بسم الله الرحمن الرحيم
الإسلام حليفي ورحمة الله وبركاته

الثانية باكالوريا
الكيمياء-جميع الشعب

التحولات التلقائية في الأعمدة وتحصيل الطاقة

Les transformations spontanées dans les piles et production d'énergie

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

1- الانتقال التلقائي للإلكترونات :

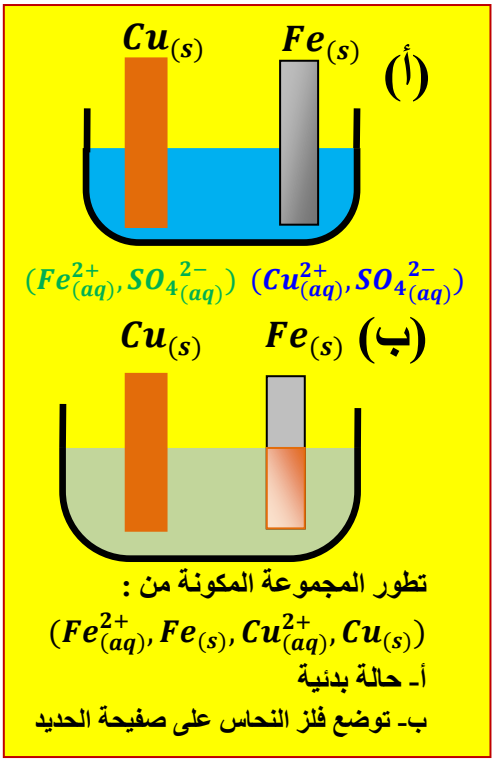
1-1- الانتقال التلقائي المباشر :

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

أ- ما التغيرات الملاحظة داخل المجموعة ؟

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

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



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

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

$Fe_{(s)} \leftrightharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

معادلة التفاعل $Cu^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} \leftrightharpoons Cu_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$

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

لدينا $Q_{r,i} = \dfrac{[Fe^{2+}_{(aq)}]_i}{[Cu^{2+}_{(aq)}]_i} = \dfrac{\frac{n_i(Fe^{2+}_{(aq)})}{V_1+V_2}}{\frac{n_i(Cu^{2+}_{(aq)})}{V_1+V_2}} = \dfrac{C_2V_2}{C_1V_1} = \dfrac{C_2}{C_1} = 1$

د- علما أن ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل هي $K = 10^{26}$ عند $25°C$ ، استنتج منحى تطور المجموعة . هل تَحَقق معيار التطور التلقائي ؟

بما أن $Q_{r,i} = 1 < K$ فحسب معيار التطور يجب أن تتطور المجموعة في المنحى المباشر أي في منحى توضع فلز النحاس على صفيحة الحديد وتكون الأيونات $Fe^{2+}_{(aq)}$ وهو ما تؤكده 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 $Cu^{2+}_{(aq)}$

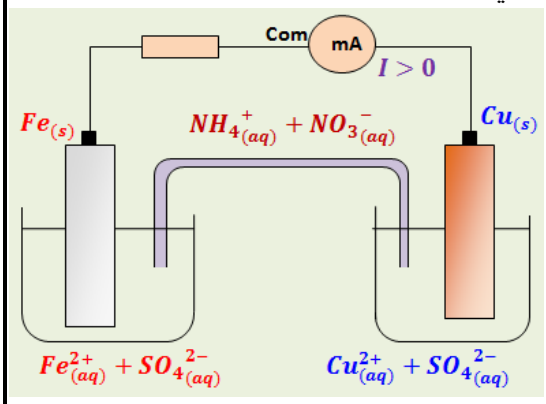
عندما تكون الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد مختلطة ، يكون الانتقال التلقائي للإلكترونات من مختزل مزدوجة إلى مؤكسد مزدوجة أخرى مباشر .

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

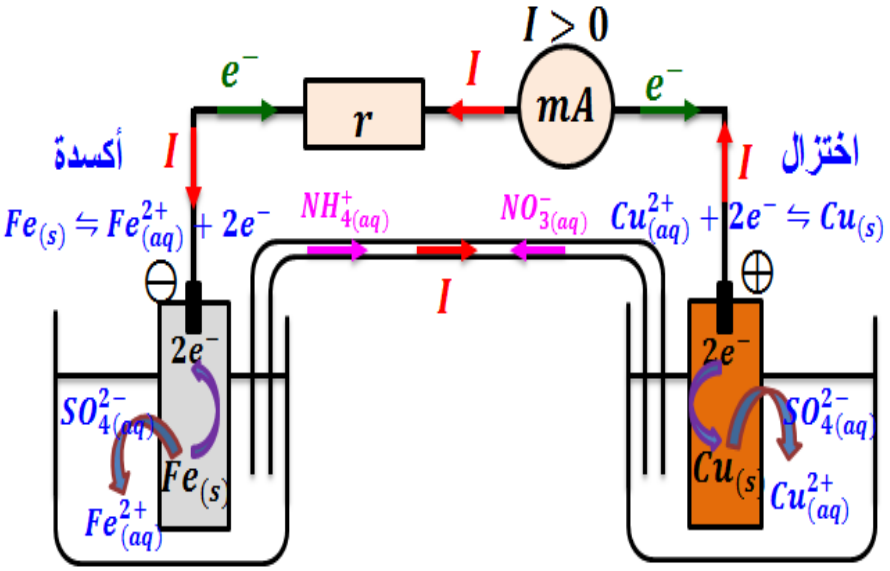
نغمر **صفيحة من الحديد** في كأس تحتوي على $100\ mL$ من **محلول كبريتات الحديد (II)** تركيز $0,1\ mol.L^{-1}$.

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

نصل المحلولين لواسطة شريط من ورق الترشيح مبلل **بمحلول نترات الأمونيوم** .
نصل الصفيحتين الفلزيتين بجزء دارة يحتوي ميليئمبيرمتر 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 الصفيحتين وأسلاك الربط والموصل الأومي و الميليئمبيرمتر .
الأيونات المتواجدة في المحلولين و ورق الترشيح .
ب- ما هو منحى التيار الكهربائي الذي يشير إليه الميليئمبيرمتر ؟ يبين منحى تركيب الميليئمبيرمتر 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 $Cu_{(aq)}^{2+}$ و $Fe_{(aq)}^{2+}$ و $NH_{4(aq)}^{+}$ في **منحى التيار** ، وتنتقل الأنيونات $SO_{4(aq)}^{2-}$ و $NO_{3(aq)}^{-}$ 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 : $Fe_{(s)} \leftrightharpoons Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$
على مستوى صفيحة النحاس **تستهلك الإلكترونات** بسبب اختزال $Cu_{(aq)}^{2+}$: $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \leftrightharpoons Cu_{(s)}$
ه- قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في الفقرة 1-2 .
نلاحظ نفس التطور معادلته : $Cu_{(aq)}^{2+} + Fe_{(s)} \leftrightharpoons Cu_{(s)} + Fe_{(aq)}^{2+}$
يحدث انتقال الإلكترونات من فلز الحديد $F_{(s)}$ إلى أيونات النحاس **(II)** $Cu_{(aq)}^{2+}$ 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 دارة خارجية وبعد ربطهما بقنطرة ملحية .

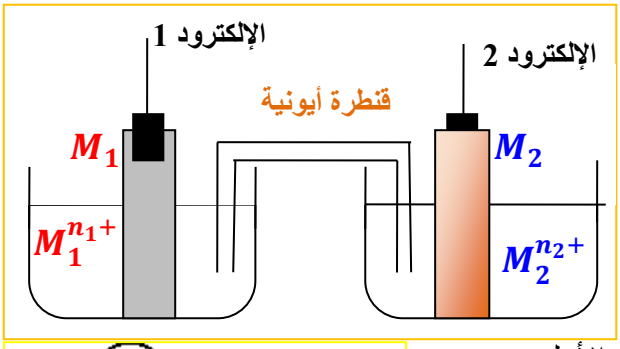
2- تكوين واشتغال عمود :

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

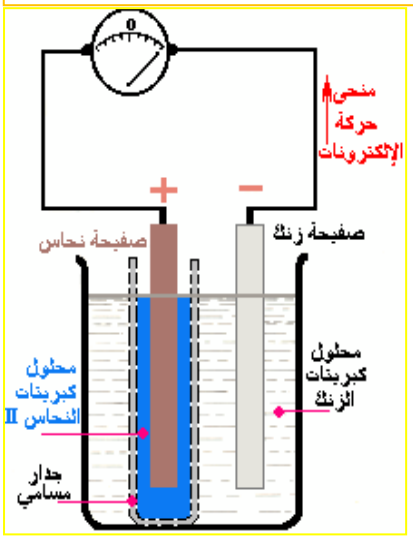
2-1- مكونات عمود :

يتكون عمود من مقصورتين تسميان نصف عمود مرتبطين كهربائيا 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 $M_1^{n_1+}$ ، والثانية مغمورة في محلول يحتوي على الكاتيون الموافق $M_2^{n_2+}$ ، وربط المحلولين بقنطرة أيونية تضمن مرور التيار الكهربائي داخل العمود والحياد الكهربائي للمحلولين .



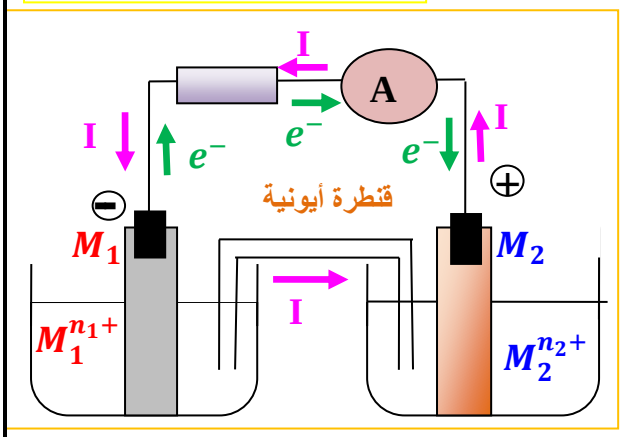
يسمى الفلزان M_1 و M_2 **الإلكترودان** وهما اللذان يكونان **قطبي العمود** .

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 مرورا منظما للإلكترونات ، حيث :



أكسدة الفلز M_1 (المكون للقطب السالب) إلى الأيونات $M_1^{n_1+}$ حسب نصف المعادلة

$$M_{1(s)} \leftrightharpoons M_{1(aq)}^{n_1+} + n_1 e^-$$

يسمى هذا الإلكترود الذي تحدث بجواره الأكسدة **أنودا** .

اختزال الفلز M_2 (المكون للقطب الموجب) إلى الأيونات $M_2^{n_2+}$ حسب نصف المعادلة

$$M_{2(s)} \leftrightharpoons M_{2(aq)}^{n_2+} + n_2 e^-$$

يسمى هذا الإلكترود الذي تحدث بجواره الاختزال **كاثودا** .

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

$$n_2 M_{1(s)} + n_1 M_{2(aq)}^{n_2+} \longrightarrow n_2 M_{1(aq)}^{n_1+} + n_1 M_{2(s)}$$

- تنتقل الإلكترونات في الدارة الخارجية من الأنود إلى الكاثود .
- في القنطرة الملحية تنتقل الأنيونات نحو نصف العمود الأنودي و الكاتيونات نحو نصف العمود الكاثودي .

التمثيل الاصطلاحي لهذا العمود : $\ominus\ M_{1(s)}/M_{1(aq)}^{n_1+} :: M_{2(aq)}^{n_2+}/M_{2(s)}\ \oplus$

2-3- مميزات عـمـود :

عمود دانيال : زنك – نحاس

ننجز عمود دانيال المكون من فلز الزنك – فلز النحاس .

أ- في أي محلول نغمر صفيحة الزنك ؟

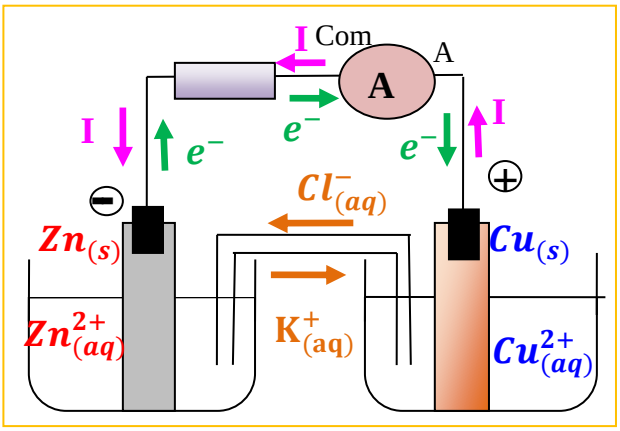
نغمر صفيحة الزنك في محلول يحتوي على الأيونات $Zn^{2+}_{(aq)}$.

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 مختر $K^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$ ؟

تضمن القنطرة الأيونية التوصيل الكهربائي بين المقصورتين .



د- كيف يركب الأمبيرمتر لتحديد قطبية العمود وشدة التيار؟

ليمرر العمود التيار الكهربائي ، نركب بين مربطيه موصلا أوميا مقاومته صغيرة .

يركب الأمبيرمتر **على التوالي** مع العمود حيث **يشير الأمبيرمتر إلى قيمة موجبة** إذا كان المربط A متصل بالقطب الموجب للعمود والمربط com متصل بالقطب السالب للعمود ، **وفي حالة إشارة الأمبيرمتر إلى قيمة سالبة** فإن المربط A متصل بالقطب السالب للعمود والمربط com متصل بالقطب الموجب للعمود .

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

ه- اعط التبيانة الاصطلاحية للعمود .

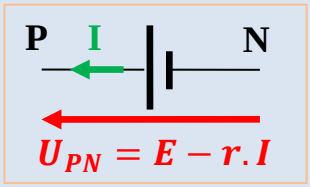
$$\ominus\ Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)} :: Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}\ \oplus$$

و- كيف يركب القولطمتر لتحديد قطبية العمود و القوة الكهرمحركة للعمود ؟

من أجل تحديد القوة الكهرمحركة ، **نركب القولطمتر بين مربطي عمود معزول** $(I = 0)$ ، حيث إذا كان **القولطمتر يشير إلى قيمة موجبة** $U_{PN} = E$ ، فإن كان المربط V متصل بالقطب الموجب للعمود والمربط com متصل بالقطب السالب للعمود ، **وفي حالة إشارة القولطمتر إلى قيمة سالبة** $U_{NP} = -E$ ، فإن المربط V متصل بالقطب السالب للعمود والمربط com متصل بالقطب الموجب للعمود .

يتميز العمود بـ :

- **قطب موجب P و قطب سالب N .**
- **قوة كهرمحركة E يعبر عنها بالڤولط V .**
- **مقاومة داخلية r .**



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

يمكن القولطمتر المركب بين مربطي عمود معزول من تحديد قطبية العمود و قيمة القوة الكهرمحركة E حيث $E =$ | التوتر الذي يشير إليه القولطمتر | أيا كان منحى تركيبه .

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

3- التطور التلقائي لمجموعة مكونة لعمود :

معادلة التفاعل عند اشتغال **عمود دانيال** (زنك – نحاس)

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \leftrightharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

ثابتة التوازن للتفاعل هي $K = 1,9.10^{37}$ عند $25°C$ ونعتبر مثلا $[Zn^{2+}_{(aq)}]_i = [Cu^{2+}_{(aq)}]_i = 0,1mol.L^{-1}$

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

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

- يكوِّنُ العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن .
- يمكن معيار التطور التلقائي من تحديد منحى انتقال حملات الشحنة في عمود .
- يَكون 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 :

$$Q = \mathcal{N}.e = n(e^-).\mathcal{N}_A.e = n(e^-).F$$

حيث Q : كمية مادة الإلكترونات المتبادلة .

$\mathcal{N}_A$: ثابتة أفوكادرو $\mathcal{N}_A = 6,023.10^{23}\ mol^{-1}$

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

F : الفاردي وهي شحنة مول واحد من الإلكترونات .

يعبر عن كمية الكهرباء الممنوحة من طرف عمود يزود الدارة بتيار كهربائي شدته I ثابتة خلال مدة Δt بالعلاقة : $Q = I.\Delta t$

تعرف القيمة المطلقة لشحنة مول من الإلكترونات ، الفاردي نرمز له بـ F :

$$F = \mathcal{N}_A.e$$
$$= 6,023.10^{23} \times 1,6.10^{-19}$$
$$= 9,65.10^4 C.mol^{-1}$$
$$Q = n(e^-).F = I.\Delta t$$
$$Q_{max} = I.\Delta t_{max}$$

4-2- كميات المادة المتدخلة :

ليكن العمود ذو التبيانة الاصطلاحية التالية

$$(-)\ Cu_{(s)}/Cu^{2+}_{(aq)} :: Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}\ (+)$$

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

يولد العمود ، خلال المدة $\Delta t = 1,5\ min$ ، تيارا شدته ثابتة $I = 86,0\ mA$.

أ- ما هي كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة ؟

لدينا $Q = I.\Delta t = 86,0.10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,74\ C$

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

ننشئ جدول التقدم :

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

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

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

و بالتالي $x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{I.\Delta t}{2F} = \frac{7,74}{2 \times 9,65.10^4} = 4.10^{-5} mol$

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

و $\Delta n\left(Ag^{+}\right) = -2x = -8.10^{-5} mol$

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

تختفي الأيونات Ag^{+} إذن $\Delta n\left(Ag^{+}\right) < 0$

ملحـوظـة :

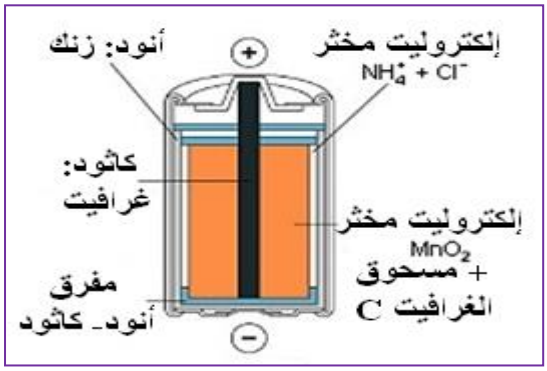
يمكن اتباع نفس الطريقة انطلاقا من $Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \leftrightharpoons Ag_{(s)}$ مع $n(e^{-}) = n_p\left(Ag^{+}\right) = 2x$

5- بعض الأعمدة الإعتيادية :

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

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



يستعمل عمود لوكلانشي في الحالات التي لا تستلزم شدة قوية للتيار ، مثل آلة التحكم عن بعد و المِحسبة ومصباح الجيب ...

يتكون **العمود الملحي** من إلكترودين مغمورين في محلول مخثر **لكلورور الأمونيوم** أو **كلورور الزنك** .

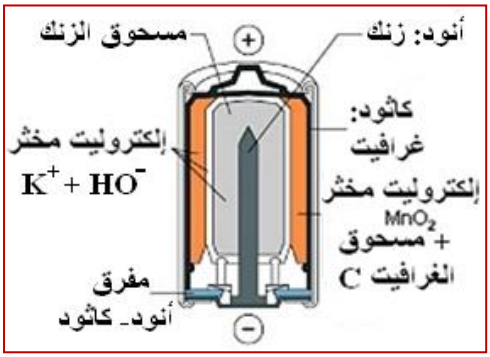
تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :

$$Zn + 2MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH)$$

التبيانة الاصطلاحية للعمود هي :

$$\ominus\ Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)} :: MnO(OH)/MnO_2/C\ \oplus$$

5-2- الأعمدة القلائية :



يعتمد **العمود القلائي من نوع مالوري (Mallory)** نفس المتفاعلين Zn و MnO_2 المستعملين في العمود الملحي ، غير أن الإلكتروليت عوِّض **بمحلول قاعدي مخثر لهيدروكسيد البوتاسيوم** (قلائي بسبب الطبيعة القلائية لعنصر البوتاسيوم) .

تعتبر **الأعمدة القلائية أكثر جودة من الأعمدة الملحية** نظرا لجودة التوصيل الكهربائي في محلولها الإلكتروليتي ومقاومته الداخلية الصغيرة ، مما يجعل مدة اشتغاله أطول . تكتب المعادلة المبسطة لاشتغال هذا العمود كالتالي :

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

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

5-3- 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** .

تكتب معادلة اشتغال عمود بأوكسيد الفضة كالتالي :

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