

أمثلة لتحويلات قسرية

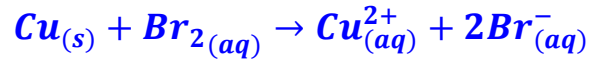
Exemples de transformations forcées

1- التحويلات التلقائية والتحويلات القسرية :

1-1- التحويلات التلقائية :

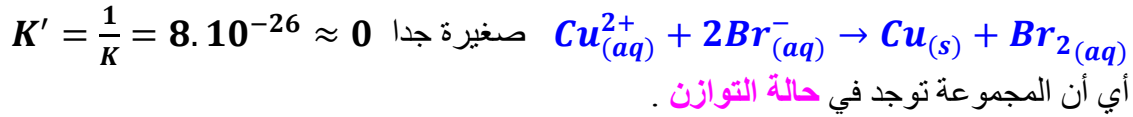
تكون المجموعة الكيميائية مقرا لتحويلات التلقائية إذا تطورت المجموعة دون إعطائها طاقة من الوسط الخارجي . خلال هذا التحول ، تكون المجموعة في غير حالة التوازن و تتطور تلقائيا من الحالة البدئية إلى أن تصل حالة التوازن ، أي $Q_{r,i} \rightarrow K$.

مثال : التحول الذي يتدخل فيه ثنائي البروم $Br_2(aq)$ وفلز النحاس $Cu(s)$ تحول تلقائي و كلي لأن ثابتة توازنه جد كبيرة $K = 1,25 \cdot 10^{25}$ ، ويتم حسب المعادلة التالية :



فإذا كان $[Br^{-}(aq)]_i = [Cu^{2+}(aq)]_i = 0$ أي $Q_{r,i} = 0$ فإن المجموعة تتطور تلقائيا في المنحى المباشر إلى أن تصل $Q_{r,f} = K$.

لكن ، إذا اعتبرنا محلولاً مائياً لبرومور النحاس (II) يحتوي على الأيونات $Br^{-}(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$ ، فإن هذه المجموعة لا تتطور تلقائيا ، لأن ثابتة التوازن المقرونة بالمعادلة :



1-2- التحويلات القسرية :

ندخل إلكترودا من الغرافيت في أحد فرعي أنبوب على شكل U . ندخل خرطة النحاس في الفرع الثاني للأنبوب .

نصب في الأنبوب محلول مكونا من $10 mL$ من محلول ثنائي البروم ، تركيزه $10 mmol \cdot L^{-1}$ و $20 mL$ من محلول برومور البوتاسيوم تركيزه $1,0 mol \cdot L^{-1}$ و $20 mL$ من محلول كبريتات النحاس (II) تركيزه $1,0 mol \cdot L^{-1}$.

نصل هذين الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر ($1,5 V$)

مركب على التوالي مع أمبيرمتر ، بحيث يكون القطب السالب للمولد مرتبطا بإلكتروود النحاس والمرتب Com للأمبيرمتر مرتبطا بإلكتروود الغرافيت .

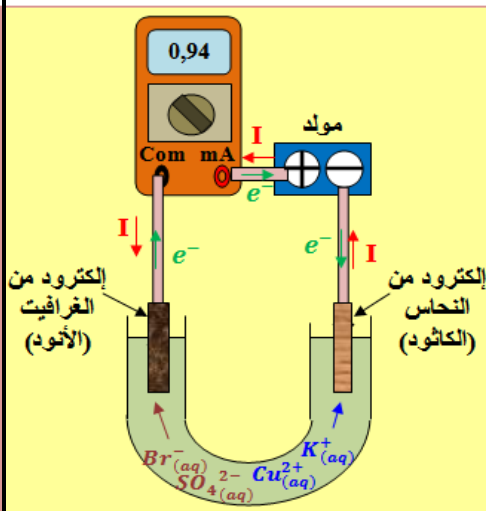
أ- عين منحى مرور التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد .

يفرض المولد تيارا يمر عبر الأمبيرمتر من إلكترود النحاس نحو إلكترود الغرافيت .

ب- استنتج منحى حملات الشحن الكهربائية في الدارة .

في أسلاك الربط و الإلكترودين ، تتحرك الإلكترونات من إلكترود الغرافيت نحو إلكترود النحاس .

أما في المحلول ، فتتجه الكاتيونات نحو الكاثود المرتبط بالقطب السالب للمولد (وفق المنحى الاصطلاحي للتيار) ، وتتجه الأنيونات نحو



الأنود المرتبط بالقطب الموجب للمولد (عكس المنحى الاصطلاحي للتيار) .

ج- كيف تتطور المجموعة عند مرور التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد ؟

عند الكاثود (إلكترود النحاس) ، يحدث اختزال الكاتيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ باكتساب الإلكترونات التي تصلها

من الدارة الخارجية ، فتهول إلى فلز النحاس وفق المعادلة التالية : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

عند الأنود (إلكترود الغرافيت) ، تحدث أكسدة الأنيونات $Br^{-}_{(aq)}$ بمنح الإلكترونات إلى إلكترود

الغرافيت وفق المعادلة التالية : $2Br^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Br_{2(aq)} + 2e^{-}$

د- اقترح تفسيراً لما تلاحظه على مستوى الإلكترودين .

يفسر الاختفاء التدريجي للون الأزرق بجوار الكاثود باختزال الكاتيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، و يفسر اصفرار

المحلول بجوار الأنود بتكون $Br_{2(aq)}$. إذن ، لقد قَسَرَ (أجبر) مولد التوتر المستمر المجموعة على

التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$

عندما يفرض مولد للتوتر المستمر ، على مجموعة كيميائية ، تياراً في المنحى المعاكس لمنحى التيار الملاحظ في حالة التطور التلقائي ، فإنه يقسرها على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي . يسمى هذا التحول القسري : التحليل الكهربائي .

2- التحليل الكهربائي :

1-2- تعاريف :

التحليل الكهربائي تحول قسري ناتج عن مرور تيار كهربائي مفروض من طرف مولد لتوتر مستمر . تسمى المجموعة المكونة من الإلكترودين والمحلول الإلكتروليتي والإناء التي تحتوي على هذا المحلول المحلل الكهربائي أو خلية التحليل الكهربائي .

خلال التحليل الكهربائي :

⊕ يكون الإلكترود المرتبط بالقطب الموجب للمولد مقر تفاعل أكسدة ، ونسمي هذا الإلكترود أنوداً .

⊕ يكون الإلكترود المرتبط بالقطب السالب للمولد مقر تفاعل اختزال ، ونسمي هذا الإلكترود كاثوداً .

⊕ تنتقل خلال المدة Δt كمية الكهرباء Q من إلكترود إلى أخرى ، بحيث إذا كانت $I = cte$ فإن

$$. Q = I . \Delta t$$

⊕ بما أن Q مرتبطة بكمية مادة الإلكترودات $n(e^{-})$ المتبادلة بين الإلكترودين ، فإن $Q =$

$$Q = F . n(e^{-}) = I . \Delta t \text{ مع ثابتة فرادي . أي أن}$$

2-2- الدراسة الكمية للتحليل الكهربائي :

رأينا في الفقرة السابقة أن المجموعة خضعت لتحول قسري ، حيث يتحكم مرور التيار في حدوث التفاعل :

عند الكاثود يحدث اختزال وفق المعادلة التالية : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

عند الأنود تحدث أكسدة وفق المعادلة التالية : $2Br^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Br_{2(aq)} + 2e^{-}$

المعادلة الحصيلة : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$

ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل هي : $K' = \frac{1}{K} = 8.10^{-26} \approx 0$

ولدينا $Q_{r,i} > K'$ ، نلاحظ أن $Q_{r,i} = \frac{[Br_2]_i}{[Cu^{2+}]_i [Br^{-}]_i^2} = \frac{\frac{n_i(Br_2)}{V_T}}{\frac{n_i(Cu^{2+}_{(aq)})}{V_T} \left(\frac{n_i(Br^{-})}{V_T}\right)^2} = \frac{2.10^{-3}}{0,4 \times (0,4)^2} = 3,1.10^{-2}$

خلال التحليل الكهربائي يتزايد $[Br_2]$ بينما يتناقص $[Cu^{2+}]$ و $[Br^-]$ ، وبالتالي يتزايد Q_r أي تبتعد قيمة Q_r عن قيمة ثابتة التوازن K' .
بعد التحليل الكهربائي، توجد المجموعة الكيميائية في حالة لا توازن، حيث يمكنها أن تتطور تلقائياً لتعود إلى حالة التوازن.



خلال المدة $\Delta t = 15 \text{ min}$ يمر تيار شدته $I = 1 \text{ A}$ ثابتة، إذن $Q = F \cdot n(e^-) = I \cdot \Delta t$ ومنه $n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$.

ومن خلال نصف المعادلة $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$ لدينا $x = \frac{n(e^-)}{2} = n(Cu)$

إذن $n(Cu) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I \cdot t}{2F}$ ، وبالتالي كتلة النحاس المتكون هي :

$$m(Cu) = n(Cu) \cdot M(Cu) = \frac{I \cdot \Delta t}{2F} \cdot M(Cu) = \frac{1 \times 15 \times 60}{2 \times 96500} \times 63,5 = 0,3 \text{ g}$$

3- تطبيقات التحليل الكهربائي :

للتحليل الكهربائي عدة تطبيقات ، رغم الكلفة المرتفعة للطاقة الكهربائية التي يستهلكها ، منها :

- تحضير وتنقية الفلزات : الألومنيوم ، الزنك ، النحاس ...
- تحضير ماء جافيل وإيونات البرمنغنات والماء الأوكسجيني وثنائي الكلور ...
- إعادة شحن بطاريات السيارات والهواتف المحمولة ...



تصنيع الألومنيوم

1-3 التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم :

نملأ أنبوباً على شكل U بمحلول كلورور الصوديوم .

نغمر في كل فرع للأنيوب إلكترودا من الغرافيت .

نصل الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر $(3,5 \text{ V})$ ، فيحدث تطور قسري ونلاحظ ما يحدث على مستوى الإلكترودين .

بعد مرور بضعة دقائق ، ندخل شريطاً من الورق المبلل بالأنديجو في الفرع الذي يوجد فيه الأنود ، فنلاحظ اختفاء لون الأنديجو ، ثم نضيف قطرات من الفينول فتالين في الفرع الذي يوجد فيه الكاثود ، فنلاحظ ظهور لون وردي .

أ- اجرد الأنواع الكيميائية الموجودة في المحلول و اعط المزدوجات التي تشكلها .

الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول هي : الغرافيت C (غير متفاعل)

و الماء $H_2O_{(l)}$ و أيونات الصوديوم $Na^+_{(aq)}$ و أيونات الكلورور $Cl^-_{(aq)}$

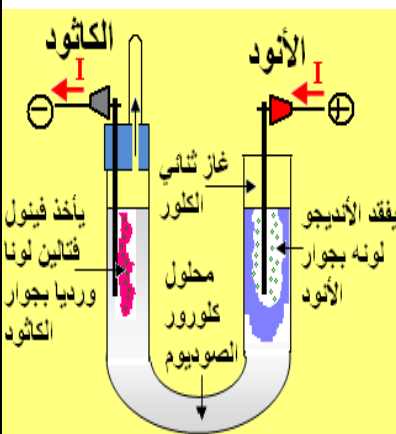
المزدوجات التي تشكلها هي : $H_2O_{(l)}/H_2_{(g)}$ و $O_2_{(g)}/H_2O_{(l)}$

$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)}$ و $Cl_2_{(g)}/Cl^-_{(aq)}$

ب- ما هي تفاعلات الأكسدة الممكنة حدوثها عند الأنود ؟

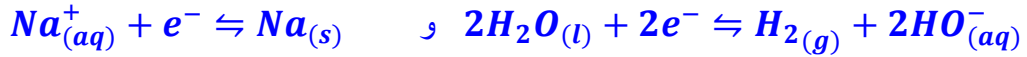
الأكسدتان الممكنة حدوثهما عند الأنود هما : $2Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_2_{(g)} + 2e^-$

و $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2_{(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$



ج- ما هي تفاعلات الاختزال الممكن حدوثها عند الكاثود ؟

الاختزالان الممكن حدوثهما عند الكاثود هما :

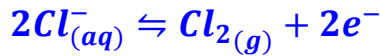


د- استنتج من الروايز المنجزة ، النواتج المتكونة فعلا خلال هذا التحليل .

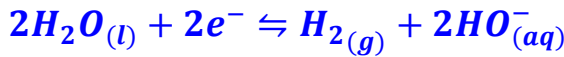
نلاحظ ، تجريبيا ، انتشار غاز على مستوى الإلكترودين ، حيث إن الغاز الذي ينتشر على مستوى الأنود يُفقد أزرق الأنديجو لونه ، وهذا رائز مميز لغاز ثنائي الكلور . أما الغاز الذي ينتشر على مستوى الكاثود فيُحدث فرقة عند تقريب لهب ، فهو ثنائي الهيدروجين . ويدل ظهور اللون الوردي للفينول فتالين على تكون أيونات الهيدروكسيد .

ه- اكتب معادلة تفاعل الأكسدة - اختزال لهذا التحليل الكهربائي .

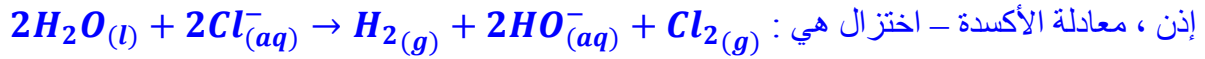
من خلال الملاحظات التجريبية ، نعلم :



أن تفاعل الأكسدة الذي حدث هو :



أن تفاعل الاختزال الذي حدث هو :



✚ يمكن انطلاقا من منحنى مرور التيار الكهربائي في محلل كهربائي :

■ التعرف على الأنود و الكاثود .

■ تحديد مختلف تفاعلات الأكسدة الممكنة عند الأنود ومختلف تفاعلات الاختزال الممكنة عند الكاثود ، مع الأخذ بعين الاعتبار أن الإلكترودين و المذيب (الماء) يمكنهم في بعض الحالات المساهمة في هذه التفاعلات .

✚ يُمكن تحليل النواتج المتكونة ، من التعرف على التفاعلات التي تحدث فعلا .

✚ يمكن أن يحدث ، في بعض الحالات ، أكثر من تفاعل عند نفس الإلكترود .

3-2- المُرْكَم الرِّصَاصِي :

يتكون المُرْكَم من مجموعة كهركيميائية و يمكنه أن يتصرف ك :

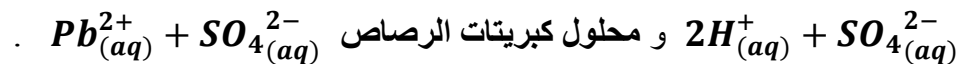
● مولد يمنح الطاقة الكهربائية إلى دارة خارجية ، وذلك أثناء التطور التلقائي ، فنقول إن المُرْكَم يُفْرَغ .

● مستقبل عندما نركب بين مربطيه مولدا يفرض عليه تيارا منحاه معاكس لمنحنى تيار التفريغ ، فنقول

إن المُرْكَم يُشْحَن ، أي أن المجموعة تتطور في المنحنى المعاكس لمنحنى تطورها التلقائي .

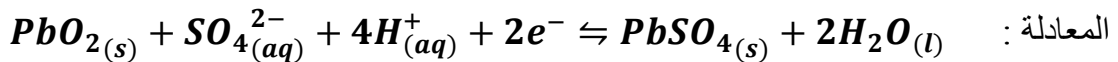
العمود غير قابل للشحن ، أما المُرْكَم فهو قابل للشحن .

يتكون المُرْكَم الرصاصي من إلكترودين من الرصاص ، أحدهما مغطى بثنائي أوكسيد الرصاص PbO_2 ، أما المحلول الإلكتروليتي الذي يُغمر فيه هذان الإلكترودان ، فهو خليط من محلول حمض الكبريتيك

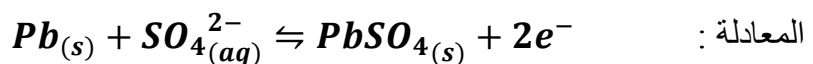


أ- حالة الاشتغال كمولد :

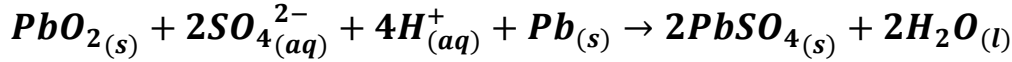
عند الكاثود (القطب الموجب للمُرْكَم) ، يحدث الاختزال للمزدوجة $PbO_2_{(s)}/Pb^{2+}_{(aq)}$ حسب



عند الأنود (القطب السالب للمُرْكَم) ، تحدث الأكسدة للمزدوجة $Pb^{2+}_{(aq)}/Pb_{(s)}$ حسب



تتطور ، إذن ، المجموعة أثناء التفريغ حسب المنحى المباشر لمعادلة التفاعل :



تساوي القوة الكهرومحرمة (f. é. m) للمركم الرصاصي تقريبا 2 V ، وتكون عند تجميع ست مركبات على التوالي في بطارية السيارة ، حوالي 12 V .

ب- حالة الإشتغال كمستقبل :

أثناء الشحن ، يُوصَل المركم بمرطبي مولد لتوتر مستمر يفرض تيارا في المنحى المعاكس لمنحى التيار الملاحظ أثناء التفريغ .

في هذه الحالة يشتغل المركم كمحلل كهربائي يستقبل الطاقة ، حيث تتطور المجموعة في المنحى المعاكس لمنحى التطور التلقائي ، مما يمكن من إعادة تكوين المتفاعلات المستهلكة خلال التفريغ . في لحظة تشغيل محرك السيارة تتصرف البطارية كمولد . وخلال اشتغال المحرك يحدث شحن البطارية بحيث يزودها المنوب بالتيار اللازم للتحليل الكهربائي .

يعبر عن معادلة التفاعل الذي يحدث في مركم رصاصي كالتالي :



🏰 تتطور المجموعة في المنحى المباشر أثناء التفريغ (من اليسار إلى اليمين) .

🏰 تتطور المجموعة في المنحى غير المباشر أثناء الشحن (من اليمين إلى اليسار) .

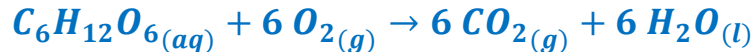
3-3- التحولات التلقائية و القسرية في عالم الأحياء :

الكائنات الحية (إنسان أو حيوان أو نبات أو بكتيريا) أنظمة مفتوحة على الوسط الخارجي ، تحدث فيها تحولات كيميائية يتم خلالها تبادل الطاقة و المادة . يمكن لهذه التحولات أن تكون تلقائية أو قسرية .

3-3-1- التحول التلقائي المرافق للتنفس :

إن خلايا الكائنات الحية تستهلك الطاقة لإنجاز أنشطة مختلفة لضمان عيشها . لكن هذه الخلايا لا تستعمل مباشرة مواد القَيْت (جزيئات بسيطة مثل الغليكويز $C_6H_{12}O_6$) التي تستخلصها من الأغذية لسد حاجاتها من الطاقة ، بل تستعمل خزان للطاقة جزيئة ATP (أدينوزين ثلاثي الفوسفات) التي تخضع لتفاعل يحرر الطاقة اللازمة : أثناء التنفس تحدث داخل الخلايا عدة تفاعلات أكسدة - اختزال تلقائية تحرر طاقة تمكن من تركيب جزيئات ATP .

مثال : يتأكسد الغليكويز بثنائي الأوكسجين في الخلايا حسب المعادلة :



1 mol من الغليكويز يحرر طاقة تساوي 2, 86 MJ والتي تمكن من تركيب 38 mol من جزيئات ATP .

3-3-2- التحول القسري المرافق للتركيب الضوئي :

التركيب الضوئي عملية يتم خلالها ، تحت الأشعة الضوئية ، تفاعلات أكسدة - اختزال داخل خلايا النباتات اليخضورية التي تمتص الماء والأملاح المعدنية من التربة وتمتص ثنائي أوكسيد الكربون من الغلاف الجوي ، تؤدي إلى تكون مواد عضوية .

مثال : يمكن التركيب الضوئي ، في النباتات الكلوروفيلية ، من إنتاج السكريات (الغليكويز) وثنائي الأوكسجين انطلاقا من ثنائي أوكسيد الكربون و الماء وفق تفاعل أكسدة - اختزال :



إن هذا التفاعل معاكس لاستهلاك الغليكويز أثناء التنفس ولا يحدث إلا بوجود اليخضور و طاقة يوفرها منبع ضوئي : إنه تفاعل قسري .