

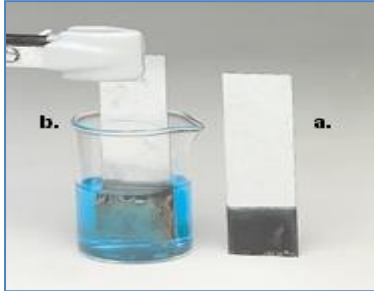
الجزء الثالث :
منحى تطور مجموعة
كيميائية
الوحدة 7
س 5 / س 7

التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

Les transformations spontanées dans les piles et production d'énergie

بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله وحده
والصلاة والسلام على من لا نبي بعده

الثانية باكوريا
الكيمياء-جميع الشعب



1- الانتقال التلقائي للإلكترونات :

1-1- الانتقال التلقائي المباشر :

نمزج في كأس حجمًا $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول كبريتات النحاس (II) تركيزه $C_1 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ وحجمًا $V_2 = 20 \text{ mL}$ من محلول كبريتات الحديد (II) تركيزه $C_2 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$. نغمز في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الحديد .

أ- ما التغيرات الملاحظة داخل المجموعة ؟

نلاحظ اختفاء تدريجي للون الأزرق وتوضع النحاس على فلز الحديد وظهور تدريجي للون الأخضر .

ب- حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتفاعلين واكتب نصف معادلة كل منهما ثم استنتج معادلة التفاعل بين $C_{(aq)}^{2+}$ و $Fe_{(s)}$.

المزدوجتان المتدخلتان: $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$ و $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$

نصفي معادلة التفاعل $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

$Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

معادلة التفاعل $Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$

ج- اعط تعبير خارج التفاعل البدئي المقرون بالتحول واحسب قيمته .

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe_{(aq)}^{2+}]_i}{[Cu_{(aq)}^{2+}]_i} = \frac{\frac{n_i(Fe_{(aq)}^{2+})}{V_1+V_2}}{\frac{n_i(Cu_{(aq)}^{2+})}{V_1+V_2}} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} = \frac{C_2}{C_1} = 1 \quad \text{لدينا}$$

د- علما أن ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل هي $K = 10^{26}$ عند

$25^\circ C$ ، استنتج منحى تطور المجموعة . هل تحقق معيار التطور التلقائي ؟

بما أن $Q_{r,i} = 1 < K$ فحسب معيار التطور يجب أن تتطور المجموعة في المنحى المباشر أي في

منحى توضع فلز النحاس على صفيحة الحديد وتكون الأيونات $Fe_{(aq)}^{2+}$ وهو ما تؤكد التجربة .

هـ- أين يحدث انتقال الإلكترونات خلال هذا التفاعل للأكسدة - اختزال ؟

عند تماس الأيونات $Cu_{(aq)}^{2+}$ مع $Fe_{(s)}$ يحدث انتقال الإلكترونات من فلز الحديد إلى الأيونات $Cu_{(aq)}^{2+}$

عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد **مختلطة** ، يكون الانتقال التلقائي للإلكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد مزدوجة أخرى **مباشر** .



1-2- الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة :

نغمز صفيحة من الحديد في كأس تحتوي على 100 mL من محلول كبريتات

الحديد (II) تركيز $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

نغمز صفيحة من النحاس في كأس تحتوي على 100 mL من محلول كبريتات

النحاس (II) تركيز $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

نصل المحلولين بواسطة شريط من ورق الترشيح مبلل بمحلول نترات الأمونيوم .

نصل الصيحتين الفلزييتين بجزء دائرة يحتوي ميليأميتر متر وموصل أومي مقاومته $R = 10 \Omega$.

أ- اجرد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن مرور التيار

الكهربائي في هذه الدارة .

إن حملات الشحنة الكهربائية هي :

الإلكترونات الحرة في الصيحتين وأسلاك الربط والموصل الأومي

و ميليأميتر متر .

الأيونات المتواجدة في المحلولين و ورق الترشيح .

ب- ما هو منحى التيار الكهربائي الذي يشير إليه ميليأميتر متر ؟

يبين منحى تركيب ميليأميتر متر وإشارة القيمة التي يشير إليها ،

أن التيار الكهربائي يمر خارج المحلولين من صفيحة النحاس نحو صفيحة الحديد .

ج- استنتج منحى انتقال مختلف حملات الشحنة الكهربائية .

تنتقل الإلكترونات في المنحى المعاكس لمنحى التيار أي من صفيحة الحديد إلى صفيحة النحاس .

تنتقل الكاتيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ و $Fe^{2+}_{(aq)}$ و $NH_4^+_{(aq)}$ في منحى التيار ، وتنتقل الأنيونات $SO_4^{2-}_{(aq)}$ و

$NO_3^-_{(aq)}$ في المنحى المعاكس لمنحى التيار .

د- ماذا يحدث على مستوى التماس فلز-محلول و في المحلولين ؟

على مستوى التماس فلز- محلول و في المحلولين يحدث تغيير في طبيعة حملات الشحنة الكهربائية :

على مستوى صفيحة الحديد تحرر الإلكترونات بسبب أكسدة فلز الحديد : $Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات بسبب اختزال $Cu^{2+}_{(aq)}$: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

ه- قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في الفقرة 2-1 .

نلاحظ نفس التطور معادلته : $Cu^{2+}_{(aq)} + Fe(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{2+}_{(aq)}$

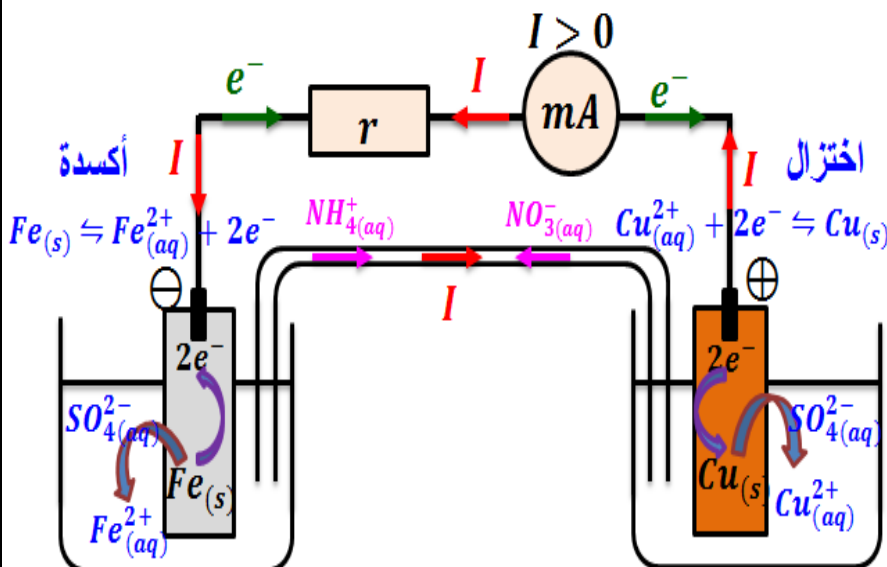
يحدث انتقال الإلكترونات من فلز الحديد $Fe(s)$ إلى أيونات النحاس (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ وهما في غير تماس

مباشر ، فالسلك الرابط بين الفلزين هو الذي يسمح بمرور الإلكترونات .

و- ما دور القطرة الأيونية ؟

القطرة الأيونية تفصل المتفاعلين مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الإلكتروني للمحلول و مرور

التيار الكهربائي .



عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد منفصلة ، يكون الانتقال التلقائي للإلكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد مزدوجة أخرى غير مباشر عبر دائرة خارجية وبعد ربطهما بقطرة ملحية .

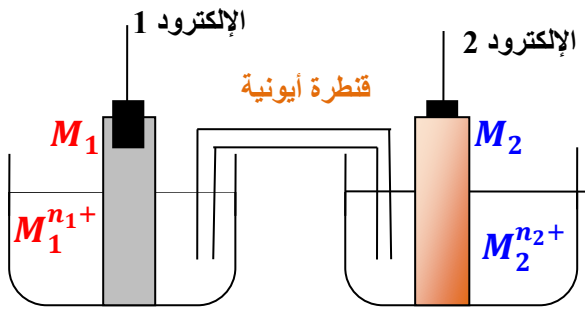
2- تكوين واشتغال عمود :

العمود هو مولد كهربائي يحول الطاقة الكيميائية الناتجة عن تفاعل أكسدة - اختزال تلقائي ، إلى طاقة كهربائية .

1-2 مكونات عمود :

يتكون عمود من مقصورتين تسميان نصف عمود مرتبطين كهربائيا بواسطة قنطرة ملحية .

يحتوي كل نصف عمود على مؤكسد و مختزل مرافق .



يمكن إنجاز عمود باستعمال صفيحتين فلزيتين M_1 و M_2 ، الأولى مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق M_1^{n1+} ، والثانية مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق M_2^{n2+} ، وربط المحلولين بقنطرة أيونية تضمن مرور التيار الكهربائي داخل العمود والحديد الكهربائي للمحلولين .

يسمى الفلزان M_1 و M_2 الإلكترودان وهما اللذان يكونان قطبي العمود .

ملحوظة :

يمكن تعويض القنطرة الأيونية بجدار مسامي يسمح بحركة الأيونات .

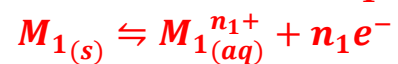
2-2 اشتغال عمود :

خلال اشتغال العمود يتم تحويل طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية ، مما يحدث

مرورا منظما للإلكترونات ، حيث :

أكسدة الفلز M_1 (المكون للقطب السالب) إلى الأيونات

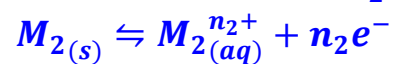
M_1^{n1+} حسب نصف المعادلة



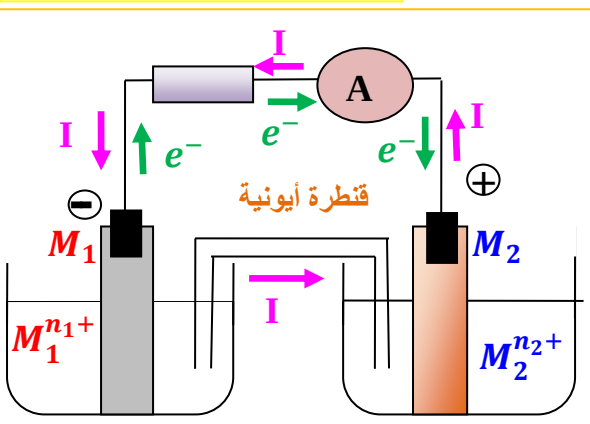
يسمى هذا الإلكترود الذي تحدث بجواره الأكسدة أنودا .

اختزال الفلز M_2 (المكون للقطب الموجب) إلى الأيونات

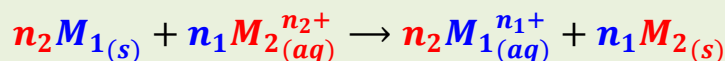
M_2^{n2+} حسب نصف المعادلة



يسمى هذا الإلكترود الذي تحدث بجواره الاختزال كاثودا .



أثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل أكسدة - اختزال حسب المعادلة التالية :



⊕ تنتقل الإلكترونات في الدارة الخارجية من الأنود إلى الكاثود .

⊕ في القنطرة الملحقة تنتقل الأنيونات نحو نصف العمود الأنودي و الكاتيونات نحو

نصف العمود الكاثودي .

التمثيل الاصطلاحي لهذا العمود : $\ominus M_1(s)/M_1^{n1+}(aq) :: M_2^{n2+}(aq)/M_2(s) \oplus$

2-3- مميزات عمود :

ننجز عمود دانيال المكون من فلز الزنك – فلز النحاس .

أ- في أي محلول نغمر صفيحة الزنك ؟

نغمر صفيحة الزنك في محلول يحتوي على الأيونات $Zn^{2+}_{(aq)}$.

ب- في أي محلول نغمر صفيحة النحاس ؟

نغمر صفيحة النحاس في محلول يحتوي على الأيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$.

ج- ما دور القنطرة الأيونية المكونة من محلول مختل $K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ؟

تضمن القنطرة الأيونية التوصيل الكهربائي بين المقصورتين .

د- كيف يركب الأمبيرمتر لتحديد قطبية العمود وشدة التيار ؟

ليمرر العمود التيار الكهربائي ، نركب بين مربطيه موصلًا

أوميا مقاومته صغيرة .

يركب الأمبيرمتر على التوالي مع العمود حيث يشير

الأمبيرمتر إلى قيمة موجبة إذا كان المربط A متصل

بالقطب الموجب للعمود والمربط com متصل بالقطب

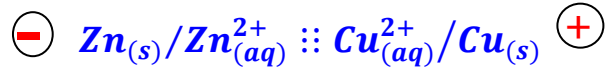
السالب للعمود ، وفي حالة إشارة الأمبيرمتر إلى قيمة

سالبة فإن المربط A متصل بالقطب السالب للعمود

والمربط com متصل بالقطب الموجب للعمود .

إذن ، القطب الموجب هو صفيحة النحاس و القطب السالب هو صفيحة الزنك .

هـ- اعط التبيانة الاصطلاحية للعمود .



و- كيف يركب الفولطمتر لتحديد قطبية العمود و القوة الكهرومحرركة للعمود ؟

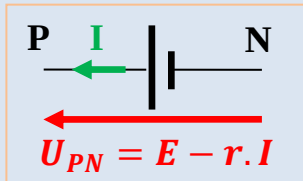
من أجل تحديد القوة الكهرومحرركة ، نركب الفولطمتر بين مربطي عمود معزول ($I = 0$) ، حيث إذا كان

الفولطمتر يشير إلى قيمة موجبة $U_{PN} = E$ ، فإن كان المربط V متصل بالقطب الموجب للعمود والمربط

com متصل بالقطب السالب للعمود ، وفي حالة إشارة الفولطمتر إلى قيمة سالبة $U_{NP} = -E$ ، فإن

المربط V متصل بالقطب السالب للعمود والمربط com متصل بالقطب الموجب للعمود .

يتميز العمود بـ :



⚡ قطب موجب P و قطب سالب N .

⚡ قوة كهرومحرركة E يعبر عنها بالفولط V .

⚡ مقاومة داخلية r .

يمكن الأمبيرمتر المركب على التوالي مع العمود من تحديد شدة التيار وقطبية العمود .

يمكن الفولطمتر المركب بين مربطي عمود معزول من تحديد قطبية العمود و قيمة القوة

الكهرومحرركة E حيث | التوتر الذي يشير إليه الفولطمتر | $E =$ أيًا كان منحنى تركيبه .

تأثر درجة الحرارة و تركيز الأيونات الفلزية على القوة الكهرومحرركة للعمود .

3- التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود :

معادلة التفاعل عند اشتغال عمود دانيال (زنك – نحاس) $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

ثابتة التوازن للتفاعل هي $K = 1,9.10^{37}$ عند $25^\circ C$ ونعتبر مثلاً $[Zn^{2+}_{(aq)}]_i = [Cu^{2+}_{(aq)}]_i = 0,1 mol.L^{-1}$

إذن $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}_{(aq)}]_i}{[Cu^{2+}_{(aq)}]_i} = 1$ وبما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة تتطور تلقائيا في المنحى المباشر

عند إغلاق الدارة ، وهذا يستمر هذا التطور إلى وصول المجموعة حالة التوازن $Q_{r,eq} = K$.

- يكونُ العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن .
- يمكن معيار التطور التلقائي من تحديد منحى انتقال حملات الشحنة في عمود .
- يكون العمود ، عند التوازن ، مستهلكا ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي .

4- الدراسة الكمية لعمود :

4-1- كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود :

كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود أثناء اشتغاله ، تساوي القيمة المطلقة للشحنة الكلية للإلكترونات المتبادلة :

$$Q = N \cdot e = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \cdot F$$

حيث Q : كمية مادة الإلكترونات المتبادلة .

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ ثابتة أفوگادرو}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \text{ الشحنة الابتدائية}$$

F : الفاردي وهي شحنة مول واحد من الإلكترونات .

يعبر عن كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود يزود الدارة بتيار كهربائي شدته I ثابتة خلال مدة Δt بالعلاقة :

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

تعرف القيمة المطلقة لشحنة مول من الإلكترونات ، الفاردي نرسم له F :

$$F = N_A \cdot e$$

$$= 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$\times 1,6 \cdot 10^{-19}$$

$$= 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = n(e^-) \cdot F = I \cdot \Delta t$$

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

4-2- كميات المادة المتدخلة :

ليكن العمود ذو التبيانة الاصطلاحية التالية



تتطور المجموعة في المنحى المباشر للمعادلة : $2\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

يولد العمود ، خلال المدة $\Delta t = 1,5 \text{ min}$ ، تيارا شدته ثابتة $I = 86,0 \text{ mA}$.
أ- ما هي كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة ؟

$$\text{لدينا } Q = I \cdot \Delta t = 86,0 \cdot 10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,74 \text{ C}$$

ب- احسب تغير كمية أيونات النحاس (II) وتغير كمية أيونات الفضة خلال المدة نفسها ؟
ننشئ جدول التقدم :

معادلة التفاعل				حالة المجموعة	
$2\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$				التقدم	الحالة البدئية
كميات المادة بالمول				0	
$n_i(\text{Ag}^{+})$	$n_i(\text{Cu})$	$n_i(\text{Ag})$	$n_i(\text{Cu}^{2+})$	x(t)	خلال التحول
$n_i(\text{Ag}^{+}) - x$	$n_i(\text{Cu}) - x$	$n_i(\text{Ag}) + 2x$	$n_i(\text{Cu}^{2+}) + x$		

تحدث الأكسدة على مستوى إلكترود النحاس ، يعبر عنه بنصف المعادلة $\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

لدينا $n(e^-) = 2n_p(\text{Cu}^{2+})$ و من خلال الجدول لدينا $n_p(\text{Cu}^{2+}) = x$ إذن $n(e^-) = 2x$

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{7,74}{2 \times 9,65 \cdot 10^4} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

تظهر الأيونات Cu^{2+} إذن $\Delta n(Cu^{2+}) > 0$
تختفي الأيونات Ag^+ إذن $\Delta n(Ag^+) < 0$

ومنه فإن $\Delta n(Cu^{2+}) = x = 4.10^{-5} mol$
و $\Delta n(Ag^+) = -2x = -8.10^{-5} mol$

ملحوظة :

يمكن اتباع نفس الطريقة انطلاقا من $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$ مع $n(e^-) = n_p(Ag^+) = 2x$



5- بعض الأعمدة الاعتيادية :

تستعمل في الحياة اليومية أعمدة متنوعة منها ما هو ملحي و قلاني وأعمدة بالليثيوم ... لها أشكال وأحجام مختلفة .

يتعلق توتر استعمال كل عمود بنوع التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين ، و تتعلق كمية الكهرباء التي يمكن أن يمررها كل عمود بالكميات البدئية للمتفاعلات ، أما شدة التيار القصوى للاستعمال فتتعلق ، أساسا ، بمكونات القنطرة الأيونية .

1-5 الأعمدة الملحية أو عمود لوكلانشي (Leclanché) :

يستعمل عمود لوكلانشي في الحالات التي لا تستلزم شدة قوية للتيار ، مثل آلة التحكم عن بعد و المحسبة ومصباح الجيب ... يتكون **العمود الملحي** من إلكترودين مغمورين في محلول مخثر لكلورور الأمونيوم أو كلورور الزنك .

تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :



التبينة الاصطلاحية للعمود هي :



2-5 الأعمدة القلانية :

يعتمد **العمود القلاني** من نوع مالوري (Mallory) نفس

المتفاعلين Zn و MnO_2 المستعملين في العمود الملحي ، غير أن الإلكتروليت عوض بمحلول قاعدي مخثر لهيدروكسيد البوتاسيوم (قلاني بسبب الطبيعة القلانية لعنصر البوتاسيوم) .

تعتبر الأعمدة القلانية أكثر جودة من الأعمدة الملحية نظرا لجودة التوصيل الكهربائي في محلولها الإلكتروليتي ومقاومته الداخلية الصغيرة ، مما يجعل مدة اشتغاله أطول . تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :



التبينة الاصطلاحية للعمود هي : $\oplus$ فولاذ $MnO(OH) / MnO_2 / C$ $\ominus Zn_{(s)} / Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$

3-5 الأعمدة على شكل قرص :

توجد **أعمدة قلانية على شكل أقراص** ، حيث عوض أوكسيد المنغنيز MnO_2 بأوكسيد الفضة أو أوكسيد الزئبق أو ثنائي الأوكسجين ، وتتميز بصغر حجمها و طول مدة اشتغالها .

تكتب معادلة اشتغال عمود بأوكسيد الفضة كالتالي :

