مائي لكبريتات الزنك. $(Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$ وهو النصف الثاني للعمود ويسمى كذلك : إلكترود.
- قنطرة أيونية مكونة من محلول مختر $(K^+ + Cl^-)$ ، تربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، وتلعب دور التوصيل الكهربائي بينهما.

(يمكن استعمال ورق ترشيح مبلل بأحد المحلولين كقنطرة أيونية)

2) اشتغال عمود دانيال:

نركب جهاز الأمبيرمتر(أو الفولطميتر) بين مربطي العمود.

يتبين أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل قطبه السالب.



إذن يمر التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك ، وبما أن الإلكترونات لها عكس منحى التيار الكهربائي ، فهي تمر من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس (انظر الشكل).

تحرر الإلكترونات بسبب أكسدة فلز الزنك ، حسب نصف المعادلة التالية: $Zn_{(s)} ----> Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

تستهلك الإلكترونات التي تصل إلى صفيحة النحاس على مستوى فلز النحاس II بسبب اختزال ايون النحاس II ، حسب نصف المعادلة:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- ----> Cu_{(s)}$$

خلال اشتغال العمود أكسدة فلز الزنك واختزال أيونات النحاس II حدثان متزامنان، يعبر عنهما بالمعادلة :

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

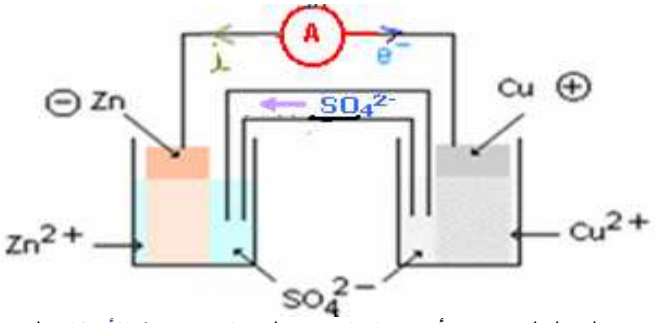
ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل: $K = 1,9\times10^{37}$

لنحدد خارج هذ التفاعل . لدينا: $[Cu^{2+}]_i = \frac{c_1 v_1}{V_S} = \frac{0,2\times0,40}{0,80} = 0,1mol/l$ و: $[Zn^{2+}]_i = \frac{c_2 v_2}{V_S} = \frac{0,2\times0,40}{0,80} = 0,1mol/l$

$Q_{r\,initial} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0,1}{0,1} = 1$ $\Leftarrow$ $Q_{r_i} < K$ $\Leftarrow$ يتطور التفاعل في منحى زيادة قيمة Q_r أي في المنحى المباشر.

قد حدث ، انتقال الإلكترونات من فلز $Zn_{(s)}$ إلى أيونات النحاس II $Cu^{2+}_{(aq)}$ وهما في غير تماس مباشر. فالسلك الرابط بين الإلكترودين هو الذي سمح بمرور الإلكترونات.

يوضح الشكل التالي انتقال الإلكترونات والأيونات خلال اشتغال العمود.



يتجلى دور القنطرة الأيونية في الربط بين المحلولين دون أن يتماسا ، مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الإلكتروني للمحلول و مرور التيار الكهربائي .

أثناء اشتغال العمود يتزايد تركيز الأيونات Zn^{2+} في محلول كبريتات النحاس بينما يتناقص تركيز الأيونات Cu^{2+} في محلول كبريتات الزنك ، وللحفاظ على الحياد الكهربائي تهاجر الأيونات SO_4^{2-} من محلول كبريتات النحاس نحو محلول كبريتات الزنك.

يمثل عمود دانيال بالتبيانة الاصطلاحية التالية:

$$\ominus\ Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} \vdots Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}\ \oplus$$

الإلكترود السالب: تحدث على مستواه الأكسدة و يسمى بالآنود.

والإلكترود الموجب: يحدث على مستواه الاختزال و يسمى بالكاتود.

3) تعميم :

بصفة عامة يتكون العمود من:

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

التمثيل الاصطلاحي للعمود:

$$\ominus\ N_{(s)} / N^{n+}_{(aq)} \vdots M^{m+}_{(aq)} / M_{(s)}\ \oplus$$

يسمى الإلكترود الذي يحدث على مستواه الاختزال : الكاتود. (وهو الإلكترود الموجب للعمود).

يسمى الإلكترود الذي تحدث على مستواه الأكسدة : الآنود.(وهو الإلكترود السالب للعمود).

بجوار الآنود: $N ----> N^{n+} + ne^-$ الأكسدة الآنودية.

بجوار الكاتود: $M^{m+} + me^- ------> M$ الاختزال الكاتودي.

تمنح الأكسدة الآنودية الإلكترونات عبر الدارة الخارجية وتستهلك بالاختزال الكاتودي. إذن اثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال التالي:

$$m\underset{(s)}{N} + n\underset{(aq)}{M^{m+}} ------> m\underset{(aq)}{N^{n+}} + n\underset{(s)}{M}$$

◄ العمود عند التوازن ، عمود مستهلك (غير صالح للاستعمال)لا يمكنه أن يولد تيارا كهربائيا.

ملحوظة: يتم تحديد قطبية العمود بإحدى الطريقتين التاليتين:

- الطريقة الأولى: نربط جهاز أميرميتر بين مربطي 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 الحصيلة الممكن حدوثها خلال اشتغال العمود. ثم نحدد قيمة خارج التفاعل عند البداية وبمقارنه مع ثابتة التوازن نحصل على منحى تطور التفاعل الحاصل في العمود.

وبذلك تتم معرفة الالكترود التي تخضع للأكسدة أي التي تمثل الآنود والاكترود الأخرى هي الكاتود.

4)أنشطة تطبيقية : أ) مثال رقم 1 :

نعتبر العمود المكون من المزدوجتين التاليتين: Ag^+ / Ag و Pb^{2+} / Pb .

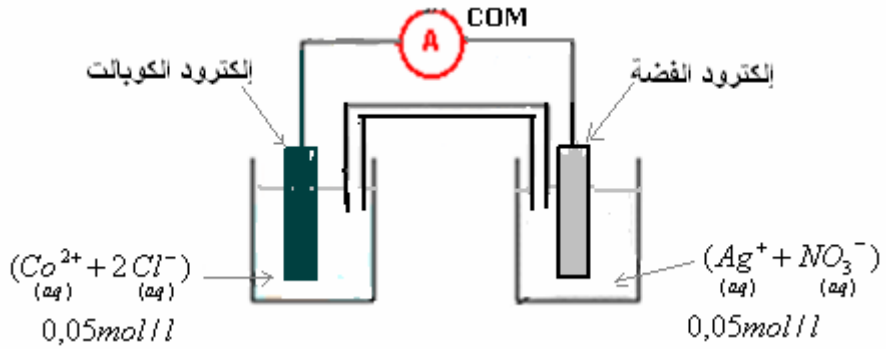
علما أن إلكترود الفضة تمثل القطب الموجب للعمود.

أ) أعط التبيانة الاصطلاحية للعمود.

ب) اكتب معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود.

ب) مثال رقم 2 : تطبيق رقم 5 ص 127 الكتاب المدرسي.

ننجز العمود الممثل أسفله:



يشير الأمبيرمتر إلى شدة تيار سالبة .

1- أعط التبيانة الاصطلاحية للعمود .

2- اكتب معادلتي التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلكترودين.

3- ما هو دور القنطرة الأيونية؟

4) احسب قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية.

5) كيف يتطور خارج التفاعل أثناء اشتغال العمود؟

---

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 بالتبيانة الإصلاحية للعمود هي كما يلي :

$$- \quad Co/Co^{2+} \;\|\; Ag^{+}/Ag \quad +$$

---

2) بجوار الآنود (الأكسدة الآنودية) $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$

بجوار الكاتود (الاختزال الكاتودي) $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$

---

3) القنطرة الأيونية تلعب دور التوصيل الكهربائي بين المحلولين .(بحيث تهاجر عبرها الايونات من أجل تحقيق الحياد الكهربائي للمحلولين)

---

4) حصيلة التفاعل الذي يحدث خلال اشتغال العمود :

$$Co_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Co^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

خارج التفاعل في الحالة البدئية:

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

---

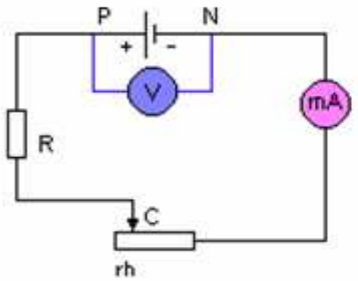
5) أثناء اشتغال العمود يتزايد تركيز الايونات Co^{2+} ويتناقص تركيز الايونات Ag^{+} وبالتالي تتزايد قيمة خارج التفاعل.

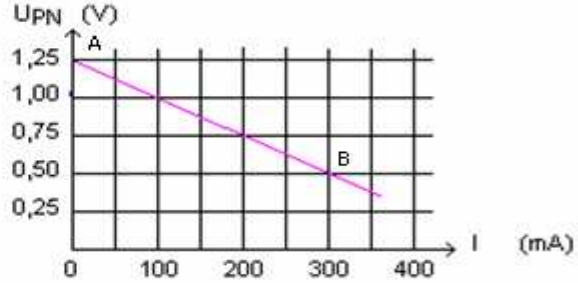
5) مميزات العمود :

يتميز العمود مثل كل مولد بما يلي:

- قطبيه ، فهو يتوفر على قطبين: قطب موجب وقطب سالب.
- قوة كهرمحركة ، يرمز إليها ب:E ويعبر عنها بالفولط (V).
- مقاومة داخلية يرمز إليها ب:r ويعبر عنها بالأوم Ω.

يكتب قانون أوم بالنسبة لعمود : $U_{PN} = E - rI$





مميزة العمود $U_{PN} = E - rI$ بحيث E هي القوة الكهرمحركة للعمود وهي تساوي التوتر المطبق بين مربطيه عندما يكون $I = 0$

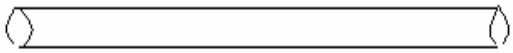
r: المقاومة الداخلية للعمود ، $r = \left|\frac{\Delta U_{PN}}{\Delta r}\right| = \left|\frac{0,5-1,25}{0,3-0}\right| = |-2,5| = 2,5\Omega$

ملحوظة: العوامل المؤثرة على القوة الكهرمحركة للعمود هي: درجة الحرارة تراكيز الأيونات الفلزية.

III الدراسة الكمية لعمود:

1) كمية الكهرباء القصوية الممكن تمريرها من طرف عمود:

كمية الكهرباء التي تعبر مقطع السلك الموصل الرابط بين مربطي العمود خلال مدة زمنية Δt هي : $q = I\Delta t$



وبما حملة الشحنة هي الإلكترونات فهي تساوي $q = ne$: n هوعدد الإلكترونات الذي يعبر مقطع الموصل خلال المدة الزمنية Δt

وكمية مادة الإلكترونات الموجودة في العدد n من الإلكترونات هي: $n(e) = \frac{n}{N_A}$ $\Leftarrow$ $n = n(e).N_A$

وبالتالي: $q = n(e).N_A.e$ نضع $F = eN_A$ وهذا المقدار يسمى الفراداي(وهي شحنة مول من الإلكترونات).

وبذلك يعبر عن كمية الكهرباء الممررة ب: $q = I\Delta t = n(e).F$

لدينا عدد أفوكادرو: $N_A = 6,02\times10^{23}\,mol^{-1}$ والشحنة الابتدائية: $e = 1,6\times10^{-19}\,C$

الفاراداي هي القيمة المطلقة للشحنة الكهربائية لمول من الإلكترونات ويرمز له ب F..

$F = 6,02\times10^{23}\times1,6\times10^{-19} = 96500C/mol$ **الفاراداي** .

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

2) تطبيق:

نصل بواسطة قنطرة أيونية نصفي العمود التاليين:

$\left[Cu^{2+}\right] = 0,05mol/l$ بحيث ، $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$

$\left[Ag^{+}\right] = 0,01mol/l$ بحيث ، $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$

1) تكتب معادلة تفاعل الأكسدة –اختزال الممكن حدوثه كالتالي:

$$2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow 2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

علما أن ثابتة التوازن هذا عند درجة الحرارة $25°C$ تساوي : $K = 2,6\times10^{-16}$ ، ما منحى تطور هذه المجموعة؟

2) استنتج التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلكترودين ، وعين منحى انتقال حملة الشحنة الكهربائية في العمود.

3) اعط التبيانة الإصطلاحية للعمود.

4) علما أن العمود يولد خلال المدة الزمنية $\Delta t = 1,5mn$ ، تيارا شدته : $I = 86mA$.

أ) ما كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة؟

ب) احسب تغير كمية مادة أيونات النحاس **II** وتغير كمية مادة أيونات الفضة خلال هذه المدة.

//

1) لنحدد القيمة البدئية لخارج التفاعل:

$$Q_{r,i} = \frac{\left[Ag^{+}\right]_i^2}{\left[Cu^{2+}\right]} = \frac{(0,02)^2}{0,05} = 2\times10^{-3}$$

نلاحظ أن: $Q_{r,i} > K$ ، إذن المجموعة ستتطور في المنحى المؤدي إلى تناقص قيمة خارج التفاعل أي في المنحى غير المباشر (2).

$$2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

2) بجوار الأنود : الأكسدة: $Cu ----> Cu^{2+} + 2e^{-}$ القطب السالب للعمود.

بجوار الكاتود : الاختزال : $Ag^+ + e^- ----> Ag$ القطب الموجب للعمود.
تنتقل الالكترونات عبر الدارة الخارجية من الكترود النحاس نحو الكترود الفضة ويمر التيار الكهربائي في المنحى المعاكس.
(الكاتيونات لها نفس منحى التيار الكهربائي والانيونات نفس منحى الالكترونات).

3) التبيانة الاصطلاحية للعمود:

$$\ominus\ Cu/Cu^{2+}_{(aq)} \vdots Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}\ \oplus$$

4) كمية الكهرباء المتدخلة خلال المدة الزمنية Δt.

أ) $q = I.\Delta t = 86\times10^{-3}A \times 1{,}5 \times 60s = 7{,}74C$

ب)

معادلة التفاعل		$2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	$n_o(Cu^{2+})$	$n_o(Ag)$		$n_o(Cu)$	$n_o(Ag^+)$
أثناء التطور	x	$n_o(Cu^{2+})+x$	$n_o(Ag)+2x$		$n_o(Cu)-x$	$n_o(Ag^+)-2x$

من خلال الأكسدة الانودية : $Cu ----> Cu^{2+} + 2e^-$ يتضح أن كمية مادة Cu^{2+} تتزايد $\Leftarrow \Delta Cu^{2+} > 0$
من خلال الاختزال الكاتودي : $Ag^+ + e^- ----> Ag$ يتضح أن كمية مادة Ag^+ تتناقص $\Leftarrow \Delta Ag^+ < 0$

من خلال نصف المعادلة الأولى لدينا(كمية مادة النحاس المكون): $n(Cu^{2+}) = \dfrac{n(e^-)}{2}$

ومن خلال جدول التقدم كمية مادة النحاس المكون: $n(Cu^{2+}) = x \quad \Rightarrow \quad n(e^-) = 2x$

وحسب التعريف لدينا : $n(e^-) = \dfrac{q}{F} = \dfrac{I\Delta t}{F}$ إذن: $\dfrac{I\Delta t}{F} = 2x$ ومنه : $x = \dfrac{I\Delta t}{2F}$

وبالتالي حسب جدول التقدم :

$$\Delta n(Cu^{2+}) = x = \frac{I.\Delta t}{2F} = \frac{7{,}47}{2\times96500} = 4\times10^{-5}mol$$

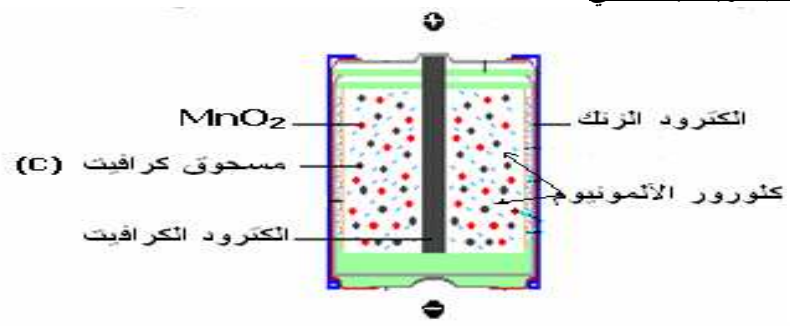
$$\Delta n(Ag^+) = -2x = -8\times10^{-5}mol$$

VI الأعمدة الاعتيادية:

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 ($pile - Leclanché$) .

2) مثال للأعمدة الاعتيادية : بطارية ليكلا نشي.



معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
$MnO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH)$ x 2

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

ويمثل اصطلاحا بما يلي: $\ominus\ Zn/Zn^{2+} \vdots MnO(OH)/MnO_2/C\ \oplus$