

UE Pharmacie - Chimie – Chimie Physique

Chapitre 4 : **Catalyseurs**

Cécile VANHAVERBEKE
Maître de conférences

Plan du cours

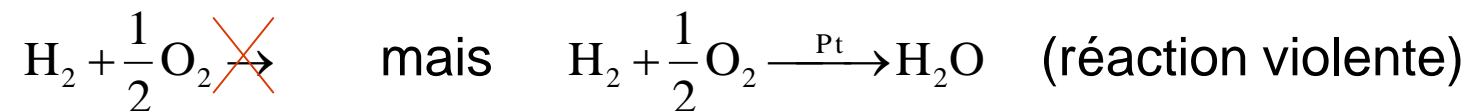
- Introduction
- 1. Catalyse
 - 1.1. Catalyseur
 - 1.2. Caractéristiques de l'action catalytique
 - 1.3. Le mécanisme de la catalyse
 - 1.4. Les différents types de catalyse
 - 1.5. La catalyse homogène
 - 1.6. La catalyse hétérogène
 - 1.7. La catalyse enzymatique
- 2. Activation photochimique

Introduction

- Il existe 2 manières d'accélérer les réactions chimiques (hors concentration et température) :
 - la catalyse (catalyseur)
 - réduit les besoins en énergie
 - l'activation photochimique (lumière)
 - apporte de l'énergie
- Très important en industrie : économie de temps et d'énergie
- Intervient aussi dans les processus biochimiques fondamentaux

1. Catalyse

- 1.1. Catalyseur
 - Définition : Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve non transformée chimiquement en fin de réaction.
 - Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse.
 - L'action d'un catalyseur sur une réaction s'appelle une catalyse de cette réaction.
- Exemple :



1.2. Caractéristiques de l'action catalytique

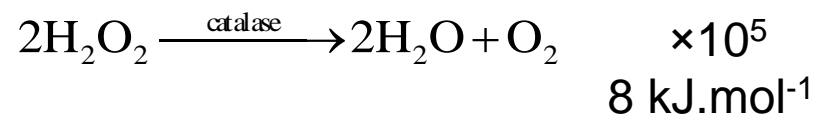
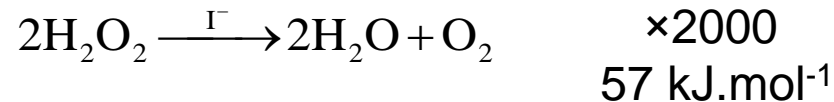
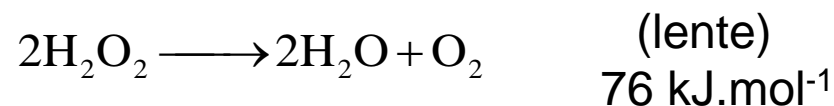
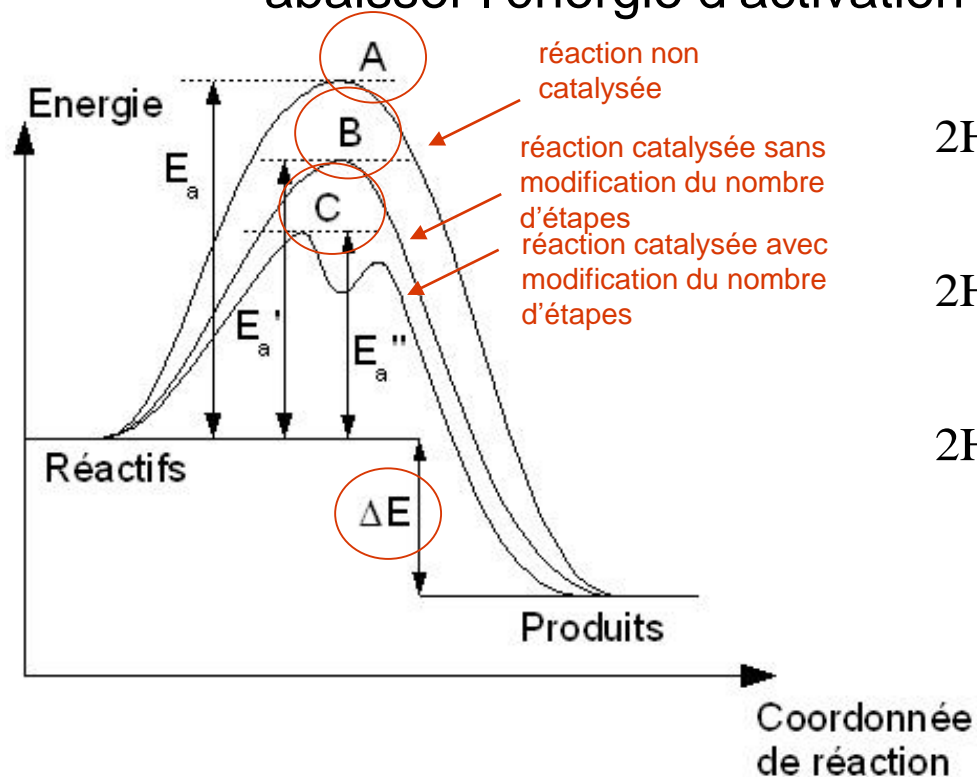
- non consommé dans la réaction
- peut être recyclé, agit en quantité très faible
- ne modifie pas les conditions thermodynamiques mais seulement cinétiques
- la catalyse est sélective : on peut accélérer sélectivement une réaction quand plusieurs réactions sont possibles
- exemple : $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

1.3. Le mécanisme de la catalyse

La vitesse d'une réaction est liée à la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs.

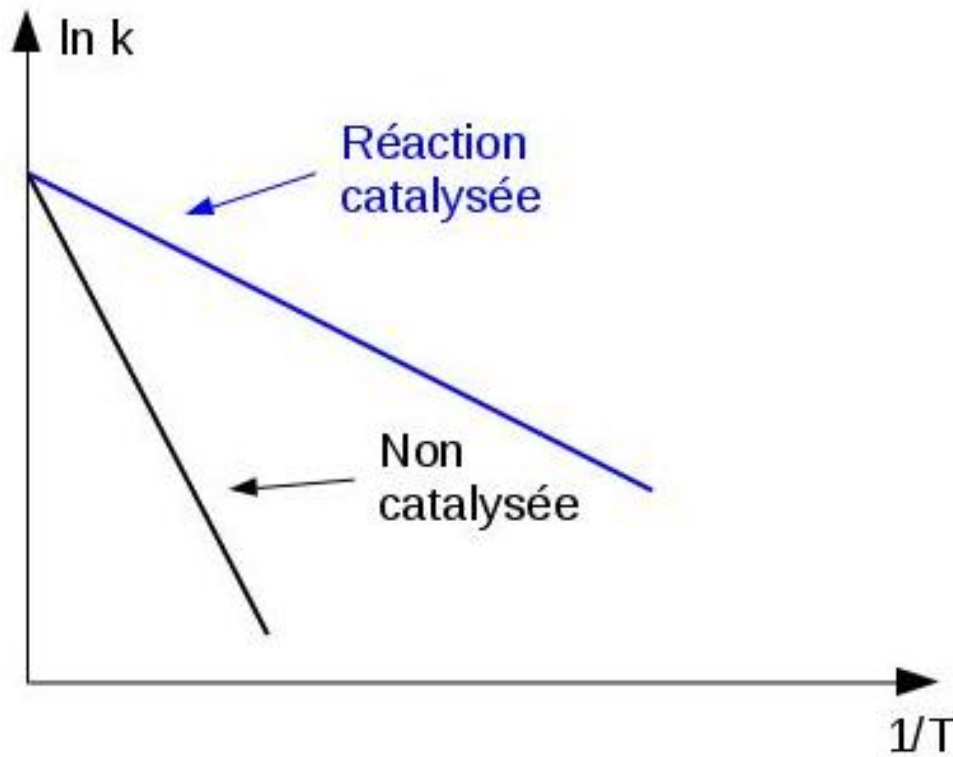
– 2 façons d'accélérer une réaction :

- augmenter l'énergie cinétique des molécules en élevant la température
- abaisser l'énergie d'activation : rôle du catalyseur



1.3. Le mécanisme de la catalyse (suite)

Sous l'effet d'un catalyseur, la constante de vitesse k augmente.



Loi d'Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

⇒ On peut :

- soit avoir une réaction plus rapide (en gardant la même température)
- soit travailler à une température plus faible (même k)

1.4. Les différents types de catalyse

- Catalyse homogène :

Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.

- Catalyse hétérogène :

Lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celles des réactifs.

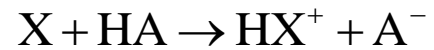
- Catalyse enzymatique :

Lorsque le catalyseur est une enzyme.

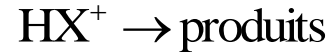
1.5. La catalyse homogène : catalyses acide et basique

– Catalyse acide

→ L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X :

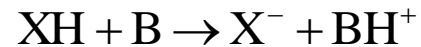


HA : catalyseur

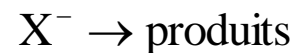


– Catalyse basique

→ L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du substrat XH à une base B :



B : catalyseur



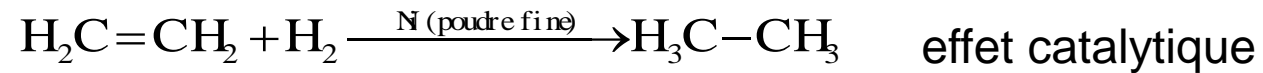
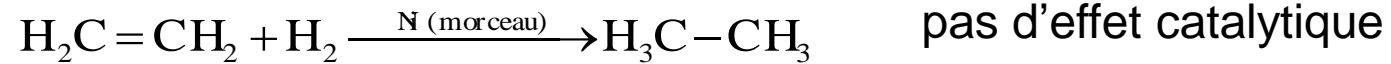
1.6. La catalyse hétérogène

- Catalyseur : solide
→ la réaction a lieu à la surface du catalyseur solide

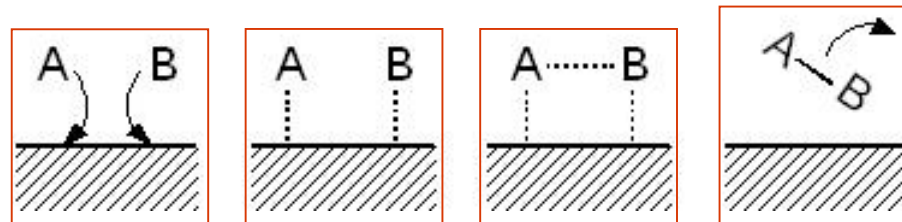


Mousse utilisée au niveau des pots catalytiques

- Exemple : hydrogénation de l'éthylène



- Etapes d'une réaction catalysée par un solide



⇒ La réaction est d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est plus grande (poudres, fils métalliques, dépôts pulvérulents sur un support, matériaux poreux).

1.7. La catalyse enzymatique

- Enzyme

Protéine ou acide nucléique qui contient un site actif où se fixe le substrat (réactif) et où s'opère sa transformation en produit.

- Site actif

- retrouve son état initial après libération des produits
- spécifique de la réaction qu'il catalyse

- Les réactions catalysées peuvent être inhibées

→ certains composés thérapeutiques

1.7. La catalyse enzymatique (suite)

– Mécanisme de Michaelis-Menten

- équilibre : $E + S \rightleftharpoons ES$ k_1, k_{-1}
- $ES \rightarrow P + E$ k_2

La vitesse de formation du produit par ce mécanisme s'écrit alors : $v = k_2 \cdot [ES]$

On peut déduire la concentration du complexe enzyme-substrat (ES) en utilisant l'AEQS :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - k_{-1} \cdot [ES] - k_2 \cdot [ES] = 0$$

D'où : $[ES] = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) \cdot [E] \cdot [S]$

Avec $[E]_0 = [E] + [ES]$ et $[S]_0 = [S]$ on a : $[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$

On obtient l'équation de Michaelis-Menten pour la vitesse de la réaction enzymatique :

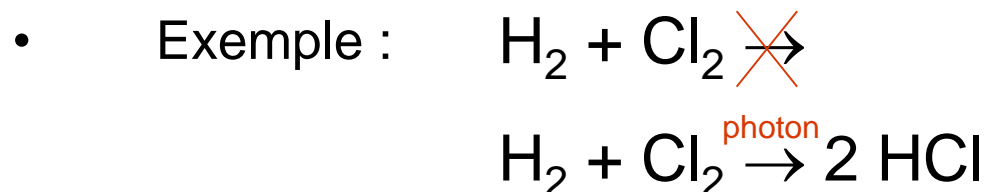
$$v = \frac{k_2 \cdot [E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{1}{[S]_0}}$$

avec la constante de Michaelis : $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]}$

2. Activation photochimique

- Réactions photochimiques :

Réactions déclenchées ou accélérées par la lumière



- Dans le domaine spectral du visible et de l'ultraviolet, l'énergie d'un photon est de l'ordre de grandeur des énergies d'activation des réactions.
- L'absorption d'un photon par une molécule peut donc fournir l'énergie d'activation d'une réaction et l'accélérer.

2. Activation photochimique (suite)

- Dissociation photochimique ou photolyse

→ Formation de radicaux libres



→ Très réactifs

- Réactions photochimiques particulières
 - mécanisme de la vision au niveau de la rétine
 - photosynthèse chez les plantes

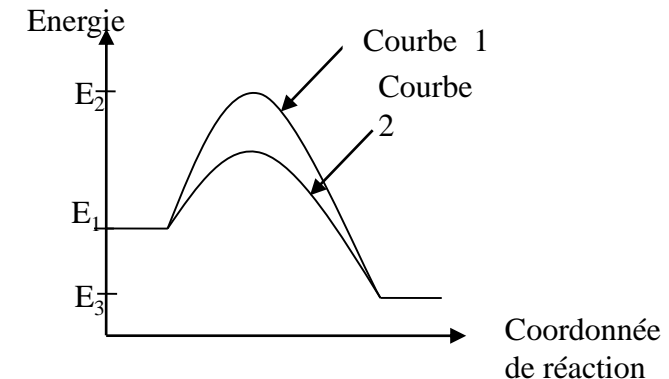
CQFR

1.
 - Définition catalyseur et caractéristiques
 - Les différents types de catalyse
 - Comprendre le modèle de Michaelis-Menten
2.
 - Principe de l'activation catalytique

QCM d'entraînement

- **Question 1 :** Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve transformée chimiquement en fin de réaction.
 - B. Un catalyseur peut modifier les conditions thermodynamiques et cinétiques d'une réaction.
 - C. La dissociation photochimique, ou photolyse, forme des radicaux libres très réactifs.
 - D. Dans le cas d'une catalyse homogène, la concentration du catalyseur n'influence pas la vitesse de réaction.
 - E. Aucune des propositions n'est juste.

- **Question 2 :** A partir de la figure 1 représentant l'énergie potentielle d'une réaction en fonction de la coordonnée de réaction, indiquer parmi les propositions suivantes, celle(s) qui est (sont) juste(s) :
 - A. La courbe (1) correspond au profil énergétique d'une réaction élémentaire.
 - B. La courbe (2) peut correspondre au profil énergétique de la même réaction en présence d'un catalyseur.
 - C. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour produire une collision efficace.
 - D. L'énergie d'activation dépend ici de E_1 , E_2 et E_3 .
 - E. Aucune des propositions n'est juste.



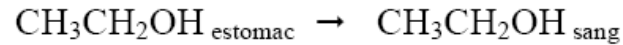
QCM d'entraînement

- **Question 1** : Réponse C
- **Question 2** : Réponses A, B, C

QCM d'entraînement

Tutorat 2010-2011

Un homme prend en apéritif une bière de volume 250 mL contenant 1 mol d'alcool (assimilé à de l'éthanol pur à la concentration C_0). Ce dernier passe à travers la paroi de l'estomac et de l'intestin pour se retrouver dans le sang. La réaction peut se modéliser de la façon suivante :



On adopte les conventions suivantes :

- l'estomac est considéré comme un milieu réactionnel de volume constant égal pour chaque expérience au volume d'alcool absorbé.
- on note $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{estomac}}] = C = C_0 - x$; (C_0 étant la concentration initiale, c'est-à-dire au moment de l'absorption)

On mesure la concentration C de l'éthanol dans l'estomac en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	1	2	4	10	20
C (mol.L ⁻¹)	4,00	3,37	2,85	2,03	0,73	0,13

Rappel : Pour une réaction du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, la vitesse v de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

QUESTION 1. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La vitesse v de la réaction peut être définie par : $v = -\frac{dC}{dt}$.
- B. La vitesse v de la réaction peut être définie par : $v = \frac{dC}{dt}$.
- C. La vitesse v de la réaction peut être définie par : $v = -\frac{dx}{dt}$.
- D. La vitesse v de la réaction peut être définie par : $v = \frac{dx}{dt}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 2. On note p l'ordre de la réaction par rapport à la concentration d'éthanol dans l'estomac et k la constante de vitesse de la réaction. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. Dans le cas où p est égal à zéro, la loi de vitesse serait de la forme : $C = C_0 + kt$.
- B. Dans le cas où p est égal à un, la loi de vitesse serait de la forme : $C/C_0 = \exp(-kt)$.
- C. Dans le cas où p est égal à zéro, la loi de vitesse serait de la forme : $\ln(C/C_0) = kt$.
- D. Dans le cas où p est égal à deux, la loi de vitesse serait de la forme : $1/C - 1/C_0 = kt$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 3. D'après les valeurs reportées dans le tableau ci-dessus, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. La réaction est d'ordre 0 par rapport à la concentration d'éthanol dans l'estomac.
- B. La réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration d'éthanol dans l'estomac.
- C. La réaction est d'ordre 2 par rapport à la concentration d'éthanol dans l'estomac.
- D. La réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration d'éthanol dans l'estomac et d'ordre 1 par rapport à la concentration d'éthanol dans le sang.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 4. A propos de la constante de vitesse k d'une réaction, **dans un cas général**. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. Pour un ordre 0, 1 ou 2, il est possible d'obtenir la valeur de k graphiquement en connaissant différentes valeurs de la concentration en réactif en fonction du temps.
- B. k dépend du temps, des concentrations et de la température.
- C. La relation qui lie k et la température est la loi d'Arrhenius.
- D. k décroît quand la température augmente.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 5. A partir des données du tableau ci-dessus, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. k vaut environ $0,17 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- B. k vaut environ $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- C. k vaut environ $0,37 \text{ s}^{-1}$.
- D. k vaut environ $0,17 \text{ min}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 6. A propos du temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$, **dans un cas général**. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. $t_{1/2}$ donne une indication sur la rapidité d'une réaction.
- B. Pour une même réaction, l'évolution du $t_{1/2}$ en fonction des concentrations initiales en réactifs peut permettre d'accéder à l'ordre de la réaction.
- C. Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ est égal à $k/\ln 2$.
- D. Dans le cas d'une réaction d'ordre 2, $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 7. A propos du $t_{1/2}$ dans le cas de l'exercice, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. $t_{1/2}$ vaut environ 0,24 min.
- B. $t_{1/2}$ vaut environ 4,1 min.
- C. $t_{1/2}$ vaut environ 1,5 min.
- D. $t_{1/2}$ vaut environ 11,8 min.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 8. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. La dégénérescence d'ordre permet d'accéder directement à l'ordre partiel par rapport à un réactif en excès.
- B. L'approximation de l'état quasi-stationnaire s'applique à un intermédiaire réactionnel.
- C. Dans le cas d'une réaction élémentaire, les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux à leur coefficient stœchiométrique respectif.
- D. Dans le cas d'une série de réactions élémentaires successives, l'étape cinétiquement déterminante correspond à l'étape la plus rapide et elle impose sa vitesse aux étapes suivantes.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 9. A propos de l'énergie d'activation E_a et de la loi d'Arrhenius, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. E_a correspond à la barrière énergétique à franchir pour que la réaction ait lieu.
- B. Plus E_a est grand, plus la réaction se fait facilement.
- C. E_a s'exprime généralement en kJ mol^{-1} .
- D. En traçant le logarithme népérien de la constante de vitesse, $\ln k$, en fonction de l'inverse de la température, on peut déterminer graphiquement l'énergie d'activation.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 10. A propos de la catalyse, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. Un catalyseur peut agir en augmentant l'énergie d'activation d'une réaction.
- B. Les enzymes peuvent jouer le rôle de catalyseurs de réactions chimiques.
- C. Dans une catalyse acide, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en ions H_3O^+ .
- D. Dans le cas d'une réaction catalysée, la loi de vitesse suit toujours le modèle de Michaelis-Menten
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 1 : A, D
- Question 2 : B, D
- Question 3 : B
- Question 4 : A, C
- Question 5 : D
- Question 6 : A, B, D
- Question 7 : B
- Question 8 : B, C
- Question 9 : A, C, D
- Question 10 : B, C

QCM d'entraînement

TD 2010-2011

Rappel : Pour une réaction du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, la vitesse v de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K/mol}$$

$$T (\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Enoncé pour les questions 1 à 3 :

Soit la réaction élémentaire suivante, d'ordre 2, effectuée à une température de 40 °C : $A + B \rightarrow C$.

On note $k_{40^{\circ}\text{C}}$ la constante de vitesse de cette réaction à 40 °C. Son énergie d'activation vaut 50 kJ mol⁻¹.

QUESTION 1. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La vitesse de la réaction peut être définie par : $v = \frac{d[C]}{dt}$
- B. A 40 °C, la loi de vitesse de la réaction peut s'écrire : $v = k.[A]^2.[B]^2$
- C. L'ordre partiel par rapport à A est égal à 1.
- D. Pour une réaction quelconque, les ordres partiels sont toujours égaux aux coefficients stoechiométriques.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 2. On fait varier la température, en maintenant les concentrations initiales en réactifs A et B constantes. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La constante de vitesse reste inchangée.
- B. Si on augmente la température, l'énergie d'activation augmente.
- C. Si on augmente la température, la constante de vitesse diminue.
- D. En connaissant l'énergie d'activation d'une réaction et sa constante de vitesse à une certaine température, on peut calculer la constante de vitesse de cette même réaction à une autre température.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 3. On fait varier la température, en maintenant les concentrations initiales en réactifs A et B constantes, de manière à tripler la vitesse initiale de la réaction. On note T_2 cette nouvelle température. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. T_2 est environ égal à 40,3 °C.
- B. T_2 est environ égal à 59 °C.
- C. T_2 est environ égal à 296 °C.
- D. T_2 est environ égal à 332 °C.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Enoncé pour les questions 4 à 8 : Saponification de l'éthanoate d'éthyle.

L'étude cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) par action de la soude (hydroxyde de sodium NaOH) : $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a été effectuée à 298 K pour des concentrations initiales C_0 identiques en $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ et en OH^- . Les temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$) expérimentaux, pour diverses valeurs de C_0 , sont rassemblés dans le tableau suivant :

C_0 (mol L ⁻¹)	0,1	0,075	0,05	0,04
$t_{1/2}$ (s)	$6,66 \cdot 10^5$	$8,89 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^6$

QUESTION 4. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La concentration en $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ sera égale à la concentration en OH^- pendant toute la réaction.
- B. L'évolution du $t_{1/2}$ en fonction des concentrations initiales renseigne sur l'ordre global de la réaction.
- C. Pour un ordre global 2, $t_{1/2}$ est proportionnel à C_0 .
- D. Pour un ordre global 1, $t_{1/2}$ ne dépend que de la constante de vitesse de la réaction.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 5. En utilisant les données du tableau, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. L'ordre global de la réaction est 0.
- B. L'ordre global de la réaction est 1.
- C. L'ordre global de la réaction est 2.
- D. Il n'est pas possible de déterminer l'ordre global avec les données fournies.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 6. On suppose que l'ordre partiel par rapport à $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ et l'ordre partiel par rapport à OH^- sont égaux. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. La constante de vitesse peut s'exprimer en s^{-1} .
- B. Il est possible de déterminer k avec les données expérimentales fournies.
- C. L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.
- D. La constante de vitesse peut s'exprimer en fonction de C_0 et de $t_{1/2}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 7. On suppose toujours que l'ordre partiel par rapport à $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ et l'ordre partiel par rapport à OH^- sont égaux. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. La constante de vitesse vaut environ $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- B. La constante de vitesse vaut environ $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
- C. La constante de vitesse vaut environ $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- D. La constante de vitesse vaut environ $3 \cdot 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 8. On suppose toujours que l'ordre partiel par rapport à $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ et l'ordre partiel par rapport à OH^- sont égaux. Dans le cas d'une concentration initiale C_0 égale à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, on cherche le temps nécessaire (noté t_1) pour que la concentration en éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ soit égale à $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. Le temps t_1 vaut environ $3 \cdot 10^3 \text{ s}$.
- B. Le temps t_1 vaut environ $7 \cdot 10^4 \text{ s}$.
- C. Le temps t_1 vaut environ $1,5 \cdot 10^5 \text{ s}$.
- D. Le temps t_1 vaut environ $2,2 \cdot 10^6 \text{ s}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 9. A propos des catalyseurs dans un cas général, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. Il existe un catalyseur universel qui est capable d'accélérer n'importe quelle réaction.
- B. Les enzymes sont des catalyseurs biochimiques.
- C. Un catalyseur peut agir en abaissant la barrière énergétique à franchir pour que la réaction ait lieu.
- D. Les catalyseurs apparaissent dans l'équation bilan de la réaction qu'ils catalysent.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 10. Soit un catalyseur permettant d'accélérer la réaction $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ d'un facteur 1000.

On se place à une température de 25 °C. On note E_a l'énergie d'activation de la réaction non catalysée et $E_{a(\text{cat})}$ l'énergie d'activation de la réaction catalysée. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. $E_{a(\text{cat})}$ est supérieur à E_a .
- B. $E_{a(\text{cat})}$ est 1000 fois plus petit que E_a .
- C. $E_{a(\text{cat})}$ est de 1,4 kJ mol⁻¹ inférieur à E_a .
- D. $E_{a(\text{cat})}$ est de 17 kJ mol⁻¹ inférieur à E_a .
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 1 : A, C
- Question 2 : D
- Question 3 : B
- Question 4 : A, B, D
- Question 5 : C
- Question 6 : B, C, D
- Question 7 : E
- Question 8 : C
- Question 9 : B, C
- Question 10 : D

QCM d'entraînement

TD 2011-2012

TD Cinétique 2011-2012

QUESTIONS DE CINETIQUE

Rappel : Pour une réaction du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, la vitesse v de la réaction est définie par :

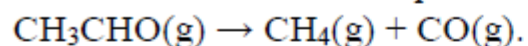
$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

QUESTION 1. Une réaction du type $A + B \rightarrow C$ possède une constante de vitesse k égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

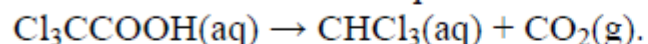
- A. L'ordre global de la réaction est 2.
- B. Pour des concentrations $[A]$ et $[B]$ égales à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, la vitesse de réaction vaut $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- C. La vitesse de réaction est une caractéristique intrinsèque de la réaction à une température donnée, elle est donc constante quelles que soient les concentrations en réactifs.
- D. La constante de vitesse ne dépend que de la température, elle est donc la même quelle que soit la réaction considérée.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 2. On s'intéresse au suivi expérimental d'une réaction. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

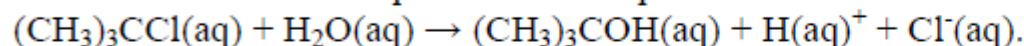
A. La réaction suivante peut être suivie par mesure de pression à volume et température constants :



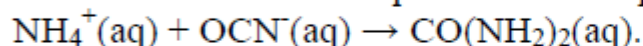
B. La réaction suivante peut être suivie par mesure de pression à volume et température constants :



C. La réaction suivante peut être suivie par mesure de la conductance de la solution :



D. La réaction suivante peut être suivie par mesure de la conductance de la solution :



E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 3. On s'intéresse à une réaction du type $A \rightarrow B$. Les valeurs de la concentration de A (notée [A]) et de la vitesse de la réaction (notée v) sont reportées dans le tableau ci-dessous. Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

[A] (mol L ⁻¹)	10 ⁻²	2 10 ⁻²	4 10 ⁻²	12 10 ⁻²
v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	0,05	0,10	0,20	0,60

A. L'ordre global de la réaction par rapport au réactif A vaut 0.

B. L'ordre partiel par rapport au réactif A vaut 1.

C. La constante de vitesse de cette réaction vaut 5 s⁻¹.

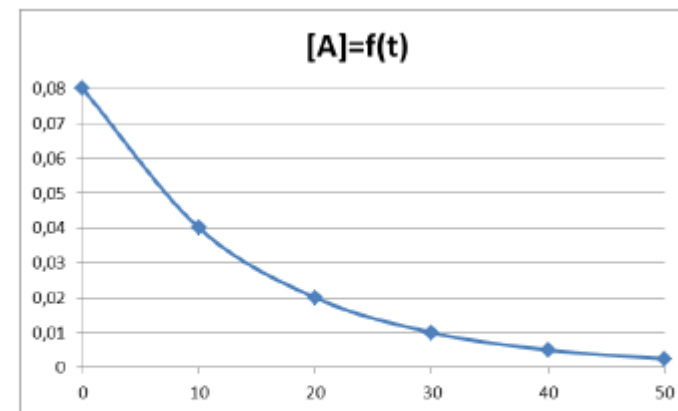
D. La constante de vitesse de cette réaction vaut 500 L mol⁻¹ s⁻¹.

E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 5. On s'intéresse au temps de demi-réaction (noté $t_{1/2}$) pour une réaction du type $A \rightarrow B + C$. L'évolution de la concentration du réactif A (notée $[A]$) au cours du temps est représentée dans la figure ci-contre.

Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La courbe ci-contre est caractéristique d'une réaction d'ordre 2 car la concentration de A ne varie pas linéairement avec le temps.
- B. Au bout d'un temps égal à $3 t_{1/2}$, la concentration vaut $[A]_0/8$.
- C. Pour cette réaction, $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration de A.
- D. Pour cette réaction, $t_{1/2}$ vaut 20 minutes.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.



QUESTION 6. Il est quelque fois plus facile de déterminer la concentration du produit d'une réaction que celle du réactif. On considère ici une réaction du type $A \rightarrow 2B$. On suppose que cette réaction est d'ordre 1. La concentration de B (notée $[B]$) est mesurée au cours du temps. On note $[A]_0$ la concentration initiale de A. La concentration initiale de B est nulle.

Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. La loi de vitesse de cette réaction peut s'écrire $v = k [B]$.
- B. La loi de vitesse de cette réaction peut s'écrire $v = k ([A]_0 - [B]/2)$.
- C. La vitesse de cette réaction est définie par $v = + \frac{1}{2} d[B]/dt$.
- D. L'expression de la loi de vitesse de cette réaction peut s'écrire : $\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [B]} = kt$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 7. On s'intéresse à l'isomérisation cis/trans d'un composé. Il s'agit d'un équilibre : $\text{cis} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{trans}$.

Les réactions dans les 2 sens sont élémentaires. La constante d'équilibre K de cette réaction vaut 10. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. Quand la réaction est à l'équilibre, l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) s'écrit pour cette réaction : $-\frac{d[\text{cis}]_{\text{eq}}}{dt} = 0$, $[\text{cis}]_{\text{eq}}$ étant la concentration de cis à l'équilibre.
- B. La constante d'équilibre de cette réaction peut s'écrire : $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$.
- C. L'énergie d'activation de la réaction dans le sens 1 est plus élevée que l'énergie d'activation dans le sens -1.
- D. Dans certaines conditions, le produit trans peut conduire à un nouveau produit par une réaction de constante de vitesse k_2 beaucoup plus petite que k_1 et k_{-1} . On peut dire alors que la réaction 2 est l'étape cinétiquement déterminante.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 8. On s'intéresse à une réaction catalysée par une enzyme et au mécanisme de Michealis-Menten. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s) ?

- A. Comme dans le cas de la catalyse hétérogène, la concentration en enzyme n'intervient pas dans la loi de vitesse de cette réaction.
- B. Pour obtenir l'expression de la loi de vitesse de cette réaction, on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à l'intermédiaire de réaction, le complexe enzyme-substrat.
- C. Il peut être possible d'inhiber cette réaction avec des composés bien choisis.
- D. Il est en général nécessaire d'utiliser l'enzyme à des concentrations élevées.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 1 : A
- Question 2 : A, B, C, D
- Question 3 : B, C
- Question 4 : B, C
- Question 5 : B, C
- Question 6 : B, C
- Question 7 : B, D
- Question 8 : B, C

QCM d'entraînement

Tutorat 2012-13

Tutorat Chimie Physique

PARTIE 1- QUESTIONS DE CINÉTIQUE

Rappel : Pour une réaction du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, la vitesse volumique v de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

QUESTION 11. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. La vitesse d'une réaction peut être exprimée en utilisant l'unité suivante : $L \cdot s^{-1}$.
- B. La vitesse d'une réaction peut être exprimée en utilisant l'unité suivante : $L \cdot mol^{-1}$.
- C. La vitesse d'une réaction peut être exprimée en utilisant l'unité suivante : $s \cdot L^{-1}$.
- D. La vitesse d'une réaction peut être exprimée en utilisant l'unité suivante : $mol \cdot L^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 12. Dans une usine de production de l'ammoniac par le procédé Haber, réaction (1) :

$N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$, la vitesse de disparition de N_2 est de 0,0012 unités S.I. (unités du système international). On note $v_d(H_2)$ la vitesse de disparition de H_2 et $v_f(NH_3)$ la vitesse de formation de NH_3 .

Parmi les items suivants, lequel(lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. $v_d(H_2) = 0,0012$ unités S.I.
- B. $v_d(H_2) = 0,0036$ unités S.I.
- C. $v_f(NH_3) = 0,0006$ unités S.I.
- D. $v_f(NH_3) = 0,0012$ unités S.I.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

ENONCÉ DES QUESTIONS 13 ET 14 :

L'hémioxyde ou protoxyde d'azote N_2O est un gaz anesthésique utilisé en thérapeutique. En opérant dans certaines conditions, la décomposition de N_2O en diazote et dioxygène (réaction (2)) est une réaction du premier ordre par rapport à N_2O . On note k_2 la constante de vitesse de la réaction et $[N_2O]$ la concentration initiale en N_2O .

QUESTION 13.

Relation 1 : $[N_2O] = -k_2 t + [N_2O]_0$

Relation 2 : $\ln([N_2O]/[N_2O]_0) = -k_2 t$

Relation 3 : $1/[N_2O] = k_2 t + 1/[N_2O]_0$

Relation 4 : $\ln[N_2O]_0 - \ln[N_2O] = -k_2 t$

Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. La cinétique de la réaction (2) peut s'exprimer grâce à la relation 1.
- B. La cinétique de la réaction (2) peut s'exprimer grâce à la relation 2.
- C. La cinétique de la réaction (2) peut s'exprimer grâce à la relation 3.
- D. La cinétique de la réaction (2) peut s'exprimer grâce à la relation 4.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 14. Dans l'étude de la décomposition de N_2O suivant la réaction (2) , on constate qu'au bout de 30 minutes un tiers de la quantité initiale de N_2O a réagi. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

Relation 1 : $k_2 = \frac{[N_2O]_0}{900} \text{ min}^{-1}$

Relation 2 : $k_2 = \frac{1}{15[N_2O]_0} \text{ min}^{-1}$

Relation 3 : $k_2 = \frac{\ln(3/2)}{30} \text{ min}^{-1}$

Relation 4 : $k_2 = \frac{\ln(3[N_2O]_0)}{30} \text{ min}^{-1}$

- A. k_2 peut s'exprimer grâce à la relation 1.
- B. k_2 peut s'exprimer grâce à la relation 2.
- C. k_2 peut s'exprimer grâce à la relation 3.
- D. k_2 peut s'exprimer grâce à la relation 4.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

ENONCÉ DES QUESTIONS 15 À 17 :

Un médicament M de concentration initiale $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ est administré à un malade. La dégradation de M peut s'écrire sous la forme de la réaction suivante (3) : $\text{M} \rightarrow \text{métabolites}$

La concentration de M dans le sang du malade est déterminée par dosage à différents temps t.

t (en min)	0	10	50	100	200
[M] (en mol L^{-1})	$8 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$

QUESTION 15. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. La réaction (3) suit une cinétique d'ordre 0.
- B. La réaction (3) suit une cinétique d'ordre 1.
- C. La réaction (3) suit une cinétique d'ordre 2.
- D. La vitesse de la réaction (3) est égale à l'opposée de la vitesse de disparition de M.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 16. On note k_3 la constante de vitesse de la réaction (3). Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. k_3 dépend de la concentration initiale de M.
- B. $k_3 = 0,01 \cdot \ln(4/3) \text{ min}^{-1}$.
- C. $k_3 = 0,0002 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- D. $k_3 = 0,02 \text{ min}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 17. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. Le temps de demi-réaction de la réaction (3) est de 100 min.
- B. Le temps de demi-réaction de la réaction (3) est de 200 min.
- C. Au bout de 5 h, on retrouve une concentration en médicament [M] égale à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.
- D. Au bout de 5 h, on retrouve une concentration en médicament [M] égale à $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

ÉNONCÉ DES QUESTIONS 18 ET 19 :

Soit la réaction suivante (4), d'ordre 2, effectuée à une température de 37°C : $A + B \rightarrow C$. Son énergie d'activation vaut 185 kJ mol^{-1} . On note k_{37} la constante de vitesse de la réaction à 37°C .

QUESTION 18. On reproduit cette même réaction à 40°C , en maintenant les concentrations initiales en réactifs A et B constantes. On note k_{40} la constante de vitesse de la réaction à 40°C . Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. $k_{40} > k_{37}$.
- B. A 40°C , l'énergie d'activation de la réaction (4) sera plus faible qu'à 37°C .
- C. En connaissant l'énergie d'activation de la réaction et k_{37} , on peut calculer k_{40} .
- D. En cas de fièvre, le composé C sera produit plus rapidement .
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 19. Indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

Relation 1 :
$$k_{40} = k_{37} \exp \left(\frac{-185 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{37} - \frac{1}{40} \right) \right)$$

Relation 2 : $k_{40} = A \exp\left(\frac{-185 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{310}\right)\right)$

Relation 3 : $k_{40} = k_{37} \exp\left(\frac{-185}{8,314} \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{310}\right)\right)$

Relation 4 : $k_{40} = k_{37} \exp\left(\frac{-185}{8,314} \left(\frac{1}{40} - \frac{1}{37}\right)\right)$

- A. k_{40} peut s'exprimer grâce à la relation 1.
- B. k_{40} peut s'exprimer grâce à la relation 2.
- C. k_{40} peut s'exprimer grâce à la relation 3.
- D. k_{40} peut s'exprimer grâce à la relation 4.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

QUESTION 20. A propos des catalyseurs dans un cas général, indiquer quel(s) item(s) est(sont) juste(s).

- A. Les enzymes sont des catalyseurs biochimiques.
- B. En catalyse hétérogène, un catalyseur solide n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction qu'il catalyse.
- C. Un catalyseur peut agir en abaissant la barrière énergétique à franchir pour que la réaction ait lieu, alors qu'une augmentation de température n'a pas cet effet.
- D. Il est nécessaire d'adapter le catalyseur à la réaction étudiée.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 11 : E
- Question 12 : B
- Question 13 : B
- Question 14 : C
- Question 15 : A
- Question 16 : C
- Question 17 : B, D
- Question 18 : A, C, D
- Question 19 : E
- Question 20 : A, B, C, D

QCM d'entraînement

TD 2012-13

TD Cinétique 2012-2013

QUESTIONS DE CINÉTIQUE(CONCOURS 2011)

Rappel : Pour une réaction de la forme $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, A et B étant les réactifs, C et D les produits et $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ les coefficients stœchiométriques, la vitesse de la réaction v est définie de la manière suivante :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Question 1. On s'intéresse à une réaction du type $A \rightarrow B + C$. La variation de la concentration de A (notée [A]), en fonction du temps t , a été reportée sur le graphique suivant pour cette réaction dans des conditions expérimentales différentes :

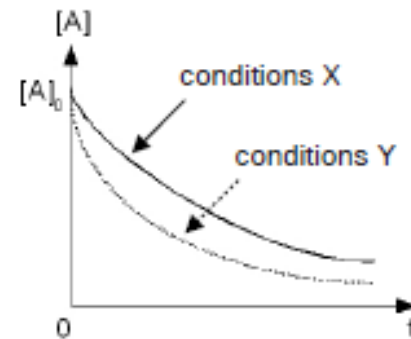
- conditions expérimentales X : courbe en trait plein.
- conditions expérimentales Y : courbe en pointillés.

La concentration initiale en A est notée $[A]_0$.

La température et $[A]_0$ sont identiques pour les conditions X et Y.

Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,4 pt)

- A- La vitesse initiale de la réaction est plus rapide dans les conditions expérimentales Y que dans les conditions X.
- B- Le temps de demi-réaction est plus petit dans les conditions expérimentales X que dans les conditions Y.
- C- Cette réaction est d'ordre 0 par rapport à A.
- D- Si on suppose que la réaction dans les conditions expérimentales X a lieu sans catalyseur, alors il est possible que les conditions Y correspondent à la présence d'un catalyseur.
- E- Les items A, B, C et D sont faux.



Question 2. On s'intéresse à la réaction : $A + B \rightarrow C$.

On note $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales en réactifs A et B, k la constante de vitesse de la réaction, p l'ordre partiel par rapport à A et q l'ordre partiel par rapport à B.

Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,4 pt)

A- Il est possible de déterminer simultanément les ordres partiels p et q en se plaçant dans des conditions de dégénérescence d'ordre.

B- Si $[A]_0 = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, alors on est dans le cas d'une dégénérescence d'ordre.

C- Si $[A]_0 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, alors la loi de vitesse peut s'écrire : $v = k.[B]^q$.

D- Si $[A]_0 = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ et $[B]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, alors on peut obtenir p si on possède des mesures expérimentales de la concentration de A au cours du temps.

E- Les items A, B, C et D sont faux.

Énoncé des questions 3 et 4.

A 25 °C, on étudie la réaction (1) : $A \rightarrow 2B + C$.

La concentration initiale de A, notée $[A]_0$, vaut $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Les valeurs de la concentration de A, notée [A], obtenues expérimentalement, sont reportées dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	5	15	45	95
[A] (mol L ⁻¹)	0,100	0,050	0,025	0,010	0,005

Question 3. Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,4 pt)

A- La vitesse de la réaction (1) s'écrit : $v = \frac{1}{2} d[B]/dt$.

B- À partir des données fournies, il est possible de déterminer l'ordre, la constante de vitesse et l'énergie d'activation de la réaction (1).

C- À partir des données fournies, il est possible de dire que $t_{1/2}$ vaut 5 min.

D- Si la réaction (1) est d'ordre 1, sa constante de vitesse pourra être exprimée en min^{-1} .

E- Les items A, B, C et D sont faux.

Question 4. Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,8 pt)

A- La réaction (1) est d'ordre 1.

B- La réaction (1) est d'ordre 2.

C- La constante de vitesse de la réaction (1) vaut environ $0,14 \text{ min}^{-1}$.

D- La constante de vitesse de la réaction (1) vaut environ $0,14 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

E- Les items A, B, C et D sont faux.

Question 5. Un antibiotique X est métabolisé par l'organisme, et devient ainsi inactif, selon une réaction dont l'énergie d'activation notée E_a est égale à 109 kJ mol^{-1} . On s'intéresse aux constantes de vitesse de cette réaction de métabolisation chez un patient qui a une forte fièvre (40°C) et chez un patient en bonne santé (37°C). On note $k_{40^\circ\text{C}}$ la constante vitesse de cette réaction à 40°C et $k_{37^\circ\text{C}}$ la constante de vitesse de cette réaction à 37°C .

Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,8 pt)

A- La réaction sera plus rapide à 40°C qu'à 37°C .

B- Le rapport $k_{40^\circ\text{C}}/k_{37^\circ\text{C}}$ vaut environ 1,5.

C- Le rapport $k_{40^\circ\text{C}}/k_{37^\circ\text{C}}$ vaut environ 26,6.

D- Le rapport $k_{40^\circ\text{C}}/k_{37^\circ\text{C}}$ est supérieur ou égal à 100.

E- Les items A, B, C et D sont faux.

Question 6. L'ibuprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien qui est éliminé par l'organisme, essentiellement par voie urinaire, selon une réaction dont la constante de vitesse k est égale à $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Cette réaction peut être schématisée ainsi : $\text{ibuprofène}_{\text{organisme}} \rightarrow \text{ibuprofène}_{\text{éliminé}}$

On note $t_{1/2}$ le temps de demi-réaction de cette réaction.

Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) : (0,6 pt)

A- L'ordre global de la réaction est 1.

B- $t_{1/2}$ vaut environ 2 heures.

C- Il faut environ 3,8 heures pour que 95% de l'ibuprofène soit éliminé.

D- Il faut environ 8,6 heures pour que 95% de l'ibuprofène soit éliminé.

E- Les items A, B, C et D sont faux.

EXERCICES

La croissance bactérienne dans certaines conditions obéit à la relation : $n = n_0 e^{k_T t}$

avec n le nombre de bactéries au temps t , n_0 le nombre initial de bactéries, k la constante de vitesse de la croissance bactérienne.

La loi de vitesse de la croissance bactérienne sera de la forme : $v = k_T \cdot n^p$

Question 1. A 27 °C, le milieu de culture étant du glucose, la constante de vitesse de croissance k_{27} est égale à 0,5 h⁻¹. Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) :

- A- La croissance bactérienne suit une cinétique d'ordre 0.
- B- La croissance bactérienne suit une cinétique d'ordre 1.
- C- La croissance bactérienne suit une cinétique d'ordre 2.
- D- L'unité de la constante de vitesse d'une réaction dépend de l'ordre de cette réaction.
- E- Les items A, B, C et D sont faux.

Question 2. On note t_{27} le temps nécessaire pour le nombre de bactéries ait doublé à 27 °C. Indiquer parmi les propositions suivantes celle(s) qui est(sont) juste(s) :

- A- $t_{27} = (\ln 2)/0,5 \text{ min.}$
- B- $t_{27} = 60 \cdot (\ln 2)/0,5 \text{ min.}$
- C- $t_{27} = n_0/2k_{27} \text{ min.}$
- D- $t_{27} = 30 \text{ min.}$
- E- Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 1 : A, D
- Question 2 : B, D
- Question 3 : A, C, D
- Question 4 : B
- Question 5 : A, B
- Question 6 : A, B, D

Exercice :

- Question 1 : B, D
- Question 2 : B

QCM d'entraînement

Tutorat 2013-14

PARTIE 2- QUESTIONS DE CINETIQUE

Données

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

$$T (\text{K}) = 273 + T (^{\circ}\text{C})$$

Rappel : Pour une réaction de la forme $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \gamma\text{C} + \delta\text{D}$, A et B étant les réactifs, C et D les produits et α , β , γ , δ , les coefficients stœchiométriques, la vitesse de la réaction v est définie de la manière suivante :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Énoncé et données pour les questions 11 et 13 :

On considère une réaction du type $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, de constante de vitesse k .

11) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. Les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont toujours égaux aux coefficients stœchiométriques.
- B. Quand une réaction fait intervenir 2 réactifs, l'ordre global de cette réaction est toujours 2.
- C. Si la réaction considérée est une réaction élémentaire, l'ordre partiel par rapport à A vaut 1.
- D. Si la réaction considérée est une réaction élémentaire, l'ordre partiel par rapport à C vaut 1.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

12) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La valeur de la constante de vitesse k dépend des concentrations en A et B.
- B. La valeur de la constante de vitesse k augmente quand la température augmente.
- C. La loi d'Arrhenius relie k et l'énergie d'activation de la réaction.
- D. Si la réaction considérée est une réaction élémentaire, k peut s'exprimer alors en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

13) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La vitesse de cette réaction peut s'exprimer en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- B. La vitesse de cette réaction peut s'exprimer en h^{-1} .
- C. Se placer en large excès de B par rapport à A permet d'accéder à l'ordre partiel par rapport à A.
- D. Se placer dans le cas d'un mélange stœchiométrique permet d'accéder à l'ordre global de la réaction.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Énoncé et données pour les questions 14 et 15 :

On considère une réaction du type $A + B \rightarrow C$, de constante de vitesse k , d'ordre 1 par rapport à A et zéro par rapport à B. On note $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales des réactifs. Sauf précision contraire, $[A]_0 = [B]_0$.

14) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

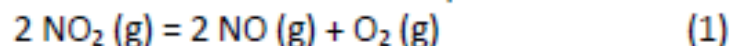
- A. Le mélange est stœchiométrique.
- B. Le temps de demi-réaction vaut $k/\ln 2$.
- C. Si on double $[A]_0$ sans toucher à $[B]_0$, on double la vitesse initiale de la réaction.
- D. Si on double $[B]_0$ sans toucher à $[A]_0$, on double la vitesse initiale de la réaction.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

15) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. On bout d'un temps t_1 , la concentration de A vaut $[A]_0 \exp(kt_1)$.
- B. On bout d'un temps t_1 , la concentration de B vaut $[B]_0 \exp(-kt_1)$.
- C. Pour déterminer k , il faut nécessairement se placer en large excès de B (dégénérescence d'ordre)
- D. Le temps t_2 au bout duquel 90% des réactifs ont été consommés vaut $(\ln 10)/k$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Énoncé et données pour les questions 16 à 20 :

La réduction de NO_2 étudiée dans la partie thermodynamique peut se décomposer en 2 réactions : réduction de NO_2 en NO puis réduction de NO en N_2 . On s'intéresse ici à la cinétique de la réduction de NO_2 en NO dont l'équation-bilan est :



On mesure à 300 °C la concentration en dioxyde d'azote NO_2 notée $[\text{NO}_2]$ en fonction du temps t reportée dans le tableau ci-dessous, ainsi que les valeurs arrondies du logarithme népérien de la concentration en NO_2 et de l'inverse de cette concentration.

t (min)	0	2	5	10	25
$[\text{NO}_2]$ (mol L^{-1})	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-3}$
$\ln[\text{NO}_2]$	-6,21	-6,44	-6,68	-7,01	-7,60
$1/[\text{NO}_2]$	500	620	800	1100	2000

La réaction (1) est d'ordre p par rapport à NO_2 et sa loi de vitesse est de la forme :

$v = k_T [\text{NO}_2]^p$, k_T étant la constante de vitesse de la réaction à la température T .

16) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La réaction (1) suit une cinétique d'ordre 0.
- B. La réaction (1) suit une cinétique d'ordre 1.
- C. La réaction (1) suit une cinétique d'ordre 2.
- D. On peut écrire : $-d[\text{NO}_2]/dt = d[\text{NO}]/dt$
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

17) On note $k_{300^\circ\text{C}}$ la constante de vitesse à 300°C . $k_{300^\circ\text{C}}$ vaut :

- A. environ $30 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- B. environ $1,0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- C. environ $0,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- D. environ $0,055 \text{ min}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

18) On s'intéresse au temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction à 300°C . On note $[\text{NO}_2]_0$ la concentration initiale en NO_2 . $t_{1/2}$ vaut :

- A. $(\ln 2)/k_{300^\circ\text{C}}$.
- B. $(\ln 2)/2k_{300^\circ\text{C}}$.
- C. $1/k_{300^\circ\text{C}}$.
- D. $1/([\text{NO}_2]_0 k_{300^\circ\text{C}})$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

19) L'énergie d'activation E_a de la réaction vaut 111 kJ mol^{-1} . La constante de vitesse de la réaction (1) à 328°C est notée $k_{328^\circ\text{C}}$ et le facteur pré-exponentiel est noté A. Le rapport des deux constantes $k_{328^\circ\text{C}}/k_{300^\circ\text{C}}$ est égal à :

A. $\exp\left(\frac{-111}{8,314}\left(\frac{1}{328}-\frac{1}{300}\right)\right)$.

B. $A \cdot \exp\left(\frac{-111}{8,314}\left(\frac{1}{601}-\frac{1}{573}\right)\right)$

C. $\exp\left(\frac{-111 \cdot 10^3}{8,314}\left(\frac{1}{328}-\frac{1}{300}\right)\right)$

D. $\exp\left(\frac{-111 \cdot 10^3}{8,314}\left(\frac{1}{601}-\frac{1}{573}\right)\right)$

E. Les items A, B, C et D sont faux.

20) Le pot catalytique monté sur les véhicules automobiles permet d'accélérer la réaction (1). Il contient environ deux grammes de platine et de rhodium finement divisés, présentant alors une surface de 8000 m^2 . Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

A. Le platine et le rhodium agissent sur cette réaction comme des catalyseurs hétérogènes.

B. Le profil énergétique de cette réaction catalysée montre une énergie d'activation plus faible que celui correspondant à la réaction non catalysée.

C. Le platine et le rhodium permettent de diminuer la constante de vitesse de la réaction.

D. Les catalyseurs solides sont généralement utilisés sous forme de poudre fine pour réduire la surface d'échange.

E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 11 : C
- Question 12 : B, C, D
- Question 13 : C, D
- Question 14 : A, C
- Question 15 : B, D
- Question 16 : C, D
- Question 17 : A, C
- Question 18 : E
- Question 19 : D
- Question 20 : A, B

QCM d'entraînement

TD 2013-14

Données

$$R \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

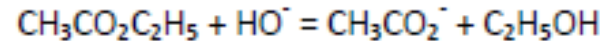
$$T (\text{K}) = 273 + T (^{\circ}\text{C})$$

Rappel : Pour une réaction de la forme $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$, A et B étant les réactifs, C et D les produits et α , β , γ , δ , les coefficients stœchiométriques, la vitesse de la réaction v est définie de la manière suivante :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Enoncé pour les questions 1 à 8 :

Soit la réaction de saponification d'ordre global 2 (1+1 : ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs) suivante :



Les conditions initiales sont les suivantes à 25 °C : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_0 = [\text{HO}^-]_0 = C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Au bout de 20 minutes, on prélève 100 mL du milieu réactionnel et on dose les ions HO^- restants à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration 0,1 M. Il faut un volume $V_1 = 6,7 \text{ mL}$ de HCl pour obtenir le point d'équivalence (dosage d'une base forte par un acide fort : $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$). On note k la constante de vitesse de la réaction.

1) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. La méthode utilisée ici pour déterminer la concentration en réactif restant est une méthode dite « physique ».
- B. D'après les conditions initiales, on peut dire que les concentrations en ester $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et en base HO^- seront égales pendant toute la réaction.
- C. D'après les conditions initiales, on peut dire que l'on est dans le cas d'une dégénérescence d'ordre.
- D. La méthode de dosage du réactif doit nécessairement être très rapide.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

2) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. On peut écrire $v = k[\text{HO}^-]$
- B. On peut écrire $1/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = 1/[\text{HO}^-] = 1/C_0 + k t$
- C. On peut écrire $\ln[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = \ln C_0 - 2 k t$
- D. On peut écrire $1/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = 1/[\text{HO}^-] = 1/C_0 - k t$
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

3) Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. Au bout de 20 min, $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] = 0,0067 \text{ mol L}^{-1}$.
- B. Au bout de 20 min, $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 0,0067 \text{ mol L}^{-1}$.
- C. Au bout de 20 min, $[\text{HO}^-] = 0,0133 \text{ mol L}^{-1}$.
- D. Au bout de 20 min, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,0133 \text{ mol L}^{-1}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

4) La constante de vitesse k de la réaction vaut :

- A. environ $0,05 \text{ min}^{-1}$
- B. environ $2,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- C. environ 5 min^{-1} .
- D. environ 10 min^{-1} .
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Aide aux calculs : $1/5 = 0,2$ $1/6,7 \approx 0,15$ $1/4 = 0,25$ $1/3 \approx 0,33$

$1/2,5 = 0,4$ $\ln 0,02 \approx -3,9$ $\ln 0,0133 \approx -4,3$ $\ln 0,0067 \approx -5,1$

5) On fait un second prélèvement 20 minutes après le premier. On note V_2 le volume de HCl nécessaire pour neutraliser ce prélèvement. Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. $V_2 > V_1$
- B. $V_2 < V_1$
- C. La vitesse initiale de la réaction vaut $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- D. La vitesse de la réaction à $t = 20 \text{ min}$ est plus grande que celle à $t = 40 \text{ min}$.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

6) Le volume V_2 nécessaire pour neutraliser un prélèvement effectué 20 min plus tard que le premier vaut :

- A. environ 1 mL
- B. environ 2 mL
- C. environ 4 mL
- D. environ 8 mL
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

7) On s'intéresse au temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, de la réaction étudiée. Parmi les items suivants, lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. environ 5 min
- B. environ 10 min
- C. $\ln 2/0,05 \approx 14$ min
- D. environ 250 min
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

8) On sait qu'à 50 °C, avec les mêmes concentrations initiales, la vitesse de la réaction est quadruplée. L'énergie d'activation E_a de cette réaction vaut :

- A. $250 \ln 4 \text{ J mol}^{-1}$
- B. $(10 \ln 4)/25 \text{ J mol}^{-1}$
- C. $(10 \ln 4)/(1/298-1/323) \text{ J mol}^{-1}$
- D. $-20/(1/50-1/25) \text{ J mol}^{-1}$
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

9) A propos de l'énergie d'activation E_a et de la loi d'Arrhenius, indiquer parmi les items suivants lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. Le facteur pré-exponentiel A de la loi d'Arrhenius peut être interprété comme la valeur de la constante de vitesse pour une température infinie.
- B. Il n'est pas nécessaire de connaître la valeur du facteur pré-exponentiel A pour déterminer la constante de vitesse à une température si on connaît E_a et la constante de vitesse à une autre température.
- C. Il est possible de ralentir une réaction en abaissant la température.
- D. Plus l'énergie d'activation d'une réaction est élevée, plus cette réaction se fait rapidement.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

10) A propos de la catalyse, indiquer parmi les items suivants lequel (lesquels) est (sont) juste(s) ?

- A. Un catalyseur adapté permet d'effectuer une réaction à une température plus faible en conservant la même vitesse de réaction.
- B. L'activation photochimique permet de déclencher ou d'accélérer certaines réactions grâce à des protons.
- C. La photosynthèse est un exemple de réaction photochimique.
- D. Dans le cas d'une catalyse hétérogène, la réaction se fait à la surface du solide.
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

Réponses

- Question 1 : B, D
- Question 2 : B
- Question 3 : A, D
- Question 4 : E
- Question 5 : B, D
- Question 6 : C
- Question 7 : B
- Question 8 : C
- Question 9 : A, B, C
- Question 10 : A, C, D

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.