الكيمياء: (7 نقط)

تستعمل حلمأة الإسترات في وسط قاعدي لتحضير الكحولات انطلاقا من مواد طبيعية، ولها أيضا تطبيقات أخرى في ميدان الطب والصناعة.
يهدف هذا التمرين إلى تتبع تطور تفاعل ميثانوات المثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بقياس المواصلة وإلى دراسة عمود ذي محروق (pile à combustible) باستعمال الميثانول الناتج.

الجزء 1 : دراسة حلمأة إستر في وسط قاعدي

المعطيات:

- تمت جميع القياسات عند 25°C.
- يعبر عن المواصلة G عند لحظة t بالعلاقة : $G = K.\sum \lambda_i.[X_i]$، حيث λ_i الموصلية المولية الأيونية للأيون X_i و $[X_i]$ تركيزه في المحلول و K ثابتة الخلية قيمتها $K = 0,01m$.
- يعطي الجدول التالي قيم الموصلية المولية الأيونية للأيونات المتواجدة في الوسط التفاعلي:

الأيون	Na^+_{aq}	HO^-_{aq}	$HCO^-_{2(aq)}$
λ ($S.m^2.mol^{-1}$)	$5,01.10^{-3}$	$19,9.10^{-3}$	$5,46.10^{-3}$

- نهمل تركيز أيونات $H_3O^+_{aq}$ أمام باقي تراكيز الأيونات المتواجدة في الوسط التفاعلي.

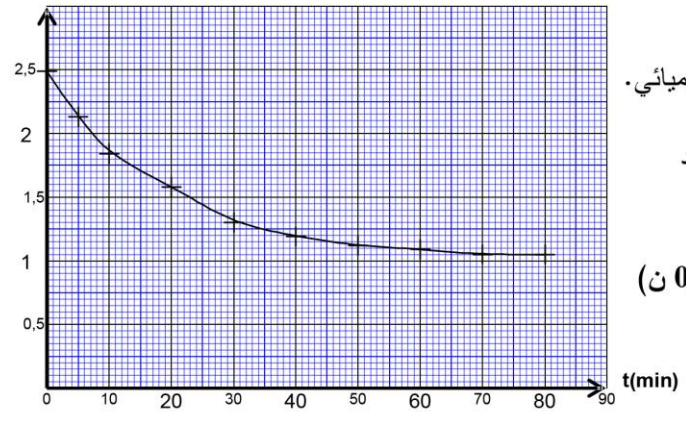
نصب في كأس حجما $V = 2.10^{-4}m^3$ من محلول S_B لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{aq} + HO^-_{aq})$ تركيزه $C_B = 10mol.m^{-3}$؛ و نضيف إليه ،عند لحظة t_0 نعتبرها أصلا للتواريخ، كمية المادة n_E لميثانوات المثيل مساوية لكمية المادة n_B لهيدروكسيد الصوديوم في المحلول S_B عند أصل التواريخ.

(نعتبر أن حجم الخليط يبقى ثابتا $V = 2.10^{-4}m^3$)

مكنت الدراسة التجريبية من الحصول على المنحنى الممثل لتغيرات المواصلة G بدلالة الزمن (الشكل 1).

ننمذج التحول المدروس بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$HCO_2CH_{3(aq)} + HO^-_{aq} \longrightarrow HCO^-_{2(aq)} + CH_3OH_{(aq)}$$



الشكل 1

1.1- اجرد الأيونات المتواجدة في الخليط عند لحظة t . **(0,75 ن)**

1.2- أنشئ الجدول الوصفي لتطور هذا التحول الكيميائي. (نرمز ب x لتقدم التفاعل عند لحظة t) **(1 ن)**

1.3- بيّن أن المواصلة G في الوسط التفاعلي، عند لحظة t تحقق العلاقة :

$$G = -0,72x + 2,5.10^{-3}\ (S)$$ **(1 ن)**

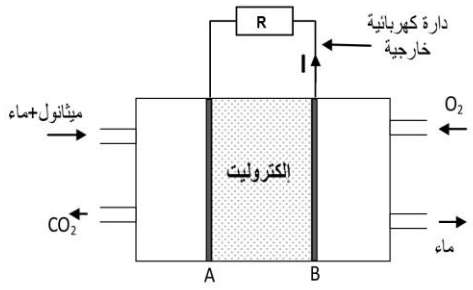
1.4- علل تناقص المواصلة G أثناء التفاعل. **(0,5 ن)**

1.5- أوجد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$. **(1 ن)**

الجزء 2 : دراسة عمود ذي محروق

يتكون هذا العمود من مقصورتين يفصل بينهما إلكتروليت حمضي يلعب دور القنطرة الأيونية وإلكترودين A و B .
عند اشتغال العمود يتم تزويده بالميثانول السائل وغاز ثنائي الأوكسجين . (الشكل2)

المعطيات:
- ثابتة فاراداي: $F = 96500\ C.mol^{-1}$
- الكتلة الحجمية للميثانول السائل: $\rho = 0,79 g.cm^{-3}$
- الكتلة المولية للميثانول: $M(CH_3OH) = 32 g.mol^{-1}$ ،
- المزدوجتان (مختزل / مؤكسد) المتدخلتان في هذا التحول هما : $(O_{2(g)} / H_2O_\ell)$ و $(CO_{2(g)} / CH_3OH_\ell)$.



الشكل2

خلال اشتغال العمود، يحدث عند أحد الإلكترودين تحول ننمذجه بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + a.H^+ + b.e^-$$

2.1- حدد المعاملين a و b . **(0,5 ن)**

2.2- عيّن من بين الإلكترودين A و B (الشكل 2) الإلكترود الذي يحدث عنده هذا التفاعل. علل الجواب. **(0,5 ن)**

2.3- اكتب المعادلة المنمذجة للتحول الحاصل عند الإلكترود الآخر، وأعط اسمي الإلكترودين A و B . **(0,75 ن)**

2.4- يزود العمود الدارة الخارجية بتيار كهربائي شدته $I = 45mA$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 1h30\min$ من الاشتغال.
أوجد الحجم V للميثانول المستهلك خلال Δt. **(1ن)**