הכימיה אתגר

כימיה של תאים חשמליים

חומר עזר למורה

מיכל צלטנר

מהדורה ניסויית

להוראת המדעים, מכון ויצמן למדע, רחובות

הכימיה אתגר

כימיה של תאים חשמליים

מיכל צלטנר

מכון ויצמן למדע
הספריה
ספרית הוראת המדעים

חומר עזר למורה

המחלקה להוראת המדעים מכון ויצמן למדע

יוצא לאור ביוזמתו ובפיקוחו של
המרכז הישראלי להוראת המדעים ע"ש עמוס דה-שליט

מיסודם של
משרד החינוך והתרבות, האוניברסיטה העברית בירושלים ומכון ויצמן למדע, רחובות

הדפסה ועריכה במחשב: כרמלה רוט-נוב

ניסויים: נורית ארד

נדפס בישראל תשנ"ד - 1994

כריכית מאירי בע"מ

חומר העזר למורה על 'כימיה של תאים חשמליים' נכתב בעקבות הלקחים שהופקו במשך מספר שנות הוראה של הנושא.

ספר זה כולל חומר תיאורטי (שאינו מומלץ לתלמידים), הרחבה בנושאים שונים, הצעות לניסויים נוספים ונתונים רבים, לצד הצעות דידקטיות.

הספר נכתב במסגרת פעילותה של קבוצת הכימיה, במחלקה להוראת המדעים של מכון ויצמן למדע.

תודות - לרות בן צבי, אבי הופשטיין ויהודית זילברשטיין, על תמיכתם ועזרתם הרבה בכל אחד משלבי העבודה,
לכרמלה רוט-נוב - על ההדפסה,
לנורית ארד - על העזרה בניסויים,
למערכת עתון "הארץ" - על רשותם להביא מאמר מהעתון,
למורות והמורים הרבים שהאירו את עיני - על תרומתם הרבה.

מיכל צלטנר

תוכן

הקדמה

מודל "השכבה הכפולה" המוצג בהקדמה בא לתת תאור "מולקולרי" של מצב שיווי משקל בין מתכת לבין יוני המתכת בתמיסה מימית. דוקא משום שזהו תאור של מצב שיווי משקל, כדאי להביא אותו כבר בשעה של הוראת הנושא "שיווי משקל של חמצון-חיזור". הספר "הכימיה-אתגר, פרקי תרמודינמיקה" כולל כבר תמונה זו לגבי הצמד מתכת/יוני מתכת (חצי תא).

מודל זה מובא, כאמור, בהקדמה המתארת מצב של שיווי משקל בחצי תא. יש התיחסות לשינויים החלים בשכבה הכפולה בעקבות מעבר זרם, הן בפרק על תאים אלקטרוכימיים, המזרימים זרם, והן בפרק על אלקטרוליזה, שם מועבר זרם דרך התא. בשני סוגי התאים **אין** מצב של שיווי משקל, **לא בכל חצי תא בנפרד ולא בתא כולו**. כדי להדגיש את ההבדלים רצוי לחזור ולהתייחס למודל גם בהקדמה וגם בפרקים הבאים.

פרק ראשון - תאים אלקטרוכימיים

מטרות הפרק הראשון:

- להבחין בין תא אלקטרוכימי המספק אנרגיה לבין צמד של שני חצאי תא, אשר החיבור ביניהם מאפשר רק מדידת הפרש הפוטנציאלים ביניהם.
- להכיר מספר תאים - לקלנשה, ליתיום, דלק.
- להכיר את המאפיינים השונים של תאים: מתח עבודה, הספק, קיבול, חיי מדף, צפיפות אנרגיה והספק, עקומת פריקה.
- להכיר את העיקרון עליו מבוסס המצבר, מצבר עופרת ומצבר ניקל-קדמיום, עקומת פריקה ועקומת טעינה, מספר מחזורים.
- להכיר את תופעת השיתוך (קורוזיה): תא אלקטרוכימי שאינו ניתן לניצול. קורוזיה של ברזל (הגורמת לנזקים) לעומת קורוזיה של מתכות אחרות, השיטות להגנה בפני קורוזיה.

הצעות דידקטיות

ספר הלימוד נועד לתלמיד. במספר רב של נושאים נמצא שקריאה מונחית מאפשרת לימוד עצמי מתוך הספר. לצורך זה, רצוי לתת מספר שאלות שימקדו את תשומת הלב ויעזרו לתלמיד לבדוק האם הבין את הכתוב כהלכה, והאם הוא יכול ליישם את מה שלמד. הצעות לשאלות לקריאה מונחית מובאות בהמשך.

"העוגן" המקשר פרק זה עם ידע מוקדם של התלמיד נמצא בפרקים העוסקים בחמצון-חיזור, שיווי משקל ותרמודינמיקה. כבר בהוראת נושאים אלה כדאי לציין שהוולטמטר הוא החיבור היחידי, בעזרת חוטים מוליכים , בין שני חצאי התא. חשוב מאד להדגיש שהוולטמטר המחבר בין האלקטרודות הוא בעל התנגדות פנימית גבוהה מאד, וכך אינו מאפשר אלא מעבר של זרם אפסי. חיבור בין שני חצאי תא **רק** דרך וולטמטר הוא המבחין בין תאים אלקטרוכימיים שבהם יש מצב קרוב מאד לשיווי משקל בכל חצי תא בנפרד, לעומת התאים החשמליים, בהם עוסק הספר, שהם מכשירים לאספקת זרם חשמלי.

עד הסעיפים העוסקים בקורוזיה אין כמעט אזכור של ערכי E°, וזה על מנת למקד את הענין במתח העבודה, הנמוך תמיד מהמתח ההפיך. גם בסעיפים העוסקים בקורוזיה מובאים ערכי E° רק כדי לבדוק דרכים מתאימות להגנה מפניה.

חומר הרקע המובא בהמשך בא להביא מידע נוסף למורים על תאים עובדים. רצוי מאד לא לעסוק עם התלמידים בחישובים המבוססים על ערכי E° בפרק הראשון.

סעיף א 1. - עבודה והספק של תא

ניסוי מוטיבציה להתחלת הפרק - בנית תא שיפעיל מנוע

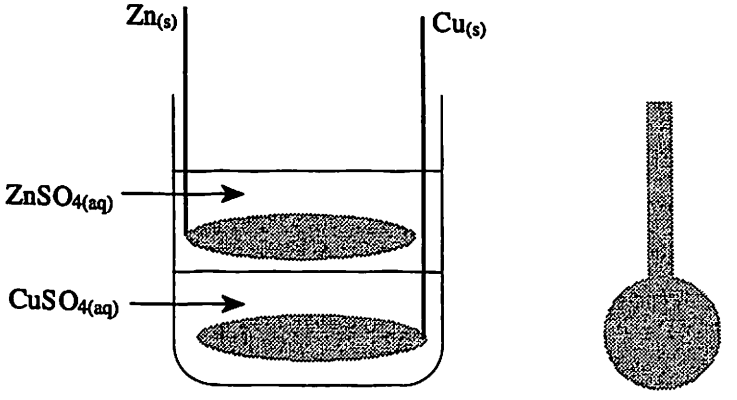
חומרים וציוד:

300 מ"ל תמיסת אבץ גפרתי 0.5M.

300 מ"ל תמיסת נחושת גפרתית 0.5M, אשר הורתחו במשך 30 שניות עם 5 גרם אגר.

הכנת האלקטרודות: חותכים לוח של נחושת ולוח של אבץ, שנוקו היטב בבד שמיר, כך שיווצרו עיגולים בקוטר קטן במקצת מזה של הכוס בה נבנה התא. משאירים לכל מתכת פס ברוחב 2 ס"מ ובאורך כזה שניתן יהיה לתלות את האלקטרודה על דופן הכוס (תרשים א1). מקפלים במקום שבו יוצא הפס מהעיגול ויוצרים זוית של 90 מעלות.

מכניסים את תמיסת הנחושת הגפרתית לכוס של 1 ליטר, מכניסים לתוכה את אלקטרודת הנחושת ונותנים לתמיסה להקרש. מכינים אלקטרודת אבץ באותה צורה כמו אלקטרודת הנחושת. שופים בזהירות את תמיסת האבץ הגפרתי מעל הגיל של נחושת גפרתית, מכניסים לתוך התמיסה את אלקטרודת האבץ ומחזקים אותה אל דופן הכוס (תרשים א2).



תרשים א2 תרשים א1

התא שנוצר יכול להפעיל מנוע כמו זה המדגים את התורה הקינטית של הגזים (מודל הגזים, נמצא במעבדה לפיסיקה). אפשר לחבר מד-זרם בתוך המעגל - הזרם הנמדד הוא בסדר גודל של מאות מיליאמפר.

מטרת הניסוי היא להדגים תא אלקטרוכימי בפעולה, בניגוד לרוב התאים שנבנו על ידי התלמידים בניסויים קודמים (בפרק שיווי משקל של חמצון-חיזור, או בפרקי תרמודינמיקה), בהם נמדד בדרך כלל רק המתח של התא. כאן ברור שהתא מבצע עבודה, כלומר מספק אנרגיה. בשלב זה לא כדאי לדון בזרם, אלא לקבוע שאמנם עבר זרם חשמלי, ולהזכיר שהזרם הוא תנועת מטענים חשמליים, הנמדדת ביחידות של אמפר (A).
זרם של 1 אמפר (A) מתאר מעבר של 1 קולון (C) בשניה, כאשר המטען של 1 מול אלקטרונים הוא 95000C.

ניתן להעלות מספר שאלות לדיון בעקבות הניסוי:

- מהו כוון זרימת היונים, החיוביים והשליליים, בין שתי השכבות? (היונים החיוביים נעים כלפי מטה, לשכבת הגיל, ואילו היונים השליליים נעים כלפי מעלה, לתמיסת האבץ הגפרתי).

- מדוע אפשר לבצע הניסוי כאשר תמיסת הנחושת הגפרתית היא תחת תמיסת האבץ הגפרתי, ולא להיפך? (את הניסוי אי אפשר לבצע כאשר חצי תא האבץ הוא התחתון בכוס וחצי תא הנחושת מעליו, מכיון שאז תתרחש תגובת חמצון-חיזור בין פס האבץ העובר לגובה הכוס כולה ובין תמיסת יוני הנחושת, איתה הוא בא במגע. (ראה תרשים א2).

ניסוי א.1 (כמפורט בספר התלמיד)

בניסוי נמדדים שני משתנים בעת פעולתו של תא אלקטרוכימי, כלומר בשעה שהוא מזרים זרם. ההתנגדות החיצונית המשתנה שבניסוי מייצגת התנגדויות חיצוניות שונות של מכשירים העשויים להיות מופעלים על ידי התא, כמו לדוגמא המנוע בניסוי המוטיבציה. בניסוי נמדד הפרש הפוטנציאלים בין שתי האלקטרודות על ידי הוולטמטר, שהתנגדותו הפנימית היא בסדר גודל של 10^8 אוהם, הנמצא במעגל אחד. כדאי כאן לחזור ולהדגיש שהפרש הפוטנציאלים נמדד ביחידות של וולט (V) - מתח של 1 וולט (V) בין שתי נקודות פרושו שיש להשקיע 1 ג'אול (J) בהעברת 1 קולון (C) מנקודה אחת לשניה. הזרם המוזרם על ידי אותו תא, על מנת להפעיל מכשירים שונים, נמדד על ידי האמפרמטר, שהתנגדותו הפנימית נמוכה מאד - פחות מאוהם אחד, הנמצא במעגל השני יחד עם ההתנגדות המשתנה.

תוצאות הניסוי מופיעות בתרשים מס' 3 בספר התלמיד.

המסקנות מניסוי א.1 הן:

- ככל שההתנגדות החיצונית גדולה יותר, הזרם שמזרים התא נמוך יותר.

- ככל שהזרם שהתא מזרים גבוה יותר, הפרש הפוטנציאלים (מתח העבודה) בין שתי האלקטרודות נמוך יותר.

- המשך של הקו המשורטט עד ציר Y (כאשר הזרם הוא אפס) נותן את המתח ההפיך של התא, כלומר - הפרש הפוטנציאלים בין שתי האלקטרודות כאשר התא אינו מזרים למעשה כל זרם.

- ההספק של התא (מכפלת המתח בזרם) הוא אפסי כאשר המתח או הזרם הם אפסיים. ההספק מקבל ערכים שונים בנקודות השונות שנמדדו. בתנאי הניסוי עשוי להתקבל ההספק המירבי.

בניסוי א. 1 ניתן לקבל מיגוון של תוצאות אם קבוצות התלמידים עובדות בתנאי עבודה שונים. אפשר לשנות את שטח הפנים של האלקטרודות הטבולות בתמיסות על ידי שימוש בפסי מתכת רחבים יותר וטבילתם לעומק גדול יותר בתמיסות. אפשר גם לשנות את ההתנגדות הפנימית של התא במידת מה על ידי הרחקת האלקטרודות זו מזו או קרובן במידת האפשר. כך יקבל כל זוג של תלמידים תוצאות שונות של מתח וזרם.

בניסוי שבו שטח הפנים של האלקטרודות הטבול בתמיסה הוא גדול, יתקבל זרם גבוה יותר, וכך ניתן להגיע לנקודת השיא בעקומת ההספק/זרם. הזרם משתנה גם משום שההתנגדות הפנימית של כל אחד מהתאים היא אחרת.

אפשר להשתמש במיגוון התוצאות שהתקבלו על ידי כל קבוצת תלמידים לדיון רחב יותר, בו יועלו מספר גורמים המשפיעים על הזרם המתקבל מהתא. ככל ששטח הפנים של האלקטרודות בתוך התמיסות גדול יותר, הזרם גדול יותר. ככל שהמרחק בין האלקטרודות קטן, הזרם גדול יותר. שני אלו הם בין הגורמים המשפיעים על ההתנגדות הפנימית של התא. מבנה התא - שתי הכוסות שכל אחת מהן מהווה חצי תא, וגשר המלח המחבר ביניהן - כל אלו גורמים לכך שההתנגדות הפנימית של התא למעבר הזרם היא גדולה מאד. בהמשך מוצגת דרך למציאת ההתנגדות הפנימית של התא (סדר גודל של אלפי אוהם), אך זו מומלצת רק לתלמידים בעלי רקע מתאים בפיסיקה.

ניתן גם להשוות בין התוצאות שקבלו התלמידים בניסוי א.1 לבין הזרם שנמדד בניסוי המוטיבציה המוצע לראשית הפרק. הזרמים שנמדדו בניסויי התלמידים הם בסדר גודל של מיקרואמפר, בעוד הזרם שנמדד בניסוי המוטיבציה הוא בסדר גודל של מאות מיליאמפר. למרות שבשני הניסויים היו חצאי התא האנודיים שונים זה מזה, הגורם העיקרי להבדל הניכר בין הזרמים שנמדדו נעוץ דוקא

בצורת הבניה של התאים. בתא בניסוי המוטיבציה היו אלקטרודות בעלות שטח פנים גדול מאד, ולא היה צורך בגשר מלח - שני אלו תורמים להקטנה משמעותית של ההתנגדות הפנימית של התא, ולכן ניתן למשוך ממנו זרם חשמלי גבוה בהרבה.

שאלות לקריאה מונחית בעקבות ניסוי א 1.

א. בכמה מעגלים מחוברות אלקטרודות העופרת והנחושת בניסוי? (2).

ב. 1. איזה מהמעגלים עשוי להאיר נורה קטנטנה? (המעגל בו נמצא האמפרמטר).

2. האם במקרה זה עליך לנתק את המעגל/ים האחר/ים? (אין צורך לנתק המעגל השני).

ג. 1. באיזה מהמעגלים תוכל למדוד את Erev? (במעגל בו נמצא הוולטמטר).

2. האם במקרה זה עליך לנתק את המעגל/ים האחר/ים? (יש לנתק המעגל השני כדי שהתא לא יזרים זרם).

ד. האם לפני חיבור המעגל היתה "שכבה כפולה" רק ליד אלקטרודה אחת? (בכל חצי תא יש "שכבה כפולה") .

ה. תנועתם של אילו חלקיקים מהירה יותר - אלקטרונים בחוטים המוליכים או יונים בתמיסה? נסה להסביר זאת על ידי שימוש במודלים ברמה המולקולרית.

דיון מורחב בתוצאות ניסוי א.1

בכיתות שבהן תלמידים שהתמחותם היא פיסיקה, ויש להם הידע המתמטי הדרוש, רצוי להרחיב את הדיון בנושא ולכלול בו גם את חישוב ההתנגדות הפנימית של התא.

R - ההתנגדות החיצונית במעגל

r - ההתנגדות הפנימית של התא

E - הפרש הפוטנציאלים בין שני חצאי התא

V - הפרש הפוטנציאלים על פני ההתנגדות החיצונית

I - הזרם

$$E = IR + Ir$$

$$V = IR$$

$$E = V + Ir$$

$$V = E - I r$$

בשרטוט המתח הנמדד לעומת הזרם הנמדד, קו החיתוך בציר X הוא בנקודה שבה הזרם הוא אפס, ואז $V = E$.

שיפוע הגרף הוא $-r = -V/I$.

לפי תוצאות הניסוי מתקבלים ערכים של ההתנגדות הפנימית בסדר גודל של 1000 עד 10000 אוהם. רצוי להדגיש כאן את ההבדל בין התא שנבנה במעבדה לבין תאים מסחריים, שבהם ההתנגדות הפנימית היא בסדר גודל של 1 אוהם.

אפשר גם לחשב את מתח העבודה שבו הספק התא הוא מירבי, על פי הדרך הבאה:

$$V = E - Ir$$

$$P = VI = EI - Ir^2$$

גזירה לפי הזרם I, נגזרת ראשונה שווה לאפס ונגזרת שניה שלילית נותנת את נקודת המקסימום, שבה V, מתח העבודה, הוא חצי E, המתח ההפיך.

$$\frac{dP}{dI} = E - 2Ir = 0 \qquad E = 2Ir$$

$$\frac{d^2P}{dI^2} = -2r \qquad V = \frac{E}{2}$$

כדי להבין מדוע ההתנגדות הפנימית של התא בניסוי גבוהה כל כך, נביא ערכים של התנגדות סגולית של מספר חומרים. ההתנגדות הסגולית היא התנגדות גליל של חומר שארכו 1cm ושטח החתך שלו $1\ cm^2$, והיא נמדדת ביחידות Ohm cm.

החומר	ההתנגדות הסגולית (Ohm cm).
$Cu_{(s)}$	$1.7\cdot10^{-6}$
$Al_{(s)}$	$2.6\cdot10^{-6}$
$KCl_{(aq)}0.1M$	$7.7\cdot10^{1}$
$H_2O_{(l)}$	$2.5\cdot10^{7}$

בסעיף א.1 מוצגים גם המושגים אנרגיה חשמלית (המתקבלת ע"י המכפלה VIt) והספק של תא. התלמיד יודע מלימודים קודמים את הקשר בין השינוי באנרגיה החופשית בעת פעולת התא ובין העבודה המתקבלת ממנו: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

המכפלה nF נותנת את מספר הקולונים המועברים על פי **ניסוח** התגובה המתרחשת בתא. המכפלה It נותנת את מספר הקולונים המועברים כאשר התא מזרים זרם I אמפר בזמן t שניות.

לסעיף א.1 מתאימות השאלות 1 ו-2 מהשאלות לפרק א.

סעיף א.2 - תא לקלנשה

בפרקים קודמים למד התלמיד את כללי הרישום הסכמטי של תאים אלקטרוכימיים. בספר הלימוד מובאות סכימות של מספר תאים. סכימות אלו כוללות רק את החומרים המוכנסים לתא, ואלו בדרך כלל המגיבים (החומרים העוברים חמצון והחומרים העוברים חיזור) ואלקטרוליטים. הרכב אפייני לאלקטרוליט בתא לקלנשה הוא: מים 56% עפ"י המשקל, אבץ כלורי - 16% ואמון כלורי - 28%. תוצרי הפריקה אינם מוכנסים בדרך כלל לתא.

על פי הסכימה של תא לקלנשה, נמצאים בו שני המרכיבים של חצי התא האנודי - אבץ ואבץ כלורי, אך רק אחד ממרכיבי חצי התא הקתודי - מנגן דו חמצני. אבץ כלורי בתערובת עם אמון כלורי הוא האלקטרוליט. תוצר החיזור בחצי התא הקתודי אינו מוכנס לתא כלל.

תא לקלנשה מוכר מאז שנת 1866. פרט לתגובות האלקטרודות המנוסחות בספר התלמיד, יש תגובות צדדיות רבות אחרות, אשר בחלקן נובעות משינויים ב-pH בתא, ותגובות של פריקה עצמית, בהן מתרחש חמצון-חיזור ישיר, ללא מעבר זרם אלקטרונים במעגל החיצוני. תגובות אלו גורמות לבזבוזי אנרגיה בזמן איחסונו של התא.

בסעיף זה מובאות לראשונה עקומות פריקה - עקומות המתארות את השינוי במתח העבודה של התא עם הזמן כשהוא מזרים זרם במעגל שבו התנגדויות חיצוניות קבועות, שונות אחת מהשניה. בספר מודגשת העובדה שעקומות הפריקה של תא לקלנשה תלולות מאד. כאן כדאי לדון עם התלמידים בצורה האידיאלית של עקומת פריקה - שמתח העבודה יהיה גבוה ככל האפשר לאורך זמן ארוך ככל האפשר, כלומר - עקומת פריקה שטוחה. זה יבטיח שהתא יוכל לספק אנרגיה בצורה אחידה לאורך זמן - כלומר, במתח שאינו משתנה בהרבה.

שאלות לקריאה מונחית לסעיף א.2

א. מהי עקומת פריקה?

ב. 1. מהו ההבדל בין שתי עקומות הפריקה בתרשים 7?

2. באיזו עקומה מתוארת פריקה על התנגדות חיצונית גבוהה יותר? (העקומה העליונה).

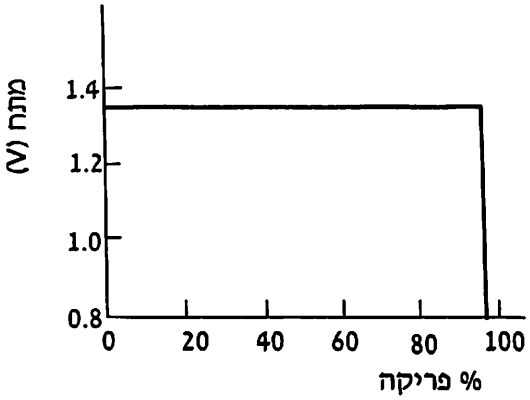
ג. האם המתח בכל נקודה על העקומה הוא מתח הפיך או מתח עבודה?

ד. האם לא ניתן להפעיל שום מכשיר במתח 0.9 וולט?

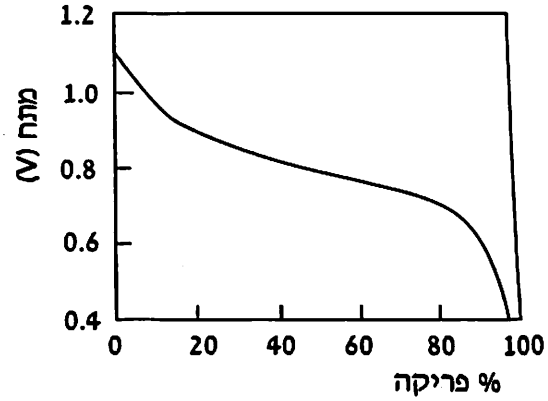
ה. מדוע עקומת פריקה תלולה היא חסרון של תא?

עקומות הפריקה המובאות בסעיף א.2 מתארות את השינוי **במתח העבודה** עם הזמן. אפשר להציג על ציר X משתנים אחרים במקום הזמן, כמו הקיבול המופק מהתא (ביחידות אמפר-שעה), או אחוז הפריקה של קיבול התא. שני משתנים אלו מצביעים על המטען החשמלי (מספר הקולונים) שהתא הזרים.

בעקומות הבאות מאופיינים שני תאים שונים על פי **המתח ההפיך** בשלבי פעולה שונים, לעומת אחוז הפריקה של הקיבול של התא.



תרשים א3



תרשים א4

כפי שנראה מהעקומות, בתא I אין כמעט שינוי במתח ההפיך עם התקדמות הפריקה, ואילו בתא II הירידה במתח ההפיך בולטת לעין. מדוע?
התשובה לשאלה זו ניתנת על פי התגובות המתרחשות בתאים:

בתא I: $Zn_{(s)} + HgO_{(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + Hg_{(l)}$

בתא II: $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

בתא I המגיבים והתוצרים הם מוצקים ונוזלים אשר ריכוזיהם (ליתר דיוק - האקטיביות של כל אחד) אינם משתנים במהלך הפריקה. בתא II, לעומת זאת, יש שינוי גדול בריכוז (אקטיביות) של היונים המשתתפים בתגובה.

בשלב זה יכול התלמיד להיעזר בעקרון לה-שטליה, ועל פיו יוכל לקבוע כיצד ישתנה פוטנציאל החיזור בכל חצי תא עם התקדמות התגובה, ומכאן כיצד ישתנה המתח ההפיך בתא השלם. בפרק ג' ניתן לכך ביטוי מתמטי בעזרת משוואת נרנסט.

משטר עבודה של תא

מקובל למדוד את עקומות הפריקה של תאים שונים על פי מספר בדיקות סטנדרטיות, בתנאי עבודה שונים אך מוסכמים, כך שיש אחידות בדיווח על תכונותיו של כל תא בפריקה. תנאי הבדיקה הם למעשה "משטר העבודה" שבו פועל התא.

דוגמאות למשטרי עבודה שונים:

א. עבודה לסרוגין (בעומס קל) - 5 דקות פריקה ביממה.
ב. עבודה לסרוגין (בעומס כבד) - פריקה במשך שעה אחת, הפסקה של 6 שעות ושוב פריקה של שעה אחת במשך יממה.
ג. הפעלת פנס (בעומס קל) - 4 דקות פריקה ואחריהן שעה אחת הפסקה, וזה במשך 8 שעות ביממה - סיה 32 דקות פריקה.
ד. הפעלת פנס (בעומס כבד) - 4 דקות פריקה ואחריהן 15 דקות הפסקה, וזה במשך 8 שעות ביממה - סיה 128 דקות פריקה.
ה. הפעלת טרנזיסטור או ציוד אלקטרוני אחר - 4 שעות פריקה רצופה ביממה.
ו. הפעלת מבזק במצלמה - 15 שניות פריקה בכל דקה במשך שעה אחת ביממה, במשך 5 ימים. סיה 75 דקות פריקה.
ז. הפעלת טייפ-קסטות - פריקה רצופה במשך 2 שעות ביממה.
ח. הפעלת צעצוע - פריקה רצופה.

עקומות הפריקה המתקבלות בכל אחת מבדיקות אלו עשויות להבחין בין תאים שונים. בשאלה מס' 3 מהשאלות לפרק א. מובאות עקומות פריקה של תאי לקלנשה ואלקליין, אשר התקבלו במשטרי עבודה זהים - פריקה רצופה - על עומסים חיצוניים שונים.

בתא אלקליין מתרחשות התגובות הבאות:

באנודה: $Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2e^-$

בקתודה: $2MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2OH^-_{(aq)}$

סעיף א. 3 - תאי ליתיום

תא ליתיום - תיוניל כלורי: כאשר מוכנסת המתכת ליתיום לתוך הנוזל תיוניל כלורי, היא מתכסה בשכבה דקה של ליתיום כלורי מוצק שאינו נמס בתיוניל כלורי, והתגובה, למרות שהיא ספונטנית מבחינה תרמודינמית, נפסקת. ליתיום כלורי מוצק יוצר שכבת מגן בעובי של כ-20 אנגסטרום על שטח הפנים של המתכת ומונע את המשך התגובה הישירה בינה לבין תיוניל כלורי. שכבת המגן על הליתיום כאשר הוא נמצא בתוך תא מונעת פריקה עצמית של התא. רק בשעה שהתא מספק אנרגיה, כלומר בשעה שאלקטרונים נמשכים מן הליתיום דרך המעגל החיצוני, המתכת ליתיום עוברת חמצון,ונוצרים יוני ליתיום. כאן בא לידי ביטוי תפקיד חשוב של המוצק היוני ליתיום כלורי, שאינו מאפשר מעבר ישיר של אלקטרונים מהמתכת לחומר הקתודי, ואינו מאפשר מעבר של יונים שליליים דרכו. לעומת זאת מאפשר המוצק היוני מעבר של יוני ליתיום הנוצרים בתגובת החמצון מן הסריג המתכתי לתוך התא בעת עבודת התא. יוני הליתיום (שרדיוסם 0.6 Å) יכולים לנדוד דרך הסריג היוני, בעוד שיוני כלור, (שרדיוסם 1.81 Å) גדולים מדי, ולכן אינם יכולים לעבור. לתא מוכנס גם האלקטרוליט - ליתיום אלומיניום כלורי. תוצר החיזור של תיוניל כלורי - גפרית דו חמצנית - לא מוכנס לתא מראש, אלא נוצר בתהליך הפריקה.

בסעיף א.3 מוצגים המושגים קיבול, צפיפות אנרגיה והספק משקליים, וחיי מדף. אלו גדלים מקובלים בייצור תאים, אשר אינם מבחינים בין משקל לבין מסה. את המושג קיבול אפשר לקשר לגדלים המקובלים בכימיה - מסת המגיבים (או כמות המולים) וכמות המטען החשמלי העשויה להתקבל בתגובה שתתרחש בתא. ניקח לדוגמה שני תאי ליתיום. משקלו של האחד 16 גרם וקיבולו 1.0 Ah. משקלו של השני 100 גרם וקיבולו 14.0 Ah. השינוי במסת הליתיום בזמן פריקה מלאה של התא הראשון הוא:

$$\frac{1Csec^{-1} \cdot 3600sec \cdot 6.94\ gmol^{-1}}{96500\ Cmol^{-1}} = 0.26g$$

בתא השני - 3.62 גרם.

יש להדגיש שבמשקל התא כלולים גם האריזה - התרמיל המתכתי, המכסה, האלקטרוליט, אלקטרודה אינרטית, מבודד ומפרד. בהשוואה בין שני תאים מאותו סוג (שני תאי ליתיום, לדוגמה), אפשר להסיק שבתא הכבד יותר יש מסה (ומספר מולים) גדולה יותר של מגיבים, ולפיכך ניתן יהיה להפיק קיבול גבוה יותר.

את המושגים צפיפות אנרגיה משקלית וצפיפות הספק משקלית ניתן להבהיר באמצעות דיון עם התלמידים בתא האידיאלי - תא שיהיה קל וקטן ככל האפשר, אך ייתן אנרגיה והספק גבוהים ככל האפשר, במחיר הזול ביותר, ואשר ניתן יהיה לאחסון למשך תקופות ארוכות ביותר. במצב אידיאלי כזה אפשר יהיה להסתפק בתא בגודל כפתור שיוכל להפעיל את כל המכשירים הניידים בבית לתקופה ארוכה ובמחיר זול. המצב כיום הוא כמובן אינו אידיאלי, ויש לקחת בחשבון את כל הגורמים בעת בחירת התא המתאים לכל צורך.

לקוצב לב, הדורש זרם נמוך מאד לאורך מספר שנים, דרוש תא בעל צפיפות אנרגיה גבוהה, בעוד שצפיפות ההספק יכולה להיות נמוכה. המחיר של התא במקרה כזה אינו נלקח כלל בחשבון. לעומת זאת, להפעלת צעצוע הדורש זרם גבוה יותר, רצוי למצוא תא בעל צפיפות הספק גבוהה יותר, אך מחיר זול יותר. במקרה זה אין כל קושי בהחלפת התא הישן בחדש.

תאים מסחריים שונים

	לקלנשה	אלקליין	מגנזיום	אבץ/אויר
<u>הכימיה:</u> חומר אנודי חומר קתודי אלקטרוליט	$Zn_{(s)}$ $MnO_{2(s)}$ $ZnCl_{2(aq)}$ ו- $NH_4Cl_{(aq)}$	$Zn_{(s)}$ $MnO_{2(s)}$ $KOH_{(aq)}$	$Mg_{(s)}$ $MnO_{2(s)}$ $Mg(ClO_4)_{2(aq)}$ או $MgBr_{2(aq)}$	$Zn_{(s)}$ $O_{2(g)}$ $KOH_{(aq)}$
<u>מתח:</u> נומינלי (1) פתוח עבודה סוף	1.5 1.75 - 1.5 1.25 - 1.15 0.9	1.5 1.5 1.25 - 1.15 0.9	1.6 20 - 19 1.8 - 1.6 1.2	1.5 1.45 1.4 - 1.2 0.9
עקומת פריקה: צפיפות אנרגיה ($Wh \cdot kg^{-1}$): צפיפות הספק: טמפ. עבודה(°C) %אבדן קיבול(2)	תלולה. 65 נמוכה 5– - 45 15	שיפוע מתון 95 בינונית 20– - 55 7	שיפוע מתון 105 בינונית 20– - 60 3	שטוחה 290 נמוכה 0 - 50 3 כשהתא אטום
הערות:	מחיר הכי נמוך. טוב לשימושים רגילים בתנאים סבירים. ניתן להשגה במיגוון צורות וגדלים. צפיפות אנרגיה נמוכה, לא פועל טוב כאשר נדרש הספק גבוה (זרם גבוה).	פועל טוב יותר בטמפ. נמוכות ובמשטר של הספק גבוה (זרם גבוה). קיבול גבוה יותר. מחיר בינוני.	קיבול גבוה מזה של תאי לקלנשה. חיי מדף ארוכים יותר. פליטת מימן בפריקה, השהיה במתח	צפיפות אנרגיה גבוהה. חיי מדף ארוכים (כשהתא אטום). הספק נמוך.

(1) רשום על התא

(2) באחסון של שנה ב- 20°C

	כספית	כסף	ליתיום/$SOCl_2$	ליתיום/ SO_2
<u>הכימיה:</u> חומר אנודי חומר קתודי אלקטרוליט	$Zn_{(s)}$ $HgO_{(s)}$ $KOH_{(aq)}$ או $NaOH_{(aq)}$	$Zn_{(s)}$ $Ag_2O_{(s)}$ $KOH_{(aq)}$ או $NaOH_{(aq)}$	$Li_{(s)}$ $SOCl_{2(l)}$ $LiAlCl_{4(socl_2)}$	$Li_{(s)}$ $SO_{2(l)}$ $LiBr_{(CH_3CN)}$
<u>מתח:</u> נומינלי (1) פתוח עבודה סוף	1.35 1.35 1.3 - 1.2 0.9	1.5 1.6 1.6 - 1.5 1.0	3.6 3.6 3.5 - 3.3 2.0	3.0 3.1 2.9 - 2.7 2.0
עקומת פריקה: צפיפות אנרגיה :($Wh \cdot kg^{-1}$) צפיפות הספק: טמפ. עבודה (°C) % אבדן קיבול:(2)	שטוחה 100 בינונית 55 - 0 3	שטוחה 130 בינונית 55 - 0 6	שטוחה 300 נמוכה עד גבוהה (תלוי במבנה) 70 - –40 2	שטוחה 280 גבוהה 70 - –55 2
הערות:	עקומת פריקה שטוחה במתח יציב. מחיר גבוה.	פעולה טובה בזרמים גבוהים. צפיפות אנרגיה גבוהה מחיר גבוה, כדאי לתאי כפתור	חיי מדף ארוכים צפיפות אנרגיה הכי גבוהה. מוכר רק בשימוש לזרם נמוך ובינוני	חיי מדף ארוכים. צפיפות אנרגיה גבוהה צפיפות הספק הכי טובה בטמפ. נמוכות מחיר גבוה, מערכת עם בקרת לחץ

שאלות מנחות לסעיף א.3

א. תא 'שמן' ותא "כפתור" - באיזה מהם יש מסה גדולה יותר של מגיבים? לאיזה מהם קיבול גדול יותר?

ב. כמה קולונים יכול לספק תא שקיבולו 0.5Ah?

ג. חשב את הקיבול הניתן לניצול של תא ליתיום (על פי תרשים 8) עד הנפילה החדה במתח, בזרם: I. 60 mA II. 1 mA

ד. באילו תנאי עבודה גדול יותר הקיבול הניתן לניצול?

ה. באילו תנאי אחסנה כדאי לשמור תאים, ומדוע?

ו. איזה תא יוכל לספק אנרגיה רבה יותר - תא לקלנשה שמשקלו 100 גרם או תא לקלנשה שמשקלו 250 גרם? (ההתנגדויות החיצוניות עליהן פועלים התאים הן זהות). נמק תשובתך.

ז. איזה תא יכול לספק אנרגיה רבה יותר - תא לקלנשה שמשקלו 100 גרם או תא ליתיום-תיוניל כלורי שמשקלו 100 גרם? על אלה נתונים אתה מסתמך?

לסעיף זה מתאימות השאלות 4 ו-5 מהשאלות לפרק א.

סעיף א.4 - תאי דלק

בתא דלק מימן/חמצן, יוני ההידרוקסיל שבאלקטרוליט הם המגיבים בתגובה האנודית ותוצרים בתגובה הקתודית, לפיכך אין שינוי ב-pH של התמיסה בזמן פעולת התא. הבעיות העיקריות בבנייתם של תאי דלק קשורות במציאת אלקטרודות וזרזים מתאימים, בעיקר לקתודה, עליה מתרחש חיזור החמצן. (ראה דיון במתח יתר לחיזור חמצן או חמצון מים בפרק ב).

הסבר על השימוש בתאי דלק לתיגבור מערכת החשמל בשעות העומס מופיע בהמשך.

השאלות המתאימות לסעיף זה הן 6 ו-7 מהשאלות לפרק א.

סעיף א.5 - מצברים

ניסוי הדגמה: בניית מצבר עופרת

חומרים וציוד:
שני פסי עופרת, 50 מ'ל חומצה גפרתית 1M, בד שמיר, כוס בנפח של 100 מ'ל, ספק מתח ישר 4.5V, מולטימטר.

שפשף את שני הפסים היטב בבד שמיר עד שיבריקו. הכנס אותם לתוך כוס המכילה את תמיסת החומצה וחזק אותם לדפנות הכוס. (רצוי לשאול בשלב זה את התלמידים האם יש בין פסי המתכת הפרש פוטנציאלים וכיצד ניתן לבדוק זאת).
חבר את פסי העופרת לשני ההדקים של הספק. חבר את המולטימטר, כאשר הוא מכוון לפעולה כאמפרמטר, בין ההדק השלילי של הספק ובין אחד מפסי העופרת. הפעל את הספק וצפה במתרחש. סמן את הפס המחובר להדק השלילי ואת הפס המחובר להדק החיובי. רשום את הזרם העובר במעגל (סדר גודל) והמשך את התהליך במשך 5 דקות. נתק את הספק.

מהו התהליך שהתרחש עד עתה? (טעינת המצבר).
את השלב הבא יש לבצע במהירות. בעוד אחד התלמידים צופה כל הזמן במולטימטר (המודד עדיין זרם), המורה ינתק את החוטים מהספק ויביא את קצותיהם במגע זה עם זה. רשום את הזרם ברגע המגע ובמשך כחצי דקה נוספת. (אלו תנאים של קצר - התנגדות חיצונית קטנה מאד, ולכן זרם גבוה, היורד במהירות).

חזור על פעולת הטעינה במשך 5 דקות נוספות, ללא אמפרמטר במעגל.
נתק את הספק וצפה בשני הפסים. חבר את החוטים למולטימטר כך שיפעל כוולטמטר, ומדוד את הפרש הפוטנציאלים בין שתי האלקטרודות.

הערות: בהתחלת הניסוי אין הפרש פוטנציאלים בין פסי העופרת, ולכן אין אפשרות לבצע עבודה. התגובה המאולצת היא שטענה את התא. פריקה - בתנאי קצר (התנגדות חיצונית נמוכה מאד), נתנה זרם גבוה מאד, כלומר הספק גבוה מאד, אבל זה נופל במהירות.

מצברי עופרת למכוניות

הסכימה של מצבר עופרת: $Pb_{(s)} \mid PbSO_{4(s)} \mid H_2SO_{4(aq)} \mid PbSO_{4(s)} \mid PbO_{2(s)} \mid Pb_{(s)}$

מצברי עופרת רגילים משווקים במצב פרוק. האלקטרודות עשויות מעופרת, והמצבר אינו מכיל חומצה גפרתית. זה מאפשר הובלה של מצברים ללא סכנה בגלל החומצה, וכן מונע פריקה עצמית של המצבר על המדף. לפני התקנת המצבר במכונית, יש לבצע שתי פעולות: להכניס חומצה, ואחר כך לטעון - רק אז מתקבלת עופרת חמצנית על האנודה (בזמן הטעינה) והמצבר מוכן לפעולה.

מצברי העופרת מוכרים כבר מאז 1859, והטכנולוגיה שלהם משתפרת בהתמדה. אחת הבעיות הקשות היתה בעית הפריקה העצמית של המצבר כשהוא במצב טעון. מנין נובע קושי זה?

מבחינה תרמודינמית עשויים החומרים הנמצאים במצבר להגיב בצורה הרצויה (המנוסחת בספר התלמיד), אך גם לעבור פריקה עצמית ולתת חמצן ומימן:

$$PbO_{2(s)} + H_3O^+_{(aq)} + HSO^-_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} + 1/2O_{2(g)}$$
$$Pb_{(s)} + H_3O^+_{(aq)} + HSO^-_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + H_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

תהליכים אלו של פריקה עצמית מזיקים מאד למצבר ומקצרים חייו. הם עשויים להתרחש במהירות גדולה בנוכחות זיהומים שונים בלוחות העופרת. מתח היתר לשחרור מימן מעל עופרת הוא גבוה מאד (ראה סעיף ב.7), אך נוכחות של היסוד אנטימון בסגסוגות העופרת מורידה את מתח היתר במידה ניכרת, וזה מאפשר פליטה מוגברת של מימן. במשך זמן הפעולה של המצבר מתאדים מים וחלק מהם עובר גם אלקטרוליזה, כאמור. בעבר היה מצב המצבר נבדק על ידי שימוש במד צפיפות לבדיקת צפיפות האלקטרוליט שבתא. (במצבר טעון לגמרי - 1.3 גרם למיל, במצבר פרוק לגמרי - 1.1 גרם למיל).

בעית הפריקה העצמית של המצבר נפתרה במידה רבה ובשנים האחרונות התרחב מאד הייצור של מצברים שאינם דורשים כל טיפול (maintenance free). במה נבדלים מצברים אלו מהמצברים הישנים?

המצברים החדשים אינם דורשים כל בדיקה (וכמובן שאינם דורשים הוספת מים בעקבות הבדיקה) במשך שנות פעולתם - 2-5 שנים! בפיתוחם ננקטו שתי גישות: להפחית את קצב הפליטה של גזים בפעולה הרגילה של המצבר, ולזרז את ההתרכבות מחדש של הגזים שהתקבלו ליצירת מים.

לצורך זה נעשה שימוש בסגסוגות עופרת שאינן מכילות אנטימון כלל (או כמות נמוכה מאד) ובמקומו יש סידן או סטרונציום, בדיל ואלומיניום. בדרך זו הוקטנה מאד פליטת המימן (כאמור, מתח היתר לשחרור מימן מעל עופרת גבוה מאד). כמו כן הותקנו במצבר "פקקים קטליטיים" המזרזים את התגובה המחודשת בין מימן לחמצן ליצירת מים.

מיון תאים עפ"י גודל

סוג	אנרגיה	שימושים
תא מיניאטורי	2Wh - 100mWh	שעונים, מחשבונים, אביזרים רפואיים מושתלים
תאים לציוד נישא	100-2Wh	פנסים, צעצועים, רדיו, טלויזיה
מצברים למכוניות SLI	600-100Wh lighting, ignition)	מכוניות מכל הסוגים (SLI - starting,
מצברים למכוניות חשמליות מצברים לאגירת אנרגיה	600-20KWh 100–5MWh	מלגזות, מכוניות פרטיות חשמליות (לצוללות - 5MWh) "יישור הקו" של השימוש בחשמל*

מצברים חדישים

כפי שהוצע בסעיף הקודם לגבי תאים, ניתן לדון עם תלמידים על תכונותיו של המצבר האידיאלי - מצבר שיהיה קל וקטן ככל האפשר, אך ייתן אנרגיה והספק גבוהים ככל האפשר, במחיר זול ביותר, ואשר ניתן יהיה לאחסון למשך תקופות ארוכות. במצברים יש להתחשב בגורם נוסף - מספר מחזורי פריקה וטעינה גבוה ככל האפשר.

*ראה בהמשך עמ' 30.

במצבר מתרחשות תגובות הפוכות בעת הפריקה ובעת הטעינה. חשוב מאד שבתהליך הטעינה יתקבלו החומרים הפעילים במצב שיאפשר פריקה נוספת - שיתקבל ההרכב הכימי הנכון, פיזור אופטימלי בתוך התא ומבנה מורפולוגי מתאים.

במכונית הנוסעת על דלק פחמימני משמש המצבר למעשה להתנעה בלבד. בזמן הנסיעה מספק האלטרנטור את הזרם הדרוש להפעלת האביזרים השונים ולהטענת המצבר מחדש. במשטר עבודה כזה, אחוז הפריקה של המצבר נמוך בדרך כלל. כל זמן שהאלטרנטור תקין, לא יעבור המצבר פריקה עמוקה (של למעלה ממחצית הקיבול).

הדרישות ממצברים המיועדים למכוניות חשמליות הן שונות. כדי שטווח הנסיעה של מכונית חשמלית (בין שתי טעינות) יהיה גדול, צריך להגיע לפריקה של רוב הקיבול של המצבר, כלומר לפריקה עמוקה. הצורך בפריקה עמוקה של מצברים למכוניות חשמליות מעמיד דרישות טכנולוגיות רבות בפני הייצרנים. יש להקפיד שהאלקטרודות לא יעברו שינויי מבנה בתהליכי הפריקה והטעינה, ולא יעברו קורוזיה. חשוב מאד שלא יווצרו דנדריטים, שהם גבישים דמויי קשקשים היוצאים מהאלקטרודה לכל הצדדים ועשויים לגרום לקצר, כי יביאו את האלקטרודה האחת במגע עם האלקטרודה השניה בתוך התא.

מצברי העופרת מוכרים כבר למעלה מ-100 שנה, הטכנולוגיות לייצורם מפותחות מאד, ומחירם נמוך, כאמור בספר התלמיד. לכן הם מהווים את חלק הארי מהמצברים המשווקים כיום בעולם. יחד עם זאת יש להם חסרון בולט מאד, והוא נעוץ בצפיפות האנרגיה המשקלית הנמוכה שלהם (עקב משקלה הגבוה של העופרת בתוכם). להפעלת מכונית חשמלית שמשקלה 1.5 טון דרוש מצבר שמשקלו כחצי טון!

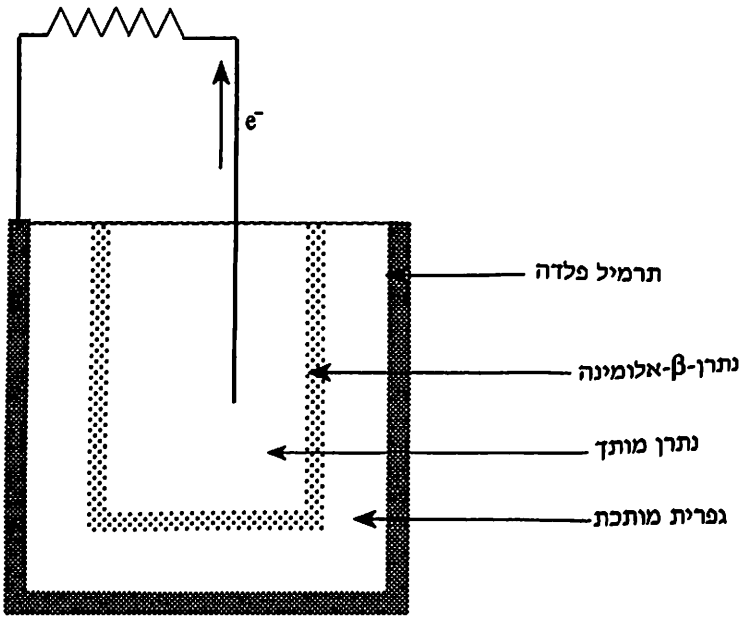
מחקרים רבים נעשים בשנים האחרונות בחיפוש אחרי מצברים חדשים בעלי צפיפות אנרגיה משקלית וצפיפות הספק משקלית גבוהות ככל האפשר.

מצבר נתרן-גפרית

התגובה המתרחשת במצבר היא: $2Na_{(l)} + n/8S_{8(l)} \rightarrow Na_2S_{n(s)}$

מצבר עופרת ומצבר ניקל-קדמיום בנויים מחומרים אנודיים וקתודיים מוצקים ואלקטרוליט מומס במים. במצבר נתרן-גפרית, לעומת זאת, החומרים המגיבים הם מותכים (נוזליים) ואילו האלקטרוליט הוא מוצק.
האלקטרוליט הוא החומר הקירמי נתרן-β-אלומינה, שנוסחתו האמפירית $NaAl_{11}O_{17}$. המבנה המיוחד של חומר זה מאפשר מעבר סלקטיבי של יוני נתרן (רדיוס 0.95 Å), אך אינו מאפשר מעבר יוני גפרית (1.84 Å) או אלקטרונים.
ההולכה היונית דרך האלקטרוליט המוצק דומה להולכה של יוני ליתיום דרך המוצק היוני ליתיום כלורי, כפי שתוארה בסעיף א.3.

המצבר פועל בטמפרטורות 400-300C°, שאז נתרן וגפרית מותכים, הסולפידים של הנתרן מסיסים היטב בגפרית המותכת והמוליכות של נתרן-β-אלומינה גבוהה. (תרשים א5).



תרשים א5

להתחלת הפעולה של המצבר יש לחמם אותו, על מנת להתיך את הנתרן ואת הגפרית. בהמשך נשארים החומרים במצב מותך בגלל האקסותרמיות של התגובה, ואין צורך בחימום נוסף.

מצברים אחרים מבוססים על תגובת מתכות עם הלוגנים. המתכת שלגביה נאסף הידע הרב ביותר היא האבץ.

מצבר אבץ-כלור

במצבר אבץ-כלור מתרחשת התגובה: $Zn_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$

עקומת הפריקה של מצבר כזה היא שטוחה מאד. נמסרו נתונים על צפיפות אנרגיה משקלית של $100\text{-}80\ Wh{\cdot}kg^{-1}$, צפיפות הספק משקלית עד שיא $120\ W{\cdot}kg^{-1}$ וכ-1000 מחזורים של פריקה עמוקה ממצבר של 1.7 kWh.

במצבר זה יש להתגבר על הבעיה הקשה של אחסון הכלור, שהוא גז קורוזיבי מאד. במקום כלור גזי משתמשים בתרכובת של כלור עם מים, כלור הידראט, שהיא מוצקה עד 9.6°C, כלומר יש לאחסן אותו במיכל מקורר. בעיה נוספת היא הפריקה העצמית של המצבר - תגובה ישירה בין האבץ לכלור, שבה אין מעבר אלקטרונים דרך המעגל החיצוני, כלומר - בזבוז אנרגיה. בעיה זו נפתרה בחלקה כאשר במקום אלקטרודה העשויה מאבץ נקי משתמשים באלקטרודת גרפיט אשר עליה שוקע האבץ בתהליך הטעינה של המצבר. כמו שהוזכר קודם, חשוב מאד להקפיד ולשקע את האבץ באופן המתאים מבלי שיווצרו דנדריטים (גבישים דמויי קשקשים), העשויים לגרום לקצר במצבר. קצר קורה כאשר יש מגע בין שתי האלקטרודות. כאשר הדנדריטים של אבץ גדלים ומתארכים בזמן הטעינה עד שהם נוגעים באלקטרודה השניה נוצר מגע ישיר, שלו התנגדות קטנה למעבר זרם, היות והוא מתכתי. כתוצאה מכך מתרחשת התגובה הישירה בין האבץ לכלור תוך כדי מעבר ישיר של האלקטרונים ביניהם, ולא במעגל החיצוני. ציפוי טוב (לא דנדריטים!) מתקבל כאשר הטעינה נעשית בצפיפות זרם נמוכה (ראה סעיף ב. 8 - ציפויים אלקטרוליטיים). את המצבר בונים בתחילה במצב פרוק, כאשר האלקטרוליט שבתוכו הוא תמיסה מימית מרוכזת של אבץ כלורי. מתוך תמיסה זו שוקע האבץ בזמן הטעינה על הקתודה, והכלור הידראט נאסף על האנודה העשויה טיטניום.

לצרכים של "יישור הקו" Load Levelling (ראה עמ' 30) נבנו מצברים כאלו של 10MWh הנטענים בשעות השפל בצריכת החשמל ומספקים זרם בשעות השיא בצריכה.

מצבר אבץ-ברום

מצברים של אבץ-ברום נמצאים בפיתוח כיום, והם בעלי צפיפות אנרגיה משקלית נמוכה מזו של מצברי אבץ-כלור, אלא שבהם אין דרישה מיוחדת לקרור תאי האחסון.

התגובה המתרחשת במצבר: $Zn_{(s)} + Br_{2(l)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$

הבעיה העיקרית במצברים אלה היא הפריקה העצמית. דרך אחת לפתרון היא הכנסת ממברנה בין חצי התא האנודי לקתודי, בדומה לממברנה שבתאי האלקטרוליזה של תמיסת מלח בישול. דרך אחרת היא להרחיק את הברום החופשי מהתמיסה המימית, וזה נעשה ע"י קישורו לתרכובות פחמן שונות. כך נוצרת פאזה נוזלית או מוצקת נפרדת המכילה את הברום ומקטינה בהרבה את הפריקה העצמית של המצבר. נתוני הפעולה של מצברי אבץ-ברום: כ- 2000 מחזורים של פריקה עמוקה, וצפיפות אנרגיה של $65\text{-}60\ Wh{\cdot}kg^{-1}$.

מצברים שונים

	עופרת	ניקל/קדמיום	כסף/אבץ	כסף/קדמיום
הכימיה:				
חומר אנודי	$Pb_{(s)}$	$Cd_{(s)}$	$Zn_{(s)}$	$Cd_{(s)}$
חומר קתודי	$PbO_{2(s)}$	$NiOOH_{(s)}$	(4) $AgO_{(s)}$	(4) $AgO_{(s)}$
אלקטרוליט	$H_2SO_{4(aq)}$	$KOH_{(aq)}$	$KOH_{(aq)}$	$KOH_{(aq)}$
מתח:				
נומינלי (1)	2.0	1.2	1.5	1.2
פתוח	2.1	1.29	1.85	1.4
עבודה	2.0 - 1.8	1.25 - 1.10	1.7 - 1.3	1.4 - 1.0
סוף	1.75	1.0	1.0	0.7
עקומת פריקה:	שטוחה	שטוחה	שטוחה	שטוחה
צפיפות אנרגיה ($Wh \cdot kg^{-1}$):	35	37	90	55
צפיפות הספק:	גבוהה	גבוהה	גבוהה	בינונית עד גבוהה
טמפ. עבודה: °C	55 - –40	50 - –40	60 - –20	50 - -25
% אבדן קיבול: (2)	(3) 30 - 20	10	3	3
מספר מחזורים	700 - 200	2000 - 500	150 - 100	600 - 150
הערות:	המצבר הנפוץ ביותר			

(1) רשום על התא.

(2) % אבדן קיבול - באחסון במשך חודש אחד ב- 20°C.

(3) במצברים חדשים - 3-2% לחודש.

(4) $AgO_{(s)}$ עובר חיזור ל- $Ag_2O_{(s)}$ ואח"כ ל-$Ag_{(s)}$

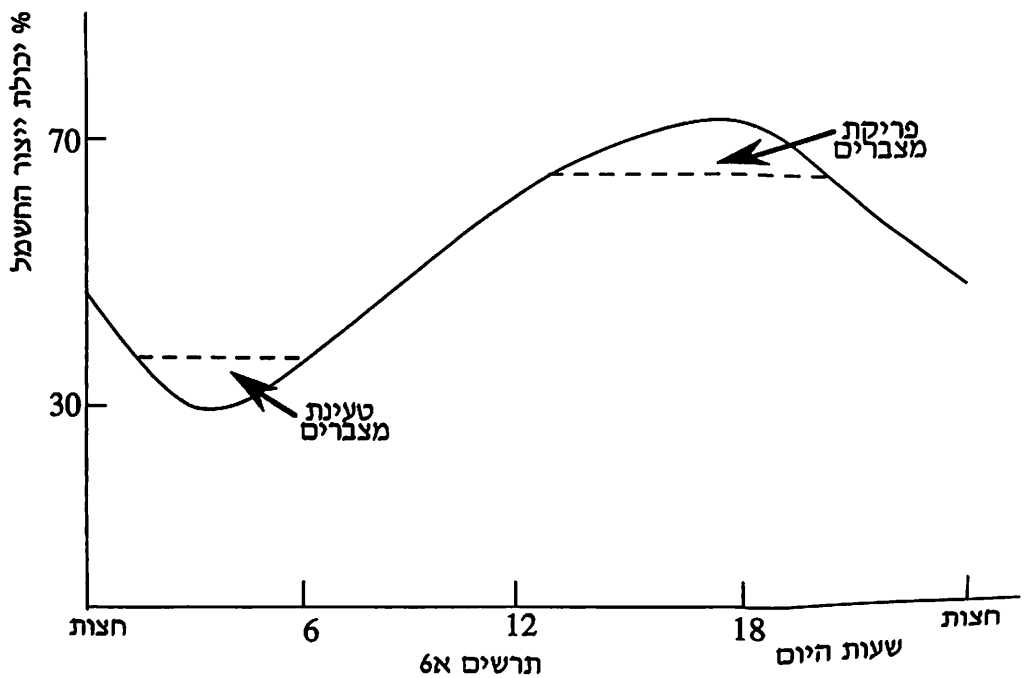
השימוש במצברים ל"יישור הקו"

תחנות כוח חייבות לספק את צריכת החשמל. הצריכה אינה אחידה על פני שעות היום, או על פני תקופות השנה. בשעות הלילה המאוחרות, צריכת החשמל היא מינימלית, ואילו בשעות הערב המוקדמות היא מקסימלית. צריכת החשמל באירופה בעונת החורף כפולה כמעט מזו בקיץ; בישראל ההבדל אינו גדול כל כך,

בגלל השימוש המוגבר במזגנים. כדי לספק את הצריכה בשעות השיא, חייבת חברת החשמל לבנות מתקנים גדולים, אשר בשעות הלילה המאוחרות יעבדו רק בחלק קטן מהתפוקה - דבר המקטין את יעילותם וגורם לייקור החשמל.

על-ידי שימוש במצברים גדולים, אותם ניתן לטעון בשעות של עומס נמוך (שעות הלילה המאוחרות), ולפרוק בשעות העומס הגדול (שעות הערב המוקדמות), אפשר לווסת את אספקת החשמל, או במלים של הפרסומת 'ליישר את הקו'. (ראה תרשים א6)

לסעיף זה מתאימה שאלה 8 מהשאלות לפרק א.



סעיפים א. 6 ו-א. 7 - קורוזיה והגנה מפניה

בניסוי א. 3 בספר התלמיד מודגמת הקורוזיה של ברזל בתנאים שונים. במים מזוקקים, ואפילו במי ברז, לא רואים קורוזיה מהירה כאשר הציפוי על הברזל הוא שלם. אם הציפוי נפגע (על ידי שריטה מכוונת) אפשר לראות שיתוך מהיר במי ים (תמיסה יונית מוליכה), המואץ עוד יותר כאשר פס נחושת בא במגע עם הברזל. בצמד הזה הנחושת היא קתודה והברזל אנודה, כך שהברזל עובר חמצון

בקצב מהיר מאד. בצמד השני, לעומת זאת, האבץ הוא אנודה והברזל קתודה, ולכן קצב הקורוזיה של הברזל מואט.

בניסוי א. 3 בספר התלמיד אפשר להוסיף 2 מכסים שיש בהם שריטה. לטבול האחד במי ברז שהורתחו קודם לכן (וכך הורחק מהם החמצן המומס), והושארו מכוסים עד שהתקררו, ולטבול השני במי ברז המעורבבים מפעם לפעם. במכסה הראשון יהיה קצב הקורוזיה איטי יותר - כמות החמצן העשוי לעבור חיזור קטנה יותר, ולכן הברזל עובר חמצון במידה מועטה יותר. הקורוזיה במקרה השני תהיה מהירה יותר, היות ואספקת החמצן לתמיסה נשמרת כל הזמן, וכמותו גדולה יותר.

בניסוי א. 4 בספר התלמיד מודגמת האקטיבציה והפסיבציה של אלומיניום. פסי האלומיניום מכוסים בשכבה דקה של תחמוצת, המפריעה לתגובה של המתכת עם יוני נחושת ממוימים (המבחנה השלישית - בקורת). בנוכחות יוני כלור, לעומת זאת (מבחנה רביעית בניסוי) מתרחשת התגובה הצפויה. העובדה שיוני הכלור הם הגורמים להריסת שכבת המגן מודגמת גם בשתי המבחנות האחרות - לאחר שפשוף המתכת בגבישים גסים של נתרן כלורי כמו לאחר טבילת המתכת בתמיסה מרוכזת של נתרן כלורי, מגיבים פסי האלומיניום עם תמיסת נחושת גפרתית. בחלק השני של הניסוי מבוצעת למעשה אלקטרוליזה של מים, ואפשר לראות בנקל פליטת גזים ליד שתי האלקטרודות. ליד האלקטרודה המחוברת להדק החיובי של הספק מתרחש חמצון - משתחרר חמצן, אשר בחלקו מגיב עם האלומיניום ומעבה את שכבת התחמוצת המצפה אותו. פס האלומיניום הזה עובר אנודיזציה. בתהליך הצביעה מתקשר החומר הצובע לאזורים קוטביים על שטח הפנים של המתכת - אלו נמצאים בסריג היוני של שכבת התחמוצת העבה יותר על הפס שעבר אנודיזציה - לכן פס זה נצבע היטב, בעוד שפס האלומיניום שלא עובר אנודיזציה אינו נצבע. הפסיבציה של האלומיניום והצביעה בעקבותיה מדגימים את התהליך התעשייתי החשוב לקבלת פסי אלומיניום בצבעים שונים, הנקראים "אנודייזד", לחלונות ותריסים.
לסעיפים אלו מתאימות השאלות 9 ו-10 מהשאלות לפרק א.

ניסויים נוספים בקורוזיה

1. ניסוי המגלה קורוזיה בעזרת תמיסת פרוקסיל - לקוח מהמדריך למורה, כימיה לבית הספר התיכון, כרך א', בפרק חמצון-חיזור.

חומרים וציוד:
תמיסת פרוקסיל - מכילה 10 גרם $NaCl_{(s)}$, 1 גרם $K_3[Fe(CN)_6]_{(s)}$ ו-1 מ"ל תמיסת פנולפתלאין בתוך 500 מ"ל מים; פס נחושת, פס אבץ, שני פסי ברזל נקי ולוח ברזל נקי.

א. בדוק תגובה בין תמיסת פרוקסיל ותמיסת ברזל (II) גפרתי - מתקבל צבע כחול, המזהה יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$.
בדוק תגובה בין תמיסת פרוקסיל ותמיסת נתרן הידרוקסידי - מתקבל צבע ורוד, אופייני לפנולפתלאין בתמיסה בסיסית.

ב. טפטף מספר טיפות של תמיסת הפרוקסיל על לוח ברזל נקי. מתקבלות נקודות שצבען כחול - אזורי חמצון אנודי של הברזל, ונקודות ורודות - אזורי חיזור קתודיים, בהם עובר החמצן חיזור ליוני $OH^-_{(aq)}$.

ג. חבר פס נחושת לפס ברזל, וטבול אותם בתמיסת פרוקסיל. ליד הברזל נוצר הצבע הכחול המעיד על חמצונו - הברזל הוא אנודה. ליד הנחושת מופיע הצבע הורוד, המעיד על נוכחות יוני $OH^-_{(aq)}$ כתוצאה מחיזור החמצן - הנחושת היא קתודה בתא זה.

ד. חבר פס אבץ לפס ברזל, וחזור על שלב ג. כאן מתקבל הצבע הורוד ליד הברזל, כלומר - הברזל הוא קתודה ואילו האבץ הוא אנודה. זו דוגמה להגנה קתודית.

2. קורוזיה של גימום (מלשון "גומות")

חומרים וציוד:
תמיסות נתרן כלורי בריכוזים: 0.1M, 1M, 5M, כאשר בכל אחת מהתמיסות אשלגן פריציאניד בריכוז 1%, 4 ספטולות שנוקו בעזרת נייר שמיר, 4 מבחנות.

הכנס את 4 הספטולות ל- 4 מבחנות. מלא כל מבחנה ב-10 מ"ל תמיסה מתוך 3 התמיסות הנתונות. למבחנה הרביעית הכנס תמיסת אשלגן פריציאניד 1% לבקורת.

תוצאות: בתמיסה המרוכזת נוצרות נקודות כחולות על הספטולה בתוך דקה, בשניה בתוך מספר דקות ובתמיסה המהולה - רק לאחר זמן רב יותר. אם משאירים את הספטולה בתוך התמיסה המרוכזת למשך 20 דקות, נשאר עליה אזור פגוע בולט מאד לעין.

הערה: הספטולות ניזקות במידה מה בניסוי, אך יכולות עדיין להיות בשימוש, ואין צורך לזרוק אותן.

3. קורוזיה של נקיקים (Crevices)

חומרים וציוד:
תמיסה שבה נתרן כלורי בריכוז 0.25M וברזל תלת כלורי בריכוז 0.125M, לוח פלדת אל-חלד 5x10 ס'מ, גומי רחב, כוס של 250 מ'ל.

מתח את הגומי בחוזקה סביב הלוח. הנח את הלוח בתוך הכוס וכסה אותו עד מחציתו בתמיסה.
תוצאות: אחרי 48 שעות יש סדקים בלוח במקום שהיה מכוסה בגומי.

בפלדת אל-חלד יש שכבת הגנה, אשר אינה מתחדשת בהעדר מגע עם החמצן. לוח המתכת שהיה בתמיסה נפגע בעיקר באזורים מתחת לגומיה - אותם אזורים אליהם לא הגיעה כמות מספקת של חמצן.

רשימת מושגים בפרק הראשון

מתח הפיך	תא דלק
מתח עבודה	מצבר
אנרגיה חשמלית	שיתוך (קורוזיה)
הספק	הגנה קתודית
עקומת פריקה	איבוץ (גלווניזציה)
תא	הקרבה אנודית

השוואה בין גדלים שונים כאשר הם מתייחסים לתאים אלקטרוכימיים:

I. תא אלקטרוכימי שבו נמדד **רק** הפרש פוטנציאלים בין שתי האלקטרודות (כפי שנלמד בפרקי תרמודינמיקה).

II. תא אלקטרוכימי **המפעיל** מכשיר כלשהו (כפי שנלמד בנושא אלקטרוכימיה).

	תא שבו נמדד רק מתח	תא המפעיל מכשיר
מתח:	הפיך	עבודה (נמוך תמיד מהמתח ההפיך)
זרם:	אפסי	גדול דיו כדי להפעיל מכשירים שונים
עבודה:	מירבית, (ערך תיאורטי שאינו ניתן לקבלה, אלא בזמן אינסופי ארוך)	מכפלת מתח העבודה בזרם ובזמן
הספק:	אפסי (בגלל זרם אפסי)	מכפלת מתח העבודה בזרם
פריקה:	בזמן אינסופי ארוך (ראה עבודה)	על פי עקומת פריקה

שאלות נוספות:

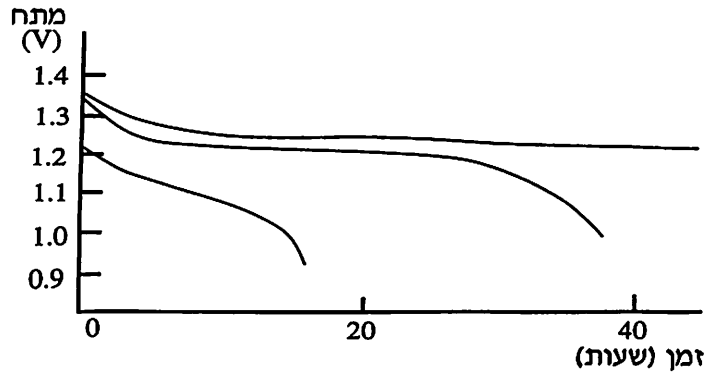
מבחינות בגרות: תשמ"ח - שאלה 10

תשמ"ט - שאלה 10

תשנ"א - שאלה 3

תשנ"ב - שאלה 10

1. נתונות עקומות פריקה של תא אבץ כספית.



א. נסח את התגובה המתרחשת בתא.

ב. המתח ההפיך של התא הוא 1.34V. מהו תחום מתחי העבודה על פי העקומות?

2. לתא לקלנשה ולתא אלקליין מתח הפיך של 1.5V. שני תאים באותו גודל (מסה 90 גרם) הפעילו שני פנסים בעלי אותה התנגדות פנימית, במשטר עבודה זהה, עד נפילת המתח ל-0.9V. תא לקלנשה הפעיל את הפנס 250 דקות, ואילו תא אלקליין (שמחירו גבוה פי 2) במשך 880 דקות.

א. שרטט (בקירוב) את עקומות הפריקה של שני התאים.

ב. הזרם שנדרש להפעלת הפנס הוא 300mA. חשב את הקיבול שנוצל בכל תא.

ג. חשב (בקירוב) את צפיפות האנרגיה המשקלית של כל תא.

ד. איזה תא כדאי יותר לרכישה?

3. אדם צורך ביום רגיל 10MJ אנרגיה. בהנחה שכל האנרגיה הזו באה מחמצון גלוקוז לפחמן דו חמצני ומים, חשב את:

א. ΔG° לתגובה.
ב. כמות האלקטרונים (מול) העוברים בתגובה.
ג. המתח ההפיך בתא בו מתרחשת התגובה.
ד. מספר הקולונים העוברים בגוף ביום אחד.
ה. הזרם הממוצע ביום.
ו. ההספק הממוצע של גוף האדם.

4. סוללות לשעת חרום, כמו אלו בחליפות הצלה במטוסים, מכילות אלקטרודת מגנזיום ואלקטרודת נחושת-נחושת כלורית $CuCl_{(s)}$ ללא אלקטרוליט. התא מופעל באופן אוטומטי על ידי חדירת מי-ים.

א. הסבר את תפקידם של מי הים.
ב. נסח את התגובות המתרחשות בתא.

5. פליז הוא סגסוגת של נחושת ואבץ. בעבר השתמשו לעבודות ביוב בצינורות עשויים מפליז .במשך הזמן נעשו הצינורות שבירים יותר ואדומים יותר.
הסבר את האמור במושגים אלקטרוכימיים.

פרק שני - אלקטרוליזה

מטרות הפרק השני:

- להכיר את ההבדל בין תא אלקטרוכימי ותא אלקטרוליטי.
- להכיר את האלקטרוליזה כשיטת הפקה תעשייתית.
- להכיר את הקשר בין המתח לזרם בתא אלקטרוליטי.
- להכיר את הזרם כמדד למהירות תגובה.
- להכיר את מתח היתר בתאים אלקטרוליטיים והגורמים בהם הוא תלוי.
- להכיר את הקשר בין מתח העבודה לבין התוצרים המתקבלים.
- להכיר את חוקי פאראדיי.

הצעות דידקטיות

התלמיד הכיר אלקטרוליזה של חומר יוני במצב מותך ואולי ביצע אף אלקטרוליזה בתמיסה מימית כבר בלמודיו בכתה י'. מומלץ לחזור ולנסח את תהליכי האלקטרוליזה על פי התוצאות שהתקבלו אז - עופרת מתכתית ואדי יוד באלקטרוליזה של עופרת יודית מותכת, נחושת וכלור באלקטרוליזה של תמיסה מימית של נחושת כלורית. חזרה קצרה על ידע מוקדם תתן עוגן מתאים לקישור פרק זה.

כמו בפרק הראשון, גם בפרק זה מדובר בתאים עובדים. בפרק הראשון התאים מספקים עבודה חשמלית בעזרת הזרם החשמלי שהם מזרימים. בפרק זה מתוארת העבודה החשמלית הנעשית בתאים האלקטרוליטיים - עבודה המאפשרת קבלת חומרים שונים. גם כאן יש הדגשה - המתח הוא מתח עבודה, במערכת זורם זרם (בדרך כלל גבוה) ויש נתונים על האנרגיה הדרושה להפקת חומרים שונים. בפרק זה, לעומת הפרק הראשון, נעשה שימוש גם בערכים של E°, כפי שיובא בהמשך.

שאלות לקריאה מונחית עשויות לעזור לתלמיד גם בפרק זה. בהמשך מובאות שאלות כאלה לסעיף ב. 5.

סעיפים ב.1 ו-ב.2 - אלקטרוליזה של נתרן כלורי מותך והפקת אלומיניום

שני הסעיפים בספר התלמיד מיועדים לאפשר לתלמיד "כניסה רכה" לנושא האלקטרוליזה. בסעיפים אלו מוצגת האלקטרוליזה של מלחים מותכים, אותה אפשר לקשר, כאמור, ליידע קודם של התלמיד. ליד האנודה מתרחש תהליך החמצון וליד הקתודה - חיזור. צורה זו של הצגת האלקטרודות מתאימה למה שנלמד בפרק תרמודינמיקה. יש להקפיד ולהדגיש: שמה של האלקטרודה (אנודה או קתודה) אינו תלוי במטענה - אם היא האלקטרודה החיובית או השלילית.

הפקת נתרן (סעיף ב.1) נעשית על-ידי אלקטרוליזה בתא דאונס Downs Cell. טמפרטורת ההיתוך של NaCl היא 810°C, אבל תערובת עם $CaCl_2$ ניתכת בטמפרטורה של כ-580°C. התא בנוי כך שיש הפרדה בין התוצרים, כדי למנוע תגובה מחודשת ביניהם. הנתרן מתקבל כנוזל ליד הקתודה העשויה פלדה ועובר קרור. הכלור נאסף מעל אנודת גרפיט.

בסעיף ב. 2 מובאים נתונים על תנאי העבודה להפקת האלומיניום - מתח עבודה, צפיפות הזרם העובר בתהליך והאנרגיה הדרושה להפקת 1 טון אלומיניום. כמו כן מוצגת לראשונה אלקטרודת גרפיט שאינה אינרטית, אלא משתתפת בתהליך, וכדאי להדגיש גורם זה.

פרוט התהליכים לקבלת אלומינה מבוקסיט גולמי

7 טון בוקסיט יכולים לתת 2 טון אלומינה נקייה, שממנה מתקבל 1 טון אלומיניום.

1. גריסה - לקבלת גרגרים בגודל רצוי.
2. טיפול בבסיס - הוספת $NaOH_{(aq)}$ בחימום.

   התמיסה המכילה $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$ מופרדת מהבוצה.
3. שיקוע - גבישים קטנים של "הידראט" $Al(OH)_3 \cdot nH_2O_{(s)}$ מוכנסים לתמיסה המקוררת. גבישים אלו משמשים כמרכזי גיבוש.
4. קליה - אחרי סינון מועברים גבישי ה"הידראט" למתקן קלייה, בו מתקבלת האלומינה $Al_2O_{3(s)}$ ב-1000°C.

סעיף ב. 3 - אלקטרוליזה של תמיסות מימיות של מלחים

הקושי העיקרי בסעיף זה הוא לקבוע, על פי ערכי E°, איזו תגובה תתרחש על האנודה ואיזו תגובה על הקתודה במקרה שיש מספר אפשרויות (למשל, בתמיסות מימיות).

התלמיד צריך להיות מסוגל לזהות את כל סוגי החלקיקים בתא האלקטרוליטי, לקבוע - לגבי כל אחד מהם - אם הוא עשוי לעבור חמצון ליד האנודה או חיזור ליד הקתודה, ואת פוטנציאל החיזור או החמצון המתאים. על פי נתונים אלה צריך התלמיד לנבא מה יהיה תהליך החמצון ומה יהיה תהליך החיזור באלקטרוליזה.

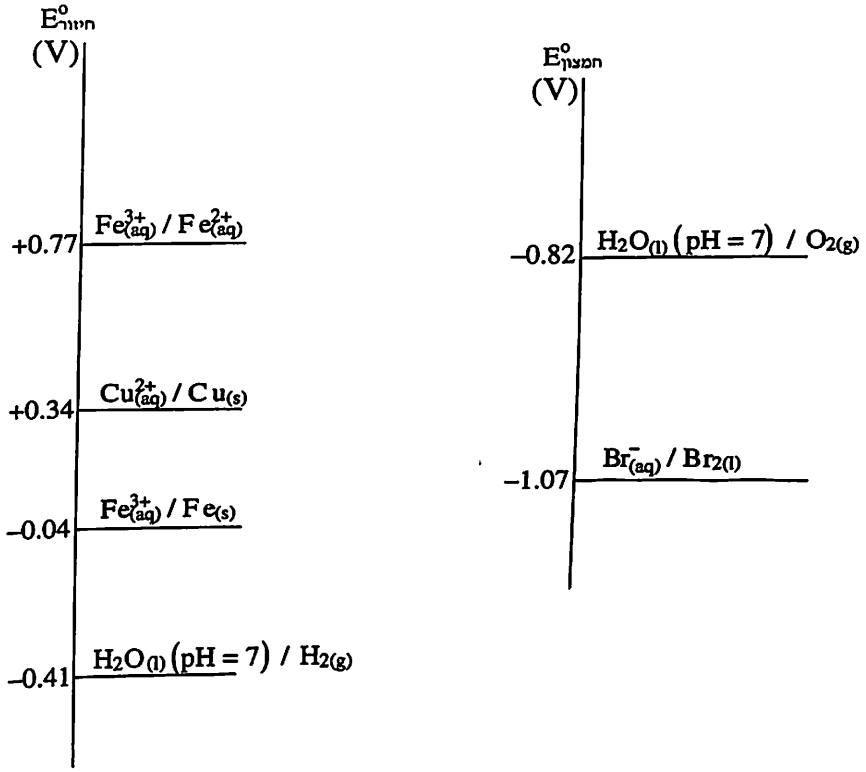
אפשר להתגבר על קושי זה ע"י תרגול בעזרת טבלת הפוטנציאלים: כדאי לקחת מספר צמדים - כל פעם תמיסה של יון מסוים לעומת מים. על פי הטבלה אפשר לקבוע בכל מקרה מי מהשניים יעבור חיזור (ליד הקתודה) או חמצון (ליד האנודה).

ניקח לדוגמה תמיסה מימית של יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$ בחצי תא קתודי. האם המים או יונים אלו יעברו חיזור? ואם יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$, האם ליוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ או ל- $Fe_{(s)}$? את התשובות ימצא התלמיד על פי טבלת הפוטנציאלים.

שאלה 3 עשויה לעזור כאן. בתמיסה הראשונה (נחושת ברומית) יש יוני נחושת, יוני ברום ומים. עיון בטבלת הפוטנציאלים מראה שב"תחרות" על האלקטרונים, "ינצחו" יוני הנחושת, שלהם פוטנציאל חיזור גבוה מזה של מולקולות המים. ליד האנודה יש תחרות בין יוני הברום לבין מולקולות המים. על פי הפוטנציאלים, ריך להתקבל חמצן (ב- $pH = 7$), ולא ברום.

הצגה גרפית של החלק הרלבנטי של טבלת הפוטנציאלים היא יעילה מאד בהוראת הנושא אלקטרוליזה. (ראה תרשים ב1 בעמוד הבא). השימוש בתצוגה הגרפית של הטבלה בדיון על התגובות האפשריות על הקתודה הוא פשוט ביותר - החלקיקים שלהם פוטנציאל חיזור גבוה יותר הם אלו שיעברו חיזור. בדוגמאות שהובאו כאן - יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$ יעברו חיזור ליוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ ולא לברזל מתכתי, יוני נחושת יעברו חיזור לנחושת מתכתית והמים לא יעברו חיזור. בבדיקת התגובות האפשריות ליד האנודה יש לקחת בחשבון את יוני הברום שלהם פוטנציאל

חמצון 1.07V- ואת מולקולות המים (פוטנציאל חמצון 0.82V– ב - pH = 7). לפיכך יש עדיפות תרמודינמית לחמצון מולקולות המים.



תרשים ב1

בשלב זה אין מקום עדיין להיכנס לדיון במתח יתר, הגורם לכך שמתקבל דוקא ברום ליד האנודה, במקום החמצן הצפוי.

באלקטרוליזה של תמיסת נתרן יודי יתקבל יוד ליד האנודה (פוטנציאל החמצון של יוני יוד גבוה מזה של מולקולות המים), וליד הקתודה יתקבל מימן - פוטנציאל החיזור של המים גבוה מזה של יוני נתרן. (בשלב זה של הלימוד צריך התלמיד להיות מסוגל לעבוד, על פי טבלת הפוטנציאלים, הן עם פוטנציאלי חיזור והן עם פוטנציאלי חמצון). תלמידים שאינם משתמשים בטבלת הפוטנציאלים עלולים לטעון שעשוי להתקבל נתרן ליד הקתודה, וזה יגיב מיד עם המים ליצירת מימן גזי. כאמור, תירגול עם טבלת הפוטנציאלים ימנע שגיאה כזו.

בשאלה 6 מופיע גורם נוסף אותו יש לקחת בחשבון, אשר הוזכר כבר בסעיף ב. 2. החומר ממנו עשויות האלקטרודות עשוי אף הוא להשתתף בתגובות חמצון-חיזור. על פי נתוני השאלה, עוברים יוני הכסף חיזור ליד הקתודה . ליד האנודה יש לבדוק מה עשוי להתרחש: יש בתמיסה מולקולות מים, העשויות לעבור חמצון, יוני $NO_{3(aq)}^{-}$ (אשר בהם אטום החנקן הוא בדרגת חמצון מירבית, כך שאינו יכול לעבור חמצון נוסף), ואלקטרודת כסף טבולה בתמיסה, אשר עשויה אף היא לעבור חמצון. לפי הטבלה, פוטנציאל החמצון של הכסף (–0.80V) גבוה מזה של המים (0.82V) – לכן תתמוסס אנודת הכסף במשך התהליך.

הערה: מתכות אשר פוטנציאל החמצון שלהן גבוה מזה של המים, ובכל זאת אינן מגיבות עם המים בתנאי החדר (כמו Mg , Al) מכוסות בשכבת מגן של תחמוצת.

דוגמה טובה לתחרות בין היונים ובין מולקולות המים על חמצון ועל חיזור ניתן למצוא בתהליכי ההפקה של מתכות שונות בדרגת נקיון גבוהה מאד, בשיטה הנקראת זיכוך אלקטרוליטי.

זיכוך אלקטרוליטי

בתהליך הזיכוך, האנודה עשויה מהמתכת הגולמית, ומכילה אחוזים שונים של יסודות או תרכבות נוספות. בתהליך האלקטרוליטי עוברת המתכת המבוקשת חמצון באנודה. האנודה מתמוססת והמתכת הנקיה שוקעת על הקתודה.
נביא לדוגמה את הזיכוך האלקטרוליטי של הנחושת.

האלקטרוליט הוא תמיסה מימית המכילה נחושת גפרתית 0.9–0.6M וחומצה גפרתית 2.5–2M. האנודה היא בדרך כלל צמנט נחושת. צמנט הנחושת מתקבל כאשר גרוטאות ברזל מוכנסות לתוך התמיסה של עפרות הנחושת בחומצה גפרתית. צמנט הנחושת מכיל כ-80% נחושת, יחד עם ברזל, ברזל סיליקטי, ועקבות של מתכות כמו כסף, זהב, פלטינה, בדיל, ניקל, ביסמוט, אנטימון, עופרת ועוד, מתכות הנמצאות בריכוזים נמוכים בעפרות נחושת. הקתודה היא נחושת נקיה.

מה מתרחש בשעת האלקטרוליזה? ליד האנודה מתרחש חמצון. על פי פוטנציאלי החמצון של המתכות השונות, יתמוססו (לפי סדר יורד של פוטנציאלי החמצון)

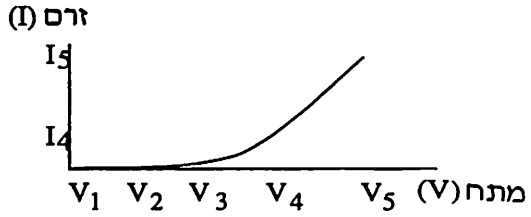
ברזל, ניקל, בדיל, עופרת, אנטימון, ביסמוט ונחושת. המתכות האצילות - כסף, פלטינה וזהב לא יעברו חמצון כי פוטנציאלי החמצון שלהן נמוכים מאד. בעקבות החמצון מתפוררת האנודה ובתמיסת האלקטרוליט יימצאו יוני ברזל ויוני ניקל. הבוצה בתא האלקטרוליזה כוללת עופרת גפרתית, תחמוצות בלתי מסיסות של בדיל, ביסמוט ואנטימון, והמתכות האצילות כסף, פלטינה וזהב, השוקעות אף הן בתחתית כלי האלקטרוליזה.

מתח העבודה הוא 0.30–0.15V בצפיפות זרם של 10-20 מיליאמפר לסמ"ר. בתנאי עבודה אלו מובטח שרק יוני הנחושת יעברו חיזור ליד הקתודה וכך מתקבלת נחושת בדרגת נקיון של 99.5%. האנרגיה הדרושה לתהליך היא 1900-2500 קילוואט-שעה לטון.

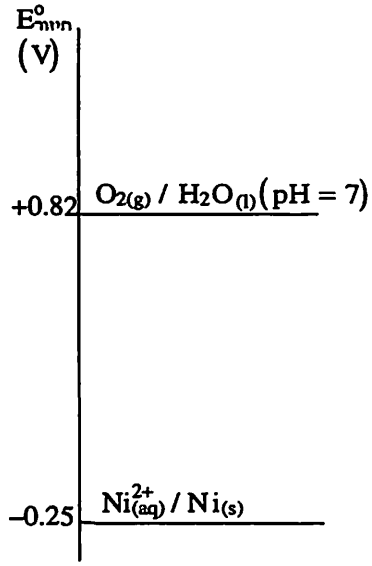
הבוצה שבתחתית תא האלקטרוליזה היא מקור חשוב מאד להפקת מתכות אצילות - לעתים "משלם" מקור הכנסה זה את הוצאות ההפקה של הנחושת.

סעיף ב. 4 - תגובות על אלקטרודות

תרשים ב2 בעמוד הבא (מס'. 6 בספר התלמיד בסעיף זה) מביא לראשונה את התיאור הגרפי של תלות הזרם במתח בתהליך האלקטרוליזה. הערכים על ציר המתח לענייננו הם: $V_1 = 0$ ו-V_2 = המתח ההפיך. פרוט רב יותר של התרשים, בהקשר למתח יתר, מופיע בסעיף ב. 5. זוהי ההתיחסות הראשונה למתח הכולל המופעל בתהליך האלקטרוליזה, והיא באה אחרי בדיקה פרטנית של התגובות האפשריות ליד כל אלקטרודה. המתח ההפיך (בתנאי תקן) בתהליך אלקטרוליזה הוא הפרש הפוטנציאלים בין שני חצאי התגובות המתרחשות ליד שתי האלקטרודות. גם כאן, הצגה גרפית של הערכים הרלבנטיים בטבלת הפוטנציאלים עשויה למנוע קשיים רבים הנובעים מבלבול בסימן של המתח. (תרשים ב3). באלקטרוליזה שבה יתרחש חיזור של יוני ניקל וחמצון מולקולות מים ב- pH = 7, המתח ההפיך הוא ההפרש בין פוטנציאלי החיזור של התגובות המתאימות. ההפרש הוא חסר סימן, אך ברור לגמרי שהמתח בתא אלקטרוליטי הוא מתח חיצוני **המופעל** על המערכת כדי לאלץ את התגובה להתרחש.



תרשים ב2



תרשים ב3

כדאי לחזור כאן על ההבדל בין תא אלקטרוכימי ותא אלקטרוליטי, עוד לפני הדיון במתח יתר.

בתא אלקטרוכימי הבנוי מהצמד $Ni^{2+}_{(aq)} / Ni_{(s)}$ ומהצמד $Cl_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$, המתח ההפיך הוא ההפרש בין פוטנציאלי החיזור המתאימים, והוא 1.36 - (–0.25) = 1.61V דיון באלקטרוליזה של תמיסה מימית של ניקל כלורי תוך בחינה של התוצרים האפשריים ליד כל אלקטרודה יראה שליד הקתודה יתרחש חיזור יוני ניקל וליד האנודה חמצון המים (עדיין ללא התחשבות במתח יתר). המתח ההפיך לאלקטרוליזה הוא שוב ההפרש בין פוטנציאלי החיזור המתאימים, כלומר 1.07V. דוגמה זו טובה גם להמחיש שלא כל תא אלקטרוכימי יכול לשמש כמצבר - התהליך בשעת הטעינה אינו בהכרח התהליך ההפוך לזה בשעת הפריקה.

ניסויי בחירה נוספים לסעיף ב. 4

מטרת שני הניסויים היא להדגים את השליטה בכיוון התגובה על ידי החיבור החיצוני לאלקטרודה מתאימה.

1. **"צילום מטבע"**

חומרים וציוד:

תמיסת אשלגן חנקתי בריכוז 1M, 2 צלחות פטרי, 2 עיגולים של "נייר" אלומיניום בקוטר כזה שיכסו תחתית הצלחת וישארו שוליים שיבלטו מחוץ לה, 2 עיגולים של נייר סינון בקוטר הפנימי של הצלחת, 2 מטבעות של 5 אגורות, ספק מתח ישר של 4.5V.

רפד כל צלחת ב'נייר' האלומיניום, שים מעליו את נייר הסינון וטפטף עליו 5 טיפות של תמיסת אשלגן חנקתי. במקום הרטוב הנח את המטבע. בשלב זה קיימות שתי אפשרויות לחיבור הספק במעגל:

I. האלומיניום - אנודה, המטבע - קתודה.

בעזרת חוט מוליך ותנין, חבר את נייר האלומיניום להדק החיובי של הספק. להדק השלילי של הספק חבר חוט מוליך ובראשו בננה. בעזרת הבננה לחץ על המטבע. הפעל את הספק למשך 30 שניות ונתק.

תוצאות: במטבע שהיתה קתודה לא ניכר כל שינוי. הנייר מראה רק את התבנית העגולה (עקב הלחץ). על האלומיניום נראה עיגול לבן. האלומיניום עבר אנודיזציה. (אפשר להזכיר כאן את ניסוי א. 4).

II. האלומיניום - קתודה, המטבע - אנודה.

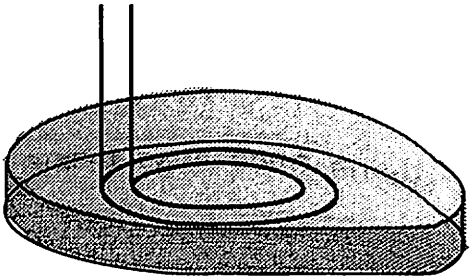
חזור על הניסוי הקודם, אלא שהפעם חבר את האלומיניום להדק השלילי של הספק, ואת המטבע להדק החיובי. גם כאן, לחץ על המטבע בעזרת הבננה והפעל את הספק למשך 30 שניות.

תוצאות: על נייר הסינון מתקבלת תבנית המטבע בצבע כחול (יוני נחושת ממוימים). חמצון חל ליד האנודה. באלומיניום שהיה קתודה לא נראה שינוי.

2. **גידול גבישי בדיל. ניסוי הדגמה על מטול**

חומרים וציוד:
תמיסת בדיל כלורי בחומצה כלורית. להכנת התמיסה: המס 200 גרם בדיל כלורי ב- 500 מ״ל חומצה כלורית מרוכזת, והוסף מים עד נפח כולל של 1 ליטר. חוטי הלחמה עשויים מבדיל (להשיג בחנויות צרכי חשמל או חמרי בנין), שתי צלחות פטרי בקוטר 10 ס׳מ לפחות, ספק מתח ישר.

מזוג מהתמיסה לכל אחת מהצלחות, עד גובה של כ-2 ס׳מ. הכן מחוט ההלחמה 2 מעגלים קונצנטריים לכל צלחת, כך שיהיו מרוחקים כדי 2 ס״מ אחד מהשני (ראה תרשים ב4). חבר את הספק בניסוי הראשון כך שבצלחת אחת יהיה המעגל החיצוני מחובר להדק השלילי של הספק, ואילו בניסוי השני יהיה זה המעגל הפנימי בצלחת השניה. הפעל את הספק על מתח של 1.5V וצפה במתרחש. זהירות: לא לתת לגבישים הנוצרים להגיע עד האלקטרודה השניה! תוצאות: בכל אחת מהצלחות מתחיל גידול של גבישי בדיל על הקתודה. בראשונה - על המעגל החיצוני, ואילו בשניה על הפנימי, על פי החיבור של חוטי ההלחמה לקטבים של הספק.



תרשים ב4

סעיף ב. 5 - הגורמים המשפיעים על מהירות תגובה

בסעיף זה בספר התלמיד מוצגת שוב התלות של הזרם במתח העבודה, על פי התרשים בסעיף ב. 3, ועקומה של תלות צפיפות הזרם במתח העבודה. חשוב מאד להדגיש שמתח העבודה בתאים אלקטרוליטיים גבוה **תמיד** מהמתח ההפיך, כי רק אז זורם במעגל זרם. מתח היתר מוגדר בסעיף זה לראשונה, והטבלה מדגישה

שבמתחי עבודה שונים (באותה תגובה אלקטרוליטית) יש מתחי יתר שונים. ככל שמתח העבודה עולה, עולה מתח היתר.

התלמיד למד בסעיף ב. 4 שהזרם העובר במעגל הוא ביטוי למהירות התגובה. יש קשר ישיר בין מספר המולים של אלקטרונים העוברים ביחידת זמן ומספר המולים של התוצרים המתקבלים בתגובת חמצון-חיזור באותו זמן. (לכאן מתאימים סעיפים ו ו-ז של שאלה 1). אפשר להשוות בין מהירויות של שתי תגובות שונות אם ניתן נתונים של מתח העבודה והזרם (או צפיפות הזרם) במעגל לגבי שתיהן. במקרה זה, התגובה אשר בה מתח יתר מסוים גורם לזרם גבוה יותר, מהירה יותר מאשר התגובה השניה. כדאי כבר כאן להדגיש שערכים של מתחי יתר נתונים **תמיד** לצפיפות זרם מסוימת, ולא בצורה סתמית.

התלמיד למד שהמתח הוא האנרגיה ליחידת מטען. מתח היתר אומר מהי כמות האנרגיה הנוספת שיש להשקיע לכל יחידת מטען העובר במעגל. גם כאן מתאימה האנלוגיה לאנרגית השפעול - האנרגיה הקינטית הנוספת שיש לספק לחלקיקים כדי שההתנגשויות ביניהן תהיינה פוריות.

שאלות לקריאה מונחית לסעיף ב. 5

קרא את הסעיף וענה על השאלות הבאות לגבי אלקטרוליזה של תמיסה מימית של נחושת כלורית בריכוז 1M:

1. האם יתקבלו תוצרים כאשר המתח החיצוני המופעל שווה למתח ההפיך? (לא)

2. מתי יתקבלו תוצרים במהירות גדולה יותר? כאשר המתח החיצוני המופעל גדול מהמתח ההפיך ב: I. 0.5V II. 0.8V (0.8V)
כיצד תסמן את המתחים המופיעים ב-I וב-II?

3. מה מספק את האנרגיה הדרושה לשפעול בדוגמה המובאת?

4. לתגובה אחת אנרגיית שפעול של 25KJ ולתגובה אחרת 50KJ. איזו תגובה תצא לפועל במהירות גדולה יותר אם נשקיע 30KJ? (ראשונה)

סעיף ב. 6 - מתח יתר

בדיון במודל של "השכבה הכפולה" עסקנו בשדה החשמלי הנוצר בין האלקטרודה לבין אותו איזור של התמיסה הקרוב אליה. בשדה חשמלי זה מתרחשות תגובות של חיזור וחמצון, אלא שהן מתרחשות במידה שווה, כך שאין כל זרם נטו, וזהו מצב של שיווי משקל **בחצי תא**.

כאשר שני חצאי תא מחוברים **רק** ע"י וולטמטר, הזרם העובר דרך המכשיר הוא אפסי. כאן קיים מצב קרוב מאד לשיווי משקל **בכל אחד** מחצאי התא **בנפרד**.

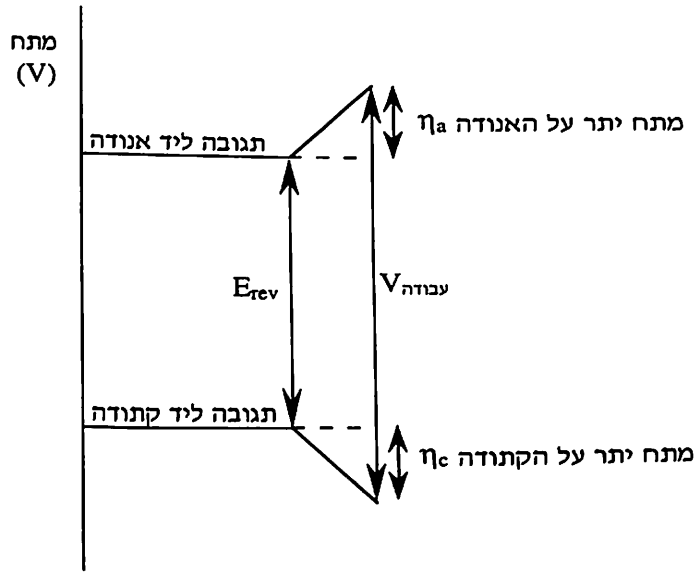
כאשר תא אלקטרוכימי מזרים זרם, אין מצב של שיווי משקל בכל אחד מחצאיו. יש זרם נטו בכיוון מסוים והפרש הפוטנציאלים בין האלקטרודות שונה מההפרש ביניהן במצב של שיווי משקל בכל חצי תא. במקרה כזה נאמר שמתח היתר, ההפרש בין המתח ההפיך ומתח העבודה, **נגרם** על ידי הזרם.

כאשר מדובר בתא אלקטרוליטי, יתחיל זרם לזרום בכיוון מסוים **רק** על ידי הפעלת שדה חשמלי בעוצמה גבוהה יותר מזו של השדה החשמלי בשכבה הכפולה. במלים אחרות - רק הפרש פוטנציאלים (מתח) גדול יותר מזה הקיים בשכבה הכפולה, יביא לזרימת זרם. מתח זה נקרא מתח היתר **הגורם** לזרם.

חשוב מאד להדגיש: מתח היתר שייך לתחום הקינטי. הוא **גורם** למעבר זרם או **נגרם** על ידי מעבר זרם.

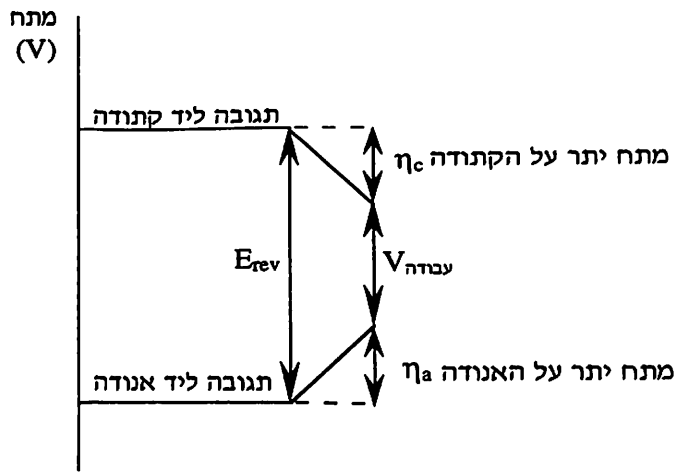
אפשר גם כאן להשתמש בתצוגה גרפית של החלק הרלבנטי של טבלת פוטנציאלי החיזור כדי להדגיש את ההבדל בין מתח העבודה לבין המתח ההפיך בתהליך האלקטרוליזה. מתחי היתר ליד הקתודה וליד האנודה תורמים שניהם להגדלת מתח העבודה באלקטרוליזה (תרשים ב5) לעומת המתח ההפיך. מתח העבודה הוא הפרש הפוטנציאלים בין שתי האלקטרודות (מתח הפיך) **בתוספת** מתחי היתר ליד כל אלקטרודה.

$$V_{\text{עבודה}} = E_{\text{הפיך}} + (\eta_c + \eta_a)$$



תרשים ב5

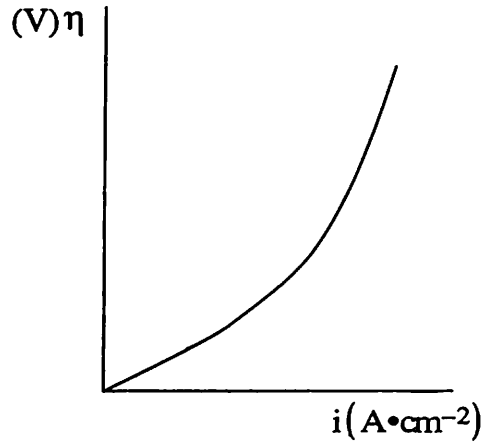
בתא אלקטרוכימי, לעומת זאת, מתחי היתר ליד כל אלקטרודה (תרשים ב6) תורמים לכך שמתח העבודה **נמוך** מהמתח ההפיך. $V_{עבודה} = E_{הפיך} - (\eta_c + \eta_a)$



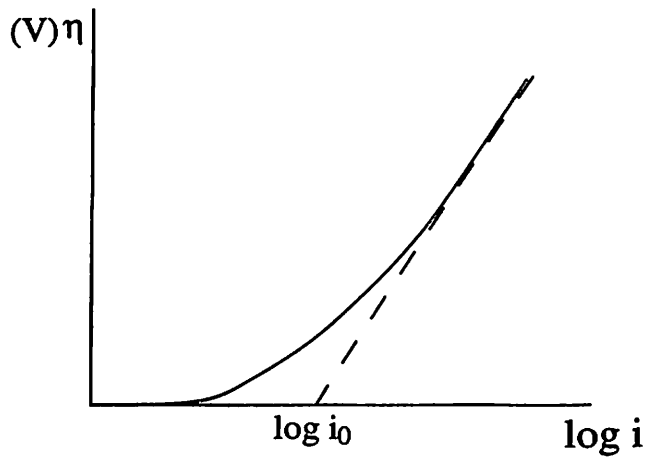
תרשים ב6

כל החלק הבא במסגרת אינו מיועד לתלמידים!

ניסויים ראשונים לגבי הקשר בין מתח היתר (ההפרש בין מתח העבודה למתח ההפיך) ובין צפיפות הזרם (עצמת הזרם ליחידת שטח של אלקטרודה) נעשו עיי טאפל Tafel. את התוצאות ניתן להציג בשתי צורות:



תרשים ב7. מתח היתר לעומת צפיפות הזרם.



תרשים ב8. מתח היתר לעומת לוגריתם של צפיפות הזרם.

בכל אחד משני הגרפים ניתן לראות איזור המתאר קשר לינארי בין מתח היתר וצפיפות הזרם. ע"י אקסטרפולציה נגיע לנקודה המתאימה ל-$\log i_0$. כאשר i_0 היא צפיפות הזרם במתח יתר אפס. i_0 נקראת צפיפות זרם השחלוף בשיווי משקל Exchange current density at equilibrium.

אלקטרודה שהפרש הפוטנציאלים בינה לבין התמיסה בה היא נתונה אינו משתנה במידה ניכרת על ידי מעבר זרם, נקראת אלקטרודה שאינה ניתנת לקיטוב. אלקטרודה כזו מאפשרת "דליפת" אלקטרונים בקלות דרכה, ויהיה לה i_0 גדול. באופן אידאלי, אלקטרודה בלתי מקוטבת לחלוטין היא כזו שאינה מושפעת כלל ממעבר מטען חשמלי דרכה, ובה $i_0 \to \infty$. אלקטרודה כזו **אינה** בנמצא.

כאשר מעבר זרם גורם לשינוי בהפרש הפוטנציאלים בין האלקטרודה לבין התמיסה בה היא נמצאת - זוהי אלקטרודה הניתנת לקיטוב. למעשה, כל אלקטרודה מקוטבת במידה מסוימת.

בטבלה הבאה מוצג הלוגריתם של צפיפות זרם השחלוף למתכות שונות המשמשות קתודות באלקטרוליזה של תמיסת $H_2SO_{4(aq)}$ בריכוז 1M, ואשר עליהן נפלט מימן.

מתכת	$-\log i_0$	i_0 (A.cm^{-2})
Pd	3.0	$1\cdot10^{-3}$
Pt	3.1	$8\cdot10^{-4}$
Au	5·4	$4\cdot10^{-6}$
Cd	10·8	$2\cdot10^{-11}$
Pb	12·0	$1\cdot10^{-12}$
Hg	12·3	$5\cdot10^{-13}$

טיפול מתמטי יסודי המתאר את הקשר בין מתח היתר ובין צפיפות הזרם ניתן במשוואת בטלר-וולמר Butler-Volmer. **זה איננו חומר מומלץ לתלמידים.**

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}} - e^{\frac{\alpha\eta F}{RT}} \right]$$

במשוואה זו: i– צפיפות הזרם, i_0– צפיפות זרם השחלוף, α– גורם סימטריה שערכו בין 0 ל-1, η– מתח היתר, F- קבוע פאראדיי , R- קבוע הגזים, ו-T - טמפרטורה בסולם קלוין.

אפשר לפשט משוואה מסובכת זו. ראשית נתיחס למקרה שבו ערכו של α, גורם הסימטריה הוא 1/2, כלומר - התלות בין מתח היתר לבין הזרם האנודי שווה לזו לגבי הזרם הקתודי. המשוואה מקבלת את הצורה הפשוטה יותר:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\eta F}{2RT}} - e^{\frac{-\eta F}{2RT}}\right)$$

עתה נבדוק שני מצבים קיצוניים:

א. כאשר מתח היתר גבוה: $e^{\frac{\eta F}{2RT}} >> e^{\frac{-\eta F}{2RT}}$

$$i \cong i_0 \bullet e^{\frac{\eta F}{2RT}}$$

מתח היתר הוא פונקציה של log i. קירוב זה נותן תוצאות טובות מאד כאשר $\eta \geq 0.12V$

ב. כאשר מתח היתר נמוך: $\frac{\eta F}{2RT} << 1$

ע"י קרוב נקבל: $i = i_0 \bullet \frac{\eta F}{RT}$

מתח היתר תלוי באופן לינארי בצפיפות הזרם. קירוב זה נותן תוצאות טובות מאד כאשר $\eta \leq 0.01V$

תוצאות אלו מתאימות כמובן גם לעקומות טאפל - המציגות קשר לינארי בתחום צר מאד וקשר אקספוננציאלי בתחום רחב של מתחי יתר.

שאלות לקריאה מונחית:

1. מה הם השלבים השונים בתגובת אלקטרודה? פרט עד כמה שאפשר.
2. האם לכל אחד מהשלבים שתארת יש אותה אנרגית שפעול? (לא)
3. כיצד אפשר להשקיע אנרגיה רבה יותר בתהליך האלקטרוליזה? (מתח עבודה גבוה יותר) .
4. הסבר מדוע רצוי לעבוד בזרם גבוה ככל האפשר, במתח חיצוני נמוך ככל האפשר.
5. במתח חיצוני נתון, עצמת הזרם תלויה במשתנים שונים. כיצד תשתנה עצמת הזרם אם נעלה את המתח החיצוני? (תעלה).

את המושג "מתח היתר" ניתן לקשר גם לידע קודם של התלמיד.

בכתה י' ביצע התלמיד אלקטרוליזה של תמיסה מימית של נחושת כלורית, על אלקטרודות גרפיט. חזרה על תוצאות ניסוי זה מציגה את אחד הגורמים התורמים למתח היתר. במספר כיתות מנצלים המורים את מערך הניסוי, ובסוף האלקטרוליזה מחברים את שתי האלקטרודות לוולטמטר - המכשיר מראה על מתח של כ-1V, כאשר האלקטרודה המצופה בנחושת היא האנודה. מהי הקתודה? כדי לבנות תא נחושת/כלור, צריך לבעבע את הגז כלור ליד הקתודה, שם יתרחש חיזור. בניסוי המתואר למעלה, לא היה בעבוע של הגז כלור, ובכל זאת קיים (אם גם לזמן קצר מאד) תא של נחושת/כלור. אלקטרודת הגרפיט, אשר עליה הסתפחו מולקולות של כלור, היא הקתודה. במהלך האלקטרוליזה השתחרר הגז כלור ליד האלקטרודה - את זה ניתן לראות בעין. המתח שנמדד מלמד שיש על האלקטרודה (ולו רק לזמן קצר) כלור. הסיפוח של מולקולות הכלור על שטח הפנים של האלקטרודה, והשחרור שלהן ממנו, שני אלו הם תהליכים שונים זה מזה - לכל אחד מהם אנרגיית שפעול שונה ומהירות התהליכים נמוכה בהרבה מזו של מעבר האלקטרונים בחוטים המוליכים. העובדה שנשאר כלור ספוח על אלקטרודת הגרפיט מדגימה את אחד הגורמים למתח יתר.

בהמשך מובאות הצעות לשני ניסויים נוספים המדגימים את מתח היתר לשחרור מימן וחמצן על פני מתכות שונות.

ניסויי בחירה לסעיף ב. 6:

1. הדגמה של מתח יתר

חומרים וציוד:
תמיסת חומצה כלורית בריכוז 1M, פס אבץ (נקי), חוט פלטינה, מטול עילי, כוס בנפח של 50 מ"ל.

שים את הכוס ובה התמיסה על המטול. הכנס את חוט הפלטינה - אין כל תגובה. (התלמידים מתבקשים לענות - מדוע?) הוצא את החוט.

הכנס את פס האבץ וצפה בבועות המימן העולות בקצב איטי. הכנס את חוט הפלטינה כך שייגע בפס האבץ **מתחת** פני התמיסה. בועות הגז עולות בקצב מוגבר, דוקא מעל חוט הפלטינה.

ניתן לבצע ניסוי דומה עם מתכות אחרות, במקום הפלטינה.

מתח היתר לשחרור מימן מעל פלטינה נמוך בהרבה ממתח היתר לשחרור מימן מעל אבץ. (ראה טבלה בסעיף ב. 6).

2. אלקטרוליזה של מים והדגמת מתח יתר

חומרים וציוד:
250 מ"ל תמיסת נתרן גפרתי 0.5M, תמיסת אינדיקטור אוניברסלי, אלקטרודות גרפיט, פלדת אלחלד, פלטינה, צינור U צר כפוף, מעט צמר גפן, ספק מתח ישר 1.5V - 24, מד זרם, 2 כוסות של 100 מ"ל.

ממלאים את הצינור הצר בתמיסת נתרן גפרתי עד כמה שאפשר (מקפידים שלא תהיה בועת אויר) וסוגרים את שתי הזרועות במעט צמר גפן.

לשאר תמיסת נתרן גפרתי מכניסים מספר טיפות תמיסת אינדיקטור אוניברסלי. משאירים מעט מהתמיסה לביקורת ואת השאר מוזגים לשתי הכוסות. מחברים לכל כוס אלקטרודה (בשתי הכוסות אלקטרודות זהות), הופכים את הצינור הכפוף כך שהוא בתוך שתי הכוסות (זהו גשר המלח) ומחברים את האלקטרודות

שאלות לקריאה מונחית:

1. מה הם השלבים השונים בתגובת אלקטרודה? פרט עד כמה שאפשר.
2. האם לכל אחד מהשלבים שתארת יש אותה אנרגית שפעול? (לא)
3. כיצד אפשר להשקיע אנרגיה רבה יותר בתהליך האלקטרוליזה? (מתח עבודה גבוה יותר) .
4. הסבר מדוע רצוי לעבוד בזרם גבוה ככל האפשר, במתח חיצוני נמוך ככל האפשר.
5. במתח חיצוני נתון, עצמת הזרם תלויה במשתנים שונים. כיצד תשתנה עצמת הזרם אם נעלה את המתח החיצוני? (תעלה).

את המושג "מתח היתר" ניתן לקשר גם לידע קודם של התלמיד.

בכתה י' ביצע התלמיד אלקטרוליזה של תמיסה מימית של נחושת כלורית, על אלקטרודות גרפיט. חזרה על תוצאות ניסוי זה מציגה את אחד הגורמים התורמים למתח היתר. במספר כיתות מנצלים המורים את מערך הניסוי, ובסוף האלקטרוליזה מחברים את שתי האלקטרודות לוולטמטר - המכשיר מראה על מתח של כ-1V, כאשר האלקטרודה המצופה בנחושת היא האנודה. מהי הקתודה? כדי לבנות תא נחושת/כלור, צריך לבעבע את הגז כלור ליד הקתודה, שם יתרחש חיזור. בניסוי המתואר למעלה, לא היה בעבוע של הגז כלור, ובכל זאת קיים (אם גם לזמן קצר מאד) תא של נחושת/כלור. אלקטרודת הגרפיט, אשר עליה הסתפחו מולקולות של כלור, היא הקתודה. במהלך האלקטרוליזה השתחרר הגז כלור ליד האלקטרודה - את זה ניתן לראות בעין. המתח שנמדד מלמד שיש על האלקטרודה (ולו רק לזמן קצר) כלור. הסיפוח של מולקולות הכלור על שטח הפנים של האלקטרודה, והשחרור שלהן ממנו, שני אלו הם תהליכים שונים זה מזה - לכל אחד מהם אנרגיית שפעול שונה ומהירות התהליכים נמוכה בהרבה מזו של מעבר האלקטרונים בחוטים המוליכים. העובדה שנשאר כלור ספוח על אלקטרודת הגרפיט מדגימה את אחד הגורמים למתח יתר.

בהמשך מובאות הצעות לשני ניסויים נוספים המדגימים את מתח היתר לשחרור מימן וחמצן על פני מתכות שונות.

ניסויי בחירה לסעיף ב. 6:

1. הדגמה של מתח יתר

חומרים וציוד:
תמיסת חומצה כלורית בריכוז 1M, פס אבץ (נקי), חוט פלטינה, מטול עילי, כוס בנפח של 50 מ"ל.

שים את הכוס ובה התמיסה על המטול. הכנס את חוט הפלטינה - אין כל תגובה. (התלמידים מתבקשים לענות - מדוע?) הוצא את החוט.

הכנס את פס האבץ וצפה בבועות המימן העולות בקצב איטי. הכנס את חוט הפלטינה כך שייגע בפס האבץ **מתחת** פני התמיסה. בועות הגז עולות בקצב מוגבר, דוקא מעל חוט הפלטינה.

ניתן לבצע ניסוי דומה עם מתכות אחרות, במקום הפלטינה.

מתח היתר לשחרור מימן מעל פלטינה נמוך בהרבה ממתח היתר לשחרור מימן מעל אבץ. (ראה טבלה בסעיף ב. 6).

2. אלקטרוליזה של מים והדגמת מתח יתר

חומרים וציוד:
250 מ"ל תמיסת נתרן גפרתי 0.5M, תמיסת אינדיקטור אוניברסלי, אלקטרודות גרפיט, פלדת אלחלד, פלטינה, צינור U צר כפוף, מעט צמר גפן, ספק מתח ישר 1.5V - 24, מד זרם, 2 כוסות של 100 מ"ל.

ממלאים את הצינור הצר בתמיסת נתרן גפרתי עד כמה שאפשר (מקפידים שלא תהיה בועת אויר) וסוגרים את שתי הזרועות במעט צמר גפן.

לשאר תמיסת נתרן גפרתי מכניסים מספר טיפות תמיסת אינדיקטור אוניברסלי. משאירים מעט מהתמיסה לביקורת ואת השאר מוזגים לשתי הכוסות. מחברים לכל כוס אלקטרודה (בשתי הכוסות אלקטרודות זהות), הופכים את הצינור הכפוף כך שהוא בתוך שתי הכוסות (זהו גשר המלח) ומחברים את האלקטרודות

לאמפרמטר ולספק. רושמים את הזרם המתקבל בכל מתח.
רושמים מה מתרחש ליד כל אלקטרודה בכל מתח.

שלב זה של הניסוי מתאים לתרשים 6 בפרק ב.

אם ממשיכים באלקטרוליזה במתח 12V במשך כרבע שעה מבחינים בשינויים החלים בצבע האינדיקטור בכל אחת מהתמיסות, אך לא רואים צביעה של התמיסה בגשר המלח. השינויים האלו מדגישים שהמים הם שעברו חיזור וחמצון בהתאמה. האלקטרודות מתכסות גז, ואפשר להבחין בנקל בבועות הגז על שטח הפנים, בעיקר כשהניסוי נעשה עם אלקטרודות גרפיט. אפשר לנתק את הספק ולחבר את האלקטרודות בזריזות למד-מתח. המתח הנמדד הוא זה של תא דלק שנוצר עקב ספיחת הגזים על האלקטרודות. ניסוי זה מדגים שוב את אחד הגורמים למתח היתר.

אם חוזרים על הניסוי עם אלקטרודות עשויות פלדת אלחלד, המתח הנמדד בסוף הניסוי נמוך מזה שנמדד עם אלקטרודות גרפיט, ויורד הרבה יותר מהר. על אלקטרודות פלטינה הקריאה של המתח קשה מאד והיא לרגע קצר מאד, משום שספיחת הגזים על הפלטינה קטנה מזו על פלדת אלחלד, או גרפיט.

יש לשים לב שכאשר נעשה הניסוי על אלקטרודות גרפיט במשך זמן רב יותר, שינויי הצבע של האינדיקטור חזקים יותר, והמתח הנמדד בסוף הניסוי גבוה מהערך ההפיך לאלקטרוליזה של מים (1.23V). הסיבה לכך תימצא בדיון על המתרחש בכל אחד מחצאי התא בנפרד. בחצי התא בו התרחש חיזור המים למימן, חלה עליה ב-pH. בחצי התא בו היה חמצון מים לחמצן, חלה ירידה ב-pH. הפוטנציאלים לחיזור חמצן ולחיזור מים שונים מאלו הנתונים ל- pH = 7, ולכן המתח של התא שונה מ- 1.23V.

בטבלה הבאה מופיעים נתונים של מתחי היתר הדרושים לחיזור יוני הידרוניום למולקולות מימן, על אלקטרודות שונות. כל הנתונים מתייחסים לאותה צפיפות זרם - 0.01 אמפר לסמ"ר. (הנתונים בטבלה בספר בסעיף ב. 6 מתייחסים לצפיפות זרם 0.1 אמפר לסמ"ר). הנתונים השונים בשתי הטבלאות מדגישים שוב שמתח היתר מתייחס לצפיפות זרם **מסויימת**.

הקתודה	מתח יתר (V)
פלטינה	0.07
זהב	0.39
גרפיט	0.75
אבץ	0.75
עופרת	1.09

אפשר להשתמש בנתונים אלו גם כדי להסביר את תפקידו של מתח היתר בפעולתו המחזורית של המצבר (סעיף א. 5). בטעינה של מצבר עופרת יש חיזור של יוני העופרת (שמקורם בעופרת גפרתית) לעופרת מתכתית - פוטנציאל החיזור התקני הוא 0.36V–, כלומר - נמוך מזה של יוני ההידרוניום בתמיסה החומצית. לפי זה, התהליך המועדף מבחינה תרמודינמית בזמן הטעינה הוא דוקא חיזור יוני ההידרוניום. אלא שמתח היתר לשחרור הגז מימן על פני המתכת עופרת הוא גבוה מאד –1.18V בצפיפות זרם של 0.1 אמפר לסמ"ר. טעינה אינה נעשית במתח גבוה מאד אלא במתח קבוע של 2.2V (ראה תרשים 10 בסעיף א. 4 בספר התלמיד). הסיבה היא שעבודה במתח זה אינה מאפשרת למימן להשתחרר. כך נטען המצבר כיאות, ויכול להמשיך ולמלא את תפקידו, ונמנע שחרור מימן, שהוא גם בזבזני מבחינת האנרגיה, וגם עשוי לגרום נזקים - להתפוצץ במגע עם החמצן שבאויר, ולהביא בליה מואצת של האלקטרודות.

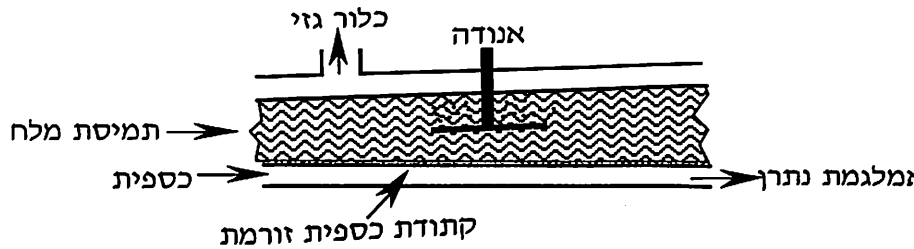
סעיף ב.7 - הפקת כלור בתעשיה בשיטה אלקטרוליטית

בסעיף ב. 7 מתוארת הפקת הכלור **בתאי מחיצה**.
על-פי שיקולים תרמודינמיים בלבד ניתן לצפות שהתוצר ליד האנודה יהיה חמצן גזי. הניסוי מראה שהתוצר הוא כלור גזי, וההסבר ניתן במושגים של מתח יתר - שהוא גורם קינטי. השיקולים הקינטיים הם הקובעים מהו התוצר המתקבל בשיטה זו. זוהי דוגמה לבקרה קינטית (kinetic control).

שיטה נוספת מקובלת להפקת כלור היא ההפקה **בתאי כספית**. הכספית היא הקתודה, והיא זורמת על קרקעית משופעת של התא (תרשים ב9).

$$Na^+_{(aq)} + Hg_{(l)} + e^- \rightleftarrows Na/Hg_{(l)} \qquad E^\circ = -1.89V$$

שים לב להבדל בין E° לתגובה זו לערך המופיע בספר הנתונים (–2.71V)!



תרשים ב9

ההפקה בתאי הכספית, כמו בתאי המחיצה, היא שוב תוצאה של בקרה קינטית, ולא תרמודינמית. מתח היתר לחיזור מים למימן על פני כספית הוא גבוה מאד, עד כדי כך שהתגובה לקבלת אמלגמה של נתרן היא המועדפת.

האמלגמה, הכוללת 0.5% נתרן (על פי המסה) מועברת למיכל תגובה אחר, בו יוצאת לפועל התגובה:

$$Na/Hg_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + 1/2H_{2(g)} + Hg_{(l)}$$

על מנת שתגובה זו תצא לפועל יש צורך לספק "קרקע נוחה" לשחרור מימן. זה נעשה ע"י הזרמת האמלגמה יחד עם מים דרך עמודות שבהן כדורים מצופים בברזל, אשר עליהם משתחרר המימן בקלות. (מתח היתר לשחרור מימן מעל ברזל נמוך מזה מעל כספית).

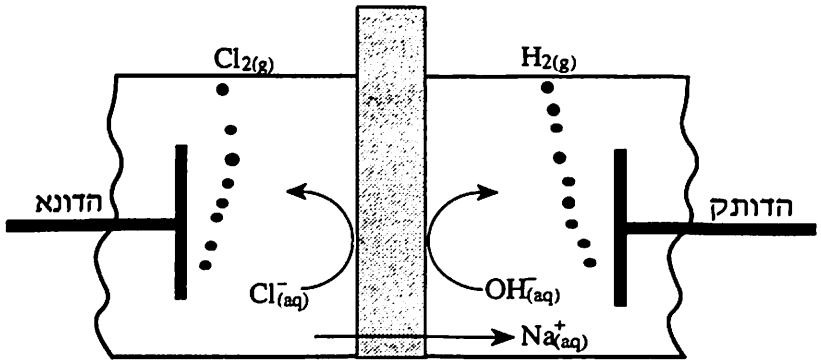
מתח העבודה בתא כספית גבוה, כמובן, מהמתח ההפיך (1.36 + 1.89 = 3.25V), ומגיע ל- 4.5V. תצרוכת האנרגיה בתאים כאלו היא כ- 3100 קוט"ש לטון כלור לעומת כ-2700 קוט"ש לטון כלור בשיטת המחיצה.

לכאורה נראית שיטה זו יקרה בהרבה מזו של תאי מחיצה, מה גם שיש לקחת בחשבון את ההשקעה הנוספת במיחזור הכספית. עד חקיקת חוקים נגד זיהום הסביבה בכספית היה אובדן של כ-200 גרם כספית לטון כלור. מאז נחקקו החוקים, ירדה כמות זו ל-0.28 גרם כספית לטון כלור, ובמפעלים חדשים אפילו למחצית מערך זה. זה דורש השקעת משאבים רבים במיחזור והשבה של

הכספית, כדי למנוע פליטה מזהמת לסביבה. היתרון בשיטת תאי הכספית בא לידי ביטוי לעומת זאת, בתמיסת נתרן הידרוקסידי המתקבלת בריכוז 50% (לעומת 12% בתאי מחיצה), שהיא נקיה מזהומים של יוני כלור. כדי להגיע לתמיסה כזו מתמיסת הבסיס המתקבלת בתאי מחיצה יש להשקיע אנרגיה נוספת, כך שהמחיר הגבוה יותר לטון של כלור מתאזן עם המחיר הנמוך יותר לנתרן הידרוקסידי.

הפקת כלור ע"י אלקטרוליזה **בתאי ממברנות**

תאי הממברנות הם התאים המודרניים להפקת הכלור, והם מאחדים את המעלות של תאי מחיצה יחד עם המעלות של תאי כספית. הממברנה מאפשרת מעבר סלקטיבי של יונים חיוביים מחצי התא האנודי לחצי התא הקתודי, אך אינה מאפשרת מעבר של יונים שליליים מחצי התא הקתודי לחצי התא האנודי (ראה תרשים ב10).



תרשים ב10

בדרך זו מתקבלת תמיסה מרוכזת (35%) של נתרן הידרוקסידי בחצי התא הקתודי. הבעיה העיקרית בפיתוח תאים אלה היתה מציאת הממברנה המתאימה, שתמלא מספר דרישות: עמידות בתמיסות מרוכזות של מלח ובתמיסות בסיסיות מרוכזות בטמפרטורה של 90°C, מוליכות טובה, מעבר סלקטיבי של יונים חיוביים וחוזק מכני מספיק. הממברנות הראשונות שפותחו היו עשויות מפוליסטירן, ולא מילאו אחרי דרישות אלה. הממברנות הנמצאות בשימוש כיום עשויות פולימר בשם "נפיון" ופותחו ע"י דו-פונט. הנפיון הוא קופולימר של טטראפלואורואתן עם פרפלואורו-ויניל אתר עם קבוצות צדדיות של פרפלואורוסולפונאט. ממברנות כאלו מגיעות ליעילות של 95% בהעברת קטיונים.

$$-\!\left(CF_2-CF_2-\underset{\substack{|\\(O-CF_2-\underset{\substack{|\\CF_3}}{CF})_y OCF_2CF_2-SO_3H}}{CF}-CF_2\right)_x-$$

הקתודה עשויה ניקל מצופה במתכות נדירות, ומתח היתר לשחרור מימן מעליה נמוך ב-0.3V מזה על ניקל נקי. כמו כן אין שקיעה של ברזל או מתכות אחרות מזיהומים שונים בתמיסה.

העובדה שיוני $OH^-_{(aq)}$ אינם עוברים לחצי התא האנודי מונעת את הפיכת התמיסה בחצי תא זה לבסיסית, מה שמקטין את הסיכויים לקבלת חמצן ליד האנודה (השווה ערכי E° לחיזור חמצן בתמיסה בסיסית ובתמיסה ניטרלית). מתח העבודה הוא כ-3.2V, נמוך במקצת מזה בתאי המחיצה, ותצרוכת האנרגיה לטון כלור נמוכה מזו בתאי המחיצה.

רשימת מושגים בפרק השני

אלקטרוליזה

הזרם - ביטוי למהירות התגובה

המתח - והשפעתו על הזרם

מתח יתר

שאלות נוספות:

מבחינות בגרות: תשמ"ח - שאלה 11

תש"ן - שאלה 10

תשנ"א - שאלה 4

תשנ"ג - שאלה 9

1. א. חשב את הזמן הדרוש לקבל 1 מול נתרן מתכתי בזרם שעצמתו 100A.
ב. חשב את מהירות התגובה לקבלת נתרן מתכתי (ביחידות של מול נתרן לשניה) בזרם שעצמתו 10kA.

2. האם קיים מצב שיווי משקל ב: חצי תא/כל אחד מחצאי התא/התא כולו, כאשר שני חצאי התא מחוברים על ידי: I. וולטמטר II. חוט מוליך III. ספק?

3. לפניך מערכת כמו זו המתוארת בתרשים בשאלה 7 בפרק ב.
כל האלקטרודות עשויות פלטינה. בכלי A יש תמיסת כסף חנקתי, בכלי B תמיסת אלומיניום כלורי, ובכלי C תמיסת נתרן גפרתי - כל התמיסות בריכוז 1M.
א. מה יהיו התוצרים ליד כל אלקטרודה?
ב. מזרימים זרם של 4.5A במשך 10 דקות. חשב את מספר הקולונים שעברו.
ג. מהי כמות (מול) כל אחד מהתוצרים?

4. באיזה מתהליכי האלקטרוליזה של התמיסות הבאות תצפה למתחי יתר גבוהים? I. $CuBr_2$ II. CuF_2 III. CaF_2

5. חשב את הזמן הדרוש להקטנת הריכוז של יוני כסף ב-100 מ"ל תמיסת כסף חנקתי מריכוז התחלתי של 0.10M לריכוז סופי של 0.01M, בזרם של 2A ואלקטרודות פלטינה. (מדוע מודגש שהאלקטרודות עשויות פלטינה?)

6. בקולומטר כסף, שוקע כסף על אלקטרודות פלטינה. במשך 4 דקות שקעו 0.063 גרם כסף.
א. כמה קולונים עברו בזמן זה?

פרק שלישי - מערכות מדידה אלקטרוכימיות

מטרות הפרק השלישי:

- להכיר את משוואת נרנסט לגבי ΔG ולגבי E.
- להכיר את הקשר בין המתח ההפיך של תא לבין קבוע שיווי המשקל לתגובה
- המתרחשת בו.
- להכיר תאי ריכוז.
- להכיר את הדרך למדידת ריכוזים של יונים שונים על ידי מדידות מתח.
- להכיר את אלקטרודת הזכוכית ואת השימוש בה.

בפרק זה מוצג הקשר בין פוטנציאל החיזור לבין השינוי באנרגיה חופשית בתנאי ריכוז לא תקניים. כאן המקום לחזור ולהדגיש מה שנלמד כבר קודם לכן.

א. פוטנציאל החיזור של חלקיקים מסוג כלשהו אינו תלוי **בניסוח** תהליך החיזור.

נביא לדוגמה שני ניסוחים לתגובה:

I. $1/2Cl_{2(g)} + e^- \rightleftarrows Cl^-_{(aq)}$

II. $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-_{(aq)}$

פוטנציאל החיזור התקני של הכלור ליוני כלור הוא 1.36V. זהו, לפי ההגדרה, הפרש הפוטנציאלים בין הצמד כלור גזי/יוני כלור בתמיסה מימית לבין הצמד יוני הידרוניום/מימן גזי. זה נכון לשתי התגובות, אך השינוי באנרגיה החופשית **תלוי במקדמים** בניסוח, וערכו לתגובה II כפול מזה לתגובה I.

ב. חיסור של פוטנציאל חיזור אחד מפוטנציאל חיזור שני ייתן **תמיד** את המתח ההפיך של **תא**.

על-פי פוטנציאלי חיזור של שני סוגי חלקיקים, קובעים אילו הם החלקיקים שיעברו חיזור. מכאן ניתן לנסח את חצי תגובת החיזור, חצי תגובת החמצון והתגובה כוללת.

למציאת $E^{\circ}_{תא}$ תא יש לחסר את $E^{\circ}_{חיזור}$ של חצי התא האנודי מ-$E^{\circ}_{חיזור}$ של חצי התא הקתודי. גם כאן יהיה המתח ההפיך של התא בתנאי תקן קבוע, **בלי תלות במקדמים** בניסוח.

ג. לחישוב פוטנציאל חיזור של חלקיקים מסוג מסוים לתוצרים מסוג מסוים, **אין** אפשרות לחבר או לחסר את ערכי E° לתגובות נתונות, אלא יש לבצע את החישובים **אך ורק** על פי השינויים באנרגיה החופשית.

לשם דוגמה נחשב את E° לתגובה: $Cu^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftarrows Cu_{(s)}$

.Iעל פי הנתונים:

II. $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftarrows Cu_{(s)}$ $\qquad E^{\circ}_{II} = 0.34V$

III. $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftarrows Cu^{+}_{(aq)}$ $\qquad E^{\circ}_{III} = 0.15V$

$$\Delta G^{\circ}_{II} = -2 \bullet F \bullet E^{\circ}_{II}$$

$$\Delta G^{\circ}_{III} = -1 \bullet F \bullet E^{\circ}_{III}$$

תגובה I מתקבלת ע"י חיסור תגובה III מתגובה II. לכן:

$$\Delta G^{\circ}_{I} = \Delta G^{\circ}_{II} - \Delta G^{\circ}_{III}$$

$$\Delta G^{\circ}_{I} = -1 \bullet F \bullet E^{\circ}_{I}$$

מכאן אפשר למצוא: $-1 \bullet F \bullet E^{\circ}_{I} = (-2 \bullet F \bullet E^{\circ}_{II}) - (-1 \bullet F \bullet E^{\circ}_{III})$

$$E^{\circ}_{I} = 2 \bullet 0.34 - 0.15 = 0.53V$$

חיסור פוטנציאל חיזור אחד מהשני ייתן, כאמור, את המתח ההפיך של **תא** הבנוי משני חצאי תא אלו. בדוגמה שהבאנו:

$E^{\circ}_{II} - E^{\circ}_{III} = E^{\circ}_{תא}$ $\qquad E^{\circ}_{תא} = 0.19V$

סכימת התא היא: $Pt_{(s)} \mid Cu^{+}_{(aq)}, Cu^{2+}_{(aq)} \parallel Cu^{2+}_{(aq)} \mid Cu_{(s)}$

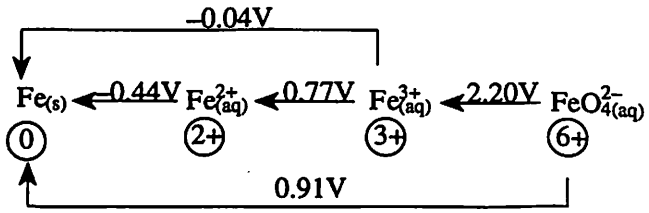
והתגובה המתרחשת בתא: $2Cu^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

כאמור, אפשר לחשב את פוטנציאל החיזור של יוני נחושת $Cu^{+}_{(aq)}$ ל- $Cu_{(s)}$ **אך ורק** דרך השינוי באנרגיה החופשית בכל אחד מהתהליכים הנתונים.

פרט לטבלה של פוטנציאלי החיזור התקניים, קיימות עוד דרכים נוספות להצגתם.

I. דיאגרמות לטימר (Latimer Skip Potentials):

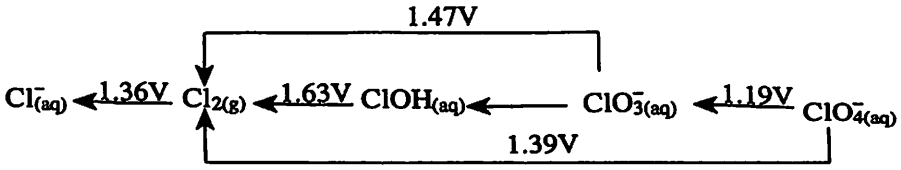
בדיאגרמה כזו מוצגים ערכי E° בין דרגות החמצון השונות של יסוד.



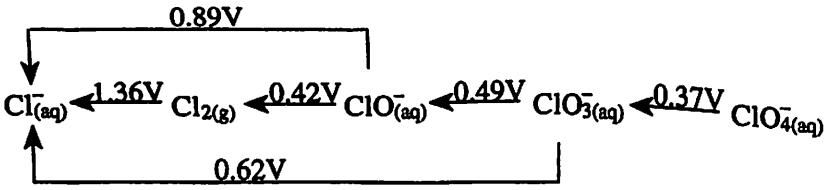
החיצים הם כמובן בכוון החיזור, הערכים מעל החיצים הם ערכי E° המתאימים (אשר בחלקם חושבו על פי האמור למעלה), והמשתמש בדיאגרמה צריך לנסח את תגובת החיזור. מקובל לתת דיאגרמה כזו בסביבה חומצית ודיאגרמה נוספת בסביבה בסיסית.

נתונים לגבי כלור:

בסביבה חומצית:



בסביבה בסיסית

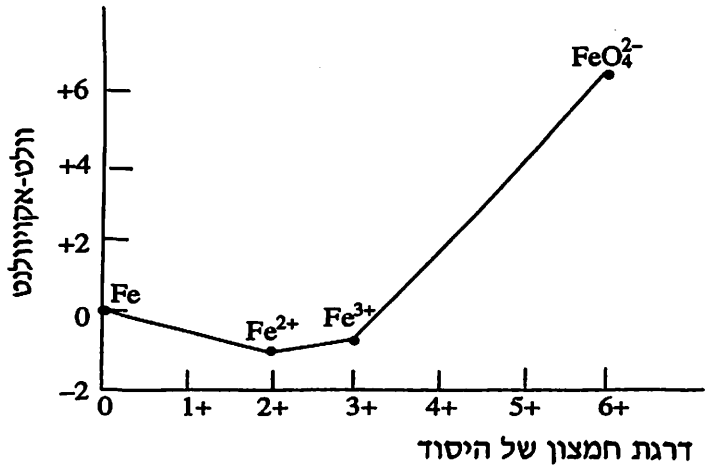


II. דיאגרמות פרוסט (Frost):

בדיאגרמות אלו מוצג גודל חדש: וולט-אקויולנט. וולט-אקויולנט לסוג חלקיקים מסוים מוגדר כמכפלת $E^{\circ}_{\text{חיזור}}$ של חלקיקים אלו ליסוד החופשי, בדרגת החמצון של היסוד בחלקיקים בהם מדובר (כולל סימן).

לפי זה:	סוג החלקיקים	וולט-אקויולנט
	Fe^{2+}	$-0.44 \times +2 = -0.88$
	Fe^{3+}	$-0.04 \times +3 = -0.12$
	FeO_4^{2-}	$2.20 \cdot 3 - 0.12 = 6.49$

בדיאגרמות פרוסט מוצגים הערכים של וולט-אקויולנט לעומת דרגות החמצון.



תרשים ג1

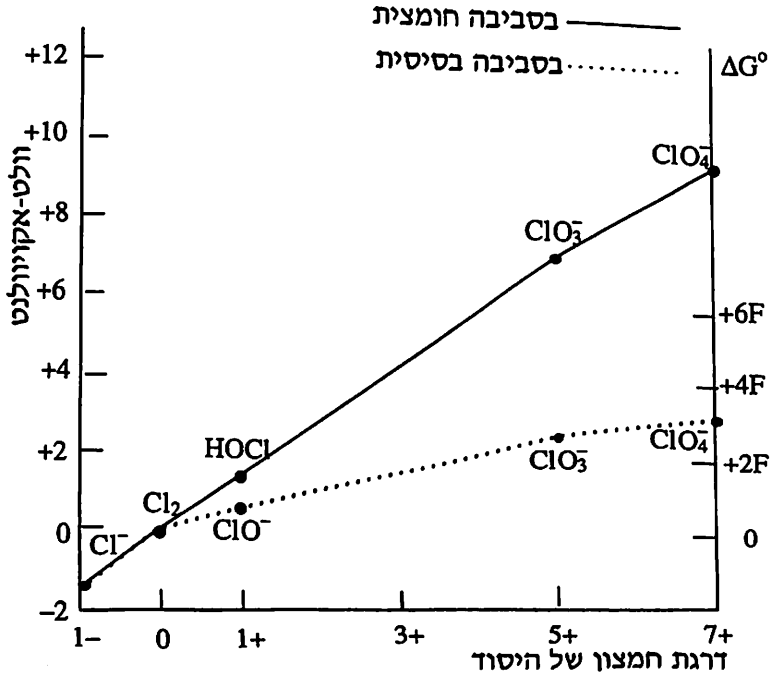
כדאי לשים לב למידע שנותנת התצוגה הגרפית:

הנקודה המתייחסת ליוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ נמצאת מתחת הקו המחבר את הנקודות המתייחסות ל $Fe_{(s)}$ וליוני $Fe^{3+}_{(aq)}$. על-פי טבלת הפוטנציאלים, מתקבלים יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ בתגובה ספונטנית של המתכת $Fe_{(s)}$ עם יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$. (כידוע, אפשר לשמור תמיסת $Fe^{2+}_{(aq)}$ אם מכניסים לתוכה מסמר ברזל).

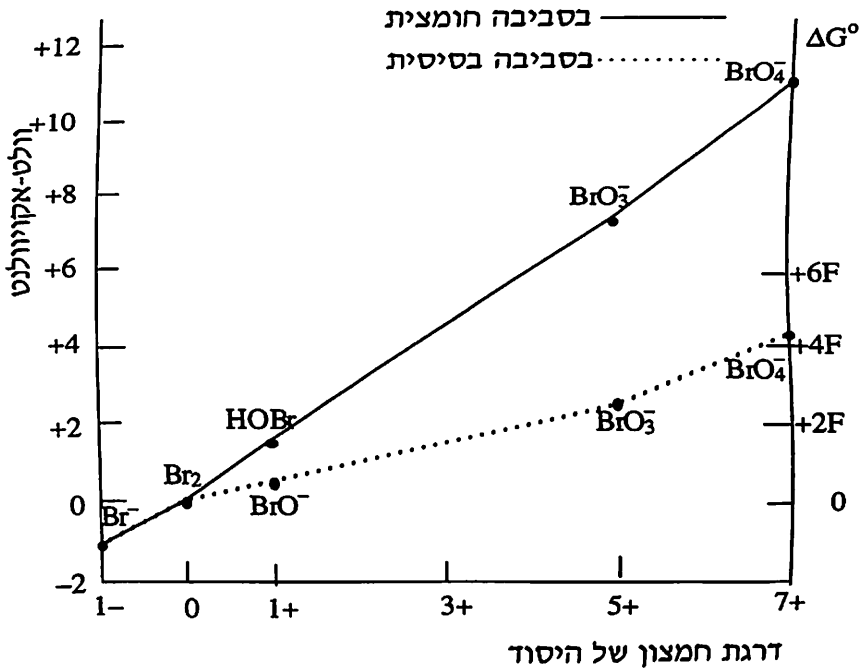
המכפלה nE° מקבילה ל-ΔG° - ולכן מקובל בדיאגרמות אלו להציג את השינוי באנרגיה החופשית על ציר Y נוסף.

על פי דיאגרמת לטימר שהובאה קודם לכן לגבי כלור בסביבה חומצית ובסביבה בסיסית, ועל פי דיאגרמה דומה לברום, ניתן לשרטט את דיאגרמות פרוסט ליסודות אלה (תרשימים ג2 ו-ג3).

בדומה לדיאגרמות אלינגהם, המתארות את השינוי באנרגיה החופשית לעומת הטמפרטורה, גם כאן ניתן להיעזר בחישובים שנעשו על ידי אחרים, על מנת לקבל אינפורמציה על כיווני תגובה שונים.



תרשים ג2



תרשים ג3

אם נתבונן בדיאגרמות פרוסט לגבי כלור וברום, נוכל לעמוד על ההבדלים ביציבות התרמודינמית של היסודות לעומת היונים המתאימים. בסביבה חומצית נמצאים היסודות **נמוך** מהקו המחבר את יוני X^- ואת מולקולות HOX, כלומר - היסודות יציבים יותר מבחינה תרמודינמית. בסביבה בסיסית, לעומת זאת, נמצאים היסודות **גבוה** מהקו המחבר את יוני X^- ויוני XO^- כלומר - היסודות יציבים פחות מבחינה תרמודינמית, ותגובת דיס-פרופורציונציה תהיה ספונטנית.

$$Cl_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

מורים המלמדים את הנושא "תעשיית הברום" יוכלו להציג גישה זו כדי להסביר את השימוש ביסודות ההלוגנים לחיטוי.

הצעות דידקטיות

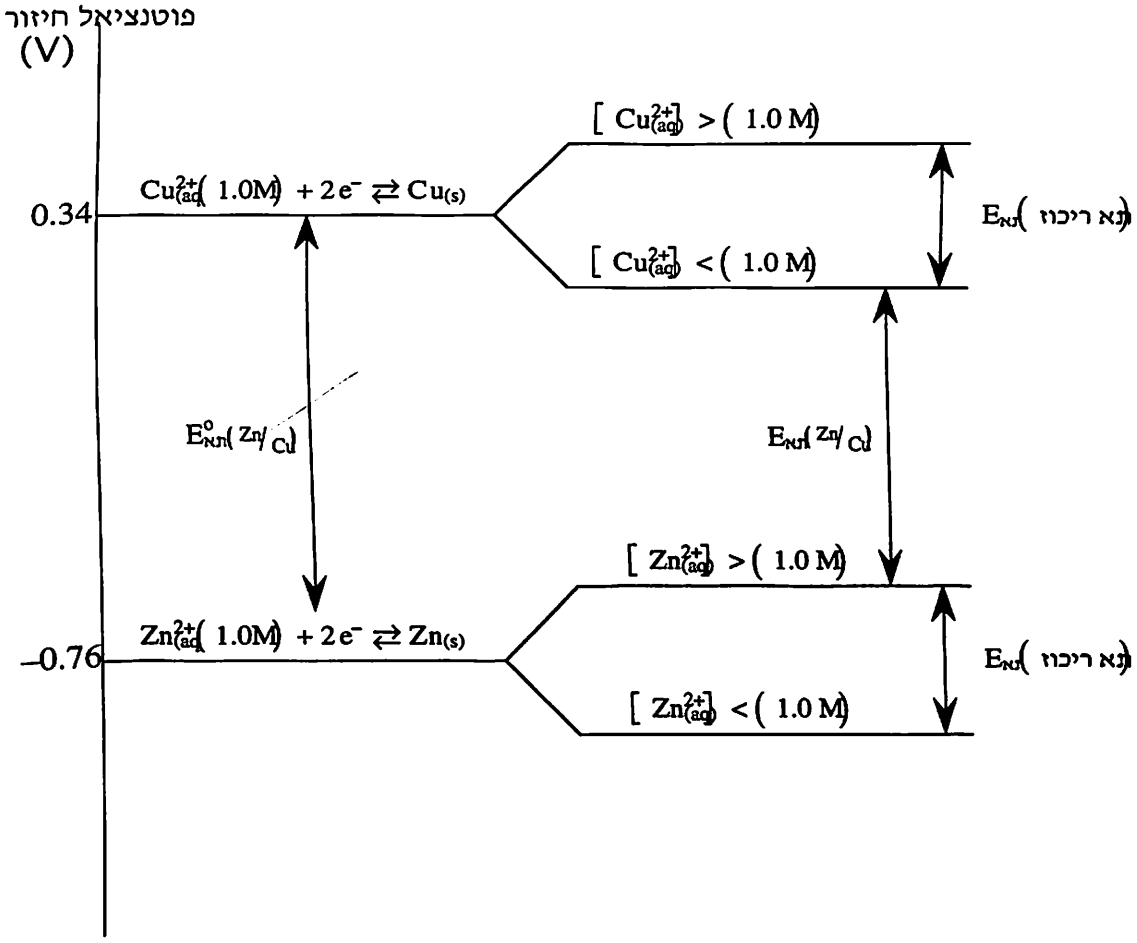
פרק זה, הדן במערכות מדידה אלקטרוכימיות, שונה משני הפרקים הקודמים בנקודה הראויה לציון והדגשה מיוחדים. כאן מדובר במערכות בהן הזרם העובר הוא אפסי, בעוד שבשני הפרקים הקודמים נדונו מערכות בהן עובר זרם חשמלי - הן בתאים האלקטרוכימיים, המספקים אנרגיה על ידי הזרם חשמלי שהם מזרימים, והן בתאים אלקטרוליטיים, בהם מוזרם זרם גבוה על מנת לקבל תוצרים שונים.

רק במערכות בהן הזרם העובר הוא אפסי, ניתן לראות בכל חצי תא מצב הקרוב מאד לשיווי משקל, ואז ניתן לדון בשינויים השונים שיחולו בערכו של המתח ההפיך כאשר המערכת אינה בתנאי תקן. למעשה יש כאן מתן ביטוי כמותי, דרך משוואת נרנסט, לנושאים שנדונו בצורה איכותית בנושא "שיווי משקל של חמצון-חיזור" ובמסגרת לימוד פרקי תרמודינמיקה.

רצוי לבדוק בכל מערכת נתונה מהו השינוי בכל אחד מחצאי התא בנפרד, ורק אחר כך למצוא את הפרש הפוטנציאלים הנוצר. גם תלמיד שאינו מיומן ביותר בעבודה בלוגריתמים, יוכל לבדוק (לפי עקרון לה-שטליה) האם פוטנציאל החיזור בחצי תא מסוים עלה או ירד, על פי השינוי מתנאי תקן. כך יהיה לו כלי בקרה האם התוצאה שקיבל על פי משוואת נרנסט היא בכיוון הנכון.

שיטה זו חשובה במיוחד בסעיף הדן בתאי ריכוז. כאן יוכל התלמיד לקבוע איזה חצי תא יהיה אנודי ואיזה קתודי על פי שיקולי שיווי משקל, וזה עשוי לחסוך לו עבודה וטעויות רבות.

הדרך היעילה ביותר להסביר את השינויים בפוטנציאלי החיזור בכל חצי תא כאשר התנאים אינם תקניים היא השיטה הגרפית, בה מוצגים פוטנציאלי החיזור על ציר מאונך (תרשים 4ג).



תרשים ג4

העלאת ריכוזי תמיסות המגיבים מעל 1M מעלה את פוטנציאלי החיזור, בעוד הורדת ריכוזי תמיסות המגיבים מתחת 1M מורידה אותם. בדוגמה שלפנינו, רק אם ריכוזי התמיסות של יוני נחושת ויוני אבץ משתנים באותו כיוון (עליה או ירידה) ובאותה מידה, הפרש הפוטנציאלים בין שני חצאי התא נשאר ללא שינוי.

מתרשים זה ניתן להגיע למסקנות ברורות גם לגבי תא ריכוז. חצי התא שבו ריכוז יוני הנחושת גבוה יותר, הוא זה שלו פוטנציאל החיזור הגבוה יותר, ולכן יהיה זה חצי התא הקתודי. חצי התא שבו ריכוז יוני הנחושת נמוך יותר הוא בעל פוטנציאל חיזור נמוך, ולכן יהיה זה חצי התא האנודי.

בבדיקת מחברות רבות של בחינות בגרות נמצא שתלמידים רבים הם חסרי מיומנות מתמטית מספקת כדי לעבוד במשוואת נרנסט בצורה הנדרשת, ואין להם הכלים לבדיקת התשובות. חשיבה איכותית, על פי שיקולים המוכרים לתלמיד מפרקים קודמים, תהיה עוגן נוח לקישור הידע החדש שנרכש.

גם בסעיף הדן בקשר המתמטי בין קבוע שיווי המשקל של התגובה המתרחשת בתא לבין ערכו של E° רצוי לתת לתלמידים טבלה כללית שתהיה מערכת ייחוס (למעבר 1 מול אלקטרונים):

$E^\circ(V)$	K (סדר גודל)
0.01	1
0.1	50
0.5	10^8

טיטור פוטנציומטרי

בספר התלמיד מתואר ניסוי שבו נקבע ריכוז של יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ ע"י טיטור פוטנציומטרי בעזרת תמיסה מימית של H_2O_2 . אפשר לתאר את המתרחש בשעת הטיטור במושגים של החלקיקים הנמצאים בתמיסה, הצמד בחצי התא ופוטנציאל החיזור המתאים לצמד זה.

נבדוק את המצב בשלוש נקודות

א. אחרי הוספת מספר טיפות של תמיסת H_2O_2 מהבירטה:

במצב זה, ריכוז יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ ירד במעט מערכו ההתחלתי, וריכוז יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$ עלה. אין בתמיסה $H_2O_{2(aq)}$ משום שכל הכמות שהוספה מהבירטה חמצנה את יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ ליוני $Fe^{3+}_{(aq)}$. אנחנו מודדים הפרש הפוטנציאלים בין חצי תא הייחוס לבין חצי תא של $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$

ב. כמה טיפות לפני שכל יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ עברו חמצון.

במצב זה, עדיין אין $H_2O_{2(aq)}$ בתמיסה, כי כל הכמות שהוספה מהבירטה עברה חיזור ע"י יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$. ריכוז יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ נמוך מאד ואילו ריכוז יוני $Fe^{3+}_{(aq)}$ גבוה. חצי התא נשאר אותו חצי תא כמקודם.

ג. כמה טיפות לאחר שכל יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ עברו חמצון.
במצב זה, תמיסת H_2O_2 המוספת מהבירטה אינה עוברת חיזור, מכיוון שאין כבר בתמיסה יוני $Fe^{2+}_{(aq)}$ הניתנים לחמצון.
בשלב זה של הניסוי נמדד הפרש הפוטנציאלים בין חצי תא הייחוס לבין חצי התא $H_2O_{2(aq)}/ H_2O_{(l)}$.

נסכם את האמור בטבלה הבאה:

<u>סוגי החלקיקים בתמיסה</u>

מצב	$Fe^{2+}_{(aq)}$	$Fe^{3+}_{(aq)}$	$H_2O_{2(aq)}$	צמד	פוטנציאל חיזור
א.	הרבה	מעט	אין	$Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$	נמוך מעט מ- 0.77V
ב.	מעט	הרבה	אין	$Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$	גבוה מעט מ- 0.77V
ג.	אין	הרבה	מעט	$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$	נמוך מעט מ- 1.77V

הצעה לניסוי נוסף: טיטור פוטנציומטרי של חומצה (לסעיף ג. 4)

החומצה המוצעת כאן היא החומצה הזרחתית. בתנאי הניסוי ניתן לקבוע את ריכוז יוני הידרוניום המתקבלים מהחומצה הזרחתית ומהיון הדו-מימן-זרחתי. לא ניתן בניסוי זה לקבוע את ריכוז יוני הידרוניום המתקבלים מהיון המימן-זרחתי.

הטיטור הפוטנציומטרי נעשה לא בעזרת pH - מטר, שהוא למעשה "קופסה שחורה" עבור התלמיד, אלא בעזרת חצי תא תקני של נחושת, המהווה אלקטרודת ייחוס, ואלקטרודת גרפיט בחצי התא בו נערך הטיטור.

מורים רבים שלא הראו לתלמידים את עקומת הטיטור של חומצה-בסיס, יוכלו לעשות זאת בפרק זה, וכך לחזק ולבסס חומר שנלמד קודם לכן.

חמרים וציוד:

$H_3PO_{4(aq)}$ 0.1M, $NaOH_{(aq)}$ 0.5M, $Cu(NO_3)_{2(aq)}$ 1M, $KNO_{3(aq)}$ 1M,
פס נחושת, פס גרפיט , פס נייר סינון, כוס בנפח של 50 מ"ל, כוס בנפח של 100 מ"ל, פיפטה בנפח של 25 מ"ל, בירטה בנפח של 25 מ"ל, מולטימטר, חוטים מוליכים, תנינים.

הכן את חצי תא הנחושת בכוס של 50 מ'ל וחזק את פס הנחושת לדופן בעזרת תנין. לכוס של 100 מ'ל העבר בעזרת פיפטה 25 מ'ל מתמיסת החומצה. הכנס לכוס את אלקטרודת הגרפיט וחזק לדופן. מלא את הבירטה בתמיסת הבסיס והצב מעל הכוס. חבר את שתי הכוסות בעזרת 'גשר מלח' -ניר סינון טבול בתמיסת אשלגן חנקתי, חבר את אלקטרודת הנחושת להדק החיובי של המולטימטר ואת הגרפיט להדק השלילי. התחל בטיטור ומדוד את המתח לאחר הוספת כל מנה של תמיסת הבסיס (עד נפח של כ-15 מ'ל).

שרטט את המתח (על ציר Y) לעומת נפח הבסיס (על ציר X).

חשב את השינוי במתח ליחידת נפח תמיסת הבסיס בין כל שתי נקודות ושרטט התוצאות (על ציר Y) לעומת נפח הבסיס (על ציר X).

רשימת מושגים בפרק השלישי:

פוטנציאל חיזור בתנאים לא תקניים

תאי ריכוז

אלקטרודת בחינה ואלקטרודת ייחוס

טיטור פוטנציומטרי

שאלות נוספות:

מבחינות בגרות: תשמ"ט - שאלה 11

תש"ן - שאלות 11 , 10

תשנ"א - שאלה 4

תשנ"ב - שאלה 9

תשנ"ג - שאלה 10

1. את ריכוז יוני הכלור במי הכינרת אפשר למדוד בעזרת אלקטרודת כסף/כסף כלורי. $E^\circ = 0.222V$ $AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$.

במדידה אחת היה פוטנציאל האלקטרודה 0.322V ובשניה 0.340V. (איכות המים באחת הבדיקות לא התאימה להשקאה של גידולים מסוימים ללא טיפול מוקדם).

א. קבע, ללא חישובים, באיזו מהבדיקות היה ריכוז יוני הכלור גבוה יותר. (הסתמך על עקרון לה-שטליה).

ב. חשב את ריכוז יוני הכלור בכל אחת מהדוגמאות של מי הכנרת.

2. נתון: $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Pb_{(s)}$ $E = -0.13V$

$PbSO_{4(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Pb_{(s)} + SO^{2-}_{4(aq)}$ $E = -0.36V$

חשב את ריכוז יוני עופרת שיוריד את פוטנציאל החיזור עד לערך של $-0.36V$.

3. נתונות סכימות של שני תאים אלקטרוכימיים:

I. $Hg_{(l)} \mid Hg^{2+}_{(aq)} \parallel Hg^{2+}_{2(aq)} , Hg^{2+}_{(aq)} \mid Pt_{(s)}$

II. $Hg_{(l)} \mid Hg^{2+}_{2(aq)} \parallel Hg^{2+}_{2(aq)} , Hg^{2+}_{(aq)} \mid Pt_{(s)}$

היעזר בטבלת הפוטנציאלים וקבע:

א. מאילו חצאי תא בנוי כל אחד מהתאים.

ב. חשב את המתח ההפיך של כל תא.

ג. נסח את התגובה המתרחשת ליד האנודה בכל אחד מהתאים.

ד. כמה מול אלקטרונים עוברים בכל אחת מהתגובות.

ה. נסח את התגובה הכוללת המתרחשת בכל תא.

ו. חשב את השינוי באנרגיה החופשית בתגובה. (שים לב למספר המולים

של אלקטרונים העוברים בה!)

ז. חשב את קבוע שיווי המשקל של התגובה ב- 298K.

ח. מה הם החלקיקים שריכוזם הוא הגבוה ביותר במצב שיווי משקל?

4. נתון:

$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftarrows Cr_{(s)}$ $E^\circ = -0.74V$

$Cr^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Cr_{(s)}$ $E^\circ = -0.91V$

א. חשב את ΔG° לכל אחת מהתגובות.

ב. חשב את ΔG° לתגובה: $Cr_{(s)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} \rightarrow 3Cr^{2+}_{(aq)}$

ג. חשב את E° לתגובה ואת קבוע שיווי המשקל ב- 298K.

5. נתון:

$Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftarrows 2Ag_{(s)} + 2OH^-_{(aq)}$ $E^\circ = 0.35V$

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Cu_{(s)}$ $E^\circ = 0.34V$

א. האם נחושת מתכתית עשויה לחזר כסף חמצני בתמיסה בסיסית?

ב. ללא חישובים - האם נחושת מתכתית עשויה לחזר כסף חמצני בתמיסה ניטרלית?

ג. התרכובת נחושת הידרוקסידית $Cu(OH)_{2(s)}$ היא קשת תמס במים. האם נתון זה עשוי לשנות את תשובותיך לסעיפים א' וב'?

6. ריכוז יוני אשלגן בתא עצב גדול פי 20-30 מריכוזו מחוץ לתא. מה הוא התחום של הפרשי הפוטנציאלים בין התא לבין סביבתו?

7. נלקחו שני חצאי תא של נחושת. בחצי התא הראשון ריכוז יוני הנחושת הוא 0.01M ובשני בלתי ידוע. הפרש הפוטנציאלים שנמדד הוא 0.045V.

א. האם חצי התא השני הוא אנודי או קתודי? נמק.

ב. רשום תיאור סכמטי של תא/ים הבנוי/ים משני חצאי התא הנ"ל.

ג. חשב את ריכוז יוני הנחושת בכל מקרה.

8. ריכוז יוני אשלגן בתוך תאי שריר הוא 0.15M ובתוך הפלסמה 0.005M. כמה אנרגיה דרושה להעברת 1 מול יוני אשלגן לתוך תאי שריר ב-298K? האם מועברים יונים אחרים בו-זמנית? מדוע כן/לא?

חישובים בחשמל

מאת רם לנדס

עם בוא החורף מתגבר הצורך להפעיל אבזרים רבים במכונית הצורכים חשמל, כגון פנסי ערפל, מפשיר אדים, מגלים, מערכת חימום וכו', האם מערכת החשמל של המכונית יכולה לספק את כל אלה ואחרים בבת אחת?

ספק הזרם הוא האלטרנטור, וכאשר אספקת החשמל רבה יותר מן הצריכה, משק החשמל של הרכב חיובי, ולהיפך, אולם ברכב קיים גם מצב של "גבול עליון", שאותו קובע המצבר: כל עודפי החשמל שמייצר הגנרטור מעבר לצריכה השוטפת מופנים לצבירה ולחיסכון, כאשר המצבר מגיע למצב מלא, וסת הזרם מפסיק את הזרמת החשמל למצבר ופעולת האלטרנטור מתבצעת על ריק, כאשר עולה צריכת הזרם על כושר הייצור של האלטרנטור, מקבלת רשת החשמל את החסר לה מן המצבר, העלול להגיע במקרים קיצוניים של צריכה מוגברת ממושכת לידי התרוקנות. כדי להעריך נכונה את ההכנסות וההוצאות, יש להכיר את כושר ההספק של האלטרנטור ועוצמת הזרם שכל מכשיר נזקק לה, כדי שלא ניקלע למשיכת-יתר.

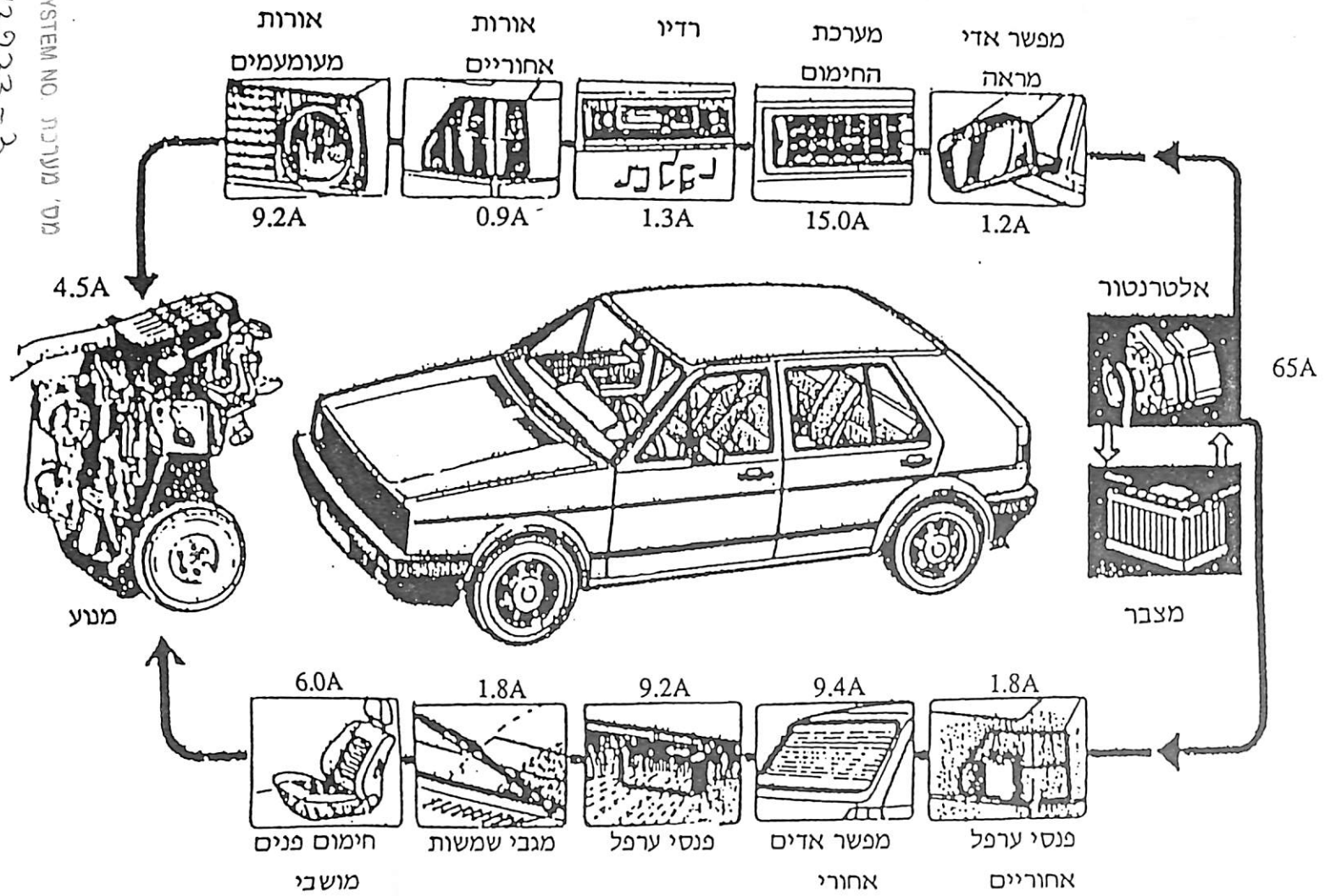
במכונית גולף בעלת מנוע בנפח 1,600 סמ"ק, לדוגמה, מספק האלטרנטור בשיא מספר סיבוביו לדקה 65 אמפר. ככל שמספר סיבוביו גבוה יותר, כך יספק זרם רב יותר. יחס הסיבובים בין האלטרנטור לסיבובי המנוע הוא 1:2.7, כך שאם מד הסל"ר מורה על 2,000, מסתובב האלטרנטור 5,420 סיבובים לדקה. בסביבות 6,000 או 6,500 סיבובי אלטרנטור לדקה, כמעט שאין גידול נוסף באספקת הזרם, דהיינו, העקומה נהפכת לשטוחה, מכאן, שבניגוד לטעות הרווחת, כדי להביא את האלטרנטור לשיא תפוקתו אין צורך להריץ את המנוע למעלה מ-2,200 סיבובים לדקה, וגם כאשר המצבר מתרוקן, אין כל היגיון להביא את המנוע למספר סיבובים גבוה מזה.

צרכני הזרם העיקריים של המכונית כוללים את המנוע, אורות, פנסי ערפל, מפשר אדים אחורי ומערכת החימום. בקיץ צרכן החשמל הכבד ביותר הוא מזגן האוויר, הצורך 32.8 אמפר. רק המתנע צורך יותר חשמל ממנו, אולם לזמן קצר בלבד. לשם השוואה, רדיו רגיל צורך רק 1.3 אמפר. בתנאי נסיעה רגילים, בחורף, הכוללים הפעלת מנוע, אורות מעומעמים ואורות אחוריים, אורות ערפל ופנסי ערפל, מגבי שמשות, מפשיר אדים ורדיו, תגיע הצריכה ל-38.1 אמפר, כמות זרם שיכול לספק אלטרנטור בן 65 אמפר. אם תופעל מערכת החימום בדרגה השלישית, יהיה על הנהג להביא את מספר סיבובי המנוע ל 2,000 לדקה, כדי לא להגיע למאזן חשמל שלילי ולהשלמת החסר מן המצבר (אף שאין זה משנה אם במשך פרק זמן מסוים של נסיעה נוצר גירעון במאזן החשמל), כלומר, במכונית רגילה, כשהמנוע פועל בסיבובי סרק אין האלטרנטור מסוגל לספק את כל צריכת החשמל הנדרשת בחורף ופעולה כזאת לאורך זמן תביא לריקון המצבר. ניתוק של אחד מצרכני החשמל ה"כבדים" יביא מיד לטעינת המצבר, ואם אינכם רוצים לעמוד בפני מצבר שאינו מסוגל להתניע את המכונית לאחר הדממתה, זה אפילו מומלץ.

לרוכשי מכונית המוסיפים צרכני-חשמל תובעניים, כשני פנסי דרך נוספים, כדאי להחליף את האלטרנטור המקורי באחר בעל הספק גבוה יותר, למשל 90 במקום 65 אמפר, וכן את המצבר המקורי במצבר בעל תפוסה גבוהה יותר, למשל 45 במקום 36 שעות אמפר.

הארץ 14.11.90

* המאמר מובא כאן באדיבותו של עיתון "הארץ"



חישובים בחשמל

צלטנר, מיכל

כימיה של תאים חשמליים :