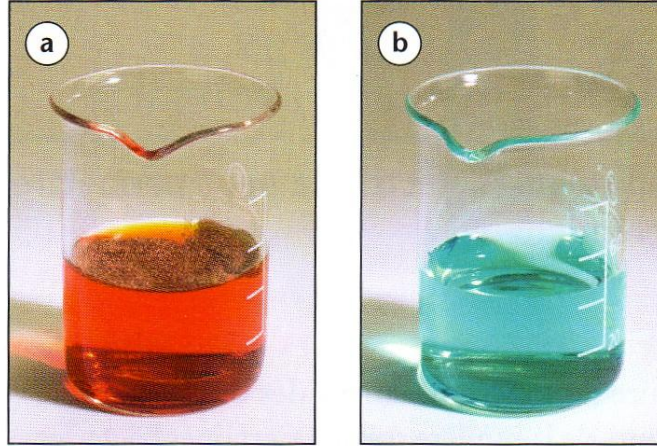


## التفاعلات القسرية : التحليل الكهربائي

1 ( التحولات القسرية .

1 - 1 ( إجبار مجموعة كيميائية على تغيير منحنى تطورها .  
\* تجربة 1 :

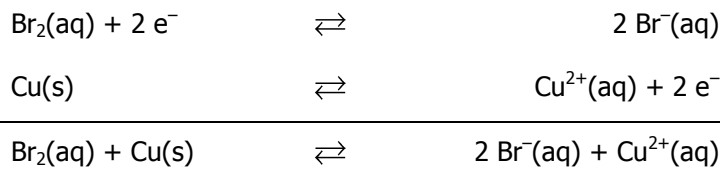
نغمر مسحوق النحاس  $Cu_{(s)}$  في محلول ثنائي البروم  $Br_{2(aq)}$  .



حالة بدئية (a)

حالة نهائية (b)

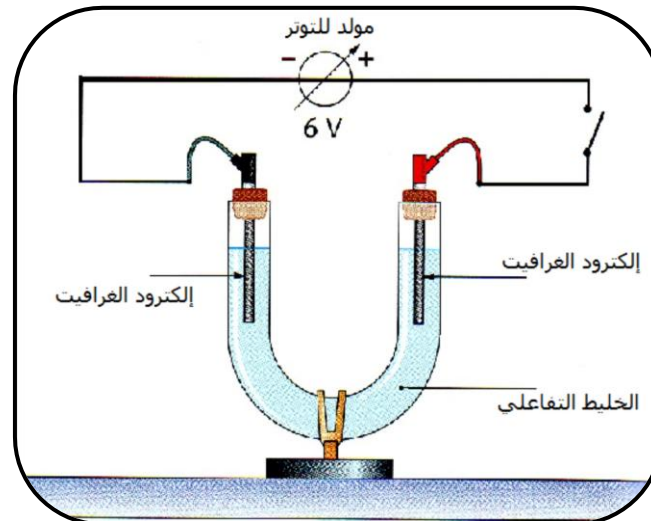
يتغير لون محلول ثنائي البروم بوجود النحاس الفلزي .  
معادلة التفاعل تكتب على الشكل :

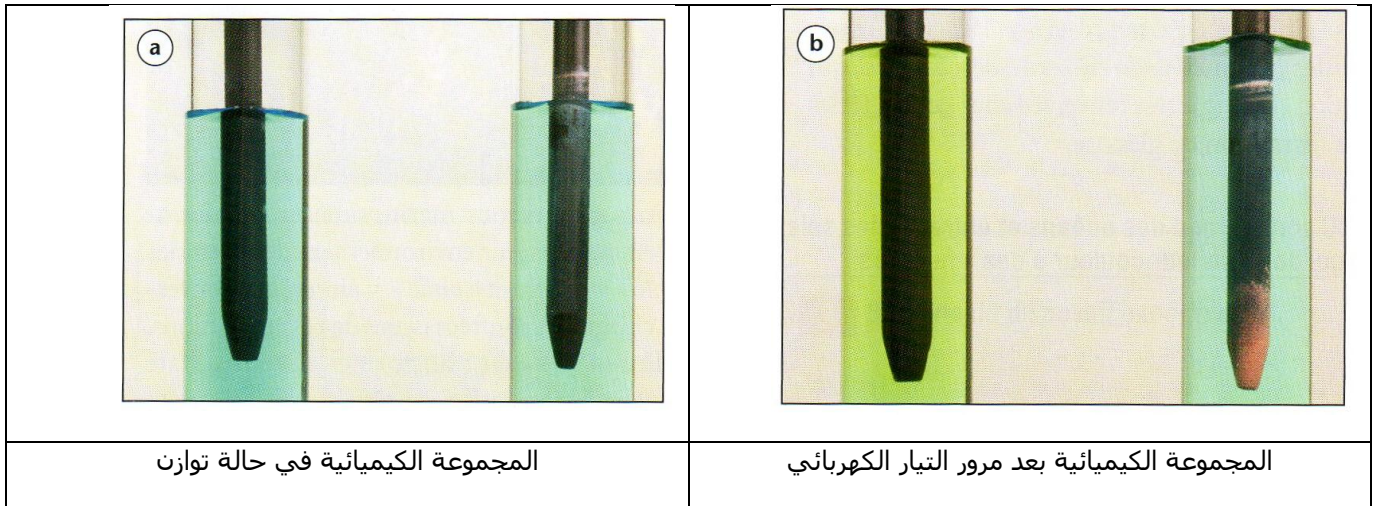


المجموعة الكيميائية تتطور تلقائيا في المنحنى المباشر . حيث تنتقل الإلكترونات مباشرة من النحاس نحو ثنائي البروم .  
بعد مرور بعض الدقائق ، المجموعة لا تتطور ماكروسكوبيا : و صولها إلى حالة توازن .

\* تجربة 2 :

على العكس ، محلول يحتوي على أيونات النحاس (II) و أيونات البرومور لا يخضع لأي تحول كيميائي .  
لكن بتطبيق توتر كهربائي بين إلكترودين مغمورين في هذه المجموعة الكيميائية ، يؤدي إلى ظهور لون برتقالي جوار أحد الإلكترودين ، بينما يتوضع جسم صلب أحمر على الإلكترود الأخرى : يتكون على التوالي ثنائي البروم و النحاس .





و بذلك فإن المجموعة في هذه الحالة تتطور في المنحى المعاكس . حيث أن الإلكترونات تنتقل بطريقة غير مباشرة من أيونات البرومور إلى أيونات النحاس (II) بسبب وجود مولد كهربائي .  
نقول بأننا أنجزنا تحولا قسريا ، أصبح ممكنا بسبب المولد الذي يفرض على المجموعة انتقال للإلكترونات .

### 2 - 1 ) تطور خارج التفاعل :

في حالة مجموعة كيميائية تتكون بدئيا من مسحوق النحاس  $Cu(s)$  و محلول ثنائي البروم  $Br_{2(aq)}$  ، ثابتة التوازن المقرونة بالمعادلة :

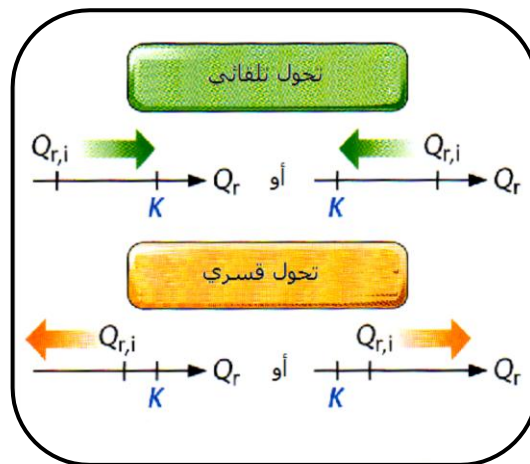


$$Q_{r,i} = \frac{[Br^-]_i^2 \times [Cu^{2+}]_i}{[Br_2]_i} = 0 \quad \text{هي } K = 1 \times 10^{25} \text{ ، و خارج التفاعل البدئي له التعبير :}$$

$$[Br^-]_i = [Cu^{2+}]_i = 0 \quad \text{لأن :}$$

في هذه الحالة حيث  $Q_{r,i} < K$  ، المجموعة تتطور تلقائيا في المنحى المباشر . قيمة خارج التفاعل  $Q_r$  تزداد خلال التحول و تؤول إلى قيمة ثابتة التوازن  $K$  .

في حالة التجربة 2 ( أيونات البرومور و أيونات النحاس II ) المجموعة بدئيا في حالة توازن  $Q_{r,i} = K$  . مرور التيار الكهربائي المفروض من طرف المولد يسمح بحدوث تحول قسري يؤدي إلى تكون ثنائي البروم و النحاس يتفاعل أيونات النحاس (II) و أيونات البرومور . تراكيز أيونات البرومور و النحاس (II) تنقص في الوسط التفاعلي ، بينما تتركيز ثنائي البروم يزداد .



لإنجاز تحول قسري ، يجب التوفر على منبع خارجي يزود المجموعة الكيميائية بالطاقة اللازمة ، و يجبرها على التطور في المنحى المعاكس للتطور التلقائي .

خلال تحول قسري ، على عكس التحول التلقائي ، يتعد خارج التفاعل  $Q_r$  عن ثابتة التوازن  $K$  .

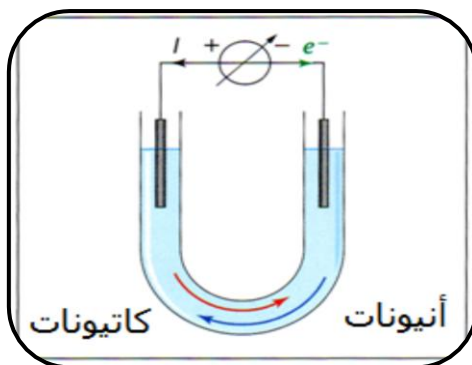
## 2 ( التحليل الكهربائي .

### 1 - 2 ( تعريف :

التحليل الكهربائي تحول فسرّي ناتج عن مرور التيار الكهربائي المفروض من طرف مولد . المولد يمنح الطاقة الكهربائية الضرورية لإجبار المجموعة الكيميائية على التطور في المنحى المعاكس للمنحى التلقائي ، و ذلك بالابتعاد عن حالة التوازن .

### 2 - 2 ( حركة حملة الشحنة الكهربائية .

اصطلاحاً منحى التيار الكهربائي من القطب الموجب للمولد نحو قطبه السالب . في الإلكترودين و في الأجزاء الفلزية للدارة ، الإلكترودات هي حملة الشحنة . و هي تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي . كما في الأعمدة ، الأيونات هي حملة الشحنة في المحاليل . الكاتيونات ، المشحونة بشحنة موجبة ، تتحرك في منحى التيار ، بينما الأنيونات ، المشحونة بشحنة سالبة فإنها تتحرك في المنحى المعاكس لمنحى التيار .

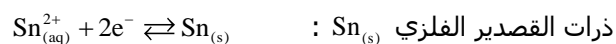


### 2 - 3 ( التفاعلات التي تحدث جوار الإلكترودين .

الإلكترودات المحررة من طرف القطب السالب للمولد تكتسب من طرف نوع كيميائي في المحلول عند سطح الإلكترود المرتبطة بهذا القطب . على مستوى هذه الإلكترود ، النوع الكيميائي يخضع لتفاعل إختزال .

#### مثلا : تحليل محلول كلورور القصدير ( $Sn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)}$ ) .

أيونات القصدير  $Sn^{2+}_{(aq)}$  تكتسب إلكترونات عند سطح الإلكترود فتتحول إلى



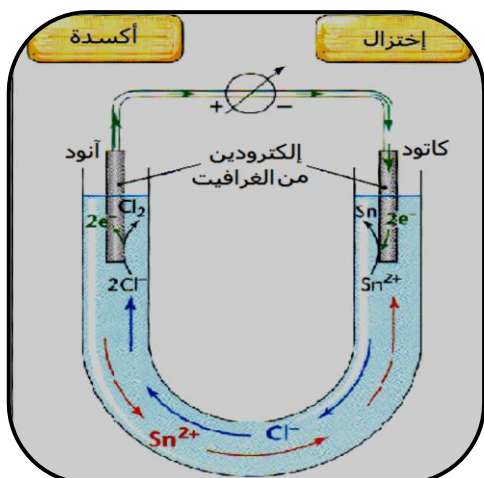
هذه الذرات تتوضع على إلكترود العرافيت .

الإلكترونات الواردة على القطب الموجب للمولد ، قد حررت من طرف نوع كيميائي موجود في المحلول ( أيونات  $Cl^{-}_{(aq)}$  ) في تماس مع الإلكترود المرتبطة

بهذا القطب . يحدث تفاعل أكسدة لهذا النوع على مستوى هذه الإلكترود . إذن أيونات الكلورور  $Cl^{-}_{(aq)}$  تفقد إلكترونات عند تماسها بالإلكترود لتتحول إلى



للكشف عن وجود ثنائي الكلور يمكن الاستعانة ببعض قطرا النيلبة (indigo) حيث يزال لونها .

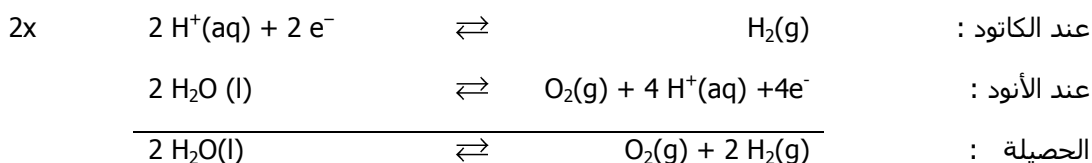


كالأعمدة ، الإلكترود التي تكون مقر تفاعل إختزال تسمى الكاتود . و الإلكترود التي تكون مقر تفاعل أكسدة تسمى أنود .

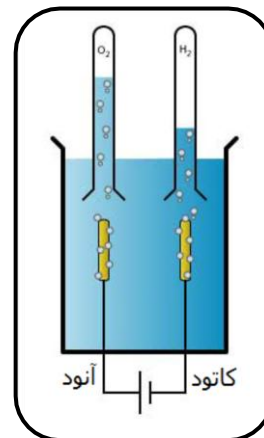
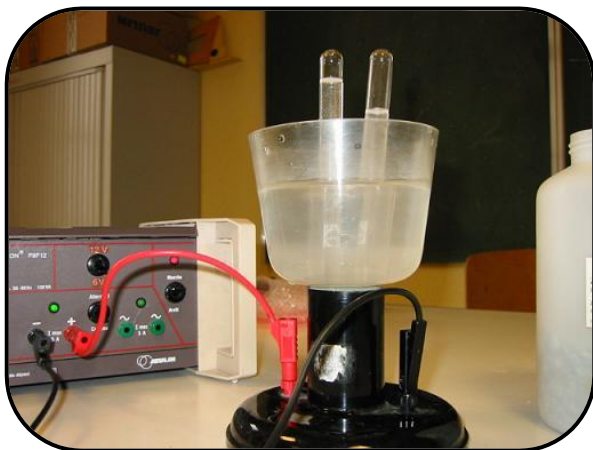
### 2 - 4 ( حصيلة المادة لتحليل كهربائي .

نحصل على معادلة التفاعل لتحليل كهربائي بجمع أنصاف معادلات أكسدة - إختزال التي تحدث جوار كل إلكترود . مع مراعات أن عدد الإلكترونات المكتسبة عند إلكترود يساوي عدد الإلكترونات المفقودة عند الإلكترود الأخرى .

مثلا : معادلة التفاعل للتحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتيك .



نلاحظ أن حجم ثنائي الهيدروجين المتكون يساوي ضعف حجم ثنائي الأوكسجين ، و هذا ما نلاحظه بوضع أنبوب اختبار مملوء بالماء و مقلوب على كل إلكترود . ( انظر الشكل أسفله ) :



خلال إنجاز تحليل كهربائي مدته  $\Delta t$  بواسطة تيار شدته ثابتة  $I$  ، كمية الكهرباء  $Q$  التي تمر عبر مقطع دائرة كهربائية له التعبير:

$$Q = I \Delta t$$

هذه الكمية من الكهرباء مرتبطة بكمية مادة الإلكترونات  $n(e^-)$  المنتقلة من إلكترود إلى أخرى :

$$Q = n(e^-) \cdot F \quad \text{مع } F \text{ ثابتة فردي}$$

بإنشاء جدول للتقدم لأحد التفاعلات الحاصلة عند الإلكترودين ، يمكن أن نجد علاقة بين كمية مادة الإلكترونات المنتقلة و كميات المادة لمختلف الانواع الكيميائية المختزلة أو المؤكسدة .

\* مثال : خلال التحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتيك ، من التفاعل الحاصل عند الأنود نحصل على الجدول الوصفي التالي:

تفاعل الأكسدة		$2 H_2O$	$\rightleftharpoons$	$O_2$	+	$4 H^+$	+	$4 e^-$
حالة المجموعة	التقدم	$n(H_2O)$		$n(O_2)$		$n(H^+)$		$n(e^-)$
الحالة البدئية	0	بوفرة		0		بوفرة		0
خلال التحول	x	بوفرة		x		بوفرة		4 x
الحالة النهائية	$x_f$	بوفرة		$x_f$		بوفرة		4 $x_f$

كمية مادة الإلكترونات المنتقلة خلال هذا التحليل تحقق العلاقة :

$$n(e^-) = 4 x_f = \frac{I \Delta t}{F}$$

ومنه :

$$x_f = \frac{I \Delta t}{4F}$$

نستنتج كمية مادة ثنائي الأوكسجين المتكون عند الأنود عند نهاية التحليل :

$$n(O_2)_f = x_f = \frac{I \Delta t}{4F}$$

كمية مادة الانواع الكيميائية المتكونة أو المستهلكة أثناء التحليل ترتبط بالمدة الزمنية  $\Delta t$  و شدة التيار المفروض من طرف المولد .

يتوقف التحول الفسري لمجموعة كيميائية :

- عندما يستهلك كليا أحد المتفاعلات .

- أو توقيفه بفتح الدارة الكهربائية .

### 3 أمثلة تطبيقية .

#### 1 - 3 المراكم : Les accumulateurs

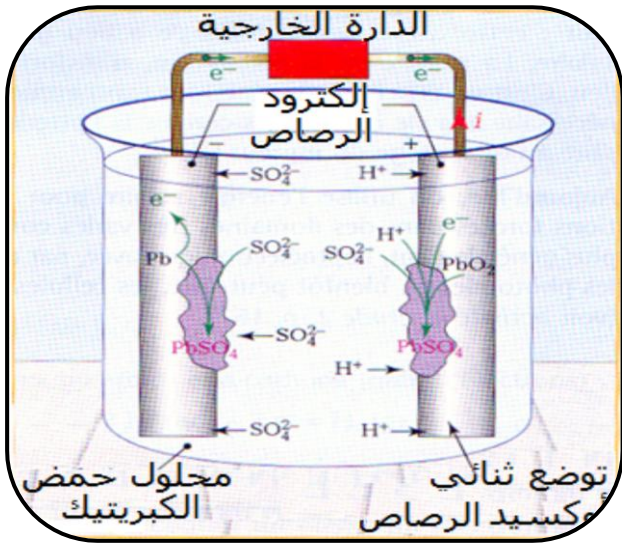
نظريا اعتمادا على التحليل الكهربائي ، يمكن إعادة تكوين المتفاعلات المستهلكة في عمود . لكن ، أغلب الأعمدة تحمل الإشارة " غير قابل للشحن " حيث أن التحليل الكهربائي لمكونات عمود مستهلك يمكن أن تؤدي إلى الحصول على غازات قادرة على إتلاف العمود .

إذن لا يجب محاولة شحن عمود مستهلك يحمل الإشارة " غير قابل للشحن " .

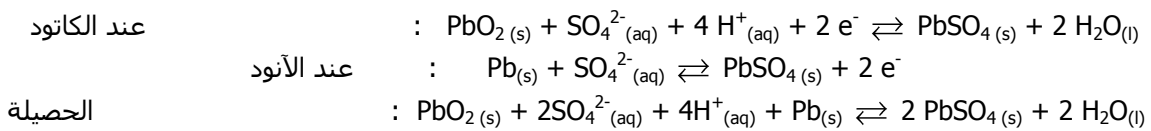
هناك مجموعات كهروكيميائية قابلة للشحن ، حيث يمكن إعادة تكوين المتفاعلات بواسطة التحليل الكهربائي : نسميها مراكم. مرمك الرصاص ، المستعمل في بطاريات السيارات ، و المراكم القلائية المستعملة في الأجهزة الإلكترونية ( الهاتف النقال ) ، تمثل أغلب المراكم الموجودة في السوق .



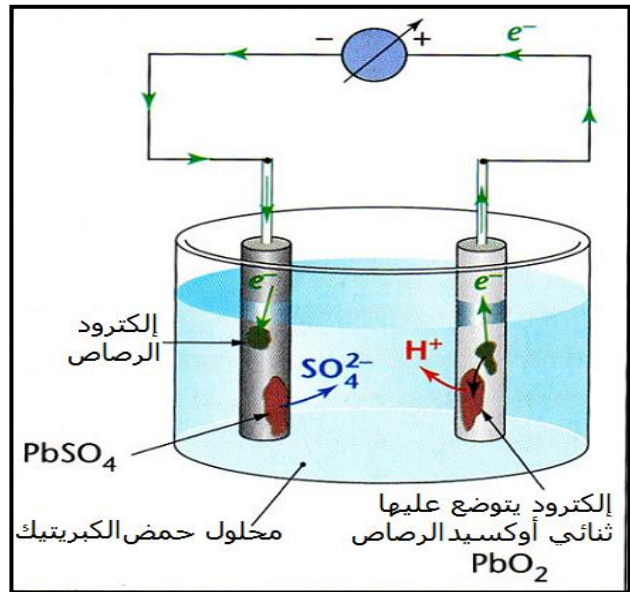
في مركم ، يحدث تفاعل تلقائي للأكسدة - إختزال خلال مرحلة التفريغ ( اشتغاله كعمود ) . على العكس ، خلال مرحلة الشحن ، يكون مقر تحول قسري للأكسدة - إختزال ( اشتغاله كمحلل كهربائي ) .  
 اخترع سنة 1859 من طرف Gaston Planté ، يحتوي مركم الرصاص على إلكترود من الرصاص الخالص و إلكترود من الرصاص تمت تغطيتها بثنائي أوكسيد الرصاص (IV) (  $PbO_{2(s)}$  ) المغمورة في محلول مائي لحمض الكبريتيك المركز .



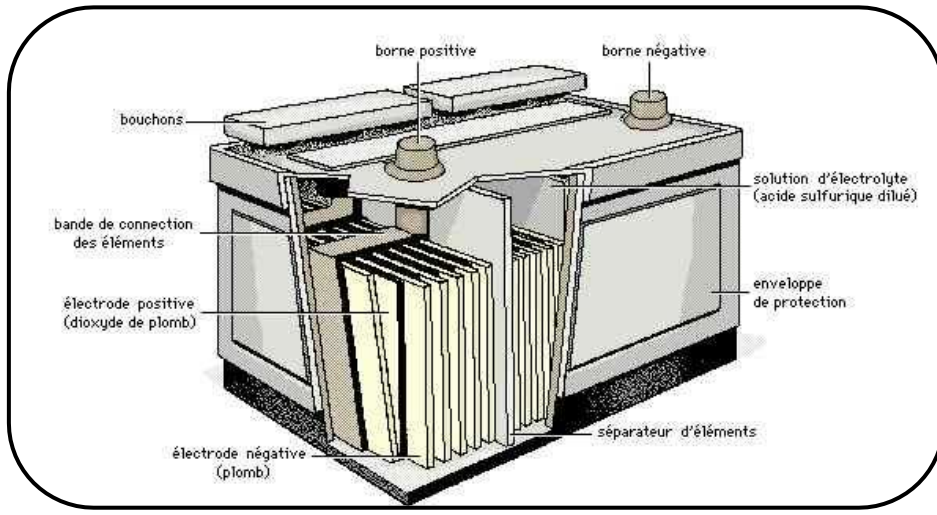
مركم من الرصاص خلال تفريغه ، حيث يشتغل كعمود .  
 التحول تلقائي .  
 الأنود : صفيحة الرصاص الخالص ( التي تتأكسد )



شحن مركم الرصاص يشتغل كمحلل كهربائي التحول قسري الأنود : صفيحة الرصاص الخالص ( إختزال  $PbSO_{4}$  )



التفاعلات في هذه الحالة عكس التفاعلات السابقة ( حالة التفريغ )  
 في الواقع ، بالنسبة للبطاريات المستعملة ، يتم تجميع عدة مراكز على التوالي للحصول على قدرة أكبر . كل مركم له قوة كهربائية تقارب 2V ، نجمع 6 مراكز على التوالي للحصول على بطارية سيارة ذات 12V .



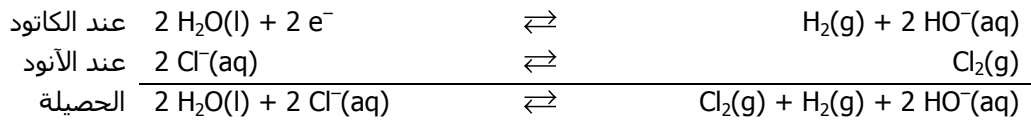
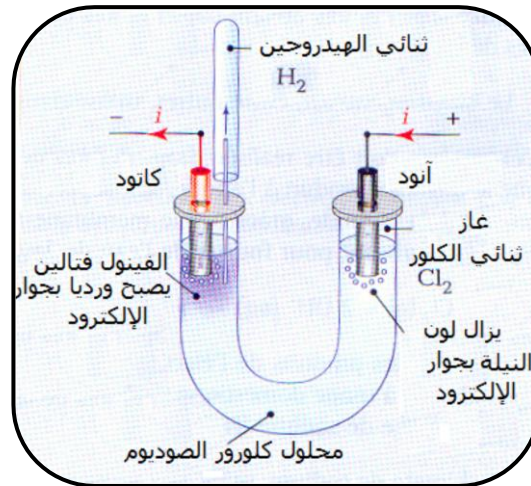
### 2.3 ( تطبيقات صناعية

#### 1.2.3 ( التوضع الفلزي .

يستعمل التحليل الكهربائي لكي يحصل توضع بعض الفلزات ، مثل الذهب ، النحاس أو الزنك على أجسام موصلة للتيار الكهربائي بهدف حمايتها من التأكسد أو لكي تصبح لامعة .  
يعمر الفلز المراد تغليفه ( تغطيته ) في محلول يحتوي على أيونات الفلز المتوضع . ثم نربطه بالقطب السالب للمولد لكي يلعب دور الكاتود خلال التحليل الكهربائي .

#### 2.2.3 ( إنتاج ماء جافيل .

نحصل على ماء جافيل صناعيا بالتحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم .



ثنائي الكلور الناتج في وسط قاعدي ( $\text{HO}^-(\text{aq})$ ) يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد لكي نحصل على أنواع من بينها أيون تحت كلوريت  $\text{ClO}^-(\text{aq})$  النوع النشط في ماء جافيل .

