

《大学化学基础》期末考试试卷

课程代码	C	H	M	1	4	4	0	1	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

班级： 姓名： 学号： 任课教师：

题号	0（附加分）	I	II	III	IV	总分	阅卷教师
得分							

Durée 120 minutes. L'utilisation de la calculatrice est autorisée. Score complet 100 points, points supplémentaires 15 points.

时间 120 分钟。闭卷，允许使用计算器。满分 100 分，附加分 15 分。

Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés. **Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.**

仔细阅读题目；答案必须合理（简明），并且主要结果必须明确。**没有单位或错误单位的数值结果将不计分。**

Enfin, prenez des photos de votre réponse de face et il ne devrait pas y avoir d'ombres visibles sur l'image. Les photos doivent être recadrées et corrigées trapézoïdales, et traitées avec des filtres noir et blanc (B/W) pour supprimer la couleur d'arrière-plan. Combinez dans un document PDF dans l'ordre, nommé: *IE-nom prénom.pdf*. **Les résultats déformés et peu clairs ne seront pas comptabilisés.**

结束时，从正面拍摄答案，图像上不应有明显阴影。照片需要进行裁剪和梯形校正，并用黑白(B/W)滤镜处理，去除底色。按顺序合并为一个 PDF 文档，命名：*学号-姓名.pdf*。变形的、不清晰的结果将不计分。

Partie 0. Points supplémentaires (15')

Écrivez les trois éléments suivants au début de la feuille de réponses afin que l'enseignant puisse entrer des scores :

将下面三项写在答卷的开始位置，以便老师记入分数：

Q1. Points supplémentaires pour des réponses en français. (5')
法语答卷加分。

Q2. Le format écrit répond aux exigences et est lisible. (5')
书写的格式符合要求，良好可读。

Q3. La soumission des documents électroniques est conforme aux spécifications. (5')
提交电子文档符合规范。

Partie I. Décomposition de l'éthanal gazeux (20')

Données :

1 atm = 1,013 bar = 760 mmHg

Constant de gaz parfait, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

0 °C = 273,15 K

Pour l'éthanal (= l'acétaldéhyde, CH_3CHO , 乙醛)

Point triple : (T_t, P_t) inconnu, à estimer si possible (如果可能进行估算)

Point critique : $T_c = 192.8 \text{ °C}$; $P_c = 4,18.10^4 \text{ mmHg}$

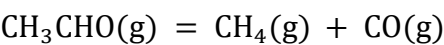
Point de fusion : $T_{fus} = -123.4 \text{ °C}$; $P_{fus} = 760 \text{ mmHg}$

Vapor pressure of liquid d'éthanal, $P_v = f(T)$:

$T \text{ in °C}$	$P_v \text{ in mmHg}$
-81,5	1
-56,8	10
-37,8	40
-22,6	100
4,9	400
20,2	760

- Q1. D'après les données ci-dessus, donner l'allure du diagramme de phases (T, P) de l'éthanal, le point critique C, le point de fusion F et le point d'ébullition E. Comment peut-on appeler la courbe $P_v = f(T)$? (3')
- Q2. Indiquer les noms des différentes zones dans le diagramme (s'il est existé) : solide (S), gaz (G), liquide (L), supercritique (SC). (2')

À 518 °C, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal se réduit à :



- Q3. En notant P_0 la pression initiale d'éthanal. Et il n'y a pas de produit à $t = 0$. Établir le tableau d'avancement de la réaction en présentant les pressions partielles. (3')
- Q4. Exprimer l'expression du quotient de réaction Q dans l'état initial et la constante d'équilibre K° avec les pressions partielles. La réaction doit se produire (一定会发生) à cette température (518 °C), déterminer la relation entre Q et K° . (3')

On réalise la réaction à volume constant pour diverses (多个不同) valeurs de la pression initiale P_0 dans l'enceinte (容器), et on détermine alors le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On a obtenu les résultats expérimentaux suivants :

P_0 / mmHg	100	161	204	290	400	459
$t_{1/2} / \text{s}$	1355	847	675	492	365	316

Les gaz sont supposés parfaits.

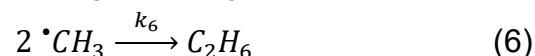
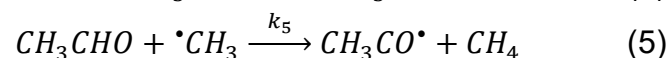
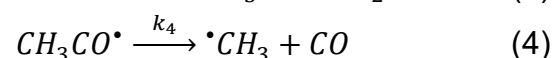
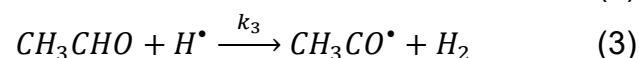
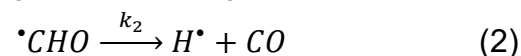
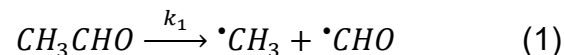
- Q5. Déterminer l'ordre et la constante cinétique **avec précision**. (8')
- Indice : nécessité d'envisager (需要考虑) un ordre non entier.
- Q6. Cette réaction est-elle susceptible (可以) d'être une réaction élémentaire ? Pourquoi ? (2')

Partie II. Bilan principal et formation de produits secondaires (30')

On étudie la thermolyse (热分解) de l'éthanal en phase gazeuse, dont le bilan principal (主反应方程) est :



On propose le mécanisme :



Q1. Quelles sont les phases d'initiation, de propagation, de terminaison ? (2')

Q2. Trouver une combinaison linéaire (线性组合) de toutes les étapes du mécanisme qui élimine (消除) les intermédiaires. (2') Autre que la réaction principale, pouvez-vous trouver d'autre bilan de réaction secondaire (副反应) ? (2') Comment déterminer quelle réaction est la réaction principale et quelle réaction est la réaction secondaire ? (1')

Q3. Donner la définition de la vitesse de **réaction** exprimées par les concentrations de l'éthanal et du monoxyde de carbone (CO, 一氧化碳). (2') Pourquoi les trois autres composés (H_2 , CH_4 et C_2H_6), ne peuvent-ils pas être utilisés pour définir la vitesse globale ? (1')

Indication : ceci "**réaction**" comprenant la réaction principale et toutes les réactions secondaires.

Q4. Établir (建立) la loi de vitesse de la réaction en appliquant le principe (原理) de l'état quasi-stationnaire. (10')

Q5. Exprimer la vitesse de formation des différents produits. (Indice : en exprimant par les concentrations de réactif ou de produit.) (2')

Q6. A l'aide des résultats des questions précédentes, établir une relation entre la vitesse de disparition de CH_3CHO et la vitesse de formation de CO d'une part, et entre la vitesse de formation de CO et les vitesses de formation de H_2 , CH_4 et C_2H_6 d'autre part. (2') En supposant que la majorité des réactifs (反应物的绝大部分) réagissent selon le bilan principal, que deviennent ces expressions (这些表达式可以简化为什么) ? Est-ce attendu ? (这个结果符合预期吗? 这里指 Q2 结论) (2')

Q7. Dans l'hypothèse précédente, que devient la loi de vitesse ? Admet-elle alors un ordre ? (是否能得到级数?) (2')

Q8. En comparant les résultats des questions précédentes et de la **Q5 dans la Partie I.**, commenter (评价) ce mécanisme. (2')

Vocabulaires :

H_2 le dihydrogène

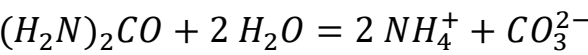
CH_4 le méthane

C_2H_6 l'éthane *m.*

$\text{X}\cdot$ le radical X (s.) ; les radicaux X (pl.)

Partie III. Etude cinétique de la décomposition de l'urée (35')

L'urée (尿素) naturelle est découverte en 1774 par Hilaire Rouelle. Formée à partir de l'ammoniac qui provient de la dégradation d'acides aminés (氨基酸的分解), l'urée naturelle est éliminée par l'urine. En solution aqueuse, l'urée est susceptible (可以) de se décomposer en carbonate d'ammonium (碳酸铵) selon la réaction :



- Q1. Définir la vitesse de décomposition de l'urée, puis exprimer cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs et des ordres partiels notés *a* pour l'urée et *b* pour l'eau. (6')
- Q2. Que penser de la concentration en eau et quelle approximation peut-on alors effectuer (应用) ? Faire apparaître une constante de vitesse apparente *k_{app}*. (5')
- Q3. Ecrire l'équation différentielle vérifiée par la concentration (notée *c*) en urée en supposant un ordre *a*. (2')

Une expérience de suivi cinétique a donné les résultats suivants à 350 K.

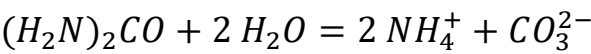
<i>t</i> / h	0	0,5	1	2	3	4	5	6
<i>c</i> / mmol.L ⁻¹	100	93,1	86,6	75,0	64,9	56,2	48,7	42,1

- Q4. Déterminer l'ordre *a* et la constante de vitesse *k_{app}* de la réaction. (12') Calculer le temps de demi-réaction. (2')
- Q5. Calculer la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à 350 K. (4')
- Q6. L'énergie d'activation de la réaction est *E_a* = 166 kJ.mol⁻¹. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer la constante de vitesse de la réaction à 293 K et la durée nécessaire (所需时间) pour décomposer 80 % de l'urée à cette température. (4')

Données : Constant de gaz parfait, *R* = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Partie IV. La décomposition de l'urée dans le réacteur continu (15')

Dans cette partie, nous continuons d'étudier la décomposition de l'urée dans un réacteur continu en présence d'un catalyseur. La réaction est réalisée en solution aqueuse,



En présence de l'enzyme uréase (脲酶) qui est fixée dans le réacteur, catalyseur biologique, la constante de vitesse apparente de décomposition de l'urée devient *k_{cata,1}* = 4.10⁵ s⁻¹ à 350 K et la vitesse de réaction est d'ordre 1.

- Q1. Par rapport à *k_{app}* obtenu dans la Partie III. Q4, expliquer brièvement le rôle du catalyseur. (3')
- Q2. Dans une coordonnée, dessiner les deux profils de la réaction (反应特征图) de l'urée en l'absence et en présence de catalyse, respectivement. (3')

Indication : il faut revoir si cette réaction est une réaction élémentaire.

Et pour réduire les coûts (为了降低成本), une étude cinétique se fait à la température ambiante avec la constante de vitesse *k_{cata,2}* = 0,65 s⁻¹ à 293 K. On pose un débit volumique *Q* = 20 L.min⁻¹ de solution dans un réacteur ouvert agité parfaitement continu (RPAC).

- Q3. Pour obtenir un taux de conversion de 0,80 en régime continu, quel doit être le volume du réacteur ? Que signifie « en régime continu » ? (4')
- Q4. Nous voulons augmenter le taux de conversion à 0,999. Combien d'étages de réacteur de Q3 à utiliser en série (串联) sont nécessaires ? (3')
- Commenter brièvement des avantages et des désavantages d'une série de réacteurs continus. (2')