التحولات التلقائية في الأعمدة

I ـ الانتقال التلقائي للإلكترونات

1 ـ الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة .

ـ الدراسة التجريبية :

نمزج في كأس :

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

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

نغمر في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الزنك

1 ـ ماذا نلاحظ ؟

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

2 ـ هل ما يلاحظ يتوافق مع منحى التطور التلقائي المتوقع ؟

نكتب أنصاف المعادلة الموافقة للمزدوجتين الأكسدة واختزال ،

$$\begin{cases} Cu^{2+}/Cu & Cu^{2+}(aq)+2e^- = Cu(aq) \\ Zn^{2+}/Zn & Zn(s) = Zn^{2+}(aq)+2e^- \end{cases}$$

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

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

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

$$Q_{r,i} < K$$

توضع النحاس وتكون أيونات الزنك وهذا ما تؤكده التجربة .

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

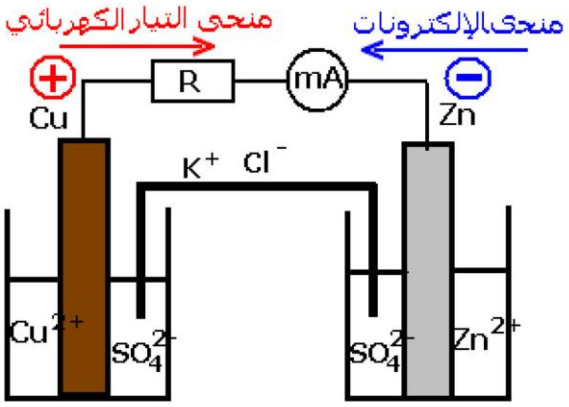
يحدث هذا الانتقال في نفس الخليط الموجود في الكأس أي أن هناك تماس بين الأنواع الكيميائية مما يجعل انتقال الإلكترونات ممكنا .

2 ـ 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 ـ اختزال بين أنواع كيميائية منفصلة .

نغمر صفيحة من النحاس في كأس يحتوي على $V = 20m\ell$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II تركيزه المولي $C = 1,0mol/\ell$.



في كأس ثاني يحتوي على $V' = 20m\ell$ محلول مائي لكبريتات الزنك II تركيزه $C' = 1,0mol/\ell$ ،

نغمر صفيحة من الزنك .

نصل المحلولين بشريط من ورق الترشيح مبلل بمحلول كلورور البوتاسيوم $K^+(aq)+C\ell^-(aq)$

نصل الصفيحتين الفليزتين بجزء دارة تحتوي على مليئميرمتر وموصل أومي مقاومته $R = 10\Omega$ وقاطع التيار . أنظر الشكل ، ثم نغلق قاطع التيار .

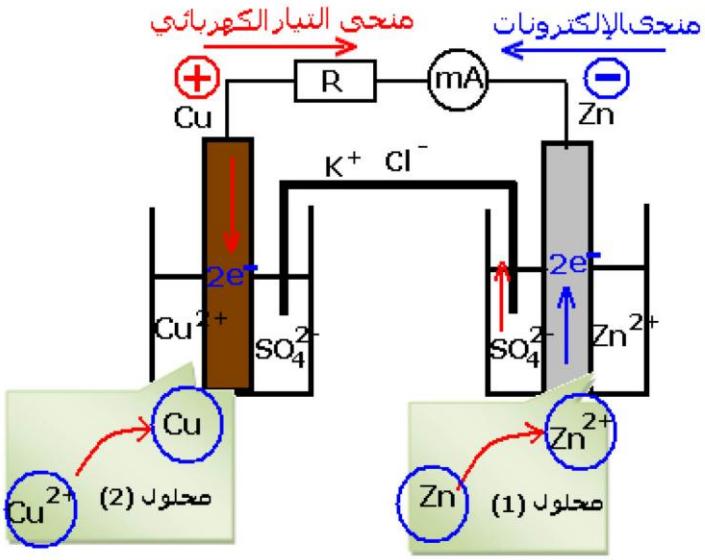
استثمار :

1 ـ حدد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في هذه الدارة ؟

حملات الشحنة المسؤولة عن مرور التيار في هذه الدارة هي :

ـ الإلأكترونات في الصفيحتين وفي أسلاك الربط والموصل الأومي والميليئمبيرمتر .
ـ الأيونات المتوحدة في المحلولين .
2 ـ حدد منحى التيار الكهربائي المشار من طرف المليئمبيرمتر .
التيار الكهربائي يمر من خارج المحلولين من صفيحة النحاس نحو صفيحة الحديد.
3 ـ 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 كالتالي :
تنتقل الأيونات Cu^{2+}, Zn^{2+}, K^{+} في منحى التيار الكهربائي .
تنتقل الأيونات $C\ell^{-}, SO_4^{2-}$ في المنحى المعاكس لمنحى التيار .
4 ـ ماذا يحدث على مستوى التماس فلز ـ محلول في الصفيحتين ؟
على مستوى التماس بين الف
على الشكل التالي :
ـ على مستوى صفيحة الزنك ، تحرر
حسب نصف المعادلة التالية : $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
ـ على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات نتيجة اختزال أيون النحاس
المعادلة التالية : $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} = Cu(s)$
5 ـ قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في النشاط الأول .
نفس التطور السابق أي نحصل على المعادلة التالية :

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



يلاحظ أنه حدث فعلا انتقال الإلكترونات من فلز الزنك إلى أيونات النحاس II وهما في غير تماس مباشر، والسلك الرابط بين الفليزين هو الذي سمح بانتقال الإلكترونات .
6 ـ 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 :
$Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ ، بينما تنقص 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 ـ خلاصة :

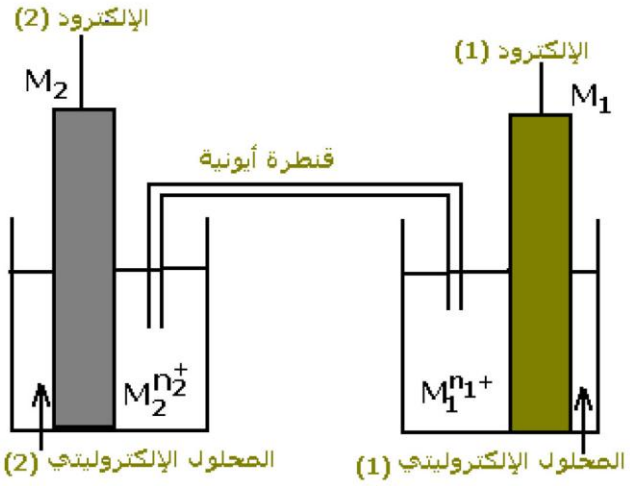
يمكن أن يحدث انتقال تلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل منفصلة (عند ربط الفليزين بموصل كهربائي ووصل المحلولين قيما بينهما بقنطرة أيونية)

II ـ تكوين واشتغال عمود

1 ـ تكوين عمود

يتكون عمود ، عموما ، من :

ـ 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 $M_2^{n_2+}$.



ـ قنطرة أيونية ، تصل المحلولين فيما بينهما .

نسمي M_1 و M_2 الإلكترودان اللذان يكونان قطبي العمود . وسمي المحلولان المحتويان على الكاتيونات $M_1^{n_1+}$ و $M_2^{n_2+}$ بالمحلولين الإلكتروليتين .

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

2 ـ اشتغال العمود

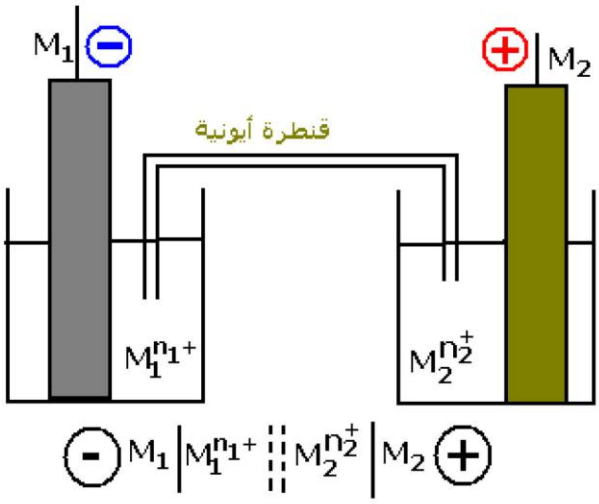
المزدوجتان المتدخلتان خلال اشتغال العمود هما : $M_1^{n_1+}/M_1$ و $M_2^{n_2+}/M_2$ حيث M_1 و M_2 يلعبان دور المختزل .

ـ M_1 المكون للقطب السالب يتأكسد إلى أيونات $M_1^{n_1+}$ حسب نصف المعادلة : $M_1 = M_1^{n_1+} + n_1 e^-$

هذه الأكسدة هي التي تمنح الإلكترونات إلى الدارة الخارجية .

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

$$M_2^{n_2+} + n_2 e^- = M_2$$



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

$$n_2 M_1 + n_1 M_2^{n_2+} \rightarrow n_1 M_2 + n_2 M_1^{n_1+}$$

يمثل هذا العمود بالتبيانة اصطلاحية التالية :

$$\ominus M_1(s) \left| M_1^{n_1+}(aq) :: M_2^{n_2+}(aq) \right| M_2(s) \oplus$$

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 ـ مميزات عمود

يتميز العمود مثل كل مولد بالمميزات التالية :

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

ـ قوة كهرمحركة E ويعبر عنها بالفولط

ـ 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 الكهرمحركة بواسطة قولطمتر :

نقيس التوتر بين مربطي 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 الكهرمحركة E والمقاومة الداخلية لعمود من خلال مميزته (أنظر السنة جدع علوم مشترك)

III ـ التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود .

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

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

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

نحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية : $Q_{r,i} = \dfrac{\left[Zn^{2+}(aq)\right]_i}{\left[Cu^{2+}(aq)\right]_i} = \dfrac{C'}{C} = 1$

بما أن $Q_{r,i} < K$

الكهربائية ويتطور هذا التفاعل إلى أن يصل إلى حالة التوازن حيث $Q_{r,i} = K$.

يمكّن منحى التطور المتوقع من معرفة منحى التفاعلين الممكنين على مستوى الإلكترودين بالنسبة للدارسة التي قمنا بها :

في نصف العمود Cu^{2+}/Cu : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

في نصف العمود Zn^{2+}/Zn : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

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 $I \neq 0$)

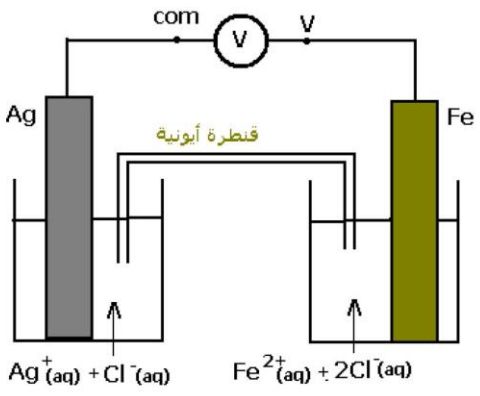
تتطور المجموعة حسب معيار التطور التلقائي

عند التوازن يكون العمود مستهلَكا أي ليس بإمكانه إنتاج أو توليد التيار الكهربائي ($x = x_{eq}$ و $Q_{r,eq} = K$ أي أن $I = 0$)

تمرين تطبيقي :

ننجز العمود الممثل جانبه :

محلول كلورور الفضة حجمه $V = 50,0m\ell$ وتركيزه المولي $C = 0,20mol/\ell$ ؛ محلول كلورور الحديد II حجمه $V' = 50,0m\ell$ وتركيزه المولي $C' = 0,10mol/\ell$.



القنطرة الأيونية الملحية من محلول مائي لنترات البوتاسيوم $K^+(aq) + NO_3^-(aq)$ ، يشير الفولطمتر إلى توتر سالب .

1 ـ أعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود .

2 ـ أكتب معادلتي التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلأكترودين .

3 ـ حدد منحى انتقال مختلف حملة الشحن الكهربائية

4 ـ ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

IV ـ الدراسة الكمية لعمود .

1 ـ 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 .

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

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

$$F = 6,02.10^{23} \times 1.6.10^{-19} = 9,65.10^4.C.mol^{-1}$$

(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 : $N.(-e)$ ، نعرف كمية الكهرباء القصوية التي تجتاز المقطع S خلال المدة الزمنية القصوية Δt_{max} بالعلاقة التالية : $Q_{max} = |N.(-e)| = N.e$

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

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

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

تسمى Q_{max} كذلك **سعة العمود**

2 ـ حالة تفريغ جزئي .

العمود خزان للطاقة الكهربائية يمكن أن تستهلك هذه الطاقة دفعة واحدة أو في أغلب الحالات تستهلك جزئيا عندما يمرر العمود شحنة كهربائية عبر الدارة خلال مدة زمنية Δt ، دون أن يصل إلى حالة التوازن أي أن التافعل يحدث بتقدم $x < x_f$ ونعبر في هذه الحالة عن كمية الكهرباء الممررة خلال المدة Δt بالعلاقة : $Q = I.\Delta t = n(e^-).F$

3 ـ 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 :

$$2Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$$

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

1 ـ أحسب كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة .

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

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