

تطبيق على الأعمدة (الأببال) - خاص بشعبة الرياضي والتقني رياضي

ما يجب أن أعرفه حتى أقول : إنني استوعبت هذا الدرس

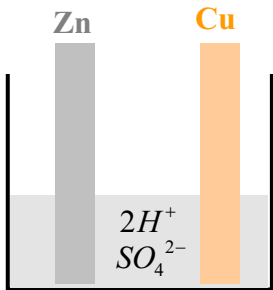
- 1 - يجب أن أعرف كيفية تشكيل عمود .
- 2 - يجب أن أعرف كيفية التمييز بين القطب الموجب والسالب لعمود .
- 3 - يجب أن أعرف العلاقة بين شدة التيار ومدة اشتغال عمود وكميات مادة الأفراد المستهلكة أو الناتجة .

1 - ما هو العمود ؟

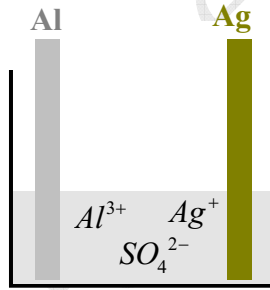
يتشكل العمود بإحدى الطرق التالية :

- صفيحتان من معدنين مختلفين مغمورتان في محلول شاردي (الشكل - 1) .
- صفيحتان من معدنين مختلفين مغمورتان في محلول مائي يحتوي على شاردي 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 وفي الثاني صفيحة من المعدن M' ، ثم نصل المحلولين بأنبوب مملوء بمحلول شاردي (الشكل - 3) .
- أو نضع أحد المحلولين في إناء مسامي وندخله في الإناء الآخر (الشكل - 4) .

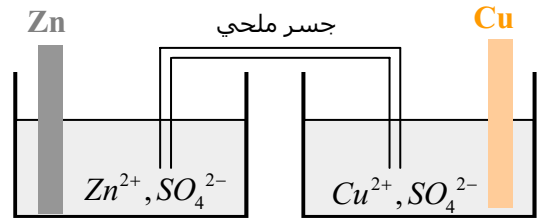
نسمي الصفيحتين : المسريان (مفردا : مسرى) .



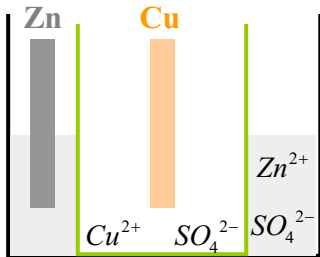
الشكل - 1



الشكل - 2



الشكل - 3



الشكل - 4

2 - التحولات الكيميائية في عمود :

(أ) التحول 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 التفاعل $(Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+})$ في الجهة **غير** المباشرة ؟

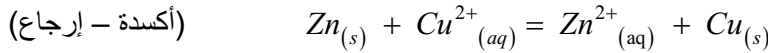
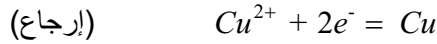
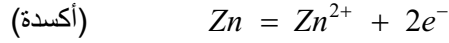
كان من الأحسن أن نضيف في الإناء محلولاً لكبريتات التوتياء ونغمر صفيحة من النحاس في المزيج كذلك .

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

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

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

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

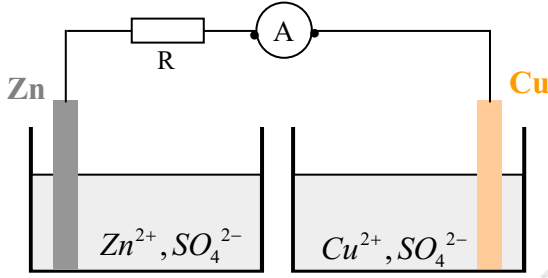


$$Q_{ri} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{\frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} = \frac{1 \times 20 \times 10^{-3}}{1 \times 20 \times 10^{-3}} = 1$$

كسر التفاعل الابتدائي لهذا التحول هو:

نعلم من جهة أخرى أن ثابت توازن هذا التفاعل هو $K = 2 \times 10^{37}$. إذا بما أن $Q_{ri} < K$ فإن التفاعل ينمو في الجهة المباشرة .

(أ) التحول التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر :



الشكل - 5

نصل صفيحتي النحاس والتوتياء بمقياس أمبير مربوط مع ناقل أومي

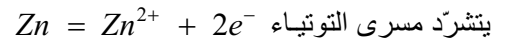
مقاومته من رتبة 10Ω ، فلا يسجل المقياس مرور أي تيار حتى من أجل أصغر العيارات . الدليل على هذا أن الدارة مفتوحة (الشكل - 5) .

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 .

حركة حوامل الشحن في الدارة :



يتشرد مسرى التوتياء Zn ، ثم يصلان إلى المسرى النحاسي .

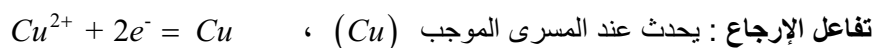
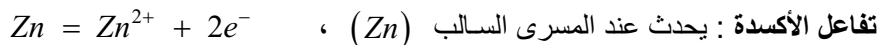
تلتقطهما شاردة من النحاس (Cu^{2+}) الموجودة في محلول كبريتات النحاس ، وذلك

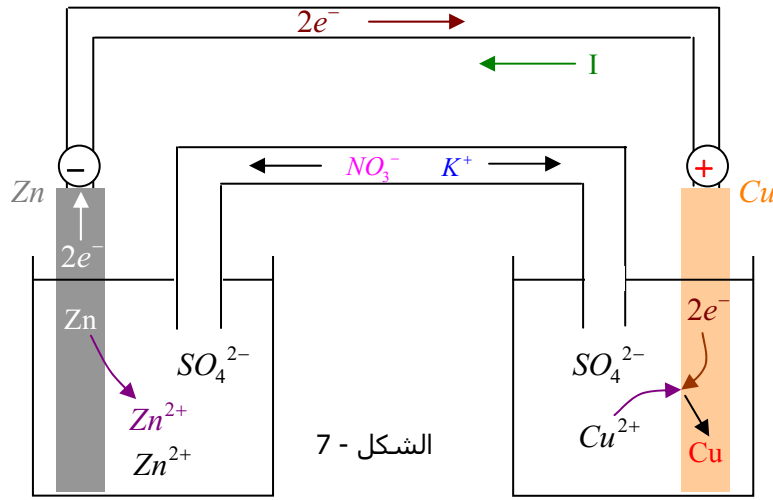
بجوار مسرى النحاس ، لأن الإلكترونات لا تمر في المحاليل المائية .

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

الجسر الملحي يضمن التعادل الكهربائي في كل إناء ، أي أن الشوارد السالبة (NO_3^-) تمر نحو إناء كبريتات التوتياء والشاردة الموجبة

(K^+) تمر نحو إناء كبريتات النحاس (الشكل - 7) . ويحدث في المسريين نفس التفاعلات السابقة .





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

نعلم أن الإلكترون الواحد يحمل كمية من الكهرباء $q = |e| = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ، وبالتالي 1 mol من الإلكترونات يحمل كمية من الكهرباء

$$Q = 1,6 \times 10^{-19} \times N_A = 1,602 \times 10^{-19} \times 6,023 \times 10^{23} \approx 96500 \text{ C}$$

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$$

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 :

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

العلاقة بين كمية الكهرباء والتقدم الكيميائي :

دراسة مثال : عمود دانيال عبارة عن نصفي عمود يحتوي الأول على محلول كبريتات النحاس ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) مغمورة فيه صفيحة من

النحاس (Cu) ، ويحتوي الثاني على محلول كبريتات الزنك ($\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) مغمورة فيه صفيحة من الزنك (Zn) .

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

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

1 - اكتب نصفي معادلتَي الأكسدة والإرجاع في المسريين ، ثم استنتج معادلة الأكسدة - إرجاع .

2 - يُعطي العمود تياراً ثابتاً شدته $I = 10 \text{ mA}$ ، 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 $K = 10^{37}$.

الحل :

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

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

معادلة الأكسدة - إرجاع : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

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 الابتدائية	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_{eq} في مكان x_f ، ونقصد به 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

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

نستنتج العلاقة : $Q = z \cdot x \cdot F$ 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 $x = x_m = 10^{-2} mol$.

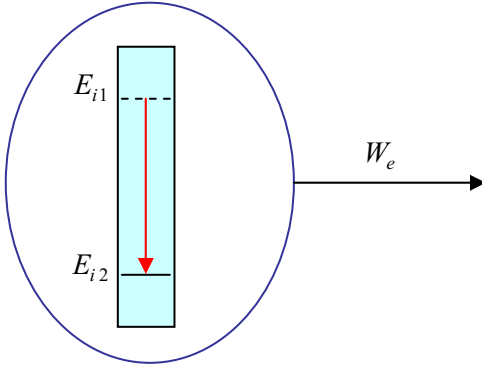
كمية الكهرباء التي نحصل عليها في هذه الحالة $Q = 2x_m \times F = 2 \times 10^{-2} \times 96500 = 1930C$

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 .

خلاصة : هذا الذي يحدث عند اشتغال عمود :

التقدم x	خلال اشتغال العمود	في نهاية حياة العمود
$x = x_{\dot{e}q}$	يزداد	
كسر التفاعل Q_r	يتغير	$Q_r = K$
شدة التيار I	$I \neq 0$	$I_{\dot{e}q} = 0$
القوة المحركة الكهربائية E	تتناقص	$E = 0$

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

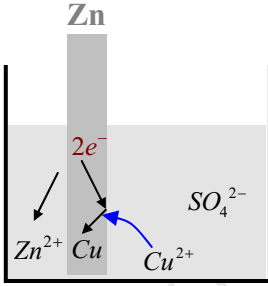


الشكل - 8

في الشكل - 8 مثلنا 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) .

ملاحظة :

يمكن أن تتحول الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد بدون الاستفادة منها على شكل طاقة كهربائية .
مثلا لما نغمر صفيحة من التوتياء في محلول كبريتات النحاس (الشكل - 9) ، فإن شوارد النحاس تقترب من صفيحة التوتياء لكي تلتقط الإلكترونين الذين تخلت عنهما ذرة التوتياء ، لأن الإلكترونات لا تتحرك داخل المحاليل . وبالتالي لا يمكن الاستفادة من هذا التحول على شكل طاقة كهربائية .



الشكل - 9