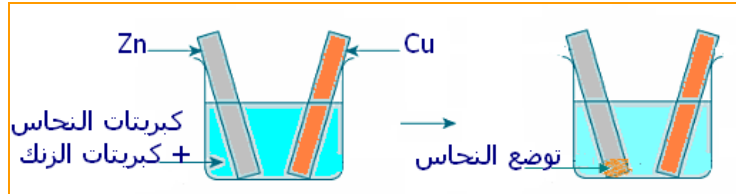


التحولات التلقائية في الأعمدة الكهروكيميائية

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 لونه الأزرق.

تفسير:

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

• ثابتة التوازن: $K = 1,9.10^{37}$

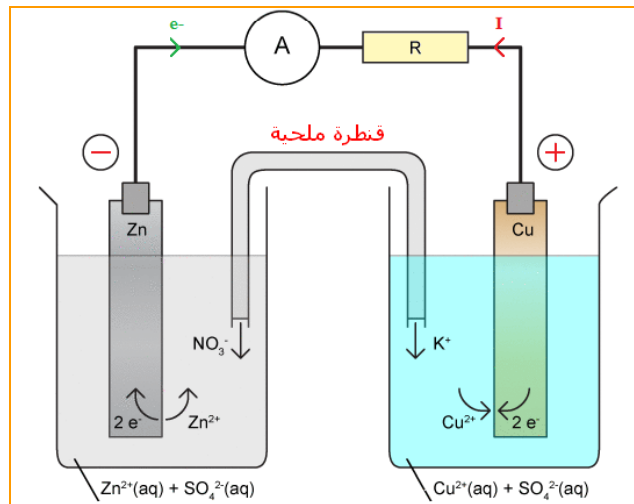
• خارج التفاعل البدئي: $Q_{r_i} < K \leftarrow Q_{r_i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$

و باعتبار معيار التطور التلقائي فإن المجموعة تتطور 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 تلقائياً وبشكل 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

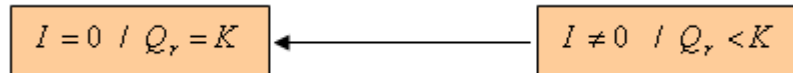
تعريف
القوة الكهرومحرقة لعمود تساوي التوتر بين قطبه الموجب و قطبه السالب عندما لا يشتغل (لا يمر فيه التيار) و تقاس بواسطة فولطمتر ذي مقاومة مرتفعة. استعمال فولطمتر يمكن أيضاً من تحديد قطبية العمود.

7التحولات التلقائية في الأعمدة الكهركيميائية

• 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.