

التحولات التلقائية في الأعمدة

I - الانتقال التلقائي للإلكترونات

1 - الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة .

- الدراسة التجريبية :

نمزج في كأس :

$V = 20ml$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II تركيزه المولي $C = 1,0mol / \ell$

$V' = 20ml$ من محلول مائي لكبريتات الزنك II تركيزه المولي $C' = 1,0mol / \ell$

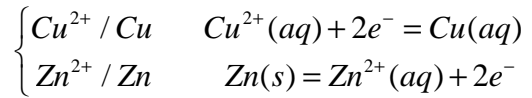
نغمر في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الزنك

1 - ماذا نلاحظ ؟

توضع فلز النحاس على صفيحة الزنك واختفاء تدريجي للون الأزرق للمحلول .

2 - هل ما يلاحظ يتوافق مع منحنى التطور التلقائي المتوقع ؟

نكتب أنصاف المعادلة الموافقة للمزدوجتين الأكسدة واختزال ،



المعادلة الحصيلة لهذا التفاعل : $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

بحيث أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل : $K = 4.10^{36}$

تعبير خارج التفاعل عند بداية التفاعل : $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{n_i(Zn^{2+})}{n_i(Cu^{2+})} = \frac{C'V'}{CV} = 1$ وبالتالي فإن

$Q_{r,i} < K$ ، حسب معيار التطور يجب أن يتطور التفاعل في المنحنى المباشر لمعادلة التفاعل أي أن

توضع النحاس وتكون أيونات الزنك وهذا ما تؤكد التجربة .

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

يحدث هذا الانتقال في نفس الخليط الموجود في الكأس أي أن هناك تماس بين الأنواع الكيميائية مما

يجعل انتقال الإلكترونات ممكنا .

2 - الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة .

هل يمكن إنجاز انتقال الإلكترونات بين مؤكسد ومختزل دون أن يكونا في تماس مباشرة ؟

النشاط التجريبي 2 : تفاعل أكسدة - اختزال بين أنواع كيميائية منفصلة .

نغمر صفيحة من النحاس في كأس يحتوي على $V = 20ml$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II

تركيزه المولي $C = 1,0mol / \ell$.

في كأس ثاني يحتوي على $V' = 20ml$ محلول

مائي لكبريتات الزنك II تركيزه $C' = 1,0mol / \ell$ ،

نغمر صفيحة من الزنك .

نصل المحلولين بشريط من ورق الترشيح مبلل

بمحلول كلورور البوتاسيوم $K^+(aq) + Cl^-(aq)$

نصل الصفيحتين الفلزييتين بجزء دائرة تحتوي على

مليئميتر وموصل أومي مقاومته $R = 10\Omega$

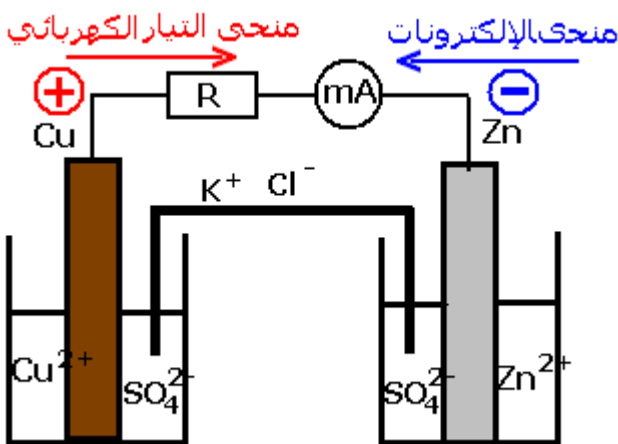
وقاطع التيار . أنظر الشكل ، ثم نغلق قاطع التيار .

استثمار :

1 - حدد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن

مرور التيار الكهربائي في هذه الدارة ؟

حملات الشحنة المسؤولة عن مرور التيار في هذه الدارة هي :



– الإلكترونات في الصفيحتين وفي أسلاك الربط والموصل الأومي والميليئميتر .
– الأيونات المتوحدة في المحلولين .

2 – حدد منحى التيار الكهربائي المشار من طرف المليئميتر .

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

3 – استنتج منحى انتقال مختلف حملة الشحنة الكهربائية .

تنتقل الإلكترونات خارج المحلولين في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي أي من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس . وتنتقل الأيونات في المحلولين كالآتي :

تنتقل الأيونات Cu^{2+}, Zn^{2+}, K^+ في منحى التيار الكهربائي .

تنتقل الأيونات Cl^-, SO_4^{2-} في المنحى المعاكس لمنحى التيار .

4 – ماذا يحدث على مستوى التماس فلز – محلول في الصفيحتين ؟

على مستوى التماس بين الفلز والصفيحتين هناك تغير في طبيعة حملات الشحنة الكهربائية وذلك على الشكل التالي :

– على مستوى صفيحة الزنك ، تحرر الإلكترونات المنطلقة من صفيحة الزنك نتيجة أكسدة فلز الزنك

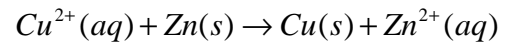
حسب نصف المعادلة التالية : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

– على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات نتيجة اختزال أيون النحاس II حسب نصف

المعادلة التالية : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$

5 – قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في النشاط الأول .

نفس التطور السابق أي نحصل على المعادلة التالية :



يلاحظ أنه حدث فعلا انتقال الإلكترونات من

فلز الزنك إلى أيونات النحاس II وهما في

غير تماس مباشر ، والسلك الرابط بين

الفلزيين هو الذي سمح بانتقال الإلكترونات

6 – ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

دور القنطرة الأيونية هو فصل المتفاعلين

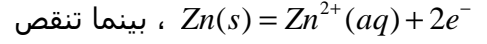
مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد

الكهربائي للمحلول ومرور التيار الكهربائي .

تفسير : عند مرور التيار الكهربائي تزداد

الأيونات Zn^{2+} في المحلول (1) حسب

نصف المعادلة التالية :



أيونات Cu^{2+} في المحلول (2) لكي يكون

هناك توازن على مستوى الشحن تهاجر

الأيونات SO_4^{2-} من المحلول (2) نحو

المحلول (1)

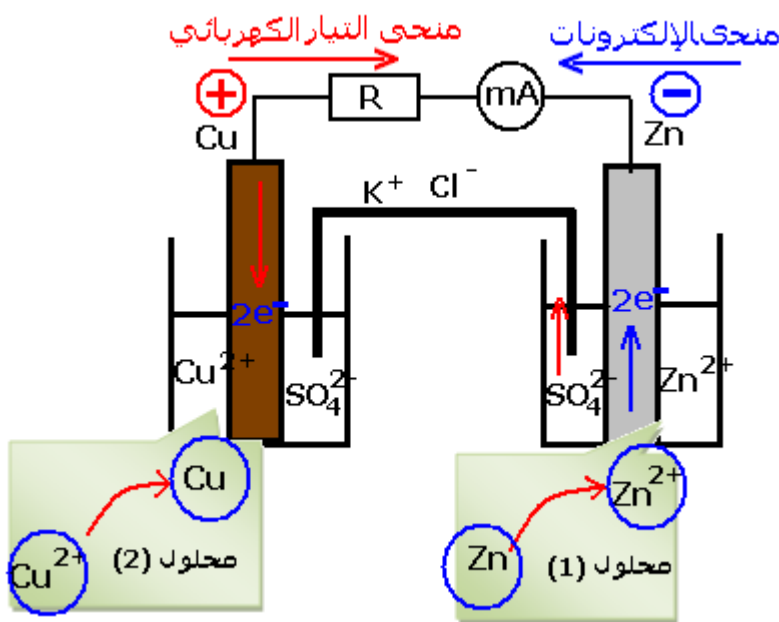
3 – خلاصة :

يمكن أن يحدث انتقال تلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد مختلطة أو منفصلة (عند ربط الفلزيين بموصل كهربائي ووصل المحلولين فيما بينهما بقنطرة أيونية)

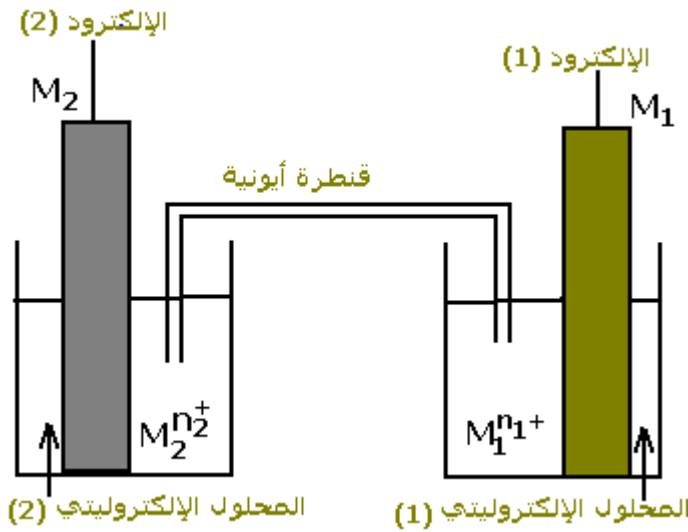
II – تكوين واشتغال عمود

1 – تكوين عمود

يتكون عمود ، عموما ، من :



– صفيحتين فليزيتين M_1 و M_2 الأولى مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق $M_1^{n_1+}$ ،



والثانية مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق $M_2^{n_2+}$.

– قنطرة أيونية ، تصل المحلولين فيما بينهما . نسمي M_2 و M_1 الإلكترودان اللذان يكونان قطبي العمود . وسمي المحلولان المحتويان على الكاتيونات $M_2^{n_2+}$ و $M_1^{n_1+}$ بالمحلولين الإلكتروليتيين .

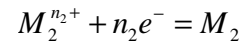
يسمى العمود زنك – نحاس بعمود دانييل نسبة إلى مخترعه . John Daniell

2 – اشتغال العمود

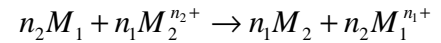
المزدوجتان المتدخلتان خلال اشتغال العمود هما : $M_2^{n_2+} / M_2$ و $M_1^{n_1+} / M_1$ حيث M_1 و M_2 بلعبان دور المختزل .

– M_1 المكون للقطب السالب يتأكسد إلى أيونات $M_1^{n_1+}$ حسب نصف المعادلة : $M_1 = M_1^{n_1+} + n_1e^-$ هذه الأكسدة هي التي تمنح الإلكترونات إلى الدارة الخارجية .

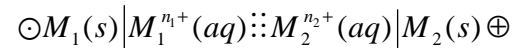
– الكاتيون $M_2^{n_2+}$ الموجودة في المحلول الذي غمر فيه الفلز المكون للقطب الموجب M_2 ، يختزل حسب نصف المعادلة التالية :



حيث ترد الإلكترونات اللازمة لهذا الاختزال من الدارة الخارجية أي أنه خلال اشتغال العمود يحدث تفاعل أكسدة واختزال نمذج معادلته الكيميائية على الشكل التالي :



يمثل هذا العمود بالتبينة اصطلاحية التالية :



يسمى الإلكترود السالب الذي تحدث على مستواه أكسدة الفلز M_1 ، الأنود .

يسمى الإلكترود الموجب الذي تحدث على مستواه اختزال الكاتيون $M_2^{n_2+}$ ، الكاثود

تسمى المقصورة التي تحتوي على الفلز والكاتيون الموافق له بنصف العمود .

3 – مميزات عمود

يتميز العمود مثل كل مولد بالمميزات التالية :

– ثنائي قطب ، أي يتوفر على قطب موجب (P) وقطب سالب (N)

– قوة كهربائية E ويعبر عنها بالفولط

– مقاومة داخلية r

يطبق قانون أوم بين مربطي العمود $U_{PN} = E - rI$

* نحدد قطبية العمود وشدة التيار الكهربائي بواسطة أمبيرمتر (النشاط التجريبي الثاني يمكن من

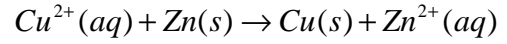
قياس شدة التيار الكهربائي المار في العمود I)

* نحدد قطبية العمود والقوة الكهربائية بواسطة فولطمتر :

نقيس التوتر بين مبرطي العمود عندما لا يمر فيه أي تيار كهربائي ، $U = E - rI$ ، بما أن $I = 0$ فإن $U = E$ وحسب إشارة التوتر المقاس يمكن من تحديد قطبية العمود .
* يمكن كذلك تحديد القوة الكهرومحركة E والمقاومة الداخلية للعمود من خلال مميزته (أنظر السنة جدع علوم مشترك)

III - التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود .

لقد تم التوصل في النشاط التجريبي (2) أن معادلة اشتغال العمود تكتب على الشكل التالي :

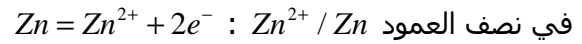
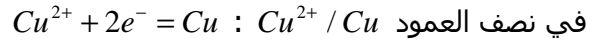


قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي : $K = 4,0.10^{36}$

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}(aq)]_i}{[Cu^{2+}(aq)]_i} = \frac{C'}{C} = 1$$

نحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية :

بما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة المكونة للعمود تتطور في المنحى المباشر للمعادلة عند إغلاق الدارة الكهربائية ويتطور هذا التفاعل إلى أن يصل إلى حالة التوازن حيث $Q_{r,i} = K$.
يمكن منحى التطور المتوقع من معرفة منحى التفاعلين الممكنين على مستوى الإلكترودين بالنسبة للدراسة التي قمنا بها :



أي تنتقل الإلكترونات خارج العمود من إلكترود الزنك نحو إلكترود النحاس . ومنه نستنتج أن منحى التيار التيار داخل وخارج العمود .

خلاصة :

يكون العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن . (التقدم x يزداد ، وخارج التفاعل Q_r يزداد كذلك و $I \neq 0$)

تتطور المجموعة حسب معيار التطور التلقائي

عند التوازن يكون العمود مستهلكاً أي ليس بإمكانه إنتاج أو توليد التيار الكهربائي ($x = x_{eq}$ و

$$Q_{r,eq} = K \text{ أي } I = 0$$

تمرين تطبيقي :

نجز العمود الممثل جانبه :

محلول كلورور الفضة حجمه $V = 50,0ml$ وتركيزه المولي

$C = 0,20mol / \ell$ ؛ محلول كلورور الحديد II حجمه

$V' = 50,0ml$ وتركيزه المولي $C' = 0,10mol / \ell$.

القنطرة الأيونية الملحية من محلول مائي لنترات

البوتاسيوم $K^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ، يشير الفولتметр إلى

توتر سالب .

1 - أعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود .

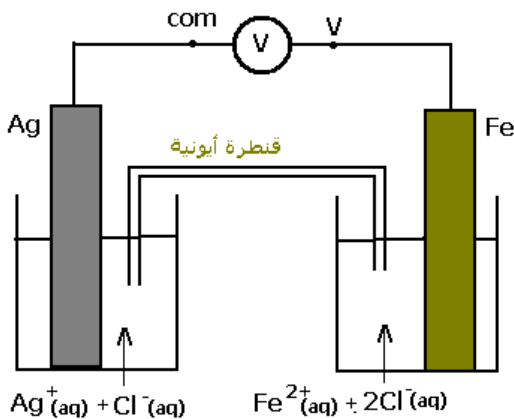
2 - أكتب معادلتى التفاعلين الذين يحدثان على مستوى

الإلأكترودين .

3 - حدد منحى انتقال مختلف حملة الشحن الكهربائية

4 - ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

5 - عند اشتغال العمود ، كيف يتغير تركيز أيونات الفضة ؟ وكيف تتغير كتلة إلكترود الحديد ؟



IV _ الدراسة الكمية لعمود .

1 _ كمية الكهرباء القصوى الممكن تمريرها من طرف عمود .

تعريف :

تساوي كمية الكهرباء القصوى Q_{\max} ، المتدخلة خلال اشتغال مولد كهركيميائي ، القيمة المطلقة للشحنة الكلية للإلكترونات المنتقلة .

$$Q_{\max} = n(e^-) \cdot N_A \cdot |-e| = n(e^-) \cdot F$$

نعرف القيمة المطلقة للشحنة مول واحد من الإلكترونات بالفرادي ونرمز له ب F أي أن $1F = N_A \cdot |-e|$

$$F = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1.6 \cdot 10^{-19} = 9,65 \cdot 10^4 \cdot C \cdot mol^{-1}$$

(تذكير : نعلم أنه خلال المدة الزمنية Δt يمر من المقطع S لموصل كهربائي يمر فيه تيار كهربائي مستمر ، N إلكترون . شحنة كل إلكترون هي $-e$. مجموع الشحن التي تجتاز المقطع S هي :

$N \cdot (-e)$ ، نعرف كمية الكهرباء القصوى التي تجتاز المقطع S خلال المدة الزمنية القصوى Δt_{\max}

$$Q_{\max} = |N \cdot (-e)| = N \cdot e$$

إذا انتقلت $n(e^-)$ مول إلكترون خلال Δt_{\max} فإن كمية الكهرباء في هذه الحالة ستكون :

$$(Q_{\max} = n(e^-) \cdot N_A \cdot |-e| = n(e^-) \cdot F : وبالتالي فستكون العلاقة هي : $n(e^-) = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = n(e^-) \cdot N_A$$$

وحسب تعريف شدة التيار الكهربائي الذي ينتجه العمود خلال المدة الزمنية Δt_{\max} ، $Q_{\max} = I \cdot \Delta t_{\max}$ ،

تسمى Q_{\max} كذلك **سعة العمود**

2 _ حالة تفريغ جزئي .

العمود خزان للطاقة الكهربائية يمكن أن تستهلك هذه الطاقة دفعة واحدة أو في أغلب الحالات تستهلك جزئياً عندما يمرر العمود شحنة كهربائية عبر الدارة خلال مدة زمنية Δt ، دون أن يصل إلى حالة التوازن أي أن التفاعل يحدث بتقدم $x < x_f$ ونعبر في هذه الحالة عن كمية الكهرباء الممررة خلال المدة Δt

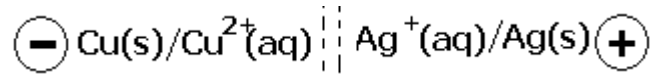
$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot F$$

3 _ كميات المادة المتدخلة .

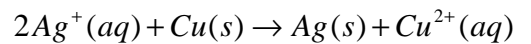
هل يمكن ربط كميات المادة للأنواع المتدخلة في العمود وكمية الكهرباء التي يمررها ؟

تمرين تطبيقي :

لدينا العمود ذو التبيانة الاصطلاحية التالية :



بحيث تتطور المجموعة في المنحى المباشر للمعادلة :



يولد العمود خلال المدة $\Delta t = 1,5 \text{ min}$ ، تياراً شدته $I = 86,0 \text{ mA}$

1 _ أحسب كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة .

2 _ أحسب تغير كمية أيونات النحاس II وتغير كمية مادة أيونات الفضة خلال المدة نفسها .

3 _ استنتج تغير كتلة الفضة التي ستظهر على إلكترود الفضة .