تطبيق على الأعمدة (الأبيال)

ما يجب أن أعرفه حتى أقول: إني استوعبت هذا الدرس
1 - يجب أن أعرف كيفية تشكيل عمود، وأكتب رمزه الاصطلاحي.
2 - يجب أن أعرف كيفية التمييز بين القطب الموجب والسالب لعمود.
3 - يجب أن أعرف العلاقة بين شدّة التيار ومدّة اشتغال عمود وكميات مادة الأفراد المستهلكة أو الناتجة.

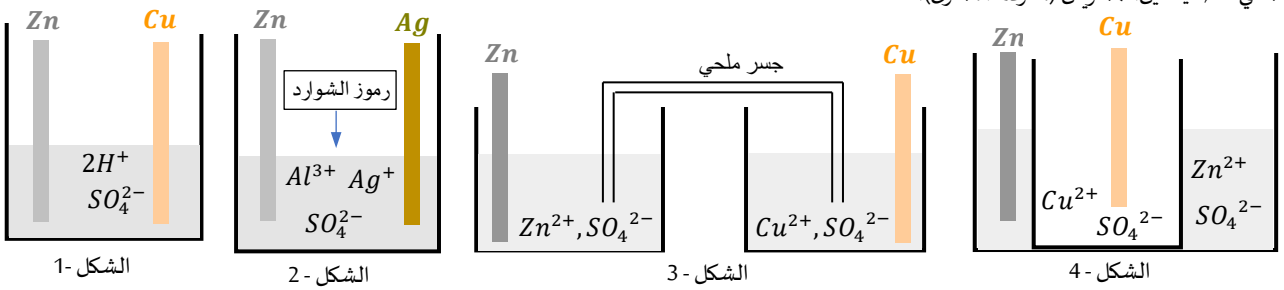
1 - ما هو العمود؟

يتشكّل العمود بإحدى الطرق التالية:

- صفيحتان من معدنين مختلفين مغمورتان في محلول مائي شاردي (الشكل - 1).
- صفيحتان 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 وفي الثاني صفيحة من المعدن M' ، ثم نصل المحلولين بأنبوب مملوء بمحلول شاردي يسمى الجسر الملحي (الشكل - 3).

أو نضع أحد المحلولين في إناء مسامي وندخله في الإناء الآخر (الشكل - 4).

نسمّي الصفيحتين: المسريان (مفردها: مسرى).



2 - التحولات الكيميائية في عمود:

أ / التحوّل التلقائي بتحويل إلكتروني مباشر:

ملاحظة: 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 المقرّر**).

نمزج في إناء محلولين أحدهما لكبريتات النحاس $CuSO_4$ حجمه $V_1 = 20\ mL$ وتركيزه المولي $C_1 = 1\ mol/L$ ، والآخر لكبريتات التوتياء $ZnSO_4$ حجمه $V_2 = 20\ mL$ وتركيزه المولي $C_2 = 1\ mol/L$. نغمر في المزيج صفيحتين إحداهما من النحاس والأخرى من التوتياء. إنّ ثابت التوازن لتفاعل التوتياء وشوارد النحاس هو $K = 2 \times 10^{37}$.

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 Ox/Red Zn^{2+}/Zn و Cu^{2+}/Cu

أكسدة $Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$

إرجاع $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$

أكسدة - إرجاع $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

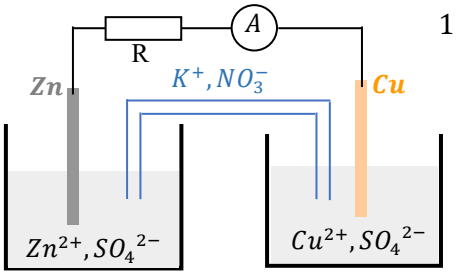
كسر التفاعل الابتدائي لهذا التحوّل هو: $Q_{ri} = \frac{[Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i} = \frac{\frac{C_2V_2}{V_1+V_2}}{\frac{C_1V_1}{V_1+V_2}} = \frac{C_2V_2}{C_1V_1} = \frac{1\times20\times10^{-3}}{1\times20\times10^{-3}} = 1$

بما أن $Q_{ri} < K$ ، فإن التفاعل يتطوّر في الجهة المباشرة. (الجهة المباشرة هي جهة تفاعل التوتياء مع شوارد النحاس)

ب / التحوّل التلقائي بتحويل إلكتروني غير مباشر: (نهتم بدراسة هذه الحالة فقط)

نصل صفيحتي النحاس والتوتياء بمقياس أمبير مربوط مع ناقل أومي مقاومته من رتبة $10\ \Omega$ فلا يسجّل المقياس مرور أي تيار كهربائي، والسبب هو أن الدارة مفتوحة (الشكل - 5).

نملأ أنبوبا على شكل حرف U بمحلول لنترات البوتاسيوم (K^+, NO_3^-) ونغمره في الإناءين، فيمر في الدارة الخارجية تيار كهربائي يشير له مقياس الأمبير.



الشكل - 5

- يضمن الجسر الملحي مرور الشوارد إلى الإناءين لضمان التعادل الكهربائي في المحلولين.
- يغلق الجسر الملحي الدارة الكهربائية.
- يضمن استعمال الجسر الملحي عدم اختلاط المحلولين الموجودين في الاناءين.

حركة حوامل الشحن في الدارة:

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

يتحرّر إلكترونان ويمرّان في الدارة الخارجية، ثم يصلان إلى المسرى النحاسي. تلتقطها شاردة من النحاس Cu^{2+} الموجودة في محلول كبريتات النحاس، وذلك بجوار مسرى النحاس، لأن الإلكترونات لا تمرّ في المحاليل المائية: $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$

تتحوّل هذه الشاردة لذرة من النحاس وتترسب فوق المسرى، وبالتالي يمر تيار كهربائي من مسرى النحاس (**القطب +**) نحو مسرى التوتياء (**القطب -**). يضمن الجسر الملحي التعادل الكهربائي في كل إناء، أي أن الشوارد السالبة (NO_3^-) تمرّ نحو إناء كبريتات التوتياء لأن شوارد التوتياء (Zn^{2+}) تزداد في هذا الإناء والشاردة الموجبة (K^+) تمر نحو إناء كبريتات النحاس، لأن شوارد النحاس (Cu^{2+}) تتناقص في هذا الإناء (الشكل - 6).

تتحرك الشوارد الموجبة في جهة التيار الكهربائي، وتتحرك الشوارد السالبة في جهة حركة الإلكترونات، وكل ما في الأمر أن الإلكترونات تتحرك في المعدن (الأسلاك)، والشوارد تتحرّك في المحاليل.

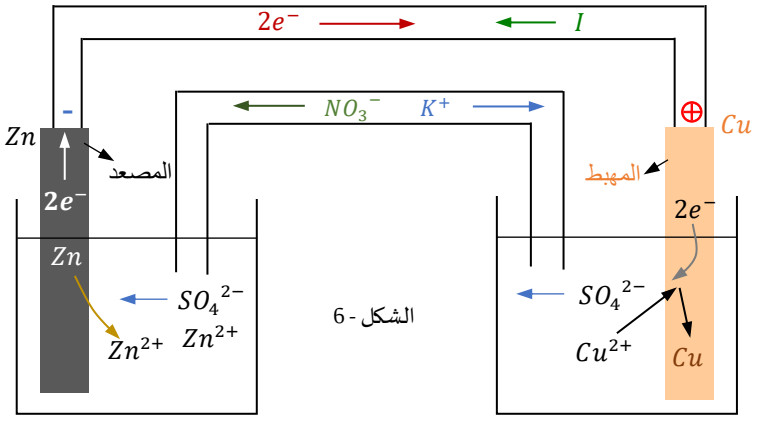
يحدث عند المسريين نفس المعادلتين النصفيتين السابقتين:

الأكسدة: عند مسرى Zn : $Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$

الإرجاع: عند مسرى Cu : $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$

يسمّى مسرى النحاس (المسرى الموجب) **المهبط**

يسمّى مسرى التوتياء (المسرى السالب) **المصعد**



الشكل - 6

3 - تعريف الفاراداي F : هو كمية الكهرباء المارة عبر ناقل عند انتقال $1\ mol$ من الإلكترونات عبْر هذا النّاقل.

نعلم أن الإلكترون الواحد يحمل كمية من الكهرباء $q = |e| = 1{,}6\times10^{-19}\ C$ ، وبالتالي $1\ mol$ من الإلكترونات يحمل كمية من الكهرباء قدرها $Q = q\times N_A = 1{,}6\times10^{-19}\times6{,}023\times10^{23} \approx 96500\ C$

$1\ F = 96500\ C$

4 - سعة عمود: هي كمية الكهرباء التي يعطيها العمود منذ اشتغاله إلى أن يبلغ التحول الكيميائي فيه حالة التوازن.

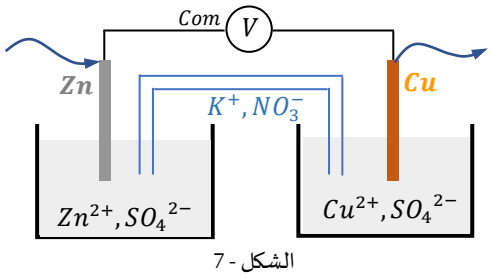
5 - كمية الكهرباء التي يعطيها العمود: تتناسب مع شدة التيار والمدّة الزمنية Δt التي استغرقها خلال مروره. $Q = I\,\Delta t$

6 - الرمز الاصطلاحي لعمود: نختصر العمود السابق برمز يسمّى الرمز الاصطلاحي للعمود، وهو $\oplus\ Zn/Zn^{2+}\ /\!/\ Cu^{2+}/Cu$

حيث نضع القطب الموجب على اليمين وتليه الشاردة الموجبة الموجودة في المحلول، ثم نضع خطّين مائلين بينهما نقط تدل على الجسر الملحي، ثم بعد الجسر نضع الشاردة الموجبة الموجودة في المحلول الآخر، ويليها المعدن الذي يمثّل القطب السالب.
يمكن أن نضع بين الخطّين المائلين الصيغة الشاردية للملح المستعمل في الجسر، مثلا (K^+, NO_3^-) .

7 - القوّة المحركة الكهربائية لعمود: القوة المحركة (E) لعمود هي التوتر بين طرفيه وهو غير موصول للدارة كهربائية الخارجية.

يشير مقياس الفولط الإلكتروني في الشكل - 7 إلى قيمة التوتر: $E = u_{Cu\,Zn}$



الشكل - 7

ملاحظة: عندما يُعطى لنا التوتر بالشكل $u_{Cu\,Zn}$ يساوي قيمة موجبة، نستنتج مباشرة أن القطب الموجب هو Cu ، وبالتالي نستطيع كتابة المعادلتين النصفيتين أي أن في هذه الحالة Zn هو المصعد، وبالتالي Zn يفقد الإلكترونات، وعدد الإلكترونات نعرفه من الثنائيتين Ox/Red .

8 - العلاقة بين كمية الكهرباء والتقدّم الكيميائي:

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

عمود دانيال: شرع في تصميمه *Edmond Becquerel* (فرنسي) ، وهو في سن 16 ، حيث حصل على الدكتوراه في العشرين من عمره ، وفي سنة 1836 قام *John Daniell* (بريطاني) بإتمام مشروع تصميم العمود .

ليكن التركيز المولي لكل محلول $C = 1\ mol/L$ وحجم كل محلول $V = 10\ mL$.
الرمز الاصطلاحي لهذا العمود كما ذكرنا سابقا هو $\oplus\ Zn/Zn^{2+}\ /\!\!-\!\!-\!\!-/\ Cu^{2+}/Cu$

1 - اكتب نصفي معادلتي الأكسدة والإرجاع عند المسريين، ثم استنتج معادلة الأكسدة - إرجاع.
2 - يُعطي العمود تيارا نعتبر شدّته ثابتة خلال مدّة اشتغال العمود شدته $I = 10\ mA$ ، احسب كمية الكهرباء المارة خلال المدّة الزمنية $\Delta t = 30\ mn$.
3 - أنشئ جدول التقدم للتفاعل الحادث.
4 - احسب التقدم الكيميائي في نهاية المدة Δt .
5 - احسب مدة اشتغال العمود مع العلم أن ثابت توازن التفاعل الحادث $K = 2 \times 10^{37}$.

الحل:

1 - الأكسدة (**تحدث دائما في المسرى السالب**): $Zn = Zn^{2+} + 2\,e^-$
الإرجاع (**يحدث دائما في المسرى الموجب**): $Cu^{2+} + 2\,e^- = Cu$
معادلة الأكسدة - إرجاع: $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

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

3 - جدول التقدم:
كمية المادة الابتدائية للمتفاعلين: $n\,(Zn^{2+}) = C\,V = 1 \times 0{,}01 = 0{,}01\ mol = n\,(Cu^{2+})$

	Zn +	Cu^{2+} =	Zn^{2+} +	Cu	كمية مادة الإلكترونات المنتقلة
الحالة الابتدائية	$n(Zn)$	0,01	0,01	$n(Cu)$	0
الحالة الانتقالية	$n(Zn) - x$	$0{,}01 - x$	$0{,}01 + x$	$n(Cu) + x$	$2x$
الحالة النهائية	$n(Zn) - x_f$	$0{,}01 - x_f$	$0{,}01 + x_f$	$n(Cu) + x_f$	$2x_f$
إذا كان التفاعل تاما	$n(Zn) - x_m$	$0{,}01 - x_m$	$0{,}01 + x_m$	$n(Cu) + x_m$	$2x_m$

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 أنّ التفاعل يتطوّر 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 $Q = F = 96500\ C$

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

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

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

نعتبر هذه العلاقة قانونا نطبّقه عند حل التمارين.

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 ، وبالتالي $z = 6$.

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

بما أن $K > 10^4$ ، يمكن اعتبار التفاعل تاما، وبالتالي $x = x_m = 0{,}01\ mol$.

كمية الكهرباء التي نحصل عليها في هذه الحالة: $Q = 2\ x_m\ F = 2 \times 0{,}01 \times 96500 = 1930\ C$

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

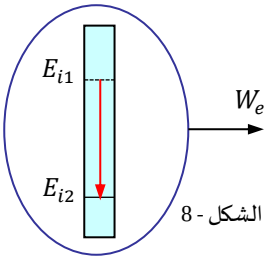
خلاصة هذا الذي يحدث عند اشتغال عمود:

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

ملاحظة مهمّة جدّا: أثناء اشتغال العمود نعتبر قوّته المحركة الكهربائية ثابتة، وبالتالي يمكن اعتبار شدة التيار ثابتة خلال مدة حياة العمود.

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

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).

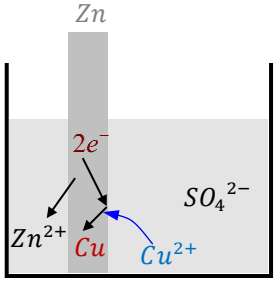


الشكل - 8

ملاحظة:

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

مثلا لما نغمر صفيحة من التوتياء في محلول كبريتات النحاس (الشكل - 9)، فإن شوارد النحاس تقترب من صفيحة التوتياء لكي تلتقط الإلكترونات التي تخلّت عنها ذرات التوتياء، لأن الإلكترونات لا تتحرك داخل المحاليل، ويترسب النحاس فوق صفيحة التوتياء، وبالتالي لا نستفيد من هذا التحول على شكل طاقة كهربائية.



الشكل - 9