

## 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 (I) تركيزه  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  وكبريتات الزنك (II) تركيزه  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

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  $K = 1,9.10^{37}$ .

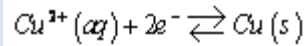
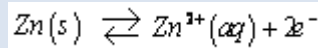
هل توافق هذه النتيجة الملاحظات التجريبية؟

## 2.1 - استثمار

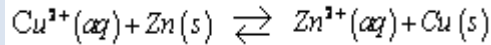
1/ المزدوجتين مختزل/مؤكسد المتدخلتين في التحول الكيميائي الحاصل في الكأس:  $Zn^{2+}/Zn(s)$  و  $Cu^{2+}/Cu(s)$

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. نصف 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

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

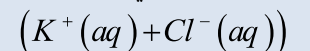
نغمر فيه صفيحة النحاس.

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

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

ثم نغمر فيه صفيحة الزنك.

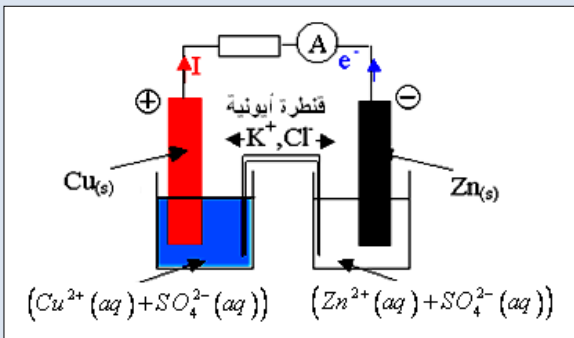
- نصل محلولي الكأسين بواسطة قنطرة أيونية: أنبوب على شكل U مملوء بمحلول مشبع و مختزل بوتاسيوم



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، محددًا 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، مغللا 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 متري و الصفيحتين.

- الأيونات الموجبة والأيونات السالبة في المحلولين و القنطرة الأيونية:

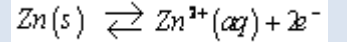
. الكاثيونات  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $K^+$  التي تتحرك في منحى التيار الكهربائي.

. 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.

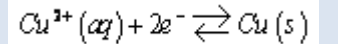
- على مستوى صفيحة الزنك:

يتم تحرير الإلكترونات وفق نصف المعادلة: (1)

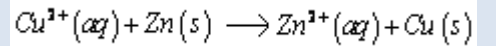


التي تنتقل عبر الدارة الخارجية (أسلاك التوصيل و الموصل الأومي وجهاز الأمبير متري) نحو صفيحة النحاس حيث يتم التقاطها من

طرف أيونات النحاس II وفق نصف المعادلة: (2)



يحدث التفاعلان (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، مغللا 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

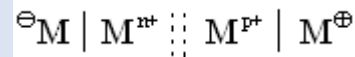
#### أ- تعريف العمود

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

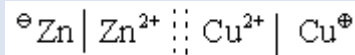
#### ب- مكونات العمود

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.

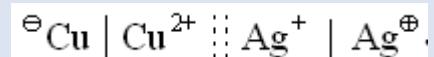
#### ج- تمثيل العمود



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 اختزال 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 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  $\Delta t$  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

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

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 قصوى نرمز لها بـ  $n(e^-)_{max}$  وكمية الكهرباء

القصوى 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 القصوى 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 القصوى 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  $\Delta t$  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  $\Delta t$  .

1.6 - أوجد تعبير  $\Delta t$  بدلالة  $x_{max}$  و الفاردي  $F$  و  $I$  .

2.6 - أحسب  $\Delta t$  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  $Q = I.\Delta t = 1929,9C = 0,53Ah$

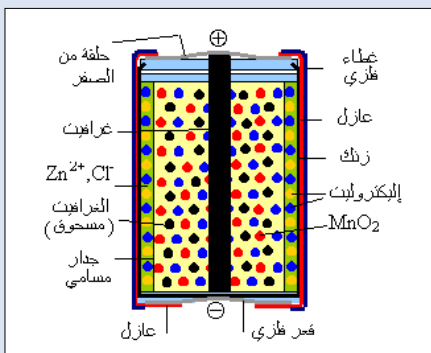
### III - الأعمدة اعتيادية

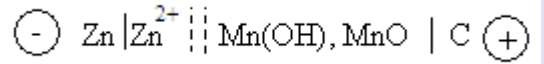
#### 1 - العمود الملحي أو عمود لوكلانشي La pile Leclanché ou pile saline

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

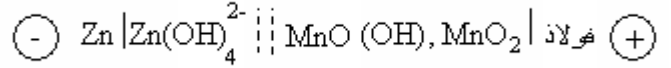
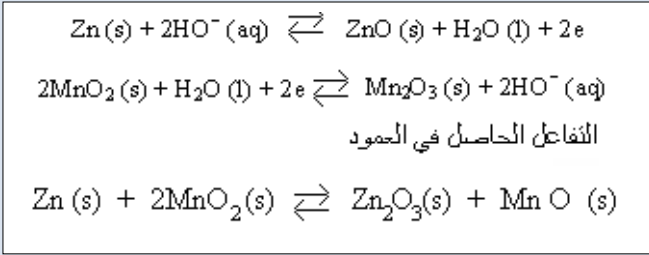
التفاعل الحاصل أثناء اشتغال العمود

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

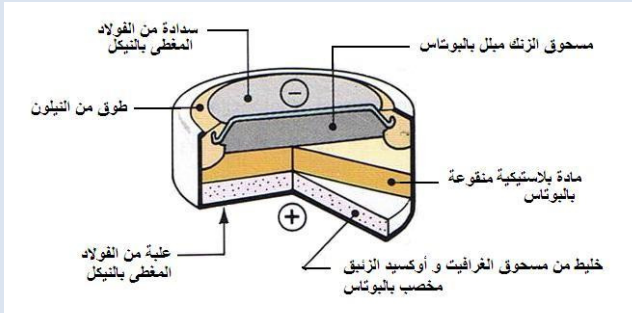




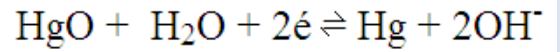
2 - العمود القلاني



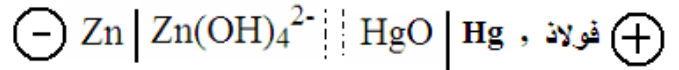
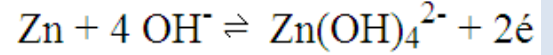
3 - العمود على شكل قرص



عند القطب الموجب و في وسط قاعدي

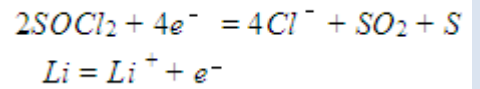


عند القطب السالب و في وسط قاعدي



4 - العمود بالليثيوم

عند الكاتود يتفاعل كلورور الثيونيل عند الأنود يتآكل الليثيوم



5 - عمود الوقود

