

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 2 Cinétique chimique

Application : suivis spectrophotométrique et manométrique, influence de la température, catalyse, exploitation Python

6 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 1 h 45 · calculatrice autorisée

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

- Exploiter un suivi temporel réalisé par spectrophotométrie ou par mesure de pression : remonter à une concentration, déterminer une vitesse et un temps de demi-réaction.
- Tester une loi de vitesse d'ordre 1 par trois méthodes (constance de $t_{1/2}$, linéarisation en $\ln$, proportionnalité de v à la concentration) et en déduire k .
- Analyser l'influence de la température et d'un catalyseur ; exploiter un programme Python de traitement de données cinétiques.

Exercice 1 La décoloration du cristal violet

●●○

Le cristal violet est un colorant dont la forme colorée est un cation noté CV^+ . En milieu basique, il se décolore lentement selon $\text{CV}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CVOH}(\text{aq})$, la forme CVOH étant incolore. On mélange, à 25°C , une solution de cristal violet et une solution d'hydroxyde de sodium très concentrée, de sorte que $[\text{HO}^-]$ reste pratiquement constante. On mesure l'absorbance A du mélange à $\lambda = 590\text{ nm}$; la loi de Beer-Lambert s'écrit ici $A = 5,0 \times 10^4 \times [\text{CV}^+]$, avec $[\text{CV}^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$t\text{ (s)}$	0	20	40	60	80	100	120
A	1,000	0,707	0,500	0,354	0,250	0,177	0,125

- 1.1 La solution de cristal violet est violette : justifier le choix de la longueur d'onde de travail, puis expliquer pourquoi la spectrophotométrie est ici le suivi le plus commode.
- 1.2 Calculer $[\text{CV}^+]_0$ puis $[\text{CV}^+]$ à $t = 60\text{ s}$, ainsi que la vitesse volumique moyenne de disparition de l'ion CV^+ entre 0 s et 20 s, puis entre 100 s et 120 s.
- 1.3 Relever les dates auxquelles A vaut 1,000, puis 0,500, puis 0,250. En déduire, sans aucun calcul de concentration, que le temps de demi-réaction est constant, et conclure sur l'ordre de la réaction par rapport à CV^+ .
- 1.4 Calculer la constante de vitesse k , puis la vitesse volumique de disparition de CV^+ à $t = 0$. Comparer à la valeur moyenne obtenue en 1.2 et commenter.
- 1.5 Pourquoi l'ion hydroxyde a-t-il été introduit en très large excès ?

Exercice 2 Un comprimé effervescent suivi par la pression

●●○

Un demi-comprimé effervescent, qui contient de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et de l'acide citrique en excès, est jeté dans $V_{\text{sol}} = 50,0\text{ mL}$ d'eau à 25°C , dans un flacon aussitôt fermé. Le volume gazeux au-dessus de la solution vaut $V_{\text{gaz}} = 500\text{ mL}$ et reste constant ; un capteur relève la pression totale P . La transformation s'écrit $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. On néglige la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

$t\text{ (s)}$	0	15	30	45	60	90	120	final
$P\text{ (kPa)}$	101,3	113,7	119,9	123,0	124,5	125,7	126,0	126,1

■ **DONNÉES** $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ • $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$ • M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H 1,0 • C 12,0 • O 16,0 • Na 23,0

- 2.1 Justifier le choix d'un suivi par mesure de pression pour cette transformation. Quelle grandeur, mesurable autrement, aurait aussi convenu ?
- 2.2 En appliquant l'équation d'état du gaz parfait au dioxyde de carbone formé, montrer que $n(\text{CO}_2)(t) = \frac{(P(t) - P_0) V_{\text{gaz}}}{RT}$, puis calculer $n(\text{CO}_2)$ à $t = 30 \text{ s}$.
- 2.3 Calculer la quantité finale de dioxyde de carbone, en déduire la masse d'hydrogénocarbonate de sodium contenue dans le demi-comprimé, et la comparer à l'indication du fabricant (420 mg par demi-comprimé).
- 2.4 Établir l'expression de $[\text{HCO}_3^-](t)$ en fonction de $n(\text{CO}_2)(t)$, la calculer à $t = 0$ et à $t = 15 \text{ s}$, puis en déduire le temps de demi-réaction.
- 2.5 Calculer la vitesse volumique moyenne de disparition de l'ion hydrogénocarbonate entre 0 s et 15 s, puis entre 90 s et 120 s.
- 2.6 Le comprimé se dissout plus vite dans de l'eau à 50°C , et plus vite encore s'il est écrasé : nommer les deux facteurs cinétiques en jeu. La quantité finale de dioxyde de carbone serait-elle modifiée ?

Exercice 3 Sucre et température



En milieu acide, le saccharose s'hydrolyse en glucose et fructose. La figure 1 donne la concentration en saccharose à trois températures, toutes les autres conditions étant identiques. La transformation est d'ordre 1 par rapport au saccharose.

- 3.1 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction à chaque température, et vérifier sur la courbe à 30°C qu'il reste constant. En déduire les trois constantes de vitesse k , avec leur unité.
- 3.2 Par quel facteur k est-elle multipliée lorsque la température augmente de 10°C ? Formuler la règle empirique correspondante.
- 3.3 Calculer, à 20°C , la vitesse volumique de disparition du saccharose à $t = 0$, puis à $t = 40 \text{ min}$. Comment se comparent-elles ? Justifier à l'aide de la loi de vitesse.
- 3.4 On ajoute au mélange initial, à 20°C , une enzyme appelée invertase : le temps de demi-réaction tombe à 2 min. Nommer le phénomène, préciser le type de catalyse, et indiquer si la concentration finale en saccharose est modifiée.

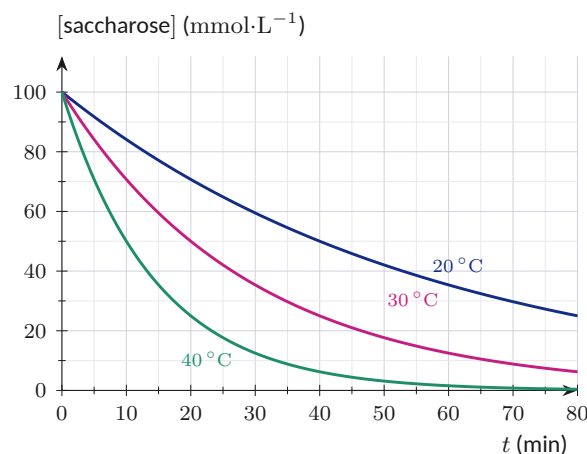


Figure 1 — Hydrolyse du saccharose à trois températures

Exercice 4 Python : calculer des vitesses et tester l'ordre 1



On a suivi la disparition d'un réactif A en solution. Le programme ci-dessous calcule les vitesses volumiques de disparition par la méthode des différences finies centrées, $v(t_i) \approx -\frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$, puis affiche le quotient $v(t_i)/c_i$.

```
1 t = [0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420] # en secondes
2 c = [8.00e-3, 7.10e-3, 6.29e-3, 5.58e-3, 4.95e-3, 4.39e-3, 3.89e-3, 3.45e-3] # en mol/L
3 for i in range(1, len(t) - 1):
4     v = ... # ligne à compléter
5     print(t[i], round(v, 8), round(v / c[i], 5))
6 from math import log
7 pente = (log(c[-1]) - log(c[0])) / (t[-1] - t[0])
8 print("k =", round(-pente, 5))
```

- 4.1 Compléter la ligne 4. Pourquoi la boucle ne peut-elle pas commencer à $i = 0$ ni finir à $i = \text{len}(t) - 1$?
- 4.2 Calculer « à la main » la vitesse volumique de disparition de A à $t = 60$ s, puis le quotient v/c correspondant.
- 4.3 Le programme affiche pour ce quotient une valeur pratiquement constante, égale à $2,0 \times 10^{-3}$: qu'en déduire sur la loi de vitesse, et quelle est son unité ?
- 4.4 La ligne 7 calcule le coefficient directeur de la droite passant par le premier et le dernier point du graphe de $\ln c$ en fonction de t : calculer la valeur affichée par la ligne 8 et la comparer à celle de la question 4.3.
- 4.5 En déduire le temps de demi-réaction, puis la concentration en A attendue à $t = 600$ s.

Exercice 5 Trois catalyseurs pour la même réaction



On verse 20,0 mL d'eau oxygénée dans trois ballons identiques, reliés chacun à une éprouvette qui recueille le dioxygène : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Le ballon (1) ne reçoit rien, le ballon (2) quelques gouttes d'une solution d'ions Fe^{3+} , le ballon (3) un fragment de foie de veau, riche en catalase. La figure 2 donne les trois courbes obtenues ; les deux transformations catalysées suivent une loi d'ordre 1. La catalase est bien plus efficace que les ions Fe^{3+} .

■ **DONNÉES** $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions des expériences

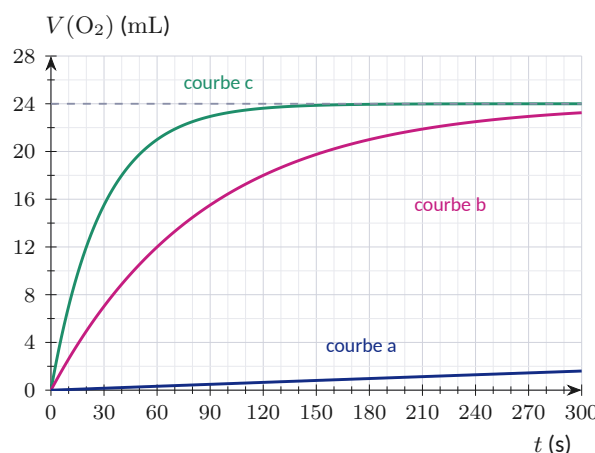


Figure 2 — Volume de dioxygène dégagé dans les trois ballons

- 5.1 Identifier les trois courbes et préciser, pour les ballons (2) et (3), le type de catalyse.
- 5.2 Les trois courbes tendent vers le même palier : quelle propriété essentielle des catalyseurs cela illustre-t-il ?
- 5.3 Déterminer, à partir du palier, la quantité de dioxygène formée, puis la concentration initiale de la solution d'eau oxygénée.
- 5.4 Déterminer graphiquement les temps de demi-réaction des ballons (2) et (3), en déduire les deux constantes de vitesse, puis le rapport des vitesses initiales.
- 5.5 Chauffé à 80°C , le fragment de foie perd tout effet catalytique, alors que les ions Fe^{3+} restent efficaces. Proposer une explication et indiquer ce que cela impose lors de l'utilisation d'enzymes.

Exercice 6 La vitamine C d'un jus de fruit



La vitamine C d'un jus de fruit s'oxyde lentement au contact de l'air : sa disparition suit une loi de vitesse d'ordre 1. Une bouteille ouverte contient un jus titrant $c_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en vitamine C. Le temps de demi-réaction vaut 60 j au réfrigérateur (4°C) et 15 j à température ambiante (25°C).

- 6.1 Calculer la constante de vitesse k à chacune des deux températures, avec son unité. Par quel facteur la vitesse initiale de dégradation est-elle multipliée entre 4°C et 25°C ?
- 6.2 Calculer la teneur en vitamine C du jus après 30 j de conservation, dans chacun des deux cas.
- 6.3 L'étiquette annonce « au minimum $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de vitamine C ». Déterminer, à chacune des deux températures, la durée au bout de laquelle cette indication n'est plus respectée.
- 6.4 Un verre de 200 mL de ce jus, bu au bout de 30 j de conservation au réfrigérateur, couvre-t-il l'apport journalier recommandé de 80 mg de vitamine C ? Justifier enfin, en termes de facteur cinétique, le conseil « à conserver au frais » figurant sur l'emballage.