جامعة قاصدي مرباح ورقلـــة
كلية الرياضيات وعلـوم المادة
قـــسم الكيمياء

ماستر1 في الكيمياء التطبيقية و التحليلية

السنة الدراسية 2024 -2025 **الكيمياء الكهربائية (Electrochimie)**

TDN°1

تمرين 01:

A- ندرس أولا الكترود المرجع

1- نصف البيلة و التي تمثل الكترود الهيدروجين , توسم كالاتي $Pt\ H_2\backslash H^+$ ، تحتوي على صفيحة من البلاتين مغموسة في محلول مائي لحمض كلور الهيدروجين تركيزه **C** , يمر به تيار من غاز الهيدروجين ضغطه P_{H2} .

أ) أعط مخطط بسيط للنظام

ب) اكتب التفاعل النصفي الحاصل على سطح الكترود ثم أعطي عبارة الكمون E_1 لهذا الالكترود بدلالة **C** و P_{H2} .

ت) ماهي الشروط التجريبية التي يجب توفيرها من أجل أن يصبح النظام يمكن اعتباره الكترود مرجعي لقياس وحساب كمون زوج Ox\Red معطى ؟

2- نصف البيلة المسامات الكترود الكالومال توسم كالاتي :

$$Hg\ (liq)\backslash Hg_2Cl_2\ (solide),\ KCl\ (saturé)$$

تحتوي على طبقة من الزئبق مغطاة بكلور الزئبق (Hg_2Cl_2)مغموس في محلول مشبع ب KCl عند درجة حرارة 25م°

أ) أعط مخطط بسيط لتركيبة الكترود ثم بين النظام الذي يسمح بحساب كمون الكترود آخر بالنسبة لألكترود الكالومال

ب) أكتب التفاعل النصفي الذي يحدث على سطح الكترود وباستعمال المعطيات العددية في النص أعط عبارة الكمون E_2 بدلالة تركيز أيونات الكلور

B- ثانيا من أجل دراسة نصف البيلة $Ag\ (solide)\backslash AgCl\ (solide),\ Cl^-$ تشتغل عند درجة الحرارة 25م° كمونها E_3 نقوم بتشكيل البيلتين التاليتين – اصطلاحا القطب الموجب يكتب على اليمين .

Pile a: (-)Ag (solide)\AgCl (solide), KCl (c1) // KCl (c2) , Hg2Cl2 (solide)/ Hg (liq)(+)

Pile b: (-) Pt,H_2 (1.013×10^5Pa)\HCl (c) // KCl (c_1), AgCl (solide)/ Ag (solide) (+)

1. أوجد عبارة الكمون E_3 (**هذه العبارة تحتوي على ثابت الدي يمز له ب :** ثم(E°(Agcl/Ag)

القوة المحركة الكهربائية E_a و E_b ل **a و b**

2. إذا علمت أنه عندما **$C_1=C_2$** تكون **E_a = 460mv** استنتج الثابت

E °(Agcl/Ag), ثم عبارة الكمون **E_b** بدلالة التركيز C ل: HCl و ل: KCl

3.حدد التفاعلات التلقائية في البيلتين **a وb** في حالة التشغيل ثم أوجد عبارة **ΔG_a و ΔG_b**

بدلالة **E_a وE_b** ثم أحسب **ΔG_a** . **معطيات عداديه :**

$E°a25c°(V)\ Hg^{+2}{}_2/Hg = +0.799$ / Ks $(Hg_2Cl_2) = 10^{-18.0}$

TDN°2

التمرين01 :

لتكن بيلة مكونة من :$Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$ و $Au^{3+}\ (aq)/\ Au\ (s)$

إذا علمت أن: - التركيز الابتدائي. $\mathbf{3.0\times10^{-1}mol.L^{-1} = Au^{3+}}$, $\mathbf{2.0\times10^{-1}mol.L^{-1} = Cu^{2+}}$
موصولون عن طريق جسر أيوني

"إلى - ثابت التوازن $K=10^{108}$ و اتجاه التيار داخل البيلة كان من نصف البيلة"قطب الذهب نصف البيلة "قطب النحاس".

1- أعط رسم تخطيطي للبيلة , وما نوعها ؟

2- حدد اتجاه الشوارد في نصفي البيلة والجسر الأيوني ؟

3- أكتب المعادلات النصفية للأقطاب مع تحديد قطبية البيلة؟

4- حدد نوع كل الكترود ؟

التمرين 02:

بيلة تتكون من :

- **Li^+/Li ; $E_0(Li^+/Li) = -3,05$ V**
- **Ag^+/Ag ; $E_0(Ag^+/Ag) = 0,80$ V**

1- حدد المعادلات النصفية وقطبية الالكترودات ؟
2- أحسب القوة المحركة ؟
3- أحسب أقل كمية يمكنها من تشغيل البيلة بسعة 20 أمبير ساعة
4- استنتج كتلة الليثيوم ؟

يعطى : $M_{Li} = 6,9\ g.mol^{-1}$.

التمرين03 :

بطارية سيارة تتكون من الكترودات , أحدهما الرصاص و الآخر الكترود مغطى بأكسيد الرصاص

ا لثنائي مغمورين في وسط حمض الكبريت, عندما تسير السيارة تشتغل البطارية

a) أرسم هذه البطارية ؟
b) عند تفريغ بيلة الرصاص من السيارة ,أكتب المعادلات النصفية ؟
c) أكتب معادلة الشحن لهذه البيلة؟
d) حدد طبيعة كل الكترود وفسر اشارته؟
e) بين طريقة ربط الأقطاب ؟

f) كتلة الرصاص في البيلة المشحونة 500 g وقوتها المحركة الكهربائية 12V ,لكن لم تضاء المصابيح فما هو الزمن اللازم للتفريغ؟ حيث تهيج المصابيح عند 55W.

التمرين 04:

ماهي شدة التيار وكمية الكهرباء اللازمة لتحرير (10g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم، في زمن قدره 3ساعة ؟

يعطى : $M_I = 126,904\ g/mole$

التمرين05:

ما حجم الأوكسجين المتحرر من محلول (NaOH) من إمرار تيار قدره (2A) لمدة ساعة ونصف علما بأن درجة الحرارة (27C°) و الضغط هو (1atm).

التمرين 06 :

إذا كان الوزن المكافئ للذهب هو 65.7. أحسب كمية الذهب التي يمكن أن تترسب من محلول كلوريد الذهب , بنفس كمية الكهرباء اللازمة لتوليد ($200Cm^3$) من الهيدروجين عند (15C°) و ضغط مقداره (740mmHg)عند تحليل ماء محمض

جامعة قاصدي مرباح ورقلـــة
كلية الرياضيات وعلـوم المادة
قـــسم الكيمياء

ماستر1 في الكيمياء التطبيقية و التحليلية

السنة الدراسية 2024 -2025 **الكيمياء الكهربائية (Electrochimie)**

TDN°3

التمرين 01 :

الكتروليز محلول من $CuSO_4$ تركيزه 0.1 M و Ag_2SO_4 بتركيز 0.5 M و $ZnSO_4$ بتركيز 0.1 M في وسط حامضي لحمض $HClO_4$ تركيزه 0.1 M

1- اكتب التفاعلات الكاتودية والتفاعلات الانودية .

2- احسب اقل ΔE لكي يبدأ الالكتروليزيشتغل .

3- هل يمكن التنبؤ بالتفاعلات التي يمكن أن تحدث عمليا ؟

يعطى : $E°(Cu^{+2}/Cu) = 0,34\ V,\ E°(O_2/H_2O) = 1,23\ V,\ E°(H^+/H_2) = 0,00\ V$

$E°\ (S_2O_8^{-2}/SO_4^{-2}) = 2,10\ V,\ E°(Zn^{+2}/Zn) = -\ 0,76\ V\ ,\ E°(Ag^+/Ag) = 0.79\ V$

التمرين 02 :

تحتوي عينة من الزنك كتلتها m = 200.00g على النحاس كشوائب. يتم تخفيف هذه العينة التي تعرضت للهجوم بأقل كمية من الحمض إلى 2000 سم3، ويرتفع pH الرقم الهيدروجيني للمحلول إلى قيمة أقل بقليل من قيمة pH ترسيب المركب Zn(OH)2 (الرقم الهيدروجيني = 7.5).

يتم غمر الكترود الزنك و الكترود النحاس المعاير في المحلول. الكتردان متصلين بدارة كهربائية . عندما يتوقف التيار عن التدفق في الدارة الخارجية، يُظهر الكترود النحاس، بعد تجفيفه ووزنه، زيادة في الكتلة قدرها 53.0mg

أ) ما هي جميع التفاعلات الكهروكيميائية التي يمكن أن تحدث في الأقطاب الكهربائية ؟

ب) أحسب كمون كل الكترود ؟

1. فسّر الظاهرة التي تحدث بعد حدوث تشغيل الدارة الكهربائية بها الكترودين . أكتب التفاعلات التي تحدث عند الأقطاب الكهربائية ؟

3. ما هي الكمية النحاس المحتواة في عينة الزنك التي تم تحليلها ؟

4. طعأ عبارة فرق الكمون قبل وبعد تشغيل البيلة ؟

التمرين 03:

يتم تحضير نصفين كهر وكيميائيين عند درجة حرارة°C 25 وتحت ضغط 1atm :

- النصف A : قطب البلاتين المغمور في محلول الحديد (II) والحديد (III) بنفس التركيز C.

- النصف B : قطب البلاتين المغمور في محلول التيتانيوم (III) والتيتانيوم (IV) بنفس التركيز C.

- الجزءان A و B مفصولان بجدار مسامي .

نطبق كمونات مختلفة و متتالية على التوالي :-1.0 V ; 0.5 V ; 0 V ; 1.0V = E_1-E_2 .

أ) لنتوقع الظواهر التي تحدث باستخدام الكمونات ورسم منحنيات الاستقطاب ؟.

ب) أكتب التفاعلات الكهروكيميائية عند القطبين. و حدد اتجاه التيار؟.

ج) أحسب نسب التراكيز Fe (III) / Fe (II) et Ti (IV) / Ti (III) عند الاتزان؟.

د) أحسب كمون كل قطب كهربائي؟.

نعطي:

$$Fe\ (III) / Fe\ (II) : E_0 = 0.70\ V \quad / \quad Ti\ (IV) / Ti\ (III) : E_0 = -0.15\ V$$

جامعة قاصدي مرباح ورقلـــة

كلية الرياضيات وعلـوم المادة

قـــسم الكيمياء

ماستر1 في الكيمياء التطبيقية و التحليلية

السنة الدراسية 2024 -2025 **الكيمياء الكهربائية (Electrochimie)**

الاستجواب الأول

تمرين 01 :

- عرف وسمي الكترود مرجعي من اختيارك وأعط رسم تخطيطي له ؟

- حدد تفاعلات الزوج (ox/red) واعط عبارة كمونه؟

-كيف يصبح هذا الكترود مرجعي ؟

-اشرح وأرسم كيف يتم تحديد كمون الكترود مجهول تجريبيا ؟

جامعة قاصدي مرباح ورقلـــة

كلية الرياضيات وعلـوم المادة

قـــسم الكيمياء

ماستر1 في الكيمياء التطبيقية و التحليلية

السنة الدراسية 2024 -2025 **الكيمياء الكهربائية (Electrochimie)**

الاستجواب الأول

التمرين 01 :

- عرف وسمي الكترود مرجعي من اختيارك وأعط رسم تخطيطي له ؟

- حدد تفاعلات الزوج (ox/red) واعط عبارة كمون الكترود الكالومال ؟

-ماهي مميزات الكترود المرجعي ؟

-اشرح وأرسم كيف يتم تحديد كمون الكترود مجهول تجريبيا ؟

جامعة قاصدي مرباح ورقلـــة

كلية الرياضيات وعلـوم المادة

قـــسم الكيمياء

ماستر1 في الكيمياء التطبيقية و التحليلية

السنة الدراسية 2024 -2025 **الكيمياء الكهربائية (Electrochimie)**

TDN°4

التمرين 01 :

ننجز مخبريا إلكتروليز لمحلول حامضي (حمض الكبريتيك pH=1) و كبريتات النحاس بتركيز 0.5 M (معامل الفعالية لأيون النحاس يساوي 0.8). المصعد من البلاتين و المهبط من البلاتين . مقاومة الخلية تساوي 0.65 فولط. فوف الجهد لثنائي الأكسجين يساوي 0.5 فولط عند 25 °م وفعالية ثنائي الأكسجين تساوي 1 حيث فوق الجهد لترسب النحاس مهمل.

تعطى الكمونات العيارية عند 25°م و pH= 0 :

$E°(Cu^{+2}/Cu) = 0,34$ V $E°(O_2/H_2O) = 1,23$ V, $E°(H_3O^+/H_2) = 0,00$ V, $E°(S_2O_8^{-2}/SO_4^{-2}) = 2,00$ V

1)- **أرسم مخططا للنظام**

2)- أكتب التفاعلات المصعدية والمهبطية مع إفتراض أن كثافة التيار ضعيفة.

3)- هات عبارة أقل فرق كمون مطبق بين طرفي الخلية لكي يتحقق الإلكتروليز مع تحديد كل حد من حدود العبارة.

4)- أحسب هذا الكمون.

5)- أرسم المنحنيات الفولطوامبيرومترية لهذا الإلكتروليز.

<u>التمرين02 :</u>

محلول $ZnSO_4$ تركيزه يساوي 0.1M ودرجة الحرارة 25C° ، pH=4 تؤخذ الضغوط الجزئية للغازات تساوي 1بار، المصعد والمهبط من البلاتين.

1- **حدد كل العينات المصعدية والمهبطية .واكتب التفاعلات الالكتروكميائية المناسبة لها ؟**
2- **احسب فرق الكمون المطبق بين الاكترودين ؟**
3- **في هذه الحالة هل يمكن ترسيب الزنك ؟**
4- **بين التفاعلات الانودية والكاتودية في منحنى E = f(i) ؟**

<u>المعطيات:</u> مقاومة الخلية 0.45 V

- **. فوق الجهد للهيدروجين على البلاتين يساوي 0.5 V .**
- **فوق الجهد للأكسجين على البلاتين يساوي 0.5 V** .

$E°H^+/H_2 = 0.0$ V, $E°\ S_2O_8^{-2}/SO_4^{-2} = 2.8$ V, $E°\ O_2 / H_2O = 1.23$ V , $E°\ Zn^{+2}/Zn = -0.759$ V

<u>التمرين 03:</u>

محلول من NaCl تركيزه 300غ/ل عند درجة الحرارة 25°م تؤخذ ضغوط الغازية مساوية لـ 1 بار. تفصل المحاليل الاليكتروليتية بغشاء اختياري النفاذية . الأنود من الغرافيت و الكاتود من الفولاذ.

تؤخذ pH القسم الأنودي و الكاثودي مساوية على التوالي 4 و 14.

1- أحصي كل التفاعلات الانودية و الكاتودية التي يمكن أن تحدث. و أكتب معادلاتها.

2- ثنائيتان أكسدة و إرجاع تشارك فقط في التفاعل الإجمالي للإلكتروليز . ماهما ؟

بإعتبار معطيات التمرين اشرح هل سبب عدم إشتراك الأزواج في التفاعل، ترموديناميكي أم حركي؟

3- أكتب معادلة التفاعل الإجمالي للالكتروليز.

4- أحسب كمون الثنائي الذي يتفاعل عند الأنود و الثنائي الذي يتفاعل عند الكاثود ، أثناء الإلكتروليز من أجل كثافة تيار يساوي $10\ A/dm^2$

5- أحسب فرق الكمون المطبق بين طرفي الإلكتروليز من أجل الحصول على تيار كثافته $10\ A/dm^2$، علما أن مقاومة الخلية هي 0,5V .

6- أحسب فرق ألكمون الأدنى $\Delta Emin$ إذا كان فوق الجهد الكاثودي و الأنوي معدومين. و ماذا يسمى فرق الكمون؟

المعـــــــطـيـــات

فعالية أيونات الكلورير تساوي 4

الكمونات العيارية عند 25°م و pH = 0

$E°O_2/H_2O = 1.23\ V/ENH$; $E°\ Cl_2/Cl^- = +1.36\ V/ENH$; $E°Na^+/Na = -2.7\ V/ENH$

فوق الجهد لإنطلاق غاز الكلور (Cl_2) على الغرافيت على الشكل : $\eta = 0.35 + 0.12 \log J$

فوق الجهد لانطلاق غاز الهيدروجين (H_2) على إلكترود الفولاذ من الشكل $\eta = -0.48 - 0.12 \log J$

(η) بالفولط و (J) ب A/cm^2

كتافة تيار تشكل الأكسوجسن (O_2) من رتبة $3\ mA/cm^2$ عند كمون انطلاق غاز Cl_2 على الأنود بكتافة $10\ A/dm^2$

$F = 96\ 500\ C/mol$ $R = 8.31\ USI$

<u>التمرين04 :</u>

تم رسم منحنيات الاستقطاب (الشكل 01 خلف الورقة) للاكترودات C_V الكربون الزجاجي و pt البلاتين و Hg الزئبق بخلية ثلاثية الالكترودات متصل بجهاز بوتونسيوستا في وسط حامضي لحمض H_2SO_4 (pH=0) و الكترود مرجع ECS

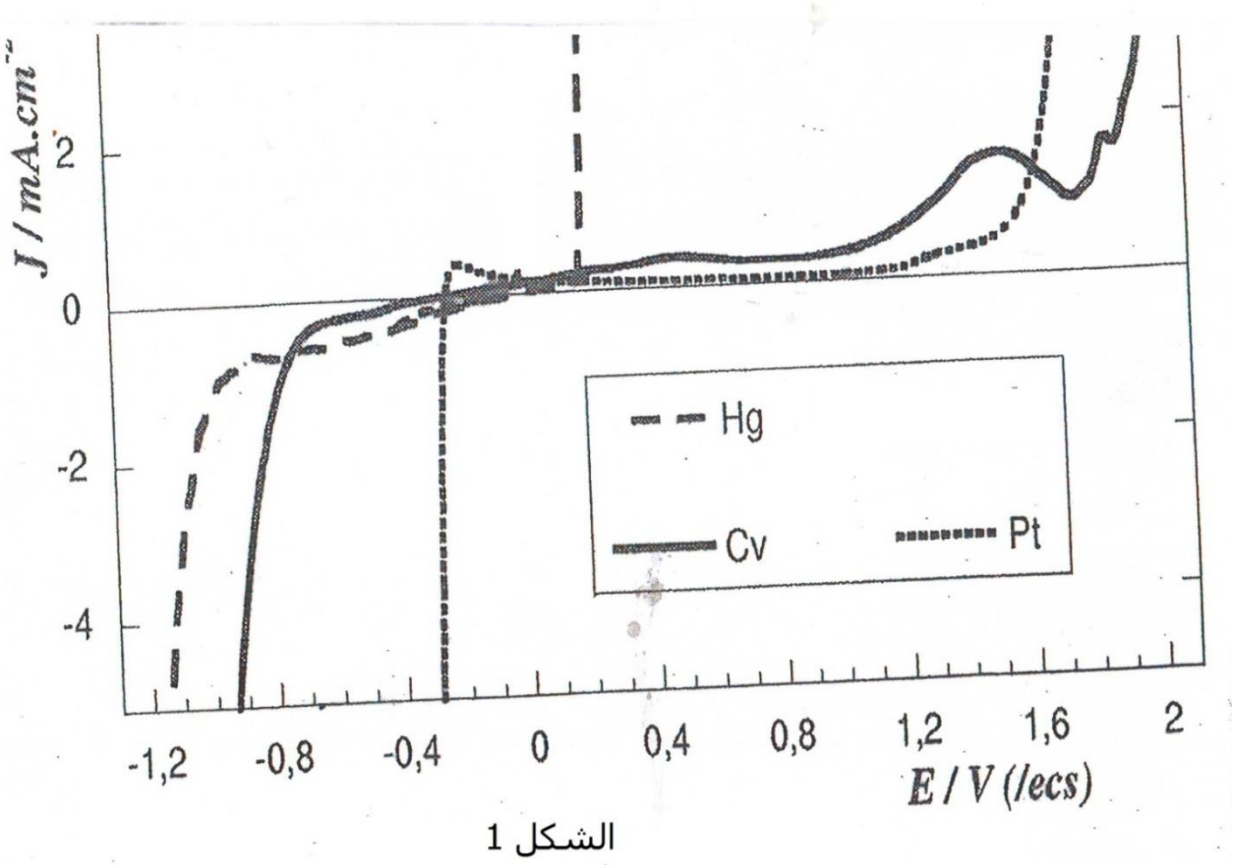
1. **لماذا نستعمل الكترود المرجع ECS**
2. **اوجد مجال الفاعلية لكل الكترود عند تيار $2mA/cm^2$**
3. **ماهو الالكترود الذي له مجال فعالية اكبر؟**
4. **اوجد فوق الجهد الهيدروجيني لكل الكترود**
5. **ماهي الالكترودات التي يمكن استعمالها لدراسة الأزواج التالية**

Cu^{2+}/Cu و Zn^{2+}/Zn و Pb^{2+}/Pb و Fe^{3+}/Fe^{2+}

المعطيات:

$E°_{Cu2+/Cu}$ = 0.34 V/ENH **$E°_{Fe^{+2}/Fe^{+3}}$= 0.77 V/ENH**

$E°_{Zn2+/Zn}$ = -0.76 V/ENH **$E°_{Pb+2/Pb}$ = - 0.13 V/ENH**



الشكل 1