I- يتوفر حجم V=100ml من محلول مائي في حالته البدئية على1mmol من حمض الميثانويك $HCOOH$ و1mmol من أيونات الإيثانوات CH_3COO^- و4mmol من أيونات الميثانوات $HCOO^-$ و3mmol من حمض الإيثانويكCH_3COOH.

1- أكتب معادلة التفاعل بين حمض الميثانويك وأيونات الإيثانوات.

2- باستعمال معيار التطور التلقائي حدد منحى تطور المجموعة، علما أن خارج التفاعل عند التوازن هو $Q_{r,eq}=10$

3- أنشئ جدول تطور التفاعل، ثم أعط تعبير تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول بدلالة التقدم x_{eq}للتفاعل عند التوازن.

4- احسب قيمة x_{eq} ، وأعط قيم التراكيز الفعلية للأنواع الكيميائية عند التوازن.

II-الجزء الأول: دراسة العمود زنك- فضة

يستعمل المحلول المائي المخثر لنترات الأمونيوم $(K^+ + NO_3^-)$في القنطرة الملحية لعمود مكون من مقصورتين، تضم إحداهما إلكترود الزنك Zn_s مغمور في محلول مائي لكبريتات الزنك $(Zn^{2+} + SO_4^{2-})$تركيزه المولي $C_1 = 10^{-1} mol.L^{-1}$، والأخرى تضم إلكترود الفضة Ag_s مغمور في محلول مائي لنترات الفضة $(Ag^+ + NO_3^-)$تركيزه المولي $C_2 = 10^{-1} mol.L^{-1}$

عند غلق الدارة يولد العمود تيارا شدته ثابتة وقيمتها $I = 100mA$ ، فنلاحظ تناقصا تدريجيا في كتلة إلكترود الزنك وتوضعا فلزيا على إلكترود الفضة.نعطي: كتلة إلكترود الزنك المغمورة في الحالة البدئية $m(Zn) = 2g$ وحجم كل من المحلولين $V = 100mL$

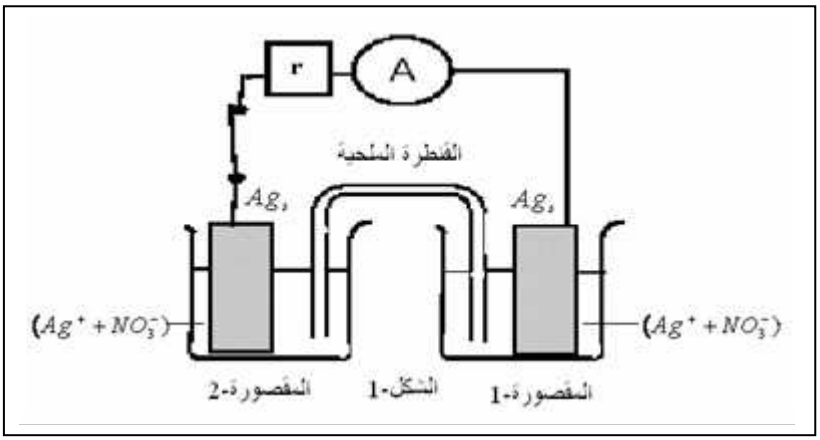
$M(Zn) = 65,4g.mol^{-1}$ و $M(Ag) = 108g.mol^{-1}$ و $1F = 96500C.mol^{-1}$

1- حدد معللا جوابك، طبيعة ومنحى انتقال حملة الشحنة الكهربائية أثناء اشتغال العمود. استنتج قطبية الإلكترودين.

2- أكتب نصف المعادلة الإلكترونية التي تحدث بجوار كل إلكترود، واستنتج المعادلة الحصيلة.

3- أوجد المدة القصوى لاشتغال هذا العمود.

الجزء الثاني: دراسة عمود التركيز فضة- فضة



ننجز التركيب التجريبي الممثل في الشكل-1، حيث نغمر إلكترودين من الفضة داخل مقصورتين(1) و (2)، تحتوي كل منهما على $100mL$ من نترات الفضة، تركيزه البدئي على التوالي $C_1 = 10^{-2} mol.L^{-1}$ و $C_2 = 10^{-1} mol.L^{-1}$.

نرمز لأيونات الفضة الموجودة في المقصورة (1) ب $Ag^+_{(1)}$ وفي المقصورة (2) ب $Ag^+_{(2)}$. عند غلق الدارة يشير جهاز الأمبيرمتر إلى الشدة I=50mA، ويحدث داخل العمود تفاعل أكسدة-اختزال ننمذجه بالمعادلة التالية:

$$Ag^+_{(1)} + Ag_s \rightleftarrows Ag_s + Ag^+_{(2)}$$

1- نحصل على التوازن عندما يصبح $\left[Ag^+_{(1)}\right] = \left[Ag^+_{(2)}\right]$. استنتج ثابتة التوازن.

2- حدد معللا جوابك القطب الموجب لهذا العمود و أعط تبيانته الاصطلاحية.

3- أوجد قيمتي التركيزين $\left[Ag^+_{(1)}\right]_{éq}$ و $\left[Ag^+_{(2)}\right]_{éq}$في كل من المقصورتين (1)و(2) عند استهلاك العمود.

4- عين Δt_{max} مدة حياة العمود.

III-الجزء الأول: العمود GENEPAC

يعتمد اشتغال هذا العمود على تفاعل كهركيميائي متحكم فيه، يحدث بين ثنائي الهيدروجين وثنائي الأكسيجين الموجود في الهواء. ينتج عن هذا التفاعل الماء والطاقة الكهربائية. يحدث هذا التفاعل في خلية مكونة من إلكترودين لهما شكل متموج، ويفصل بينهما محلول إلكتروليتي يتكون من غشاء متعدد الجزيئات يتيح تبادل البروتونات H^+ (الشكل-1).يتكون العمود من تنضيد 170 خلية مماثلة.في إطار استثمار موارد الطاقات المتجددة وترسيخ مبدأ احترام الوسط البيئي والمحافظة عليه، تم اعتماد هذا العمود في مجال صناعة السيارات. حيث يخزن ثنائي الهيدروجين على متن المركبة في خزان سعته 1,5L تحت ضغط 700bar. عندما يملأ الخزان عن آخره، تكون كتلة ثنائي الهيدروجين بداخله هي 3kg. يهدف هذا التمرين دراسة مبدأ اشتغال خلية من هذا العمود ومدة اشتغاله.

نعطي: الفارادي $F = 96500C.mol^{-1}$ والمزدوجات مؤكسد-مختزل المشاركة في التفاعل $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$و $H^+_{aq} / H_{2(g)}$

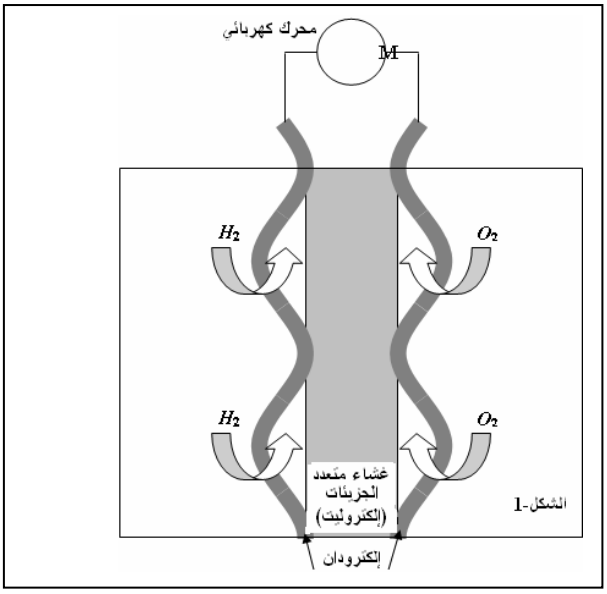
و $\frac{M_O}{16} = M_H = 1g.mol^{-1}$.

1) أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث بجوار كل إلكترود، واستنتج أن المعادلة الحصيلة للتفاعل الناتج أثناء اشتغال العمود هي:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

2) بين على وثيقة الشكل-1: طبيعة ومنحى انتقال حملةالشحنة الكهربائية في الدارة الخارجية، المنحى الاصطلاحي للتيار الكهربائي، إشارة كل قطب في العمود، منحى انتقال البروتونات H^+ في الإلكتروليت (الغشاء المتعدد الجزيئات).

3) يزود العمود المكون من 170 خلية مركبة على التوالي،محرك السيارة بتيار شدته ثابتة $I = 120A$. علما أن خزان السيارة مملوء عن آخره، ما مدة التي يستغرقها اشتغال العمود اشتغال العمود؟



الشكل-1

الجزء الثاني: الطلاء النحاسي للقطع النقدية

نحصل على القطع النقدية عن طريق تقطيع شريط فولاذي أسطواني الشكل. ثم تتم عملية طلائها بالنحاس بواسطة التحليل الكهربائي. في النهاية يتم صقلها وتجفيفها، ثم تجميعها في انتظار نقشها.

لطلاء قطعة نقدية اسطوانية الشكل، قطرها $d = 21mm$ وسمكها $\ell = 1,5mm$ ، بطبقة من النحاس سمكها $e = 25\mu m$ ،نستعمل تقنية التحليل الكهربائي بالكترودين: الأول من النحاس الخالص، يدعى إلكترود قابل للذوبان، والآخر من القطعة النقدية المراد طلاؤها. يتم غمر الإلكترودين في محلول لكبريتات النحاسII. نعطي: شدة التيار $I = 5A$ ثابتة خلال التحليل الكهربائي و الكتلة المولية للنحاس $M_{Cu} = 63,5g.mol^{-1}$ و الكتلة الحجمية للنحاس $\rho = 8,9g.cm^{-3}$.

1) أعط تبيانة التركيب التجريبي المستعمل، محددا طبيعة كل من الإلكترودين.

2) أكتب معادلة التفاعل الذي يحدث على مستوى كل إلكترود، علما أن المزدوجة Cu^{2+}/Cu هي الوحيدة المتدخلة في هذه التفاعلات.

3) أثبت أن تعبير كتلة النحاس المتوضعة على القطعة النقدية هو:

$$m(Cu) = \frac{\rho\pi ed^2}{2} + \rho\pi edh$$.أحسب قيمتها.

4) هل التركيز المولي لأيونات Cu^{2+} في المحلول يتزايد أم يتناقص أم لا يتغير أثناء التحليل الكهربائي؟ علل جوابك.

IV- لتنقية النحاس العدائي من الشوائب نستعمل خلية التحليل الكهربائي (الشكل-3)، أنودها عبارة عن صفيحة من النحاس المراد تنقيته، وكاثودها من النحاس الخالص. الإلكتروليت المستعمل يحتوي على أيونات النحاسII. على مستوى الأنود يخضع النحاس للأكسدة ويتحول إلى أيونات متميهة في المحلول الإلكتروليتي والشوائب المحررة تتوضع أو تبقى عالقة بالمحلول. بجوار الكاثود تختزل أيونات النحاسII المتواجدة في المحلول الإلكتروليتي، وتتحول إلى النحاس الخالص الذي يتوضع على الكاثود.

1- انقل شكل التبيانة الممثلة أسفله وعين: منحى التيار ومنحى انتقال الإلكترونات والأنود والكاثود.

2-أكتب نصف معادلة الأكسدة-اختزال عند كل إلكترود.

3- لماذا ينعت الإلكترود المكون من النحاس غير الخالص ب: "أنود قابل للذوبان" ؟

4- يزود المولد G الدارة بتيار شدته I= 400 mA خلال مدة زمنية t=30min ، أحسب كمية الكهرباء التي اخترقت خلية التحليل الكهربائي أثناء هذه المدة.

5- أوجد كتلة النحاس المتوضع خلال هذه المدة. نعطي: M(Cu) = 63,5 g/mol

www.riyadiyat.net