التحول القسري لمجموعة كيميائية
خاص بالعلوم الرياضية والعلوم الفيزيائية

I ـ التحولات القسرية

1 ـ التحولات التلقائية (تذكير)

يحدث التحول التلقائي لمجموعة كيميائية عندما تتطور المجموعة الكيميائية تلقائيا دون إعطائها أي طاقة من المحيط الخارجي . أي تكون المجموعة في غير حالة التوازن وتتطور تلقائيا من الحالة البدئية نحو حالة التوازن ونعبر عنه بالعلاقة $Q_r = K$.

مثال تطبيقي :

نعتبر تفاعل بين محلول ثنائي البروم $Br_2(aq)$ وفلز النحاس $Cu(s)$ حيث ينتج عنه أيونات النحاس II و أيونات البروم $Br^-(aq)$ حسب المعادلة التالية :

$$Cu(s) + Br_2(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Br^-(aq)$$

ثابتة التوازن لهذا التفاعل : $K = 1,25.10^{25}$

1 ـ أحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية . ماذا تستنتج ؟

خارج التفاعل عند الحالة البدئية هو : $Q_{r,i} = \dfrac{\left[Cu^{2+}\right]_i . \left[Br^-\right]_i^2}{\left[Br_2\right]_i} = 0$

أي أن $Q_{r,i} < K$ وبالتالي فالمجموعة ستتطور في المنحى المباشر ، منحى تكون $Br^-(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$.

2 ـ في حالة ما اعتبرنا محلولا مائيا لبرومور النحاس II فهو يحتوي على أيونات النحاس II $Cu^{2+}(aq)$ و أيونات البرومور $Br^-(aq)$ ، تكون معادلة التفاعل المتوقعة :

$$Cu^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) \rightarrow Cu(s) + Br_2(aq)$$

أحسب ثابتة التوازن K′ في هذه الحالة . ماذا تستنتج ؟

ثابتة التوازن هي $K' = \dfrac{1}{K} = 8,3.10^{-26} \simeq 0$ أي أن ثابتة التوازن صغيرة جدا وتساوي تقريبا الصفر أي أن المجموعة توجد في حالة توازن . وبالتالي فإنها لا تتطور تلقائيا .

2 ـ التحولات القسرية .

كيف يمكن أن نجبر أو نقسر مجموعة كيميائية على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي ؟

أ ـ الدراسة التجريبية : التحليل الكهربائي .

ننجز التركيب التجريبي الممثل جانبه والمتكون من أنبوب على شكل U يحتوي على محلولا مكونا من $10m\ell$ من محلول ثنائي البروم $Br_2(aq)$ تركيزه $10mmol/\ell$ و $20m\ell$ من محلول برومور البوتاسيوم تركيزه $1,0mol/\ell$ و $20m\ell$ من محلول كبريتات النحاس تركيزه $1,0mol/\ell$. نغمر في فرعي الأنبوب إلكترودان ، الأول من الغرافيت والثاني من النحاس (خراطة النحاس) . نصل الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر $1,5V$ مركب على التوالي مع أمبير متر بحيث يكون القطب السالب للمولد مرتبطا بإلكترود النحاس والمربط com مرتبط بإلكترود الغرافيت .

1 ـ عين منحى التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد .

يفرض المولد تيارا يمر عبر الأمبير متر من إلكترود النحاس نحو إلكترود الغرافيت .

2 ـ استنتج منحى حملة الشحنات الكهربائية

الإلكترونات : تتحرك في أسلاك الربط وفي الإلكترودين وفق المنحى المعاكس لمنحى التيار الكهربائي أي من إلكترود الغرافيت نحو إلكترود النحاس

الأيونات : تتحرك في المحلول بحيث تتوجه الكاتيونات ($K^+(aq), Cu^{2+}(aq)$) نحو الكاتود المرتبط بالقطب السالب للمولد ، وتتوجه الأنيونات ($SO_4^{2-}(aq), Br^-(aq)$) نحو الأنود المرتبط بالقطب الموجب للمولد .

3 ـ كيف تتطور المجموعة عند مرور تيار كهربائي المفروض من طرف المولد ؟

نلاحظ توضع النحاس واختفاء اللون الأزرق على إلكترود الغرافيت الكاتود ، نفسر ذلك بحدوث اختزال الكاتيونات $Cu^{2+}(aq)$ وذلك باكتساب إلكترونات :

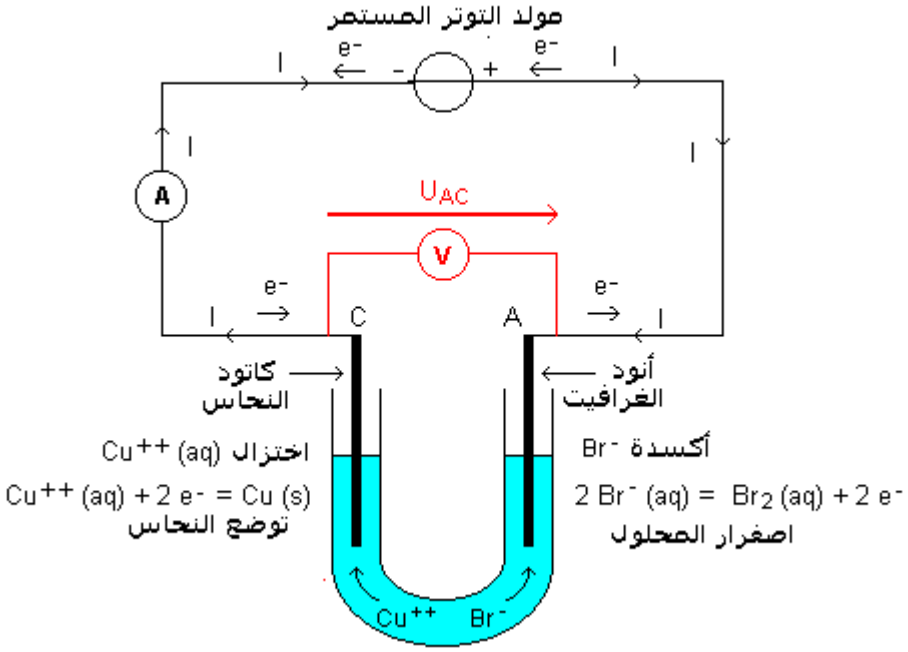
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu$$

بجوار إلكترود النحاس الأنود نلاحظ اصفرار المحلول حيث تأكسدت الأنيونات $Br^-(aq)$ وذلك بمنحها الإلكترونات إلى إلكترود الغرافيت حسب المعادلة التالية :

$$2Br^-(aq) = Br_2(aq) + 2e^-$$

وبالتالي فإن التفاعل المحدث عند مرور التيار الكهربائي :

$$Cu^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) \rightarrow Cu(s) + Br_2(aq)$$



أي أن **المولد للتوتر المستمر أجبر أو قسَرَ المجموعة على التطور في المنحى المعاكس لمنحى تطورها التلقائي . يسمى هذا التحول القسري بالتحليل الكهربائي .**

II ـ الدراسة الكمية للتحليل الكهربائي :

أثناء التحليل الكهربائي تنتقل خلال المدة Δt كمية الكهرباء Q من إلكترود إلى أخرى بواسطة المولد الكهربائي .

إذا كانت شدة التيار الكهربائي المارة في المحلل I ثابتة خلال Δt فإن $Q = I.\Delta t$.

نعلم أن كمية الكهرباء مرتبطة بكمية مادة الإلكترونات المنتقلة من إلكترود إلى أخرى عبر المولد بالعلاقة التالية : $Q = n(e^-).F$ أي أن $n(e^-) = \frac{I.\Delta t}{F}$.

4 ـ في النشاط التجريبي السابق أوجد تعبير كتلة النحاس المتكونة خلال التحليل الكهربائي خلال المدة Δt ، نعتبر أنه خلال المدة الزمنية Δt يمر في الدارة تيار شدته I ثابتة .

ننشئ الجدول الوصفي للتفاعل :

التفاعل الكيميائي		$Cu^{2+}(aq)$ + $2Br^-(aq)$ → $Cu(s)$ + $Br_2(aq)$				
حالة المجموعة	التقدم	كميات المادة				$n(e^-)$
البدئية	0	CV	$C'V'$	0	0	
Δt	x	$CV - x$	$C'V' - x$	x	x	$2x$

حسب جدول التقدم لدينا $n(Cu) = x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I.\Delta t}{2.F}$

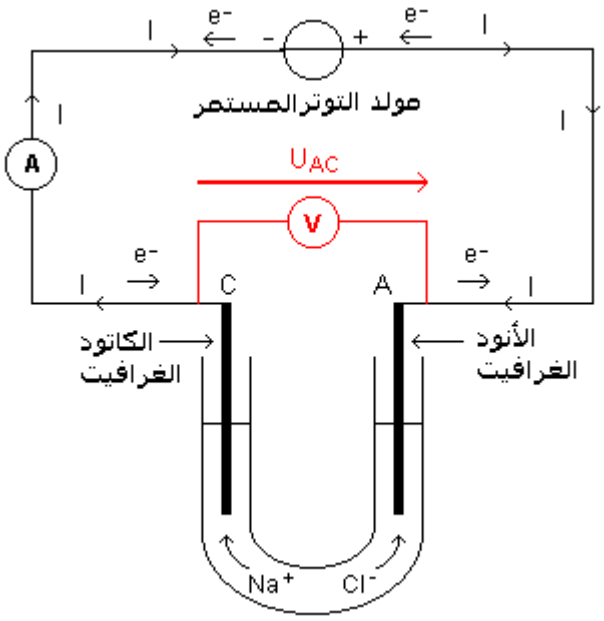
وبالتالي فإن كتلة النحاس المتكون:

$$m(Cu) = n(Cu).M(Cu) = \frac{I.\Delta t}{2F} M(Cu)$$

III ـ التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم

كيف نتعرف فعلا على النواتج المتكونة عند إنجاز تحليل كهربائي ؟

النشاط التجريبي 2



نملأ أنبوبا على شكل U بمحلول كلورور الصوديوم ، نغمر في كل طرف للأنبوب إلكترودا من الغرافيت ونصل الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر $(3,5V)$ ، فيحدث تطور قسري .

بعد مرور بضع دقائق ، ندخل شريطا من الورق مبللا بالأنديجو في الفرع الذي يوجد فيه الأنود ، فنلاحظ اختفاء لون الأنديجو ، ثم نأخذ في أنبوب اختبار قليلا من المحلول الموجود في فرع الكاتود ونضيف إليه قطرات من الفينول الفتالين ، فنلاحظ أن لونه يصبح ورديا .

1 ـ من خلال جرد الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول واعتمادا على المزدوجات مختزل/مؤكسد التالية حدد التفاعلات الممكن حدوثها عند كل إلكترود ؟

$$O_2(g)/H_2O(\ell), C\ell_2(g)/C\ell^-(aq)$$

$$H_2O(\ell)/H_2(g), Na^+(aq)/Na(s)$$

ما هي الأنواع المتواجدة في المحلول ؟

الغرافيت (لا يتفاعل) ، الماء ، أيونات الصوديوم Na^+ ، أيونات الكلورور $C\ell^-$

نعلم أنه عند الأنود تحدث أكسدة ، الأنواع الكيميائية التي يمكن أن تلعب دور المختزل هي مختزلات المزدوجات التالية : $O_2(g)/H_2O(\ell), C\ell_2(g)/C\ell^-(aq)$

الأكسدتان الممكن حدوثهما عند الأنود هما :

$$H_2O(\ell) = \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

$$2C\ell^-(aq) = C\ell_2(g) + 2e^-$$

نعلم أنه عند

المزدوجات التالية :

$$H_2O(\ell)/H_2(g), Na^+(aq)/Na(s)$$

الاختزلان الممكن حدوثهما عند الكاتود هما :

$$Na^+(aq) + e^- = Na(s)$$

$$2H_2O(\ell) + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-(aq)$$

2 ـ من الروائز المنجزة ، استنتج النواتج المتكونة فعلا خلال هذا التحليل .

من خلال الملاحظة يتبن أنه على كل إلكترودين انطلاق غاز .

على مستوى الأنود وحسب الرائز أزرق الأنديجو أن الغاز المنطلق يفقد لون هذا الرائز أي أن الغاز هو ثنائي الكلور $C\ell_2$ أي أن التفاعل المحدث هو : $2C\ell^-(aq) = C\ell_2(g) + 2e^-$

عند الكاتود ينطلق غاز ثنائي الهيدروجين H_2 ويدل ظهور اللون الوردي لفينول الفتالين على تكون أيونات الهيدروكسيد وبالتالي فالتفاعل المحدث هو : $2H_2O(\ell) + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-(aq)$

3 ـ أثبت المعادلة الحصيلة لهذا التحليل الكهربائي .

$$2H_2O(\ell) + 2C\ell^-(aq) \rightarrow H_2(g) + 2HO^-(aq) + C\ell_2(g)$$

IV تطبيقات التحليل الكهربائي

ـ تحضير وتنقية العديد من الفلزات

ـ تحضير بعض المواد كماء جافيل وأيونات البرمنغنات والماء الأوكسيجيني وثنائي الكلور وثنائي الهيدروجين إلخ ...

ـ إعادة شحن البطاريات السيارات والهواتف المحمولة

1 ـ المركم الرصاصي

يتكون المركم الرصاصي من إلكترودين من الرصاص . أحدهما مغطى بثنائي أوكسيد الرصاص .

المحلول الإلأكتروليتي الذي يغمر فيه هذان الإلكترودان هو خليط من حمض الكبريتيك $2H^+(aq)+SO_4^{2-}(aq)$ وكبريتات الرصاص II $PbSO_4(s)$.

يمكن للمركم أن يشتغل كمولد ، حيث يمنح الطاقة الكهربائية إلى دارة خارجية وذلك أثناء التطقر التلقائي ، نقول أن المركم يفرغ .

يمكن للمركم أن يشتغل كمستقبل عنما نركب بين مربطيه مولدا يفرض عليه تيارا منحاه مع لمنحى تيار التفريغ ، نقول أن المركم يشحن .

معادلة التفاعل التي تحدث في مركم رصاصي :

حالة الاشتغال كمولد :

عند القطب الموجب للمركم يحدث الاختزال ذو المعادلة التالية :

$$PbO_2(s)+SO_4^{2-}(aq)+4H^+(aq)+2e^- = PbSO_4(s)+2H_2O(\ell)$$

عند القطب السالب للمركم تحدث أكسدة :

$$Pb(s)+SO_4^{2-}(aq) = PbSO_4(s)+2e^-$$

تتطور المجموعة حسب المنحى المباشر لمعادلة التفاعل :

$$PbO_2(s)+2SO_4^{2-}(aq)+4H^+(aq)+Pb(s) \rightarrow 2PbSO_4(s)+2H_2O(\ell)$$

في حالة الاشتغال كمستقبل :

في حالة تفريغ المركم يمكن شحنه وذلك بتركيبه مع مولد للتوتر المستمر يفرض تيارا في المنحى المعاكس الملاحظ أثناء التفريغ . في هذه الحالة يكون المركم عبارة عن محلل كهربائي يستقبل الطاقة فتتطور المجموعة نحو المنحى المعاكس لمنحى التطور التلقائي .

$$2PbSO_4(s)+2H_2O(\ell) \rightarrow PbO_2(s)+2SO_4^{2-}(aq)+4H^+(aq)+Pb(s)$$

ملحوظة :

2 ـ التحولات التلقائية والتحولات القسرية في عالم الأحياء

ـ التحول التلقائي المرافق للتنفس .

أنه سيرورة بيولوجية معقدة ، تحدث خلالها عدة تحولات تلقائية يتدخل فيها ثنائي الأوكسيجين استهلاك الغليكوز في وسط حيهوائي وفق التفاعل ذي المعادلة :

$$C_6H_{12}O_6(aq)+6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(\ell)$$

وهو تحول تلقائي في المنحى المباشر ، ناشر للحرارة ويساهم خاصة في الحفاظ على درجة حرارة جسم الانسان في حدود 37°C ، وذلك بتحول الطاقة المتوفرة في الطعام إلى الطاقة اللازمة ليقوم الجسم بوظائفه بواسطة تفاعل كيميائي يحصل في كل خلية من الجسم

في عالم الأحياء .

ـ التحول القسري المرافق للتركيب الضوئي .

يمكّن التركيب الضوئي في النباتات الكلورفيلية ، من إنتاج السكريات وثنائي الأوكسيجين انطلاقا من ثنائي أوكسيد الكربون والماء المتوفرين في الغلاف الجوي . ويتم ذلك وفق تفاعل قسري بفضل الطاقة الواردة من أشعة الشمس .

$$6CO_2(g)+6H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq)+6O_2(g)$$