



مسابقة الدخول إلى الدكتوراه - الطور الثالث 2022 - 2023
السبت 21 جانفي 2023
الشعبة: كيمياء

الميدان : علوم المادة

اختبار في مادة: Méthodes physico-chimiques d'analyse
اختبار في المادة المشتركة

الموضوع الثاني المدة: 01 سا و 30 د

Exercice 01(6pts)

On veut déterminer la concentration (mol/L) de deux sels A($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) et B($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) dans un échantillon inconnu en solution aqueuse. On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris isolément en solution aqueuse ainsi que de la solution échantillon à analyser. Le trajet optique des cuves utilisées est 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

Le composé A ($1.5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) présente une absorbance de 0.714 à 510 nm et de 0.0097 à 575 nm.

Le composé B ($6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) présente une absorbance de 0.298 à 510 nm et de 0.757 à 575 nm.

La solution à doser présente une absorbance de 0.40 à 510 nm et de 0.577 à 575 nm.

- Calculer les 4 coefficients d'absorption molaire $\epsilon_{A(510)}$, $\epsilon_{A(575)}$, $\epsilon_{B(510)}$, $\epsilon_{B(575)}$
- Calculer les concentrations molaires (mol.L^{-1}) des deux sels A et B dans la solution échantillon.

المصدر الأول لمذكرات التخرج في الجزائر

Exercice 02(7pts)

a) Sachant que la fréquence fondamentale du monoxyde de carbone est de 2135 cm^{-1} dans le tétrachlorure de carbone comme solvant, calculer la masse réduite et en déduire la constante de force de la liaison de cette molécule dans ces conditions.

b) Comment peut on différencier par spectroscopie infra rouge entre L'acétophénone et le benzaldehyde.

Exercice 03(7pts)

a) Le signal de résonance pour un proton est décalé de 90 Hz par rapport au TMS lorsqu'il est mesuré avec un appareil à 60MHz. Que deviendrait ce décalage avec un appareil à 200MHz.

b) Un ester carboxylique de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ présente les signaux suivants sur son spectre RMN ^1H : 2 ppm (s), 2.9 ppm (t), 4.3 ppm (t), 7.8 ppm (s)

A partir de ces données, trouver la formule développée correspondante avec explication.



مسابقة الدخول إلى الدكتوراه — الطور الثالث
2022 - 2023
السبت 21 جانفي 2023

التخصص: كيمياء البيئة

الشعبة: كيمياء

اختبار في مادة: catalyse et environnement

اختبار في مادة التخصص

الموضوع الأول المدة: 02 سا و 00 د

Question : (4pts)

- Donner les différents types de la pollution de l'air et de l'eau.

Exercice 1 : (8 pts)

L'adsorption physique d'un alcane (butane) est suivie à 0°C en mesurant le volume de gaz adsorbé ramené à 1 atm. Sur un échantillon de 5 g de l'oxyde de Titanium:

P (k.Pa)	7,07	11,3	18,3	26,7	43,7
V (mL)	2,94	3,82	4,85	5,89	8,07

La relation de B.E.T est:

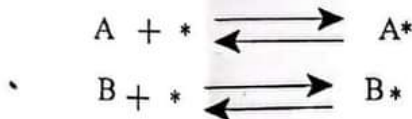
$$\frac{C-1}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

1. Calculer le volume d'alcane (V_m) nécessaire pour recouvrir l'oxyde de Titanium par une couche monomoléculaire.
2. Calculer la constante C de l'isotherme $B.E.T$ pour cette expérience.
3. Quelle est la surface spécifique de cet échantillon ?

Données : Pression de liquéfaction du butane à 0 °C : 101 kPa. Surface occupée par une molécule de butane : $32,1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

Exercice 2 : (8 pts)

Soient deux types d'adsorption sur le même site actif (*)



En utilisant l'isotherme de Languir, déterminer:

1. Les expressions de vitesse des éléments A^* et B^* formés.
2. L'expression de la concentration totale.
3. Les expressions des concentrations à l'équilibre des espèces adsorbées.

Avec :

S : la surface totale

θ : fraction des sites occupés (θ : varié en fonction de taux de recouvrement : $(0 < \theta < 1)$).

θS : la surface des sites occupés.

$(1 - \theta)S$: la surface des sites libre

Application

Co-hydrogénation catalytique en phase liquide de p-xylène (A) et de tétraline (B).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant:

Vitesse total d'hydrogénation expérimentale	8,5	9,4	10,4	11,3
$C_A(\text{mol.L}^{-1})$	610	462	334	159
$C_B(\text{mol.L}^{-1})$	280	139	57	10
$C_A + C_B(\text{mol.L}^{-1})$	820	601	391	169

Les vitesses d'hydrogénation de A et B sont mesurées et ils apparaissent des réactions d'ordre zéro avec des vitesses constantes. L'hydrogénation de (A) et (B) seules donne respectivement:

$$V_A = 12,9 \text{ et } V_B = 6,7$$

Ainsi que (B) est plus fortement adsorbé que (A), et le rapport des constantes d'équilibre

$$\frac{K_A}{K_B} = 0,18$$

1. Déterminer l'expression de la vitesse totale sur la base du modèle proposé.
2. Comparer les résultats avec ceux obtenus expérimentalement.

SAHILA MAHILA
المصدر الأول لمذكرات الطرح في الجزائر

