

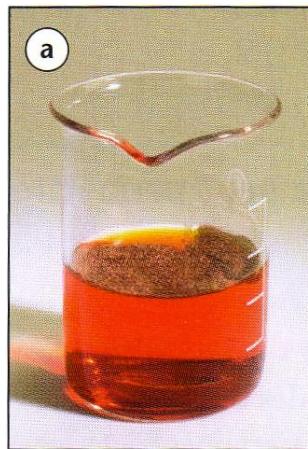
## التفاعلات القسرية : التحليل الكهربائي

1) التحولات القسرية .

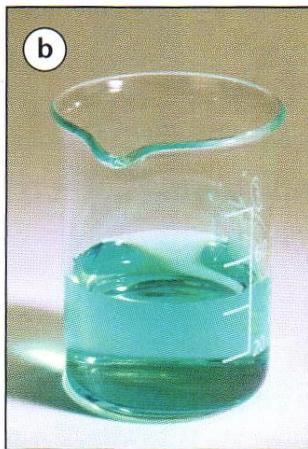
1.1) إثبات مجموعة كيميائية على تغيير منحى تطورها .

\* تجربة 1 :

نغم مسحوق النحاس  $\text{Cu}_{(s)}$  في محلول ثنائي البروم  $\text{Br}_{2(aq)}$  .



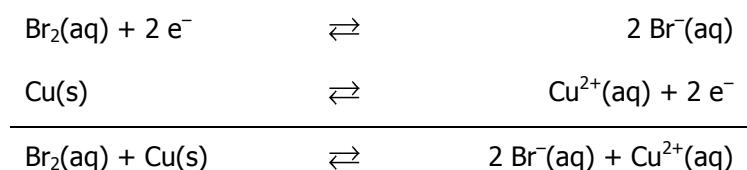
حالة بدئية (a)



حالة نهائية (b)

يتغير لون محلول ثنائي البروم بوجود النحاس الفلزي .

معادلة التفاعل تكتب على الشكل :

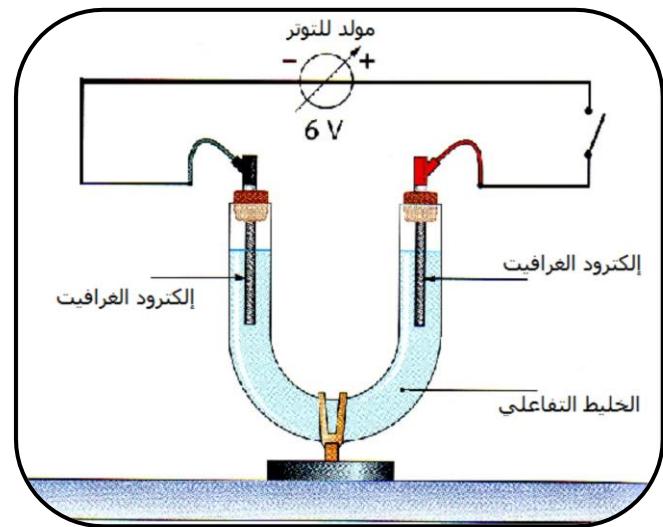


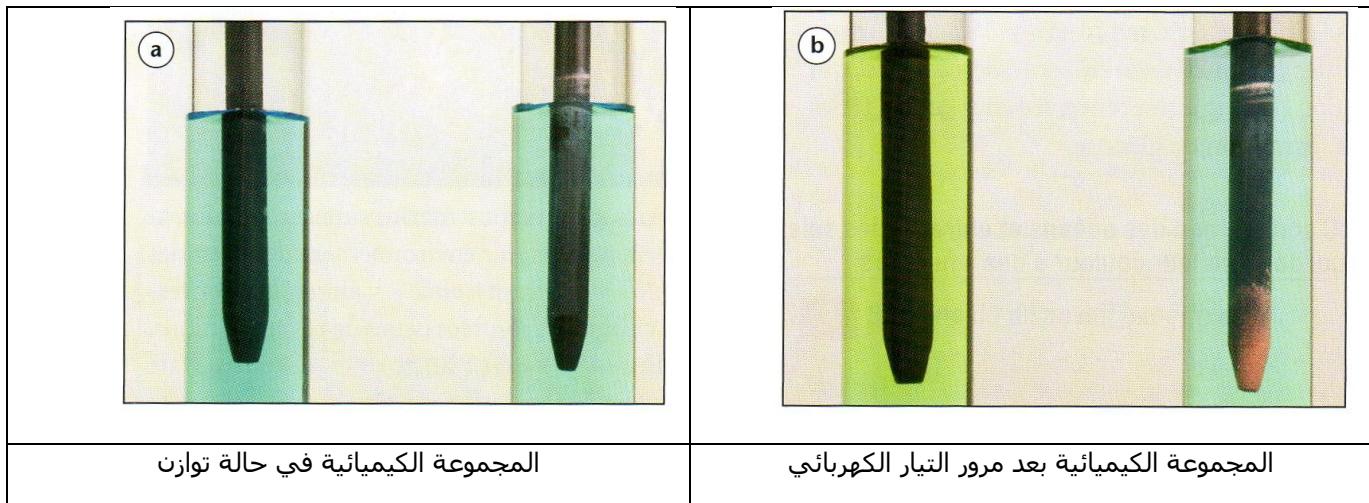
المجموعة الكيميائية تتطور تلقائيا في المنحى المباشر . حيث تنتقل الإلكترونات مباشرة من النحاس نحو ثنائي البروم .

بعد مرور بعض الدقائق ، المجموعة لا تتطور ماكروسโคبيا : وصولا إلى حالة توازن .

\* تجربة 2 :

على العكس ، محلول يحتوي على أيونات النحاس ( $\text{Cu}^{2+}$ ) وأيونات البروم 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 الآخر : يتكون على التوالي ثنائي البروم والنحاس .

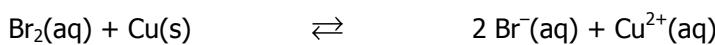




و بذلك فإن المجموعة في هذه الحالة تتتطور في المنحى المعاكس . حيث أن الإلكترونات تنتقل بطريقة غير مباشرة من أيونات البرومور إلى أيونات النحاس (II) بسبب وجود مولد كهربائي .  
نقول بأننا أنجزنا تحولا قسريا ، أصبح ممكنا بسبب المولد الذي يفرض على المجموعة انتقال للإلكترونات .

## ٢ . ١ ) تطور خارج التفاعل :

في حالة مجموعة كيميائية تتكون بدئيا من مسحوق النحاس  $\text{Cu}_{(s)}$  و محلول ثنائي البروم  $\text{Br}_2\text{(aq)}$  ، ثابتة التوازن المقرنة بالمعادلة :



$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}^-]_i^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Br}_2]_i} = 0$$

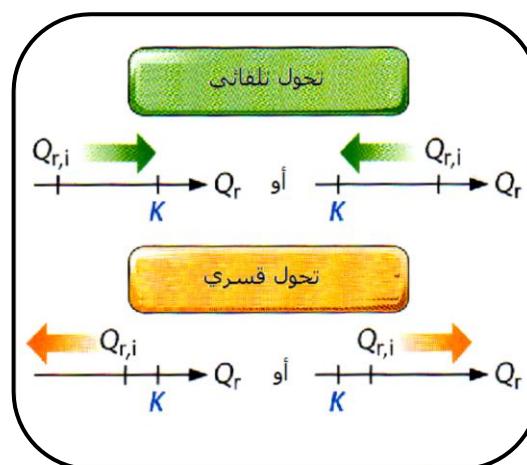
هي  $K = 1 \times 10^{25}$  ، و خارج التفاعل البديهي له التعبير :

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

لأن :

في هذه الحالة حيث  $K < Q_{r,i}$  ، المجموعة تتتطور 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  $K = Q_{r,i}$  . مرور التيار الكهربائي المفروض من طرف المولد يسمح بحدوث تحول قسري يؤدي إلى تكون ثنائي البروم و النحاس بتفاعل أيونات النحاس (II) و أيونات البرومور . تراكبز أيونات البرومور و النحاس (II) تقصص في الوسط التفاعلي ، بينما تركيز ثنائي البروم يزداد .



لإنجاز تحول قسري ، يجب التوفير على منبع خارجي يزود المجموعة الكيميائية بالطاقة اللازمة ، و بحيرها على التطور في المنحى المعاكس للتطور التلقائي .  
خلال تحول قسري ، على عكس التحول التلقائي ، يتبع خارج التفاعل  $Q_r$  عن ثابتة التوازن  $K$  .

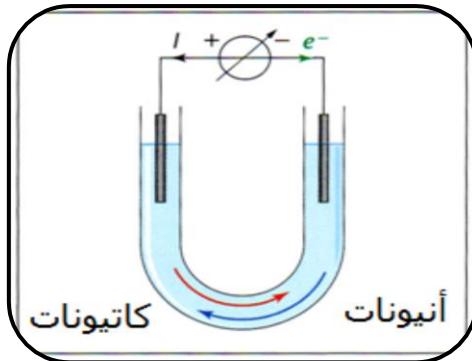
2 ) التحليل الكهربائي .

2 . 1 ) تعريف :

التحليل الكهربائي تحول قسري ناتج عن مرور التيار الكهربائي المفروض من طرف مولد . المولد يمنح الطاقة الكهربائية الضرورية لإنجاز 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 وفي الأجزاء الفلزية للدارة ، الإلكترونات هي حملة الشحنة . وهي 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 .

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

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

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



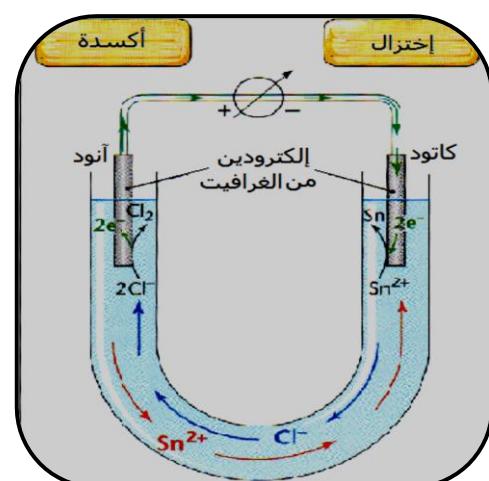
هذه الذرات تتوضع على إلكترود الغرافيت .

الإلكترونات الواردة على القطب الموجب للمولد ، قد حررت من طرف نوع كيميائي موجود في محلول (أيونات  $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ) في تماس مع إلكترود المرتبط بهذا القطب . يحدث تفاعل أكسدة لهذا النوع على مستوى هذه إلكترود .

إذ أنّيونات الكلورور  $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$  تفقد إلكترونات عند تماسها بالإلكترود لتتحول إلى



للكشف عن وجود ثنائي الكلور يمكن الاستعانة ببعض قطرات البليلة (indigo) حيث يزال لونها .

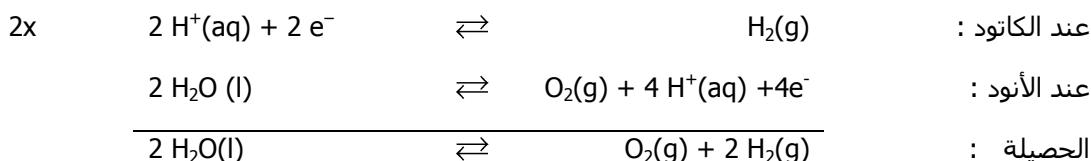


كالاعادة ، إلكترود الذي تكون مقر تفاعل إختزال تسمى الكاتود . و إلكترود الذي تكون مقر تفاعل أكسدة تسمى أنود .

2 . 4 ) حصيلة المادة لتحليل كهربائي .

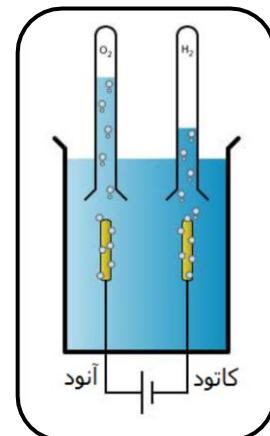
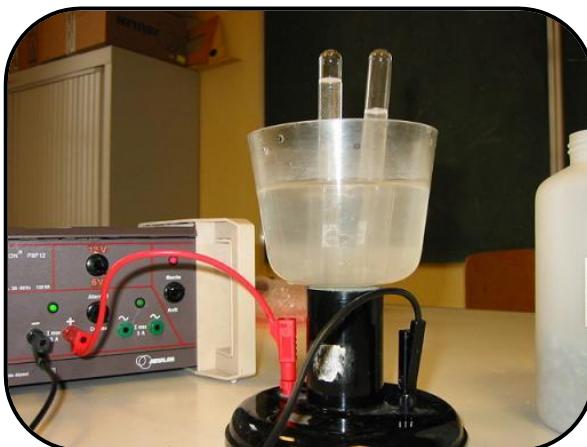
نحصل على معادلة التفاعل لتحليل كهربائي بجمع أنصاف معادلات أكسدة - إختزال التي تحدث جوار كل إلكترود . مع مراعات أن عدد إلكترونات المكتسبة عند إلكترود يساوي عدد إلكترونات المفقودة عند إلكترود الأخرى .

مثلا : معادلة التفاعل للتخليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتيك .



# هذا الملف تم تحميله من موقع Talamid.ma

نلاحظ أن حجم ثاني الهيدروجين المتكون يساوي ضعف حجم ثاني 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 دارة كهربائية له التعبير:

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

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

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

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

\* **مثال :** خلال التحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتิก ، 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 :

$$X_f = \frac{I \Delta t}{4F} \quad \text{و منه :}$$

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

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

- يتوقف التحول القسري لمجموعة كيميائية :
- عندما يستهلك كلها أحد المتفاعلات .
- أو توقيفه بفتح الدارة الكهربائية .

### 3 ) أمثلة تطبيقية .

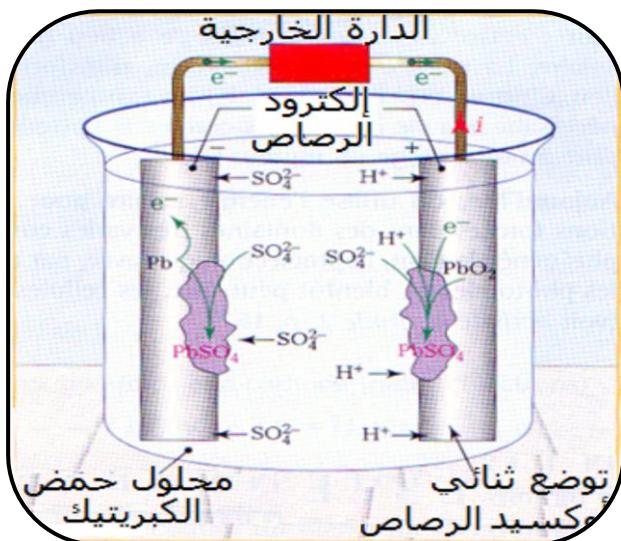
#### 3 . 1 ) المراكم : Les accumulateurs

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 .

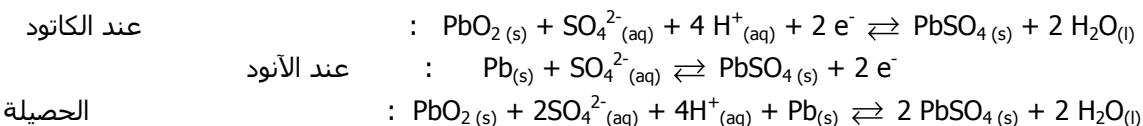
إذن لا يجب محاولة شحن عمود مستهلك يحمل الإشارة " غير قابل للشحن " .

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

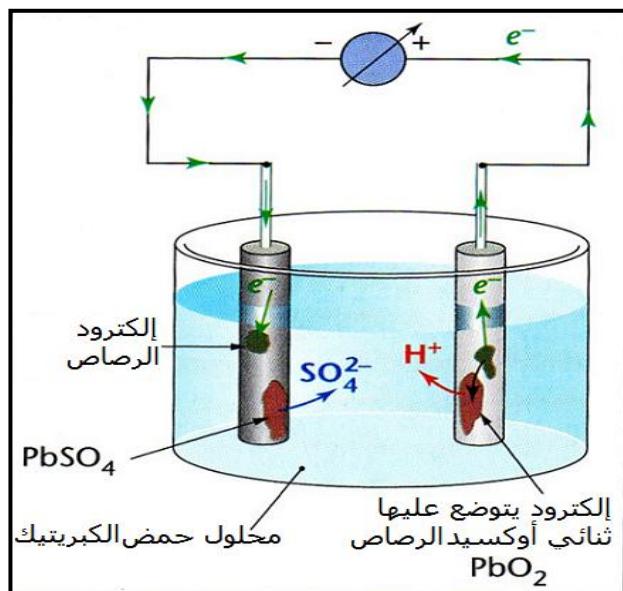
في مرکم ، يحدث تفاعل تلقائي للأكسدة - إختزال خلال مرحلة التفريغ ( اشتغاله كعمود ) . على العكس ، خلال مرحلة الشحن ، يكون مقر تحول قسري للأكسدة - إختزال ( اشتغاله ك محلل كهربائي ) . اخترع سنة 1859 من طرف Gaston Planté ، يحتوي مرکم الرصاص على إلكترود من الرصاص الخالص و إلكترود من الرصاص تمت تغطيتها بثنائي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



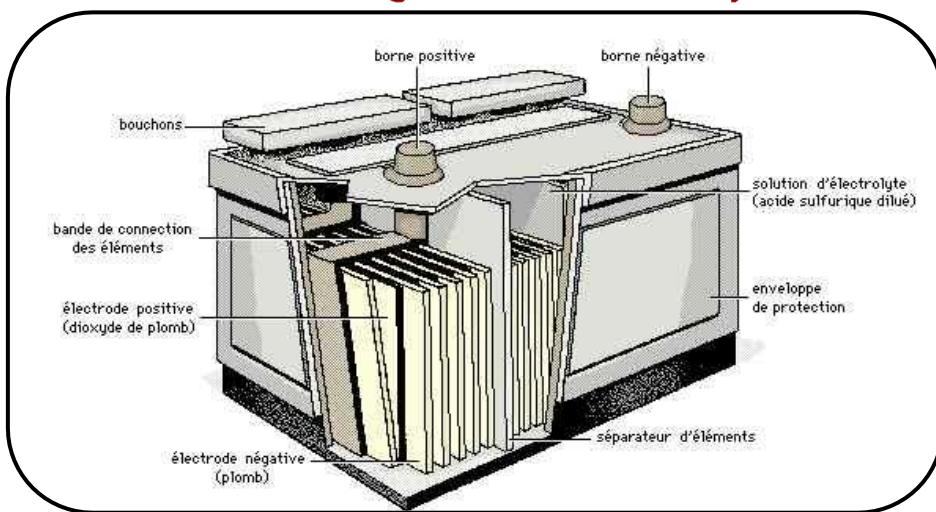
مرکم من الرصاص خلال تفريغه ،  
حيث يشتغل كعمود .  
التتحول تلقائي .  
الأنود : صفيحة الرصاص الخالص  
( التي تتأكسد )



شحن مرکم الرصاص  
يشتغل ك محلل كهربائي  
التتحول 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 مراكم على التوالي للحصول على قدرة أكبر . كل مرکم له قوة كهرومagnetique تقارب 2V ، نجمع 6 مركمات على التوالي للحصول على بطارية سيارة ذات 12V .



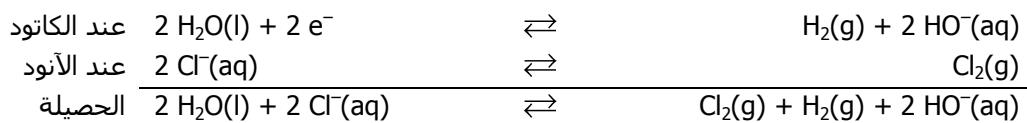
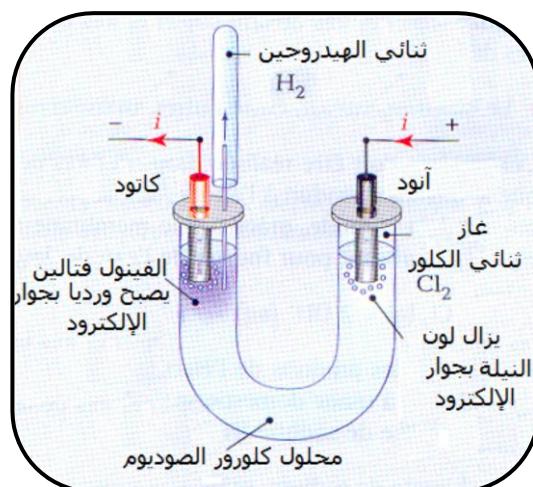
### 2.3) تطبيقات صناعية

#### 1.2.3) التوضع الفلزى .

يستخدم 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 . يغمر الفلز المراد تغليفه ( نقطته ) في محلول يحتوي على أيونات الفلز المتوضع . ثم تربطه بالقطب السالب للمولد لكي يلعب دور الكاتود خلال التحليل الكهربائي .

#### 3.2.2) إنتاج ماء حافل .

نحصل على ماء حافل صناعياً بالتحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم .



ثاني الكلور الناتج في وسط قاعدي ( $HO^-_{(aq)}$ ) يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد لكي نحصل على أنواع من بينها أيون تحت كلوريت  $ClO^-_{(aq)}$  النوع النشيط في ماء حافل .

