

I Tony débute

Tony est debout sur son skateboard et l'ensemble {Tony + skate} est initialement immobile sur une route horizontale et très lisse.

Tony saute vers l'avant avec une vitesse $\vec{v}_1$ horizontale et de valeur $v_1 = 1 \text{ m.s}^{-1}$.

- 1) Expliquer pourquoi le skateboard, qui peut rouler sur le sol sans frottements, se met alors en mouvement vers l'arrière.

Le système {Tony + skate} est un système pseudo-isolé (soumis à deux forces extérieures, poids et réaction, qui s'annulent parce que le sol est horizontal). D'après la première loi de Newton (le référentiel terrestre étant considéré comme galiléen), sa quantité de mouvement est constante.

Que vaut cette quantité de mouvement $\vec{p}$? Elle est nulle, c'est $\vec{0}$, puisque le système est immobile.

Juste après le saut, aucune force extérieure supplémentaire n'est venue s'exercer, $\vec{p}$ reste égale à $\vec{0}$, mais maintenant $\vec{p}$ peut être exprimée en tant que somme des quantités de mouvement des différentes parties du système : $\vec{p}_1$ pour Tony, $\vec{p}_2$ pour le skate.

Nous avons donc :

$$\begin{aligned}\vec{p}_1 + \vec{p}_2 &= \vec{0} \\ m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 &= \vec{0} \\ \vec{v}_2 &= - \frac{m_1}{m_2} \vec{v}_1\end{aligned}\quad (1)$$

Le skate est donc en mouvement à une vitesse $\vec{v}_2$ de même direction mais de sens opposé à $\vec{v}_1$, il part en arrière.

$$\text{Masse de Tony : } m_1 = 80 \text{ kg} \quad \text{masse du skateboard : } m_2 = 4,0 \text{ kg}$$

- 2) Déterminer la valeur v_2 de la vitesse de recul du skateboard.

La relation (1) est vectorielle, il lui correspond une relation entre les valeurs (les normes des vecteurs) dans laquelle le signe – n'est plus présent :

$$v_2 = \frac{m_1}{m_2} v_1 = 20 \text{ m.s}^{-1}$$

II Tony progresse

Tony, remonté sur son skate, s'élance maintenant du haut d'une rampe (point A) située à la hauteur $h_A = 1,2 \text{ m}$ par rapport au sol. Attention, la vitesse du système {Tony + skate} en haut de la rampe n'est pas nulle et vaut déjà $v_A = 2 \text{ m.s}^{-1}$.

L'espace vertical est repéré par un axe Oz orienté positivement vers le haut. Dans ce repère, les points B et C ont pour coordonnées $z_B = z_C = 0$.

- 1) Exprimer puis calculer, en J, l'énergie mécanique du système au point A.

Détail compté : la masse du système est $m = 80 + 4 = 84 \text{ kg}$...

$$E_{pA} = m g z_A = 84 \times 9,8 \times 1,2 = 9,9 \times 10^2 \text{ J}$$

$$E_{cA} = \frac{1}{2} m v_A^2 = 0,5 \times 84 \times 2^2 = 1,7 \times 10^2 \text{ J}$$

$$E_{mA} = E_{pA} + E_{cA} = 1,16 \times 10^3 \text{ J}$$

- 2) Au cours de la descente, tous les frottements sont négligés.
 - a. Faire le bilan des forces qui s'exercent sur le système {Tony + skate} pendant la descente.

Il y a le poids $\vec{P}$, vertical et vers le bas, et la réaction du support $\vec{R}_N$ (du sol incliné par exemple, voir schéma ci-dessous), en permanence perpendiculaire au support.

- b. Expliquer pourquoi le système évolue à énergie mécanique constante pendant cette descente.

« Parce que le poids est une force conservative » suffit pour la moitié de la réponse. Le travail du poids est utilisé pour convertir, ici, en descente, de l'énergie potentielle en énergie cinétique, sans

dissipation d'énergie. Il faut aussi expliquer pourquoi la réaction $\overrightarrow{R_N}$ ne dissipe pas non plus d'énergie : Elle est en permanence perpendiculaire au mouvement, son travail est donc nul. Elle n'intervient pas dans l'évolution énergétique du système.

Verdict : E_m reste constante.

- 3) Démontrer que la vitesse du système {Tony + skate} une fois en bas de la rampe (point B) a pour valeur $v_B = 5,2 \text{ m.s}^{-1}$.

Nous posons $E_{mA} = E_{mB}$ (puisque l'énergie mécanique reste constante)

Soit : $E_{cA} + E_{pA} = E_{cB} + E_{pB}$

$$\frac{1}{2}mv_A^2 + mgz_A = \frac{1}{2}mv_B^2 + mgz_B$$

$$\frac{1}{2}v_A^2 + gz_A = \frac{1}{2}v_B^2 + gz_B$$

$$v_B^2 = 2g(z_A - z_B) + v_A^2$$

$$v_B = \sqrt{2g(z_A - z_B) + v_A^2} = \sqrt{2 \times 9,8 \times (1,2 - 0) + 2^2} = 5,2 \text{ m.s}^{-1}$$

- 4) Une fois arrivé en B à la vitesse v_B , le système roule en ligne droite sur le sol horizontal en ralentissant progressivement jusqu'à s'immobiliser au point C situé à 20 m de B. Il y a donc maintenant une force $\vec{f}$ de frottement qui n'est pas négligeable.

$\vec{f}$ est de valeur constante, de même direction que celle du mouvement (rectiligne entre B et C, on le rappelle) mais de sens exactement opposé à celui du mouvement.

- a. Démontrer que le travail de $\vec{f}$ entre les points B et C est négatif.

D'après la description de la force $\vec{f}$, on peut poser qu'il y a un angle de 180° entre le vecteur $\vec{f}$ et le vecteur déplacement $\overrightarrow{BC}$.

$\vec{f}$ étant une force constante, on peut appliquer la formule du travail :

$W_{B \rightarrow C}(\vec{f}) = \vec{f} \cdot \overrightarrow{BC} = f \times BC \times \cos 180 = -f \times BC < 0$ (puisque f et BC sont des valeurs de grandeurs vectorielles, des normes de vecteurs, toujours positives)

- b. Déterminer la valeur f de la force de frottement (on appliquera le théorème de l'énergie cinétique entre B et C : $\Delta E_c = \sum_i W_{B \rightarrow C}(\vec{F}_i)$)

Au cours du déplacement de B vers C, deux forces ne travaillent pas : $\vec{P}$ parce que sur un plan horizontal le poids, vertical, devient perpendiculaire au déplacement (angle 90° , travail nul) et $\overrightarrow{R_N}$ qui ne travaille jamais (pour la même raison).

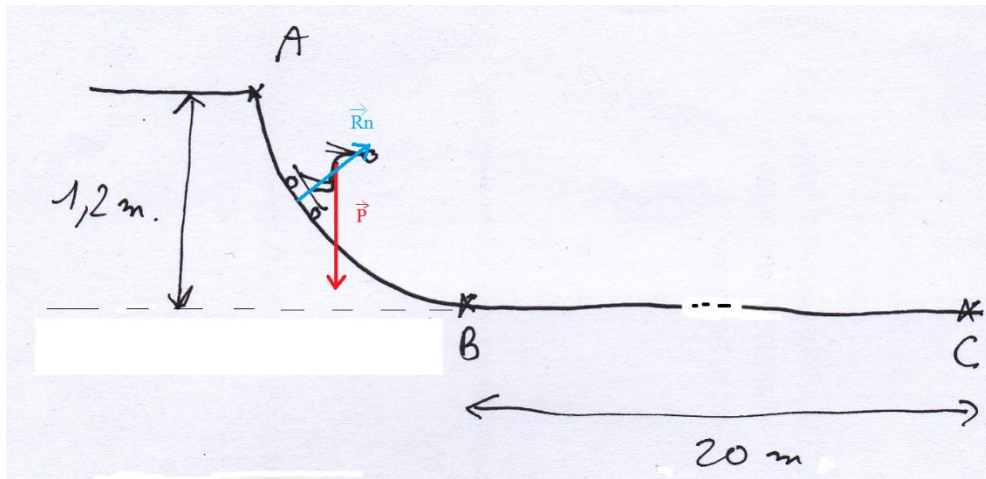
Nous n'avons que la force de frottement qui sera responsable de la baisse de vitesse :

$$\Delta E_c = E_{cC} - E_{cB} = W_{B \rightarrow C}(\vec{f}) = -f \times BC$$

En C, le système s'est immobilisé, donc $E_{cC} = 0$

Nous avons donc : $-\frac{1}{2}mv_B^2 = -f \times BC$

$$f = \frac{mv_B^2}{2BC} = \frac{84 \times 5,2^2}{2 \times 20} = 57 \text{ N}$$



III

On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique HOOC-COOH (solution incolore) par l'ion permanganate MnO_4^- (aq) en milieu acide (solution de couleur violette).

Le suivi de la réaction est réalisé par un enregistrement spectrophotométrique, c'est-à-dire par mesures d'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps à la longueur d'onde de travail $\lambda = 530 \text{ nm}$ (correspond à une radiation verte dans le vide).

1) Préparation d'une solution d'ions permanganate

On dispose d'une solution mère de concentration $c_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et du matériel suivant :

- bechers de 75 mL, 150 mL ;
- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL ;
- éprouvette graduée de 50 mL, 125 mL ;
- fiole jaugée de 50 mL, 100 mL, 250 mL ;
- erlenmeyer de 250 mL.

Décrire, en précisant le matériel utilisé, le protocole à suivre pour préparer 50,0 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution diluée, ou « fille », est entièrement décrite et nous permet de connaître la quantité de matière de permanganate présente : $n = c_1 V_1$. Cette même quantité de matière doit être prélevée dans un volume V_0 de solution mère : $n = c_0 V_0$.

On a donc $V_0 = \frac{c_1 V_1}{c_0} = 5 \text{ mL}$

On prélève les 5,0 mL de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL, on les introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL, on ajoute de l'eau, en homogénéisant, jusqu'au trait de jauge.

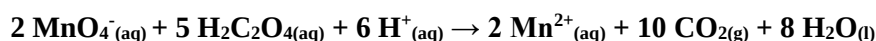
2) La réaction d'oxydoréduction

La réaction met en jeu les deux couples suivants: $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ et $\text{CO}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq})$.

- a) Ecrire la demi-équation de réduction de MnO_4^- en Mn^{2+} , écrire la demi-équation d'oxydation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en CO_2 , puis combiner judicieusement (en justifiant) ces deux demi-équations afin d'obtenir l'équation de la réaction :



(après « simplification » des H^+ , on arrive à l'équation souhaitée)



On mélange $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse de permanganate de potassium (couleur rose) de concentration molaire apportée c_1 , acidifiée par de l'acide sulfurique, à $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire apportée $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$n = c \times V \quad \text{afin que l'expression illustre une égalité entre des mol (n) et des mol.L}^{-1} \cdot \text{L (cV)}$$

Les concentrations étant données en mol.L^{-1} , les volumes sont exprimés en L afin d'obtenir des quantités de matière en mol.

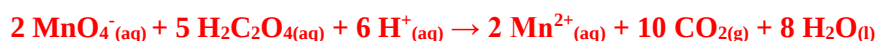
- b) Quelle est, à l'instant $t = 0$, la quantité de matière n_{01} d'ions permanganate ?

$$n_{01} = c_1 V_1 = 2,00 \times 10^{-3} \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- c) Quelle est, à l'instant $t = 0$, la quantité de matière n_{02} d'acide oxalique ?

$$n_{02} = c_2 V_2 = 5,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- d) Calculer l'avancement maximal x_{max} . En déduire le réactif limitant.



$$n_{01} - 2x \qquad n_{02} - 5x$$

Si MnO_4^- est limitant, on termine la réaction (totale) lorsque $n_{01} - 2x_{\text{max}} = 0$, ce qui mène à $x_{\text{max}1} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

Si $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est limitant, on termine la réaction lorsque $n_{02} - 5x_{\text{max}} = 0$, ce qui mène à $x_{\text{max}2} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

$x_{\text{max}1} < x_{\text{max}2}$, l'ion MnO_4^- est le réactif limitant.

Les ions $\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ ne colorent pas le milieu réactionnel.

- e) Comment va évoluer la couleur du mélange lorsque la transformation se déroule ?

L'ion permanganate MnO_4^- est la seule espèce colorée du système chimique étudié et c'est un réactif qui est progressivement consommé : le milieu réactionnel va se décolorer.

L'ion permanganate MnO_4^- est le réactif limitant : le milieu sera finalement totalement incolore.

3) Suivi spectrophotométrique

La transformation chimique supposée totale étant lente, on peut suivre son évolution par spectrophotométrie. On mesure l'absorbance A (à 530 nm) du mélange réactionnel placé dans la cuve du spectrophotomètre.

- a) Quelle est l'espèce chimique principalement responsable de l'absorbance A de la solution ?

L'ion permanganate MnO_4^- (aq)

- b) Quelle relation relie la concentration de cette espèce et l'absorbance mesurée ?

Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon lc$

- c) Justifier le choix de la longueur d'onde de travail.

L'ion permanganate est rose, il absorbe les radiations du domaine visible complémentaires du rose (points accordés si vous avez écrit cette phrase).

Il absorbe donc plutôt dans le vert, d'où le choix de $\lambda = 530 \text{ nm}$.

Dans les conditions de l'expérience, l'absorbance $A(t)$ et l'avancement de la réaction $x(t)$ sont reliés par la relation:

$$x(t) = (2 \times 10^{-5} - A(t) \times 10^{-5}) \text{ mol.} \quad \text{relation (1)}$$

Le suivi a été réalisé et on obtient la courbe $A = f(t)$, qui nous permet d'obtenir par la suite la courbe $x = f(t)$

- d) En quoi la courbe $A = f(t)$ permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

$A_{530} = \epsilon l [\text{MnO}_4^-]$

MnO_4^- étant le réactif limitant, Sa concentration finale doit être nulle, ainsi que les valeurs finales de A . La courbe $A = f(t)$ tend effectivement vers 0.

- e) Définir puis déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale.

Autrement dit : à $t = t_{1/2}$, $x = \frac{x_f}{2}$

Voir construction sur le graphique à la fin de la correction...

4) Une deuxième expérience

On refait l'expérience en modifiant uniquement la concentration molaire apportée de la solution d'acide oxalique :

$$c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Présenter sur le même graphe (courbe 1 de l'énoncé) l'allure de la courbe $A = f(t)$ qui sera obtenu (justifier votre raisonnement).

On a augmenté la concentration du réactif qui n'était déjà pas le réactif limitant dans la première expérience, La courbe va donc toujours tendre vers 0 et partir de la même valeur initiale de A (aucun changement concernant la quantité initiale de MnO_4^-).

Mais nous avons augmenté la concentration de l'un des réactifs, nous avons joué sur un des deux facteurs cinétiques décrits en cours, la réaction va donc être plus rapide : descente plus abrupte de A_{initiale} vers 0...

(Voir allure sur le graphique à la fin de l'énoncé...)

5) Une troisième expérience

On refait l'expérience en modifiant uniquement la concentration molaire apportée de la solution d'acide oxalique :

$$c_2 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Quelle est l'absorbance finale ?

Le $x_{\max 2}$ lié à l'acide oxalique va diminuer, il faut vérifier si MnO_4^- est toujours le réactif limitant.

$$n_{02} = c_2 V_2 = 2,5 \times 10^{-3} \times 20,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Si $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est limitant, on termine la réaction lorsque $n_{02} - 5x_{\max} = 0$, ce qui mène à $x_{\max 2} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$, une valeur plus petite que celle associée à MnO_4^- ! changement de réactif limitant et il va rester $n_{01} - 2x_{\max} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de MnO_4^- soit une concentration finale en permanganate (le volume de solution étant considéré comme égal à $20 + 20 = 40 \text{ mL}$) :

$$[\text{MnO}_4^-] = 2,0 \times 10^{-5} / 40 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Mais ce calcul de concentration est inutile parce que la relation (1) relie directement A à x. Nous l'utilisons en remplaçant x par $1,0 \times 10^{-5}$:

$$x(t) = (2 \times 10^{-5} - A(t) \times 10^{-5})$$

$$A(t) = \frac{2 \times 10^{-5} - x(t)}{10^{-5}} = 1$$

Cette relation mène à $A(t) = 2 - 10^5 \times x(t)$ relation (1b)...

... cela va nous servir dans la question suivante.

- 6) Expliquer la relation (1). Que vaut le ϵ_{530} coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate à 530 nm ?

$$A_{530} = \epsilon l [\text{MnO}_4^-] = \epsilon l \times (4,0 \times 10^{-5} - x) / V_{\text{sol}} \quad (V_{\text{sol}} = 40 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$A_{530} = \epsilon l \times 4,0 \times 10^{-5} / V_{\text{sol}} - \epsilon l \times x / V_{\text{sol}}$$

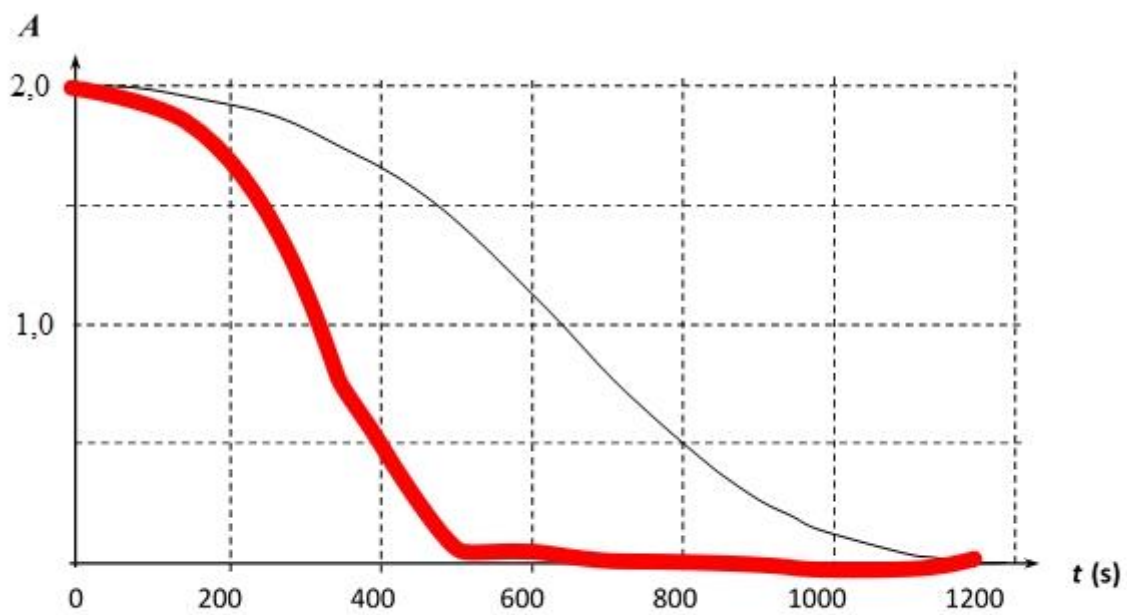
On peut identifier avec la relation (1b), par exemple au niveau de la première partie du membre de droite :

$$\epsilon l \times 4,0 \times 10^{-5} / V_{\text{sol}} = 2$$

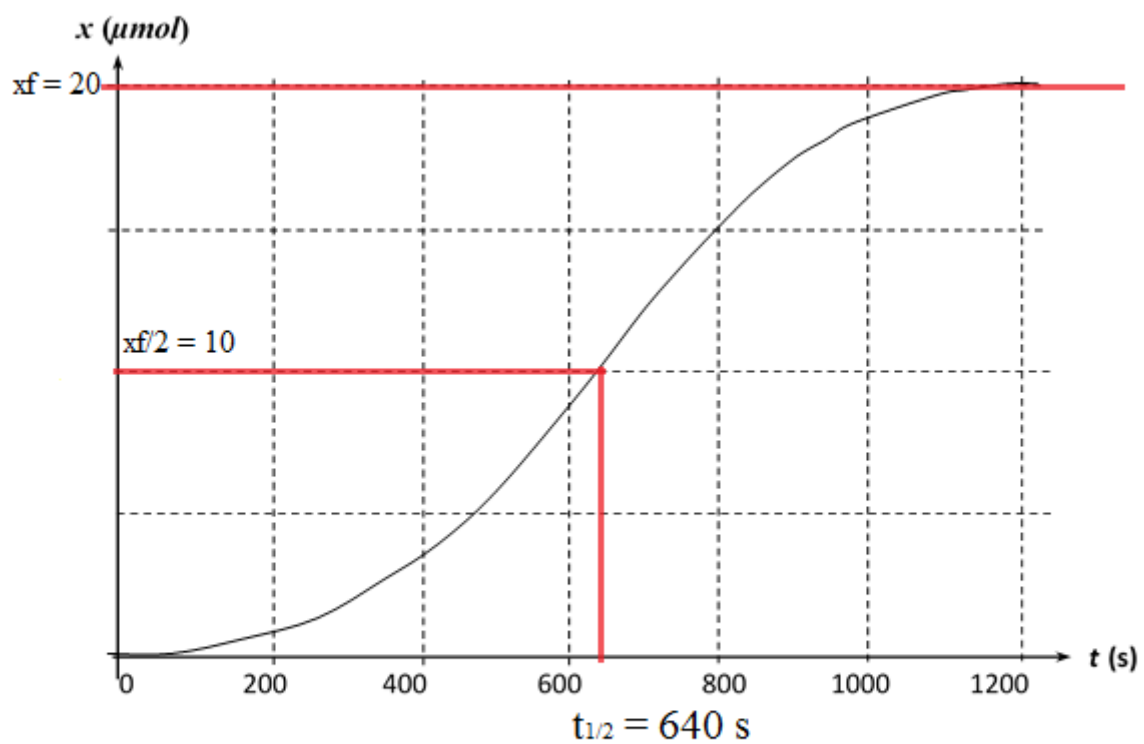
$$\epsilon l \times 10^{-3} = 2$$

$$\epsilon = 2000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

(mesures de A réalisées dans une cuve de 1 cm de coté, valeur de ϵ_{530} à donner en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)



Courbe 1. Absorbance en fonction du temps: $A = f(t)$



Courbe 2. Avancement en fonction du temps: $x = f(t)$

