الكتاب الثـاني	التطورات غير الـرتـيبة
الوحدة 06	مراقبة تطوّر جملة كيميـائية
	الدرس الثـاني

GUEZOURI Aek – lycée Maraval - Oran

تطبيق على الأعمدة (الأبيـال) - خـاص بشعبة الرياضي والتقني ريـاضي

مـا يجب أن أعرفه حتى أقول : إني استوعبت هذا الدرس

1 – يجب أن أعرف كيفية تشكيل عمود .
2 – يجب أن أعرف كيفية التمييز بين القطب الموجب والسـالب لعمود .
3 – يجب أن أعرف العلاقة بين شدّة التيـار ومدّة اشتغـال عمود وكميـات مادة الأفراد المستهلكة أو النـاتجة .

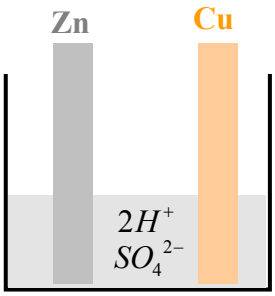
1 - ما هو العمود ؟

يتشكّل العمود بإحدى الطرق التالية :

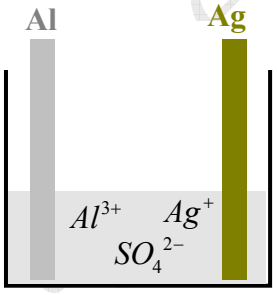
- صفيحتان من معدنين مختلفين مغمورتـان في محلول شـاردي (الشكل – 1) .
- صفيحتـان من معدنين مختلفين مغمورتان في محلول مائي يحتوي على شاردتي هذين المعدنين (الشكل – 2) .
- محلولان مختلفان أحدهما يحتوي على شاردة المعدن M والآخر يحتوي على شاردة المعدن M' . نغمر في الأول صفيحة من المعدن M وفى الثاني صفيحة من المعدن M' ، ثم نصل المحلولين بأنبوب مملوء بمحلول شاردي (الشكل – 3) .

أو نضع أحد المحلولين في إنـاء مسامي وندخله في الإنـاء الآخر (الشكل – 4) .

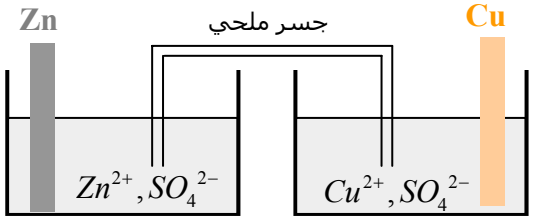
نسمّي الصفيحتين : المسريان (مفردها : مسرى) .



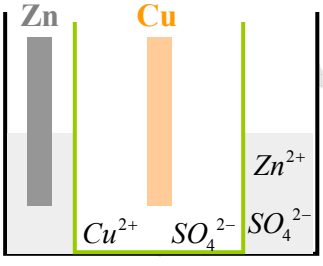
الشكل - 1



الشكل - 2



الشكل - 3



الشكل - 4

2 - التحولات الكيميائية في عمود :

أ) التحوّل التلقائي بتحويل إلكتروني مباشر :

ملاحظة 1 : التحولات الكيميائية التلقائية هي التحولات التي تؤول إلى حالة توازن معينة حسب ثابت التوازن . أما التحولات الكيميائية القسرية (عكس التلقائية) هي التي يمكن تغيير جهتها بطاقة خارجية ، مثل التحليل الكهربائي لمحلول شاردي . (**التحولات القسرية منزوعة من البرنامج**) .

ملاحظة 2 : الفقرة 1.2.1 في الصفحة 403 من الكتاب المدرسي ! محتواها لا يؤدي للهدف المطلوب منها ، لأن أصلا لا يوجد معدن النحاس في المزيج ولا شوارد التوتياء . فكيف نتوقع أن ينمو التفـاعل $\left(Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}\right)$ في الجهة **غير** المباشرة ؟

كان من الأحسن أن نضيف في الإناء محلولا لكبريتات التوتيـاء ونغمر صفيحة من النحاس في المزيج كذلك .

الهدف التي تلبيه هذه الفقرة هو فقط استحالة الاستفادة من الطاقة الكيميائية الناتجة عن هذا التحول على شكل طاقة كهربـائية .

www.ZOuri.org

نمزج في إناء محلولين أحدهما لكبريتات النحاس $CuSO_4$ حجمه $V_1 = 20mL$ وتركيزه المولي $C_1 = 1\,mol.L^{-1}$ ، والآخر لكبريتات التوتياء $ZnSO_4$ حجمه $V_2 = 20mL$ وتركيزه المولي $C_2 = 1\,mol.L^{-1}$. نغمر في المزيج صفيحتين إحداهما من النحاس والأخرى من التوتياء .

نلاحظ : الاختفاء التدريجي للون الأزرق (أي استهلاك شوارد النحاس) وترسّب طبقة حمراء على صفيحة التوتياء (أي تشكل النحاس) .

التفاعل الكيميائي :

يحدث التفاعل أكسدة إرجاع بين الثنائيتين مر / مؤ Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu

(أكسدة) $\quad Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

(إرجاع) $\quad Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

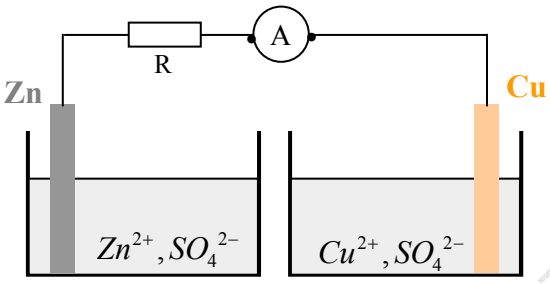
(أكسدة – إرجاع) $\quad Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

كسر التفاعل الابتدائي لهذا التحوّل هو: $Q_{ri} = \dfrac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \dfrac{\frac{C_2V_2}{V_1+V_2}}{\frac{C_1V_1}{V_1+V_2}} = \dfrac{C_2V_2}{C_1V_1} = \dfrac{1\times20\times10^{-3}}{1\times20\times10^{-3}} = 1$

نعلم من جهة أخرى أن ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = 2\times10^{37}$. إذا بما أن $Q_{ri} < K$ فإن التفاعل ينمو في الجهة المباشرة .

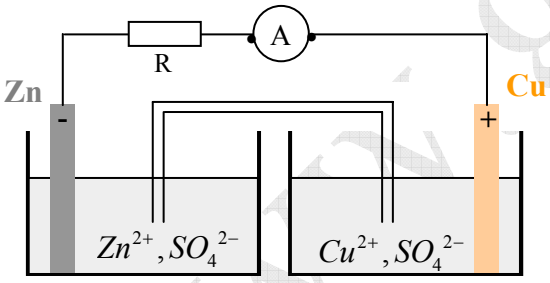
أ) التحوّل التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر :

نصل صفيحتي النحاس والتوتياء بمقياس أمبير مربوط مع ناقل أومي مقاومته من رتبة 10Ω ، فلا يسجّل المقياس مرور أي تيار حتى من أجل أصغر العيارات . الدليل على هذا أن الدارة مفتوحة (الشكل – 5) .



الشكل - 5

نملأ أنبوبا على شكل حرف U بمحلول من نترات البوتاسيوم مثلا (K^+, NO_3^-) ونغمره في الإناءين (الشكل – 6) فيمر في الدارة الخارجية تيار كهربائي يشير له مقياس الأمبير .



الشكل - 6

حركة حوامل الشحن في الدارة :

يتشرّد مسرى التوتياء $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

يتحرّر إلكترونان ويمرّان في الدارة الخارجية ، ثم يصلان إلى المسرى النحاسي .

تلتقطهما شاردة من النحاس (Cu^{2+}) الموجودة في محلول كبريتات النحاس ، وذلك بجوار مسرى النحاس ، لأن الإلكترونات لا تمر في المحاليل المائية .

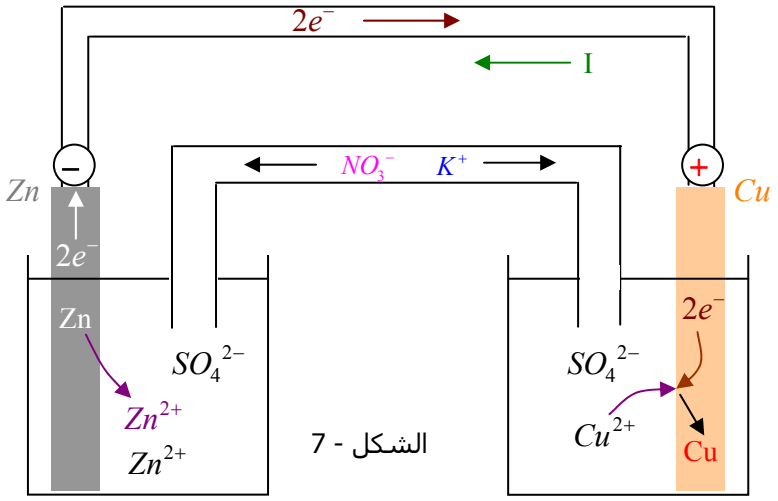
تتحوّل هذه الشاردة لذرة من النحاس وتترسب فوق المسرى ، وبالتالي يمر تيار كهربائي من مسرى النحاس (**القطب الموجب**) نحو مسرى التوتياء (**القطب السالب**) .

الجسر الملحي يضمن التعادل الكهربائي في كل إنـاء ، أي أن الشوارد السالبة (NO_3^-) تمرّ نحو إناء كبريتات التوتيـاء والشاردة الموجبة (K^+) تمر نحو إناء كبريتات النحـاس (الشكل – 7) . ويحدث في المسريين نفس التفاعلات السابقة .

تفاعل الأكسدة : يحدث عند المسرى السـالب (Zn) ، $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

تفاعل الإرجاع : يحدث عند المسرى الموجب (Cu) ، $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

www.guezouri.org



الشكل - 7

تعريف الفاراداي F : هو كمية الكهرباء المارة عبر ناقل عند انتقال $1\ mol$ من الإلكترونات .

نعلم أن الإلكترون الواحد يحمل كمية من الكهرباء $q = |e| = 1,6\times10^{-19}\,C$ ، وبالتالي $1\ mol$ من الإلكترونات يحمل كمية من الكهرباء

$$Q = 1,6\times10^{-19}\times N_A = 1,602\times10^{-19}\times6,023\times10^{23} \approx 96500\,C$$

1 F = 96500 C

سعة عمود : هي كمية الكهرباء التي يعطيها العمود منذ لحظة اشتغاله إلى أن يصل التحول الكيميائي فيه حالة التوازن .

كمية الكهرباء التي يعطيها العمود : تتناسب مع شدة التيار المار في المدة الزمنية Δt التي استغرقها خلال مروره .

$$Q = I\,\Delta t$$

الرمز الاصطلاحي لعمود :

$M_1 / M_1^{n_1+} // M_2^{n_2+} / M_2^{\oplus}$ ، حيث يرمز الخطّان المائلان المتوازيان للجسر الملحي .

العلاقة بين كمية الكهرباء والتقدّم الكيميائي :

دراسة مثال : عمود دنيال عبارة عن نصفي عمود يحتوي الأول على محلول كبريتات النحاس $\left(Cu^{2+}, SO_4^{2-}\right)$ مغمورة فيه صفيحة من النحاس (Cu) ، ويحتوي الثاني على محلول كبريتات التوتياء $\left(Zn^{2+}, SO_4^{2-}\right)$ مغمورة فيه صفيحة من التوتياء (Zn) .

ليكن التركيز المولي لكل من المحلولين $C = 1\,mol.L^{-1}$ وحجمه $V = 10\,mL$.

الرمز الاصطلاحي لهذا العمود $Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu^{\oplus}$

1 – اكتب نصفي معادلتي الأكسدة والإرجاع في المسريين ، ثم استنتج معادلة الأكسدة – إرجاع .

2 – يُعطي العمود تيارا ثابتا شدته $I = 10\,mA$ ، احسب كمية الكهرباء المارة خلال $30\,mn$.

3 – أنشئ جدول التقدم للتفاعل الحادث .

4 – احسب التقدم الكيميائي في نهاية المدة $30\,mn$.

5 – احسب مدة اشتغال العمود مع العلم أن ثابت توازن التفاعل الحادث $K = 10^{37}$.

www.guezouri.org

الحل :

1 - الأكسدة (**تحدث دائما في المسرى السالب**) : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

الإرجاع (**يحدث دائما في المسرى الموجب**) : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

معادلة الأكسدة – إرجـاع : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

2 - كمية الكهرباء : $Q = I \times \Delta t = 0,010 \times 30 \times 60 = 18C$

3 – جدول التقدم :

$n_{Zn^{2+}} = CV = 1 \times 0,01 = 0,01 = n_{Cu^{2+}}$

	$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$				كمية مادة الإلكترونات المنتقلة
الحالة الإبتدائية	n_{Zn}	10^{-2}	10^{-2}	n_{Cu}	0
الحالة الإنتقالية	$n_{Zn} - x$	$10^{-2} - x$	$10^{-2} + x$	$n_{Cu} + x$	$2x$
الحالة النهائية	$n_{Zn} - x_f$	$10^{-2} - x_f$	$10^{-2} + x_f$	$n_{Cu} + x_f$	$2x_f$
الحالة النهائية (إذا كان التفاعل تاما)	$n_{Zn} - x_m$	$10^{-2} - x_m$	$10^{-2} + x_m$	$n_{Cu} + x_m$	$2x_m$

ملاحظة : يمكن كتابة $x_{éq}$ في مكان x_f ، ونقصد به التقدّم عند التوازن (*équilibre*) .

4 - بما أن القطب السالب هو مسرى التوتياء ، إذن معدن التوتياء هو الذي يتشرد وشوارد النحاس تترسب على شكل ذرات النحاس أي التفاعل ينمو في الجهة المباشرة ، أي ننقص x من اليسار ونضيفها لليمين في المعادلة الكيميائية .

عندما يمر $1\ mol$ من الإلكترونات نحصل على كمية من الكهرباء قدرها $F = 96500C$

عندما يمر $2x\ mol$ من الإلكترونات نحصل على كمية من الكهرباء قدرها Q

بالقاعدة الثلاثية نجد $Q = 2x \times F$ ، وبالتالي $x = \frac{Q}{2F} = \frac{18}{2 \times 96500} = 9,3 \times 10^{-5} mol$

نستنتج العلاقة : $\boxed{Q = z.x.F}$ حيث z هو عدد الإلكترونات المنتقلة من المرجع إلى المؤكسد .

ملاحظة : في حالة عدد الإلكترونات الذي يتخلى عنها المرجع لا يساوي العدد الذي يتلقاه المؤكسد ، نأخذ المضاعف المشترك الأصغر ، وهو العدد الذي نستعمله لموازنة تفاعل الأكسدة – إرجاع .

مثلا من أجل الثنائيتين Al^{3+}/Al و Cu^{2+}/Cu يكون عدد الإلكترونات المنتقلة 6 .

5 – مدة اشتغال العمود (أي مدة حياة العمود) : هي المدة اللازمة عندما يصل التفاعل لحالة التوازن ، أو ينتهي المتفاعل المحد إذا كان التفاعل تاما .

بما أن $K > 10^4$ ، إذن نعتبر التفاعل تاما ، وبالتالي $x = x_m = 10^{-2} mol$.

كمية الكهرباء التي نحصل عليها في هذه الحالة $Q = 2x_m \times F = 2 \times 10^{-2} \times 96500 = 1930C$.

بما أن شدة التيار ثابتة (**وهكذا نصادفها في كل التمارين**) ، $\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1930}{0,01} = 193000s = 53,6h$ ، وهي مدة اشتغال العمود .

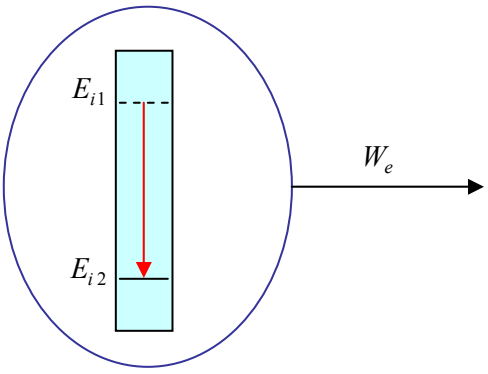
www.ouedzour.org

خلاصة : هذا الذي يحدث عند اشتغال عمود :

	خلال اشتغال العمود	في نهـاية حياة العمود
التقدم x	يزداد	$x = x_{éq}$
كسر التفاعل Q_r	يتغيّر	$Q_r = K$
شدة التيـار I	$I \neq 0$	$I_{éq} = 0$
القوة المحركة الكهربائية E	تتناقص	$E = 0$

الحصيلة الطاقوية للجملة (عمود) : نتيجة التفاعل الكيميـائي الحادث في العمود تتحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية ، بحيث يمكن الاستفادة منها في حالة التحويل الإلكتروني غير المبـاشر .

في الشكل – 8 مثّلنا الحصيلة الطاقوية لعمود ، حيث أن عندما يشتغل العمود تتناقص طاقته الداخلية من E_{i1} إلى E_{i2} ، ويكون التحويل عبارة عن تحويل كهربائي (W_e) .



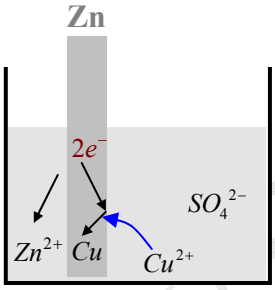
الشكل - 8

ملاحظة :

يمكن أن تتحول الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد بدون الاستفادة منها على شكل طاقة كهربائية .

مثلا لما نغمر صفيحة من التوتيـاء في محلول كبريتات النحاس (الشكل – 9) ، فإن شوارد النحاس تقترب من صفيحة التوتياء لكي تلتقط الإلكترونين الذين تخلّت عنهما ذرة التوتيـاء ، لأن الإلكترونات لا تتحرك داخل المحاليل .

وبالتالي لا يمكن الاستفادة من هذا التحول على شكل طـاقة كهربائية .



الشكل - 9

www.guezouri.org