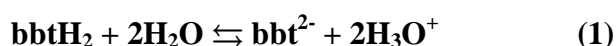


L301 – QCM DE CINÉTIQUE

Soit la réaction acide-base suivante, effectuée en milieu non aqueux :



Les solutions sont supposées idéales.

1) La vitesse globale de cette réaction peut être donnée par :

$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{bbtH}_2]}{dt}$ $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$ $v = 2 \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt}$

2) La vitesse de disparition de l'espèce bbtH_2 peut être donnée par :

$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{bbtH}_2]}{dt}$ $v = -\frac{d[\text{bbtH}_2]}{dt}$ $v = \frac{d[\text{bbtH}_2]}{dt}$

3) Laquelle de ces affirmations est la plus sensée :

- La réaction est forcément totale
- La réaction n'est pas élémentaire
- La réaction est du second ordre par rapport à H_2O

4) Sachant que l'ordre global de la réaction est 3, quelle loi de vitesse est forcément fautive :

$v = k \frac{[\text{bbtH}_2]^3 [\text{H}_2\text{O}]^2}{1 + [\text{bbt}^{2-}]^2}$ $v = k \sqrt{[\text{bbtH}_2]^3 [\text{H}_2\text{O}]^3}$ $v = \frac{k [\text{bbtH}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2}{1 + k'}$

5) Dans les mêmes conditions, la constante de vitesse pourra être mesurée en :

$\text{Hz} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ $\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{an}^{-1}$ $\text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{ms}^{-1}$

6) Pour chacune des étapes pouvant décomposer la réaction, on peut appliquer la relation de Van't Hoff, qui s'écrit :

- Les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux à la molécularité de chacun de ces réactifs.
- L'ordre global de chaque étape intermédiaire est 1.
- L'ordre global de chaque étape intermédiaire est égal au produit des molécularités signées de chacun de réactifs.

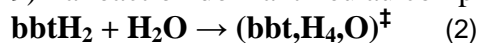
7) Quelle définition peut-on donner à l'énergie d'activation de chacune des étapes intermédiaires :

- C'est la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens direct
 - C'est l'énergie nécessaire pour approcher les réactifs à une distance propice à la réaction
 - C'est l'énergie nécessaire pour réorganiser le complexe activé
-

8) La dimension de la constante de Boltzmann, intervenant dans l'expression de la fréquence universelle de transformation du complexe activé, est :

- $L.mol^{-1}.Hz.J.K^{-1}$
 - $Hz.J.K^{-1}$
 - $J.K^{-1}$
-

9) La réaction donnant lieu au complexe activé de la première étape de la réaction (1) est :



La constante d'équilibre, dans les conditions de l'expérience, peut être donnée par :

- $K^\ddagger = \frac{[(bbt,H_4,O)^\ddagger]}{[bbtH_2][H_2O]}$
- $K^\ddagger = \frac{[(bbt,H_4,O)^\ddagger] \gamma_{(bbt,H_4,O)^\ddagger}}{[bbtH_2][H_2O]^2 \gamma_{bbtH_2} \gamma_{H_2O}^2}$
- $K^\ddagger = \frac{f_{(bbt,H_4,O)^\ddagger}}{f_{bbtH_2} \cdot f_{H_2O}} \frac{1}{P^0}$

10) Quelle couple de relation est juste parmi les trois proposés :

- $\begin{cases} \Delta_r G = -RT \ln K \\ \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \end{cases}$
- $\begin{cases} \Delta_r G^0 = -RT \ln K \\ \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \end{cases}$
- $\begin{cases} \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K \\ \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \end{cases}$

11-12) *question double* Le relation liant à $\Delta_r H^\ddagger$ (théorie du complexe activé) à E_a (relation empirique d'Arrhenius) est :

- $\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2}$
- $\frac{E_a}{RT} = \frac{1}{T^2} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}$
- $E_a = \Delta_r H^\ddagger + 2N_A k_B T$

13) On souhaite maintenant étudier la cinétique de la réaction (1). Ne connaissant que l'ordre global de la réaction, on souhaite déterminer l'ordre partiel par rapport à l'espèce $bbtH_2$. On se place donc en milieu aqueux. La loi de vitesse devient :

- $v = k_{app} [bbtH_2]$
- $v = k_{app} [bbtH_2]^\alpha$
- $v = k_{app} [H_2O]^\beta$

14) On suppose l'ordre partiel par rapport à $bbtH_2$ égal à 1.