



TUTORAT UE BCM 2014-2015 – Chimie Générale

CORRECTION Séance n°1 – Semaine du 03/03/2015

Cinétique et équilibre. Mme Nurit.

QCM n°1 : D

- A. Faux. Elle dépend aussi du contact entre les réactifs, de la nature du solvant, d'un catalyseur ou bien encore de la lumière.
- B. Faux. Attention : ne pas confondre **coefficient** stœchiométrique et **nombre** stœchiométrique qui est lui positif pour les produits et négatif pour les réactifs.
- C. Faux. Le temps de péremption s'écrit t_{90} (c'est à dire le temps au bout duquel la quantité **restante** de principe actif représente 90 % de la quantité initiale) ou $t_{1/10}$ (c'est à dire le temps au bout duquel 1/10 de la quantité **initiale** de principe actif a été consommé).
- D. **Vrai**. Dans le cas d'une réaction élémentaire.
- E. Faux. Un catalyseur ne change pas la nature des produits obtenus.

QCM n°2 : A, B, D, E

- A. **Vrai**. $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ et t_{90} est indépendant de $[A]_0$ la métabolisation suit une cinétique d'ordre 2 donc la constante de vitesse est en $L \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$
- B. **Vrai**.
- C. Faux. $\frac{1}{P} = -k't + \frac{1}{P_0}$ où $k' = k/RT$ dans le cas d'un ordre 2.
- D. **Vrai**. Une vitesse est toujours en $mol \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}$ quelque soit l'ordre.
- E. **Vrai**.

QCM n°3 : F

- A. Faux. Ordre 1 car k en s^{-1}
- B. Faux. $t_{30} = t_{7/10}$: la qté restante représente 30 % de la qté initiale = $\ln(30/100) = -k \cdot t_{30}$
 $t_{30} = 3 \text{ h}$ soit $\times 3600 = 1,08 \cdot 10^4 \text{ s}$.
- C. Faux. Ordre 1 : $\ln[A] = -kt + \ln[A_0]$
- D. Faux. $t_{1/2} = \ln 2 / k$ et est donc indépendant de A_0 .
- E. Faux. $v = -d[A]/dt = k \cdot [A]$
- F. **Vrai**.

QCM n°4 : A, C, D

- A. **Vrai**
- B. Faux La température, la pression et les catalyseurs sont des facteurs cinétiques.
- C. **Vrai** $\ln(k_2/k_1) = E_a/R \times ((1/T_1) - (1/T_2))$
Attention de ne pas oublier de mettre les **températures en Kelvin** :
 $T_1 = 36,7 + 273 = 309,7 \text{ K}$ et $T_2 = 40 + 273 = 313 \text{ K}$
 $\ln k_2 = E_a / R \times ((1/T_1) - (1/T_2)) + \ln k_1 = -2,02 \Rightarrow k_2 = 0,132 \text{ s}^{-1}$

- D. **Vrai** $\frac{k_2}{k_1} = 1,26 = 0,132/10,5 \cdot 10^{-2} = 1,26$
 E. **Faux** Lorsque l'énergie d'activation diminue, la constante de vitesse k et la vitesse de la réaction augmentent.

QCM n°5 : C, D

- A. **Faux** Elle est d'ordre 1 car unité de k en temps⁻¹
 B. **Faux** $t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / (20,1 \cdot 10^{-2}) = 3,4$ secondes
 C. **Vrai** $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$
 $\ln [A] - \ln [A]_0 = -k t$
 $\ln [A]_0 = \ln 0,8 + 20,1 \cdot 10^{-2} \times 8$
 $[A]_0 = 4 \text{ mol.L}^{-1}$
 D. **Vrai** $t_{90} = 0,105/k = 0,105/(20,1 \cdot 10^{-2}) = 0,52$ s
 E. **Faux** Ordre 1 : t_{90} est indépendant de la concentration initiale

QCM n°6 : B, C, E

- A. **Faux.** On l'utilise pour prévoir l'évolution d'un équilibre et non d'une cinétique (loi d'Arrhenius).
 B. **Vrai.** $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ si $\Delta H^\circ < 0$ et $T \uparrow : T_2 > T_1 : 1/T_1 - 1/T_2 > 0 : K_2 < K_1$ donc sens 2
 C. **Vrai** si $\Delta H^\circ > 0$ et $T \uparrow : K_1 < K_2$ donc sens 1
 D. **Faux.** inversion T_1 et T_2 et $K = \text{cte}$ d'équilibre
 E. **Vrai.** relation de Van't Hoff

QCM n°7 : C, E

- A. **Faux.** Relation de Van't Hoff
 B. **Faux**
 C. **Vrai**

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{K_2}{6 \cdot 10^{-4}} = \frac{1,16 \cdot 10^4}{8,31} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{900 + 273} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{6 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \Leftrightarrow \frac{K_2}{6 \cdot 10^{-4}} = 4,96 \Leftrightarrow K_2 = 2,9 \cdot 10^{-3} = 30 \cdot 10^{-4}$$

- D. **Faux**
 E. **Vrai.** $T_2 > T_1 \Rightarrow 1/T_1 - 1/T_2 > 0 \Rightarrow \ln K_2/K_1 > 0$ donc $K \uparrow$, produits \uparrow et réactifs \downarrow : la réaction évolue dans le sens 1.

QCM n°8 : E

- A. **Faux.** $K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2} \times P_{\text{CO}_2}} = \frac{0,8 \times 0,2}{0,4 \times 0,1} = 4$
 B. **Faux.** $K_C = K_P \times (RT)^{-\Delta n} = 4$ car $\Delta n = 2 - 2 = 0$
 C. **Faux.** $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K_p) = -8,31 \cdot 10^{-3} \times 600 \times \ln 4 = -6,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
 D. **Faux.**
 E. **Vrai.** $K_P = P/R$: si $K_P > 1$: P dominant, la réaction évolue dans le sens direct ou sens 1.

QCM n°9 : C, D, E.

- A. **Faux.** Il correspond au nombre de moles dissociées sur le nombre de moles **initial**.
 B. **Faux.** Quand la concentration diminue (dilution) le coefficient de dissociation augmente et inversement, c'est la Loi de dilution d'Ostwald « La dissociation augmente avec la dilution ».
 C. **Vrai.**
 D. **Vrai.**
 E. **Vrai** $\alpha = 3,6/4 = 0,9$

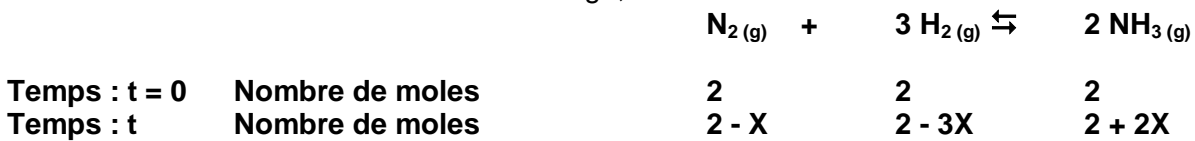
QCM n°10 : A

A. **Vrai.**

B. Faux. Le nombre de moles total est $4 - 2X$:



C. Faux. Le nombre de moles initiales change, donc le tableau aussi :



D. Faux. Il est de $6 - 2X$.

E. Faux. L'espèce limitante = dihydrogène

QCM n°11 : A, B

A. **Vrai** $n_t - n_0$: nombre de moles transformées

v : nombre stœchiométrique : > 0 pour les produits et < 0 pour les réactifs

B. **Vrai** Le nombre de moles d'un réactant k à l'instant t s'écrit :

Pour les produits : $n_{k,t} = n_{k,0} + v_k X$

Pour les réactifs : $n_{k,t} = n_{k,0} - |v_k| X$

$X = \text{nbre de mol transformées} / \text{nbre stœch} = \Delta n / v$

C. Faux Il s'agit d'équilibre homogène dans le cas d'un mélange gazeux ou liquide miscible. .

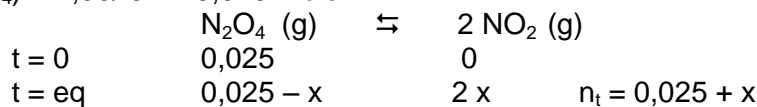
Pour des solides ou des liquides non miscibles, on parle d'équilibre hétérogène.

D. Faux K_p dépend des variations de température

E. Faux $K_C = [\text{C}]^y \times [\text{D}]^{\delta} / [\text{A}]^{\alpha} \times [\text{B}]^{\beta}$

QCM n°12 : A, C, D, E

A. **Vrai** $n_i(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,30 / 92 = 0,025$ mole



$$PV = nRT$$

$$n_t = PV / RT = (4 \cdot 10^4 \times 2 \cdot 10^{-3}) / (8,31 \times 298) = 0,032 \text{ mol} = 0,025 + x \Rightarrow x = 0,007$$

$$\text{Donc : } n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,025 - 0,007 = 0,018 \text{ mole}$$

$$n(\text{N}_2\text{O}) = 2 \times 0,007 = 0,014 \text{ moles}$$

B. Faux

C. **Vrai** $K_P = P^2_{(\text{NO}_2)} / P_{(\text{N}_2\text{O}_4)} = [(0,014/0,032)^2 \cdot 0,4^2] / [(0,018/0,032) \times 0,4] = 0,136$

Avec $P_i = x_i \cdot P$

x_i = fraction molaire du gaz = n_i / n_t

P_i = Pression partielle du gaz

P = Pression totale = $4 \cdot 10^4 / 10^5$ atm

D. **Vrai** $\Delta_r G^\circ = -R T \ln K_P = 2 \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4)$

$$4940 = 2 \times 52,3 \cdot 10^3 - \Delta_{G_f}(\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 99,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

E. **Vrai** . Cf « Le principe de Modération de Le Chatelier » : Si on modifie une des composantes d'un système à l'équilibre, le système s'oppose à cette modification en favorisant le retour à l'équilibre.