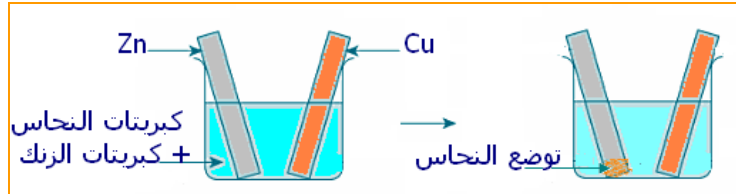


I. الانتقال التلقائي للإلكترونات

• الانتقال التلقائي المباشر

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



بعد مدة يلاحظ:

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

• تفسير:

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

• ثابتة التوازن: $K = 1,9.10^{37}$

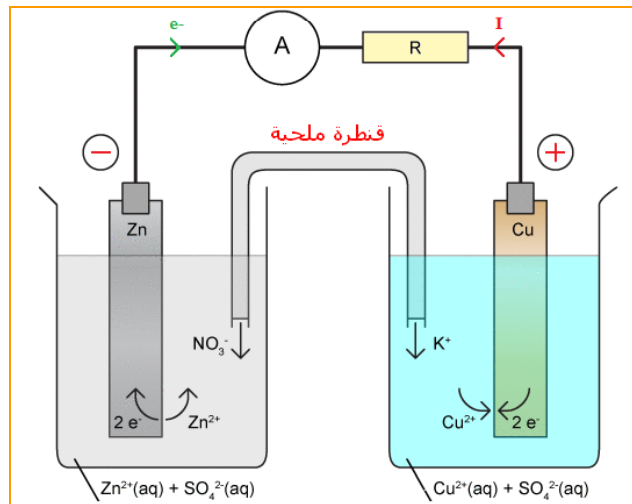
• خارج التفاعل البدئي: $Q_{r_i} < K \leftarrow Q_{r_i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$

و باعتبار معيار التطور التلقائي فإن المجموعة تتطور تلقائياً في المنحى المباشر للمعادلة، ما يوافق الملاحظات التجريبية.

تنتقل الإلكترونات تلقائياً 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 تلقائياً 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:



حيث الرمز // يمثل القنطرة الأيونية.

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

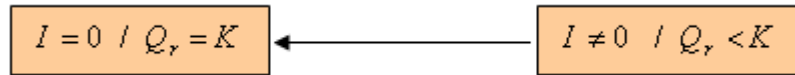
• القوة الكهرومحرقة لعمود

تعريف القوة الكهرومحرقة 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 أيضاً من تحديد قطبية العمود.

• مثال: القوة الكهرومحرركة لعمود دانييل هي: $E = 1,1 \text{ V}$

• التطور التلقائي للمجموعة المكونة لعمود

خلال اشتغاله يشكل العمود مجموعة كيميائية في حالة غير حالة التوازن حيث تتطور المجموعة تلقائياً إلى هذه الحالة و عندها يتوقف اشتغاله (عمود مستنفذ أو مستهلك).



III. كمية الكهرباء و الحصلة المادية في عمود كهركيميائي

• كمية الكهرباء التي يمنحها عمود

كمية الكهرباء التي يحركها عمود يمنح تياراً كهربائياً 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 تسمى الفارادي و هي تساوي كمية الكهرباء التي ينقلها مول واحد من الإلكترونات

$$\mathcal{F} \approx 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

نستنتج كمية المادة للإلكترونات المتنقلة:

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

• حصلة المادة

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