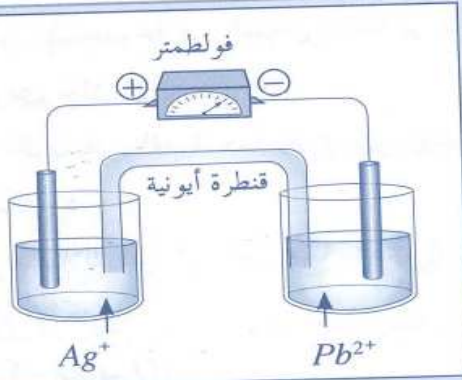


التحولات التلقائية في الاعمدة

تمرين 1



ننجز العمود الممثل في التبيانة جانبه حيث:

- للمحلولين الحجم $v=50ml$ نفسه والتركيز البدئي $0,5mol.L^{-1}$ نفسه.

- يشير الفولتметр إلى قيمة موجبة.

1 - حدد الأنود والكاثود في هذا العمود.

2 - اكتب صيغة المزدوجتين المتدخلتين في هذا العمود، وأعط رمزه.

3 - اكتب معادلة التفاعل في كل نصف من العمود خلال اشتغاله، ثم استنتج حضية التفاعل.

4 - علما أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي $K=6,8.10^{28}$:

1.4 - هل العمود يوجد في توازن أم خارجه؟ علل الجواب.

2.4 - صف التغيرات التي تطرأ كل إلكتروود خلال اشتغال العمود.

5 - ينتج العمود تياراً شدته $250mA$ خلال ساعة ونصف:

1.5 - احسب كمية الكهرباء التي انتقلت عبر الدارة خلال هذه المدة.

2.5 - اعتماداً على جدول تقدم التفاعل عند الكاثود، أوجد تركيز أيونات الفضة عند نهاية التجربة.

نعطي: $F=96500C/mol$

الحل

1- تحديد الأنود والكاثود:

الأنود هو القطب السالب، والكاثود هو القطب الموجب.

2- صيغة المزدوجتين:

يتكون هذا العمود من المزدوجتين الفلزييتين: Ag^+/Ag و Pb^{2+}/Pb

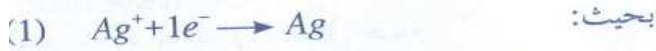
رمز هذا العمود: $\ominus Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag \oplus$

أكسدة أنودية

اختزال كاثودي

3- كتابة المعادلات:

- معادلة الاختزال: يحدث الاختزال دائماً عند القطب الموجب للعمود (الكاثود) ويهم المزدوجة Ag^+/Ag :



- معادلة الأكسدة: تحدث الأكسدة دائماً عند الأنود:

ونسميها الأكسدة الأنودية وتهم المزدوجة Pb^{2+}/Pb



- حضية التفاعل: ننجز العملية: $2 \times (1) + (2)$



1.4 - حالة المجموعة:

لنحدد خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Pb^{2+}]_i}{[Ag^+]_i^2} = \frac{0,5}{(0,5)^2} = 2$$

نلاحظ، باعتبار ثابتة التوازن، أن $Q_{ri} < K$. المجموعة توجد إذن خارج حالة التوازن.

التحولات التلقائية في الاعمدة

2.4 - تغيرات الإلكترود:

نحدد قيمة x انطلاقاً من هذا الجدول، حيث:

لدينا عند اللحظة t :

$$n(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - x$$

$$= [\text{Ag}^+]_i V - x$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = [\text{Ag}^+]_i - \frac{x}{V}$$

إذن:

ونحدد قيمة x انطلاقاً من Q :

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

$$x = n(\text{Ag}^+) = n(e^-)$$

بحيث:

$$Q = x \cdot \mathcal{F}$$

إذن:

$$x = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{1350}{96500} \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

إذن:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_i - \frac{x}{V} \quad \text{- حساب } [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,5 - \frac{1,4 \cdot 10^{-2}}{50 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,22 \text{ mol.L}^{-1}$$

تتطور المجموعة في المنحنى المباشر لأن $Q_{ri} < K$,

ويؤدي ذلك إلى:

- تكون فلز الفضة مما يؤدي إلى ارتفاع كتلة هذا الإلكترود.

- استهلاك فلز الرصاص مما يؤدي إلى تناقص كتلة هذا الإلكترود.

1.5 - حساب Q :

$$Q = I \cdot t$$

لدينا العلاقة:

$$Q = 0,25 \cdot 90,60$$

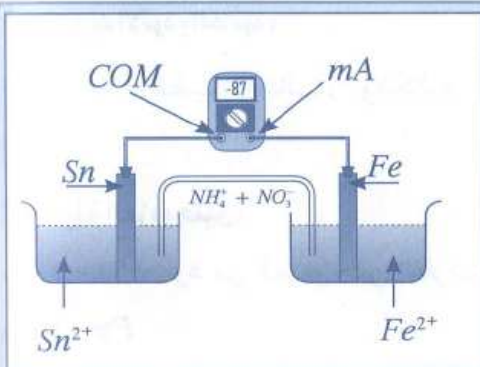
ت.ع:

$$Q = 1350 \text{ C}$$

2.5 - تركيز الأيونات Ag^+ :

معادلة التفاعل عند الكاثود		$\text{Ag}^+_{(aq)} + 1e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$		
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة		$n(e^-)$
في البداية	0	$n_i(\text{Ag}^+)$	$n_i(\text{Ag})$	0
عند اللحظة t	x	$n_i(\text{Ag}^+) - x$	$n_i(\text{Ag}) + x$	x

تمرين 2



نعتبر الدارة الممثلة في الشكل جانبه:

- 1 - عين منحنى التيار خارج دائرة العمود.
- 2 - حدد قطبية العمود، وأعط رمزه الاصطلاحي.
- 3 - حدد حملة الشحن في مختلف أجزاء الدارة موضعاً منحنى حركة كل منها.
- 4 - اكتب معادلة التحول الذي يطرأ على مستوى كل إلكترود، واستنتج معادلة التفاعل داخل العمود.
- 5 - يشتغل العمود خلال مدة ساعة حيث يمر في الدارة التيار كهربائي الممثل في الشكل السابق:

1.5 - احسب عدد الإلكترونات التي تحتجز الدارة خلال هذه المدة.

2.5 - ما الإلكترود الذي تزايدت كتلته؟ علل جوابك.

احسب الكتلة Δm المتزايدة.

$$M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1} \quad , \quad M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \quad , \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

التحولات التلقائية في الاعمدة

الحل

• الاختزال عند الكاثود \ominus : $Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$

• معادلة التفاعل: $Fe + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn$

1.5 - عدد الإلكترونات:

لدينا العلاقة: $Q = I \cdot \Delta t$

حيث Q تمثل الشحنة المحمولة من طرف العدد N للإلكترونات الذي اجتاز مقطع السلك خلال المدة Δt .

$$Q = |N(-e)| = Ne$$

$$N = \frac{Q}{e} = \frac{I \cdot \Delta t}{e}$$

يشير الأمبير متر إلى الشدة: $I = 87mA$

$$N = \frac{87 \cdot 10^{-3} \cdot 3600}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,95 \cdot 10^{21}$$

2.5 - حساب Δm :

الالكترود الذي تزايدت كتلته هو الكاثود Sn حيث حدث عنده توضع فلزي نتيجة اختزال الأيونات Sn^{2+} :
باستعمال الجدول الوصفي للاختزال:



$$x = \frac{n(e^{-})}{2} = n(Sn)$$

نكتب:

$$n(e^{-}) = 2 \cdot n(Sn)$$

ومنه:

$$\frac{N}{N_A} = 2 \cdot \frac{m(Sn)}{M(Sn)}$$

$m(Sn)$: الكتلة المتوضعة وتمثل الفرق:

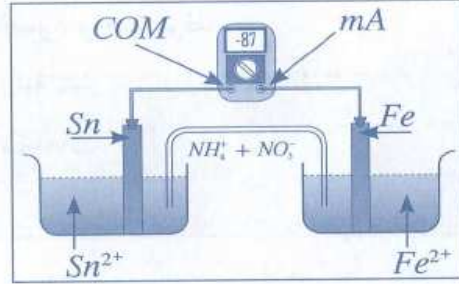
$$m_f(Sn) - m_i(Sn)$$

$$m(Sn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot M(Sn)$$

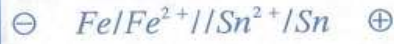
$$m(Sn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1,95 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 118,7 \simeq 192mg$$

1 - منحى التيار الكهربائي:

بما أن تركيب الأمبير متر أدى إلى قيمة سالبة، فهذا يعني أن هذا الجهاز يؤدي في التركيب المعاكس إلى قيمة موجبة كما يبينه الشكل أسفله.



2 - قطبية ورمز العمود:



3 - حملة الشحن:

- خارج العمود: تتقل الإلكترونات من إلكترود الحديد Fe نحو إلكترود القصدير Sn .
- داخل العمود: يعزى مرور التيار الكهربائي بين المحلولين إلى حركة الأيونات التي تتحرك لتحقيق التعادل الكهربائي في كل محلول.

الكاثيونات: NH_4^+ تتجه نحو المحلول الذي يتناقص فيه عدد الشحن الموجبة بسبب الاختزال: (محلول Sn^{2+})
- الأيونات NO_3^- و SO_4^{2-} : تتجه نحو محلول أيونات الحديد II (Fe^{2+}) الذي يرتفع فيه عدد الشحن الموجبة بسبب الأكسدة.

4 - معادلة التفاعل:



تمرين 3

- ننجز العمود ذا الرمز الاصطلاحي التالي: $Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} // Pb^{2+}_{(aq)} | Pb_{(s)}$
تركيز الأيونات الفلزية في كل من المحلولين: $C = [Zn^{2+}]_i = [Pb^{2+}]_i = 0,1 mol/L$

حجم كل محلول $v = 50mL$

نعتبر أن الإلكترودين سميكان بما فيه الكفاية:

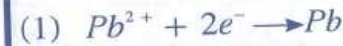
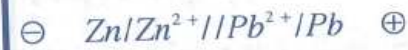
التحولات التلقائية في الأعمدة

- 1 - حدد معادلة نصف التفاعل في كل مقصورة، ثم استنتج معادلة التفاعل الحاصلة في العمود.
 - 2 - أنجز الجدول الوصفي لتقدم التفاعل محدداً المتفاعل المحد.
 - 3 - علماً أن ثابتة التوازن K المقرونة بتفاعل العمود تساوي $4,6 \cdot 10^{20}$:
 - 1.3 - حدد ما إذا كان التفاعل تاماً أم محدوداً.
 - 2.3 - استنتج نسبة التقدم النهائي للتفاعل.
 - 4 - احسب كمية الكهرباء التي تجتاز الدارة بين لحظة اشتغال العمود ولحظة توقفه.
 - 5 - ما المدة الزمنية التي يمكن للعمود أن يزود خلالها دارة كهربائية بتيار شدته ثابتة $10mA$ ؟
 - 6 - احسب تركيز الأيونات الفلزية عندما يتوقف العمود عن الاشتغال.
- معطيات: $96500C/mol$

الحل

1 - معادلة التفاعل:

يتبين من الرمز الاصطلاحي للعمود أن الإلكترود الموجب هو Pb ، وعنده يطرأ الاختزال:



ويلعب الإلكترود Zn دور الفصل السالب، وعنده تطرأ الأكسدة:



بجمع المعادلتين (1) و(2):



2 - الجدول الوصفي:

نلاحظ من خلال المعطيات أن المتفاعل Zn يوجد بكمية وافرة لأن الإلكترود سميك بما فيه الكفاية، إذن المتفاعل المحد هو الأيونات Pb^{2+}

التقدم x	$n(Pb)$	$n(Zn^{2+})$	$n(Pb^{2+})$	$n(Zn)$	كميات المادة
0	وغير			وغير	الحالة البدئية
x	وغير	$cV+x$	$cV-x$	وغير	الحالة البسيطة
x_f	وغير	$cV+x_f$	0	وغير	الحالة النهائية

1.3 - طبيعة التفاعل:

الثابتة K المقرونة بالتفاعل كبيرة جداً، حيث: $K > 10^4$ ، إذن التفاعل يعتبر تاماً.

2.3 - استنتاج τ :

بما أن التفاعل تام فإن نسبة تقدمه تقارب 100%، ومنه: $\tau = 1$

4 - كمية الكهرباء:

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

لدينا العلاقة:

$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$		
كميات المادة	$n(Pb^{2+})$	$n(e^{-})$
الحالة البدئية	cV	
بعد المدة Δt	$cV-x$	$2x$

باستعمال الجدول الوصفي لهذا الاختزال، نكتب:

$$x = \frac{n(e^{-})}{2} = n(Pb^{2+})$$

حيث $n(Pb^{2+})$ كمية مادة Pb^{2+} الداخلة في التفاعل منذ غلق الدارة إلى لحظة توقف العمود.

$$n(Pb^{2+}) = n_i(Pb^{2+}) \quad \text{إذن:}$$

$$= CV$$

$$n(e^{-}) = 2CV$$

$$Q = 2 \cdot C \cdot V \cdot F$$

$$Q = 2 \cdot 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \cdot 96500$$

$$Q = 965 C$$

وبالتالي:

إذن:

ت.ع:

التحولات التلقائية في الاعمدة

5- حساب المدة Δt :

ولدينا من الجدول الوصفي:

$$n_f(Zn^{2+}) = 2cV$$

إذن:

$$[Zn^{2+}]_f = \frac{2cV}{V} = 2c$$

$$[Zn^{2+}]_f = 2c = 0,2 \text{ mol/L.}$$

$$[Pb^{2+}] = 0$$

$$Q = I \cdot \Delta t$$

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

$$\Delta t = \frac{965}{10 \cdot 10^{-3}} = 96500s \approx 26h 48mn$$

$$\Delta t \approx 1j 2h 48mn$$

6- حساب التراكيز النهائية:

لدينا:

$$x_f = cV$$

تمرين 4

نعتبر العمود المكون من نصفين العمودين $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ و $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$ يحتوي نصف كل عمود على حجم $V=100mL$ من محلول تركيزه المولي $C=0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ لكل من Cu^{2+} و Ag^+ يمر التيار الكهربائي خارج العمود من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس.

- 1- أعط التبيانة، ثم التمثيل الاصطلاحي للعمود.
- 2- عين، معللاً جوابك، التفاعل الذي يحدث عند كل إلكترود أثناء اشتغال العمود.
- 3- اكتب معادلة التفاعل الذي يحدث داخل العمود أثناء اشتغاله.
- 4- علماً أن هذا العمود يمرر تياراً كهربائياً شدته $I=80mA$ خلال مدة $\Delta t = 1h$ ؛

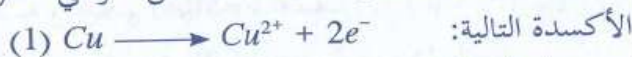
- 1.4- احسب كمية الكهرباء الممارة خلال هذه المدة.
- 2.4- استنتج كمية مادة الإلكترونات التي نقلت هذه الكمية من الكهرباء.
- 3.4- احسب تغير كتلة إلكترود الفضة والتركيز النهائي للأيونات Ag^+ .
- 4.4- حدد التركيز النهائي للأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة النحاس.

نعطي: $F=9,65 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$ ثابتة فردي؛ $M(Ag)=108g \cdot mol^{-1}$ ؛ $M(Cu)=63,5g \cdot mol^{-1}$

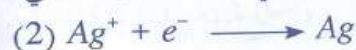
الحل

تمر في المنحى المعاكس، مما يعني أن:

- الإلكترونات تغادر صفيحة النحاس، وهي مقر



- وتصل إلى إلكترود الفضة، وهي مقر الاختزال التالي:



3- معادلة التفاعل داخل العمود:

من (1) و(2) لدينا:



1.4- حساب Q :

$$Q = I \cdot \Delta t = 80 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 288C$$

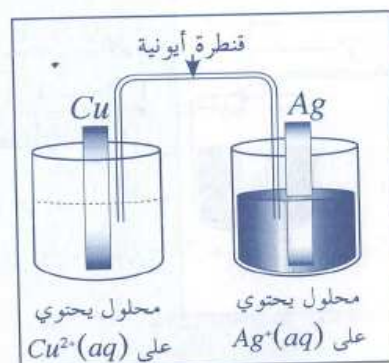
2.4- كمية مادة الإلكترونات:

$$Q = n(e^-) \cdot F \quad \text{لدينا العلاقة:}$$

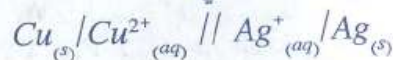
$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{288}{96500} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1- تبيانة العمود ورمزه الاصطلاحي:

التبيانة:



الرمز أو التمثيل الاصطلاحي:



2- التفاعل عند كل إلكترود:

بما أن التيار الكهربائي يمر (عند غلق الدارة) من إلكترود الفضة نحو إلكترود النحاس، فإن الإلكترونات

التحولات التلقائية في الاعمدة

4.4 - تركيز الأيونات Cu^{2+} وتغير كتلة إلكترود النحاس:

نستعمل نفس الطريقة السابقة بالاعتماد على الجدول الوصفي للأكسدة:

	$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$		$n(e^-)$
الحالة البدئية	$n_f(Cu)$	CV	\times
بعد المدة Δt	$n_f(Cu) - n_f(Cu - x')$	$CV + x'$	$2x'$

- تركيز Cu^{2+} بعد المدة Δt من اشتغال العمود:

$$n_f(Cu^{2+}) = CV + x' = CV + \frac{n(e^-)}{2}$$

$$[Cu^{2+}]_f = C + \frac{n(e^-)}{2V}$$

$$[Cu^{2+}]_f = 0,1 + \frac{3.10^{-3}}{2.0,1} = 0,115 \text{ mol/L}$$

- تغير كتلة إلكترود النحاس:

$$\Delta m(Cu) = m_f(Cu) - m_i(Cu)$$

$$= (n_f - n_i) \cdot M(Cu)$$

$$= -x' \cdot M(Cu)$$

$$= -\frac{n(e^-)}{2} \cdot M(Cu)$$

$$= -\frac{3.10^{-3}}{2} \cdot 63,5$$

$$= -95,25.10^{-3} \text{ g}$$

تتناقص كتلة إلكترود النحاس ب $95,25 \text{ mg}$ خلال المدة Δt من اشتغال العمود.

3.4 - حساب تغير إلكترود الفضة وتركيز Ag^+ :

نستعمل الجدول الوصفي للتفاعل عند إلكترود الفضة:

	$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$		$n(e^-)$
الحالة البدئية	$n_f(Ag^+) - CV$	\times	$n_i(Ag)$
بعد المدة Δt	$CV - x$	\times	$n_f(Ag) + x$

كمية مادة الفضة Ag بعد المدة Δt هي:

$$n_f(Ag) = n_i(Ag) + x$$

وحيث إن: $n(e^-) = x$ ، فإن: $n(e^-) = n_f(Ag) - n_i(Ag)$

$$\frac{m_f(Ag)}{M(Ag)} = \frac{m_i(Ag)}{M(Ag)} + n(e^-)$$

$$\frac{m_f(Ag) - m_i(Ag)}{M(Ag)} = n(e^-)$$

تغير كتلة الفضة هو:

$$\Delta m(Ag) = m_f(Ag) - m_i(Ag) = M(Ag) \cdot n(e^-)$$

$$\Delta m(Ag) = 108.3.10^{-3} = 0,324 \text{ g}$$

- تركيز الأيونات Ag^+ :

من نفس الجدول السابق لدينا:

$$n_f(Ag^+) = CV - x = CV - n(e^-)$$

$$[Ag^+]_f = \frac{CV - n(e^-)}{V} = C - \frac{n(e^-)}{V}$$

$$[Ag^+] = 0,1 - \frac{3.10^{-3}}{100.10^{-3}} = 0,097 \text{ mol.L}^{-1}$$

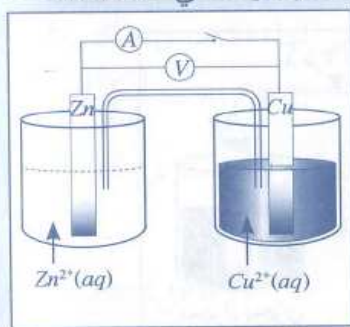
$$= 9,7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

تمرين 5

نحضر عمود دانييل انطلاقاً من المحلولين $Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ و $Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ ، لهما التركيز البدئي $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ نفسه والحجم $V = 50 \text{ ml}$ نفسه.

نقيس التوتر بين الإلكترودين فنجد $E = 1,1 \text{ V}$.

نغلق الدارة عند لحظة $t = 0$ ، نترك العمود يشتغل وعند لحظة t نلاحظ أن الفولتметр أصبح يشير إلى القيمة $U_{Cu/Zn} = 0,4 \text{ V}$ ، وفي اللحظة نفسها يصبح تركيز أيونات النحاس II هو: $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$



1 - حدد قطبية العمود وأعط رمزه الاصطلاحي.

2 - احسب شدة التيار المار في الدارة.

3 - حدد المقاومة الداخلية للعمود.

4 - باعتبار محلول كبريتات النحاس II محلاً للتفاعل، عبر بدلالة I, V, C عن المدة t_{max} اللازمة لتفريغ العمود، احسب t_{max}

5 - حدد نسبة تقدم التفاعل داخل العمود عند اللحظة t .

التحولات التلقائية في الاعمدة

6 - احسب تغير كتلة كل إلكترود عند اللحظة t .

7 - احسب التركيز المولي لأيونات الزنك عند اللحظة t .

معطيات: $M(\text{Cu})=63,5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ، $\mathcal{F}=N_A\cdot e=96500\text{C}$ ، $M(\text{Zn})=65,4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ، $R = 4\Omega$

الحل

1- رمز العمود:

كمية الكهرباء القصوى التي تحملها هذه الإلكترودات

$$Q_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot \mathcal{F} \quad \text{هي:}$$

$$Q_{\max} = I \cdot t_{\max} \quad \text{ولدينا العلاقة:}$$

$$t_{\max} = n(e^-)_{\max} \cdot \frac{\mathcal{F}}{I} \quad \text{إذن:}$$

$$t_{\max} = 2 \cdot \frac{CV \cdot \mathcal{F}}{I}$$

$$t_{\max} = 2 \cdot \frac{1,0 \cdot 0,96500}{0,1} = 96500\text{s} \approx 26,8\text{h}$$

5- تحديد نسبة التقدم τ :

نعتبر الجدول الوصفي لتطور المجموعة:



حالة المجموعة	التقدم $x(\text{mol})$	$n(\text{Cu}^{2+})$	$n(\text{Zn})$	$n(\text{Cu})$	$n(\text{Zn}^{2+})$
عند $t=0$	0	CV			CV
عند $t>0$	x	CV-x	$n_i(\text{Zn})-x$	$n_i(\text{Cu})+x$	CV+x
لحظة التفرغ النهائي	x_f	CV - $x_f = 0$	$n_i(\text{Zn}) - x_f$	$n_i(\text{Cu}) + x_f$	CV + x_f

$$\tau = \frac{x}{x_f} = \frac{x}{CV}$$

تركيز الأيونات المتبقية عند اللحظة

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}: t$$

كمية مادة Cu^{2+} المتبقية عند هذه اللحظة هي:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}]V$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = CV - x \quad \text{ومن الجدول لدينا العلاقة:}$$

$$x = CV - n(\text{Cu}^{2+}) = CV - [\text{Cu}^{2+}]V \quad \text{إذن:}$$

$$\tau = \frac{CV - [\text{Cu}^{2+}]V}{CV} \quad \text{وبالتالي:}$$

$$\tau = 1 - \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C}$$

$$\tau = 1 - \frac{0,8}{1} = 0,2 = 20\% \quad \text{ت.ع:}$$

يتكون العمود من المزدوجتين Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu .

نحدد أولاً قطبية العمود انطلاقاً من المعطيات، حيث

$$U_{\text{Cu/Zn}} = 0,4\text{V} \quad \text{لدينا:}$$

$$U_{\text{Cu/Zn}} = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} > 0 \quad \text{يعني:}$$

إذن Cu هو الإلكترود ذو الجهد الأعلى.



2- شدة التيار:

$$U = R \cdot I \quad \text{باعتبار الموصل الأومي لدينا:}$$

$$U = U_{\text{Cu/Zn}} = U_{\text{PN}} \quad \text{ولدينا:}$$

$$I = \frac{U_{\text{Cu/Zn}}}{R} \quad \text{ومنه:}$$

$$I = \frac{0,4}{4} \quad \text{ت.ع:}$$

$$I = 0,1\text{A}$$

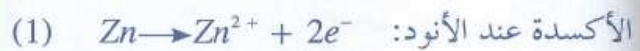
3- مقاومة العمود:

$$U_{\text{PN}} = E - rI \quad \text{حسب قانون أوم:}$$

$$r = \frac{E - U_{\text{PN}}}{I} \quad \text{إذن:}$$

$$r = \frac{1,1 - 0,4}{0,1} = 7\Omega$$

4- حساب t_{\max} :



تحديد كمية المادة القصوى للإلكترونات المنتقلة في الدارة.

$$n(e^-)_{\max} = 2 \cdot n_o(\text{Cu}^{2+}) \quad \text{لدينا من المعادلة (2):}$$

$$= 2 \cdot CV$$

التحولات التلقائية في الاعمدة

6 - تغير كتلة الإلكترودين:

- إلكترود النحاس: لدينا حسب الجدول الوصفي:

$$n_f = n_i + x$$

$$\Delta n = n_f - n_i = x$$

$$\frac{\Delta m}{M} = x$$

$$\Delta m(\text{Cu}) = x.M(\text{Cu}) = V(C - [\text{Cu}^{2+}]).M(\text{Cu})$$

$$\Delta m(\text{Cu}) = 50.10^{-3}(1 - 0,8).63,5 \quad \text{ت.ع.}$$

$$\Delta m(\text{Cu}) = 635\text{mg}$$

تزايد كتلة هذا الإلكترود ب 635mg

- إلكترود الزنك:

$$n_f = n_i - x$$

$$\Delta n = n_f - n_i = -x$$

$$\frac{\Delta m}{M} = -x$$

$$\Delta m(\text{Zn}) = -x.M(\text{Zn})$$

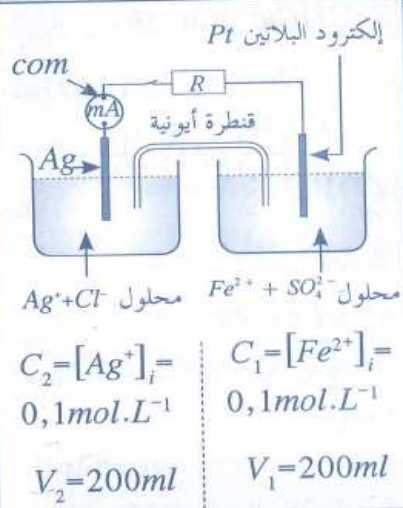
$$\Delta m(\text{Zn}) = -V(\text{Cu} - [\text{Cu}^{2+}]).M(\text{Zn})$$

$$\Delta m(\text{Zn}) = -50.10^{-3}(1 - 0,8).65,4$$

$$= -654\text{mg}$$

يفقد إلكترود الزنك 654 mg من كتلته.

تمرين 6



تمثل التبيانة عموداً تتدخل في اشتغاله المزدوجتان $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ و Ag^+/Ag نغلق الدارة عند لحظة $t=0$ ، فيمر فيها تيار كهربائي شدته ثابتة، وذلك نتيجة حدوث تفاعل كيميائي ثابتة التوازن المقرونة بمعادلته هي

$$K=3,16$$

- 1 - اكتب، معلقاً جوابك، معادلة التفاعل.
- 2 - تحقق أن المجموعة توجد خارج حالة التوازن عند اللحظة $t=0$
- 3 - ما دور إلكترود البلاتين؟ وما الفائدة من استعمال البلاتين بدل فلز آخر مثل Zn.
- 4 - نترك العمود ينفرد، وعند لحظة t_r يصبح تركيب الخليط كالتالي:

$$[\text{Ag}^+]_f = 9,25.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_f = 2,55.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_f = 7,45.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$$

1.4 - بين أن العمود يتوقف عن الاشتغال عند اللحظة t_r .

2.4 - احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل.

3.4 - احسب كتلة الفضة المتوضعة.

نعطي: $M(\text{Ag}) = 108 \text{g.mol}^{-1}$

الحل

1 - معادلة التفاعل:

السالب (COM) مرتبط بإلكترود البلاتين الذي يلعب

الدور الإلكترود \ominus . منحى التيار يتم من إلكترود الفضة نلاحظ أن الأمبيرمتر مركب في الدارة بحيث قطبه

التحولات التلقائية في الأعمدة

توجد المجموعة عند حالة توازن كيميائي، وهذا يعني أنها لا تتطور، مما يؤدي إلى توقف حركة الإلكترونات وانعدام شدة التيار.

2.4 - نسبة التقدم النهائي:

لدينا حسب تعبير نسبة التقدم τ : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$
نستعمل الجدول الوصفي لتقديم التفاعل:



الحالة المجموعة	التقدم x	$n_0(Fe^{2+})$	$n_0(Ag^+)$	$n_0(Fe^{3+})$	$n_0(Ag)$
الحالة البدئية	0	c_1v_1	c_2v_2	0	$n_0(Ag)$
الحالة النهائية	x	$c_1v_1 - x$	$c_2v_2 - x$	x	$n_0(Ag) + x$
حالة التوازن	x	$[Fe^{2+}]_f v_1$	$[Ag^+]_f v_2$	$[Fe^{3+}]_f$	$n_0(Ag) + x_f$

لدينا عند التوازن:

$$x_f = n_f(Fe^{3+})$$

$$= [Fe^{3+}]_f v_1$$

$$x_f = 7,45 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2$$

$$x_f = 1,49 \cdot 10^{-2} mol.$$

- حساب x_{max} :

نحدد المتفاعل المحد:

$$\frac{n_0(Fe^{2+})}{1} = c_1v_1 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} mol$$

$$\frac{n_0(Ag^+)}{1} = c_2v_2 = 0,1 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-2} mol.$$

الخليط إذن تناسبي.

$$x_{max} = 2 \cdot 10^{-2} mol.$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{1,49 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}}$$

إذن:

$$\tau = 74,5\%$$

3.4 - كتلة الفضة المتوضعة:

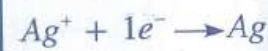
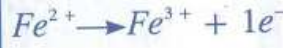
$$n(Ag) = x_f$$

$$m(Ag) = x_f M(Ag)$$

$$m(Ag) = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 108 = 1,6g$$

\oplus نحو إلكترود البلاتين \ominus ، وهكذا يكون المنحى حركة الإلكترونات هو المنحى المعاكس.

مصدر الإلكترونات هو أكسدة Fe^{2+} :



عند الكاثود:



معادلة التفاعل:

2 - حالة المجموعة:

خارج التفاعل عند الحالة البدئية:

$$Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Fe^{2+}]_i [Ag^+]_i}$$

$$Q_{ri} = 0$$

إذن: $[Fe^{3+}]_i = 0$

$$Q_{ri} < K$$

لدينا إذن:

مما يعني أن المجموعة لا توجد في حالة توازن.

بحيث تتطور تلقائياً وفق منحنى المعادلة السابقة.

3 - دور سلك البلاتين:

يلعب هذا الإلكترود دور ممر تعبئة الإلكترونات من محلول Fe^{2+} إلى خارج الدارة.

يتم استعمال البلاتين عوض فلز آخر لأنه غير قابل للأكسدة، عكس الفلزات $Fe, Al, Zn \dots$ التي تتأكسد من طرف أيونات الأيونات Ag^+

1.4 - توقف اشتغال العمود:

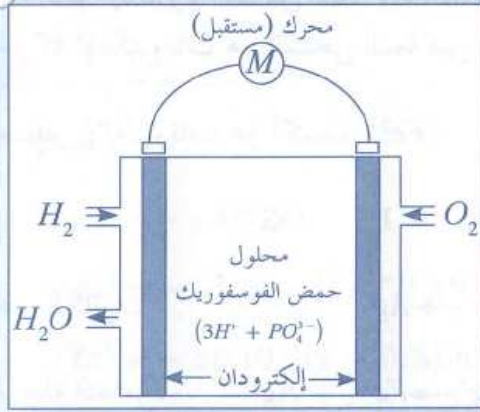
لنحسب خارج التفاعل عند اللحظة t_f .

$$Q_{rf} = \frac{[Fe^{3+}]_f}{[Fe^{2+}]_f [Ag^+]_f}$$

$$Q_{rf} = \frac{7,45 \cdot 10^{-2}}{[2,55 \cdot 10^{-2} \cdot 9,25 \cdot 10^{-2}]} = 3,16 = K$$

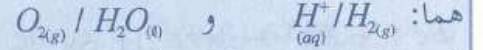
التحولات التلقائية في الاعمدة

تمرين 7



يمثل الشكل جانبه تبيانة عمود كهربائي يعتمد مبدؤه على التفاعل بين الغازين H_2 و O_2 ، ويسمى هذا النوع من الأعمدة بالعمود ذا محروق "Pile à combustible"، يتم تزويد خلية التفاعل داخل هذا العمود بصيب من الغازين H_2 و O_2 ويتم التخلص من الماء الناتج خارج العمود.

ويعتبر التفاعل ناشرا لحرارة مهمة. المزدوجتان الداخلتان في التفاعل



1 - عين منحنى حركة حملة الشحن خارج العمود.

2 - اكتب معادلة كل من الأكسدة والاختزال وكذا المعادلة الحصيلة المنمذجة للتفاعل داخل العمود خلال اشتغاله.

3 - ما دور محلول حمض الفوسفوريت (H_3PO_4)

4 - يمثل غاز الهيدروجين "المحروق"، علل هذه التسمية.

5 - بيّنت بعض الدراسات أنه لو تم تعويض البنزين بهذا العمود لتشغيل محرك سيارة فإن كتلة قيمتها 600g من غاز الهيدروجين تمكن السيارة من قطع 100km بدل 8L من البنزين.

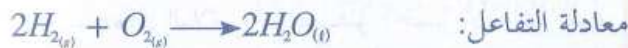
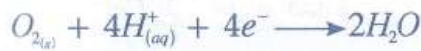
1.5 - باعتبار الشروط العادية لدرجة الحرارة والضغط ($25^\circ C$ و $1atm$)، احسب حجم الغاز H_2 اللازم لكي تقطع السيارة المسافة 100km.

2.5 - استنتج بعض أسباب الاستغناء في الوقت الراهن عن هذا النوع من الأعمدة.

معطيات: $R=0,082L \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ $M(H)=1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(O)=16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

الحل

الاختزال عند الكاثود:



معادلة التفاعل:

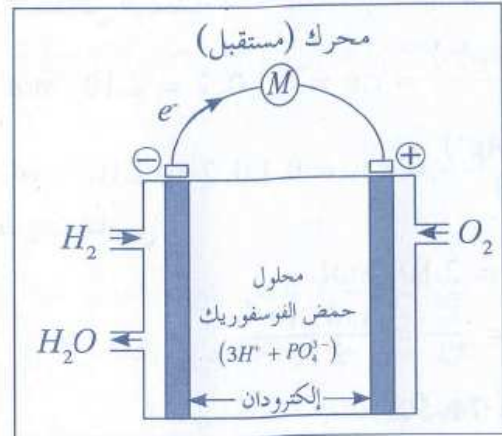
3 - دور حمض الفوسفوريت:

نلاحظ أن اختزال غاز الأوكسجين O_2 يتطلب وجود الأيونات H^+ التي يوفرها محلول حمضي كحمض الفوسفوريت.

4 - الغاز المحروق:

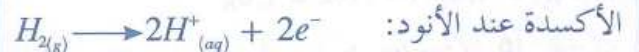
يبدو التفاعل الحصيلة وكأنه احتراق، وبما أن تفاعل الغاز H_2 مع الأوكسجين ناشر للحرارة فإنه يشبه تفاعلات احتراق الهيدروالمحروقات الأخرى كالهيدو كبروات مثلا، لذا نقول إن H_2 عبارة عن محروق.

1 - منحنى حركة حملة الشحن:



تنتقل الإلكترونات خارج العمود من الأنود إلى الكاثود.

2 - معادلة التفاعل:



الأكسدة عند الأنود:

التحولات التلقائية في الاعمدة

$$= \frac{600 \cdot 0,082 \cdot 298}{2 \cdot 1}$$

$$= 7,33 \cdot 10^3 L$$

ت.ع:

2.5 - سبب الاستفناء عن العمود:

مقارنة مع حجم سيارة، يعتبر الحجم الكبير للغاز عائقاً كبيراً لعدم تداول هذا العمود.

1.5 - حجم الهيدروجين:

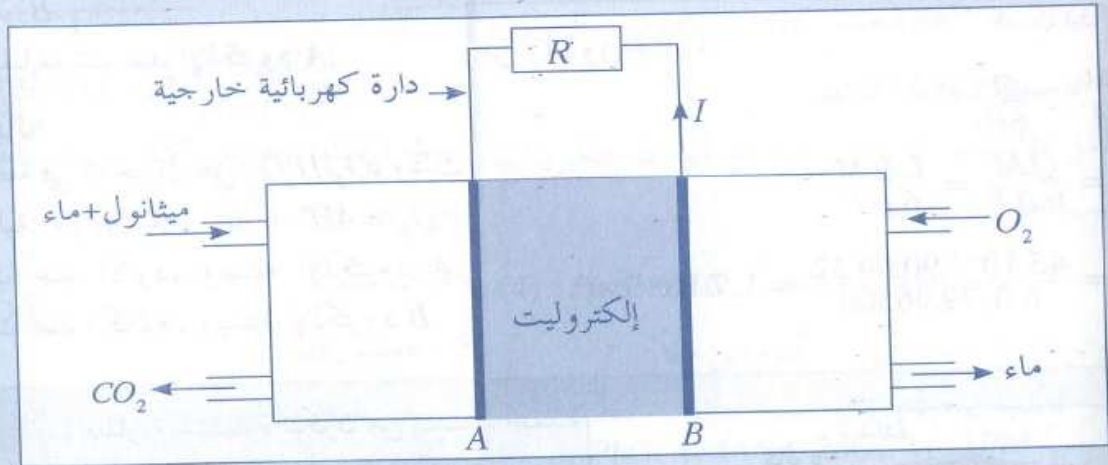
تتطلب المسافة 100km تزويد السيارة بالكتلة m من الغاز H_2 . لنحسب حجم هذه الكمية من الغاز في الشروط العادية، وذلك باعتبار H_2 غازاً كاملاً:

$$PV = nRT$$

$$V = n \cdot \frac{RT}{P} = \frac{m}{M(H_2)} \cdot \frac{RT}{P}$$

تمرين 8

يتطرق هذا التمرين إلى دراسة عمود ذي محروق (*pile à combustible*) باستعمال الميثانول. يتكون هذا العمود من مقصورتين، يفصل بينهما إلكتروليت يلعب دور القنطرة الأيونية، وإلكترودين A و B. عند اشتغال العمود يتم تزويده بالميثانول السائل وغاز ثنائي الأوكسجين. (انظر الشكل)



المعطيات:

- ثابتة فاراداي: $F = 96500 C \cdot mol^{-1}$

- الكتلة الحجمية للميثانول السائل: $\rho = 0,79 g \cdot cm^{-3}$

- الكتلة المولية للميثانول: $M(CH_3OH) = 32 g \cdot mol^{-1}$

- المزدوجتان (مختزل/مؤكسد) المتدخلتان في هذا التحول هما: $(O_{2(g)} / H_2O_{(l)})$ و $(CO_{2(g)} / CH_3OH_{(l)})$.
عند اشتغال العمود، يحدث عند أحد الإلكترودين تحول نمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية:



1- حدد المعاملين a و b .

2- عيّن، من بين الإلكترودين A و B، الإلكترود الذي يحدث عنده هذا التفاعل. علل الجواب.

3- اكتب المعادلة النمذجة للتحول الحاصل عند الإلكترود الآخر، وأعط اسمي الإلكترودين A و B.

4- يزود العمود الدارة الخارجية بتيار كهربائي شدته $I = 45 mA$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 1h30 min$ من اشتغال.

وجد الحجم V للميثانول المستهلك خلال Δt .

عن الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة العادية 2010

شعبة العلوم التجريبية - مسلك العلوم الفيزيائية

التحولات التلقائية في الأعمدة

الحل

4- حجم الميثانول المستهلك:

كمية المادة n للميثانول المستهلكة خلال المدة Δt :

$$(1) \quad n = \frac{m}{M} = \rho \frac{V}{M}$$

M : الكتلة المولية للميثانول و ρ كتلته الحجمية.

وانطلاقاً من جدول معادلة الأكسدة:

$$(2) \quad n = n_i - n_f = x = \frac{n(e^-)}{6} = \frac{Q}{6F}$$

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$		$n(e^-)$
n_i		
$n_f = n_i - x$		$6x$

من (1) و (2) لدينا:

$$\frac{\rho V}{M} = \frac{Q}{6F}$$

$$V = \frac{Q.M}{6.\rho.F} = \frac{I.\Delta t.M}{6.\rho.F}$$

$$V = \frac{45.10^{-3}.90.60.32}{6.0,79.96500} = 1,7.10^{-2} \text{ cm}^3$$

1- تحديد a و b :



موازنة المعادلة:

- انحفاظ العنصر H : $a=6$.

- انحفاظ الشحنة: $0=+6+b(-1)$

إذن: $b=6$

2- تعيين الإلكترود الذي يحدث عنده التفاعل:

التفاعل السابق عبارة عن أكسدة يتم خلالها تحرير إلكترونات.

انطلاقاً من منحى التيار الكهربائي نلاحظ أن الإلكترودات تتحرك من A نحو B .

إذن: الأكسدة السابقة تتم عند الإلكترود A .

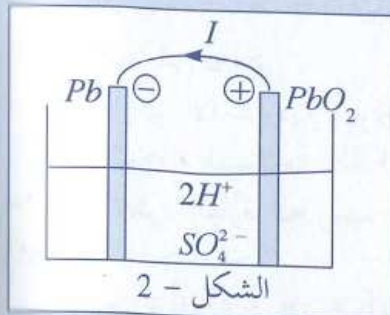
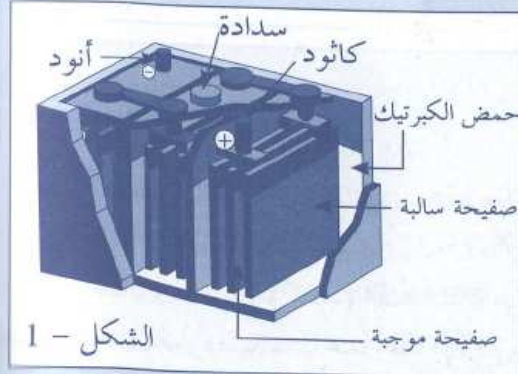
3- معادلة الاختزال:

المزدوجة المتدخلة في الاختزال هي: O_2/H_2O ، وذلك

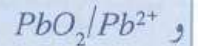


وفق المعادلة التالية: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ الأكسدة تحدث عند الأنود، ويمثله الإلكترود A ، والاختزال يحدث عند الكاثود، ويمثله الإلكترود B .

تمرين 9



يمثل الشكل - 1 بطارية سيارة تتكون من ست أعمدة متوالية، يعتمد مبدأ كل منها على المزدوجتين: Pb^{2+}/Pb



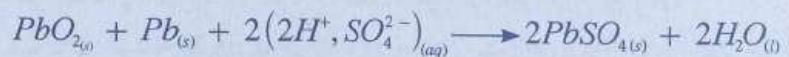
ويمثل الشكل - 2 تبيانة أحد هذه الأعمدة، يفصل بين الإلكترودين محلول مركز لحمض الكبريتيك $(2H^+ + SO_4^{2-})$

1 - اكتب معادلة التحول الذي يحدث على مستوى كل إلكترود خلال اشتغال البطارية كمولد.

2 - استنتج حصيصة التفاعل بين المزدوجتين السابقتين.

3 - خلال اشتغال البطارية ترسب كبريتات الرصاص $PbSO_{4(s)}$ على كل من الإلكترودين.

بين أن حصيصة التفاعل تكتب كالتالي:



4 - يعتبر حمض الكبريتيك محداً للتفاعل في البطاريات.

بين أن سعة البطارية Q تتناسب اطراداً مع الكتلة البدئية m_0 لهذا الحمض.

5 - احسب الكتلة m_0 اللازمة لإنجاز بطارية سعتها تساوي $40A.h$.

معطيات: $F=96500 \text{ C/mol}$ $M(H_2SO_4)=98g/mol$

التحولات التلقائية في الاعمدة

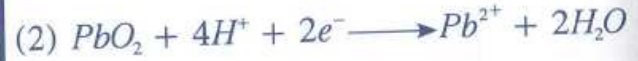
الحل

1 - الأكسدة والاختزال:

لدينا المزدوجتين: PbO_2/Pb^{2+} و Pb^{2+}/Pb يتبين من خلال الشكل 2 أن الأكسدة تطرأ على الفلز Pb :

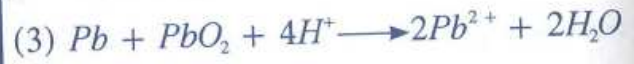


ويحدث اختزال PbO_2 :



الأيونات H^{+} متوفرة بفضل وجود حمض الكبريتيك.

2 - التفاعل الحصيلي:



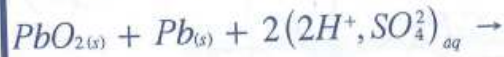
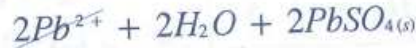
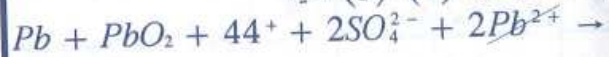
3 - الحصييلة النهائية للتفاعل:

تفاعل الأيونات الناتجة Pb^{2+} مع أيونات الكبريتات حسب المعادلة التالية:



يتكون هذا الراسب على الإلكترودين معاً.

انجاز العملية $2 \times (3) + (4)$ لدينا



4 - تعبير Q بدلالة m_0 :

يعبر عن سعة العمود بالعلاقة: $Q = n(e^{-}) \cdot \mathcal{F}$ حيث $n(e^{-})$ كمية مادة الإلكترونات القصوية التي ينتجها العمود.

وباعتبار الجدول الوصفي للاختزال، لدينا:

$$x = \frac{n(e^{-})}{2} = \frac{n(H^{+})}{4}$$

$$n(e^{-}) = \frac{n(H^{+})}{2}$$

ومن صيغة محلول حمض الكبريتيك: $2H^{+} + SO_4^{2-}$ نكتب:

$$\frac{n(H^{+})}{2} = \frac{n(2H^{+} + SO_4^{2-})}{1}$$

$$n(H^{+}) = 2n(H_2SO_4) = 2 \cdot \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)}$$

حيث $m(H_2SO_4)$ هي كتلة حمض الكبريتيك المتفاعلة يعني m_0 .

$$Q = \frac{m_0}{M(H_2SO_4)} \cdot \mathcal{F}$$

وهكذا نجد:

5 - حساب m_0 :

$$m_0 = \frac{Q \cdot M(H_2SO_4)}{\mathcal{F}}$$

لدينا من العلاقة السابقة:

$$Q = 40A.h$$

$$m_0 = \frac{40 \cdot 3600 \cdot 98}{96500} = 136,2g$$