

## Cinétique Chimique et Electrochimie (C232)

Contrôle N°2 (Durée 1h30 min)

## Exercice 1 (7 points)

L'adsorption de l'oxyde carbone sur 2,964 g de charbon activé a été étudiée à 0°C. On mesure le volume de gaz adsorbé, sous différentes pressions P et ramené aux conditions NTP. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

<b>P (mmHg)</b>	73	180	309	540	882
<b>V (cm<sup>3</sup>)</b>	7,5	16,5	25,1	38,1	52,3

- Montrez, graphiquement, que les résultats satisfont l'isotherme de FREUNDLICH. Calculez les constantes de cette équation.
- Montrez aussi que ce système suit également l'isotherme de LANGMUIR et calculez les constantes de cette isotherme.
- À partir de ces résultats, calculez le volume d'oxyde de carbone adsorbé par 1 g de charbon activé en équilibre avec une pression de 400 mmHg de CO, dans chaque cas.
- Déterminer l'écart en %, obtenu pour  $v_{\max}$ , entre les deux méthodes.

## Exercice 2 (7 points)

Le volume d'azote adsorbé par gramme de SiO<sub>2</sub> à 77°K évolue, en fonction du rapport de la pression partielle d'azote P et de la tension de vapeur P<sub>0</sub>:

<b>V (ml/g)</b>	30	34	38	40	45	48	52	59	72	108
<b>P/P<sub>0</sub></b>	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80

- Tracer l'isotherme d'adsorption  $V = f(P/P_0)$ . Quel est le type d'isotherme obtient-on ? Donner l'équation qui permet de déterminer la surface spécifique du SiO<sub>2</sub>.
- Déterminer les constantes de l'équation proposée.
- Calculer la surface spécifique du SiO<sub>2</sub>, en m<sup>2</sup>/g, sachant que l'aire occupée par une molécule d'azote est de  $16.20 \text{ \AA}^2$ .
- Calculer  $\Delta H$  (adsorption) pour N<sub>2</sub> (conditions normales) à 1 atm si 200 cm<sup>3</sup> sont adsorbés par 1 kg de SiO<sub>2</sub> à 100°K et 20 cm<sup>3</sup> sont adsorbés à 0°C.

## Exercice 3 (6 points)

- On plonge une électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ à pH} = 1.$$

- Donner l'expression du potentiel pris par l'électrode de platine.
  - Calculer ce potentiel.
- On plonge une autre électrode de platine dans une solution contenant les ions aux concentrations suivantes :  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer le potentiel de cette électrode.
  - On relie ces deux demi-piles par un pont électrolytique.
    - Faire un schéma de la pile. Indiquer la polarité de chaque électrode ainsi que le sens de circulation des électrons lorsque la pile débite dans un conducteur ohmique.
    - Déterminer la force électromotrice, E, de cette pile.
    - Ecrire les deux demi réactions d'oxydoréduction et l'équation de fonctionnement de cette pile.

Données :  $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V}$  et  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 \text{ V}$ .

Corrigé Type EMD2

Exercice1 : (7points)

1- L'isotherme de FREUNDLICH est de la forme :  $V/V_{max} = k P^{1/n}$

0,5Pts

$$\ln y = \ln k + (1/n) \ln P$$

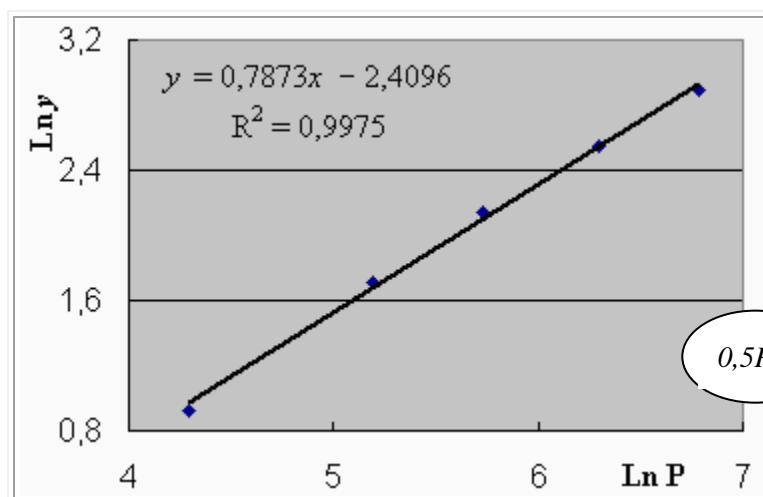
0,5Pts

La variable y représente la quantité exprimée dans les conditions NTP de gaz adsorbé sur le charbon actif à la pression expérimentale P. Le traitement des données numériques par un outil comme Excel donne les résultats observables dans la figure qui suit (en n'oubliant pas de ramener les quantités adsorbées par gramme de sorbant) :

0,5Pts

$\ln y = \ln v/v_{max}$	0,84	1,8	2,2	2,6	2,9
$\ln P$	4,29	5,19	5,73	6,29	6,78

0,5Pts



0,5Pts

Le coefficient de corrélation de la droite  $\ln y = f(\ln P)$  est voisin de l'unité. Par conséquent ce système est bien représenté par l'isotherme de FREUNDLICH. De plus, la régression linéaire indique que l'ordonnée à l'origine est égale à  $-2,4096 = \ln k$  et la pente à la droite est égale à  $1/n = 0,7873$ .

Par conséquent,

0,5Pts

$$k = 0,0899 \text{ et } n = 1,27.$$

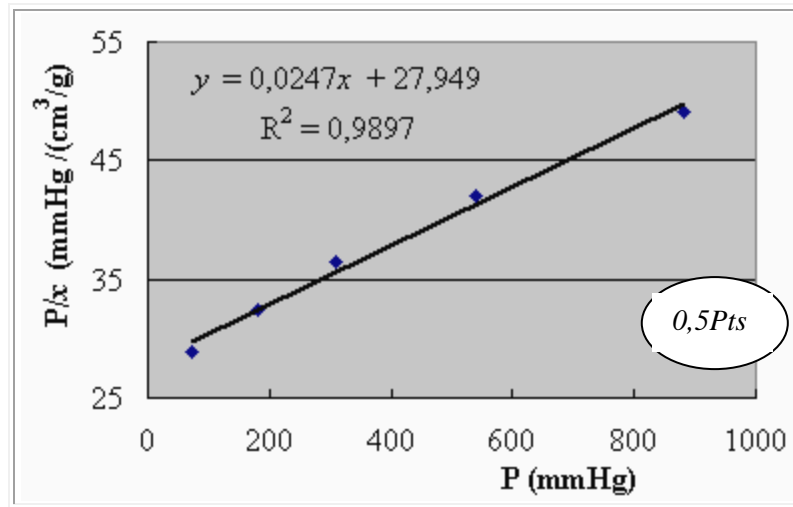
0,5Pts

2- L'isotherme de LANGMUIR s'écrit:

$$\frac{P}{x} = \frac{1}{\alpha} + \frac{bP}{\alpha}$$

0,5Pts

À nouveau le traitement des données par Excel donne les résultats qui apparaissent sur la figure qui suit :



La relation  $P/x = f(P)$  est bien représentée par une droite : le système suit l'isotherme de LANGMUIR. De l'ordonnée à l'origine on obtient la valeur de  $a$  :

$$1/a = 27,949 \text{ et } a = 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ (cm}^3\text{/g)/ mmHg} \quad (0,5Pts)$$

et  $b/a = 0,0247$ ; Donc  $b = 0,0247 \times 3,58 \cdot 10^{-2} \text{ (mmHg)}^{-1}$

$$b = 0,884 \cdot 10^{-4} \text{ (mmHg)}^{-1} \quad (0,5Pts)$$

3- Pour connaître la quantité de CO adsorbé sous la pression de 400 mmHg, il suffit d'effectuer les applications numériques appropriées. Dans le cas de l'isotherme de FREUNDLICH, on obtient :

$$\ln y = 0,7873 \ln P - 2,4096 = 0,7873 \times \ln 400 - 2,4096 = 4,717 - 2,4096$$

$$\ln y = 2,307 \text{ et } y = 10,05 \text{ cm}^3\text{/g} \quad (0,5Pts)$$

Dans le cas de l'isotherme de LANGMUIR, le calcul donne :

$$400 / x = 1/a + b P / a = 27,949 + 0,0247 \times 400 = 37,829$$

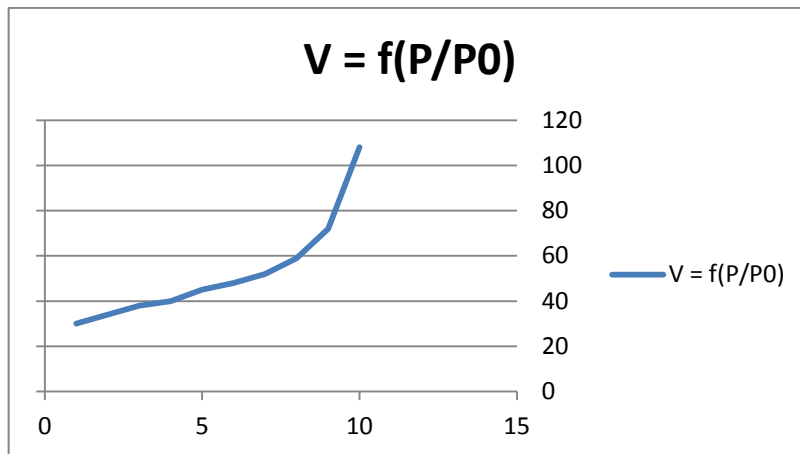
$$x = 400 / 37,829 = 10,57 \quad x = 10,57 \text{ cm}^3\text{/g} \quad (0,5Pts)$$

Il est intéressant de voir que les deux méthodes ne donnent pas le même résultat. L'écart est cependant limité à quelque 5 %.

(0,5Pts)

## Exercice 2 (7 points)

- a. Le tracé de l'isotherme d'adsorption  $V = f(P/P_0)$  pour  $P/P_0$  donne la courbe suivante :

0.5 Pt

C'est l'allure d'une isotherme de **type II**. L'équation qui permet de déterminer la surface spécifique du  $\text{SiO}_2$  c'est :

$$S = \frac{V_m}{22400} \times \sigma m \times N \times 10^{-20} m^2 \quad (\text{Eq. 1}), \quad \underline{0.25 \text{ Pt}}$$

où  $N$  c'est le nombre d'Avogadro :  $N = 6.023 \cdot 10^{23}$  et où  $V_m$  c'est le volume d'azote adsorbé à la saturation (formation d'une couche monomoléculaire). Ce volume est déterminé en utilisant l'équation de l'isotherme BET :

$$\frac{V}{P} = \frac{V_m \times C \times P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]} \quad (\text{Eq. 2}) \quad \underline{0.25 \text{ Pt}}$$

Les constantes de cette équation sont :  $V_m$  et  $C$ . Pour déterminer ces deux constantes, il suffit de linéariser l'équation 2, ce qui donne :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \times V_m} + \frac{C - 1}{C \times V_m} \times \frac{1}{P_0} \quad \text{Soit} \quad \frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \times V_m} + \frac{C - 1}{C \times V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

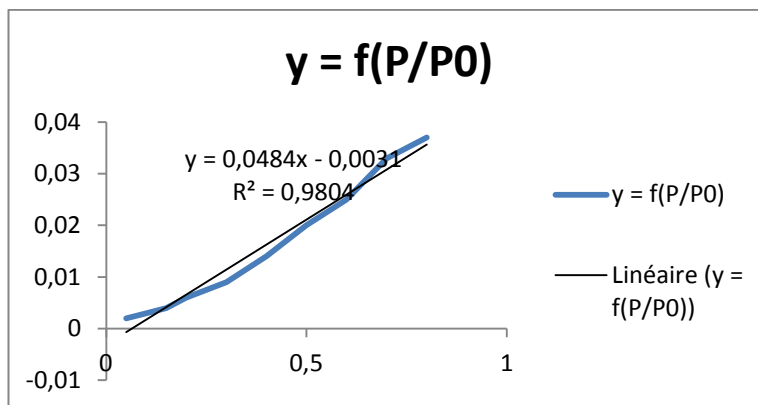
0.5 Pt

En remarquant que :  $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = f(P/P_0)$  c'est l'équation d'une droite de pente :  $\frac{C - 1}{C \times V_m}$  et

d'ordonnée à l'origine :  $\frac{1}{C \times V_m}$ , il suffit de compléter le tableau des données et de tracer

$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$  en fonction de  $P/P_0$ . On obtient la droite suivante :

0.5 Pt

0.5 Pt

On trouve : une pente :  $\frac{C-1}{C \times V_m} = 0.048$  0.5 Pt

l'ordonnée à l'origine :  $\frac{1}{C \times V_m} = 0.0031$ . 0.5 Pt

Il reste à résoudre le système d'équations à deux inconnues ainsi obtenu. La résolution donne :

$V_m = 19.57 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $C = 0.1118$ . 0.5 Pt x2

- b. Pour calculer la surface spécifique du  $\text{SiO}_2$ , en  $\text{m}^2/\text{g}$ , on utilise l'équation 1 et l'application numérique donne :

$$S = \frac{19.57}{22400} \times 16.20 \times 10^{-20} \times 6.026 \times 10^{23} = 85.25 \text{ m}^2 \quad \underline{0.25 \text{ Pt}}$$

- c. Pour calculer de  $\Delta H$  (adsorption) pour  $\text{N}_2$  (conditions normales) à 1 atm si  $200 \text{ cm}^3$  sont adsorbés par 1 kg de  $\text{SiO}_2$  à  $100^\circ\text{K}$  et  $20 \text{ cm}^3$  sont adsorbés à  $0^\circ\text{C}$ , il faut appliquer l'équation :

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{diff}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \underline{0.5 \text{ Pt}}$$

En appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \underline{0.5 \text{ Pt}}$$

et en supposant que le gaz est parfait, ( $PV = nRT$ ) on en déduit que :  $\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$  0.25 Pt

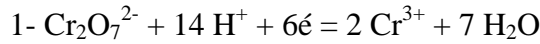
ce qui donne :  $\ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H_{ads} = R \left( \frac{T_2 \times T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{V_1}{V_2}$  0.25 Pt x2

**Application Numérique :**

$$T_1 = 0 + 273 = 273^0 K; T_2 = 100^0 K; V_1 = 20cm^3; V_2 = 200cm^3 \text{ et } R = 2cal /(^0 K \times mol)$$

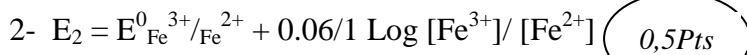
$$\Rightarrow \Delta H_{ads} = \frac{273 \times 100 \times 2 \times \ln 20 / 200}{273 - 100} = -725.895cal / mol \quad \underline{0.25 Pt \times 2}$$

**Exercice 3 : (6 points)**



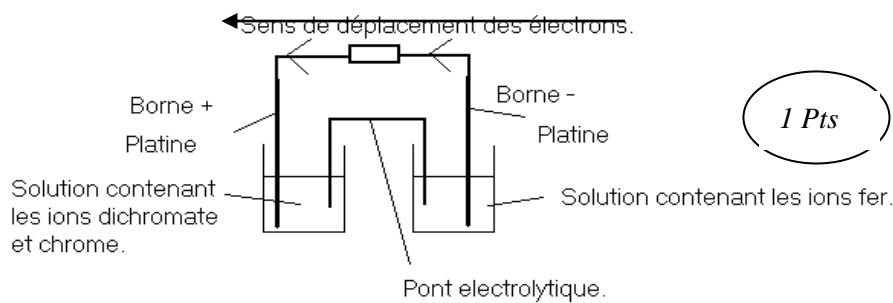
a-  $E_{\text{electrode}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 0.06/6 \text{ Log } ([Cr_2O_7^{2-}] [H_3O^+]^{14}) / [Cr^{3+}]^2$  (0,5Pts)

b-  $E_1 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 0.01 \text{ Log } (10^{-2} \cdot (10^{-1})^{14} / (10^{-3})^2)$   
 $= 1.33 - 0.01 \times 10$   
 $= 1.23 \text{ V}$  (0,5Pts)



$= 0.77 + 0.06 \text{ Log } 10^{-1} / 10^{-3}$   
 $= 0.89 \text{ V}$  (0,5Pts)

3- a- Schéma d'une pile : Sens de déplacements des électrons



b-  $U_{pile} = E_+ - E_- = 1.23 - 0.89 = 0.34 \text{ V}$  (1 Pts)

c- Equation bilan globale de la pile :

- Elle suit la règle du gamma : (0,5Pts)
- Pole positif (1):  $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$
- Pole négatif (2):  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$  (0,5Pts)
- Bilan global : (1) + 6x(2)
- $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6Fe^{2+} = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O + 6 Fe^{3+}$  (0,5Pts)