بسم الله الرحمن الرحيم
الإسلام حليفي ورحمة الله ونعمائه

الثانية باكالوريا
الكيمياء-جميع الشعب

أمثلة لتحولات قسرية
Exemples de transformations forcées

الجزء الثالث :
منحى تطور مجموعة كيميائية
الوحدة 8
7 س

1- التحولات التلقائية والتحولات القسرية :

1-1- التحولات التلقائية :

تكون المجموعة الكيميائية مقرا لتحولات 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 $Q_{r,i} \to K$.

مثال : التحول الذي يتدخل فيه **ثنائي البروم** $Br_{2(aq)}$ و**فلز النحاس** $Cu_{(s)}$ تحول **تلقائي** و **كلي** لأن ثابتة توازنه جد كبيرة $K = 1,25.10^{25}$ ، ويتم حسب المعادلة التالية :

$$Cu_{(s)} + Br_{2(aq)} \to Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$$

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 **محلولا مائيا لبرومور النحاس** (II) يحتوي على الأيونات $Cu^{2+}_{(aq)}$ و $Br^{-}_{(aq)}$ ، فإن هذه المجموعة لا تتطور تلقائيا ، لأن ثابتة التوازن المقرونة بالمعادلة :

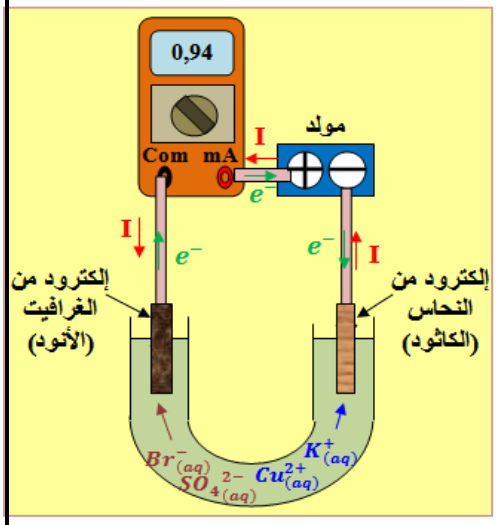
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \to Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$$

$K' = \frac{1}{K} = 8.10^{-26} \approx 0$ صغيرة جدا

أي أن المجموعة توجد في **حالة التوازن** .

1-2- التحولات القسرية :

ندخل إلكترودا من الغرافيت في أحد فرعي أنبوب على شكل U.
ندخل خراطة النحاس في الفرع الثاني للأنبوب .
نصب في الأنبوب محلول مكونا من $10\ mL$ من **محلول ثنائي البروم** ، تركيزه $10\ mmol.L^{-1}$ و $20\ mL$ من **محلول برومور البوتاسيوم** تركيزه $1,0\ mol.L^{-1}$ و $20\ mL$ من **محلول كبريتات النحاس (II)** تركيزه $1,0\ mol.L^{-1}$.
نصل هذين الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر $(1,5\ V)$ مركب على التوالي مع أمبيرمتر ، بحيث يكون القطب السالب للمولد مرتبطا بإلكترود النحاس والمربط Com للأمبيرمتر مرتبطا بإلكترود 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 ، فتتحول إلى فلز النحاس وفق المعادلة التالية : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightharpoons Cu_{(s)}$

عند **الأنود** (إلكترود الغرافيت) ، تحدث **أكسدة** الأنيونات $Br^-_{(aq)}$ بمنح الإلكترونات إلى إلكترود الغرافيت وفق المعادلة التالية : $2Br^-_{(aq)} \leftrightharpoons Br_{2(aq)} + 2e^-$

د- اقترح تفسيرا 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 ، تيارا في المنحى المعاكس لمنحى التيار الملاحظ في حالة التطور التلقائي ، فإنه يقسِرُها على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي . يسمى هذا التحول القسري : التحليل الكهربائي .

2- التحليل الكهربائي :

2-1- 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 الإلكترونات $n(e^-)$ المتبادلة بين الإلكترودين ، فإن $Q = F.n(e^-)$ مع $F.n(e^-)$ ثابتة فرادي . أي أن $Q = F.n(e^-) = I.\Delta t$**

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 : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightharpoons Cu_{(s)}$

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

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

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 تلقائيا لتعود إلى حالة التوازن.

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

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

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

$$m(Cu) = n(Cu).M(Cu) = \frac{I.\Delta t}{2F}.M(Cu) = \frac{1\times15\times60}{2\times96500}\times 63,5 = 0,3g$$

3- تطبيقات التحليل الكهربائي :

تصنيع الألومينيوم

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

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

3-1- التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم :

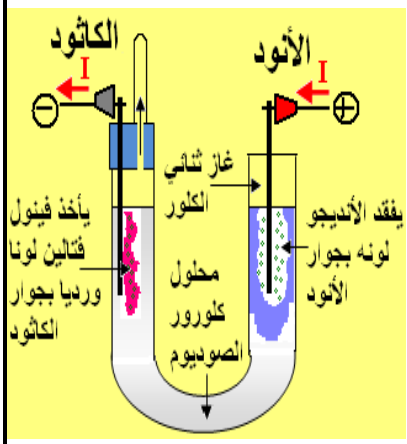
نملأ أنبوبا على شكل U بمحلول كلورور الصوديوم .

نغمر في كل فرع للأنبوب إلكترودا من الغرافيت .

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

بعد مرور بضع دقائق ، ندخل شريطا 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 $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ و $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$ و $Na^+_{(aq)}/Na_{(s)}$.

ب- ما هي تفاعلات الأكسدة الممكن حدوثها عند الأنود ؟

الأكسدتان الممكن حدوثهما عند الأنود هما : $2Cl^-_{(aq)} \leftrightharpoons Cl_{2(g)} + 2e^-$

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

ج- ما هي تفاعلات الاختزال الممكن حدوثها عند الكاثود ؟

الاختزالان الممكن حدوثهما عند الكاثود هما :

$2H_2O_{(l)} + 2e^- \leftrightharpoons H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)}$ و $Na^+_{(aq)} + e^- \leftrightharpoons Na_{(s)}$

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

نلاحظ ، تجريبيا ، انتشار غاز على مستوى الإلكترودين ، حيث إن الغاز الذي ينتشر على مستوى الأنود يُفْقِد أزرق الأنديجو لونه ، وهذا رائز مميز **لغاز ثنائي الكلور** . أما الغاز الذي ينتشر على مستوى الكاثود فيُحْدِث فرقعة 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 : $2Cl^-_{(aq)} \leftrightharpoons Cl_{2(g)} + 2e^-$

أن تفاعل الاختزال الذي حدث هو : $2H_2O_{(l)} + 2e^- \leftrightharpoons H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)}$

إذن ، معادلة الأكسدة – اختزال هي : $2H_2O_{(l)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow H_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)} + Cl_{2(g)}$

- **يمكن انطلاقا من منحى 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 .**
- **يُمَكنُ تحليل النواتج المتكونة ، من التعرف على التفاعلات التي تحدث فعلا .**
- **يمكن أن يحدث ، في بعض الحالات ، أكثر من تفاعل عند نفس الإلكترود .**

3-2- المُرَكم الرصاصي :

يتكون المركم من مجموعة كهركيميائية و يمكنه أن يتصرف كـ :

- **مولد يمنح الطاقة الكهربائية إلى دارة خارجية ، وذلك أثناء التطور التلقائي ، فنقول إن المركم يُفْرَغ .**
- **مستقبل عندما نركب بين مربطيه مولدا يفرض عليه تيارا منحاه معاكس لمنحى تيار التفريغ ، فنقول إن المركم يُشْحَن ، أي أن المجموعة تتطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي .**

العمود غير قابل للشحن ، أما المركم فهو قابل للشحن .

يتكون المركم 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** $2H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$ و **محلول كبريتات الرصاص** $Pb^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$.

أ- حالة الاشتغال كمولد :

عند الكاثود (القطب الموجب للمركم) ، يحدث الاختزال للمزدوجة $PbO_{2(s)}/Pb^{2+}_{(aq)}$ حسب المعادلة :

$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$

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

$Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \leftrightharpoons PbSO_{4(s)} + 2e^-$

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

$$PbO_{2(s)} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^{+} + Pb_{(s)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

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

ب- حالة الاشتغال كمستقبل :

أثناء الشحن ، يُوصَل المركم بمربطي 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 :

$$PbO_{2(s)} + 2SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^{+} + Pb_{(s)} \rightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

- **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 الغْلِيكُوز $C_6H_{12}O_6$) التي تستخلصها من الأغذية لسد حاجاتها من الطاقة ، بل تستعمل خزان للطاقة جزيئة ATP (أَدِينُوزين ثُلاثِي الفُوسْفات) 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 الغليكوز بثنائي الأوكسجين في الخلايا حسب المعادلة :

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6\ O_{2(g)} \rightarrow 6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)}$$

$1\ mol$ من الغليكوز 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 (الغليكوز) وثنائي الأوكسجين انطلاقا من ثنائي أوكسيد الكربون و الماء وفق تفاعل أكسدة – اختزال :

$$6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6O_{2(g)}$$

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