

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 4



R. RINGUET · 2026 – 2027

Approfondissement Cinétique chimique

Démonstrations exigibles, tests d'ordre, loi d'Arrhenius, catalyse enzymatique, trempe et titrage, problème ouvert

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Démontrer les résultats de la loi d'ordre 1 : solution exponentielle, $t_{1/2} = \ln 2/k$, abscisse de la tangente à l'origine, décroissance de la vitesse.
- Tester un ordre 1 par trois méthodes différentes et reconnaître une cinétique qui n'en relève pas.
- Exploiter un suivi par prélèvement, trempe et titrage ; résoudre un problème ouvert de cinétique.

Exercice 1 Tout ce que dit la loi d'ordre 1

●●●

La disparition d'un réactif A obéit à une loi de vitesse d'ordre 1 : $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, avec $[A](0) = [A]_0$.

■ DONNÉES $\ln 10 = 2,303$

- 1.1 Vérifier que la fonction $[A] : t \mapsto [A]_0 e^{-kt}$ est solution de cette équation différentielle et qu'elle respecte la condition initiale.
- 1.2 Établir l'expression du temps de demi-réaction et justifier qu'il ne dépend ni de $[A]_0$, ni de la date à laquelle on commence à compter : montrer que si $[A](t_1) = c_1$, alors $[A](t_1 + t_{1/2}) = c_1/2$.
- 1.3 Montrer que la durée t_{90} au bout de laquelle 90 % du réactif a disparu vaut $\frac{\ln 10}{k}$, puis l'exprimer en fonction de $t_{1/2}$. Donner la valeur numérique du coefficient.
- 1.4 Montrer que la vitesse volumique de disparition s'écrit $v(t) = v_0 e^{-kt}$: la vitesse obéit à la même loi que la concentration. Au bout de combien de temps est-elle divisée par deux ?
- 1.5 On pose $\tau = 1/k$. Montrer que la tangente à la courbe $[A] = f(t)$ à la date $t = 0$ coupe l'axe des abscisses à la date τ et que $t_{1/2} = \tau \ln 2$. Sur un enregistrement, cette tangente coupe l'axe à $t = 250$ s : en déduire k , $t_{1/2}$ et t_{90} .

Exercice 2 Deux cinétiques, trois tests

●●●

Deux transformations sont suivies dans les mêmes conditions ; A et B désignent les réactifs limitants.

■ DONNÉES loi d'ordre 1 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
expérience 1 : $[A]$ (10^{-2} mol·L $^{-1}$)	6,00	4,24	3,00	2,12	1,50	1,06	0,750
expérience 2 : $[B]$ (10^{-2} mol·L $^{-1}$)	6,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00	0,00

- 2.1 **Test 1 (temps de demi-réaction successifs).** Pour l'expérience 1, relever la durée nécessaire pour que $[A]$ passe de 6,00 à $3,00 \times 10^{-2}$ mol·L $^{-1}$, puis de 3,00 à $1,50 \times 10^{-2}$ mol·L $^{-1}$, puis de 1,50 à $0,750 \times 10^{-2}$ mol·L $^{-1}$, et conclure. Reprendre le raisonnement pour l'expérience 2 et conclure.
- 2.2 **Test 2 (linéarisation).** Indiquer la grandeur à porter en ordonnée, en fonction de t , pour que l'expérience 1 donne une droite. Calculer trois points de cette droite et en déduire k .

2.3 Test 3 (proportionnalité de v à la concentration). La vitesse à la date t_i peut être estimée par

$$v(t_i) \approx -\frac{[A]_{i+1} - [A]_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}.$$

Calculer v puis le quotient $v/[A]$ aux dates 20 min, 30 min et 40 min. Conclure, et expliquer pourquoi la valeur obtenue s'écarte légèrement de celle de la question 2.2.

2.4 Montrer que, pour l'expérience 2, la vitesse volumique de disparition de B est constante et la calculer. (Hors programme — pour aller plus loin : la réaction est dite d'ordre 0 par rapport à B.)

2.5 L'élimination de l'éthanol par le foie suit une telle cinétique, l'enzyme qui le dégrade étant saturée : l'alcoolémie diminue de $0,15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ par heure. Calculer la durée pour qu'une alcoolémie de $0,80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ redescende au-dessous de $0,20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, et dire en quoi cela diffère d'une élimination d'ordre 1.

Exercice 3 La loi d'Arrhenius



Hors programme — pour aller plus loin. La constante de vitesse k d'une réaction dépend de la température selon la loi d'Arrhenius $k = A e^{-E_a/(RT)}$, où E_a est l'énergie d'activation de la réaction, en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une réaction d'ordre 1 a été étudiée à cinq températures.

■ **DONNÉES** $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ • $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

$T(\text{K})$	293	298	303	313	323
$k (10^{-3} \text{ s}^{-1})$	0,709	1,00	1,40	2,63	4,77

3.1 Vérifier sur le tableau qu'une élévation de température de 10 K multiplie approximativement k par deux. Retrouver ainsi la règle empirique du chapitre.

3.2 Montrer que $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$: la courbe $\ln k = f(1/T)$ est une droite. Calculer $1/T$ et $\ln k$ pour $T = 293 \text{ K}$ et $T = 323 \text{ K}$.

3.3 Déterminer le coefficient directeur de la droite de la figure 1, puis en déduire l'énergie d'activation E_a en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.4 Prévoir la valeur de k à 60°C , puis les temps de demi-réaction à 20°C et à 60°C . Commenter l'intérêt pratique de ce résultat.

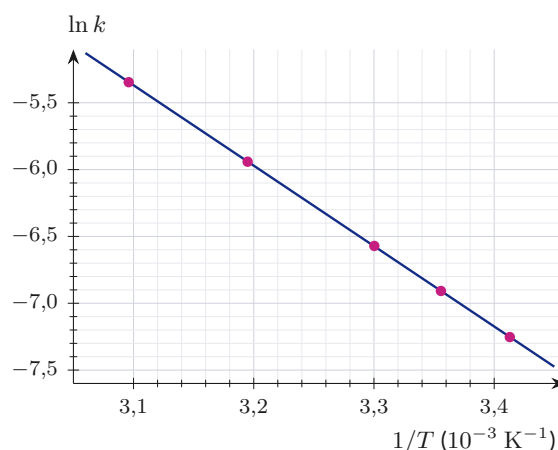


Figure 1 — Linéarisation d'Arrhenius : $\ln k$ en fonction de $1/T$ (k en s^{-1})

Exercice 4 Problème ouvert : la date de péremption d'un collyre



Un collyre contient un principe actif à la concentration $c_0 = 2,000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sa dégradation en solution suit une loi de vitesse d'ordre 1. Un test de vieillissement réalisé à 25°C montre qu'au bout de 60 j la teneur est tombée à $1,988 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Le fabricant garantit le produit tant que la teneur reste supérieure à 95 % de la valeur initiale.

Quelle date de péremption le laboratoire peut-il faire figurer sur la boîte ? Répondre par un raisonnement quantitatif complet, en précisant les hypothèses ; calculer aussi le temps de demi-réaction et commenter l'ordre de grandeur obtenu. Expliquer enfin pourquoi la notice précise « à conserver au-dessous de 25°C » et « à utiliser dans les 15 j après ouverture ».

Exercice 5 La catalase, un catalyseur qui sature



Hors programme — pour aller plus loin. On mesure la vitesse volumique initiale v_0 de décomposition de l'eau oxygénée par une quantité fixée de catalase, pour différentes concentrations initiales en eau oxygénée (figure 2).

■ **DONNÉES** loi d'ordre 1 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

- 5.1 Décrire l'évolution de v_0 quand $[H_2O_2]_0$ augmente : en quoi diffère-t-elle de celle d'une réaction d'ordre 1 ? Déterminer graphiquement $v_{\max}$, puis la concentration K_M telle que $v_0 = v_{\max}/2$.
- 5.2 Aux très faibles concentrations, la courbe est pratiquement une droite passant par l'origine : que peut-on dire de l'ordre de la réaction dans ce domaine, et quelle est alors la constante de vitesse ?
- 5.3 Interpréter la saturation observée aux fortes concentrations, sachant qu'une molécule d'enzyme ne traite qu'une molécule d'eau oxygénée à la fois. Que se passerait-il si l'on doublait la quantité de catalase ?
- 5.4 L'activité de la catalase est maximale vers 40°C puis s'effondre au-delà de 55°C : expliquer pourquoi un catalyseur enzymatique se comporte, vis-à-vis de la température, tout autrement qu'un catalyseur minéral comme MnO_2 .

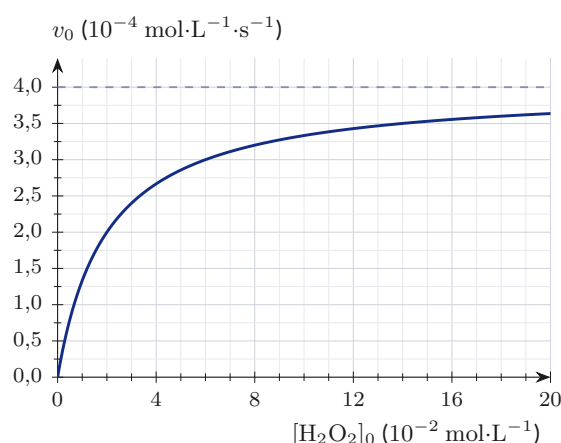


Figure 2 — Vitesse initiale en fonction de $[H_2O_2]_0$, à quantité de catalase fixée

Exercice 6 Trempe et titrage



L'eau oxygénée oxyde les ions iodure en milieu acide : $H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 4H_2O(l)$. Les ions iodure et oxonium sont en large excès ; l'eau oxygénée, de concentration initiale $c_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, est le réactif limitant. À différentes dates, on prélève $V_p = 10,0 \text{ mL}$ du mélange, que l'on verse aussitôt dans un bécher contenant de l'eau glacée, puis on titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_{th} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, selon $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

■ **DONNÉES** loi d'ordre 1 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

$t \text{ (min)}$	0	2	4	6	8	12	16
$V_{eq} \text{ (mL)}$	0	1,46	2,50	3,23	3,75	4,38	4,69

- 6.1 Expliquer le rôle de l'eau glacée : sur quels facteurs cinétiques agit-on, et pourquoi cette précaution est-elle indispensable avant le titrage ?
- 6.2 Relier la quantité de diiode du prélèvement au volume V_{eq} , puis calculer $[I_2]$ dans le mélange à $t = 4 \text{ min}$.
- 6.3 Montrer que $[H_2O_2](t) = c_0 - [I_2](t)$, puis calculer $[H_2O_2]$ aux sept dates du tableau.
- 6.4 Déterminer le temps de demi-réaction, puis montrer qu'il reste constant. Conclure sur l'ordre de la réaction par rapport à l'eau oxygénée et calculer k .
- 6.5 Calculer la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée à $t = 0$ et à $t = 8 \text{ min}$, puis la vitesse volumique d'apparition du diiode à ces mêmes dates.