

TUTORAT BCM 2012-2013 Chimie Physique

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 : Choisir la ou les propositions exactes.

- A. Le $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre 1 dépend de la concentration en A_0 et s'exprime en s^{-1} .
- B. Le t_{90} correspond au temps au bout duquel 90% du réactif a été consommé.
- C. Afin qu'une réaction ait lieu, il est nécessaire de franchir un seuil énergétique induit par le choc des molécules. Ceci est traduit par la loi d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$.
- D. La relation de Van't Hoff: $\ln (K_1/K_2) = \Delta H/R (1/T_1 - 1/T_2)$, permet de calculer la valeur d'une constante à n'importe quelle température si l'on connaît sa valeur à une température donnée.
- E. D'après le principe de Le Chatelier, dans le cas d'un équilibre en phase gazeuse, si la pression totale du système augmente, l'équilibre évolue de manière à augmenter le nombre de mole de gaz.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°2 : Soit la constante de vitesse d'une réaction $k = 10,5 \cdot 10^{-2} s^{-1}$:

- A. La réaction est d'ordre 0.
- B. Le temps de demi-réaction est de 0,11 min.
- C. Sachant que le réactif est à la concentration initiale de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, la vitesse initiale de cette réaction est de $5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- D. Sachant que le réactif est à la concentration initiale de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, la vitesse initiale de cette réaction est de $0,525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- E. Au bout de 8 s de réaction il reste environ 43% de la concentration initiale en réactif.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°3 : Soit une réaction de type $A + B \rightarrow C + D$ d'ordre 2.

Pour une concentration initiale de $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on sait qu'au bout de 2h, il ne reste plus que 20% des produits initiaux:

- A. Pour cette réaction, la représentation graphique est une droite d'ordonnée à l'origine $[A]_0$.
- B. La constante de vitesse est de $0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
- C. La vitesse initiale de cette réaction est de $1,8 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- D. La vitesse initiale de cette réaction est de $50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
- E. Le temps de demi-réaction est de 1 800 s.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°4 : Soit la réaction suivante $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, cette réaction suit une loi de premier ordre.

On sait qu'après 3h, 25% des produits initiaux ont été consommés:

- A. On peut également écrire : au bout de 3h, $P = 0,25 P_0$.
- B. L'équation cinétique s'écrit : $\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$.
- C. La constante de la réaction est $2,66 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- D. Le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration des produits initiaux.
- E. Au bout de 12h, il reste 32 % de la concentration des produits initiaux.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°5 : Soit la réaction $\text{A} \rightarrow \text{B}$, d'ordre 2.

On sait qu'à $t = 25 \text{ min}$, 20% des réactifs ont réagi. De plus, $[\text{A}]_0 = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

- A. $k = 0,011 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$.
- B. Le temps de demi-réaction est environ égal à 6 060 secondes.
- C. t_{90} est environ égal à 11 minutes.
- D. Si la concentration initiale était 5 fois plus élevée, alors le temps de demi-réaction serait aussi 5 fois plus élevé.
- E. Au bout d'environ 11 minutes, 90% des réactifs auraient réagi.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°6 : La réaction suivante $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ possède:

**à $T_1 = 25^\circ\text{C}$, une constante de vitesse $k_1 = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
et à $T_2 = 37^\circ\text{C}$, une constante de vitesse $k_2 = 4,12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
 $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.**

- A. L'énergie d'activation de cette réaction est de 53 788 J.
- B. L'énergie d'activation de cette réaction est de 59,7 kJ.
- C. L'énergie d'activation correspond uniquement à la barrière énergétique à franchir pour aller des réactifs vers les produits.

Admettons que l'énergie d'activation soit de 27 kJ. Par quel facteur est multipliée la constante de vitesse de réaction quand on passe d'une température de 12°C à 44°C ?

- D. 2,55.
- E. 1,05.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°7 : La réaction de décomposition du carbonate de calcium CaCO_3

s'écrit : $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ (réaction d'ordre 1).

Dans différentes conditions, nous avons les données suivantes :

**$T_1 = 15^\circ\text{C}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $T_2 = 28^\circ\text{C}$ et $k_2 = 6,19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $k_3 = 8,73 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$**

- A. Pour décomposer 70 % du carbonate de calcium à $T_2 = 28^\circ\text{C}$, il faut 3 242 min.
- B. La loi d'Arrhenius démontre l'influence de la température sur la vitesse de réaction et peut s'écrire comme ceci : $k = A \times e^{-E_a/RT}$.
- C. Si l'énergie d'activation entre T_1 et T_2 est $36 719 \text{ J.mol}^{-1}$, la constante de vitesse k_1 est égale à $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- D. Si l'énergie d'activation entre T_2 et T_3 est de 405 kJ la température T_3 est égale à 33°C .
- E. Admettons que $T_3 = 42^\circ\text{C}$, l'énergie d'activation entre T_2 et T_3 est égale à 15 kJ.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°8 : D'après la réaction suivante : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, nous avons pu déterminer les données suivantes :

à $T_1 = 373 \text{ °K}$ la constante d'équilibre $K_1 = 7,42 \cdot 10^{-9}$,
 $T_2 = 426 \text{ °K}$ et $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- A. Supposons que la variation d'enthalpie standard ΔH°_R soit égale à 54,3 kJ. La constante d'équilibre K_2 à $T_2 = 426 \text{ K}$ est $1,0 \cdot 10^{-7}$.
- B. Supposons que la variation d'enthalpie standard ΔH°_R soit égale à 54,3 kJ. La constante d'équilibre K_2 à $T_2 = 426 \text{ K}$ est $6,56 \cdot 10^{-8}$.
- C. Supposons que la constante d'équilibre K_2 soit égale à $5,18 \cdot 10^{-8}$, la variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de 48,4 kJ.
- D. Supposons que la constante d'équilibre K_2 soit égale à $5,18 \cdot 10^{-8}$, la variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de 48 413 J.
- E. Supposons que la constante d'équilibre K_2 soit égale à $5,18 \cdot 10^{-8}$, la variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de -48,4 kJ.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°9 : D'après la réaction suivante : $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ nous avons pu déterminer les données suivantes :

à $T_1 = 132^\circ\text{C}$ la constante d'équilibre $K_1 = 2,27 \cdot 10^{-10}$,
à $T_2 = 98^\circ\text{C}$ la constante d'équilibre $K_2 = 5,18 \cdot 10^{-12}$ et $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- A. La variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de 11,95 kJ.
- B. La variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de 138,8 kJ.
- C. La variation d'enthalpie standard ΔH°_R est de -138,8 kJ.
- D. La réaction dans le sens 1 est exothermique.
- E. La réaction évolue dans le sens 1, quand on passe de T_1 à T_2 .
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°10 : On place 3 moles de CaCO_3 dans un réacteur de 30 L à 750°C . Sachant que la pression totale à l'équilibre vaut 1,57 atm et d'après l'équation suivante :



On donne :

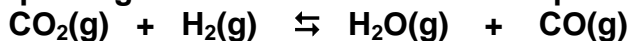
$M_{\text{Ca}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

- A. La pression partielle, P_{CO_2} est égale à $157 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.
- B. L'avancement de la réaction, ξ , vaut 1,98.
- C. La constante d'équilibre K_p est égale à 3,84.
- D. Si on ajoute 1 mole de dihydrogène, l'équilibre est déplacé dans le sens 2.
- E. La fraction molaire en CaCO_3 vaut 0,69.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°11 : On introduit dans une enceinte les composés suivants :

$n_{\text{CO}_2(g)} = 1 \text{ mol}$ $n_{\text{H}_2(g)} = 3 \text{ mol}$ $n_{\text{H}_2\text{O}(g)} = 8 \text{ mol}$ $n_{\text{CO}(g)} = 5 \text{ mol}$

qui réagissent entre eux suivant l'équilibre :

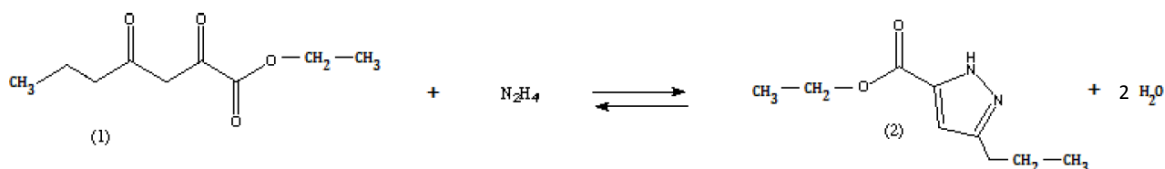


Données :

$\Delta G^\circ = -21,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $T = 500 \text{ K}$ $R = 8,31 \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $P = 1 \text{ atm}$
 $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- A. La constante d'équilibre K_P de la réaction est égale à 13,33.
- B. La constante d'équilibre K_C de la réaction est égale à 1,01.
- C. La variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction est égale à -10,85 kJ.
- D. La réaction évolue spontanément dans le sens 1.
- E. La réaction évolue spontanément dans le sens 2.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

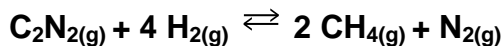
QCM n°12 : On étudie la réaction suivante :



	(1)	N_2H_4	(2)	H_2O
ΔG_f (kJ.mol ⁻¹)	-1188	115	- 701,2	-235
ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	-2074	50,63	- 1056,4	-286

- A. La réaction est dans un état d'équilibre thermodynamique.
- B. La réaction se fait spontanément dans le sens direct.
- C. La réaction est exothermique dans le sens 1.
- D. La constante de réaction vaut $K= 1,2 \cdot 10^{17}$.
- E. D'après le principe de Le Chatelier, si on augmente la température du milieu réactionnel la réaction se fera dans le sens direct.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

QCM n°13 : On étudie l'équilibre en phase gazeuse à 27°C entre le cyanogène et le dihydrogène :



Données:

ΔH_f° methane = -74,9kJ.mol ⁻¹	S° methane = 186 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
ΔH_f° cyanogène = 308kJ.mol ⁻¹	S° diazote = 191,3 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
S° cyanogène = 242 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	S° dihydrogène = 130,6 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

- A. La variation d'enthalpie standard de la réaction à 27°C vaut -457,8 kJ.mol⁻¹.
- B. La réaction est endothermique dans le sens indirect.
- C. La variation d'entropie standard de la réaction vaut 130kJ.K⁻¹.mol⁻¹.
- D. Si la température augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens 1.
- E. Si la pression totale diminue, l'équilibre est déplacé dans le sens 2.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.