

منحى تطور مجموعة كيميائية التحولات التلقائية في الأعمدة

1 (التطور التلقائي لمجموعة كيميائية .

1.1 (التحولات حمض - قاعدة .

لاحظنا أن بعض التحولات في تفاعلات حمض - قاعدة ليست كلية ، حيث يكون التقدم النهائي X_f أصغر من التقدم الأقصى X_{max} . هذا النوع من التفاعلات تكون في توازن ، حيث يحدث التفاعل في المنحى المباشر و المنحى المعاكس و يعبر عنه بالرمز $\rightleftharpoons$.

فإذا كان الحمض الضعيف AH يتفاعل مع الماء وفق المعادلة : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

فإن خارج التفاعل له التعبير : $Q_r = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$ ، و هو يحدد منحى تطور المجموعة .

قيمة Q_r تتغير أثناء تطور التفاعل الكيميائي بتغير تراكيز الأنواع الكيميائية ، فيمكن أن يكون أكبر ، أصغر أو يساوي ثابتة التوازن.

***مثال : تأثير حمض الميثانويك على محلول إيتانوات الصوديوم .**

نأخذ ثلاثة كؤوس C, B, A و نضع فيها المحاليل المبينة في الجدول أسفله :

كل المحاليل لها نفس التركيز المولي $C = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. بعد التحريك و الاستقرار نقيس قيمة pH كل خليط .

معادلة التفاعل الحاصل في كل كأس هي : $CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)}$

الكأس	A	B	C	K_A
محلول CH_3COOH : V_1 (mL)	10	20	10	$K_{A1} = 1,8 \times 10^{-5}$
محلول CH_3COONa : V_2 (mL)	10	1	1	
محلول $HCOOH$: V_3 (mL)	10	5	1	$K_{A2} = 1,8 \times 10^{-4}$
محلول $HCOONa$: V_4 (mL)	10	10	1	
pH	4,2	3,7	3,8	

ثابتة التوازن الموافقة للتفاعل المدروس : $K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10$

لندرس تطور خارج التفاعل $Q_r = \frac{[HCOO^-] \cdot [CH_3COOH]}{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]}$ في كل كأس :

في الكأس A :

في الحالة البدئية $Q_{r,i} = \frac{[HCOO^-]_i \cdot [CH_3COOH]_i}{[HCOOH]_i \cdot [CH_3COO^-]_i}$

لدينا : $[CH_3COOH]_i = \frac{C \cdot V_1}{V}$; $[CH_3COO^-]_i = \frac{C \cdot V_2}{V}$; $[HCOOH]_i = \frac{C \cdot V_3}{V}$; $[HCOO^-]_i = \frac{C \cdot V_4}{V}$

مع $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ و منه : $Q_{r,i} = \frac{V_4 \cdot V_1}{V_3 \cdot V_2} = 1$

في الحالة النهائية $Q_{r,f} = \frac{[HCOO^-]_f \cdot [CH_3COOH]_f}{[HCOOH]_f \cdot [CH_3COO^-]_f}$

لدينا : $\frac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f} = \frac{[H_3O^+]_f}{K_{A1}} = \frac{10^{-4,2}}{1,8 \times 10^{-5}} = 3,5$ و $\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} = \frac{K_{A2}}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_{A2}}{10^{-pH}} = \frac{K_{A2}}{10^{-4,2}} = 2,85$

و منه : $Q_{r,f} = 9,99 \approx 10$

بنفس الطريقة نحسب $Q_{r,i}$ و $Q_{r,f}$ في الكأسين B و C و ندون النتائج في الجدول التالي :

مع العلم أن : - ثابتة التوازن الموافقة للتفاعل المدروس هي $K = 10$

- في الحالة النهائية $Q_{r,f} = K$

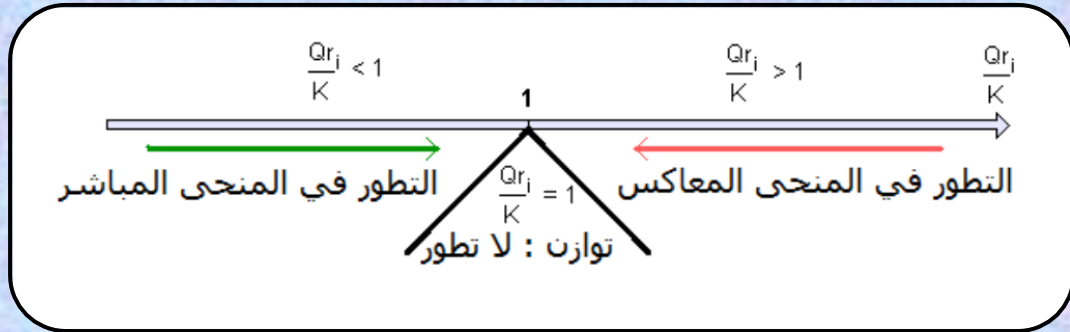
الكأس	A	B	C
$Q_{r,i}$	1	40	10
$Q_{r,f}$	10	10	10

من النتائج المحصل عليها نلاحظ أن :

- في الكأس A : $Q_{r,i} < K$ هذا يعني تكون النواتج و اختفاء المتفاعلات أي أن المجموعة تتطور في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل .

- في الكأس B : $Q_{r,i} > K$ هذا يعني اختفاء النواتج و تكون المتفاعلات أي أن المجموعة تتطور في المنحى المعاكس لمعادلة التفاعل .

- في الكأس C : $Q_{r,i} = K$ هذا يعني أن المجموعة الكيميائية لا تتطور أي أنها في حالة توازن .

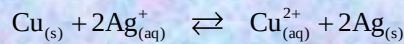


1. 2 (التحولات أكسدة - اختزال .

* تجربة :

نضع في أنبوب اختبار 10mL من محلول نترات الفضة تركيزه المولي $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$. ثم نغمر فيه سلكا من النحاس . نلاحظ تلون المحلول بالأزرق و ظهور شعيرات من الفضة على سلك النحاس .

المعادلة المنمجة للتحول هي :

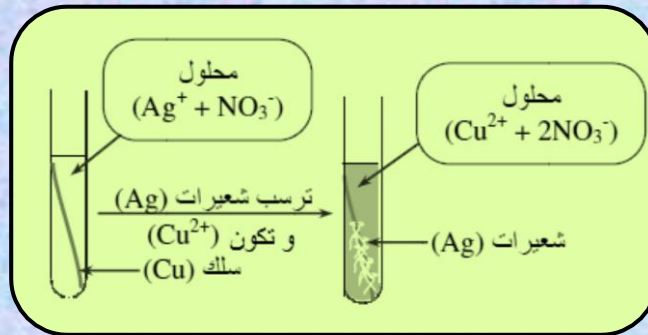


ثابتة التوازن الموافقة للتفاعل في المنحى المباشر :

$$K = 3,8 \times 10^{15}$$

خارج التفاعل في الحالة البدئية : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^{+}]_i^2} = 0$ لأن $[\text{Cu}^{2+}]_i = 0$

بما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر و هذا يتوافق مع الملاحظات التجريبية .



* خلاصة :

يعتبر خارج التفاعل Q_r معيارا لتحديد و توقع منحى تطور مجموعة كيميائية التي تكون مقر تحول كيميائي

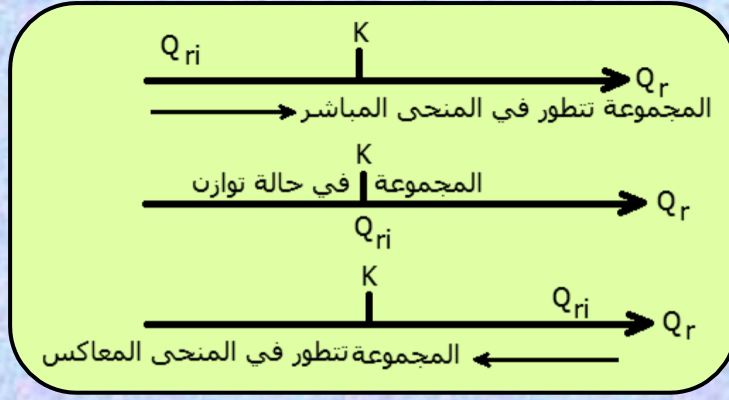
تلقائي. فإذا كان :

$Q_{r,i} = K$: المجموعة الكيميائية لا تتطور ، فهي في حالة توازن

$Q_{r,i} < K$: المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر لمعادلة التفاعل

$Q_{r,i} > K$: المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المعاكس لمعادلة التفاعل

إذا تطورت المجموعة الكيميائية ، فإنها تتطور تلقائيا نحو حالة التوازن

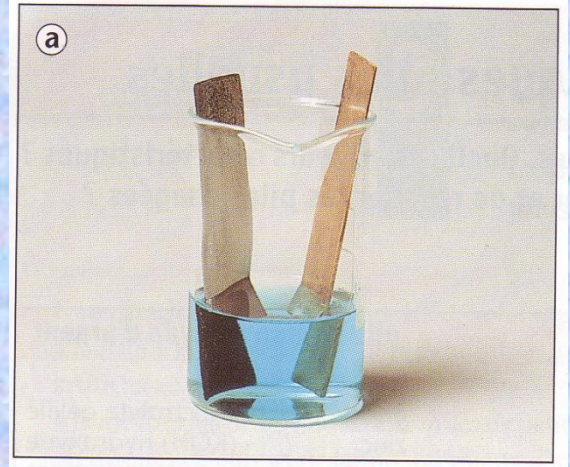
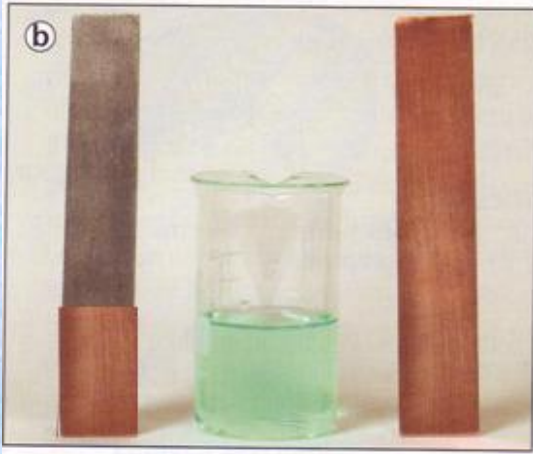


2 (الأعمدة .

1.2 (الانتقال التلقائي المباشر للإلكترونات .

* تجربة :

لنضع صفيحة من النحاس و أخرى من الزنك في كأس يحتوي على محلول أزرق يتكون من خليط لمحلولين لهما نفس التركيز C و نفس الحجم V : محلول كبريتات النحاس ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) و محلول كبريتات الزنك ($\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) . الشكل a بعد مرور بعض دقائق ، تترسب على صفيحة الزنك قشرة حمراء فيما لون المحلول يتغير . بعد مرور عدة ساعات ، كمية مادة الترسيب تزداد ، و لون المحلول تغير كلياً . الشكل b



* استنتاج :

تغير لون المحلول ناتج عن "اختفاء" أيونات $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ و الترسيب الأحمر هو النحاس الصلب $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

معادلة التفاعل : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$

خارج التفاعل في الحالة البدئية : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{C.V/2V}{C.V/2V} = 1$

بينما ثابتة توازن هذا التفاعل فلها رتبة قدر 10^{37} . إذن تتطور المجموعة في المنحى المباشر حيث يحدث تفاعل بين أيونات $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ و فلز الزنك $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ، بانتقال للإلكترونات . وهذا يتوافق مع الملاحظات التجريبية .

من جهة ثانية ، و حيث أن $10^4 \gg K$ يمكن اعتبار التحول كلياً و نكتب معادلته على الشكل : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$. انتقال الإلكترونات من المختزل $\text{Zn}_{(\text{s})}$ إلى المؤكسد $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ يتم بطريقة تلقائية (عفوية) و مباشرة . فكيف يمكن الاستفادة من الطاقة الداخلية للمجموعة الكيميائية خلال هذا التحول ؟

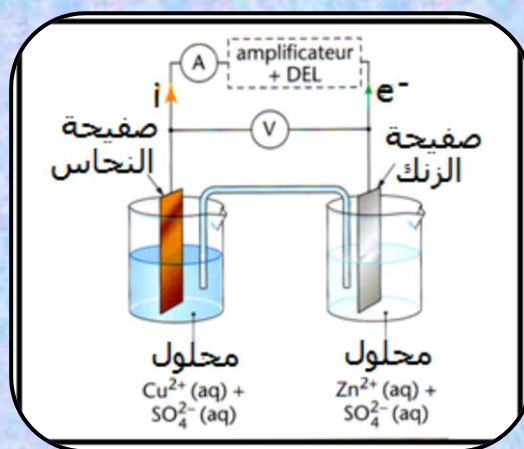
2.2 (الإنتقال التلقائي غير المباشر للإلكترونات .

يمكن للإنتقال التلقائي للإلكترونات أن يحدث عبر دارة كهربائية خارجية . حيث نفصل بين المزدوجتين أكسدة - إختزال المتدخلتين في التفاعل ، و بذلك لا يحدث تفاعل إلا بربطهما بواسطة " جسر " موصل .

التحول الكيميائي الذي يحدث هو نفسه في حالة الإنتقال المباشر للإلكترونات : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$

الانتقال التلقائي غير المباشر للإلكترونات يمكن من تغذية دارة كهربائية بالتيار الكهربائي . و هذا ما يحدث خلال اشتغال الأعمدة.

نربط على التوالي أمبيرمتر ، مضخم و صمام ثنائي متألق . نصل طرف من هذا الفرع بصفيحة نحاس مصقولة مغمورة في محلول لكبريتات النحاس (II) ، فيما الطرف الآخر فنصله بصفيحة زنك مصقولة مغمورة في محلول لكبريتات الزنك .



عندما نربط بين المحلولين بواسطة قنطرة (أنبوب مملوء بمادة مجمدة agar-agar و محلول نترات البوتاسيوم $K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$) نلاحظ مرور تيار كهربائي في الدارة (الصمام يضيئ) من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك : و بذلك نكون قد أنجزنا عمودا .
* أمثلة لبعض الأعمدة المندولة :

	pile saline dite Leclanché	pile alcaline	pile bouton à oxyde d'argent
pôle ⊕	- Bâton de graphite - Électrolyte gélifié MnO_2 (dioxyde de manganèse) Milieu acide - Couple $MnO_2(s)/MnO(OH)(s)$	- Poudre de graphite reliée à un boîtier en acier - Électrolyte gélifié MnO_2 (dioxyde de manganèse) Milieu très basique - Couple $MnO_2(s)/MnO(OH)(s)$	- Poudre de graphite - Électrolyte gélifié Ag_2O (oxyde d'argent) Milieu très basique - Couple $Ag_2O(s)/Ag(s)$
pôle ⊖	- Plaque de zinc - Électrolyte gélifié NH_4Cl et $ZnCl_2$ - Couple $Zn^{2+}(gel)/Zn(s)$	- Poudre de zinc répartie autour d'un clou en acier - Électrolyte gélifié KOH - Couple $ZnO(s)/Zn(s)$	- Poudre de zinc - Électrolyte gélifié KOH - Couple $ZnO(s)/Zn(s)$
énergie volumique ($kJ \cdot cm^{-3}$)	0,4	0,8	1,8

يحول العمود الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بسبب الانتقال التلقائي و غير المباشر للإلكترونات بين مزدوجتين أكسدة - إختزال عبر دارة كهربائية خارجية .

2. 3 (مكونات العمود .

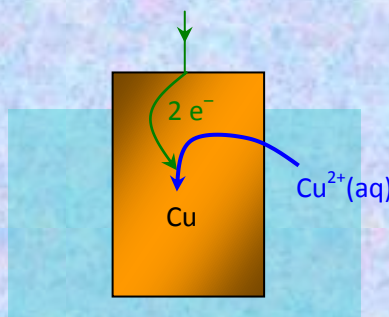
يتكون العمود من مقصورتين تسميان نصفي عمود . كل نصف عمود يحتوي على المؤكسد و المختزل لمزدوجة . نصفي العمود مرتبطتين بقنطرة ملحية (أو جدار مسامي) .

2. 3. 1 (نصف العمود .

يتكون نص عمود من سلك ، صفيحة فلزية أو قطعة غرافيت (كربون) تسمى **إلكترود** مغمورة في إلكتروليت (محلول موصل للتيار الكهربائي) .

يكون نصف عمود مقر تفاعل أكسدة أو اختزال .

تحدث تفاعلات الأكسدة و الإختزال على سطح الإلكترودات اللتان تكونان متصلتين مباشرة بالدارة الكهربائية الخارجية .



في بعض الحالات ، الإلكترود تكون أحد متفاعلات تفاعل أكسدة - إختزال . لكن في الحالة التي يكون فيها المؤكسد و المختزل على شكل أيوني ، الإلكترود لا تتفاعل (inerte) و تعمل فقط على انتقال الإلكترونات .

بعض الأمثلة لأنصاف الأعمدة :

	عمود دانيال: Pile Daniell		عمود لوكلانشي : Pile Leclanché	
	نصف عمود 1	نصف عمود 2	نصف عمود 1	نصف عمود 2
إلكترود: Electrode:	زنك (مستهلك)	نحاس	زنك (مستهلك)	كربون
الأنواع التي توجد في الإلكتروليت	$Zn^{2+}(aq)$	$Cu^{2+}(aq)$ (مستهلك)	$Zn^{2+}(gel)$	$MnO_2(s)$ (مستهلك)
المزدوجة	$Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$	$Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$	$Zn^{2+}(gel)/Zn(s)$	$MnO_2(s)/MnO(HO)(s)$

2. 3. 2 (القنطرة الملحية .

تحتوي القنطرة الملحية على إلكتروليت . تلعب القنطرة الملحية دورين أساسيين :

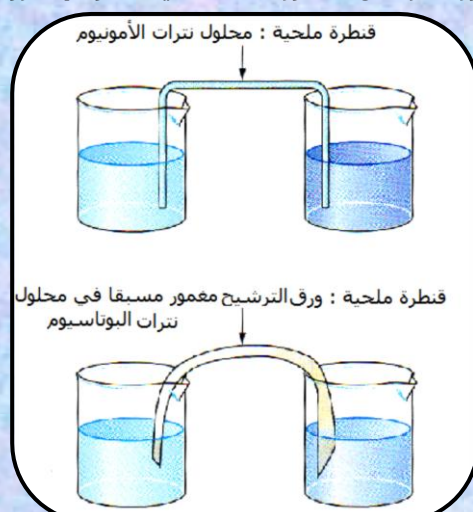
- غلق الدارة الكهربائية مما يمكن من مرور التيار الكهربائي .

- الحفاظ على الحياد الكهربائي لنصفي العمود .

الإلكتروليتات المستعملة عادة هي نترات البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)})$ ، نترات الأمونيوم $(NH_4^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)})$ أو كلورور

البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ ؛ يتم اختيار الإلكتروليت بحيث لا تؤثر أنواعه الأيونية على تفاعل أكسدة - إختزال الخاص بالعمود .

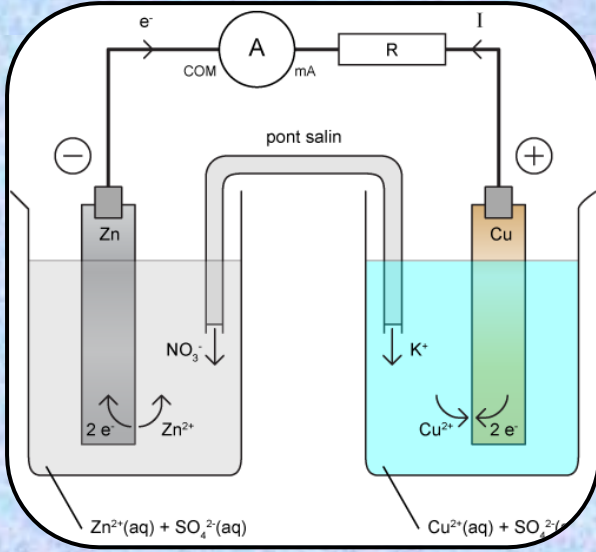
القنطرة الملحية تكون على شكل أنبوب من الزجاج به إلكتروليت مجمد (بواسطة مادة تسمى بالفرنسية agar-agar) ؛ يمكن إنجاز قنطرة ملحية بسيطة و ذلك باستعمال ورق ترشيح مغمور مسبقا في محلول إلكتروليتي .



3 () اشتغال العمود .

3.1 () التفاعلات التي تحدث جوار الإلكترودين :

نميز نوعين من الإلكترودات حسب التفاعل الذي يحدث على سطحها ز
الأنود : تكون مقر تفاعل الأكسدة (أكسدة أنودية)
الكاتود : تكون مقر تفاعل الاختزال (اختزال كاتودي)



* مثال : عمود دانيال .

تأكسد ذرات الزنك حسب نصف المعادلة : $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

إذن صفيحة الزنك تمثل الأنود .

تختزل أيونات النحاس حسب نصف المعادلة : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

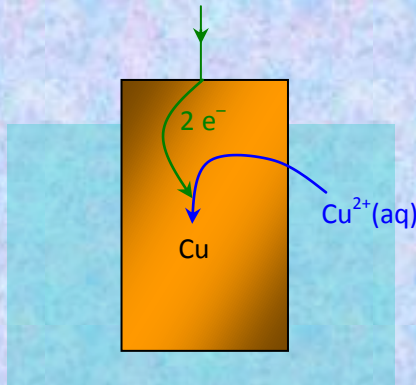
ومنه فإن صفيحة النحاس هي الكاتود .

نذكر أن هذه التفاعلات هي التفاعلات التلقائية الحاصلة بين

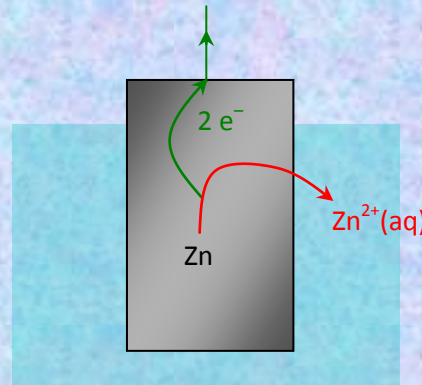
المزدوجتين المتدخلتين في التفاعل .

3.2 () قطبية الإلكترودين و منحى إنتقال الإلكترونات .

خلال اشتغال العمود ، الأنود (أكسدة : فقدان الإلكترونات) تمثل القطب السالب (-) و الكاتود تمثل القطب الموجب (+) .
 في الدارة الكهربائية الخارجية، تنتقل الإلكترونات من الأنود نحو الكاتود .

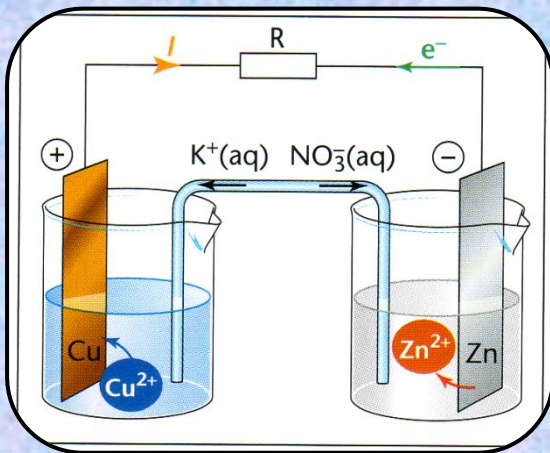


اختزال



أكسدة

أنود عمود دانيال هي إلكترود الزنك : تمثل إذن القطب السالب ، حيث تتحرر إلكترونات من هذه الإلكترود نتيجة أكسدة الزنك.
 هذه الإلكترونات تنتقل عبر الدارة الكهربائية نحو القطب الموجب (+) أي إلكترود النحاس حيث تستهلك خلال اختزال أيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$.



3.3 () حركة حملة الشحنة .

تنتقل الإلكترونات في الإلكترودين و الدارة الكهربائية الخارجية ، من الأنود إلى الكاتود .

كاتيونات القنطرة الملحية تنتقل نحو نصف العمود الكاتودي و الأنويدي .

تختزل أيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ عند سطح صفيحة النحاس نتيجة وصول

الإلكترونات عبر الدارة الخارجية . لضمان الحياد الكهربائي

للإلكتروليت الذي يفقد أيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، كاتيونات القنطرة الملحية

تنتقل نحو هذه المقصورة (نصف عمود) . بينما أنيونات القنطرة

تنتقل نحو نصف العمود الأنودي حيث إلكتروليت هذه المقصورة

يكتسب الكاتيونات $Zn^{2+}_{(aq)}$.

3 - 4 (التبيانة الإصطلاحية للعمود .

إذا كان العمود يتكون من المزدوجة $M_{1(s)} / M_{1(aq)}^{n+}$ عند الكاتود و المزدوجة $M_{2(s)} / M_{2(aq)}^{n+}$ عند الأنود فإن التبيانة الغصطلاحية لهذا



العمود هي :

الخط المضاعف (المزدوج) بين نصفي العمود يرمز للقنطرة الملحية .

القطب الموجب + يكون دائما على يمين التبيانة الاصطلاحية .

القطب السالب - يكون دائما على يسار التبيانة الاصطلاحية .



مثلا عمود دانيال له التبيانة الاصطلاحية التالية :

القراءة البسيطة لتبيانة العمود تعطي معلومات حول المزدوجتين المتدخلتين في التحول الكيميائي الذي يشتغل على أساسه العمود . و كذا منحى حملة الشحنة الكهربائية ثم قطبيه .

*** ملحوظة :** التبيانة الغصطلاحية للعمود تحدد طبيعة الإلكترودين و كذا الإلكتروليت ، رغم أنها أحيانا لا تشارك في التفاعل .

مثلا بالنسبة للعمود لوكلائشي الذي يتوفر على إلكترود من الكربون لا تشارك في التفاعل ، حيث التبيانة الاصطلاحية لهذا

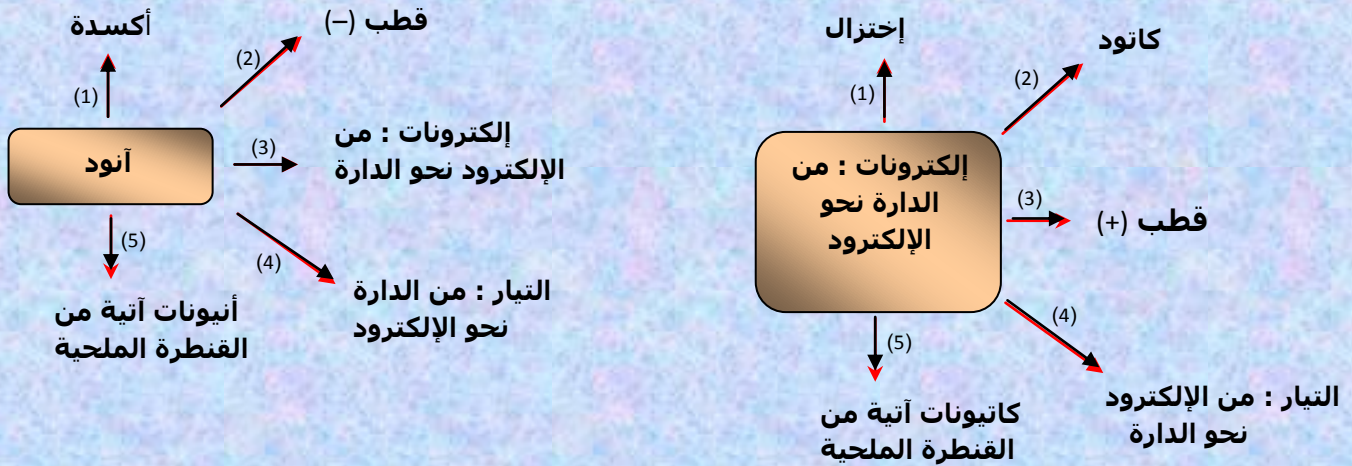


العمود هي :

3 - 5 (تفسير اشتغال عمود .

كل مظاهر اشتغال عمود (التفاعلات التي تحدث جوار الإلكتروودات ، أقطاب العمود ، منحى التيار الكهربائي و منحى حملة

الشحنة) مرتبطة فيما بينها . حيث أن معرفة مميزة واحدة للعمود تمكن من استنتاج المميزات الأخرى .

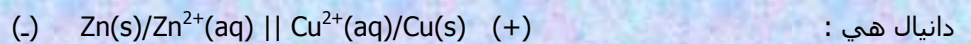


إذا كانت الإلكتروود هي الأنود ، فإنها تكون مقر تفاعل أكسدة (1)، حيث تمثل القطب السالب (-). للمولّد (العمود) (2)، تخرج الإلكترونات من هذه الإلكتروود متجهة نحو الدارة (3) ، بينما التيار الكهربائي فهو يأتي إليها (4) ، في القنطرة الملحية ، تنتقل الأيونات نحو نصف العمود الذي يحتوي على هذه الإلكتروود

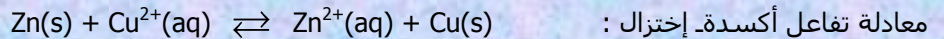
إذا أتت الإلكترونات من الدارة نحو إلكترود ، فإن هذه الإلكتروود تكون مقر تفاعل إختزال (1) ، و بذلك فهي كاتود (2) و القطب الموجب للمولّد (3) ، التيار يخرج من هذه الإلكتروود نحو الدارة (4) . في القنطرة الملحية ، تنتقل الكاتيونات نحو نصف العمود الذي به هذه الإلكتروود (5) .

*** مثال :** في عمود دانيال ، صفيحة الزنك تلعب دور القطب (-) ، فهي إذن الأنود حيث تكون مقر تفاعل أكسدة الزنك . بينما

صفيحة النحاس فتلعب دور القطب (+) ، فهي إذن الكاتود حيث تكون مقر إختزال أيونات $Cu_{(aq)}^{2+}$. التبيانة الإصطلاحية للعمود



دانيال هي :



معادلة تفاعل أكسدة- إختزال :

الإلكترونات تنتقل في الدارة الكهربائية من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس . كاتيونات القنطرة الملحية تنتقل نحو نصف العمود الذي به صفيحة النحاس ، و الأيونات نحو صفيحة الزنك .

4 (العمود خلال اشتغاله ، دائما مجموعة لا توجد في حالة توازن .

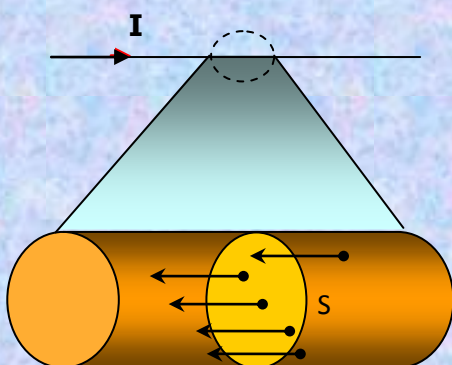
4 - 1 (تطور المجموعة الكيميائية خلال اشتغال العمود .

خلال اشتغال العمود ، يكون مجموعة خارج التوازن . حيث يكون مقر تفاعل أكسدة - إختزال تلقائي يؤول نحو حالة التوازن ، و

هي الحالة التي يكون فيها العمود قد استهلك كليا (تنعدم شدة التيار الكهربائي) .

4 - 2 (الدراسة الكمية .

إذا افترضنا أن N إلكترون قد مرت عبر المقطع S لسلك موصل خلال المدة الزمنية Δt ، فإن شدة التيار الكهربائي المستمر تعرف بكونها صبيب الشحنات الكهربائية ، حيث نعبر عن ذلك بالعلاقة :



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

نعرف كمية الكهرباء التي تعبر المقطع S خلال المدة Δt ب :

$$Q = Ne$$

$$Q = I \Delta t$$

و منه :

هذه الكمية من الكهرباء تنتج من طرف العمود (المولد) .

لدينا : $N = n(e^-) \cdot N_A$ مع $n(e^-)$ كمية مادة الإلكترونات المنتقلة بين نصفي العمود و N_A ثابتة أفوكادرو .

أي أن : $Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$

الجاء $N_A \cdot e$ ثابتة تسمى ثابتة فردي ، رمزها F . و هي تمثل القيمة المطلق لشحنة مول من الإلكترونات :

$$1F = N_A \cdot e = 6,02 \times 10^{23} \cdot 1,60 \times 10^{-19} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$I = \frac{n(e^-) \cdot F}{\Delta t}$$

نستنتج إذن :

*** تطبيق :**

يشتغل عمود دانيال خلال المدة الزمنية $\Delta t = 30 \text{ min}$ ، شدة التيار الكهربائي تساوي $10,0 \text{ mA}$.
أحسب كمية مادة الإلكترونات المنتقلة .

$$n(e^-) = \frac{I \Delta t}{F} = \frac{10,0 \cdot 10^{-3} \times 30 \times 60}{96500} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

4 - 3 (حصيلة المادة في عمود .

جدول تقدم المجموعة الكيميائية المدروسة يمكن من إيجاد علاقة بين شدة التيار I ، كميات المادة للأنواع الكيميائية المتكونة أو المستهلكة و مدة الإشتغال Δt .

*** مثال :**

يمنح عمود دانيال موصلاً أومياً خلال 24 ساعة تياراً كهربائياً مستمراً شدته 20 mA .

يشتغل العمود بمحلول لكبريتات النحاس حجمه 200 mL و تركيزه المولي من أيونات النحاس (II) $[Cu^{2+}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$.

أحسب تغير الكتلة Δm لصفحة النحاس .

نصف معادلة التفاعل		$Cu^{2+}(aq)$	+	$2 e^-$	$\rightleftharpoons$	$Cu(s)$
حالة المجموعة	التقدم	$n(Cu^{2+})$		$n(e^-)$		$n(Cu)$
الحالة البدئية	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$		$n(e^-)$		$n_i(Cu)$
الحالة الوسيطة	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - x$		$n(e^-) - 2x$		$n_i(Cu) + x$
الحالة النهائية	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} - x_f$		$n(e^-) - 2x_f$		$n_i(Cu) + x_f$

بعد مرور 24h ، كمية مادة النحاس المتكون تساوي x_f و كتلة إلكترود النحاس تزداد ب $\Delta m = x_f \cdot M(Cu)$

مع $M(Cu) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ الكتلة المولية الذرية للنحاس .

كمية مادة الإلكترونات المنتقلة من إلكترود النحاس إلى إلكترود الزنك هي : $n(e^-) = 2x_f$

حسب تعريف شدة التيار الكهربائي لدينا :

$$2x_f = \frac{I \Delta t}{F}$$

$$\Delta m = \frac{I \Delta t M(\text{Cu})}{2F}$$

و منه نستنتج التعبير الحرفي :

$$\Delta m = \frac{20.10^{-3} \times (24 \times 3600) \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,57 \text{ g}$$

تطبيق عددي :

4 - 4) كمية الكهرباء القصوى الممنوحة من طرف عمود .

يصل العمود إلى حالة التوازن عندما يستهلك كليا ($I_{eq} = 0$) . نرسم لكمية مادة الإلكترونات المنتقلة تلقائيا من الأنود نحو الكاثود ب $n(e^-)_{max}$. و نرمز ب Q_{max} لكمية الكهرباء القصوى التي يمنحها العمود للدائرة خلال كل مدة الإشتغال Δt_{max} . نحسب انطلاقا من العلاقتين التاليتين :

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

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

* تطبيق :

علما أن أيونات $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ متفاعل محد خلال اشتغال عمود دانيال . و اعتمادا على ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل الحاصل $K = 5 \times 10^{36}$.

أحسب كمية الكهرباء القصوى الممنوحة من طرف العمود للدائرة ، ثم استنتج مدة الإشتغال القصوى Δt_{max} .
نعطي : شدة التيار الكهربائي $I = 20 \text{ mA}$ و كمية المادة البدئية لأيونات Cu^{2+} : $n_i(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

نصف معادلة التفاعل		$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	+	$2 e^-$	=	Cu(s)
حالة المجموعة	التقدم	$n(\text{Cu}^{2+})$		$n(e^-)$		$n(\text{Cu})$
الحالة البدئية	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$		$n(e^-)_{max}$		$n_i(\text{Cu})$
خلال التفاعل	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - x$		$n(e^-)_{max} - 2x$		$n_i(\text{Cu}) + x$
الحالة النهائية	x_f	$1,0 \cdot 10^{-2} - x_f = 0$		$n(e^-)_{max} - 2x_f = 0$		$n_i(\text{Cu}) + x_f$

نستنتج أن : $x_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

بالنسبة لكمية مادة الإلكترونات : $n(e^-)_{max} = 2x_f = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

و منه : $Q_{max} = n(e^-)_{max} \cdot F = 1,9 \times 10^3 \text{ C}$

شدة التيار الكهربائي المار بالدائرة الخارجية للعمود : $I = \frac{Q_{max}}{\Delta t_{max}}$

نستنتج : $\Delta t_{max} = \frac{Q_{max}}{I} = \frac{1,9 \cdot 10^3}{20 \cdot 10^{-3}} = 9,7 \cdot 10^4 \text{ s}$

يشتغل العمود تقريبا 27h : $\frac{9,7 \cdot 10^4}{3600} = 26,9444 \approx 27$

5) القوة الكهرومحرركة للعمود :

يمثل فرق الجهد بين قطبي العمود (عندما لا يشتغل) $I = 0$) القوة الكهرومحرركة E للعمود . يمكن قياسها بواسطة جهاز الفولطمتر قيمتها تتعلق بطبيعة المزدوجات المتدخله ن تركيز المتفاعلات و تركيز النواتج .

