

الجزء الثالث :
منحي تطور مجموعة
كيميائية
الوحدة 8
7 س

دبلôme الشیخ الشعیری
دبلوم حلیمی و درجه فخری و ممتاز

الثانية باكالوريا
الكيمياء - جميع الشعب

أمثلة لتحولات قسرية

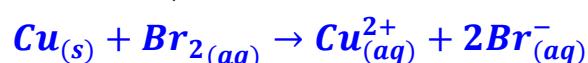
Exemples de transformations forcées

1- التحولات التلقائية والتحولات القسرية :

1-1- التحولات التلقائية :

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

مثال : التحول الذي يتدخل فيه ثانوي البروم $Cu_{(s)} + Br_2(aq) \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$ تحول تلقائي و كلي لأن ثابتة توازنه جد كبيرة $K = 1,25 \cdot 10^{25}$ ، ويتم حسب المعادلة التالية :



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

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



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

1-2- التحولات القسرية :



ندخل إلكترودا من الغرافيت في أحد فرعين فرع الثاني للأنبوب على شكل U . ندخل خراطة النحاس في الفرع الثاني للأنبوب .

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

نصل هذين الإلكترودين بقطبي مولد للتوتر المستمر ($1,5\text{ V}$) مركب على التوالي مع أمبيرمتر ، بحيث يكون القطب السالب للمولد مرتبطاً بالإلكترود الغرافيت .

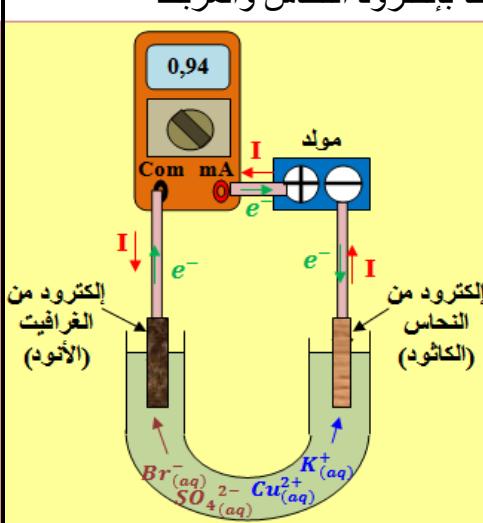
أ- عين منحي مرور التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد .

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

ب- استنتاج منحي حملات الشحن الكهربائية في الدارة .

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

أما في محلول ، فتنتج الكاتيونات نحو الكاثود المرتبط بالقطب السالب للمولد (وفق المنحي الاصطلاحي للتيار) ، وتنتج الأيونات نحو



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

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

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



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



د- اقترح تفسيرا لما تلاحظه على مستوى الإلكترودين .

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

المحلول بجوار الأنود بتكون Br_2 . إذن ، لقد قَسَرَ (أجبر) مولد التوتر المستمر المجموعة على



عندما يفرض مولد للتوتر المستمر ، على مجموعة كيميائية ، تيارا في المنحى المعاكس لمنحي التيار الملاحظ في حالة التطور التلقائي ، فإنه يُقسِّرُها على التطور في المنحى المعاكس لمنحي 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 للتوتر مستمر .

تسمى المجموعة المكونة من الإلكترودين والمحلول الإلكتروني والإناناء التي تحتوي على هذا محلول

المحلل الكهربائي أو خلية التحليل الكهربائي .

خلال التحليل الكهربائي :

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

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

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

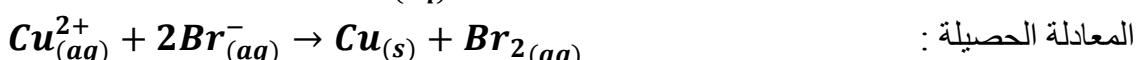
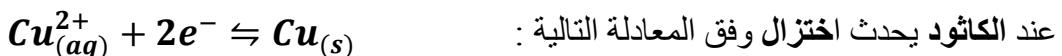
$$Q = I \cdot \Delta t$$

⊕ بما أن Q مرتبطة بكمية مادة الإلكترونات $n(e^-)$ المتداولة بين الإلكترودين ، فإن $= Q$

$$Q = F \cdot n(e^-) = I \cdot \Delta t$$

2-2- الدراسة الكمية للتحليل الكهربائي :

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



ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل هي :

$$K' = \frac{1}{K} = 8 \cdot 10^{-26} \approx 0$$

$$\frac{n_i(Br_2)}{V_T}$$

$$Q_{r,i} = \frac{[Br_2]_i}{[Cu^{2+}]_i [Br^-]^2_i} = \frac{\frac{n_i(Br_2)}{V_T}}{\frac{n_i(Cu^{2+})}{V_T} \left(\frac{n_i(Br^-)}{V_T}\right)^2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,4 \times (0,4)^2} = 3,1 \cdot 10^{-2}$$

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 $I = 1A$ ثابتة ، إذن $Q = F \cdot n(e^-) = I \cdot \Delta t$ ومنه $n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$

. ومن خلال نصف المعادلة لدينا $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

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

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

3- تطبيقات التحليل الكهربائي :



تصنيع الألومنيوم

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

- ٣- تحضير وتنقية الفلزات : الألومنيوم ، الزنك ، النحاس ...
 - ٤- تحضير ماء جافيل وأيونات البرمنغمانات والماء الأوكسجيني وثنائي الكلور ...
 - ٥- إعادة شحن بطاريات السيارات والهواتف المحمولة ...

3-1. التحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم :

نماً أنيقاً على شكل U بمحلول كلورور الصوديوم.

نغم في كل فرع لأنوب الكتر و دا من الغرافيت

نصل إلى الـلـكـتـرـوـدـيـن بـقـطـبـيـ مـولـد لـلـتوـنـرـ الـمـسـتـمـر (V_{3,5}) ، فـيـحـدـثـ تـطـورـ قـسـرـيـ وـنـلـاحـظـ ماـ يـحـدـثـ عـلـيـ مـسـتـوـيـ الـلـكـتـرـوـدـيـنـ .

بعد مرور بعض 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 محلول و اعط المزدوجات التي تشكلها .

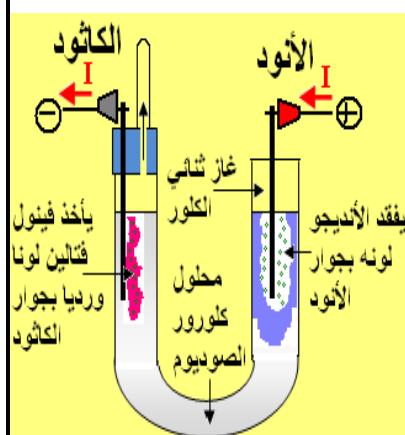
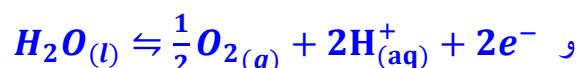
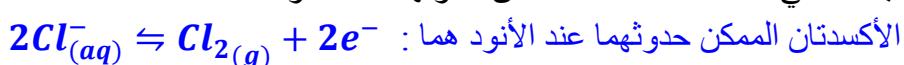
الأنواع الكيميائية المتواجدة في محلول هي: الغرافيت C (غير مقاصل)

و الماء H_2O و أيونات الصوديوم Na^+ و أيونات الكلورور $Cl^-_{(aq)}$

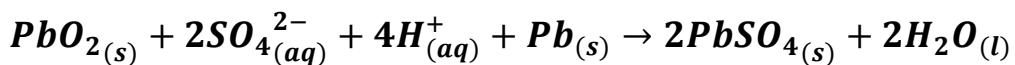
المزدوجات التي تشكلها هي: $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ و $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$

$\text{Na}_{(aq)}^+/\text{Na}_{(s)}$ & $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}_{(aq)}^-$

بـ- ما هي تفاعلات الأكسدة الممكن حدوثها عند الأنود؟



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



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

بـ- حالة الاشتغال كمستقبل :

أثناء الشحن ، يوصل المركم بمربطي مولد لتوتر مستمر يفرض تيارا في المنحى المعاكس لمنحي التيار الملاحظ أثناء التفريغ .

في هذه الحالة يشتغل المركم كمحلل كهربائي يستقبل الطاقة ، حيث تتطور المجموعة في المنحى المعاكس لمنحى التطور التقائي ، مما يمكن من إعادة تكوين المتفاولات 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 مرkm 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).

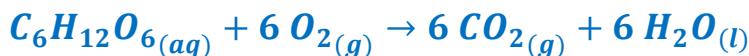
3- التحولات التلقائية و القسرية في عالم الأحياء :

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** .

٣-٣-١- التحول التلقائي المرافق للتنفس :

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

مثال : يتآكسد الغليكوز بثنائي الأوكسجين في الخلايا حسب المعادلة :

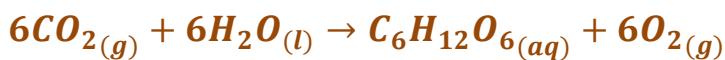


1 mol من الغليكوز يحرر طاقة تساوي $2,86\text{ MJ}$ والتي تمكن من تركيب 38 mol جزيئات ATP .

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

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

مثال : يمكن التركيب الضوئي ، في النباتات الكلوروفيلية ، من إنتاج السكريات (الغليكوز) وثنائي الأوكسجين انطلاقاً من ثنائي أكسيد الكربون و الماء وفق تفاعل أكسدة – احتزال :



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