

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Sujet type bac Cinétique chimique

Deux exercices indépendants : le titre d'un flacon d'eau oxygénée, l'attaque du marbre par un acide

Durée : 1 h 30 · calculatrice autorisée · 2 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : /20

★ CONSIGNES

Les deux exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre choisi par le candidat. La qualité de la rédaction, la rigueur scientifique et le respect des unités et des chiffres significatifs entrent pour une part importante dans l'appréciation des copies. Toute expression littérale est établie avant l'application numérique ; toute démarche, même partielle, est valorisée. Formulaire : loi d'ordre 1 : $v = k[A]$, $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, $t_{1/2} = \ln 2/k$.

Exercice 1 Que reste-t-il dans le flacon d'eau oxygénée ?

12 pts ●●●

Une solution d'eau oxygénée achetée en pharmacie se décompose lentement, même fermée : au bout de quelques mois, son titre n'est plus celui de l'étiquette. Cet exercice propose de mesurer ce titre et d'étudier la cinétique de la décomposition.

■ DOCUMENT 1 — L'eau oxygénée et son titre en « volumes »

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Elle se décompose selon $2 H_2O_2(aq) \longrightarrow 2 H_2O(l) + O_2(g)$, transformation totale mais très lente à température ambiante, fortement accélérée par les ions $Fe^{3+}(aq)$, le dioxyde de manganèse $MnO_2(s)$ ou la catalase des tissus vivants. Le *titre en volumes* d'une eau oxygénée est le volume de dioxygène, exprimé en litres et mesuré dans les conditions normales ($0^\circ C$, $1,013 \times 10^5 Pa$), que libère 1 L de solution lorsque la décomposition est complète. Le flacon étudié porte l'indication « 10 volumes » et a été ouvert plusieurs mois auparavant.

■ DOCUMENT 2 — Le protocole et les mesures

On introduit $V_{sol} = 25,0 mL$ de la solution du flacon dans un erlenmeyer, on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer(III) et on bouche aussitôt. Le volume gazeux emprisonné vaut $V_{gaz} = 200 mL$ et reste constant ; la température est maintenue à $25^\circ C$. Un capteur relève la pression totale P dans l'erlenmeyer. On néglige la dissolution du dioxygène dans l'eau.

t (min)	0	3	6	9	12	18	24	30	final
P (kPa)	101,3	119,4	132,3	141,3	147,7	155,5	159,3	161,3	163,2

■ DONNÉES $R = 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ • $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$ • $V_m = 22,4 L \cdot mol^{-1}$ à $0^\circ C$ sous $1,013 \times 10^5 Pa$

Partie A — Le titre réel du flacon

- 1.1 Quel est le rôle des ions Fe^{3+} ? Préciser le type de catalyse mise en jeu et justifier qu'ils n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction.
- 1.2 Justifier le choix d'un suivi par mesure de pression. Citer une autre grandeur physique qui aurait convenu, et une qui n'aurait pas convenu.
- 1.3 En appliquant l'équation d'état du gaz parfait au dioxygène formé, montrer que $n(O_2)(t) = \frac{(P(t) - P_0) V_{gaz}}{RT}$, puis calculer la quantité finale de dioxygène.

- 1.4** En déduire la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène, puis montrer que la concentration initiale de la solution vaut $c_0 = 0,400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 1.5** Calculer le titre en volumes de la solution étudiée et le comparer à l'indication de l'étiquette. Commenter ce résultat à l'aide du document 1.
- 1.6** L'incertitude-type sur la concentration déduite des mesures vaut $u(c_0) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer l'écart normalisé $z = \frac{|c_0 - c_{\text{ét}}|}{u(c_0)}$, où $c_{\text{ét}}$ est la concentration correspondant à « 10 volumes », puis conclure (compatibilité admise si $z < 2$).

Partie B — L'étude cinétique

- 1.7** Établir la relation $[\text{H}_2\text{O}_2](t) = c_0 - \frac{2n(\text{O}_2)(t)}{V_{\text{sol}}}$, puis vérifier qu'à $t = 6 \text{ min}$ la concentration vaut bien $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, comme le montre la figure 1.
- 1.8** Déterminer graphiquement la vitesse volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène à $t = 0$, en explicitant la lecture effectuée. En déduire la vitesse de formation du dioxygène $\frac{dn(\text{O}_2)}{dt}$ à cette même date.
- 1.9** Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, puis vérifier, à l'aide de deux autres couples de valeurs de la figure 1, qu'il reste constant au cours de la transformation.
- 1.10** Que peut-on en conclure sur la loi de vitesse ? Calculer la constante de vitesse k avec son unité, puis vérifier la cohérence avec la vitesse initiale obtenue à la question 1.8.
- 1.11** Estimer la durée au bout de laquelle 99 % du peroxyde d'hydrogène a disparu.

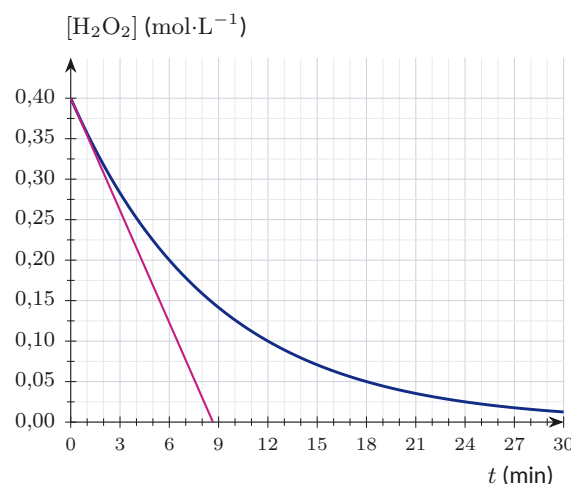


Figure 1 — Concentration en peroxyde d'hydrogène déduite des mesures de pression ; en rose, la tangente à l'origine

Partie C — Température, conservation et regard critique

- 1.12** La même expérience, conduite à 40°C , donne un temps de demi-réaction de $2,0 \text{ min}$. Calculer la nouvelle constante de vitesse et le facteur par lequel la vitesse initiale est multipliée. Nommer le facteur cinétique responsable.
- 1.13** Les flacons d'eau oxygénée sont vendus dans un emballage opaque et il est conseillé de les conserver au frais. Justifier ces deux précautions, puis expliquer pourquoi l'indication « 10 volumes » ne peut être garantie que jusqu'à une date limite.
- 1.14 Analyse critique.** Une partie du dioxygène formé se dissout en réalité dans la solution, ce que le protocole néglige. Indiquer si la valeur de c_0 déterminée en partie A est surestimée ou sous-estimée, et si le temps de demi-réaction déterminé en partie B est, lui, affecté. Justifier.
- 1.15** Le programme ci-dessous reprend les mesures de pression et affiche, pour chaque date, la concentration en peroxyde d'hydrogène et son logarithme népérien.

```
1 from math import log
2 t = [0, 3, 6, 9, 12, 18, 24, 30]
3 P = [101.3, 119.4, 132.3, 141.3, 147.7, 155.5, 159.3, 161.3]
4 for i in range(len(t)):
5     c = 0.400 - 2*(P[i] - 101.3)*1e3*200e-6/(8.31*298*25.0e-3)
6     print(t[i], round(c, 3), round(log(c), 3))
```

Retrouver, à la ligne 5, l'expression établie à la question 1.7 et justifier les facteurs $1e3$ et $200e-6$. Calculer les deux premières lignes affichées, puis indiquer ce que l'on doit observer sur la troisième colonne si la loi de vitesse est bien d'ordre 1.

Exercice 2 Le marbre et le détartrant

8 pts ●●●

Le marbre est constitué de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$. On verse $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $c = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions oxonium sur $m = 2,00 \text{ g}$ de marbre, dans un bécher posé sur une balance. Le dioxyde de carbone formé s'échappe : la masse du système diminue. On enregistre la perte de masse Δm au cours du temps (figure 2). L'expérience est menée deux fois : une fois avec du marbre finement broyé, une fois avec des morceaux de quelques millimètres.

■ **DONNÉES** M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 12,0 • O 16,0 • Ca 40,1

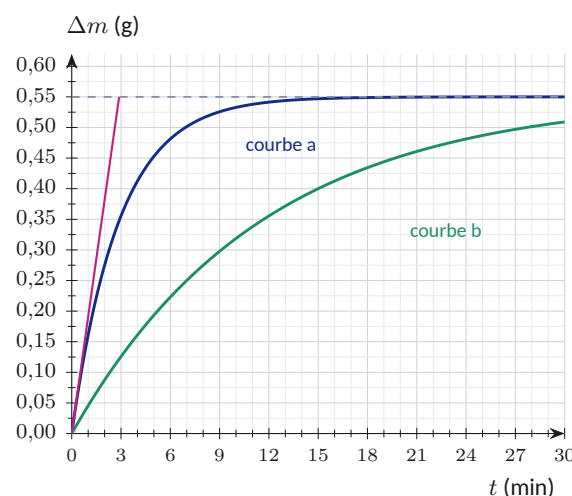


Figure 2 — Perte de masse du système ; en rose, la tangente à l'origine de la courbe a

- 2.1 Écrire l'équation de la réaction, sachant qu'il se forme des ions calcium, du dioxyde de carbone et de l'eau. Dresser le tableau d'avancement et déterminer le réactif limitant.
- 2.2 Montrer que $\Delta m = M(\text{CO}_2) \times x$, puis calculer la perte de masse finale attendue. Comparer au palier de la figure 2.
- 2.3 Attribuer les courbes **a** et **b** aux deux expériences et nommer le facteur cinétique mis en évidence. Pourquoi les deux courbes atteignent-elles le même palier ?
- 2.4 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction de chacune des deux expériences.
- 2.5 La tangente à l'origine de la courbe **a** est tracée. En déduire la vitesse volumique de disparition des ions oxonium à $t = 0$, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.
- 2.6 Une troisième expérience est réalisée avec la même masse de marbre broyé et $50,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique deux fois moins concentré. Déterminer la nouvelle perte de masse finale et prévoir, en justifiant, la position de la courbe par rapport à la courbe **a**.
- 2.7 **Analyse critique.** Citer deux raisons pour lesquelles la perte de masse réellement mesurée peut différer de la masse de dioxyde de carbone formé.

■ DOCUMENT 3 — La notice d'un détartrant ménager

« Verser le sachet de poudre détartrante dans $0,5 \text{ L}$ d'eau chaude, remplir le réservoir, laisser agir quinze minutes, puis rincer abondamment. Pour un appareil très entartré, renouveler l'opération plutôt que d'augmenter la dose. »

- 2.8 Justifier, en termes de facteurs cinétiques, les deux conseils mis en évidence dans la notice, puis expliquer pourquoi le fabricant préfère faire renouveler l'opération plutôt que concentrer la solution.