

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Contrôle B Cinétique chimique

Suivi conductimétrique, loi d'ordre 1, exploitation d'un programme Python, résolution de problème

Durée : 1 h · calculatrice autorisée · 4 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : /20

★ CONSIGNES

Toute réponse est justifiée; une expression littérale est attendue avant chaque application numérique, et les résultats sont donnés avec leur unité et un nombre adapté de chiffres significatifs. Formulaire : loi de Kohlrausch $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ avec σ en $S \cdot m^{-1}$, λ_i en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$ • loi d'ordre 1 :

$$v = k[A], [A](t) = [A]_0 e^{-kt} \text{ et } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Exercice 1 Cours et automatismes

4 pts ●●●○

- 1.1** Énoncer la loi de vitesse d'ordre 1 pour un réactif A, puis établir, à partir de $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, l'expression de $t_{1/2}$ et justifier qu'elle ne dépend pas de $[A]_0$.
- 1.2** Pour chaque affirmation, recopier la seule proposition exacte.
- a) On divise par deux la concentration initiale d'un réactif dont la disparition suit une loi d'ordre 1; alors :
- a) ☐ $t_{1/2}$ est divisé par deux b) ☐ la vitesse initiale est divisée par deux
- c) ☐ k est divisée par deux d) ☐ $t_{1/2}$ est doublé
- b) La tangente à la courbe $[R] = f(t)$ à la date $t = 0$ a pour coefficient directeur $-2,0 \times 10^{-3}$ (unités SI). La vitesse volumique de disparition de R à $t = 0$ vaut :
- a) ☐ $-2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ b) ☐ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) ☐ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d) ☐ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) Pour la transformation $2 A \longrightarrow B$, la vitesse volumique d'apparition de B vaut $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; la vitesse volumique de disparition de A vaut alors, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$:
- a) ☐ $0,50 \times 10^{-4}$ b) ☐ $1,0 \times 10^{-4}$ c) ☐ $2,0 \times 10^{-4}$ d) ☐ $4,0 \times 10^{-4}$
- 1.3** Indiquer si chaque affirmation est vraie ou fausse, et justifier en une phrase.
- a) Un catalyseur permet d'obtenir un avancement final plus grand.
- b) Pour une transformation d'ordre 1, la durée au bout de laquelle 75 % du réactif a disparu vaut $2 t_{1/2}$.

Exercice 2 Préparer une séance de travaux pratiques

4 pts ●●●●

Un professeur souhaite faire étudier en classe la décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions fer(III) : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Il veut que la transformation soit achevée à 95 % au bout de 20 min, afin que les élèves puissent ensuite exploiter leurs mesures. Un essai préliminaire, réalisé dans les conditions envisagées, montre que la moitié de l'eau oxygénée a disparu au bout de 12 min et que la disparition suit une loi de vitesse d'ordre 1.

- 2.1** Quelle grandeur physique le professeur peut-il faire mesurer pour suivre cette transformation ? Justifier en une ou deux phrases.

- 2.2 L'objectif est-il atteint ?** Répondre par un raisonnement quantitatif complet. Dans le cas contraire, déterminer le temps de demi-réaction qu'il faudrait obtenir, puis proposer deux modifications du protocole permettant d'y parvenir, en précisant à chaque fois le facteur cinétique mis en jeu.

Exercice 3 Une hydrolyse suivie par conductimétrie

6 pts ●●○

Le 2-chloro-2-méthylpropane s'hydrolyse lentement dans un mélange eau-acétone : $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. À $t = 0$, on dispose de $V = 100 \text{ mL}$ de mélange, de concentration initiale $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en 2-chloro-2-méthylpropane. Une cellule conductimétrique donne la courbe de la figure 1.

- 3.1** Justifier le choix de la conductimétrie plutôt que de la spectrophotométrie ou d'une mesure de pression. Soit x l'avancement : exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ en fonction de x et V , puis montrer que $\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \frac{x}{V}$.

- 3.2** La transformation étant totale, calculer x_{max} puis la conductivité finale σ_{max} (attention aux unités). Comparer au palier de la figure 1.

- 3.3** Montrer que $[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}](t) = c_0 \left(1 - \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\text{max}}}\right)$ et calculer cette concentration à $t = 5,0 \text{ min}$.

- 3.4** Déterminer graphiquement $t_{1/2}$, puis vérifier à l'aide des valeurs lues à $t = 10 \text{ min}$ et $t = 15 \text{ min}$ qu'il reste constant. Conclure sur l'ordre et calculer k .

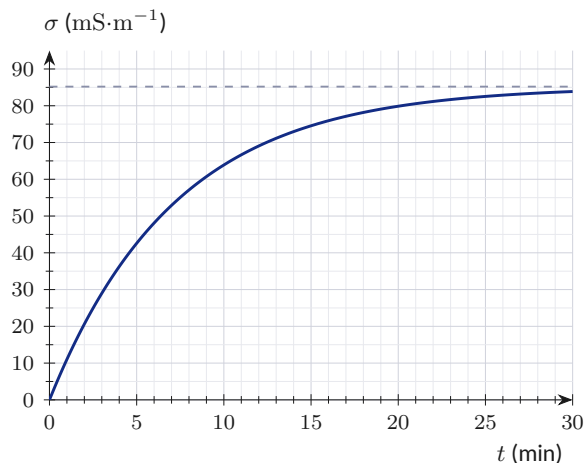


Figure 1 — Conductivité du mélange au cours de l'hydrolyse

■ **DONNÉES** $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$ • $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$, en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 4 Un antibiotique en solution

6 pts ●●●

Une solution injectable d'antibiotique se dégrade selon une loi de vitesse d'ordre 1 ; un laboratoire suit la concentration $[\text{A}]$ d'un flacon conservé à 25°C .

$t \text{ (h)}$	0	4	8	12	16	20	24
$[\text{A}] \text{ (} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$	1,200	0,849	0,600	0,424	0,300	0,212	0,150

Le programme ci-dessous détermine k par la méthode des moindres carrés appliquée à $\ln[\text{A}]$.

```
1 from math import log
2 t = [0, 4, 8, 12, 16, 20, 24]
3 c = [1.200e-2, 0.849e-2, 0.600e-2, 0.424e-2, 0.300e-2, 0.212e-2, 0.150e-2]
4 y = [...] # ligne à compléter
5 tm, ym = sum(t) / len(t), sum(y) / len(y)
6 n = len(t)
7 a = sum((t[i]-tm)*(y[i]-ym) for i in range(n)) / sum((t[i]-tm)**2 for i in range(n))
8 print("k =", round(-a, 4), " t1/2 =", round(log(2)/(-a), 2))
```

- 4.1** Compléter la ligne 4. Que représentent les variables tm et ym ? Que représente a ?
- 4.2** Calculer $\ln[\text{A}]$ à $t = 0$ et à $t = 24 \text{ h}$ et en déduire une estimation du coefficient directeur de la droite ; la comparer à la valeur de a , sachant que le programme affiche $k = 0,0867$.
- 4.3** En déduire k avec son unité, puis $t_{1/2}$, et vérifier cette dernière valeur sur le tableau.
- 4.4** La solution n'est utilisable que tant que sa concentration reste supérieure à $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: déterminer la durée maximale d'utilisation du flacon et l'exprimer en fonction de $t_{1/2}$. Que deviendraient $t_{1/2}$ et cette durée pour un flacon deux fois plus concentré, $[\text{A}]_0$ valant $2,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?