

التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

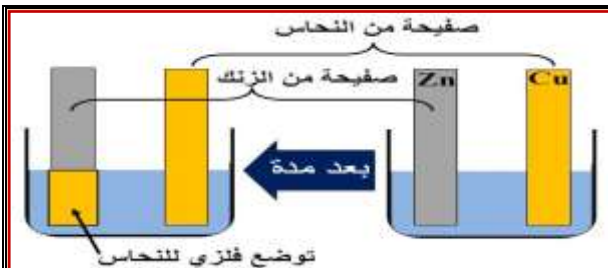
الدرس السابع

transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

I. الانتقال التلقائي للإلكترونات.

1. الانتقال التلقائي المباشر للإلكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة:

أ. نشاط تجريبي 1:



في كأس يحتوي على خليط من محلول (S₁) حجمه V₁ لكبريتات النحاس الثاني (Cu²⁺_{aq} + SO₄²⁻_{aq}) ذي تركيز C₁=1mol/l. ومحلول (S₂) حجمه V₁=V₂ لكبريتات الزنك (Zn²⁺_{aq} + SO₄²⁻_{aq}) ذي تركيز C₂=1mol/l، نغمر صفيحتي الزنك والنحاس بعد صقلهما. و بعد مدة زمنية نلاحظ توضع فلزي للنحاس على صفيحة الزنك و تآكل هذا الأخير.

(1) حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتفاعلين واكتب نصف معادلة كل منهما ثم استنتج معادلة التفاعل الحاصل.

(2) حدد قيمة خارج التفاعل البدئي Q_{r,i}.

(3) حدد منحى تطور المجموعة باستعمال معيار التطور التلقائي علما أن ثابتة التوازن لهذا التفاعل هي K=1,9.10³⁷ و هل توافق النتيجة الملاحظات التجريبية؟

(4) أين يحدث انتقال الإلكترونات خلال هذا التفاعل للأكسدة - اختزال ؟

ب. خلاصة:

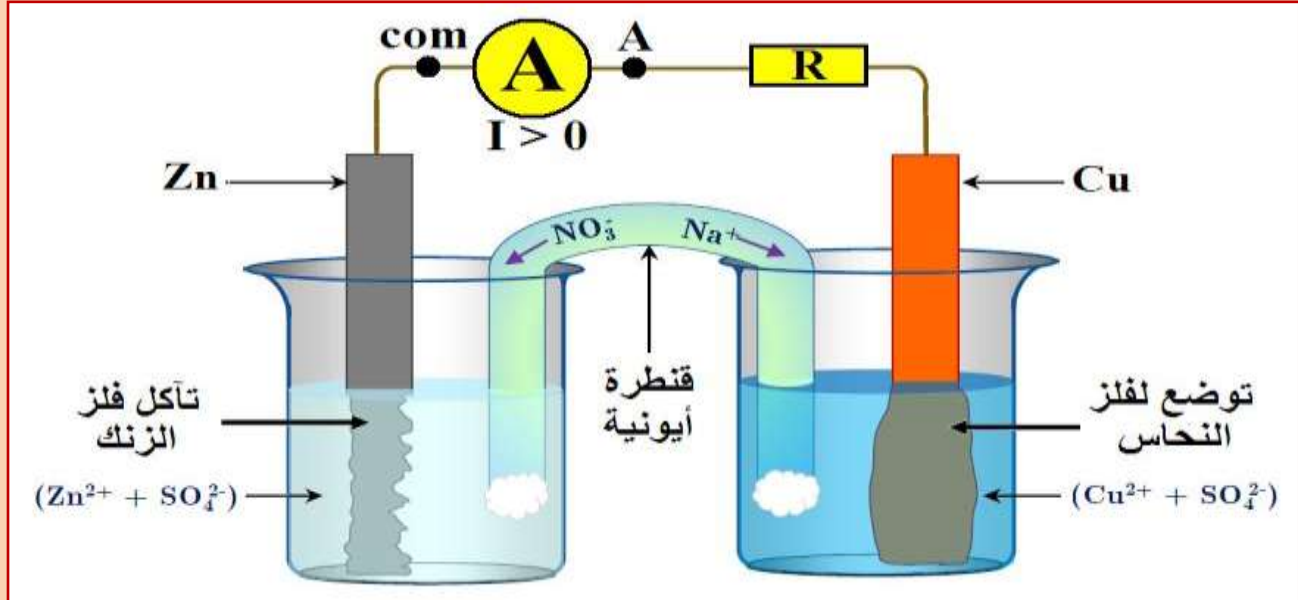
2. الانتقال التلقائي غير المباشر للالكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة:

أ. نشاط تجريبي 2:

نصب في كأس (1) محلول (S₁) لكبريتات النحاس الثاني (Cu²⁺_{aq} + SO₄²⁻_{aq}) ذي التركيز C₁=1mol/L ونغمر فيه صفيحة النحاس. ونصب في كأس (2) محلول (S₂) لكبريتات الزنك (Zn²⁺_{aq} + SO₄²⁻_{aq}) ذي التركيز C₂=1mol/L ونغمر فيه صفيحة الزنك.

نربط الكأسين بواسطة شريط من ورق الترشيح مبلل محلول مختر لنترات الصوديوم يسمى هذا الشريط بالقنطرة الأيونية.

نربط الصفيحتين بواسطة جهاز أمبير متر وموصل الأومي. فنحصل على التركيب التجريبي أسفله.



(1) اجرد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في هذه الدارة.

(2) ما هو منحى التيار الكهربائي الذي يشير إليه الأمبير متر؟

(3) استنتج منحى انتقال مختلف حملات الشحنة الكهربائية.

(4) ماذا يحدث على مستوى الصفيحتين داخل المحلولين؟

5) ما دور القنطرة الأيونية؟

6) قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في النشاط التجريبي 1.

ب. خلاصة:

II. العمود الكهركيميائي.

1. تعريف العمود و مكوناته و مبدأ اشتغاله:

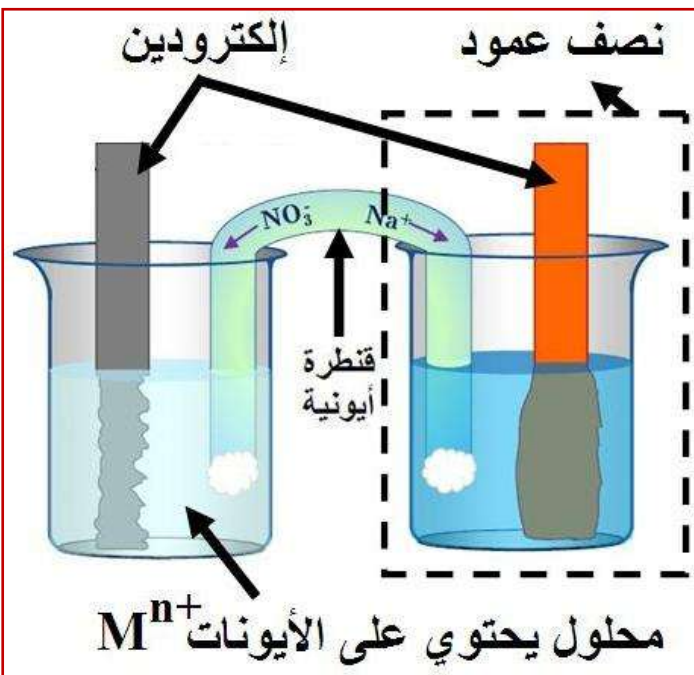
أ. تعريف العمود الكهركيميائي:

ب. مكونات العمود الكهركيميائي:

يتكون العمود الكهركيميائي من مقصورتين تسميان ، حيث يتكون هذا الأخير من المؤكسد و المختزل المرافق له.

يرتبط نصف العمود دورها

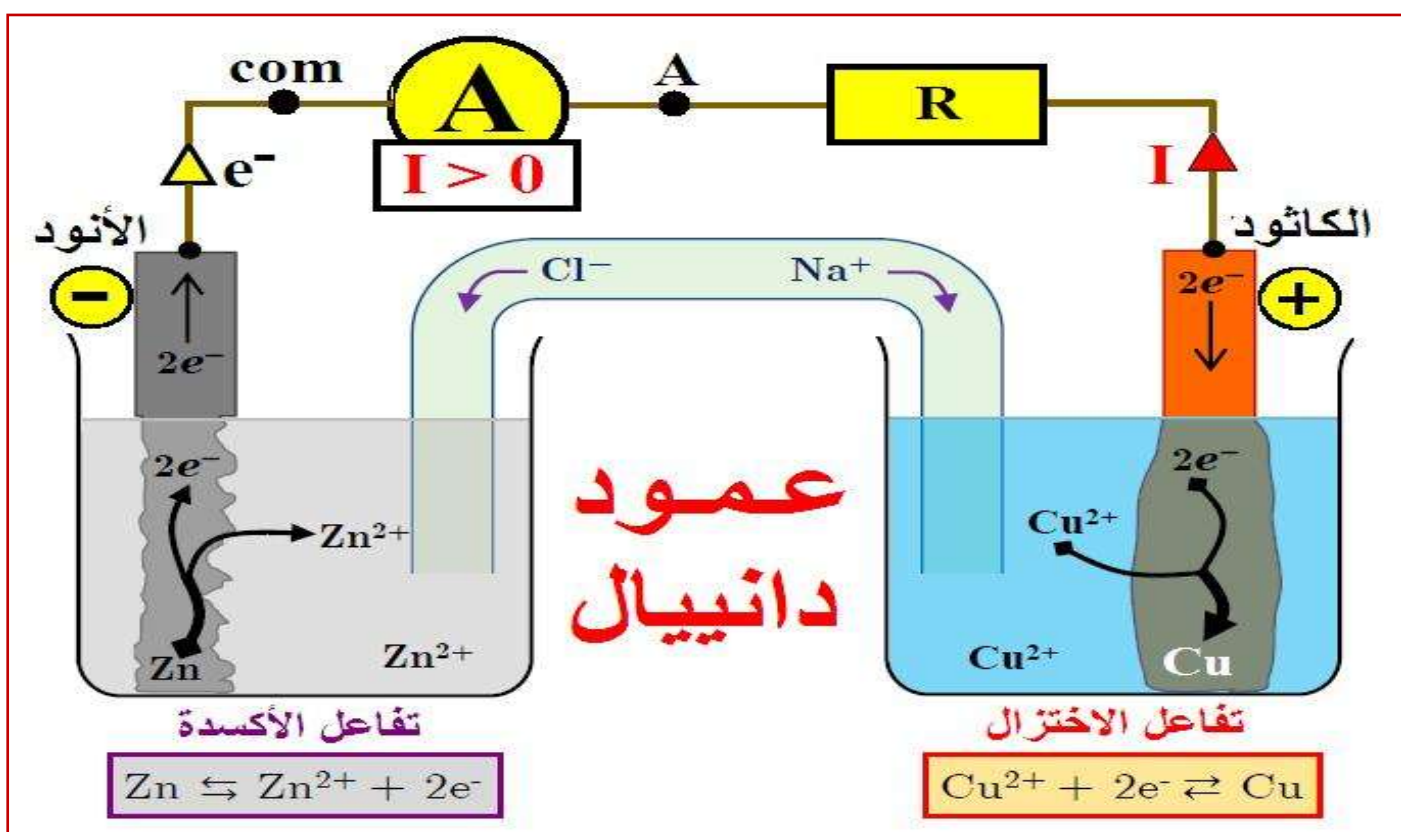
كل نصف عمود يحتوي على سلك أو صفيحة فلزية $M(s)$ تدعى ، حيث يمثل هذا الأخير أحد قطبي العمود، مغمورا في محلول إلكتروليتي يحتوي على الأيونات $M^{n+}(aq)$.



ج. مبدأ اشتغال العمود الكهركيميائي:

نأخذ مثالا عن مبدأ اشتغال الأعمدة الكهركيميائية العمود نحاس - زنك المسمى بـ "عمود دانيال"، بحيث:
(أنظر تبيانة العمود)

- ◆ عند ربط جهاز الأمبير متر نلاحظ أن هذا الأخير يشير إلى قيمة موجبة، أي أن التيار الكهربائي يمر في الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك، و بما أن الإلكترونات لها منحى معاكس لمنحى التيار فإنها تنتقل إذن من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس.
- ◆ تحرر الإلكترونات بسبب أكسدة فلز الزنك $Zn(s)$ وتحوله إلى أيونات الزنك $Zn^{2+}_{(aq)}$ ، التي يزداد تركيزها في مقصورة الزنك، و ذلك حسب معادلة الأكسدة التالية:
- ◆ تستهلك الإلكترونات التي تصل إلى صفيحة النحاس بسبب اختزال أيونات النحاس الثاني $Cu^{2+}_{(aq)}$ التي ينقص تركيزها في مقصورة النحاس، وتحولها إلى فلز النحاس $Cu(s)$ ، و ذلك حسب معادلة الاختزال التالية:
- ◆ المعادلة الحصيلة لاشتغال العمود هي:



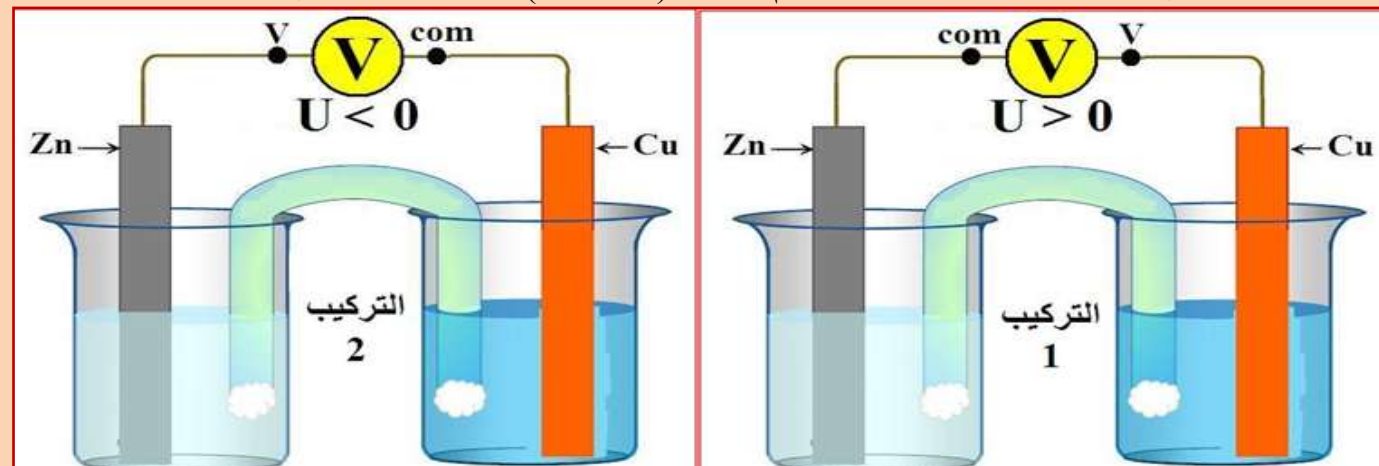
2. التفاعل عند كل إلكترود:

في كل نصف عمود يحدث تفاعل أكسدة أو اختزال بجوار الإلكترود الذي يحتويه، بحيث:

3. القوة الكهرومحرركة لعمود:

أ. نشاط تجريبي 3:

نعوض في التركيب السابق (النشاط التجريبي 2) كل من الموصل الأومي و الأمبيرمتر بجهاز فولطمتر رقمي. عندما نربط المربط 'V' للفولطمتر بصفيحة النحاس و نربط المربط 'com' بصفيحة الزنك (التركيب 1) يشير الفولطمتر إلى قيمة موجبة $U > 0$ ، وعندما نقوم بالعكس (التركيب 2) يشير الفولطمتر إلى قيمة سالبة $U < 0$.



(1) حدد القطب الموجب و القطب السالب للعمود، معلقا جوابك.

(2) ماذا يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولط متر؟

ب. خلاصة:

4. الرمز الاصطلاحي لعمود:

نمثل العمود الكهروكيميائي المكون من المزدوجتين Ox_1/Red_1 و Ox_2/Red_2 بالتمثيل الاصطلاحي التالي:

مثال

التمثيل الاصطلاحي لعمود دانيال

III. التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود.

- ♦ خلال اشتغال العمود فإنه يشكل مجموعة كيميائية في حالة غير حالة التوازن حيث تتطور المجموعة تلقائيا.
- ♦ إذا كان العمود قابل للاستعمال في دارة كهربائية فإن:
- ♦ إذا استنفذ أي استهلك العمود كليا فإن:



IV. كمية الكهرباء و حصيلة المادة لعمود كهركيميائي.

1. كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود:

كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود يزود الدارة بتيار كهربائي شدته I خلال مدة Δt هي:

تعرف كذلك كمية الكهرباء بالقيمة المطلقة لشحنة عدد من الإلكترونات N التي تمر في مقطع من سلك فلزي، بحيث:

بحيث:

- ♦ Q كمية الكهرباء بالكولوم (C).
- ♦ I شدة التيار الكهربائي بالأمبير (A).
- ♦ Δt مدة الاشتغال بالثانية (s).
- ♦ e الشحنة الابتدائية $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$.
- ♦ N عدد الإلكترونات (بدون وحدة).
- ♦ $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ثابتة أفوكادرو.
- ♦ $n(e^-)$ كمية الإلكترونات المتبادلة ب (mol).
- ♦ $F = 96500 C \cdot \text{mol}^{-1}$ ثابتة فاراداي.

ومنه فإن:

2. حصيلة المادة لعمود كهركيميائي: (تطبيق)

الأسئلة

ننجز العمود ألنسيوم - زنك باستعمال مقصورتين، تتكون المقصورة الأولى من صفيحة الألنسيوم مغمورة في كأس يحتوي على حجم $V = 100 \text{ mL}$ من محلول مائي لكلورور الألنسيوم $(Al^{3+}_{aq} + 3Cl^{-}_{aq})$ تركيزه $C_1 = [Al^{3+}]_i = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ وتتكون المقصورة الثانية من صفيحة الزنك مغمورة في كأس يحتوي على حجم $V = 100 \text{ mL}$ من محلول مائي لكبريتات الزنك $(Zn^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq})$ تركيزه $C_2 = [Zn^{2+}]_i = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ نوصل المحلولين بقطرة ملحقة $(K^{+}_{aq} + NO_3^{-}_{aq})$ ثم نركب بين قطبي العمود موصلا أوميا و أمبيرمترا وقاطعا للتيار.

نغلق قاطع التيار فيمر في الدارة تيارا كهربائيا شدته $I = 10 \text{ mA}$. كما أننا نلاحظ توضعا للزنك على صفيحة الزنك.

- ♦ الكتلة المولية للألنسيوم: $M(Al) = 27 \text{ g/mol}$
 - ♦ الكتلة المولية للزنك: $M(Zn) = 65,4 \text{ g/mol}$
 - ♦ ثابتة فاراداي: $F = 96500 C \cdot \text{mol}^{-1}$
 - ♦ ثابتة التوازن المقرونة بالتحويل الحاصل داخل العمود عند $25^\circ C$ هي: $K = 10^{90}$.
- (1) أعط تبيانة التركيب التجريبي للعمود المدروس.
- (2) أكتب معادلة التفاعل الحاصل داخل العمود.

- (3) أحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$ ثم استنتج منحى تطور المجموعة الكيميائية المكونة للعمود.
- (4) حدد معلا جوابك قطبية العمود.
- (5) اعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود.
- (6) بعد غلق قاطع التيار نترك العمود يشتغل حتى يستهلك كليا:
أ. أنشئ الجدول الوصفي للتحويل الحاصل.
ب. أوجد تعبير عمر العمود $\Delta t_{\max}$ بدلالة I, F, V, C_2 . أحسب $\Delta t_{\max}$.
ج. استنتج كمية الكهرباء القصوى $Q_{\max}$.
د. أحسب Δm_{Zn} تغير كتلة الزنك خلال المدة $\Delta t_{\max}$. استنتج.
هـ. أحسب Δm_{Al} تغير كتلة الألمنيوم خلال المدة $\Delta t_{\max}$. استنتج.

الأجوبة

V. بعض الأعمدة الاعتيادية.



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

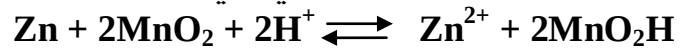
يتعلق توتر كل عمود بنوع التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين، و تتعلق كمية الكهرباء التي يمكن أن يمررها كل عمود بالكميات البدئية للمتفاعلات، أما شدة التيار القصوى للاستعمال فتتعلق ، أساسا ، بمكونات القطرة الأيونية.

♦ الأعمدة الملحية من طراز لوكلانشي:

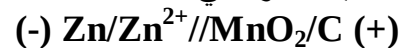


عمود لوكلانشي، الذي أطلق عليه هذا الاسم نسبة إلى مبتكره العلم لوكلانشي LECLANCHE (1839 – 1882). هو العمود الملحي الأكثر انتشارا ويسمى ملحي لأن إلكتروديه مغموران في محلول مختر لكلورور الأمونيوم أو كلورور الزنك. يستعمل عمود لوكلانشي في الحالات التي لا تستلزم شدة قوية للتيار ، مثل آلة التحكم عن بعد و ال م حاسبة ومصباح الجيب...

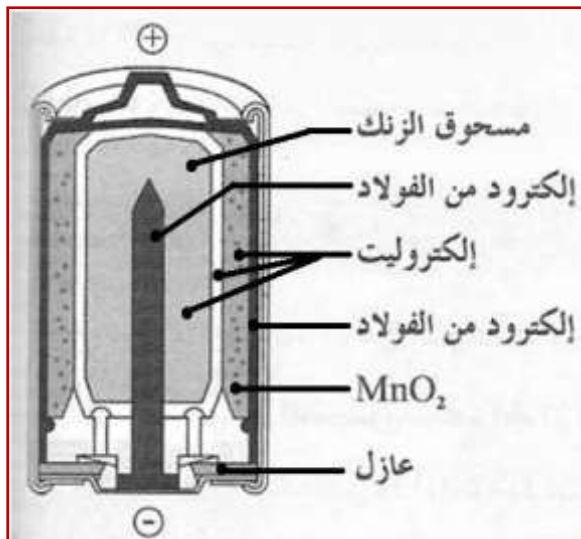
المعادلة المبسطة لتفاعل الأكسدة-اختزال الحاصل عند اشتغال العمود الملحي هي:



التبينة الاصطلاحية للعمود هي:



♦ الأعمدة القلانية من طراز مالوري:

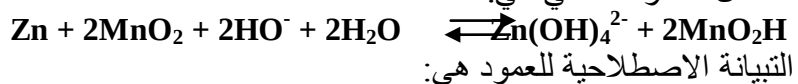


في الأعمدة القلانية نجد المتفاعلات نفسها التي في عمود لوكلانشي، لكن الإلكترودين مغموران في محلول قاعدي مختر لهيدروكسيد البوتاسيوم وترجع تسمية هذه الأعمدة إلى عنصر البوتاسيوم الذي ينتمي لمجموعة القلانيات.

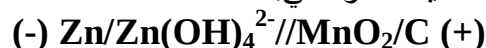
تعتبر الأعمدة القلانية أكثر جودة من الأعمدة الملحية، لجودة التوصيل الكهربائي في محلولها الإلكتروليتي.

المعادلة المبسطة لتفاعل الأكسدة-اختزال الحاصل عند

اشتغال العمود القلاني هي:



التبينة الاصطلاحية للعمود هي:

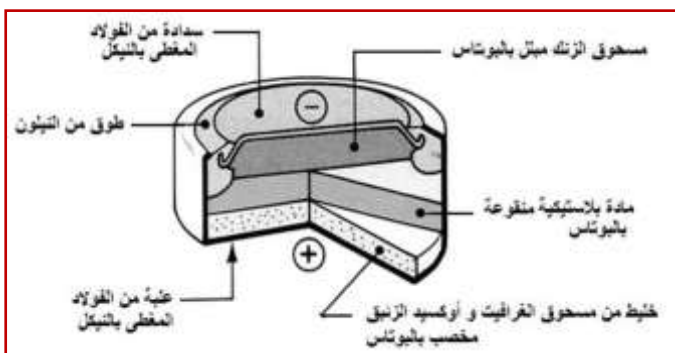


♦ أعمدة الليثيوم:

في أعمدة الليثيوم، يُعوض الزنك بالليثيوم، وهو مختزل قوي يتفاعل بشدة مع الماء، والمحلول الإلكتروليتي المختر مكون من محاليل عضوية، مما يجعلها أكثر كلفة من الأعمدة الاعتيادية. وهي تستعمل على نطاق واسع وفي مجال درجة حرارة من -55°C إلى 85°C .

يمكن لأعمدة الليثيوم إعطاء كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية، وتوجد في الأسواق على أشكال مختلفة.

♦ الأعمدة على شكل قرص:



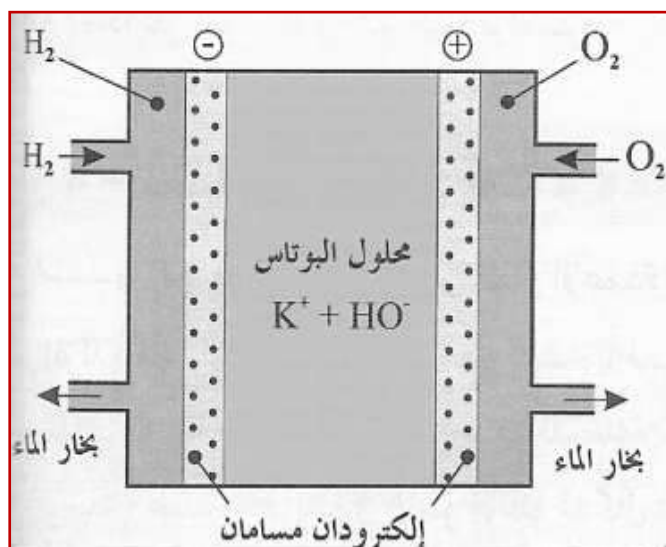
توجد أعمدة قلانية على شكل أقراص، حيث عوض أوكسيد المنغنيز MnO_2 بأوكسيد الفضة أو أوكسيد الزنق أو ثنائي الأوكسجين، وتتميز بصغر حجمها و طول مدة اشتغالها.

المعادلة المبسطة لتفاعل الأكسدة-اختزال الحاصل

عند اشتغال العمود هي:



♦ الأعمدة ذات محروق:



العمود ذو محروق مولد كهربائي يحول الطاقة الكيميائية للاحتراق إلى طاقة كهربائية حيث يصل ثنائي الهيدروجين إلى الأنود وثنائي أكسجين الهواء إلى الكاثود، أما الإلكتروليت المستعمل فهو إما قلاني (هيدروكسيد البوتاسيوم) أو حمضي (حمض الفوسفوريك).

يمكن استعمال هذا العمود مستقبلا لتوليد الطاقة في السيارات، وهو يستعمل حاليا لتشغيل المركبات الفضائية. وتتميز هذه الأعمدة بكبر حجمها وتكلفتها العالية، لكن مردودها المرتفع وقلة تلويثها للبيئة يجعل استعمالها واعدا في المستقبل.

المعادلة المبسطة لتفاعل الأكسدة-اختزال الحاصل

عند اشتغال العمود هي:

