

Transformations spontanées dans les piles et production d'énergie

I / الانتقال التلقائي للالكتروونات

1- الانتقال التلقائي المباشر

1.1 - نشاط تجريبي

نحضر في كأس خليط من حجمين متساويين لمحلولي كبريتات النحاس (II) تركيزه

$$C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \text{ و } C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \text{ تركيزه } (Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$$

ثم نغمر فيه صفيحتي الزنك والنحاس، بعد صقلهما جيدا. ونترك المجموعة لبعض الوقت ثم نلاحظ.

1/ حدد المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتدخلتين في التحول الكيميائي الحاصل في الكأس.

2/ أكتب معادلة التفاعل الحاصل أثناء هذا التحول.

3/ حدد قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$

4/ استنتج منحنى تطور المجموعة الكيميائية باستعمال معيار التطور التلقائي. علما أن ثابتة توازن التفاعل $K = 1,9.10^{37}$.

هل توافق هذه النتيجة الملاحظات التجريبية؟

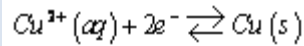
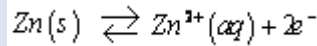
2.1 - استثمار

1/ المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتدخلتين في التحول الكيميائي الحاصل في الكأس: $Zn^{2+}/Zn(s)$ و $Cu^{2+}/Cu(s)$

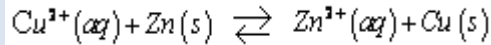
2/ لكتب معادلة التفاعل الحاصل أثناء هذا التحول.

تم انتقال مباشر وتلقائي للالكتروونات من فلز الزنك Zn إلى ايونات النحاس II والتي توجد مختلطة في الكأس.

نصفي معادلة الأكسدة والاختزال:



المعادلة الحاصلة للتفاعل:



3/ حدد قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = 1 \quad \text{فان} \quad [Zn^{2+}]_i = [Cu^{2+}]_i$$

4/ منحنى تطور المجموعة الكيميائية

باستعمال معيار التطور التلقائي، تتطور المجموعة تلقائيا في المنحنى المباشر لأن $Q_{r,i} < K$ ، وهذا موافق للملاحظات التجريبية

3.1 - خلاصة

عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل/مؤكسد مختلطة يكون الانتقال التلقائي للالكتروونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد المزدوجة الأخرى مباشرا.

2- الانتقال التلقائي غير المباشر

1.2 - نشاط تجريبي

- نصب في كأس (1) $V_1 = 50 \text{ mL}$ من محلولي كبريتات النحاس II

$(Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$ تركيزه $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ثم

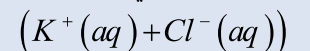
نغمر فيه صفيحة النحاس.

- نصب في كأس (2) $V_2 = 50 \text{ mL}$ من محلولي كبريتات الزنك

$(Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$ تركيزه $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

ثم نغمر فيه صفيحة الزنك.

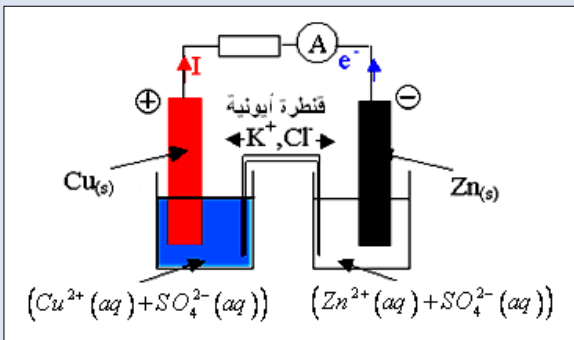
- نصل محلولي الكأسين بواسطة قنطرة أيونية: أنبوب على شكل U مملوء بمحلول مشبع و مختلر لكلورور البوتاسيوم



أ - نربط بين الصفيحتين، بواسطة أسلاك التوصيل، جهاز أمبير متر والموصل الأومي مقاومته $R = 10\Omega$ مركبين على التوالي.

أذكر مختلف حملات الشحنات الكهربائية، المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في الدارة، محددا من جهة منحنى حركتها ومن جهة أخرى منحنى التيار الكهربائي في الدارة الخارجية.

ب - بين ما يحدث على مستوى كل من صفيحة الزنك وصفيحة النحاس داخل المحلول. هل النتيجة المحصل عليها توافق نتيجة النشاط-1؟ استنتج.



ج - نعوض جهاز الأمبير متر و الموصل الأومي بجهاز فولط متر . ماذا يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولط متر؟

د - حدد القطب الموجب و القطب السالب للعمود المكون، معطلا جوابك.

هـ - هل يوافق منحى التيار الكهربائي النتائج المحصل عليها سابقا؟

2.2 - استثمار

أ - حملات الشحنات الكهربائية،المسؤولة عن مرور التيار الكهربائي في الدارة هي:
- الإلكترونات الحرة، التي تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي عبر أسلاك التوصيل و الموصل الأومي وجهاز الأمبير متر و الصفيحتين.

- الأيونات الموجبة والأيونات السالبة في المحلولين و القنطرة الأيونية:

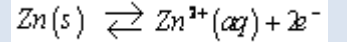
. الكاثيونات Cu^{2+} و Zn^{2+} و K^+ التي تتحرك في منحى التيار الكهربائي.

. الأنيونات SO_4^{2-} و Cl^- التي تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي.

ب - ما يحدث على مستوى كل من صفيحة الزنك و صفيحة النحاس داخل المحلول.

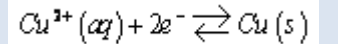
- على مستوى صفيحة الزنك:

يتم تحرير الإلكترونات وفق نصف المعادلة: (1)

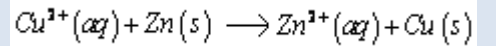


التي تنتقل عبرة الدارة الخارجية (أسلاك التوصيل و الموصل الأومي وجهاز الأمبير متر) نحو صفيحة النحاس حيث يتم التقاطها من

طرف أيونات النحاس II وفق نصف المعادلة: (2)



يحدث التفاعل (1) و (2) في آن واحد نعبر عنهما بالمعادلة الحصيلة التالية :



نستنتج أنه حدث انتقال تلقائي للإلكترونات بين أيونات النحاس II و فلز الزنك بطريقة غير مباشرة، و ذلك عبر الدارة الخارجية.

ج - يمثل التوتر الذي يشير إليه الفولط متر القوة الكهرومحرركة للعمود المكون:

$$U = V_{Cu} - V_{Zn} = 1,1V$$

د - القطب الموجب و القطب السالب للعمود المكون، معطلا جوابك.

بما أن $U > 0$ فإن $V_{Cu} > V_{Zn}$ مما يدل على أن صفيحة النحاس تمثل القطب الموجب للعمود و صفيحة الزنك تمثل القطب السالب.

هـ - نعم يوافق منحى التيار الكهربائي النتائج المحصل عليها سابقا

خلاصة:

عندما تكون الأنواع الكيميائية منفصلة، يتم الانتقال للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد بطريقة غير مباشرة و ذلك عبر دارة كهربائية خارجية.

II / العمود الكهربائي

1- تعريف و مكونات العمود

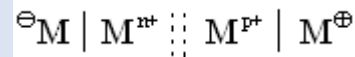
أ- تعريف العمود

العمود ثنائي قطب يحول طاقة كيميائية إلى طاقة كهربائية يمنحها لدارة خارجية.

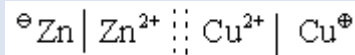
ب- مكونات العمود

يتكون عمود من مقصورتين تسميان نصف العمود. يكون كل نصف عمود من مؤكسد و المختزل المرافق له يرتبط نصف العمود بقنطرة أيونية أو يفصلها جدار مسامي.

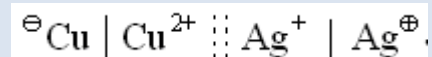
ج- تمثيل العمود



مثال:- يمثل العمود زنك- نحاس ب:



- يمثل العمود فضة- نحاس ب:



2- كيفية اشتغال العمود

نعبر العمود زنك- نحاس عند اشتغاله:

يمر التيار الكهربائي من إلكترود النحاس (القطب الموجب) نحو إلكترود الزنك (القطب السالب) و تنتقل الإلكترونات في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي.

- تحدث أكسدة Zn إلى أيونات Zn^{2+} عند إلكترود الزنك، القطب السالب، و يسمى أنودا

- يحدث إختزال أيونات Cu^{2+} إلى ذرات Cu عند إلكترود النحاس، القطب الموجب، و يسمى كاثودا

داخل العمود:

- في مقصورة الزنك تتكون أيونات الزنك $Zn^{2+}(aq)$ و بالتالي يزداد تركيزها.

- في مقصورة النحاس ، يتوضع فلز النحاس و تختفي أيونات Cu^{2+} وبالتالي يتناقص تركيزها .
- الحيد الكهربي للمحلولين في نصفي العمود ناتج عن حركة الأيونات في القطرة الأيونية.
بصفة عامة:

- يسمى الإلكترود الذي تحدث عنده الأكسدة أنودا , و يمثل القطب السالب .
- يسمى الإلكترود الذي يحدث عنده الاختزال كاتودا , و يمثل القطب الموجب

3 - معيار التطور التلقائي لعمود

معادلة التفاعل الحاصل عند اشتغال العمود زنك- نحاس: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

- ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل عند $25^\circ C$ هي: $K = 1,9.10^{37}$

- قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية هي: $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{0,10}{0,10} = 1$ لأن للمحلولين البدئيين $(Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$

و $(Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$ نفس التركيز.

- عند الحالة البدئية: $Q_{r,i} \neq K$ المجموعة التي يكونها العمود ليست في حالة توازن.

- لدينا $Q_{r,i} < K$ إذن حسب معيار التطور التلقائي تتطور المجموعة في المنحى المباشر. أي منحى تكون أيونات الزنك $Zn^{2+}(aq)$ وتوضع فلز النحاس، أي منحى تزايد قيمة خارج التفاعل Q_r لتؤول إلى قيمة ثابتة التوازن K .

- عند التوازن $Q_{r,eq} = K$ ، تتوقف المجموعة عن التطور، وبالتالي يتوقف العمود عن الاشتغال.
بصفة عامة:

- أثناء الاشتغال , العمود عبارة عن مجموعة كيميائية في حالة مخالفة لحالة توازن.

- يمكن معيار التطور التلقائي من تحديد منحى انتقال حملات الشحنات الكهربائية.

- عند التوازن $Q_{r,eq} = K$: لا تتطور المجموعة، وبالتالي لا يولد العمود تيارا كهربائيا ($I_{eq} = 0$) لأنه استهلك.

4- كمية الكهرباء وحصيلة المادة.

أ- كمية الكهرباء الممنوحة من طرف العمود

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

$$n(e^-) = \frac{Q}{F}$$

- $n(e^-)$: كمية مادة الإلكترونات المتبادلة بالمول mol

- $Q = I \cdot \Delta t$: كمية الكهرباء التي تنتقل في دارة العمود ، أثناء المدة الزمنية Δt و التي يجتازها تيار شدته I .

- ثابتة أفوكادوا: $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$

- $e = 1,6.10^{-19} C$ الشحنة الابتدائية بالوحدة كولوم C

- $F = N_A \cdot e$ يسمى الفارادي يمثل كمية الكهرباء لشحنة مول من الإلكترونات و قيمته

$$1F = 96500 C.mol^{-1} = N_A \times e = 6,02.10^{23} \times 1,6.10^{-19} = 96320 C.mol^{-1}$$

عند اشتغال العمود تتغير قيمة Q_r لتؤول في النهاية إلى قيمة ثابتة التوازن K أي $Q_{r,eq} = K$ تصل المجموعة المكونة لعمود

لحالة التوازن يعني يصبح العمود مستهلكا و تكون كمية مادة الإلكترونات المتبادلة تلقائيا قصوية نرسم لها ب $n(e^-)_{max}$ وكمية الكهرباء

القصوية الممنوحة من طرف العمود Q_{max} حيث:

$$Q_{max} = I \cdot \Delta t_{max} \text{ و } Q_{max} = n(e^-)_{max} \cdot F$$

المدة الزمنية القصوية لاشتغال العمود تسمى عمر العمود.

ب- كميات المادة المستهلكة أو المتكونة في عمود

لنعتبر العمود: $\ominus Red_1 / Ox_1 // Ox_2 / Red_2 \oplus$

لربط كمية الكهرباء القصوية الممنوحة من طرف العمود Q_{max} بكميات المادة المستهلكة أو المتكونة في عمود نحدد $n(e^-)$ كمية مادة

الإلكترونات المتبادلة باستعمال نصفي معادلتى أكسدة-اختزال: $Red_1 = Ox_1 + n_1 e^-$ $Ox_2 + n_2 e^- = Red_2$

- إذا أخذنا بعين الاعتبار اختفاء Red_1 لدينا: $n(e^-) = n_1 \times n(Red_1)_{consommés}$

- إذا أخذنا بعين الاعتبار اختفاء Ox_2 لدينا: $n(e^-) = n_2 \times n(Ox_2)_{consommés}$

- إذا أخذنا بعين الاعتبار تكون Ox_1 لدينا: $n(e^-) = n_1 \times n(Ox_1)_{formés}$

- إذا أخذنا بعين الاعتبار تكون Red_2 لدينا: $n(e^-) = n_2 \times n(Red_2)_{formés}$

يمكن إذن حساب شدة التيار المار في الدارة $I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n(e^-).F}{\Delta t}$ وعكسيا بمعرفة I و Δt يمكن حساب $n(e^-)$ و كميات المادة المستهلكة أو المتكونة.

باستعمال الجدول الوصفي يمكن معرفة قيمة x_f ، الشيء الذي يؤدي إلى تحديد كمية المادة المستهلكة أو المتكونة في العمود،

5 - تمرين تطبيقي

ننجز العمود زنك / فضة المؤلف من المزدوجتين $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ و $Ag^+(aq)/Ag(s)$ ، حيث حجم المحلول الأيوني في كل نصف عمود هو 100mL و التركيزان البدنيان للأيونات $Zn^{2+}(aq)$ و $Ag^+(aq)$ متساويان : $[Zn^{2+}(aq)]_i = [Ag^+(aq)]_i = 2,0.10^{-1} mol.L^{-1}$. كتلة الجزء المغمور من إلكترود الزنك في المحلول هي $m_i(Zn) = 2,0g$. أثناء اشتغال العمود ، يتوضع فلز الفضة على إلكترود الفضة .

1 - أعط التمثيل الاصطلاحي للعمود زنك / فضة .

2 - أكتب معادلة التفاعل بجوار كل إلكترود و استنتج معادلة التفاعل المقرون بالتحويل الحاصل في العمود أثناء اشتغاله .

3 - بتطبيق معيار التطور تحقق من منحى التطور الحاصل في العمود . نعطي ثابتة توازن التفاعل $K = 1,0.10^{52}$

4 - 1.4 - كيف يتغير تركيز كل من الأيونات $Zn^{2+}(aq)$ و $Ag^+(aq)$ أثناء اشتغال العمود ؟

2.4 - كيف يتف الحفاظ على الحياد الكهربائي في كل نصف عمود ؟

5 - 1.5 - أنشئ الجدول الوصفي لتطور التحويل .

2.5 - أحسب التقدم الأقصى و استنتج المتفاعل المحد .

6 - يمكن للعمود أن يعطي تيارا كهربائيا شدته $I = 0,15 A$ خلال مدة زمنية Δt .

1.6 - أوجد تعبير Δt بدلالة x_{max} و الفاردي F و I .

2.6 - أحسب Δt و استنتج كمية الكهرباء القصوى للعمود .

نعطي : $M(Zn) = 65,4 g.mol^{-1}$ ، $F = 96500 C.mol^{-1}$

أجوبة

1 - التمثيل الاصطلاحي للعمود : $\ominus Zn | Zn^{2+} || Ag^+ | Ag \oplus$

2 - $2.(Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s))$

1. $(Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-)$

$2Ag^+(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$

3 - خارج التفاعل في الحالة البدنية $Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}(aq)]}{[Ag^+(aq)]^2} = \frac{0,2}{(0,2)^2} = 5$

بما أن فإن المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر أي منحى تكون الفضة و تآكل صفيحة الزنك

5 - 1.5 - الجدول الوصفي للتفاعل

معادلة التفاعل					معادلة التفاعل	
$2Ag^+(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$					التقدم	الحالة
$n(e^-)$	كميات المادة ب mmol					
0	20	30	n	20	0	البدئية
$2x_f$	$20 - 2x_f$	$30 - x_f$	$n + 2x_f$	$20 + x_f$	x_f	النهائية

2.5 - $x_{max} = 10^{-2} mol$

1.6 - $\Delta t = \frac{2F.x_{max}}{I} \Leftarrow \frac{I.\Delta t}{F} = 2x_{max} \Leftarrow n(e^-) = 2x_{max}$

2.6 - $\Delta t = \frac{2.96500.0,01}{0,15} = 12866,6s = 3h34min26s$

كمية الكهرباء القصوى للعمود $Q = I.\Delta t = 1929,9C = 0,53Ah$

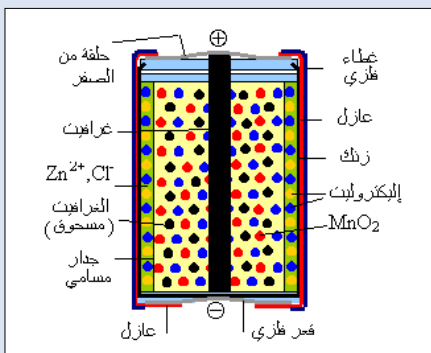
III - الأعمدة اعتيادية

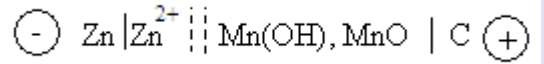
1 - العمود الملحي أو عمود لوكلانشي $La pile Leclanché ou pile saline$

$Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ و $MnO_2(s) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons MnO(OH)(s)$

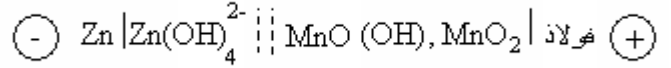
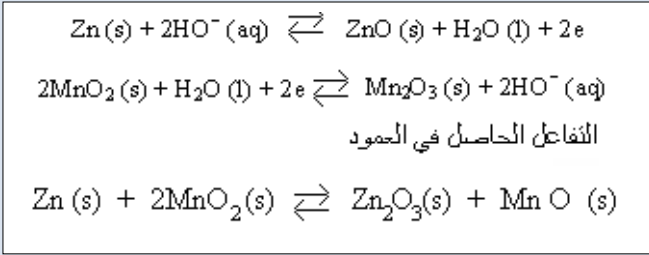
التفاعل الحاصل أثناء اشتغال العمود

$Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2MnO(OH)(s)$

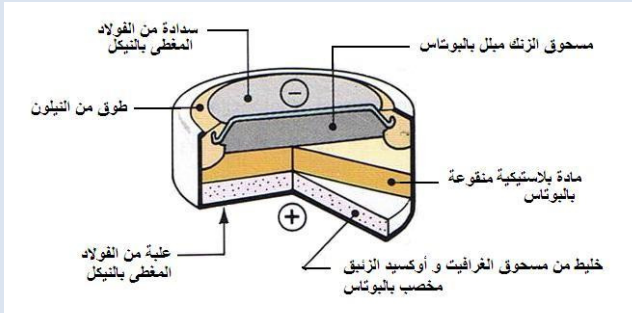




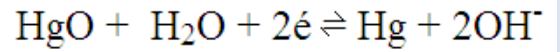
2 - العمود القلاني



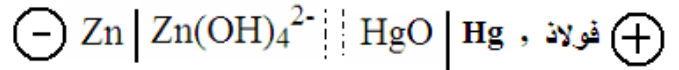
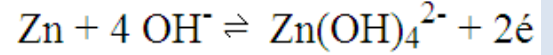
3 - العمود على شكل قرص



عند القطب الموجب و في وسط قاعدي

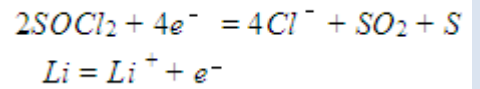


عند القطب السالب و في وسط قاعدي



4 - العمود بالليثيوم

عند الكاتود يتفاعل كلورور الثيونيل عند الأنود يتآكل الليثيوم



5 - عمود الوقود

