

التفاعلات القسرية : التحليل الكهربائي

1 (التحولات القسرية .

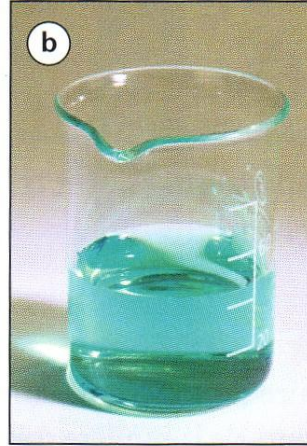
1 - 1 (إجبار مجموعة كيميائية على تغيير منحى تطورها .

* تجربة 1 :

نغمس مسحوق النحاس $Cu_{(s)}$ في محلول ثنائي البروم $Br_{2(aq)}$.

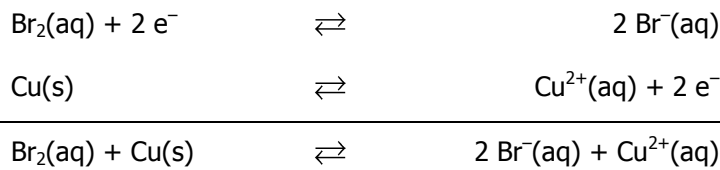


حالة بدئية (a)



حالة نهائية (b)

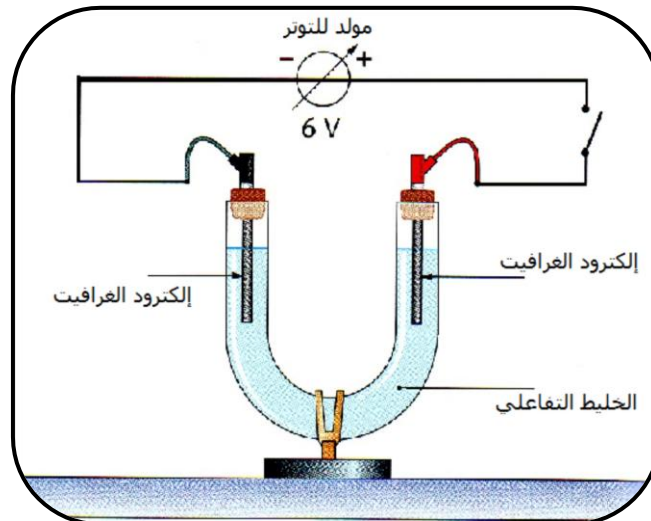
يتغير لون محلول ثنائي البروم بوجود النحاس الفلزي .
معادلة التفاعل تكتب على الشكل :

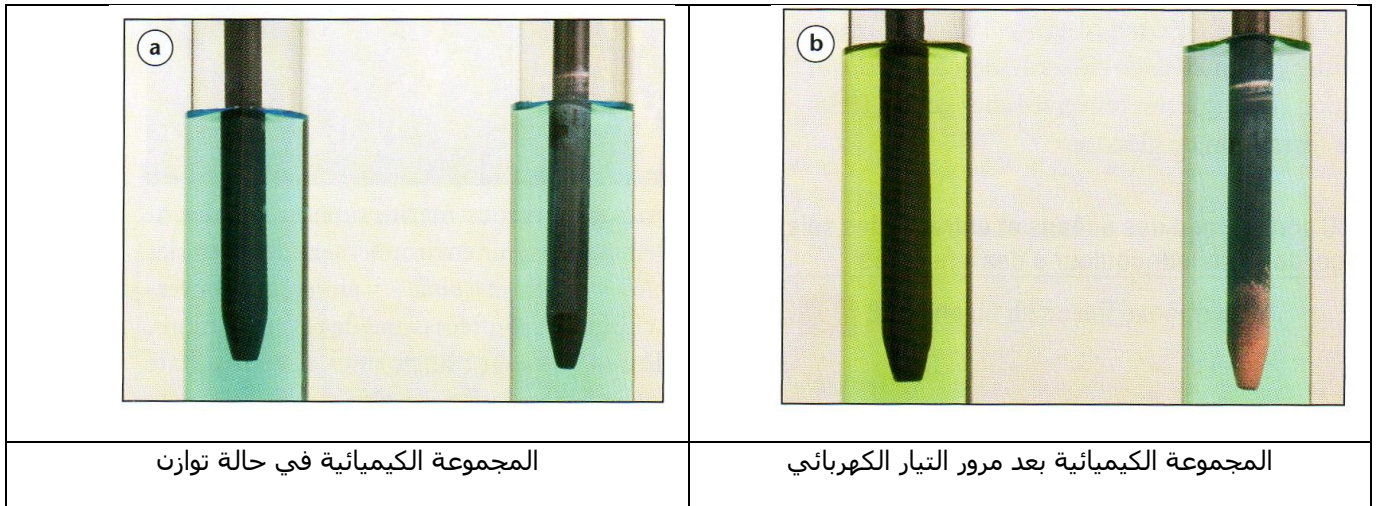


المجموعة الكيميائية تتطور تلقائيا في المنحى المباشر . حيث تنتقل الإلكترونات مباشرة من النحاس نحو ثنائي البروم .
بعد مرور بعض الدقائق ، المجموعة لا تتطور ماكروسكوبيا : و صولها إلى حالة توازن .

* تجربة 2 :

على العكس ، محلول يحتوي على أيونات النحاس (II) و أيونات البرومور 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 الأخرى : يتكون على التوالي ثنائي البروم و النحاس .





و بذلك فإن المجموعة في هذه الحالة تتطور 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 .

2 - 1 (تطور خارج التفاعل :

في حالة مجموعة كيميائية تتكون بدئيا من مسحوق النحاس $Cu(s)$ و محلول ثنائي البروم $Br_{2(aq)}$ ، ثابتة التوازن المقرونة بالمعادلة :

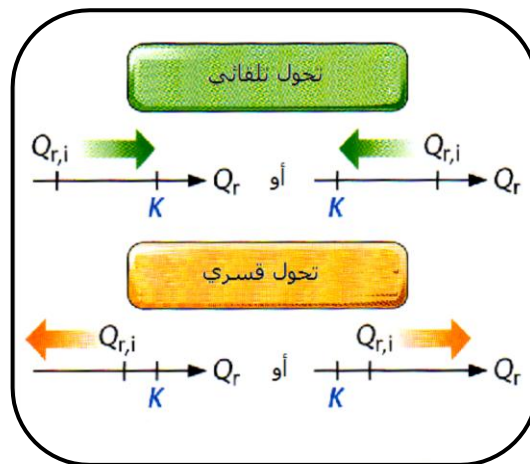


$$Q_{r,i} = \frac{[Br^-]_i^2 \times [Cu^{2+}]_i}{[Br_2]_i} = 0 \quad \text{هي } K = 1 \times 10^{25} \text{ ، و خارج التفاعل البدئي له التعبير :$$

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

في هذه الحالة حيث $Q_{r,i} < K$ ، المجموعة تتطور 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 $Q_{r,i} = K$. 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 . تراكيز أيونات البرومور و النحاس (II) تنقص في الوسط التفاعلي ، بينما تتركيز ثنائي البروم يزداد .



لإنجاز تحول قسري ، يجب التوفر على منبع خارجي يزود المجموعة الكيميائية بالطاقة اللازمة ، و يجبرها على التطور في المنحى المعاكس للتطور التلقائي .

خلال تحول قسري ، على عكس التحول التلقائي ، يتعد خارج التفاعل Q_r عن ثابتة التوازن K .

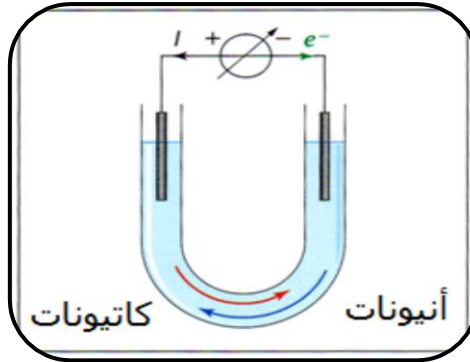
2 (التحليل الكهربائي .

1 - 2 (تعريف :

التحليل الكهربائي تحول فسرري ناتج عن مرور التيار الكهربائي المفروض من طرف مولد . المولد يمنح الطاقة الكهربائية الضرورية لإجبار المجموعة الكيميائية على التطور في المنحى المعاكس للمنحى التلقائي ، و ذلك بالابتعاد عن حالة التوازن .

2 - 2 (حركة حملة الشحنة الكهربائية .

اصطلاحا منحى التيار الكهربائي من القطب الموجب للمولد نحو قطبه السالب . في الإلكترودين و في الأجزاء الفلزية للدارة ، الإلكترودات هي حملة الشحنة . و هي 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 .

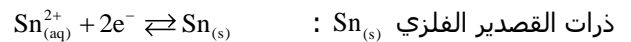


2 - 3 (التفاعلات التي تحدث جوار الإلكترودين .

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

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

أيونات القصدير $Sn^{2+}_{(aq)}$ تكتسب إلكترودات عند سطح الإلكترود فتتحول إلى

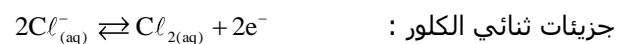


هذه الذرات تتوضع على إلكترود العرافيت .

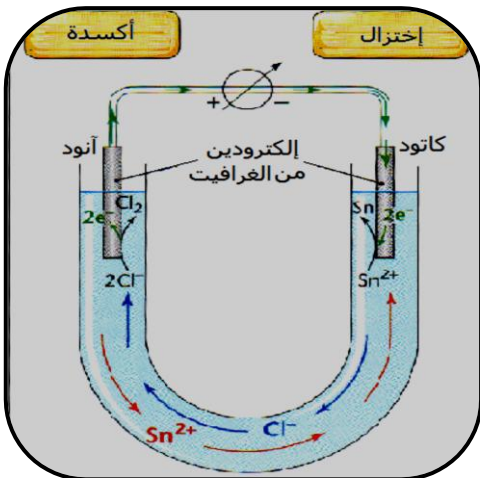
الإلكترودات الواردة على القطب الموجب للمولد ، قد حررت من طرف نوع كيميائي

موجود في المحلول (أيونات $Cl^{-}_{(aq)}$) في تماس مع الإلكترود المرتبطة

بهذا القطب . يحدث تفاعل أكسدة لهذا النوع على مستوى هذه الإلكترود . إذن أيونات الكلورور $Cl^{-}_{(aq)}$ تفقد إلكترودات عند تماسها بالإلكترود لتتحول إلى



للكشف عن وجود ثنائي الكلور يمكن الاستعانة ببعض قطرا النيلة (indigo) حيث يزال لونها .

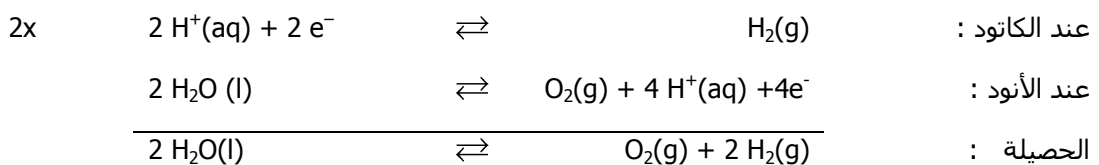


كالأعمدة ، الإلكترود التي تكون مقر تفاعل إختزال تسمى الكاثود . و الإلكترود التي تكون مقر تفاعل أكسدة تسمى أنود .

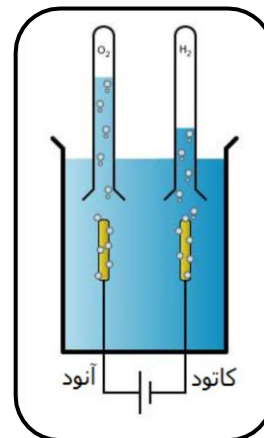
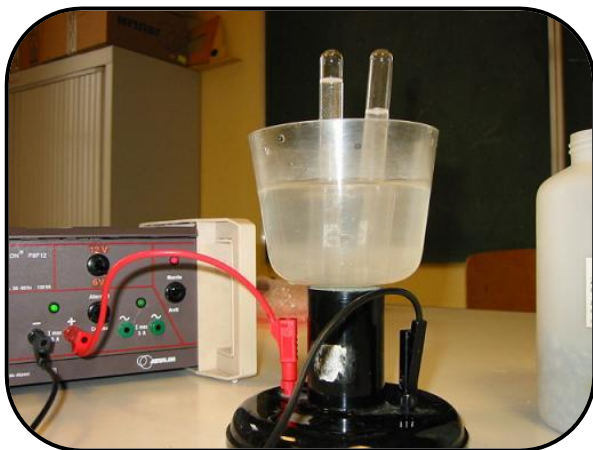
2 - 4 (حصيلة المادة لتحليل كهربائي .

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

مثلا : معادلة التفاعل للتحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتيك .



نلاحظ أن حجم ثنائي الهيدروجين المتكون يساوي ضعف حجم ثنائي الأوكسجين ، و هذا ما نلاحظه بوضع أنبوب اختبار مملوء بالماء و مقلوب على كل إلكترود . (انظر الشكل أسفله) :



خلال إنجاز تحليل كهربائي مدته Δt بواسطة تيار شدته ثابتة I ، كمية الكهرباء Q التي تمر عبر مقطع دائرة كهربائية له التعبير:

$$Q = I \Delta t$$

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

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

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

* مثال : خلال التحليل الكهربائي لمحلول حمض الكبريتيك ، 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 :

$$n(e^-) = 4 x_f = \frac{I \Delta t}{F}$$

ومنه :

$$x_f = \frac{I \Delta t}{4F}$$

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

$$n(O_2)_f = x_f = \frac{I \Delta t}{4F}$$

كمية مادة الانواع الكيميائية المتكونة أو المستهلكة أثناء التحليل ترتبط بالمدة الزمنية Δt و شدة التيار المفروض من طرف المولد .

يتوقف التحول الفسري لمجموعة كيميائية :

- عندما يستهلك كليا أحد المتفاعلات .

- أو توقيفه بفتح الدارة الكهربائية .

3 (أمثلة تطبيقية .

Les accumulateurs : المراكم (1 - 3

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 .

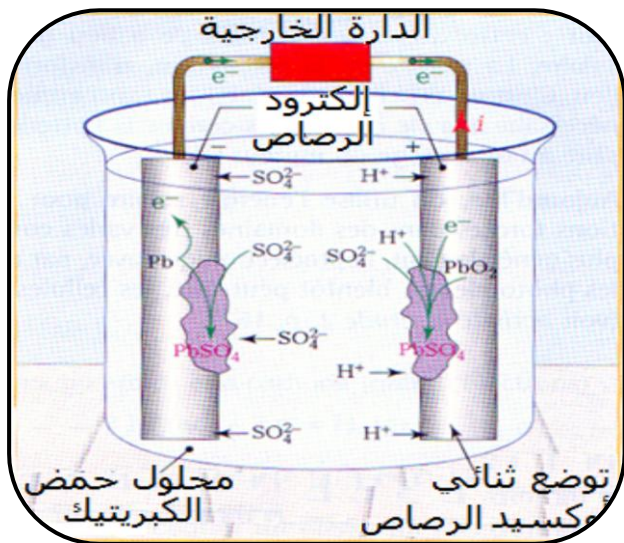
إذن لا يجب محاولة شحن عمود مستهلك يحمل الإشارة " غير قابل للشحن " .

هناك مجموعات كهروكيميائية قابلة للشحن ، حيث يمكن إعادة تكوين المتفاعلات بواسطة التحليل الكهربائي : نسميها مراكم.

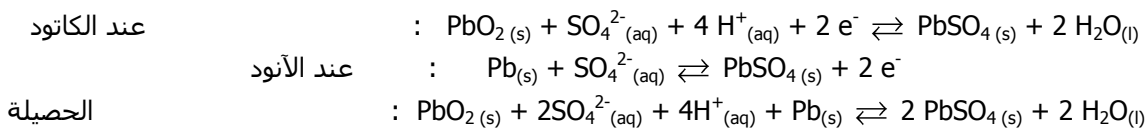
مركم الرصاص ، المستعمل في بطاريات السيارات ، و المراكم القلائية المستعملة في الأجهزة الإلكترونية (الهاتف النقال) ،

تمثل أغلب المراكم الموجودة في السوق .

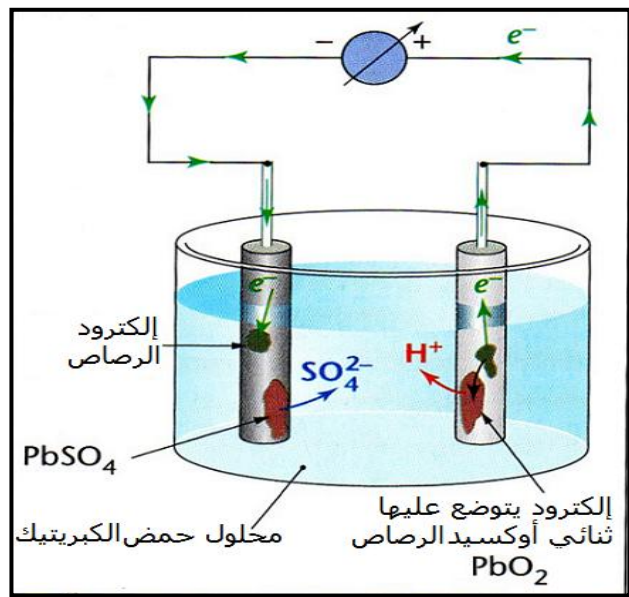
في مركم ، يحدث تفاعل تلقائي للأوكسدة - إختزال خلال مرحلة التفريغ (اشتغاله كعمود) . على العكس ، خلال مرحلة الشحن ، يكون مقر تحول قسري للأوكسدة - إختزال (اشتغاله كمحلل كهربائي) .
 اخترع سنة 1859 من طرف Gaston Planté ، يحتوي مركم الرصاص على إلكترود من الرصاص الخالص و إلكترود من الرصاص تمت تغطيتها بثنائي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



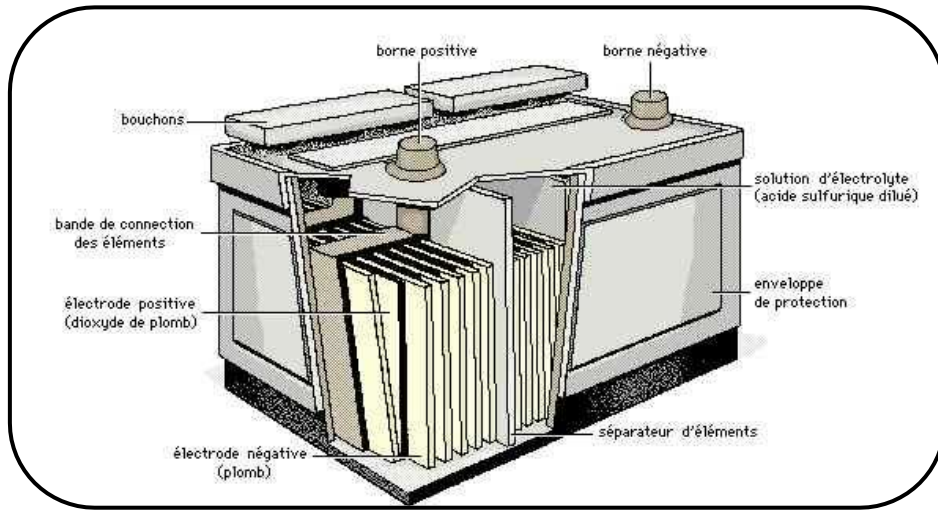
مركم من الرصاص خلال تفريغه ، حيث يشتغل كعمود .
 التحول تلقائي .
 الأنود : صفيحة الرصاص الخالص (التي تتأكسد)



شحن مركم الرصاص يشتغل كمحلل كهربائي التحول 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 مركم له قوة كهربائية تقارب 2V ، نجمع 6 مركمات على التوالي للحصول على بطارية سيارة ذات 12V .



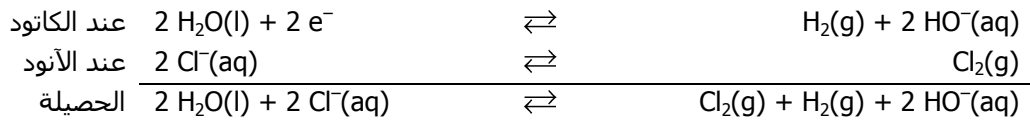
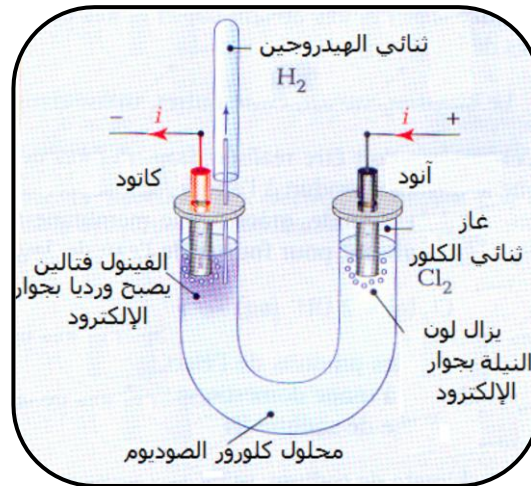
2.3 (تطبيقات صناعية

1.2.3 (التوضع الفلزي .

يستعمل التحليل الكهربائي لكي يحصل توضع بعض الفلزات ، مثل الذهب ، النحاس أو الزنك على أجسام موصلة للتيار الكهربائي بهدف حمايتها من التآكسد أو لكي تصبح لامعة .
يعمر الفلز المراد تغليفه (تغطيته) في محلول يحتوي على أيونات الفلز المتوضع . ثم نربطه بالقطب السالب للمولد لكي يلعب دور الكاتود خلال التحليل الكهربائي .

2.2.3 (إنتاج ماء جافيل .

نحصل على ماء جافيل صناعيا بالتحليل الكهربائي لمحلول كلورور الصوديوم .



ثنائي الكلور الناتج في وسط قاعدي ($\text{HO}^-(aq)$) يتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد لكي نحصل على أنواع من بينها أيون تحت كلوريت $\text{ClO}^-(aq)$ النوع النشط في ماء جافيل .

