www.students.ma

التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة

Transformations spontanées dans les piles et production d'énergie

I/ الانتقال التلقائي للالكترونات

1- الانتقال التلقائي المباشر

1.1 - نشاط تجريبي

نحضر في كأس خليطا من حجمين متساويين لمحلولي كبريتات النحاس $\left(Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ تركيزه II و كبريتات الزنك $\left(Zn^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ تركيزه $C_1 = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$ $C_2 = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$

ثم نغمر فيه صفيحتي الزنك والنحاس، بعد صقلهما جيدا. ونترك المجموعة لبعض الوقت ثم نلاحظ.

1/ حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتدخلتين في التحول الكيميائي الحاصل في الكأس.

2/ أكتب معادلة التفاعل الحاصل أثناء هذا التحول.

3/ حدد قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$

4/ استنتج منحى تطور المجموعة الكيميائية باستعمال معيار التطور التلقائي. علما أن ثابتة توازن التفاعل $K = 1{,}9.10^{37}$.

هل توافق هذه النتيجة الملاحظات التجريبية؟

2.1 - استثمار

1/ المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتدخلتين في التحول الكيميائي الحاصل في الكأس: $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ و $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$

2/ لكتب معادلة التفاعل الحاصل أثناء هذا التحول.

تم انتقال مباشر وتلقائي للإلكترونات من فلز الزنك zn إلى ايونات النحاس II والتي توجد مختلطة في الكأس

نصفي معادلة الأكسدة والاختزال:

$$Zn(s) \rightleftarrows Zn^{2+}(aq)+2e^-$$

$$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftarrows Cu(s)$$

المعادلة الحصيلة للتفاعل:

$$Cu^{2+}(aq)+Zn(s) \rightleftarrows Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

3/ حدد قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i}=\frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i}=1 \qquad \text{فإن} \qquad [Zn^{2+}]_i=[Cu^{2+}]_i$$

4/ منحى تطور المجموعة الكيميائية

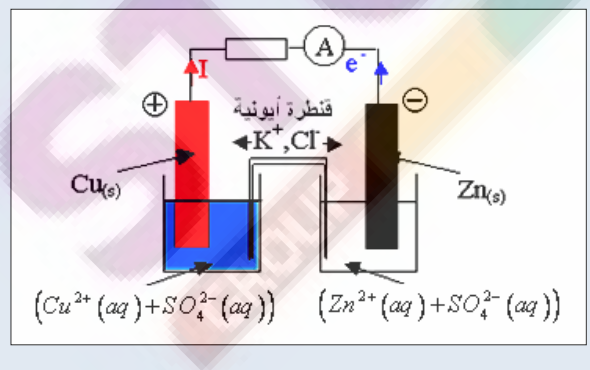
باستعمال معيار التطور التلقائي ، تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر لأن $Q_{r,i} \prec K$ ،وهذا مواقف للملاحظات التجريبية

3.1 - خلاصة

عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل/مؤكسد مختلطة.يكون الانتقال التلقائي للالكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد المزدوجة الأخرى مباشرا.

2- الانتقال التلقائي غير المباشر

1.2 - نشاط تجريبي



- نصب في كأس (1) $V_1 = 50\ \text{mL}$ من محلولي كبريتات النحاس II $\left(Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ تركيزه $C_1 = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$ ثم نغمر فيه صفيحة النحاس.

- نصب في كأس (2) $V_2 = 50\ \text{mL}$ من محلولي كبريتات الزنك $\left(Zn^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ تركيزه $C_2 = 0{,}10\ \text{mol.L}^{-1}$ ثم نغمر فيه صفيحة الزنك.

- نصل محلولي الكأسين بواسطة قنطرة أيونية:أنبوب على شكل U مملوء بمحلول مشبع و مختر لكلورور البوتاسيوم $\left(K^+(aq)+Cl^-(aq)\right)$

أ - نربط بين الصفيحتين، بواسطة أسلاك التوصيل، جهاز أمبير متر والموصل الأومي مقاومته $R = 10\Omega$ مركبين على التوالي.

أذكر مختلف حملات الشحنات الكهربائية،المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في الدارة،محددا من جهة منحى حركتها ومن جهة أخرى منحى التيار الكهربائي في الدارة الخارجية.

ب - بين ما يحدث على مستوى كل من صفيحة الزنك وصفيحة النحاس داخل المحلول.هل النتيجة المحصل عليها توافق نتيجة النشاط-1-؟ استنتج.

www.gonitro.com
www.students.ma

ج ـ نعوض جهاز الأمبيرمتر و الموصل الأومي بجهاز فولطمتر . ماذا يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولطمتر؟
د ـ حدد القطب الموجب و القطب السالب للعمود المكون، معللا جوابك.
هـ ـ هل يوافق منحى التيار الكهربائي النتائج المحصل عليها سابقا؟

2.2 ـ استثمار

أ ـ حملات الشحنات الكهربائية،المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في الدارة هي:
ـ الإلكترونات الحرة، التي تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي عبر أسلاك التوصيل و الموصل الأومي وجهاز الأمبير متر والصفيحتين.
ـ الأيونات الموجبة والأيونات السالبة في المحلولين والقنطرة الأيونية:
. الكاثيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} و K^{+} التي تتحرك في منحى التيار الكهربائي.
. الأنيونات SO_4^{2-} و Cl^{-} التي تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي
ب ـ ما يحدث على مستوى كل من صفيحة الزنك وصفيحة النحاس داخل المحلول.
ـ على مستوى صفيحة الزنك:
يتم تحرير الإلكترونات وفق نصف المعادلة: (1)

$$Zn(s) \rightleftarrows Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$$

التي تنتقل عبرة الدارة الخارجية (أسلاك التوصيل و الموصل الأومي وجهاز الأمبير متر) نحو صفيحة النحاس حيث يتم التقاطها من طرف أيونات النحاس II وفق نصف المعادلة: (2)

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftarrows Cu(s)$$

يحدث التفاعلان (1) و (2) في آن واحدو نعبر عنهما بالمعادلة الحصيلة التالية :

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

نستنتج أنه حدث انتقال تلقائي للالكترونات بين أيونات النحاس II وفلز الزنك بطريقة غير مباشرة، و ذلك عبر الدارة الخارجية.
ج ـ يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولطمتر القوة الكهرمحركة للعمود المكون:

$$U = V_{Cu} - V_{Zn} = 1,1V$$

د ـ القطب الموجب و القطب السالب للعمود المكون، معللا جوابك.
بما أن $U > 0$ فان $V_{Cu} > V_{Zn}$ مما يدل على أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل القطب السالب.
هـ ـ نعم يوافق منحى التيار الكهربائي النتائج المحصل عليها سابقا

خلاصة:

عندما تكون الأنواع الكيميائية منفصلة،يتم الانتقال للالكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد بطريقة غير مباشرة وذلك عبر دارة كهربائية خارجية.

II/ العمود الكهربائي

1- تعريف و مكونات العمود

أ- تعريف العمود

العمود ثنائي قطب يحول طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية يمنحها لدارة خارجية.

ب- مكونات العمود

يتكون عمود من مقصورتين تسميان نصف العمود.ينكون كل نصف عمود من مؤكسد و المختزل المرافق له.يرتبط نصفا العمود بقنطرة أيونية أو يفصلهما جدار مسامي.

ج- تمثيل العمود

$$^{\ominus}M \mid M^{n+} \vdots\vdots M^{p+} \mid M^{\oplus}$$

مثال:- يمثل العمود زنك- نحاس ب:

$$^{\ominus}Zn \mid Zn^{2+} \vdots\vdots Cu^{2+} \mid Cu^{\oplus}$$

- يمثل العمود فضة- نحاس ب:

$$^{\ominus}Cu \mid Cu^{2+} \vdots\vdots Ag^{+} \mid Ag^{\oplus}$$

2- كيفية إشتغال العمود

نعتبر العمود زنك- نحاس عند اشتغاله:
يمر التيار الكهربائي من إلكترود النحاس (القطب الموجب) نحو إلكترود الزنك (القطب السالب) وتنتقل الإلكترونات في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي.
ـ تحدث أكسدت Zn إلى أيونات Zn^{2+} عند إلكترود الزنك ،القطب السالب، و يسمى أنودا
ـ يحدث إختزال أيونات Cu^{2+} إلى ذرات Cu عند إلكترود النحاس،القطب الموجب، و يسمى كاثودا
داخل العمود:
ـ في مقصورة الزنك تتكون أيونات الزنك $Zn^{2+}(aq)$ وبالتالي يزداد تركيزها.

www.gonitro.com

www.students.ma

- في مقصورة النحاس ، يتوضع فلز النحاس و تختفي أيونات Cu^{2+} وبالتالي يتناقص تركيزها.
- الحياد الكهربائي للمحلولين في نصفي العمود ناتج عن حركة الأيونات في القنطرة الأيونية.

بصفة عامة:

- يسمى الإلكترود الذي تحدث عنده الأكسدة أنودا, و يمثل القطب السالب .
- يسمى الإلكترود الذي يحدث عنده الاختزال كاتودا, و يمثل القطب الموجب

3 - معيار التطور التلقائي لعمود

معادلة التفاعل الحاصل عند اشتغال العمود زنك- نحاس: $Cu^{2+}(aq)+Zn(s)\rightarrow Cu(s)+Zn^{2+}(aq)$

- ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل عند $25^{\circ}C$ هي: $K=1,9.10^{37}$

- قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية هي: $Q_{r,i}=\frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i}=\frac{0,10}{0,10}=1$ لأن للمحلولين البدئيين $\left(Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ و $\left(Zn^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)\right)$ نفس التركيز.

- عند الحالة البدئية: $Q_{r,i}\neq K$ المجموعة التي يكونها العمود ليست في حالة توازن.

- لدينا $Q_{r,i}\prec K$ إذن حسب معيار التطور التلقائي تتطور المجموعة في المنحى المباشر. أي منحى تكون أيونات الزنك $Zn^{2+}(aq)$ وتوضع فلز النحاس، أي منحى تزايد قيمة خارج التفاعل Q_r لتؤول إلى قيمة ثابتة التوازن K .

- عند التوازن $Q_{r,éq}=K$ ،تتوقف المجموعة عن التطور، وبالتالي يتوقف العمود عن الاشتغال.

بصفة عامة:

- أثناء الاشتغال, العمود عبارة عن مجموعة كيميائية في حالة مخالفة لحالة توازن.
- يمكن معيار التطور التلقائي من تحديد منحى انتقال حملات الشحنات الكهربائية.
- عند التوازن $Q_{r,éq}=K$:لا تتطور المجموعة،و بالتالي لا يولد العمود تيارا كهربائيا $\left(I_{éq}=0\right)$ لأنه استهلك.

4- كمية الكهرباء وحصيلة المادة.

أ- كمية الكهرباء الممنوحة من طرف العمود

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

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

- $n\left(e^-\right)$: كمية مادة الإلكترونات المتبادلة بالمول mol
- $Q=I.\Delta t$: كمية الكهرباء التي تنتقل في دارة العمود ، أثناء المدة الزمنية Δt و التي يجتازها تيار شدته I .
- $N_A=6,02.10^{23}\ mol^{-1}$: ثابتة أفوكادرو
- $e=1,6.10^{-19}C$ الشحنة الابتدائية بالوحدة كولوم C
- $F=N_A.e$ يسمى الفارادي يمثل كمية الكهرباء لشحنة مول من الإلكترونات و قيمته $1F=96500C.mol^{-1}$ و قيمتها التجريبية $1F=N_A\times e=6,02.10^{23}\times 1,6.10^{-19}=96320\ C.mol^{-1}$

عند اشتغال العمود تتغير قيمة Q_r لتؤول في النهاية إلى قيمة ثابتة التوازن K أي $Q_{r,éq}=K$ تصل المجموعة المكونة لعمود لحالة التوازن يعني يصبح العمود مستهلكا و تكون كمية مادة الإلكترونات المتبادلة تلقائيا قصوية نرمز لها ب $n\left(e^-\right)_{max}$ وكمية الكهرباء القصوية الممنوحة من طرف العمود Q_{max} حيث:

$Q_{max}=n\left(e^-\right)_{max}.F$ و $Q_{max}=I.\Delta t_{max}$ مع Δt_{max} : المدة الزمنية القصوية لاشتغال العمود تسمى عمر العمود.

ب- كميات المادة المستهلكة أو المتكونة في عمود

لنعتبر العمود: $\ominus\ Red_1\ /\ Ox_1\ //\ Ox_2\ /\ Red_2\ \oplus$

لربط كمية الكهرباء القصوية الممنوحة من طرف العمود Q_{max} بكميات المادة المستهلكة أو المتكونة في عمود نحدد $n\left(e^-\right)$ كمية مادة الإلكترونات المتبادلة باستعمال نصفي معادلتي أكسدة-اختزال: $Red_1=Ox_1+n_1e^-$ $\quad$ $Ox_2+n_2e^-=Red_2$

- إذا أخذنا بعين الاعتبار اختفاء Red_1 لدينا: $n\left(e^-\right)=n_1\times n\left(Red_1\right)_{consommés}$
- إذا أخذنا بعين الاعتبار اختفاء Ox_2 لدينا: $n\left(e^-\right)=n_2\times n\left(Ox_2\right)_{consommés}$
- إذا أخذنا بعين الاعتبار تكون Ox_1 لدينا: $n\left(e^-\right)=n_1\times n\left(Ox_1\right)_{formés}$
- إذا أخذنا بعين الاعتبار تكون Red_2 لدينا: $n\left(e^-\right)=n_2\times n\left(Red_2\right)_{formés}$

www.gonitro.com
www.students.ma

www.students.ma

يمكن إذن حساب شدة التيار المار في الدارة I : $I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n(e^-).F}{\Delta t}$ وعكسيا بمعرفة I و Δt يمكن حساب $n(e^-)$ و كميات المادة المستهلكة أو المتكونة.

باستعمال الجدول الوصفي يمكن معرفة قيمة x_f ، الشيء الذي يؤدي ألى تحديد كمية المادة المستهلكة أو المتكونة في العمود،

5 - تمرين تطبيقي

ننجز العمود زنك / فضة المؤلف من المزدوجتين $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}/Ag_{(s)}$ ، حيث حجم المحلول الأيوني في كل نصف عمود هو 100mL و التركيزان البدئيان للأيونات $Zn^{2+}_{(aq)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}$ متساويان : $[Zn^{2+}_{(aq)}]_i = [Ag^{+}_{(aq)}]_i = 2,0.10^{-1} mol.L^{-1}$.

كتلة الجزء المغمور من إلكترود الزنك في المحلول هي $m_i(Zn) = 2,0g$. أثناء اشتغال العمود ، يتوضع فلز الفضة على إلكترود الفضة

1 - أعط التمثيل الاصطلاحي للعمود زنك / فضة .

2 - أكتب معادلة التفاعل بجوار كل إلكترود و استنتج معادلة التفاعل المقرون بالتحول الحاصل في العمود أثناء اشتغاله .

3 - بتطبيق معيار التطور تحقق من منحى التطور الحاصل في العمود . نعطي ثابتة توازن التفاعل $K = 1,0.10^{52}$

4 - 1.4 - كيف يتغير تركيز كل من الأيونات $Zn^{2+}_{(aq)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}$ أثناء اشتغال العمود ؟

2.4 - كيف يتف الحفاظ على الحياد الكهربائي في كل نصف عمود ؟

5 - 1.5 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحول .

2.5 - أحسب التقدم الأقصى و استنتج المتفاعل المحد .

6 - يمكن للعمود أن يعطي تيارا كهربائيا شدته $I = 0,15\ A$ خلال مدة زمنية Δt .

1.6 - أوجد تعبير Δt بدلالة x_{max} و الفاردي F و I .

2.6 - أحسب Δt و استنتج كمية الكهرباء القصوى للعمود .

نعطي : $M(Zn) = 65,4\ g.mol^{-1}$ ، $F = 96500\ C.mol^{-1}$

أجوبة

1 - التمثيل الاصطلاحي للعمود : $\ominus Zn|Zn^{2+}\,\|\,Ag^{+}|Ag \oplus$

2 -
$$2.(Ag^{+}_{(aq)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)})$$
$$1.(Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-)$$
$$2Ag^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftarrows 2Ag_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

3 - خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}_{(aq)}]}{[Ag^{+}_{(aq)}]^2} = \frac{0,2}{(0,2)^2} = 5$

بما أن فإن المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر أي منحى تكون الفضة و تآكل صفيحة الزنك

5 - 1.5 - الجدول الوصفي للتفاعل

معادلة التفاعل	$2Ag^{+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftarrows 2Ag_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كميات المادة ب mmol			$n(e^-)$
البدئية	0	20	30	n	20	0
النهائية	x_f	$20 - 2x_f$	$30 - x_f$	$n + 2x_f$	$20 + x_f$	$2x_f$

$x_{max} = 10^{-2}\ mol$ - 2.5

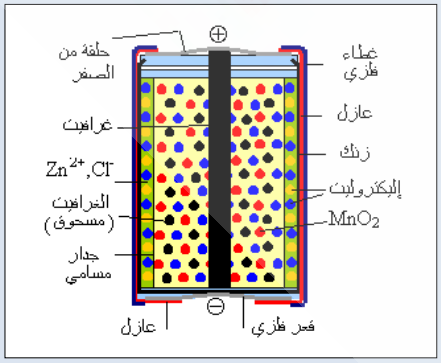
$$\Delta t = \frac{2F.x_{max}}{I} \Leftarrow \frac{I.\Delta t}{F} = 2x_{max} \Leftarrow n(e^-) = 2x_{max}$$ - 1.6

$$\Delta t = \frac{2.96500.0,01}{0,15} = 12866,6s = 3h34min26s$$ - 2.6

كمية الكهرباء القصوى للعمود $Q = I.\Delta t = 1929,9C = 0,53Ah$

III- الأعمدة اعتيادية

1 - العمود الملحي أو عمود لوكلانشي La pile Leclanché ou pile saline



$$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{و} \quad MnO_{2\,(s)} + H^+_{(aq)} + e^- \rightleftarrows MnO(OH)_{(s)}$$

التفاعل الحاصل أثناء اشتغال العمود

$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

www.gonitro.com
www.students.ma

$$\ominus\ Zn\,|Zn^{2+}\,\vdots\vdots\,Mn(OH),MnO\ |\ C\ \oplus$$

2 - العمود القلائي

$$Zn\,(s) + 2HO^-\,(aq) \rightleftarrows ZnO\,(s) + H_2O\,(l) + 2e$$

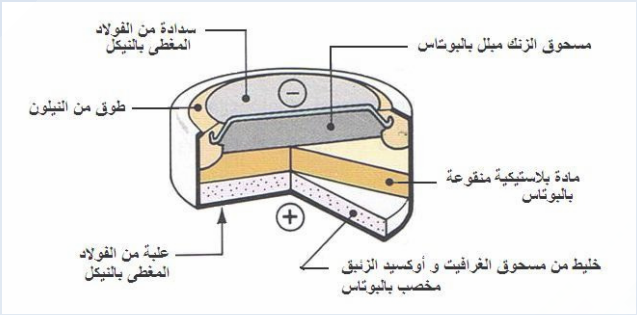
$$2MnO_2\,(s) + H_2O\,(l) + 2e \rightleftarrows Mn_2O_3\,(s) + 2HO^-\,(aq)$$

التفاعل الحاصل في العمود

$$Zn\,(s) + 2MnO_2(s) \rightleftarrows Zn_2O_3(s) + Mn\,O\,(s)$$

$$\ominus\ Zn\,|Zn(OH)_4^{2-}\,\vdots\vdots\,MnO\,(OH),MnO_2\,|\ \text{فولاذ}\ \oplus$$

3 - العمود على شكل قرص



عند القطب الموجب و في وسط قاعدي

$$HgO + H_2O + 2é \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$$

عند القطب السالب و في وسط قاعدي

$$Zn + 4\,OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2é$$

$$\ominus\ Zn\,|\,Zn(OH)_4^{2-}\,\vdots\vdots\,HgO\,|\,Hg\ ,\ \text{فولاذ}\ \oplus$$

4 - العمود بالليثيوم

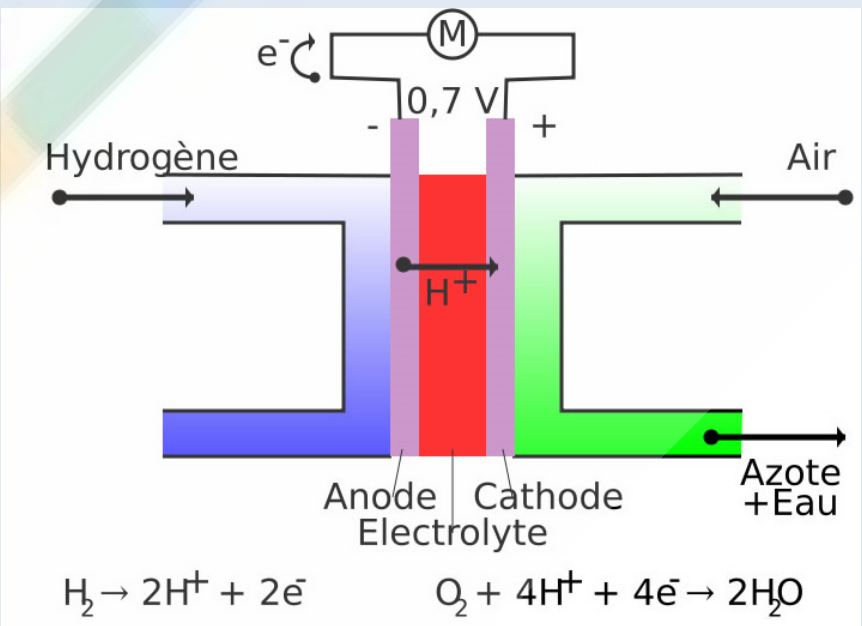
عند الكاتود يتفاعل كلورور الثيونيل

عند الأنود يتآكل الليثيوم

$$2SOCl_2 + 4e^- = 4Cl^- + SO_2 + S$$

$$Li = Li^+ + e^-$$

5 - عمود الوقود



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

www.gonitro.com