الأستاذ أيوب مرضي	مـــــــادة الـــــــكـــــيـــــمـــيـــــاء	9 صفحات
مستوى الثانية بكالوريا شعبة العلوم التجريبية - ع ر الثانوية التأهيلية	الـجـــزء الثالث: منحى تطور مجموعة كيميائية	

الدرس السابع

التحولات التلقائية في الأعمدة و تحصيل الطاقة

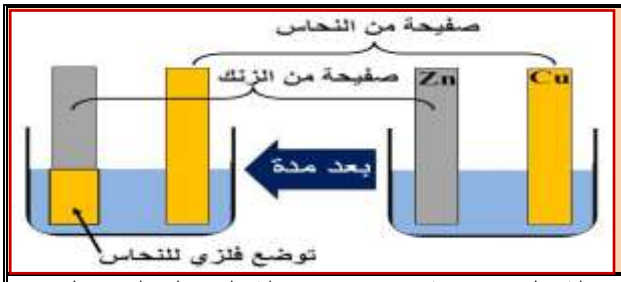
transformations spontanées dans les piles et récupération de l'énergie

I. الانتقال التلقائي للإلكترونات.

1. الانتقال التلقائي المباشر للالكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة:

أ. نشاط تجريبي 1:

في كأس يحتوي على **خليط** من محلول (S_1) حجمه V_1 لكبريتات النحاس الثاني $(Cu^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq})$ ذي تركيز $C_1=1mol/l$. ومحلول (S_2) حجمه $V_1=V_2$ لكبريتات الزنك $(Zn^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq})$ ذي تركيز $C_2=1mol/$، 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 $K=1,9.10^{37}$ و هل توافق النتيجة الملاحظات التجريبية؟

.....

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

ب. خلاصة:

.....

.....

.....

.....

.....

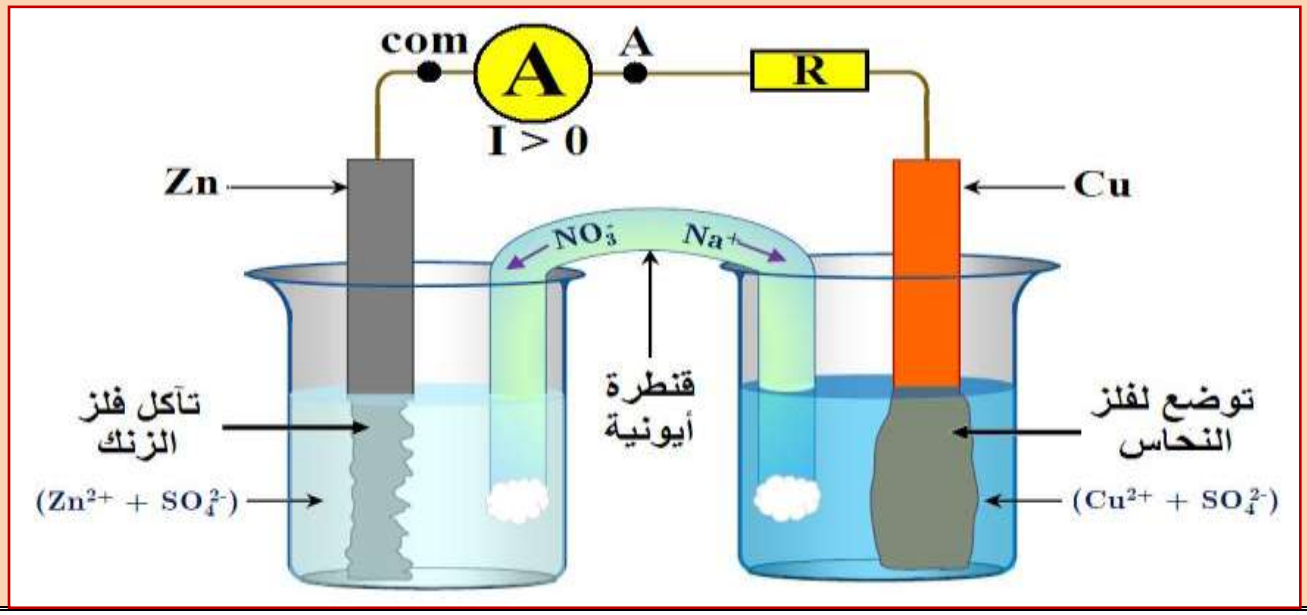
2. الانتقال التلقائي غير المباشر للالكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة:

أ. نشاط تجريبي 2:

نصب في كأس (1) محلول (S_1) لكبريتات النحاس الثاني ($Cu^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$) ذي التركيز $C_1=1mol/L$، ونغمر فيه صفيحة النحاس. ونصب في كأس (2) محلول (S_2) لكبريتات الزنك ($Zn^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$) ذي التركيز $C_2=1mol/L$ و نغمر فيه صفيحة الزنك.

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

نربط الصفيحتين بواسطة جهاز أمبيرمتر 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 الأمبيرمتر؟

.....

.....

.....

.....

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:

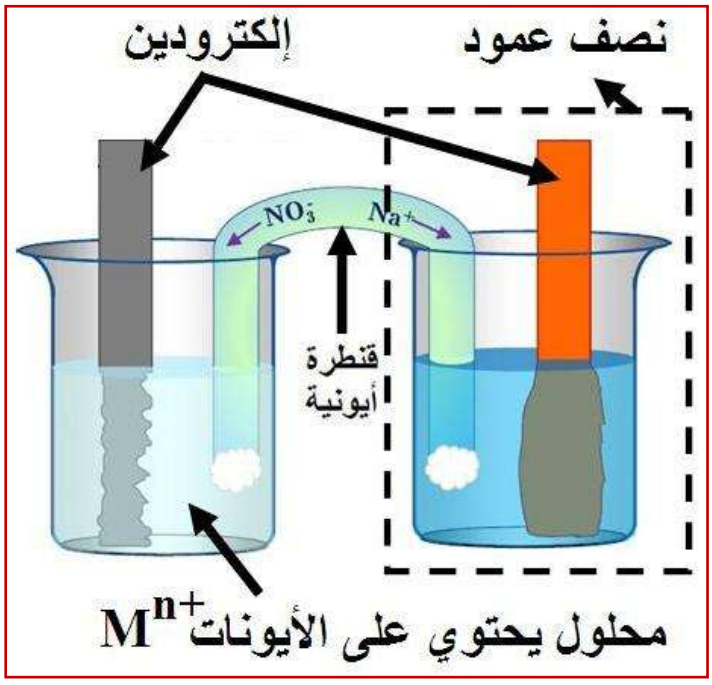
.....

.....

.....

.....

ب. مكونات العمود الكهركيميائي:



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

يرتبط نصفا العمود ..... دورها .....

.....

.....

.....

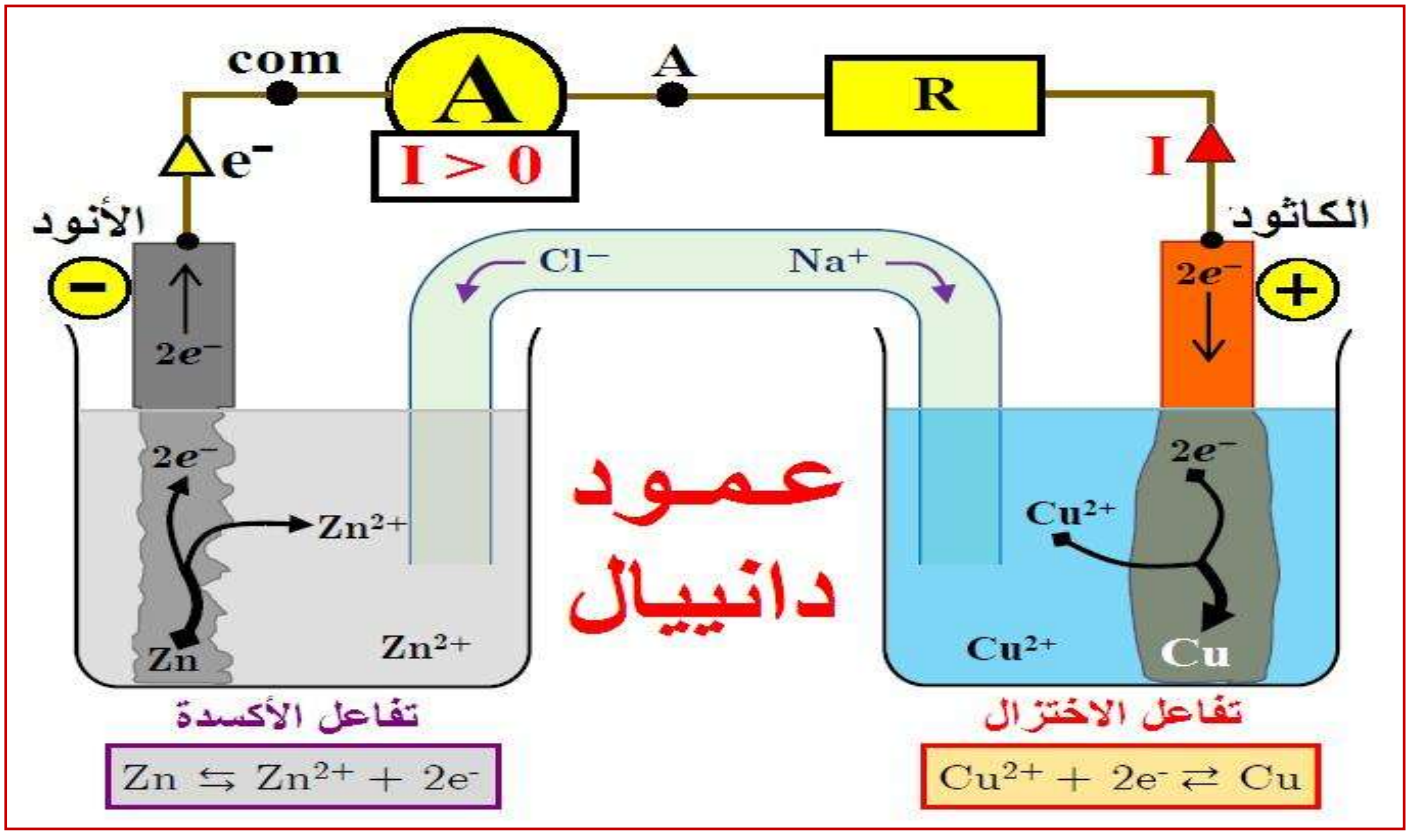
.....

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 دانييال"** ، بحيث: (أنظر تبيانة العمود)

- عند ربط جهاز الأمبيرمتر 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:

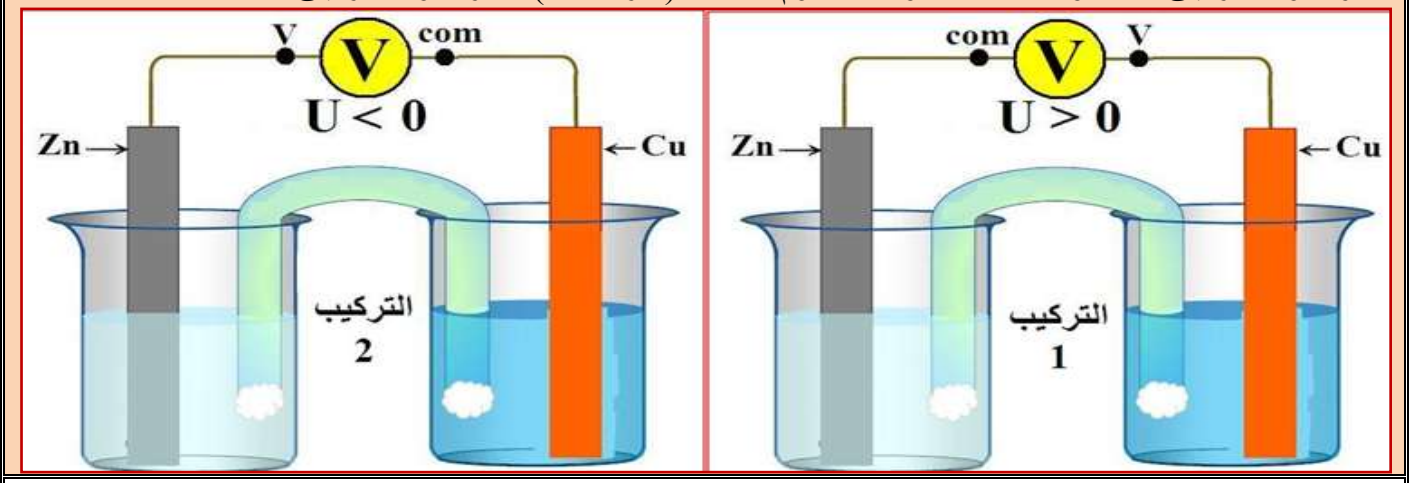
في كل نصف عمود يحدث تفاعل أكسدة أو اختزال بجوار الإلكترود الذي يحتويه، بحيث:

- .....
.....
.....
.....
.....
- .....
.....
.....
.....
.....

3. القوة الكهرمحركة 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، معللا جوابك.

.....
.....
.....
.....
.....

2) ماذا يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولط متر؟

.....
.....
.....

ب. خلاصة:

.....
.....
.....
.....

4. الرمز الاصطلاحي لعمود:

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

مـــثـــال

التمثيل الاصطلاحي لعمود دانييال

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:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ومنه فإن:

بحيث:

- **Q كمية الكهرباء بالكولوم (C).**
- **I شدة التيار الكهربائي بالأمبير (A).**
- **Δt مدة الاشتغال بالثانية (s).**
- **e الشحنة الابتدائية $e=1,6.10^{-19}C$.**
- **N عدد الإلكترونات (بدون وحدة).**
- **N_A ثابتة أفوكادرو $N_A=6,02.10^{-23}mol^{-1}$.**
- **$n(e^-)$ كمية الإلكترونات المتبادلة بـ (mol).**
- **F ثابتة فاراداي $F=96500C.mol^{-1}$.**

2. حصيلة المادة لعمود كهركيميائي: (تطبيق)

الأسئلة

ننجز العمود ألمنيوم – زنك باستعمال مقصورتين، تتكون المقصورة الأولى من صفيحة الألمنيوم مغمورة في كأس يحتوي على حجم $V=100mL$ من محلول مائي لكلورور الألمنيوم $(Al^{3+}_{aq} + 3Cl^-_{aq})$ تركيزه $C_1=[Al^{3+}]_i=4,5.10^{-2}mol/L$. و تتكون المقصورة الثانية من صفيحة الزنك مغمورة في كأس يحتوي على حجم $V=100mL$ من محلول مائي لكبريتات الزنك $(Zn^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq})$ تركيزه $C_2=[Zn^{2+}]_i=4,5.10^{-2}mol/L$.

نوصل المحلولين بقنطرة ملحية $(K^+_{aq} + NO_3^-{}_{aq})$ ثم نركب بين قطبي العمود موصلا أوميا و أمبيرمترا وقاطعا للتيار.

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

- **الكتلة المولية للألمنيوم: $M(Al) = 27\ g/mol$.**
- **الكتلة المولية للزنك: $M(Zn) = 65,4\ g/mol$.**
- **ثابتة فاراداي: $F = 96500C.mol^{-1}$.**
- **ثابتة التوازن المقرونة بالتحول الحاصل داخل العمود عند 25°C هي: $K=10^{90}$.**

1) **اعط 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 معللا جوابك قطبية العمود.
5) اعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود.
6) بعد غلق قاطع التيار نترك العمود يشتغل حتى يستهلك كليا:
   أ. أنشئ الجدول الوصفي للتحول الحاصل.
   ب. أوجد تعبير عمر العمود Δt_{max} بدلالة I , F , V , C_2 . أحسب Δt_{max}.
   ج. استنتج كمية الكهرباء القصوى Q_{max}.
   د. أحسب Δm_{Zn} تغير كتلة الزنك خلال المدة Δt_{max}. استنتج.
   ه. أحسب Δm_{Al} تغير كتلة الألمنيوم خلال المدة Δt_{max}. استنتج.

الأجوبة

V. بعض الأعمدة الاعتيادية.

تستعمل في الحياة اليومية أعمدة متنوعة منها ما هو **ملحي و قلائي 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 القنطرة الأيونية.

♦ الأعمدة الملحية من طراز لوكلانشي:

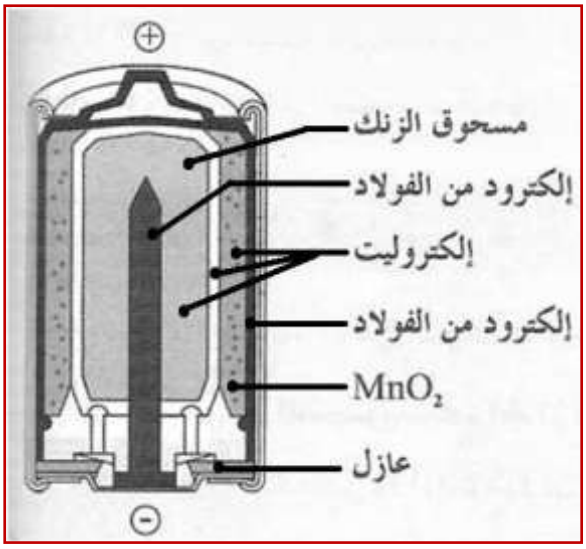
عمود لوكلانشي ,الذي أطلق عليه هذا الاسم نسبة إلى مبتكره العلم لوكلانشي LECLANCHE (1839 – 1882). هو العمود الملحي الأكثر انتشارا ويسمى ملحي لأن إلكتروديه مغموران في محلول مخثر لكلورور الأمونيوم أو كلورور الزنك. يستعمل عمود لوكلانشي في الحالات التي لا تستلزم شدة قوية للتيار ، مثل آلة التحكم عن بعد و ال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

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

$$Zn + 2MnO_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2MnO_2H$$

التبيانة الاصطلاحية للعمود هي:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+}//MnO_2/C\ (+)$$



♦ الأعمدة القلائية من طراز مالوري:

في الأعمدة القلائية نجد المتفاعلات نفسها التي في عمود لوكلانشي ,لكن الإكترودين مغموران في محلول قاعدي مخثر لهيدروكسيد البوتاسيوم وترجع تسمية هذه الأعمدة إلى عنصر البوتاسيوم الذي ينتمي لمجموعة القلائيات.

تعتبر الأعمدة القلائية أكثر جودة من الأعمدة الملحية ,لجودة التوصيل الكهربائي في محلولها الالكتروليتي.

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

$$Zn + 2MnO_2 + 2HO^- + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2MnO_2H$$

التبيانة الاصطلاحية للعمود هي:

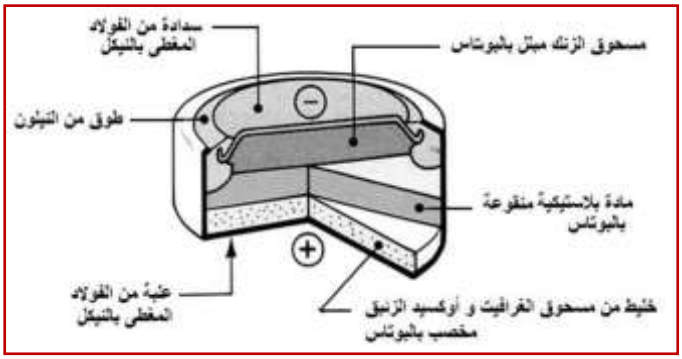
$$(-)\ Zn/Zn(OH)_4^{2-}//MnO_2/C\ (+)$$

♦ أعمدة الليثيوم:

في أعمدة اللثيوم ,يُعوض الزنك باللثيوم ,وهو مختزل قوي يتفاعل بشدة مع الماء ,والمحلول الالكتروليتي المخثر 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 اللثيوم إعطاء كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية ,وتوجد في الأسواق على أشكال مختلفة.

♦ الأعمدة على شكل قرص:

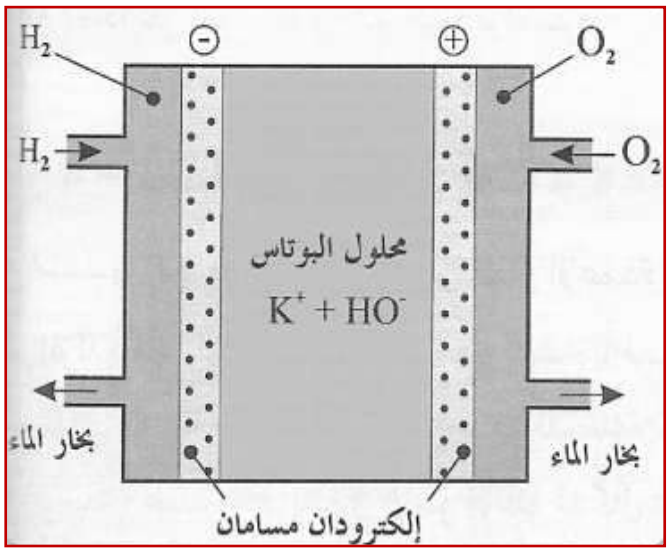


توجد أعمدة قلائية على شكل أقراص ، حيث عوِّض أوكسيد المنغنيز MnO_2 بأوكسيد الفضة أو أوكسيد الزئبق أو ثنائي الأوكسجين ، وتتميز بصغر حجمها و طول مدة اشتغالها.

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

$$Zn + Ag_2O + 2HO^- + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2Ag$$

♦ 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 الكاتود ,أما الالكتروليت المستعمل فهو إما قلائي (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:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$$