

# TUTORAT BCM 2013-2014 – Chimie Physique

## Séance n°1 – Semaine du 03/03/2014

### *Cinétique et Equilibres*

Séance préparée par Marie DELZARD, Florence GUILLOTIN, Lucas PAGES, Oriane ROMAN, Alice ROUANET (ATP) et Josiane NURIT

**Pour tous les calculs, on prendra  $\ln 2 = 0,69$ .**

**On considèrera les activités égales soit aux concentrations soit aux pressions partielles.**

**QCM n°1 : Concernant la cinétique des réactions chimiques, indiquez la (ou les) proposition(s) exacte(s).**

- A. Qu'il s'agisse de la disparition ou de la formation d'une espèce, une vitesse est toujours positive.
- B. Un nombre stoechiométrique peut être négatif ou positif.
- C. La valeur de la constante de vitesse varie selon la concentration en réactifs.
- D. Les ordres partiels sont toujours déterminés à partir de l'équation bilan.
- E. Le temps de péremption ( $t_{90}$ ) d'un médicament correspond au temps au bout duquel on a consommé 90% de la quantité initiale du principe actif.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°2 : Concernant la cinétique des réactions chimiques, indiquez la (ou les) proposition(s) exacte(s).**

- A. La vitesse instantanée d'une réaction chimique peut s'exprimer en  $\text{mol} \cdot \text{temps}^{-1}$ .
- B. La vitesse d'évolution (apparition ou disparition) d'une espèce chimique se calcule en suivant la variation de sa concentration au fil du temps.
- C. La valeur de la constante de vitesse est indépendante de la température.
- D. Un ordre partiel peut être nul.
- E. Le temps de péremption d'un médicament peut être noté  $t_{1/10}$ .
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°3 : Une bougie brûlant à l'air correspond à une réaction d'ordre 0.**

**On symbolise la réaction par  $A \rightarrow B$  où A représente la cire.**

**La vitesse de combustion d'une bougie est d'environ  $0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .**

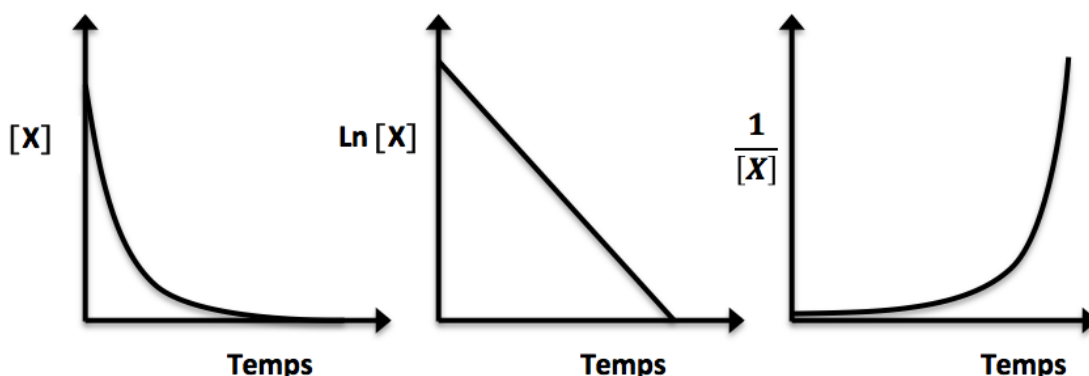
**La cire a pour formule  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$  et pour masse molaire  $352 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**La concentration initiale en cire  $A_0$  est de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .**

- A. La constante de vitesse de la réaction s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- B. La constante de vitesse de la réaction est d'environ  $4,26 \cdot 10^{-4} \text{ USI}$ .
- C. Au bout d'environ 3,52 h de combustion de la bougie, il restera 10% de A.
- D. Le  $t_{1/2}$  est égal à environ 1h 57 min.
- E. Le  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale en  $A_0$ .
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

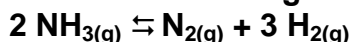
**QCM n°4 :** Afin de donner une estimation raisonnable du temps de péremption du Paracétamol (Doliprane®) à 25°C, on étudie la dégradation de ce principe actif à pH 7 sur une solution aqueuse à 120°C. La concentration X de ce principe actif (en mol.L<sup>-1</sup>) décroît avec le temps (en s<sup>-1</sup>) selon les tracés suivants déterminés à 120°C. Soit [X<sub>0</sub>] la concentration initiale en X et k (constante de vitesse) égale à 8,82.10<sup>-9</sup> (Unités SI).

**Données :** R = 8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ; ln 0,9 = - 0,105.



- La réaction de dégradation de ce principe actif est d'ordre 2.
- Le temps de demi-vie est environ de 2 ans et 175 jours.
- Le temps de péremption est d'environ 4 ans.
- Sachant que la constante de vitesse de dégradation à 25°C est de 20,1.10<sup>-10</sup> (USI), l'énergie d'activation de la réaction de dégradation E<sub>a</sub> est égale à 15,15 kJ.mol<sup>-1</sup>.
- Le temps de péremption du Paracétamol (Doliprane®) est inférieur à 2 ans à température ambiante.
- Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°5 :** On considère la réaction de dégradation de l'ammoniac :



La vitesse de disparition de NH<sub>3</sub> vaut, à un instant t, v(NH<sub>3</sub>) = 2.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

- La vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse de formation de N<sub>2(g)</sub>.
- La vitesse globale de la réaction est égale à la vitesse de disparition de NH<sub>3(g)</sub>.
- La vitesse de formation de H<sub>2(g)</sub> est égale à 0,33.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.
- On pourrait augmenter la vitesse de la réaction en ajoutant un catalyseur homogène tel le Nickel de Raney.
- On pourrait obtenir du N<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> en ajoutant un catalyseur à cette réaction.
- Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°6 :** Le principe actif d'un vaccin (de concentration constante de 5°C à 25°C) se dégrade selon une réaction ayant une énergie d'activation de 94 kJ.mol<sup>-1</sup>. Si on le laisse à température ambiante, soit à 25°C, le vaccin se périmé en 1 jour.

- On utilise la loi d'Arrhenius pour démontrer l'influence de la température sur la vitesse de réaction.
- Le temps de conservation augmente avec la température.
- On peut garder ce vaccin environ 15 jours en le conservant dans le bas du réfrigérateur à 5°C.
- L'ajout d'un catalyseur serait judicieux pour cette réaction.
- On pourrait diminuer l'énergie d'activation pour augmenter la durée de conservation.
- Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°7 :** On considère l'équilibre de dissociation de  $P_2O_4$  en  $PO_2$  :  $P_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 PO_2 (g)$

**Données :**  $n_i (P_2O_4 (g)) = 3,5 \text{ mol}$        $P = 1 \text{ atm}$   
 $\Delta_R G^\circ = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$        $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

- A. La constante d'équilibre en fonction de l'avancement s'écrit :  $K = (4X^2P) / (3,5^2 - X^2)$ .
- B. La constante d'équilibre en fonction du taux de dissociation s'écrit :  $K = (4\alpha^2P) / (1-\alpha^2)$ .
- C. Le taux de dissociation  $\alpha$  est compris entre 0,14 et 0,15 à 25°C.
- D. L'avancement  $X$  de la réaction vaut environ 0,5 mol à 25°C.
- E. Si la pression totale passe à 2 atm la réaction se fera préférentiellement dans le sens indirect.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°8 :** Concernant le principe de modération de Le Chatelier.

- A. Si l'on modifie un facteur d'équilibre comme la température, l'équilibre évolue de manière à s'opposer à cette modification.
- B. Généralement, dans un équilibre, s'il y a une augmentation de la concentration d'un des réactifs, l'équilibre évolue dans le sens de la production des produits.
- C. Dans un équilibre, s'il y a une diminution de température, l'équilibre évolue dans le sens endothermique de la réaction.
- D. Dans un équilibre, si la pression totale du système diminue, l'équilibre évolue de manière à augmenter le nombre de moles de gaz.
- E. Si on augmente la pression totale de l'équilibre suivant :  $H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$ , il va évoluer dans le sens 1.
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°9 :** Soit la réaction suivante :  $2 NH_3 (g) \rightleftharpoons 3 H_2 (g) + N_2 (g)$ .

Cette réaction s'effectue à 298 K dans une enceinte fermée.

A l'équilibre on a :  $P_{H_2} = 0,6 \text{ Pa}$  ;  $P_{N_2} = 1,2 \text{ Pa}$  ;  $P_{NH_3} = 2,8 \text{ Pa}$

**Données :**  $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$  ;  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

- A. Si l'on augmente la pression dans l'enceinte la réaction évolue dans le sens direct.
- B. Si l'on augmente la pression dans l'enceinte la réaction évolue dans le sens indirect.
- C. La valeur de la constante d'équilibre  $K_P$  est égale à 0,033
- D. La valeur de la constante d'équilibre  $K_C$  est égale à  $2,6.10^{-3}$
- E. La variation d'enthalpie libre standard de la réaction est égale à  $\Delta_R G^\circ = 8,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°10 : Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse :  $4 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ O}_2 + 4 \text{ CO}$**

**On dresse le tableau d'avancement suivant en fonction de X = avancement de la réaction :**

A. Connaissant le nombre de moles à l'instant  $t = 0$ , le nombre de moles de chaque espèce à l'instant  $t$  quelconque est :

		<b>4 CO<sub>2</sub></b>	<b>⇌</b>	<b>2 O<sub>2</sub> +</b>	<b>4 CO</b>
<b>Temps : t = 0</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Temps : t</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4 - X</b>		<b>½ X</b>	<b>X</b>

B. A l'instant  $t$  le nombre de moles total est égal à  $4 + \frac{1}{2} X$

**On dresse le tableau d'avancement suivant en fonction de x = nombre de mole de CO<sub>2</sub> dissociées**

C. Connaissant le nombre de moles à l'instant  $t = 0$ , le nombre de moles de chaque espèce à l'instant  $t$  quelconque est :

		<b>4 CO<sub>2</sub></b>	<b>⇌</b>	<b>2 O<sub>2</sub> +</b>	<b>4 CO</b>
<b>Temps : t = 0</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Temps : t</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4 - 4x</b>		<b>2x</b>	<b>4x</b>

D. La fraction molaire  $x_i$  de chaque constituant à l'instant  $t$  quelconque est :

<b>Temps : t</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b><math>4 - 4x/4+2x</math></b>	<b><math>2x/4+2x</math></b>	<b><math>4x/4+2x</math></b>
------------------	-------------------------	---------------------------------	-----------------------------	-----------------------------

**On dresse le tableau d'avancement suivant en fonction de  $\alpha$  = coefficient de dissociation**

E. Connaissant le nombre de moles à l'instant  $t = 0$ , le nombre de moles de chaque espèce à l'instant  $t$  quelconque est :

		<b>4 CO<sub>2</sub></b>	<b>⇌</b>	<b>2 O<sub>2</sub> +</b>	<b>4 CO</b>
<b>Temps : t = 0</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4</b>		<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Temps : t</b>	<b>Nombre de moles</b>	<b>4 - 4 <math>\alpha</math></b>		<b>2 <math>\alpha</math></b>	<b>4 <math>\alpha</math></b>

F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

**QCM n°11 : Soit la réaction suivante s'effectuant à 600 C° dans une enceinte close :**



**La constante d'équilibre  $K_p$  est égale à 32.**

**Données :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .**

- A. Le système est à l'équilibre sachant que les pressions partielles sont respectivement  $P_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 2 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$ .
- B. Sachant que les pressions partielles sont respectivement  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 4 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{N}_2} = 3 \text{ Pa}$  le système va évoluer dans le sens 2.
- C. La constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations  $K_c$  est égale à  $6.10^{-6}$ .
- D. Si on augmente la pression dans l'enceinte la réaction évolue dans le sens 1.
- E. La variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  est égale à  $-4.77 \cdot 10^{-4} \text{ J}$ .
- F. Toutes les réponses précédentes sont fausses.

**QCM n°12 :** Un pharmacien Mr. Holmes est en train de lire un article dans son journal quotidien au sujet du Pradaxa®, anticoagulant donné par voie orale, qui alimente les controverses à propos de ses effets secondaires. La sonnette de la pharmacie retentit : Mme. X, 70 ans, se présente au comptoir, se plaignant de maux de tête, de saignements de nez et de troubles digestifs : nausées et reflux gastro-œsophagiens. Elle vient de voir elle aussi l'article dans le journal sur le Pradaxa® et met en cause ce médicament qu'elle prend depuis 15 jours suite à sa chirurgie de prothèse de hanche. Le pharmacien, constatant que Mme. X décrit bien certains effets secondaires du Pradaxa®, décide de vérifier si les gélules qu'elle prend ne sont pas périmées, en déterminant sa vitesse de dégradation à 25°C. Pour cela, on a suivi sa réaction de dégradation dans l'eau à pH constant et à différentes températures :

Température (°C)	90	60	45
k (h <sup>-1</sup> )	2,45.10 <sup>-2</sup>	1,66.10 <sup>-3</sup>	3,59.10 <sup>-4</sup>

La dégradation suit une cinétique d'ordre 1, et, sur un document de caractéristiques chimiques sur le produit que possède le pharmacien on peut lire que le principe actif devient instable et donc périmé en moins d'un mois.

- A. L'énergie d'activation de la réaction de dégradation vaut environ 90 000 kJ.
- B. La constante de vitesse de dégradation à 25°C vaut environ 3,65.10<sup>-5</sup> h<sup>-1</sup>.
- C. Le temps de péremption de ces gélules à température ambiante est d'environ 4 mois.
- D. Ces gélules de Pradaxa® sont instables.
- E. ~~Le pharmacien Holmes doit contacter l'agence sanitaire pour avertir que le lot de ces gélules n'était pas conforme lors de la délivrance à Mme. X.~~
- F. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

\*P.S. Pendant vos pauses, je vous conseille la série Sherlock !\*