

إمتحان السداسي الثاني في مقياس الكهروكيمياء والتآكل
السنة الثالثة PEST هندسة الطرائق

التمرين الأول :

- 1- ماهي شروط التآكل الكهروكيميائي للمعادن ؟
- 2- إليك المثالين التاليين :



- 3- ماذا تلاحظ بين التفاعلين من حيث إمكانية حدوث التآكل ؟
 - 4- ما الفرق بين التآكل العام والتآكل الموضعي وأيها أخطر ؟
 - 5- تعتبر الطريقة الكهروكيميائية في دراسة التآكل من أحدث الطرق أذكر نوعيها وحدد الفرق بينهما ؟
 - 6- اشرح مبدأ عمل طريقة فقد الوزن في دراسة التآكل ؟
 - 7- ماهي أنواع المشتطات حسب الآلية الكهروكيميائية لعملها وما الفرق بينها ، وضح برسم مبسط ؟
 - 8- أذكر أهم خصائص المشتطات ؟
- التمرين الثاني : إليك الجدول التالي :

طريقة الحماية الكاثودية		طريقة الاستقطاب		طريقة فقد الوزن Δm		تراكم المشتط (mg/l)
E%	$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	E%	$I_{corr} (mA/cm^2)$	E%	$V (g \cdot m^2/h)$	بدون مشتط
	9.42		0.05		39.57	
	40.89		0.03		14.21	50
	63.83		0.02		7.69	100
	97.01		0.01		3.94	200
	118.90		0.008		2.65	300

- $$- \text{ (9) } = \text{ (2) }$$

امتحان السوابق الثاني في الكيمياء التحليلية

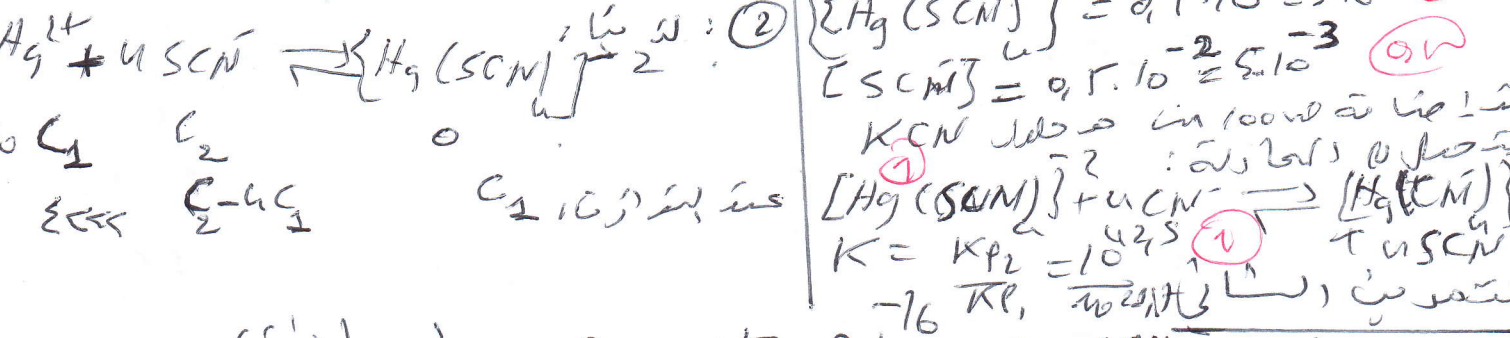
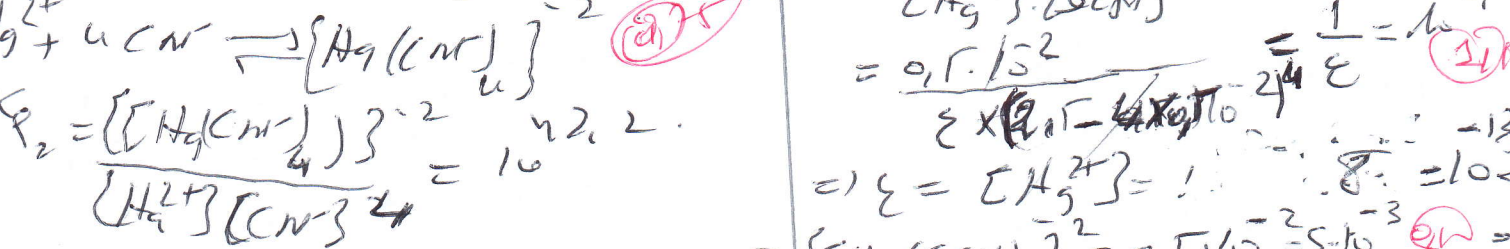
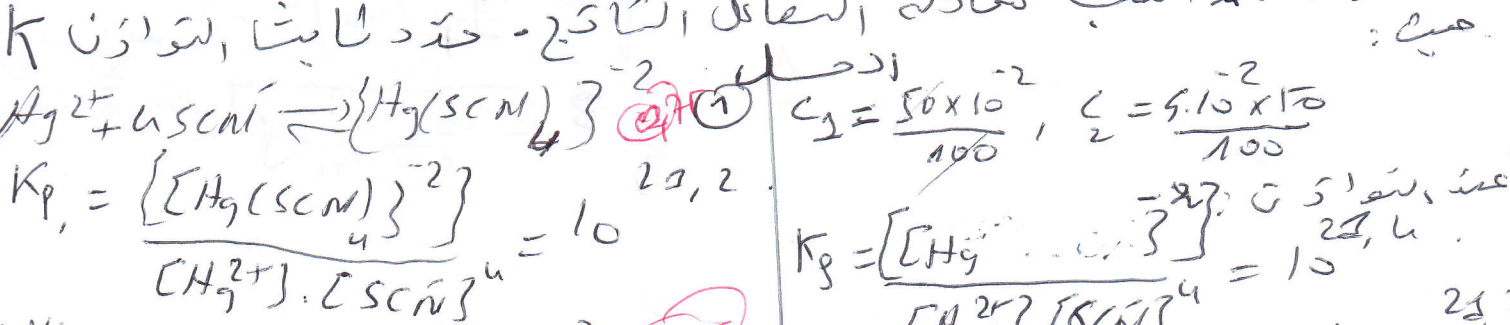
PESTC.p

التمرين الأول: شاردة Hg^{2+} تشكل معقد رياضي، لتاسقا مع شاردة (SCN) ثابت ثباته $K_1 = 10^{22.7}$ ومع ايون CN^- معقد رياضي لتاسقا ثابت ثباته $K_2 = 10^{42.5}$. * اكتب معادلتا التثاقل لهذا المعقدين

نموذج لمعقد من شرات الزئبق ثباته $10^{22.7}$ مع SCN^- من

K_{SCN} ثباته $10^{22.7}$. * اكتب تراكيز الأنواع الكيميائية لهذا المعقد

عند التوازن. * ضعيف لهذا المعقد. لمعقد من معقد K_{CN} ثباته $10^{42.5}$. * اكتب معادلة التثاقل الناتج. حدد ثابت التوازن K حيث:



I - لدينا ملح $Zn(CN)_2$ ذو $pK_s = 3.0$ (نصح السوابق)
 1 - اكتب دو يائية هذا الملح في الماء المقطر.
 2 - اكتب معادلات دو يائية وجود معقدات ثباته K_1, K_2, K_3 كين يؤثر الـ pH على "S"؟

3 - اكتب معادلات دو يائية عند $pH = 3$. $K_a(HCN/CN^-) = 6.2 \cdot 10^{-10}$

II - نقرض ان أحد المالحين قد ترسب اطلاقا من شرات الزئبق:
 ملح $AgCN$ أو ملح $AgSCN$. إذا كانت اشارة هذه التثاقل
 تؤدي إلى زيادة دويان هذا الملح (الراسب) فما هو الملح المترسب
 ولماذا؟

القلب الصفحة

$$K_s = [Ag^+] \cdot [CN^-]^2$$

$$= S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.5 \times 10^{-16}}{4}} = 4.21 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

زيادة التركيز في وجود $AgCN$ لن يتغير Ag^+ في وجود $AgCN$ فقط Ag^+ في وجود $AgCN$ فقط Ag^+ في وجود $AgCN$ فقط

$$S = [Ag^+] = 2S = [CN^-] + [HCN]$$

$$S = [CN^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

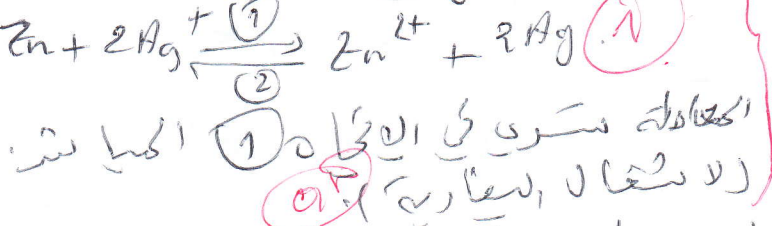
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^2}$$

$$S = 5.45 \times 10^{-2}$$

1- بواسطة حبر ملوح نصف بطارية ميثان من صفيحة Zn بقطر 5 سم في 100 مل من محلول $ZnSO_4$ بتركيز $10^{-4} M$ ونصف بطارية ميثان من كبريتات Ag بقطر 5 سم في 100 مل من محلول $AgNO_3$ بتركيز $10^{-2} M$. عند استكمال البطارية ازدادت كتلة الكاثود الفضة أيضا تساوت الكتلة المتولدة والمفروضة ثابت سرعة $A = 10^{-4} \text{ mol/s}$. اكتب المعادلة الكيميائية لاجزاء البطارية مع تحديد اتجاه هذا التفاعل؟

2- ما هي كمية الزم بزيادة نصف بطارية (Q)؟
 3- اكتب التغير في الكتلة Δm لالكاثود الفضة والتغير في التوكنت ΔC لسوادر Zn^{+2} خلال هذه التمرية ثم اكتب التغير النهائي ΔC لسوادر Zn^{+2} .

$$M_{Ag} = 107.9 \text{ g/mol}, M_{Zn} = 65 \text{ g/mol}$$



2- حساب Q :

$$Q = I \times t = 15 \cdot 10^{-3} \times 3600 = 270 \text{ C}$$

3- حساب Δm و ΔC (الكتلة المتولدة من Ag):

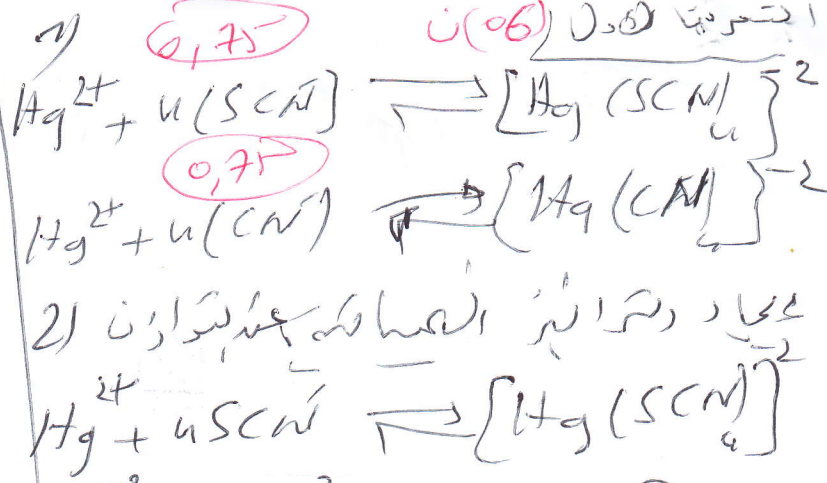
$$\Delta m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{z} = \frac{270}{96500} \times \frac{107.9}{1} = 0.302 \text{ g}$$

$$\Delta C = \frac{\Delta n}{V} = \frac{\Delta m}{M \times V} = \frac{0.302}{65 \times 100 \cdot 10^{-6}} = 4.64 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

وكتلة التوكنت (الكتلة):

$$C = C_0 + \Delta C = 10^{-4} + 4.64 \cdot 10^{-4} = 5.64 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

1- التمدد (06) ن



$\epsilon = \frac{2.1 \cdot 10^{-2} - 4 \times 10^{-2}}{0.1 \cdot 10^{-2}} = 0.1 \cdot 10^{-2}$

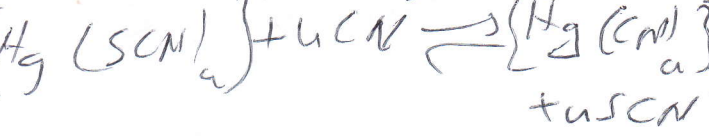
$[Hg^{2+}] = \frac{50 \times 10^{-2}}{100}$
 $[SCN] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 50}{100} = 5 [Hg^{2+}]$

حيث Hg^{2+} هو المتفاعل الوحيد
 $K_p = 10^{22.7}$ فالمتفاعل كيميائي
 ويتحول إلى كمية اليسار
 (تتبدل المعقد)
 في مركز صغرى جداً حسب
 التمدد

$K_p = 10^{22.7} = \frac{[Hg(SCN)_u]^{2-}}{[Hg^{2+}] \cdot [SCN]^u}$
 $= \frac{95 \cdot 10^{-2}}{\epsilon (0.1 \cdot 10^{-2})^u}$

$\epsilon = [Hg^{2+}] = \frac{1}{10^{22.7} \cdot (0.1 \cdot 10^{-2})^3 \times 10} = 8.10$
 $[Hg^{2+}] = 8.10^{-15.7} M$
 $[SCN] = 0.1 \cdot 10^{-2} M$
 $[Hg(SCN)_u]^{2-} = 95 \cdot 10^{-2} M$

3- عند ضغط معتدل من
 KCN معدل
 فائز التفاعل هو في تفاعل قياسي
 بين SCN^- و CN^-
 ولذا $K_p \gg K_p$
 حيث فائز التفاعل هو $[Hg(CN)_u]^{2-}$
 في مركز صغرى جداً حسب

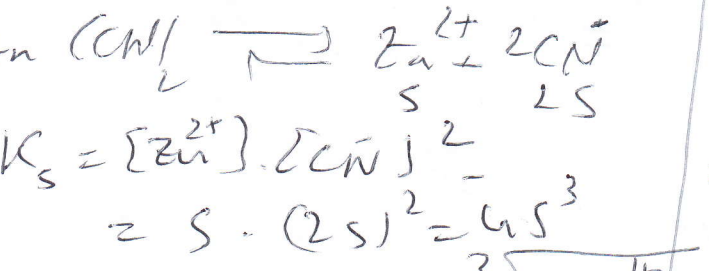


حيث K ثابت التوازن
 $K = \frac{[Hg(CN)_u]^{2-} [SCN]^u}{[Hg(SCN)_u]^{2-} [CN]^u}$

$K = K_p = \frac{10^{22.7}}{10^{24.7}} = 10^{-2}$

1- ذلك بالنظر إلى أن المتفاعل واحد
 فائز التفاعل هو في تفاعل قياسي
 بين SCN^- و CN^-
 حيث فائز التفاعل هو $[Hg(CN)_u]^{2-}$
 في مركز صغرى جداً حسب

التمدد، الثاني (07) ن



$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-16}}{4}} = 4.11 \cdot 10^{-6}$

2- عند ضغط معتدل من

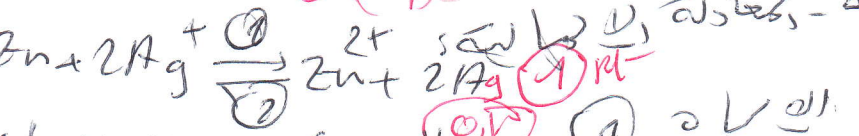
لخصت الحسابات في جدول
 $S = 5,75 \cdot 10^{-2}$
 الماء المقطر: $10^{-7} M$

$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]}$$

II - الملح $AgCN$ يحتوي على القاعدة CN^- وهي قاعدة خاملة لأن K_b صغير نسبيًا H^+ لأن هذا الملح لا يتأثر بوجود

الماء $AgCN$ يحتوي على القاعدة CN^- وهي قاعدة ضعيفة نسبيًا H^+ وبالنسبة إلى K_b يتقارب في وجود

الأملاح (المسترسب هو $AgCN$)
 4 - المعادلة الكيميائية:



2 - $Q = E \times t = 12 \times 3600$

3 - $Q = 270 C$
 3 - $Q = 270 C$ (المسترسب هو Ag)

$$\Delta m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{z} = \frac{270}{96500} \times \frac{107,9}{2} = 0,3019$$

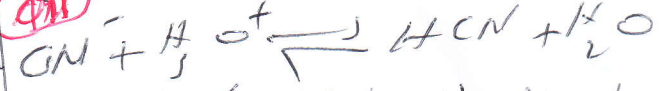
$$\Delta m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{z} = \frac{270}{96500} \times \frac{61}{2} = 0,0809$$

$$VC = \frac{\Delta h}{u} = \frac{\Delta m}{M \times v} = \frac{0,0809}{65,100 \cdot 10^{-3}} = 0,0137$$

$$C = C_0 + \Delta C = 0,1 + 0,0138 = 0,1138$$

$$C = 2,13 \cdot 10^{-2} M$$

علاقة $AgCN$ مع قاعدة ضعيفة
 ثبت فيوشون H_3O^+ في الوسط
 انخفضت نسبة $AgCN$



وبالنسبة إلى $AgCN$ يتقارب في وجود
 2 - $S = [CN^-]$

$$2S = [CN^-] + [HCN] = [CN^-] + [CN^-] \cdot [H_3O^+]$$

$$2S = [CN^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$[CN^-] = \frac{2S}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

بالعوض في ثابت K_s لنحصل على:

$$K_s = [Zn^{2+}] \cdot [CN^-]^2 = \frac{S^3}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2}$$

$$K_s = \frac{4S^3}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^2}$$

نلاحظ أن $AgCN$ يتقارب في وجود H^+ في الوسط $PH = 3$

$$[H_3O^+] = 10^{-3} M$$

$$C = 2,13 \cdot 10^{-2} M$$

Corrigé type chimie de surface et interface.

① on trace $v = f(p)$ $\Rightarrow$ Isotherme de type I monolayer (0,5 pts)

② Isotherme Freundlich $v = K p^h$ où $h = \frac{v}{v_m} = K p^{\frac{1}{n}}$ (1 pt)

$$\ln v = \ln K + n \ln p$$

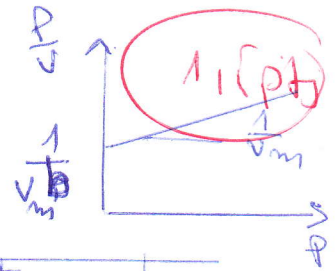
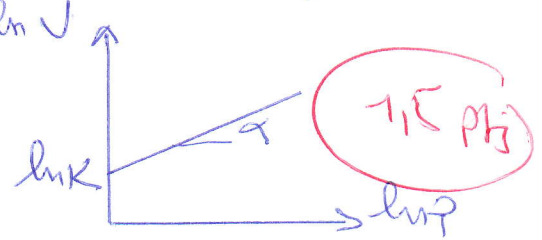
$$n = \text{pente} = \frac{\Delta \ln v}{\Delta \ln p} = 0,26$$

$$\ln K = \text{ordonnée à l'origine} = 3 \Rightarrow K = e^3 = 20,09 \text{ min}^3$$

$$v = 20,09 \cdot p^{0,26}$$

Tableau ① (3,5 pts)

$\ln v$	2,839 ... etc	3,511
$\ln p$	-0,693 ... etc	1,252



③ Langmuir : $v = v_m \frac{b p}{1 + b p} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1 + b p}{v_m b p}$ (1 pt)

$$\frac{p}{v} = \frac{p + b p^2}{v_m b p} = \frac{1}{v_m b} + \frac{p}{v_m}$$

Tableau ② (1,75 pts)

$\frac{p}{v}$	0,029 ... etc	0,1
p	0,5 ... etc	3,0

$$\text{Pente} = \frac{1}{v_m} = 25,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-3} \Rightarrow v_m = 39,73 \text{ min}^3$$

$$\text{ordonnée à l'origine} = \frac{1}{v_m b} = 17,5 \cdot 10^{-3}$$

$$b = 1,44 \cdot \text{N}^{-1} \text{ m}^2$$

$$v_m = 38,4 \text{ min}^3$$

$$\text{③ } 1 = \frac{P v_m}{R T} = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ mole}$$

$$\text{nbr de molecules} = 4,699 \cdot 10^{17} \text{ molecules N}_2$$

J. Boukerche