

TUTORAT BCM 2012-2013 Chimie Physique

Correction de la Séance n°1 – Semaine du 11/03/2013

Cinétique et équilibre - Dr J. Nurit

Séance préparée par les tuteurs de l'ATP : Pierre BORONAT, Caroline BUTIER, Benjamin DUPONT, Florence GUILLOTIN, Emma GUTKNECHT, Marie-Cécile PIETTE et Noélie SALZE.

En CINÉTIQUE on prendra pour les CALCULS : $\ln 2 = 0,69$

QCM n°1 : F.

- A. Faux. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 1 ne dépend pas de la concentration.
- B. Faux. Le t_{90} correspond à 10% de dégradation.
- C. Faux. Il manque l'exponentielle dans la formule, à part cela tout est juste.
- D. Faux. $\ln (K_2/K_1) = (\Delta H/R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$
- E. Faux. L'équilibre va évoluer de manière à diminuer le nombre de mole de gaz.
- F. Faux.

QCM n°2 : B, D, E.

- A. Faux. La réaction est d'ordre 1.
- B. **Vrai.** Le temps de demi-réaction est de 6,6 s soit 0,11 min.
- C. Faux. $v = k \times [A] = 10,5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol. cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- D. **Vrai.** $5,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol. cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-3} = 0,525 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- E. **Vrai.**
- F. Faux.

QCM n°3 : D, E.

- A. Faux. La représentation graphique est une droite d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$.
- B. Faux. Mauvaise unité. $1/[A] = kt + 1/[A]_0$ donc $k = 1/t \times (1/[A] - 1/[A]_0)$ soit $k = 0,08 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
- C. Faux.
- D. **Vrai.**
- E. **Vrai.**
- F. Faux.

QCM n°4 : B, C, E.

- A. Faux. $P = 0,75 P_0$
- B. **Vrai.** Il est question d'un gaz on a donc l'équation suivante $\ln P = -kt + \ln P_0$. Avec la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ on obtient $P = RT(n/V) = RT \times A$
 $\ln (RT \times A) = -kt + \ln (RT \times A_0)$
 $\ln [(RT \times A) / (RT \times A_0)] = -kt$; on peut simplifier par RT et on retombe sur la formule sans changer la constante de vitesse k !!
ATTENTION pour l'ordre 0 et 2 les équations avec les pressions de partielles ont des constantes de vitesses qui dépendent de RT !!!
- C. **Vrai.**
- D. Faux. Pas pour la réaction d'ordre 1.
- E. **Vrai.**
- F. Faux.

QCM n°5 : A, B, C.

- A. **Vrai.** A t = 25 min, $[A] = 0,8 [A]_0$ donc $(1/0,8 [A]_0) - (1/[A]_0) = kt$
Ainsi, $k = [(1/(0,8 \times 0,9)) - (1/0,9)] / 25$
 $k = 0,011 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. **Vrai.** $t_{1/2} = 1 / (k \times [A]_0) = 101 \text{ min}$, soit $t_{1/2} = 101 \times 60 = 6\,060 \text{ s}$.
- C. **Vrai.** $t_{90} = 0,1 / (0,9 \times [A]_0 \times k) = 11,22 \text{ min}$.
- D. Faux. le temps de demi-réaction serait cinq fois moins élevé.
- E. Faux. 11 minutes est environ le t_{90} , or au t_{90} seul 10% des réactifs ont réagi.
- F. Faux.

QCM n°6 : F.

- A. Faux. $\ln(k_2/k_1) = E_a/R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$
Attention de ne pas oublier de mettre les **températures en kelvin** : $T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ °K}$ et
 $T_2 = 37 + 273 = 310 \text{ °K}$ Donc : $E_a = [\ln(k_2/k_1) / ((1/T_1) - (1/T_2))] \times R = 57\,387,7 \text{ J}$
- B. Faux.
- C. Faux. C'est aussi vrai dans l'autre sens : des produits vers les réactifs.
- D. Faux. $\ln(k_2/k_1) = (27\,000/8,31) \times [(1/285) - (1/317)] = 1,1508$
 $k_2/k_1 = 3,16$ Donc : $k_2 = 3,16 \times k_1$.
- E. Faux.
- F. **Vrai.**

QCM n°7 : A, B, D.

- A. **Vrai.** $\ln[A] = -kt + \ln[A_0]$ or ici : $t_{70} = [A] = 0,30 [A_0]$
 $\ln(0,30 [A_0]) = -kt + \ln[A_0]$
 $kt = \ln[A_0] - \ln(0,30 [A_0])$
 $kt = \ln[A_0] - (\ln 0,30 + \ln[A_0])$: NB : propriété du ln : $\ln(ab) = \ln a + \ln b$
 $kt = -\ln 0,30$
 $t = -\ln 0,30 / k_2 = 194\,503 \text{ s} = 3242 \text{ min}$.
- B. **Vrai.**
- C. Faux. $\ln(k_2/k_1) = E_a/R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$ et $T_1 = 288 \text{ °K}$; $T_2 = 301 \text{ °K}$ donc $k_1 = 3,19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
- D. **Vrai.** $T_3 = 306 \text{ K} \Rightarrow 33 \text{ °C}$
- E. Faux. $T_3 = 315 \text{ K}$, car $\ln(k_3/k_2) = E_a/R \times ((1/T_2) - (1/T_3))$ ainsi $E_a = 148\,939 \text{ J}$.
- F. Faux.

QCM n°8 : B, C, D.

- A. Faux. $\ln(K_2/K_1) = \Delta H^\circ_R / R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$
 $\ln(K_2/K_1) = [(54,3 \cdot 10^3) / 8,31] \times ((1/373) - (1/426)) = 2,18$
 $K_2/K_1 = 8,84$
 $K_2 = 8,84 \times k_1 = 8,84 \times (7,42 \cdot 10^{-9}) = 6,56 \cdot 10^{-8}$
- B. **Vrai.**
- C. **Vrai.** $\ln(K_2/K_1) = \Delta H^\circ_R / R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$
 $\Delta H^\circ_R / R = (\ln(K_2/K_1)) / ((1/T_1) - (1/T_2)) = 5\,825,9$
 $\Delta H^\circ_R = 5\,825,9 \times R = 5\,825,9 \times 8,31 = 48\,413 \text{ J}$, donc $\Delta H^\circ_R = 48,4 \text{ kJ}$.
- D. **Vrai.**
- E. Faux.
- F. Faux.

QCM n°9 : B.

- A. Faux. $\ln(K_2/K_1) = \Delta H^\circ_R / R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$
 $\Delta H^\circ_R / R = (\ln(K_2/K_1)) / ((1/T_1) - (1/T_2)) = 16\,705,5$
 $\Delta H^\circ_R = 16\,705,5 \times R = 16\,705,5 \times 8,31 = 138\,822 \text{ J}$, donc $\Delta H^\circ_R = 138,8 \text{ kJ}$.
- B. **Vrai.**
- C. Faux.
- D. Faux. $\ln(K_2/K_1) > 0$, donc $1/T_1 - 1/T_2 > 0$ ainsi $\Delta H > 0$, la réaction est endothermique.

- E. Faux. Comme les produits diminuent et les réactifs augmentent, la réaction évolue dans le sens 2.
 F. Faux.

QCM n°10 : A, E.

$\text{CaCO}_3(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{CaO}(\text{s})$
3		0		0
$3-\xi = 2,45$		$\xi = 0,55$		$\xi = 0,55$

- A. **Vrai.** CO_2 est le seul gaz donc $P_t = P_i$.
 B. Faux. $n_{\text{CO}_2} = PV/RT = (157\,000 \times 0,03) / (8,31 \times 1\,023) = 0,55$ mol et ici $n_{\text{CO}_2} = \xi$.
 C. Faux. $K_p = P_{\text{CO}_2} = 157\,000$.
 D. Faux. A volume constant, cette addition est sans effet (car H_2 ne participe pas à la réaction).
 E. **Vrai.** $x_{\text{CaCO}_3} = n/n_{\text{total}} = 2,45 / (2,45 + 0,55 + 0,55) = 0,69$.
 F. Faux.

QCM n°11 : C, D.

A. Faux. $K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{21.610}{500 \times 8,31}} = 181,45$

B. Faux. $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$
 Or ici $\Delta n = 2-2$ donc $K_c = K_p (RT)^0 = K_p = 181,45$

C. **Vrai.**

	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$	Total
Nombre de mol	1		3		8		5	17
Fraction molaire	1/17		3/17		8/17		5/17	
Pression partielle	1/17		3/17		8/17		5/17	

$$M = \frac{\frac{8}{17} \times \frac{5}{17}}{\frac{1}{17} \times \frac{3}{17}} = \frac{40}{3} = 13,33$$

$$\Delta G = R \times T \times \ln \frac{M}{K} = 500 \times 8,31 \times \ln \frac{13,33}{181,45} = -10849 \text{ J}$$

Soit - 10,85 kJ

- D. **Vrai.** Car $M < K$ et donc $\Delta G < 0$
 E. Faux.
 F. Faux.

QCM n°12 : B, D, E.

A. Faux. Car $\Delta_r G \neq 0$

Loi de Hess :

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{r \text{ produits}} - \sum \Delta G_{r \text{ réactifs}}$$

$$= -2(235) - 701,2 + 1188 - 115 = -98,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- B. **Vrai.** $\Delta G_r < 0 \Rightarrow$ Réaction spontanée dans le sens direct !
 C. Faux. $\Delta H = -286 - 1056,4 + 2074 - 50,63 = 680,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 $\Delta H > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique dans le sens 1.
 D. **Vrai.** $\Delta G_r = -RT \ln K$
 $K = e^{-\Delta G_r / RT} = e^{39,3} = 1,2 \cdot 10^{17}$

- E. **Vrai.** Augmente la température => le système tend à la consommer => réaction endothermique =>1
 F. Faux.

QCM n°13 : A, B, E.

- A. **Vrai.** $\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ \text{ methane} + \Delta H_f^\circ \text{ diazote} - \Delta H_f^\circ \text{ cyanogene} - 4\Delta H_f^\circ \text{ dihydrogene}$
 $= 2(-74,9) + 0 - 308 - 0 = -457,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- B. **Vrai.** $\Delta H_r^\circ(\text{direct}) < 0$ donc $\Delta H_r^\circ(\text{indirect}) > 0$ => endothermique dans le sens indirect.
- C. Faux. $\Delta S^\circ = 2S^\circ \text{ methane} + S^\circ \text{ diazote} - S^\circ \text{ cyanogene} - 4S^\circ \text{ dihydrogene}$
 $\Delta S^\circ = 2(186) + 191,3 - 242 - 4(130,6) = -201,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- D. Faux. Température augmente => le système tend à la consommer => endothermique =>2
- E. **Vrai.** Diminue pression => le système tend à l'augmenter => 2 car plus de moles de gaz
- F. Faux.