

الجزء الثالث :  
منحى تطور مجموعة  
كيميائية  
الوحدة 8  
س 7

## أمثلة لتحولات قسرية

### Exemples de transformations forcées

بسم الله الرحمن الرحيم  
الحمد لله وحده  
والصلاة والسلام على من لا نبي بعده

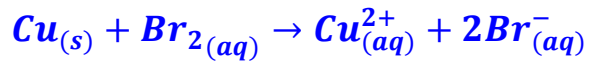
الثانية باكوريا  
الكيمياء-جميع الشعب

#### 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  $Q_{r,i} \rightarrow K$  .

**مثال :** التحول الذي يتدخل فيه ثنائي البروم  $Br_2(aq)$  وفلز النحاس  $Cu(s)$  تحول تلقائي و كلي لأن ثابتة توازنه جد كبيرة  $K = 1,25.10^{25}$  ، 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 :



أي أن المجموعة توجد في حالة التوازن .

##### 1-2- التحولات 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  $10^{-1} mol.L^{-1}$  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 .

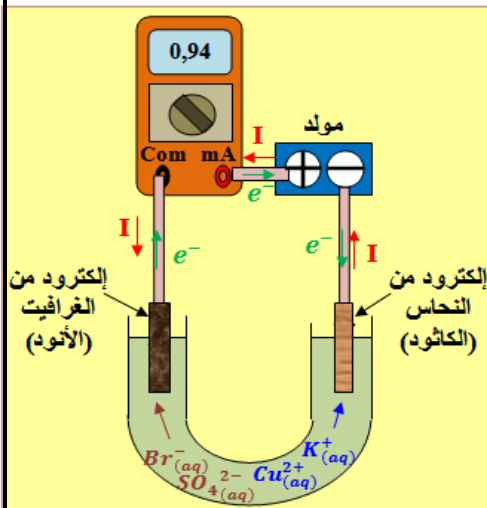
أ- عين منحى مرور التيار الكهربائي الذي يفرضه المولد .

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 :  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$   
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 الإلكتروود المرتبط بالقطب الموجب للمولد مقر تفاعل أكسدة ، ونسمي هذا الإلكتروود **أنوداً** .  
⊕ يكون الإلكتروود المرتبط بالقطب السالب للمولد مقر تفاعل اختزال ، ونسمي هذا الإلكتروود **كاثوداً** .  
⊕ تنتقل خلال المدة  $\Delta t$  كمية الكهرباء  $Q$  من إلكترود إلى أخرى ، بحيث إذا كانت  $I = cte$  فإن  $Q = I \cdot \Delta t$  .

⊕ بما أن  $Q$  مرتبطة بكمية مادة الإلكترونات  $n(e^{-})$  المتبادلة بين الإلكترودين ، فإن  $Q = F \cdot n(e^{-})$  مع ثابتة فرادي . أي أن  $Q = F \cdot n(e^{-}) = I \cdot \Delta t$

### 2-2- الدراسة الكمية للتحليل الكهربائي :

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

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

ثابتة التوازن المقرونة بالتفاعل هي :  $K' = \frac{1}{K} = 8 \cdot 10^{-26} \approx 0$

ولدينا  $Q_{r,i} > K'$  ، نلاحظ أن  $Q_{r,i} = \frac{[Br_2]_i}{[Cu^{2+}]_i [Br^{-}]_i^2} = \frac{\frac{n_i(Br_2)}{V_T}}{\frac{n_i(Cu^{2+}_{(aq)})}{V_T} \left( \frac{n_i(Br^{-})}{V_T} \right)^2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,4 \times (0,4)^2} = 3,1 \cdot 10^{-2}$

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

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

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

### 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 وأيونات البرمنغنات والماء الأوكسجيني وثنائي الكلور ...
- إعادة شحن بطاريات السيارات والهواتف المحمولة ...



تصنيع الألومنيوم

### 1-3 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  $Cl_{(aq)}^-$

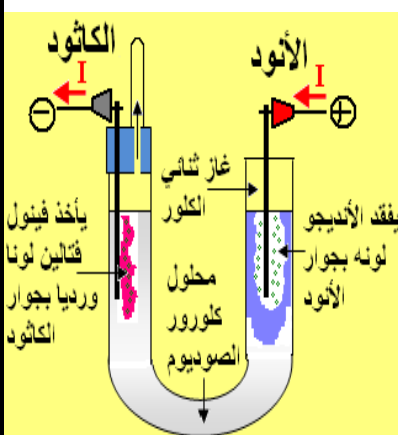
المزدوجات التي تشكلها هي :  $H_2O_{(l)}/H_2_{(g)}$  و  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

$Na_{(aq)}^+/Na_{(s)}$  و  $Cl_{2(g)}/Cl_{(aq)}^-$

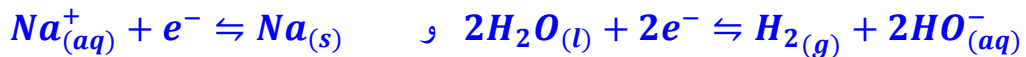
ب- ما هي تفاعلات الأكسدة الممكن حدوثها عند الأنود ؟

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

و  $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^-$

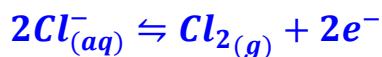


ج- ما هي تفاعلات الاختزال الممكن حدوثها عند الكاثود ؟  
الاختزالان الممكن حدوثهما عند الكاثود هما :

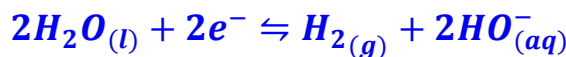


د- استنتج من الروايز المنجزة ، النواتج المتكونة فعلا خلال هذا التحليل .  
نلاحظ ، تجريبيا ، انتشار غاز على مستوى الإلكترودين ، حيث إن الغاز الذي ينتشر على مستوى الأنود يُفقد أزرق الأنديجو لونه ، وهذا رائز مميز لغاز ثنائي الكلور . أما الغاز الذي ينتشر على مستوى الكاثود فيُحدث فرقة عند تقريب لهب ، فهو ثنائي الهيدروجين . ويدل ظهور اللون الوردي للفينول فتالين على تكون أيونات الهيدروكسيد .

هـ- 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 :

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

✚ 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 .

### 2-3- المركب الرصاصي :

يتكون المركب من مجموعة كهركيميائية و يمكنه أن يتصرف ك :

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

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

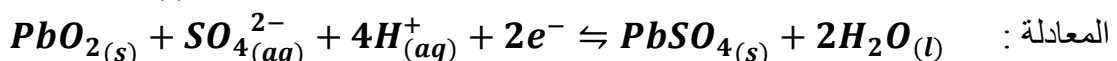
إن المركب يُشْحَن ، أي أن المجموعة تتطور في المنحنى المعاكس لمنحنى تطورها التلقائي .

العمود غير قابل للشحن ، أما المركب فهو قابل للشحن .

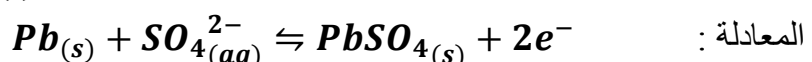
يتكون المركب الرصاصي من إلكترودين من الرصاص ، أحدهما مغطى بثنائي أوكسيد الرصاص  $PbO_2$  ، أما المحلول الإلكتروليتي الذي يُغمر فيه هذان الإلكترودان ، فهو خليط من محلول حمض الكبريتيك  $2H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  و محلول كبريتات الرصاص  $Pb^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$  .

### أ- حالة الاشتغال كمولد :

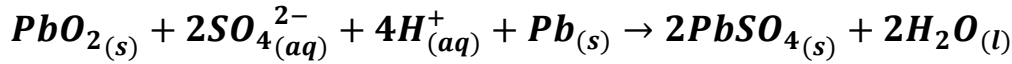
عند الكاثود ( القطب الموجب للمركب ) ، يحدث الاختزال للمزدوجة  $PbO_{2(s)}/Pb^{2+}_{(aq)}$  حسب



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



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



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

### ب- حالة الاشتغال 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 تنصرف 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 ) .

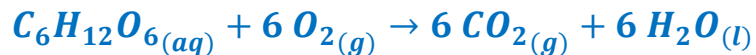
### 3-3- التحولات التلقائية و القسرية في عالم الأحياء :

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 الخضرية 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 .