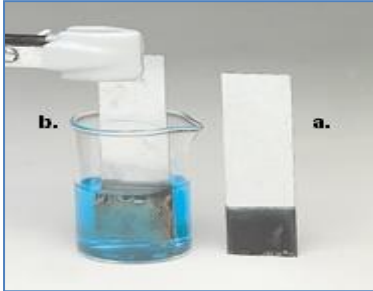


## التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

### Les transformations spontanées dans les piles et production d'énergie

الجزء الثالث :  
 منحنى تطور مجموعة  
 كيميائية  
 الوحدة 7  
 س 5 / س 7



### 1- الانتقال التلقائي للإلكترونات :

#### 1-1- الانتقال التلقائي المباشر :

نمزج في كأس حجما  $V_1 = 20 \text{ mL}$  من محلول كبريتات النحاس (II) تركيزه  $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  و حجما  $V_2 = 20 \text{ mL}$  من محلول كبريتات الحديد (II) تركيزه  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . نغمز في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الحديد .

أ- ما التغيرات الملاحظة داخل المجموعة ؟

نلاحظ اختفاء تدريجي للون الأزرق وتوضع النحاس على فلز الحديد وظهور تدريجي للون الأخضر .

ب- حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتفاعلين واكتب نصف معادلة كل منهما ثم استنتج معادلة التفاعل بين  $Fe(s)$  و  $Cu^{2+}(aq)$  .

المزدوجتان المتدخلتان:  $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$  و  $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$

نصفي معادلة التفاعل  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

معادلة التفاعل  $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$

ج- اعط تعبير خارج التفاعل البدئي المقرون بالتحول واحسب قيمته .

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}(aq)]_i}{[Cu^{2+}(aq)]_i} = \frac{n_i(Fe^{2+}(aq))}{n_i(Cu^{2+}(aq))} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} = \frac{C_2}{C_1} = 1$$

لدينا

د- علما أن ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل هي  $K = 10^{26}$  عند

$25^\circ C$  ، استنتج منحنى تطور المجموعة . هل تحقق معيار التطور التلقائي ؟

بما أن  $Q_{r,i} = 1 < K$  فحسب معيار التطور يجب أن تتطور المجموعة في المنحنى المباشر أي في

منحنى توضع فلز النحاس على صفيحة الحديد وتكون الأيونات  $Fe^{2+}(aq)$  وهو ما تؤكد التجربة .

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

عند تماس الأيونات  $Cu^{2+}(aq)$  مع  $Fe(s)$  يحدث انتقال الإلكترونات من فلز الحديد إلى الأيونات  $Cu^{2+}(aq)$

عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد **مختلطة** ، يكون الانتقال التلقائي للإلكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد مزدوجة أخرى **مباشر** .



### 1-2- الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية منفصلة :

نغمز صفيحة من الحديد في كأس تحتوي على  $100 \text{ mL}$  من محلول كبريتات الحديد (II) تركيز  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  .

نغمز صفيحة من النحاس في كأس تحتوي على  $100 \text{ mL}$  من محلول كبريتات النحاس (II) تركيز  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  .

نصل المحلولين بواسطة شريط من ورق الترشيح مبلل بمحلول نترات الأمونيوم .

نصل الصيحتين الفلزيتين بجزء دائرة يحتوي ميليأميتر متر وموصل أومي مقاومته  $R = 10 \Omega$  .

أ- اجرد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن مرور التيار

الكهربائي في هذه الدارة .

إن حملات الشحنة الكهربائية هي :

الإلكترونات الحرة في الصيحتين وأسلاك الربط والموصل الأومي

و الميليأميتر متر .

الأيونات المتواجدة في المحلولين و ورق الترشيح .

ب- ما هو منحى التيار الكهربائي الذي يشير إليه الميليأميتر متر ؟

يبين منحى تركيب الميليأميتر متر وإشارة القيمة التي يشير إليها ،

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

ج- استنتج منحى انتقال مختلف حملات الشحنة الكهربائية .

تنتقل الإلكترونات في المنحى المعاكس لمنحى التيار أي من صفيحة الحديد إلى صفيحة النحاس .

تنتقل الكاتيونات  $Cu^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  و  $NH_4^+$  في منحى التيار ، وتنتقل الأنيونات  $SO_4^{2-}$  و

$NO_3^-$  في المنحى المعاكس لمنحى التيار .

د- ماذا يحدث على مستوى التماس فلز-محلول و في المحلولين ؟

على مستوى التماس فلز- محلول و في المحلولين يحدث تغيير في طبيعة حملات الشحنة الكهربائية :

على مستوى صفيحة الحديد تحرر الإلكترونات بسبب أكسدة فلز الحديد :  $Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات بسبب اختزال  $Cu^{2+}$  :  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

ه- قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في الفقرة 1-2 .

نلاحظ نفس التطور معادلته :  $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$

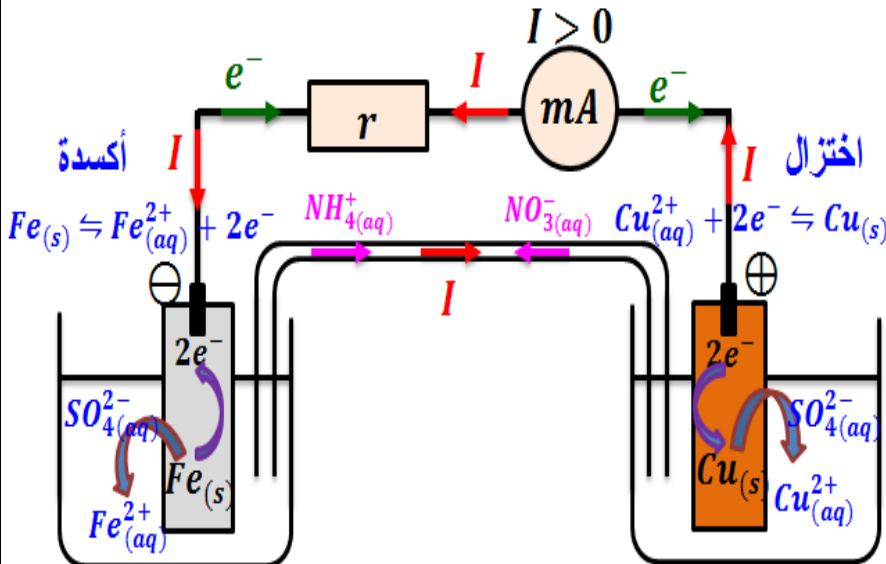
يحدث انتقال الإلكترونات من فلز الحديد  $Fe(s)$  إلى أيونات النحاس (II)  $Cu^{2+}(aq)$  وهما في غير تماس

مباشر ، فالسلك الرابط بين الفلزين هو الذي يسمح بمرور الإلكترونات .

و- ما دور القنطرة الأيونية ؟

القنطرة الأيونية تفصل المتفاعلين مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الإلكتروني للمحلول و مرور

التيار الكهربائي .



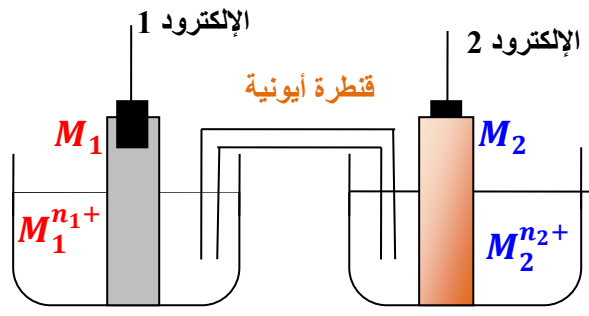
عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد منفصلة ، يكون الانتقال التلقائي للإلكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد مزدوجة أخرى غير مباشر عبر دائرة خارجية وبعد ربطهما بقنطرة ملحية .

## 2- تكوين واشتغال عمود :

العمود هو مولد كهربائي يحول الطاقة الكيميائية الناتجة عن تفاعل أكسدة - اختزال تلقائي ، إلى طاقة كهربائية .

### 1-2 مكونات عمود :

يتكون عمود من مقصورتين تسميان نصف عمود مرتبطين كهربائياً بواسطة قنطرة ملحية .  
يحتوي كل نصف عمود على مؤكسد و مختزل مرافق .



يمكن إنجاز عمود باستعمال صفيحتين فلزيتين  $M_1$  و  $M_2$  ، الأولى مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق  $M_1^{n1+}$  ، والثانية مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق  $M_2^{n2+}$  ، وربط المحلولين بقنطرة أيونية تضمن مرور التيار الكهربائي داخل العمود والحيداء الكهربائي للمحلولين .

يسمى الفلزان  $M_1$  و  $M_2$  **الإلكترودان** وهما اللذان يكونان قطبي العمود .

### ملحوظة :

يمكن تعويض القنطرة الأيونية بجدار مسامي يسمح بحركة الأيونات .

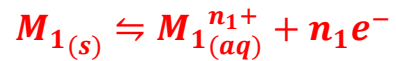
### 2-2 اشتغال عمود :

خلال اشتغال العمود يتم تحويل طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية ، مما يحدث

مروراً منظماً للإلكترونات ، حيث :

أكسدة الفلز  $M_1$  ( المكون للقطب السالب ) إلى الأيونات

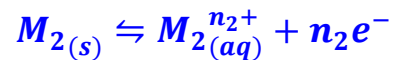
$M_1^{n1+}$  حسب نصف المعادلة



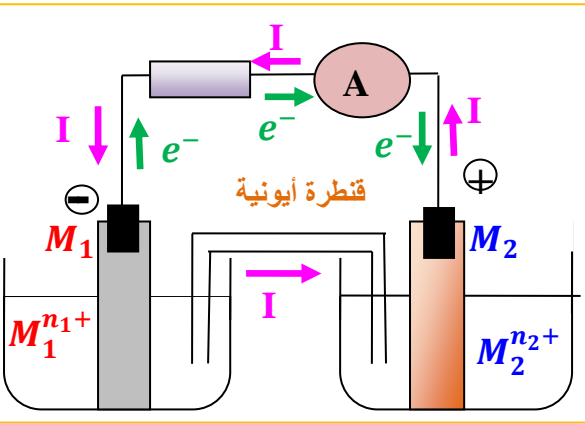
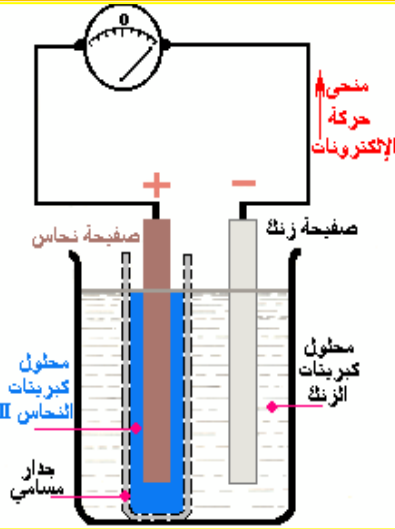
يسمى هذا الإلكتروود الذي تحدث بجواره الأكسدة **أنوداً** .

اختزال الفلز  $M_2$  ( المكون للقطب الموجب ) إلى الأيونات

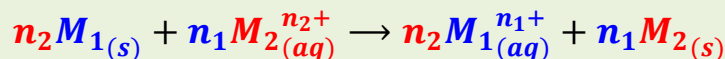
$M_2^{n2+}$  حسب نصف المعادلة



يسمى هذا الإلكتروود الذي تحدث بجواره **الاختزال كاثوداً** .



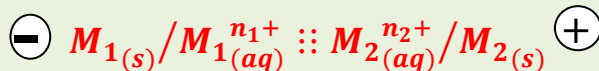
أثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل أكسدة - اختزال حسب المعادلة التالية :



⊕ تنتقل الإلكترونات في الدارة الخارجية من الأنود إلى الكاثود .

⊕ في القنطرة الملحية تنتقل الأيونات نحو نصف العمود الأنودي و الكاتيونات نحو

نصف العمود الكاثودي .



التمثيل الاصطلاحي لهذا العمود :

**3-2- مميزات عمود:**

ننجز عمود دانيال المكون من فلز الزنك - فلز النحاس .

أ- في أي محلول نغمر صفيحة الزنك ؟

نغمر صفيحة الزنك في محلول يحتوي على الأيونات  $Zn^{2+}_{(aq)}$  .

ب- في أي محلول نغمر صفيحة النحاس ؟

نغمر صفيحة النحاس في محلول يحتوي على الأيونات  $Cu^{2+}_{(aq)}$  .

ج- ما دور القنطرة الأيونية المكونة من محلول مختل  $K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  ؟

تضمن القنطرة الأيونية التوصيل الكهربائي بين المقصورتين .

د- كيف يركب الأمبيرمتر لتحديد قطبية العمود وشدة التيار ؟

ليمرر العمود التيار الكهربائي ، نركب بين مرابطيه موصلًا

أوميا مقاومته صغيرة .

يركب الأمبيرمتر على التوالي مع العمود حيث يشير

الأمبيرمتر إلى قيمة موجبة إذا كان المرابط  $A$  متصل

بالقطب الموجب للعمود والمرابط  $com$  متصل بالقطب

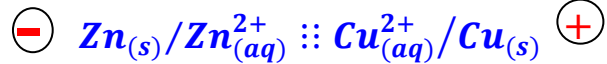
السالب للعمود ، وفي حالة إشارة الأمبيرمتر إلى قيمة

سالبة فإن المرابط  $A$  متصل بالقطب السالب للعمود

والمرابط  $com$  متصل بالقطب الموجب للعمود .

إن ، القطب الموجب هو صفيحة النحاس و القطب السالب هو صفيحة الزنك .

ه- اعط التبيانة الاصطلاحية للعمود .



و- كيف يركب الفولطمتر لتحديد قطبية العمود و القوة الكهرومحرركة للعمود ؟

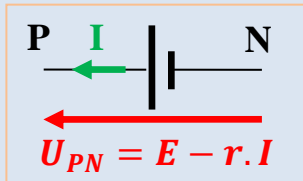
من أجل تحديد القوة الكهرومحرركة ، نركب الفولطمتر بين مرابطي عمود معزول ( $I = 0$ ) ، حيث إذا كان

الفولطمتر يشير إلى قيمة موجبة  $U_{PN} = E$  ، فإن كان المرابط  $V$  متصل بالقطب الموجب للعمود والمرابط

$com$  متصل بالقطب السالب للعمود ، وفي حالة إشارة الفولطمتر إلى قيمة سالبة  $U_{NP} = -E$  ، فإن

المرابط  $V$  متصل بالقطب السالب للعمود والمرابط  $com$  متصل بالقطب الموجب للعمود .

يتميز العمود بـ :



قطب موجب  $P$  و قطب سالب  $N$  .

قوة كهرومحرركة  $E$  يعبر عنها بالفولط  $V$  .

مقاومة داخلية  $r$  .

يمكن الأمبيرمتر المركب على التوالي مع العمود من تحديد شدة التيار وقطبية العمود .

يمكن الفولطمتر المركب بين مرابطي عمود معزول من تحديد قطبية العمود و قيمة القوة

الكهرومحرركة  $E$  حيث | التوتر الذي يشير إليه الفولطمتر |  $E =$  أيًا كان منحى تركيبه .

تأثر درجة الحرارة و تركيز الأيونات الفلزية على القوة الكهرومحرركة للعمود .

**3- التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود:**

معادلة التفاعل عند اشتغال عمود دانيال ( زنك - نحاس )  $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

ثابتة التوازن للتفاعل هي  $K = 1,9 \cdot 10^{37}$  عند  $25^\circ C$  ونعتبر مثلا  $[Zn^{2+}_{(aq)}]_i = [Cu^{2+}_{(aq)}]_i = 0,1 mol.L^{-1}$

إذن  $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1$  وبما أن  $Q_{r,i} < K$  فإن المجموعة تتطور تلقائياً في المنحى المباشر

عند إغلاق الدارة ، وهذا يستمر هذا التطور إلى وصول المجموعة حالة التوازن  $Q_{r,eq} = K$  .

- يكونُ العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن .
- يمكن معيار التطور التلقائي من تحديد منحى انتقال حملات الشحنة في عمود .
- يكون العمود ، عند التوازن ، مستهلكا ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي .

#### 4- الدراسة الكمية لعمود :

##### 4-1- كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود :

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

$$Q = N \cdot e = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \cdot F$$

حيث  $Q$  : كمية مادة الإلكترونات المتبادلة .

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ : ثابتة أفوگادرو}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \text{ : الشحنة الابتدائية}$$

$F$  : الفاردي وهي شحنة مول واحد من الإلكترونات .

يعبر عن كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود يزود الدارة بتيار

$$Q = I \cdot \Delta t \text{ : كهربائي شدته } I \text{ ثابتة خلال مدة } \Delta t \text{ بالعلاقة}$$

تعرف القيمة المطلقة لشحنة مول من الإلكترونات ، الفاردي نرسم له  $F$  :

$$F = N_A \cdot e$$

$$= 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$\times 1,6 \cdot 10^{-19}$$

$$= 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$Q_{\max} = I \cdot \Delta t_{\max}$$

##### 4-2- كميات المادة المتدخلة :

ليكن العمود ذو التنيانة الاصطلاحية التالية



تتطور المجموعة في المنحى المباشر للمعادلة :  $2\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$

يولد العمود ، خلال المدة  $\Delta t = 1,5 \text{ min}$  ، تيارا شدته ثابتة  $I = 86,0 \text{ mA}$  .  
أ- ما هي كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة ؟

$$Q = I \cdot \Delta t = 86,0 \cdot 10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,74 \text{ C} \text{ لدينا}$$

ب- احسب تغير كمية أيونات النحاس (II) وتغير كمية أيونات الفضة خلال المدة نفسها ؟  
ننشئ جدول التقدم :

$2\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم	حالة المجموعة
$n_i(\text{Ag}^+)$	$n_i(\text{Cu})$	$n_i(\text{Ag})$	$n_i(\text{Cu}^{2+})$	0	الحالة البدئية
$n_i(\text{Ag}^+) - x$	$n_i(\text{Cu}) - x$	$n_i(\text{Ag}) + 2x$	$n_i(\text{Cu}^{2+}) + x$	x(t)	خلال التحول

تحدث الأكسدة على مستوى إلكترود النحاس ، يعبر عنه بنصف المعادلة  $\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$

لدينا  $n(e^-) = 2n_p(\text{Cu}^{2+})$  و من خلال الجدول لدينا  $n_p(\text{Cu}^{2+}) = x$  إذن  $n(e^-) = 2x$

$$x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} = \frac{7,74}{2 \times 9,65 \cdot 10^4} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \text{ وبالتالي}$$

تظهر الأيونات  $Cu^{2+}$  إذن  $\Delta n(Cu^{2+}) > 0$   
تختفي الأيونات  $Ag^+$  إذن  $\Delta n(Ag^+) < 0$

ومنه فإن  $\Delta n(Cu^{2+}) = x = 4.10^{-5} mol$   
و  $\Delta n(Ag^+) = -2x = -8.10^{-5} mol$

ملحوظة:

يمكن اتباع نفس الطريقة انطلاقاً من  $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$  مع  $n(e^-) = n_p(Ag^+) = 2x$



### 5- بعض الأعمدة الاعتيادية :

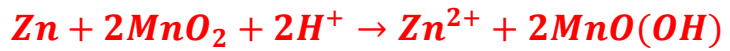
تستعمل في الحياة اليومية أعمدة متنوعة منها ما هو ملحي و قلاني وأعمدة بالليثيوم ... لها أشكال وأحجام مختلفة .

يتعلق توتر استعمال 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 ، أساساً ، بمكونات القطرة الأيونية .

### 1-5 الأعمدة الملحية أو عمود لوكلانشي (Leclanché) :

يستعمل عمود لوكلانشي في الحالات التي لا تستلزم شدة قوية للتيار ، مثل آلة التحكم عن بعد و المحسبة ومصباح الجيب ... يتكون العمود الملحي من إلكترودين مغمورين في محلول مختر لكلورور الأمونيوم أو كلورور الزنك .

تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :



التبiana الاصطلاحية للعمود هي :



### 2-5 الأعمدة القلانية :

يعتمد العمود القلاني من نوع مالوري (Mallory) نفس

المتفاعلين  $Zn$  و  $MnO_2$  المستعملين في العمود الملحي ، غير

أن الإلكتروليت عوض بمحلول قاعدي مختر لهيدروكسيد

البوتاسيوم ( قلاني بسبب الطبيعة القلانية لعنصر البوتاسيوم) .

تعتبر الأعمدة القلانية أكثر جودة من الأعمدة الملحية نظراً لجودة

التوصيل الكهربائي في محلولها الإلكتروليتي ومقاومته الداخلية

الصغيرة ، مما يجعل مدة اشتغاله أطول . تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :



التبiana الاصطلاحية للعمود هي :  $\oplus$  فولاذ  $MnO(OH)/MnO_2/C$   $\ominus Zn_{(s)}/Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$

### 3-5 الأعمدة على شكل قرص :

توجد أعمدة قلانية على شكل أقراص ، حيث عوض أوكسيد

المنغنيز  $MnO_2$  بأوكسيد الفضة أو أوكسيد الزئبق أو ثنائي

الأوكسجين ، وتتميز بصغر حجمها و طول مدة اشتغالها .

تكتب معادلة اشتغال عمود بأوكسيد الفضة كالتالي :

