

التحولات التلقائية الكيميائية في الأعمدة

I _ الانتقال التلقائي للإلكترونات خلال تحول كيميائي

1 _ الانتقال التلقائي للإلكترونات بين أنواع كيميائية مختلطة .

_ الدراسة التجريبية :

نمرج في كأس :

$C = 1,0 \text{ mol/l}$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II تركيزه المولي $V = 20 \text{ ml}$ _

$C' = 1,0 \text{ mol/l}$ من محلول مائي لكبريتات الزنك II تركيزه المولي $V' = 20 \text{ ml}$ _

نغمز في الخليط صفيحة من النحاس وأخرى من الزنك

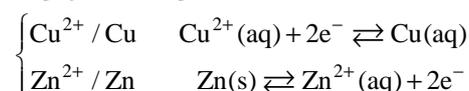
1 _ ماذا نلاحظ ؟

عدم حدوث أي تفاعل بين صفيحة النحاس والمحلول

توضع فلز النحاس على صفيحة الزنك واختفاء تدريجي للون الأزرق للمحلول .

2 _ هل ما يلاحظ يتوافق مع منحنى التطور التلقائي المتوقع ؟

نكتب أنصاف المعادلة الموافقة للمزدوجتين الأكسدة واختزال ،



المعادلة الحصيلة لهذا التفاعل : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

بحيث أن ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل : $K = 4.10^{36}$

تعبير خارج التفاعل عند بداية التفاعل : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{n_i(\text{Zn}^{2+})}{n_i(\text{Cu}^{2+})} = \frac{C'V}{CV} = 1$ وبالتالي فإن $Q_{r,i} < K$ ، حسب معيار

التطور يجب أن يتطور التفاعل في المنحنى المباشر لمعادلة التفاعل أي أي توضع النحاس وتكون أيونات الزنك وهذا ما تؤكده التجربة .

3 _ أين يحدث انتقال الإلكترونات خلال هذا التفاعل للأكسدة _ اختزال ؟

يحدث هذا الانتقال في نفس الخليط الموجود في الكأس أي أن هناك تماس بين الأنواع الكيميائية مما يجعل انتقال الإلكترونات ممكنا .

2 _ الانتقال التلقائي بين أنواع كيميائية منفصلة

هل يمكن إنجاز انتقال الإلكترونات بين مؤكسد ومختزل دون أن يكونا في تماس مباشرة ؟

النشاط التجريبي 2 : تفاعل أكسدة _ اختزال بين أنواع كيميائية منفصلة .

نغمز صفيحة من النحاس في كأس يحتوي على $V = 20 \text{ ml}$ من محلول مائي لكبريتات النحاس II تركيزه المولي

$C = 1,0 \text{ mol/l}$

في كأس ثاني يحتوي على $V' = 20 \text{ ml}$ محلول

مائي لكبريتات الزنك II تركيزه $C' = 1,0 \text{ mol/l}$ ،

نغمز صفيحة من الزنك .

نصل المحلولين بشريط من ورق الترشيح مبلل

بمحلول كلورور البوتاسيوم $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

نصل الصفيحتين الفلزييتين بجزء دائرة تحتوي على

مليثمبومتر وموصل أومي مقاومته $R = 10 \Omega$

وقاطع التيار . أنظر الشكل ، ثم نغلق قاطع التيار .

استثمار :

1 _ حدد حملات الشحنة الكهربائية المسؤولة عن

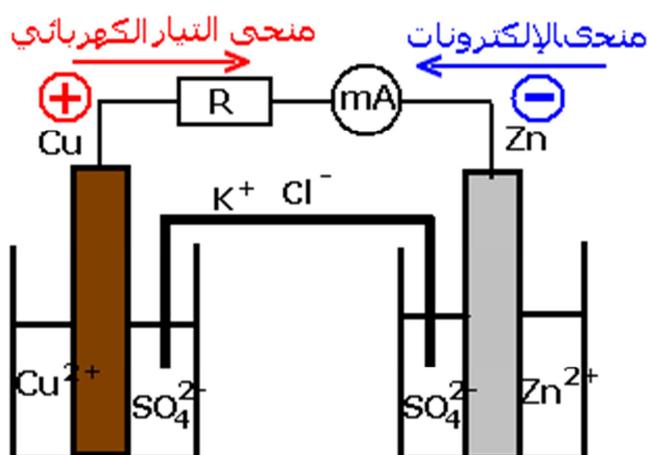
مرور التيار الكهربائي في هذه الدارة ؟

حملات الشحنة المسؤولة عن مرور التيار في هذه الدارة هي :

_ الإلكترونات في الصفيحتين وفي أسلاك الربط والموصل الأومي والمليثمبومتر .

_ الأيونات المتوحدة في المحلولين .

2 _ حدد منحنى التيار الكهربائي المشار من طرف المليثمبومتر .



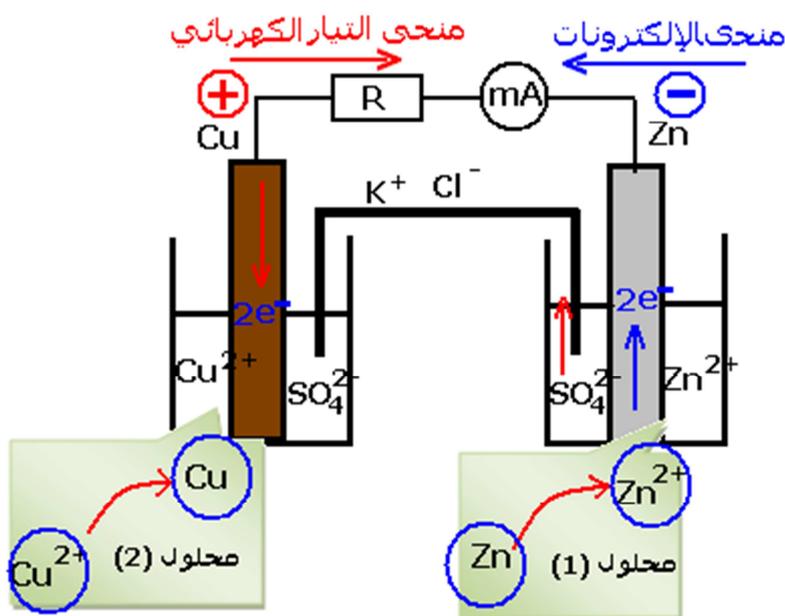
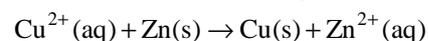
التيار الكهربائي يمر من خارج المحلولين من صفيحة النحاس نحو صفيحة الحديد.
 3 - استنتج منحنى انتقال مختلف حملة الشحنة الكهربائية .
 تنتقل الإلكترونات خارج المحلولين في المنحنى المعاكس لمنحنى التيار الكهربائي أي من صفيحة الزنك نحو صفيحة النحاس . وتنتقل الأيونات في المحلولين كالتالي :
 تنتقل الأيونات Cu^{2+}, Zn^{2+}, K^+ في منحنى التيار الكهربائي .
 تنتقل الأيونات Cl^-, SO_4^{2-} في المنحنى المعاكس لمنحنى التيار .

4 - ماذا يحدث على مستوى التماس فلز - محلول في الصفيحتين ؟
 على مستوى التماس بين الفلز والصفيحتين هناك تغير في طبيعة حملات الشحنة الكهربائية وذلك على الشكل التالي :

- على مستوى صفيحة الزنك ، تحرر الإلكترونات المنطلقة من صفيحة الزنك نتيجة أكسدة فلز الزنك حسب نصف المعادلة التالية : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

- على مستوى صفيحة النحاس تستهلك الإلكترونات نتيجة اختزال أيون النحاس II حسب نصف المعادلة التالية :
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$

5 - قارن التطور التلقائي لهذه المجموعة مع تطور المجموعة في النشاط الأول .
 نفس التطور السابق أي نحصل على المعادلة التالية :

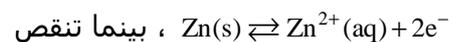


يلاحظ أنه حدث فعلا انتقال الإلكترونات من فلز الزنك إلى أيونات النحاس II وهما في غير تماس مباشر، والسلك الرابط بين الفليزين هو الذي سمح بانتقال الإلكترونات .

6 - ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

دور القنطرة الأيونية هو فصل المتفاعلين مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الكهربائي للمحلول ومرور التيار الكهربائي

تفسير : عند مرور التيار الكهربائي تزداد الأيونات Zn^{2+} في المحلول (1) حسب نصف المعادلة التالية :



أيونات Cu^{2+} في المحلول (2) لكي يكون هناك توازن على مستوى الشحن تهاجر الأيونات SO_4^{2-} من المحلول (2) نحو

المحلول (1)

3 - خلاصة :

يمكن أن يحدث انتقال تلقائي للإلكترونات بين الأنواع الكيميائية لمزدوجتين مختزل / مؤكسد مختلطة أو منفصلة (عند ربط الفليزين بموصل كهربائي ووصل المحلولين فيما بينهما بقنطرة أيونية)

II - تكوين العمود

يتكون عمود ، عموما ، من :

- صفيحتين فليزيتين 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 $M_2^{n_2+}$.

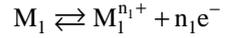
- قنطرة أيونية ، تصل المحلولين فيما بينهما .

نسمي M_1 و M_2 الإلكترونودان اللذان يكونان قطبي العمود . وسمي المحلولان المحتويان على الكاتيونات $M_1^{n_1+}$ و $M_2^{n_2+}$ بالمحلولين الإلكترونيتين .

يسمى العمود زنك - نحاس بعمود دانييل نسبة إلى مخترعه . John Daniell

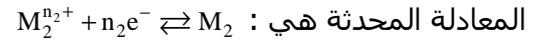
2 - اشتغال العمود

المزدوجتان المتدخلتان خلال اشتغال العمود هما : $M_1^{n_1+} / M_1$ و $M_2^{n_2+} / M_2$ حيث M_1 و M_2 يلعبان دور المختزل .
 M_1 - يلعب دور المختزل : المكون للقطب السالب يتأكسد إلى أيونات $M_1^{n_1+}$ حسب نصف المعادلة :

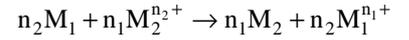


هذه الأكسدة هي التي تمنح الإلكترونات إلى الدارة الخارجية .

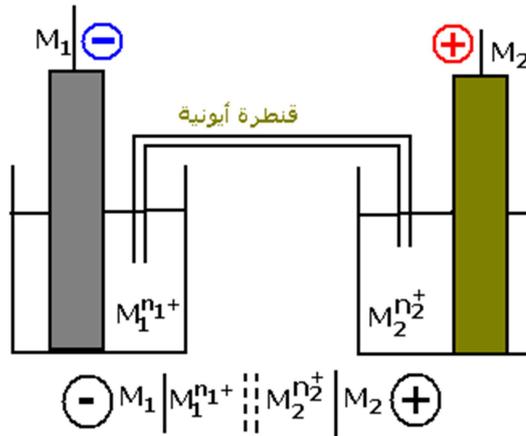
- الكاثيون $M_2^{n_2+}$ يلعب دور المؤكسد ، هو الذي سيختزل إلى الفلز M_2 والذي يلعب دور القطب الموجب ، نصف



المعادلة المحدثة هي : $M_2^{n_2+} + n_2e^- \rightleftharpoons M_2$ حيث ترد الإلكترونات اللازمة لهذا الاختزال من الدارة الخارجية أي أنه خلال اشتغال العمود يحدث تفاعل أكسدة واختزال نمذج معادلته الكيميائية على الشكل التالي :



يمثل هذا العمود بالتبينة اصطلاحية التالية : $(-)\text{M}_1(\text{s}) | \text{M}_1^{n_1+}(\text{aq}) // \text{M}_2^{n_2+}(\text{aq}) | \text{M}_2(\text{s}) \oplus$



يسمى الإلكترود السالب الذي تحدث على مستواه أكسدة الفلز M_1 ، الأنود .

يسمى الإلكترود الموجب الذي تحدث على مستواه اختزال الكاثيون $M_2^{n_2+}$ ، الكاثود

تسمى المقصورة التي تحتوي على الفلز والكاثيون الموافق له بنصف العمود .

3 - مميزات عمود

يتميز العمود مثل كل مولد بالميزات التالية :

- ثنائي قطب ، أي يتوفر على قطب موجب (P) وقطب سالب (N)

- قوة كهربائية E ويعبر عنها بالفولط

- مقاومة داخلية r

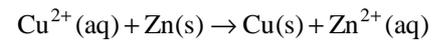
يطبق قانون أوم بين مربطي العمود $U_{PN} = E - rI$

* نحدد قطبية العمود وشدة التيار الكهربائي بواسطة أمبيرمتر (النشاط التجريبي الثاني يمكن من قياس شدة التيار الكهربائي المار في العمود I)

* نحدد قطبية العمود والقوة الكهربائية بواسطة فولطمتر :

III - التطور التلقائي لمجموعة كيميائية مكونة من عمود

لقد تم التوصل في النشاط التجريبي (2) أن معادلة اشتغال العمود تكتب على الشكل التالي :



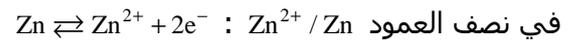
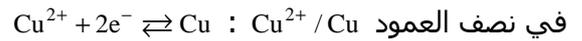
قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل هي : $K = 4,0.10^{36}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]_i}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_i} = \frac{C'}{C} = 1$$

بما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة المكونة للعمود تتطور في المنحى المباشر للمعادلة عند إغلاق الدارة الكهربائية

ويتطور هذا التفاعل إلى أن يصل إلى حالة التوازن حيث $Q_{r,i} = K$.

يُمكِن منحى التطور المتوقع من معرفة منحى التفاعلين الممكنين على مستوى الإلكترودين بالنسبة للدراسة التي قمنا بها :



أي تنتقل الإلكترونات خارج العمود من إلكترود الزنك نحو إلكترود النحاس . ومنه نستنتج أن منحى التيار داخل وخارج العمود . خلاصة :

يكون العمود أثناء الاشتغال ، مجموعة في غير حالة التوازن . (التقدم x يزداد ، وخارج التفاعل Q_r يزداد كذلك و $I \neq 0$)

تطور المجموعة حسب معيار التطور التلقائي

عند التوازن يكون العمود مستهلكاً أي ليس بإمكانه إنتاج أو توليد التيار الكهربائي ($I = 0$ و $Q_{r,eq} = K$ أي أن $x = x_{eq}$)

تمرين تطبيقي :

نجز العمود الممثل جانبه :

محلول كلورور الفضة حجمه $V = 50,0\text{ml}$ وتركيزه المولي

$C = 0,20\text{mol/l}$ ؛ محلول كلورور الحديد II حجمه

$V' = 50,0\text{ml}$ وتركيزه المولي $C' = 0,10\text{mol/l}$.

القنطرة الأيونية الملحقة من محلول مائي لنترات البوتاسيوم

$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ ، يشير الفولطمتر إلى توتر سالب .

1 - أعط التبيانة الاصطلاحية لهذا العمود .

2 - أكتب معادلتى التفاعلين الذين يحدثان على مستوى الإلكترودين

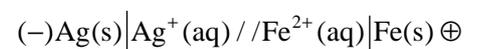
3 - حدد منحى انتقال مختلف حملة الشحن الكهربائية

4 - ما هو دور القنطرة الأيونية ؟

5 - عند اشتغال العمود ، كيف يتغير تركيز أيونات الفضة ؟ وكيف تتغير كتلة إلكترود الحديد ؟

الجواب :

1 - التبيانة الاصطلاحية للعمود



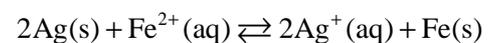
2 - معادلتى التفاعلين على مستوى كل إلكترود :



3 - دور القنطرة الأيونية :

فصل المتفاعلين مع السماح بهجرة الأيونات لضمان الحياد الكهربائي للمحلول ومرور التيار الكهربائي .

4 - المعادلة الحصيلة عند اشتغال العمود :



أيونات الفضة تتزايد وكذلك كتلة إلكترود الحديد

IV - الدراسة الكمية للعمود .

1 - كمية الكهرباء القصوى الممكن تمريرها من طرف عمود .

خلال مدة زمنية Δt يمر في المقطع S لموصل كهربائي ، بجنازه تيار كهربائي مستمر I ، N إلكترون . مجموع

الشحن الكهربائية التي تجتاز المقطع S هي : $N \times |e|$

نعرف كمية الكهرباء القصوى التي تجتاز المقطع S خلال المدة الزمنية Δt_{max} بالعلاقة التالية :

$$Q_{\text{max}} = N \times e$$

كمية مادة الإلكترونات التي تجتاز المقطع S خلال Δt_{max} :

$$n(\text{e}^-) = \frac{N}{N_A} \Rightarrow N = n(\text{e}^-) \times N_A$$

$$Q_{\text{max}} = n(\text{e}^-) \times N_A \times e$$

نعرف القيمة المطلقة لشحنة مول واحد من الإلكترونات بالفراي ونرمز له ب F أي أن $1F = N_A \cdot |e|$

$$F = 6,02.10^{23} \times 1,6.10^{-19} = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

وحسب تعريف شدة التيار الكهربائي الذي ينتجه العمود خلال المدة الزمنية Δt_{\max} ،

$$Q_{\max} = I \cdot \Delta t_{\max}$$

تسمى Q_{\max} كذلك **سعة العمود**

2 - حالة تفريغ جزئي .

العمود خزان للطاقة الكهربائية يمكن أن تستهلك هذه الطاقة دفعة واحدة أو في أغلب الحالات تستهلك جزئيا عندما يمرر العمود شحنة كهربائية عبر الدارة خلال مدة زمنية Δt ، دون أن يصل إلى حالة التوازن أي أن التفاعل يحدث بتقدم $x < x_f$ ونعبر في هذه الحالة عن كمية الكهرباء الممررة خلال المدة Δt بالعلاقة :

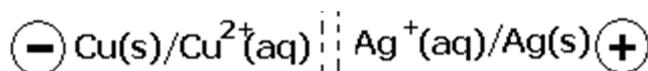
$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot F$$

3 - كميات المادة المتدخلة .

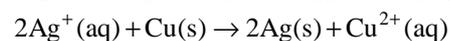
هل يمكن ربط كميات المادة للأنواع المتدخلة في العمود وكمية الكهرباء التي يمررها ؟

تمرين تطبيقي :

لدينا العمود ذو التبيانة الاصطلاحية التالية :



بحيث تتطور المجموعة في المنحى المباشر للمعادلة :



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

1 - أحسب كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة .

2 - أحسب تغير كمية أيونات النحاس II وتغير كمية مادة أيونات الفضة خلال المدة نفسها .

3 - استنتج تغير كتلة الفضة التي ستظهر على إلكترود الفضة .

الجواب :

1 - حساب كمية الكهرباء المتدخلة خلال هذه المدة : $Q = I \times \Delta t$

$$Q = 86 \times 10^{-3} \times 1,5 \times 60 = 7,74 \text{ C}$$

2 - حساب تغير كمية مادة أيونات النحاس II :

الجدول الوصفي للتحويل :

المعادلة الكيميائية		$2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$				$n(e^-)$
الحالة البدئية	0	$n_0(\text{Ag}^+)$	$n_0(\text{Cu})$	$n_0(\text{Ag})$	$n_0(\text{Cu}^{2+})$	0
خلال التحويل	x	$n_0(\text{Ag}^+) - 2x$	$n_0(\text{Cu}) - x$	$n_0(\text{Ag}) + 2x$	$n_0(\text{Cu}^{2+}) + x$	2x

$$\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Cu}^{2+})_f - n_0(\text{Cu}^{2+})$$

$$\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = x$$

وحسب العلاقة $Q = n(e^-) \times F = 2xF$ أي أن $x = \frac{Q}{2F}$ وبالتالي فإن $\Delta n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{Q}{2F} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

تغير كمية مادة أيونات الفضة ، حسب الجدول الوصفي :

$$\Delta n(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_f - n_0(\text{Ag}^+)$$

$$\Delta n(\text{Ag}^+) = -2x$$

أي أن : $\Delta n(\text{Ag}^+) = -\frac{Q}{F} = -2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ستظهر على إلكترود الفضة :

لدينا : $\Delta n(\text{Ag}) = \frac{Q}{F}$ وبالتالي فإن :

$$\Delta m(\text{Ag}) = \Delta n(\text{Ag}) \times M(\text{Ag}) \Rightarrow \Delta m(\text{Ag}) = \frac{Q}{F} \times M(\text{Ag}) = 2,2 \text{ mg}$$