سنة أولى ماستر كيمياء تحليلية — 05 جانفي 2024

الحل النموذجي لامتحان الكهروكيمياء (الدورة العادية)

التمرين ①:

ج 1 - الظاهرة التي تحدث هي ظاهرة التجمع (Phénomène d'accumulation) (0,5) لجسيمات الأنواع الكيميائية حول سطح الإلكترود لكن لا تحدث أي تفاعل كهروكيميا (0,5)

ج 2 - تتعلق شدة التيار بـ:
- مساحة سطح القطب (S) (0,25)
- عدد الإلكترونات المتبادلة (n) (0,25)
- سرعة التفاعل (v) (0,25)
- تركيز المتفاعل إذا كان موجود في المحلول (0,25)

ج 3 - في حالة الإتزان يكون التيار معدوم ($i=0$) (0,5) لأن: ($v_{ox}=v_{Red}$) $v_a=v_c$

وبما أن: $i=nFS(v_a-v_c)$ (0,5) فإن: $i=0$

ج 4 - إذا كانت الأكسدة بطيئة فإن: $\eta_a>0$ (0,5)

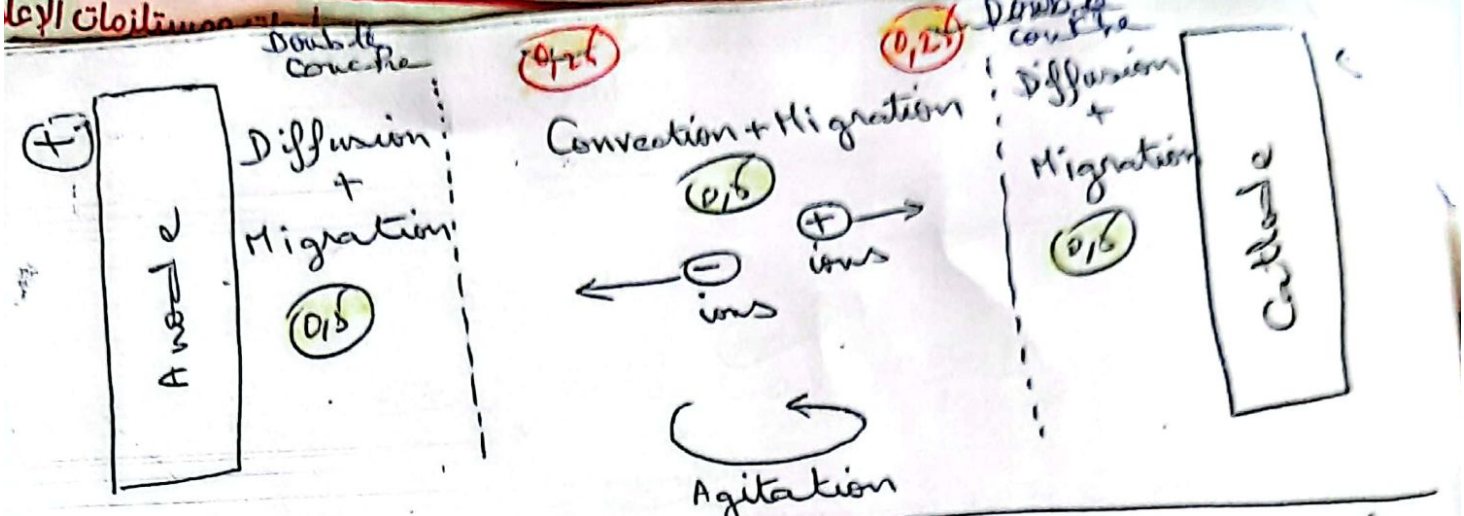
إذا كان الإرجاع سريع فإن: $\eta_c=0$ (0,5)

ج 5 - يرجع ثبات التيار بالنسبة للأوساط المنحلة في المحلول إلى أن سرعة التفاعل وصلت إلى قيمة حدية (أعظمية) (1) وهذا راجع إلى أن سرعة إنتشار المادة (المتفاعلات) من المحلول إلى سطح القلب قد وصلت إلى قيمة حدية. (1)

ج 6 - في المعايرة الكمونية (La potentiométrie) يجب أن يكون التفاعل المستعمل: سريع، وحيد وتام (1)

ج 7 - الرسم الموالي يلخص الظواهر المتحكمة في إنتقال المادة في المحلول وعلى سطوح الإلكترودات:

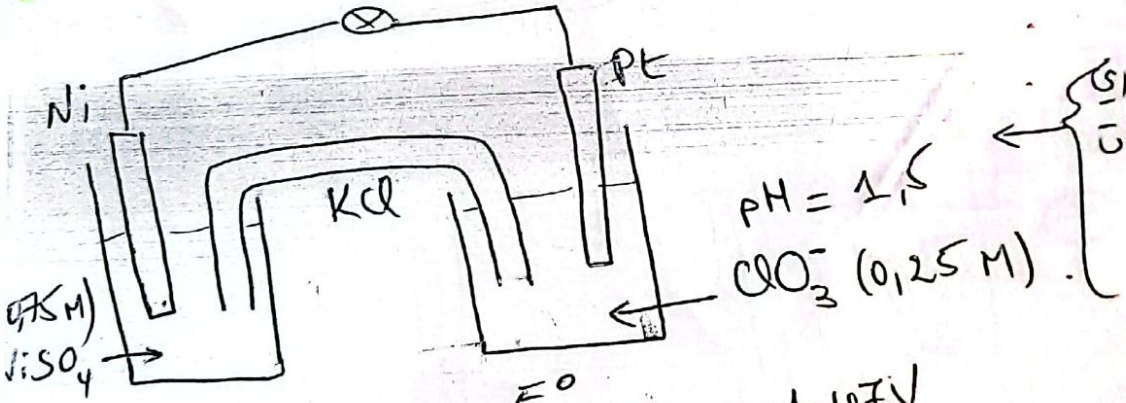
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



- في المحلول تحدث إنتقال المادة بظاهرتي الهجرة (Migration) بسبب الحقل الكهربائي المطبق وظاهرة الحمل (Convection) الطبيعية بالتحريك المغناطيسي للمحلول. 0,5

- على سطوح الأقطاب: تنتقل المادة بظاهرة الإنتشار (Diffusion) بسبب الفرق في التركيز بين المحلول وسطح القطب وكذلك بظاهرة الهجرة (Migration) الناتج عن إستقطاب الأقطاب للأوساط المشحونة 0,5

تمرين ②:



هذا الرسم ليس إجبارياً وإنما لتوضيح معطيات التجربة

$E^\circ_{(Ni^{2+}/Ni)} = -0,25V$ $\quad E^\circ_{(ClO_3^-/Cl_2)} = 1,47V$

- لتحديد مكان الأكسدة ومكان الإرجاع نحسب E لكل نصف بطارية:

نصف الأول (ClO_3^-/Cl_2):

$$2\,ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 6H_2O$$

$$E_{(1)} = E^\circ_{(ClO_3^-/Cl_2)} + \frac{0,06}{n}\log\frac{[ClO_3^-]^2\cdot[H^+]^{12}}{P_{Cl_2}} \quad (0,25)$$

2 ep

خدمات مكتبية وإدارية - أدوات مدرسية - أدوات ومستلزمات الإعلام
14 97 63/0664 50 69 09

$E_{①} = 1,47 + \frac{0,06}{12}\left(\log\frac{(0,25)^2}{(0,8)} - 12(pH)\right) = 1,147 + \frac{0,06}{12}\left(\log\frac{(0,25)^2}{(0,8)} - 12 \times 1,5\right)$

$E_{①} = 1,3744\ V$ (0,25)

النصف الثاني: (Ni^{2+}/Ni):

$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$

$E_{②} = E^0_{(Ni^{2+}/Ni)} + \frac{0,06}{n}\log[Ni^{2+}] = -0,25 + \frac{0,06}{2}\log(0,75) = -0,25371$ (0,25) (0,25)

من خلال قيم E نلاحظ أن $E_{(ClO_3^-/Cl_2)} > E_{(Ni^{2+}/Ni)}$ (0,25) وبالتالي فإنه تحدث:

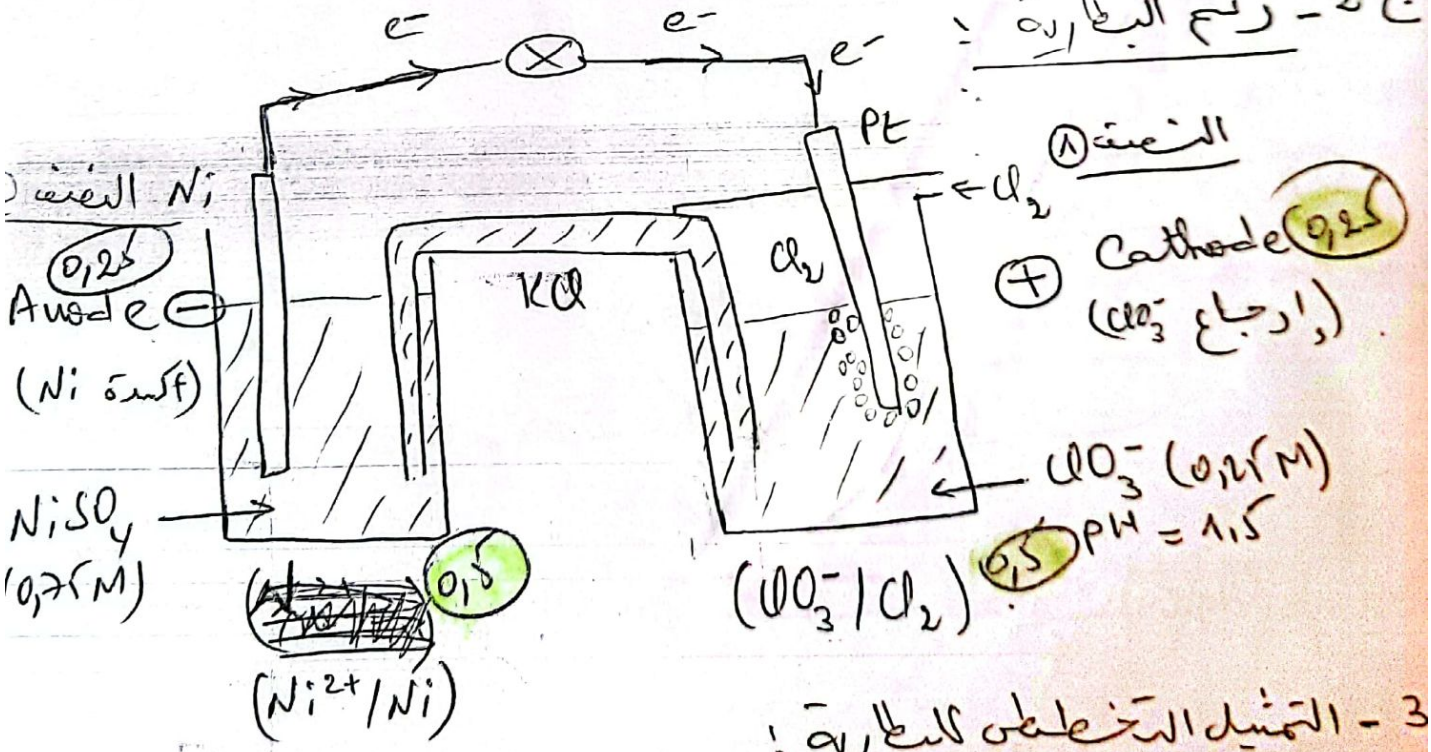
إرجاع أيونات ClO_3^- في النصف الأول و أكسدة الـ Ni في النصف الثاني:

Oxydation: $(Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-) \times 5$ (0,25)

Réduction: $2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \longrightarrow Cl_2 + 6H_2O$ (0,25)

التفاعل الإجمالي: $5Ni + 2ClO_3^- + 12H^+ \longrightarrow 5Ni^{2+} + Cl_2 + 6H_2O$ (0,25)

ج 2 - رسم البطارية:



(0,25) (0,5) (0,5) (0,25)

3 - التمثيل التخطيطي للبطارية:

$Ni_{(s)} \mid Ni^{2+}_{(aq)}, SO_4^{2-}_{(aq)} \mid K^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)} \mid ClO_3^-_{(aq)}, H^+_{(aq)}, Cl_{2(g)} \mid Pt_{(s)}$

3 ن

تمرين ③ :

1- التركيبة المستعملة هي : التركيبة ذات الثلاثة أقطاب (Montage à trois électrodes) 0,5

2- التفاعلات الممكنة :

المحلول تحتوي على : الماء H_2O (المذيب) ، H^+ ، NO_3^- ، Cu^{2+} أي أنه

التفاعلات الممكنة هي :

* l'oxydation (أكسدة) : $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 0,5

* la reduction (إرجاع) : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ 0,25

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ 0,25

$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$ 0,5

3- لرسم منحنيات E-t لمعادلات التفاعلات نحسب أولا E لكل تفاعل (نوع)

* Oxydation : $E_{(O_2/H_2O)} = 1,23 + \frac{0,06}{4}\left(\log\left(\frac{P_{O_2}}{1} \cdot [H^+]^4\right)\right) = 1,23 + 0,015(-4pH)$

$= 1,23 + 0,015(-4\times3) = \boxed{1,05\ V}$ 0,25

بما أنه لدينا جهد زائد أنودي $\eta_a = 0,6V$ فإن :

$E_{ox} = E_{eq(O_2/H_2O)} + \eta_a = 1,05 + 0,6 = \boxed{1,65\ V}$ 0,25 0,25

* Réduction : $E_{(H^+/H_2O)} = 0 + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[H^+]^2}{\frac{P_{H_2}}{1}}\right) = \frac{0,06}{2}(-2pH) = \boxed{-0,18}$ 0,25

$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0,34 + \frac{0,06}{n}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,06}{2}\log(0,35) = \boxed{0,3263}$ 0,25

$E_{(NO_3^-/NO_2)} = 0,775 + \frac{0,06}{1}\log\left(\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{\frac{P_{NO_2}}{1}}\right) =$

$= 0,775 + 0,06(\log [NO_3^-] - 2pH) = 0,775 + 0,06(\log(0,35 \times 2) - 2$

$E_{(NO_3^-/NO_2)} =$ **0,4057 V** (0,25)

رسم المنحنيات : $i = E$