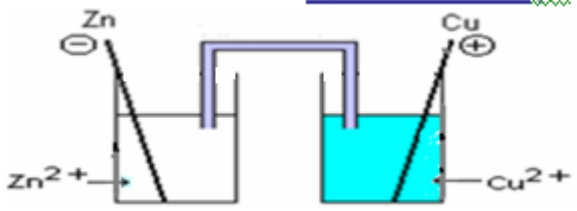
التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

I الانتقال التلقائي للإلكترونات في عمود كهربائي:

1) وصف عمود دانيل Pile Daniell

يمكن استعمال ورق ترشيح مبلل بأحد المحلولين كقنطرة أيونية



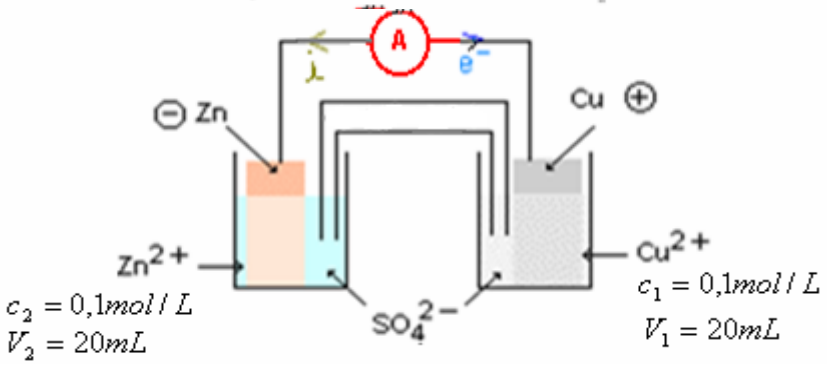
يتكون عمود دانيال من :

- صفيحة من النحاس مغمورة في محلول مائي لكبريتات النحاس $(Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$ وهو النصف الأول للعمود ويسمى : إلكترود.
- صفيحة من الزنك مغمورة في محلول مائي لكبريتات الزنك. $(Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)})$ وهو النصف الثاني للعمود ويسمى كذلك : إلكترود
- قنطرة أيونية مكونة من محلول مُخثَّر $(K^+ + Cl^-)$، تربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، تلعب دور التوصيل الكهربائي بينهما.

2) اشتغال عمود دانيال:

أ قطبية العمود:

بتركيب جهاز الأمبيرمتر (أو الفولطميتر) بين مربطي العمود يتبين أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل قطبه السالب



يمر التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية من صفيحة النحاس نحو صفيحة الزنك ، و الإلكترونات لها عكس منحى التيار الكهربائي ، أي تمر من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس (انظر الشكل).

ب- التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

تبين التجربة أن إلكترود الزنك تتآكل خلال اشتغال العمود وذلك ناتج عن أكسدة فلز الزنك وفق نصف المعادلة التالية :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

بينما نحصل على توضع النحاس على صفيحة النحاس وذلك ناتج عن اختزال أيونات النحاس وفق نصف المعادلة التالية :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

ومنه نستنتج ما يلي :

$Zn_{(s)} ----- > Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ الإلكترود السالب: تحدث على مستواه الأكسدة و يسمى بالأنود.

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- ----- > Cu_{(s)}$ الإلكترود الموجب: يحدث على مستواه الاختزال و يسمى بالكاثود.

و معادلة التفاعل التلقائي الحاصل خلال اشتغال العمود هي : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل: $K = 1,9 \times 10^{37}$ في العمود $[Cu^{2+}]_i = 0,1mol/L$ و $[Zn^{2+}]_i = 0,1mol/L$

لنبين أن هذا التفاعل تلقائي: القيمة البدئية لخارج التفاعل السابق بالنسبة للعمود هي :

$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0,1}{0,1} = 1 \Leftarrow Q_{r,i} < K \Leftarrow$ يتطور التفاعل في منحى زيادة قيمة Q_r أي في المنحى المباشر وهو ما يوافق التحول التلقائي الذي يمكن أن يحدث بين المزدوجتين : Cu^{2+}/Cu و Zn^{2+}/Zn.

ج- دور القنطرة الأيونية:

يتجلى دور القنطرة الأيونية في الربط بين المحلولين دون أن يختلطا ، مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الكهربائي للمحلولين.

بحيث أثناء اشتغال العمود يتزايد تركيز الأيونات Zn^{2+} في محلول كبريتات الزنك و يتناقص تركيز الأيونات Cu^{2+} في محلول كبريتات النحاس ، وللحفاظ على الحياد الكهربائي تهاجر عبر القنطرة الأيونية من محلول كبريتات النحاس نحو محلول كبريتات الزنك SO_4^{2-}.

د- التبيانة الاصطلاحية لعمود دانيال:

$$\ominus \; Zn_{(s)} / Zn^{2+}_{(aq)} \;\vdots\; Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)} \; \oplus$$

بجوار الأنود: $N ----> N^{n+} + ne^-$ الأكسدة الأنودية.

بجوار الكاثود: $M^{m+} + me^- ----> M$ الاختزال الكاثودي.

تمنح الأكسدة الأنودية الإلكترونات عبر الدارة الخارجية وتستهلك بالاختزال الكاثودي. إذن أثناء اشتغال العمود يحدث تفاعل الأكسدة والاختزال التالي:

$$m\underset{(s)}{N} + n\underset{(aq)}{M^{m+}} ----> m\underset{(aq)}{N^{n+}} + n\underset{(s)}{M}$$

◄ العمود يشتغل وينتج الطاقة الكهربائية ما دام خارج التفاعل $Q_{r,i} < K$ وعندما يصل العمود إلى حالة التوازن يصبح مستهلكا $Q_{r,eq} = K$

(ليس بإمكانه توليد التيار الكهربائي)

II تحديد قطبية العمود:

1) تحديد قطبية العمود:

لتحديد قطبية العمود نستعمل إحدى الطريقتين التاليتين :

- الطريقة الأولى: نربط جهاز أميرميتر بين مربطي العمود .

إذا أشار إلى شدة تيار كهربائي موجبة فإن مربطه COM مرتبط بالقطب السالب للعمود.

وإذا أشار إلى شدة تيار كهربائي سالبة فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود.

- الطريقة الثانية: بمعرفة المزدوجتين مؤكسد-مختزل المكونتين للعمود ، نكتب المعادلة الحصيلة الممكن حدوثها خلال اشتغال العمود ثم نحدد قيمة خارج التفاعل عند البداية ونقارنه مع ثابتة التوازن نحصل على منحى تطور التفاعل الحاصل في العمود.

وبذلك تتم معرفة الالكترود التي تخضع للأكسدة أي التي تمثل الأنود والالكترود الأخرى هي الكاثود.

2) تعميم :

بصفة عامة يتكون العمود من:

- صفيحة فلزية M مغمورة في محلول مائي يحتوي على كاتيونات هذا الفلز M^{m+} ، وهي تمثل الإلكترود الأولى للعمود.
- وصفيحة فلزية N مغمورة في محلول يحتوي على كاتيونات هذا الفلز N^{n+} ، وهي تمثل الإلكترود الثانية للعمود.
- قنطرة أيونية تربط بين المحلولين .

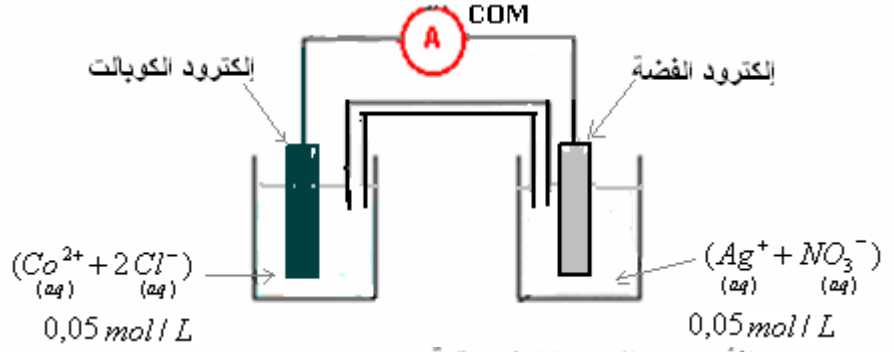
التبيانة الاصطلاحية للعمود:

$$\ominus \; N_{(s)} / N^{n+}_{(aq)} \;\vdots\; M^{m+}_{(aq)} / M_{(s)} \; \oplus$$

III تطبيقات:

مثال رقم 1 : تطبيق رقم 5 ص 127 الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء.

نهجز العمود الممثل أسفله:



يشير الأمبيرمتر إلى شدة تيار سالبة .

-1- أعط التبيانة الاصطلاحية للعمود بعد تحديد قطبية العمود.

-2- اكتب معادلتي التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلكترودين.

-3- ما هو دور القنطرة الأيونية؟

-4) احسب قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية.

الأجوبة

-1-) بما أن الأمبيرمتر يشير إلى شدة تيار سالبة، فإن مربطه COM مرتبط بالقطب الموجب للعمود. إذن إلكترود الفضة تلعب دور القطب الموجب للعمود وبالتالي : التبيانة الإصلاحية للعمود:

$$(-)\ Co / Co^{2+} \ \| \ Ag^{+} / Ag\ (+)$$

-2-) بجوار الأنود (الأكسدة الأنودية) $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$

بجوار الكاثود (الاختزال الكاثودي) $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$

-3-) القنطرة الأيونية تلعب دور التوصيل الكهربائي بين المحلولين . تهاجر عبرها الايونات من أجل تحقيق الحياد الكهربائي للمحلولين

-4) حصيلة التفاعل الذي يحدث خلال اشتغال العمود :

$$Co_{(s)} + 2\,Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Co^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

خارج التفاعل في الحالة البدئية:

$$Q_{r,i} = \frac{[Co^{2+}]_i}{[Ag^{+}]_i^2} = \frac{0,05}{(0,05)^2} = 20$$

.....

5) أثناء اشتغال العمود يتناقص تركيز الايونات Ag^{+} ويتزايد تركيز الايونات Co^{2+} وبالتالي تتزايد قيمة خارج التفاعل .

مثال رقم 2 : تطبيق 120 الكتاب المدرسي المفيد في الكيمياء.

نصل بواسطة قنطرة أيونية نصفي العمود التاليين :

-إلكترود من النحاس Cu مغمورة في محلول مائي لكبريتات النحاس $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ ، $[Cu^{2+}] = 0,05 mol/L$

-إلكترود من الفضة Ag مغمورة في محلول مائي لنترات الفضة $(Ag^{+} + NO_3^{-})$ ، $[Ag^{+}] = 0,01 mol/L$

علما أن ثابتة التوازن التالي: $2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ $\quad k = 2,6.10^{-16}$

1-عين منحى التحول التلقائي للتوازن السابق ، واستنتج معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود ،

2 -اكتب معادلتي التفاعلين اللذين يحدثان على مستوى الإلكترودين.واستنتج قطبية العمود.

3- أعط التبيانة الاصطلاحية للعمود.

الإجابة

---

1 – لنحدد القيمة البدئية لخارج التفاعل السابق بالنسبة للعمود : $Q_{r,i} = \frac{[Ag^{+}]^2}{[Cu^{2+}]} = \frac{(0,01)^2}{(0,05)} = 2.10^{-3}$

لدينا : $Q_{r,i} > k$ إذن تتطور المجموعة السابقة تلقائيا في المنحى غير المباشر أي المنحى (2).

$$2\,Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

2-بجوار الانود يحدث الأكسدة الأنودية التالية : $Cu --> Cu^{2+} + 2e^-$ وهي توافق القطب السالب للعمود.

بجوار الكاتود : يحدث الاختزال الكاتودي $Ag^+ + e^- --> Ag$ وهي توافق القطب الموجب للعمود.

3- التبيانة الاصطلاحية للعمود $\oplus Ag / Ag^+ // Cu^{2+} / Cu \ominus$

III مميزات العمود والدراسة الكمية:

1) مميزات العمود :

يتميز العمود مثل كل مولد بما يلي:

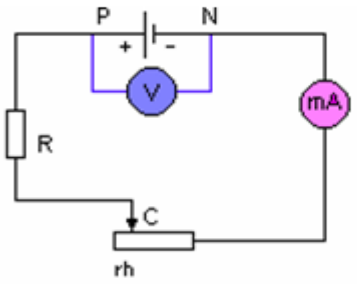
- قطبيه ، فهو يتوفر على قطبين: قطب موجب وقطب سالب.
- قوة كهرمحركة ، يرمز إليها ب: E ويعبر عنها بالفولط (V)
- مقاومة داخلية يرمز إليها ب: r ويعبر عنها بالأوم Ω.

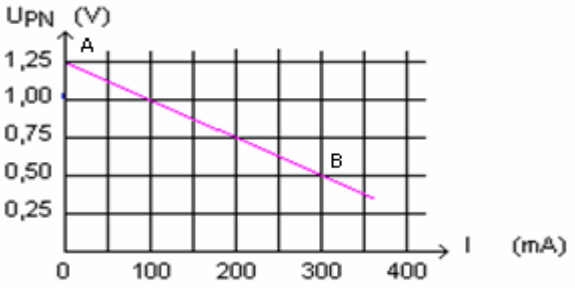
يكتب قانون أوم بالنسبة لعمود : $U_{PN} = E - rI$

نقيس تغيرات التوتر بين مربطي العمود بتغير شدة التيار الكهربائي في الدارة بواسطة المعدلة.

جدول النتائج :

U_{PN} (V)	1,25	1	0,75	0,5
$I(mA)$	0	100	200	300





مميزة $U_{PN} = E - rI$ بحيث E هي القوة الكهرمحركة للعمود وهي تساوي التوتر المطبق بين مربطيه عندما يكون $I = 0$

r: المقاومة الداخلية للعمود ، $r = \left|\frac{\Delta U_{PN}}{\Delta r}\right| = \left|\frac{0,5 - 1,25}{0,3 - 0}\right| = |-2,5| = 2,5\Omega$

2)-الدراسة الكمية:

أ) كمية الكهرباء القصوية الممكن تمريرها من طرف عمود:

كمية الكهرباء التي تعبر مقطع السلك الموصل الرابط بين مربطي العمود خلال مدة زمنية Δt هي : $q = I\Delta t$

حملة الشحنة هي الإلكترونات $\Leftarrow q = ne$: n هو عدد الإلكترونات الذي يعبر مقطع الموصل خلال المدة الزمنية Δt .

وكمية مادة الإلكترونات الموجودة في العدد n من الإلكترونات هي: $n(e) = \frac{n}{N_A} \Leftarrow n = n(e).N_A$

وبالتالي: $q = n(e).N_A.e$ نضع $F = eN_A$ وهذا المقدار يسمى الفراداي (وهي القيمة المطلقة لشحنة مول من الإلكترونات).

وبذلك يعبر عن كمية الكهرباء الممررة ب: $q = I\Delta t = n(e).F$

لدينا عدد أفوكادرو: $N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$ والشحنة الابتدائية: $e = 1,6 \times 10^{-19} C$

الفاراداي هي القيمة المطلقة للشحنة الكهربائية لمول من الإلكترونات ويرمز له ب F..

الفاراداي $F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96500 C / mol$.

ملحوظة: سعة العمود: هي كمية الكهرباء القصوية التي يمررها عمود يولد تيارا كهربائيا شدته ثابتة : $q_{max} = I\Delta t_{max}$ خلال مدة Δt_{max} .

ب) تطبيق:

نعتبر عمودا تبيانته الاصطلاحية كما يلي : $\ominus Cu / Cu^{2+} // Ag^+ / Ag \oplus$

معادلة تفاعل الأكسدة –اختزال الحاصل خلال اشتغال العمود هي:

$$2\,Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2\,Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

علما أن العمود يولد خلال المدة الزمنية $\Delta t = 1,5mn$ ، تيارا شدته : $I = 86mA$.

أ) ما كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة؟

ب) أرسم جدول تقدم التفاعل . ثم أعط تعبير تقدم التفاعل بدلالة I ، Δt و F ثم احسب قيمته .

ج) احسب تعير كتلة كل إلكترود خلال المدة الزمنية Δt .

د) اوجد تغير كمية مادة الايونات Cu^{2+} وتغير كمية مادة الأيونات Ag^{+} في العمود خلال المدة Δt .

نعطي : $M(Cu)=63,5g/mol$ ، $M(Ag)=108g/mol$ ، $F=96500C/mol$

الجواب

أ) كمية الكهرباء المتدخلة خلال المدة الزمنية Δt.

$$q=I.\Delta t=86\times10^{-3}A\times1,5\times60s=7,74C$$

ب) لنرسم جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$2\,Ag^{+}_{(aq)}+Cu_{(s)} \longrightarrow 2\,Ag_{(s)}+Cu^{2+}_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	كميات المادة				
البدئية	0	$n_o(Cu^{2+})$	$n_o(Ag)$		$n_o(Cu)$	$n_o(Ag^{+})$
أثناء التطور	x	$n_o(Cu^{2+})+x$	$n_o(Ag)+2x$		$n_o(Cu)-x$	$n_o(Ag^{+})-2x$

من خلال نصف المعادلة الأولى لدينا : $Cu ----> Cu^{2+}+2e^{-}$

$$n(e^{-})=2x \Leftarrow \begin{cases} n(Cu^{2+})=\dfrac{n(e^{-})}{2} \\ n(Cu^{2+})=x \end{cases}$$

ومن خلال جدول التقدم كمية مادة Cu^{2+} المتكونة

وحسب التعريف لدينا : $n(e^{-})=\dfrac{q}{F}=\dfrac{I\Delta t}{F}$ إذن: $\dfrac{I\Delta t}{F}=2x$ ومنه : $x=\dfrac{I\Delta t}{2F}$

وبالتالي التقدم :

$$x=\frac{I.\Delta t}{2F}=\frac{7,47}{2\times96500}=4\times10^{-5}mol$$

.....

ج) تغير كتلة إلكترود النحاس خلال المدة Δt :

$$\Delta m(Cu)=m(Cu)_F-m(Cu)_I$$

وبما أن : $m=n.M$

$$\Delta m(Cu)=\left[n(Cu)_F-n(Cu)_I\right].M(Cu)$$
$$=\left[n_o(Cu)-x-n_o(Cu)\right].M(Cu)$$
$$=-x.M(Cu)$$
$$=-4.10^{-5}mol.63,5g/mol=-2,54mg$$

الإشارة (–) تدل على اختفاء النحاس خلال اشتغال العمود وبذلك تتناقص إلكترود النحاس ب : $2,54mg$ خلال المدة Δt .

تغير كتلة إلكترود النحاس خلال المدة Δt

$$\Delta m(Ag)=m(Ag)_F-m(Ag)_I$$

وبما أن : $m=n.M$

$$\Delta m(Ag)=\left[n(Ag)_F-n(Ag)_I\right].M(Ag)$$
$$=\left[n_o(Ag)+2x-n_o(Ag)\right].M(Ag)$$
$$=2x.M(Ag)$$
$$=8.10^{-5}mol.108g/mol=8,64mg$$

تتزايد إلكترود الفضة ب : $8,64mg$ خلال المدة Δt .

.....

د)

تغير كمية مادة الايونات Cu^{2+} في العمود خلال المدة Δt .

$$\Delta n(Cu^{2+})=n(Cu^{2+})_{finale}-n(Cu^{2+})_{initiale}$$
$$=n_o(Cu^{2+})+x-n_o(Cu^{2+})=x=4.10^{-5}mol$$

تغير كمية مادة الايونات Ag^{+} في العمود خلال المدة Δt .

$$\Delta n(Ag^+) = n(Ag^+)_{finale} - n(Ag^+)_{initiale}$$
$$= n_o(Ag^+) - 2x - n_o(Ag^+) = -2x = -8.10^{-5}\,mol$$

من خلال الأكسدة الانودية : $Cu ----> Cu^{2+} + 2e^-$ يتضح أن كمية مادة Cu^{2+} تتزايد $\Leftarrow \Delta Cu^{2+} = x > 0$

من خلال الاختزال الكاثودي : $Ag^+ + e^- ----> Ag$ يتضح أن كمية مادة Ag^+ تتناقص $\Leftarrow \Delta Ag^+ = -2x < 0$

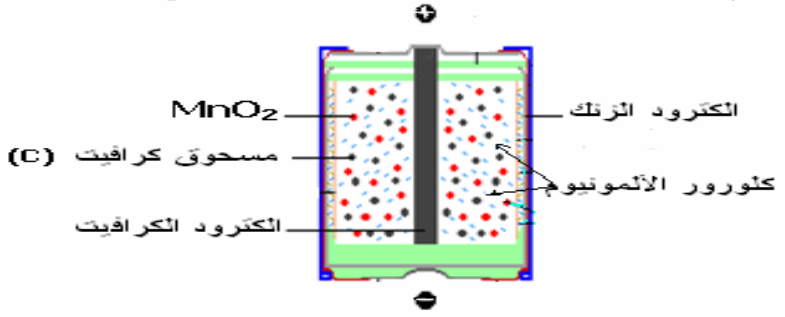
IV الأعمدة الاعتيادية:

V الأعمدة الاعتيادية:

1) تعريف:

الأعمدة الاعتيادية هي الأعمدة التي تستعمل في الحياة اليومية ، أهمها وأكثرها استعمالا بطارية لِيكلانشي (*Leclanché*)

2) بطارية لِيكلا نشي:



معادلة التفاعل الحاصل خلال اشتغال العمود:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$MnO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH) \quad \times 2$$
$$Zn + 2MnO_2 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH)$$

ويمثل اصطلاحا بما يلي: $\ominus\ Zn / Zn^{2+} :: MnO(OH) / MnO_2 / C\ \oplus$

3) الأعمدة على شكل قرص:

تتميز بصغر حجمها وطول مدة اشتغالها .

4) الأعمدة بالليثيوم :

يتميز هذا النوع رغم تكلفته المرتفعة بمدة اشتغال جد طويلة قد تصل إلى 10 سنوات.