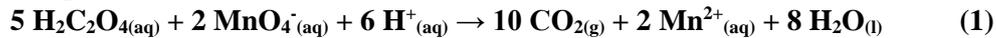


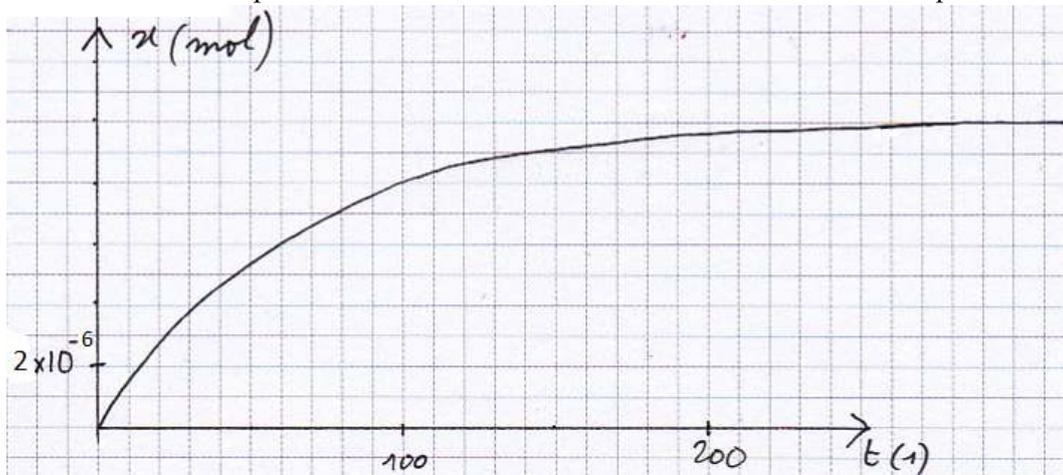
### I - Une réaction chimique un peu lente

La réaction notée (1) entre les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) et l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (aq) est une réaction d'oxydoréduction que l'on envisage d'utiliser pour décolorer rapidement une solution d'ions permanganate initialement rose. Dans cette réaction *la seule espèce colorée est l'ion permanganate*, toutes les autres étant incolores. La réaction a pour équation :



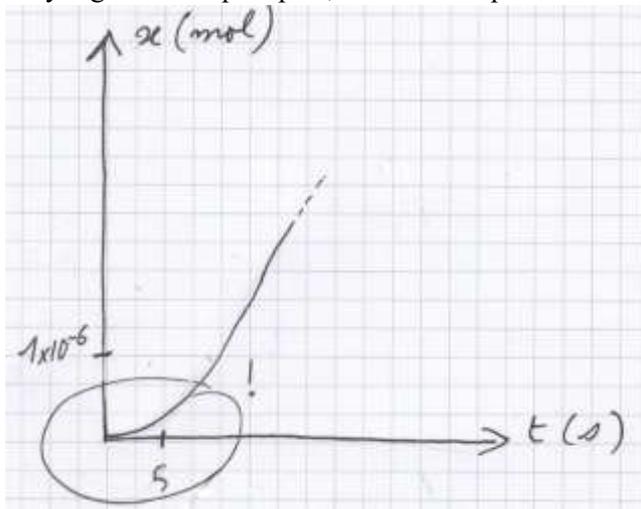
Les couples oxydant/réducteur à considérer sont :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

- 1) Ecrire les **demi-équations** suivantes :
  - oxydation de l'acide oxalique en dioxyde de carbone
  - réduction de l'ion permanganate en ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}$
- 2) Expliquer comment, à partir des demi-équations précédemment obtenues, on peut retrouver l'équation complète de la réaction (1).
- 3) **Expérience n°1** : à 25 °C et en présence d'un excès d'ions  $\text{H}^+$  (aq), on verse  $V_1 = 10$  mL d'une solution d'acide oxalique de concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans un volume  $V_2 = 20$  mL d'une solution de permanganate de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Le volume total de la solution est  $V_{\text{sol}} = 50$  mL.  
La réaction démarre et va à son terme (on atteint  $x_{\text{final}} = x_{\text{max}}$ ).  
Le milieu est-il totalement décoloré ?  
(on pourra répondre en travaillant à l'aide d'un tableau d'avancement, en cherchant le réactif limitant, etc.)
- 4) La décoloration de la solution (qu'elle soit complète ou non) a été suivie par spectrophotométrie et cela a permis de tracer une courbe présentant l'avancement de la réaction en fonction du temps :



- a. Indiquer sur cette courbe  $x_f$ , l'avancement final de la réaction. La valeur numérique trouvée est-elle en accord avec les calculs réalisés précédemment (question 3) ?
  - b. Donner la définition du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
  - c. Présenter sur la courbe ci-dessus la construction graphique permettant de déterminer  $t_{1/2}$ . Donner la valeur de  $t_{1/2}$ .
- 5) Par souci de commodité, on souhaite accélérer la décoloration. On décide de mettre en œuvre des expériences légèrement différentes afin de vérifier l'influence de certains paramètres.
    - **Expérience n°2** : mêmes solutions mélangées, mêmes volumes apportés, Température du milieu réactionnel 50 °C.
    - **Expérience n°3** : toujours  $V_2 = 20$  mL d'une solution de permanganate de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, mais on verse maintenant  $V_1 = 10$  mL d'une solution d'acide oxalique de concentration  $c_1 = 1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. La température est maintenue à 50 °C.

- Qu'appelle-t-on un facteur cinétique ?
- Quels sont les facteurs cinétiques que l'on cherche à mettre en évidence dans les expériences n°2 et n°3 ?
- Compléter le graphe  $x = f(t)$  précédent avec l'allure des courbes  $x = f(t)$  que l'on doit obtenir suite aux expériences n° 2 et n°3. Justifier précisément chaque courbe.  
(vous pouvez aussi répondre en reproduisant le graphe à la main sur votre copie si vous préférez)
- En y regardant de plus près, on constate que l'allure de la courbe est la suivante :



Un technicien habitué à cette manipulation nous déclare : « c'est normal qu'elle ait cet aspect, la réaction est autocatalysée par les ions  $Mn^{2+}_{(aq)}$ .

Expliquer le terme « auto-catalysée ».

Expliquer l'allure de la courbe entre  $t = 0$  s et  $t = 15$  s

- 6) Retour à l'expérience n°1 : les mesures associées ont été réalisées par spectrophotométrie à une longueur d'onde adaptée (620 nm) et on a mesuré l'absorbance en fonction du temps. Dans les conditions de l'expérience, l'absorbance est proportionnelle à  $[MnO_4^-]$ , la concentration en ions permanganate. C'est l'ensemble des valeurs de A obtenues (dont quelques-unes sont données dans le tableau ci-dessous) qui a permis le tracé de la courbe  $x = f(t)$  précédemment utilisée.

t (s)	0	15	60	100	200
A	0,4	0,32	0,2	0,08	0,0

- Présenter la loi de Beer-Lambert traduisant la relation entre  $A_{(t)}$  et  $[MnO_4^-]_{(t)}$ .
- Justifier que l'on peut en déduire l'expression de l'avancement suivante :

$$x_{(t)} = \frac{c_2 V_2}{2} - \frac{A_{(t)} V_{sol}}{2 \epsilon l}$$

- Les valeurs du tableau sont-elles cohérentes avec la courbe  $x = f(t)$  proposée initialement ?

Données :

- la largeur de la cuve (largeur de solution traversée lors des mesures) est  $l = 1$  cm.
- Le coefficient d'absorption molaire de l'ion  $MnO_4^-$  à 620 nm vaut  $\epsilon = 1000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

- Les valeurs de A confirment-elles que l'ion permanganate est bien le réactif limitant dans l'expérience n°1 ?

## II Roger fait des progrès

Roger roi de la rue se rend au skate-parc de Tarnos. Il s'élanche maintenant du haut d'une rampe (point A) située à la hauteur  $h_A = 1,2$  m par rapport au sol.

Attention, la vitesse du système {Roger + skate} en haut de la rampe n'est pas nulle et vaut déjà  $v_A = 2$  m.s<sup>-1</sup>.

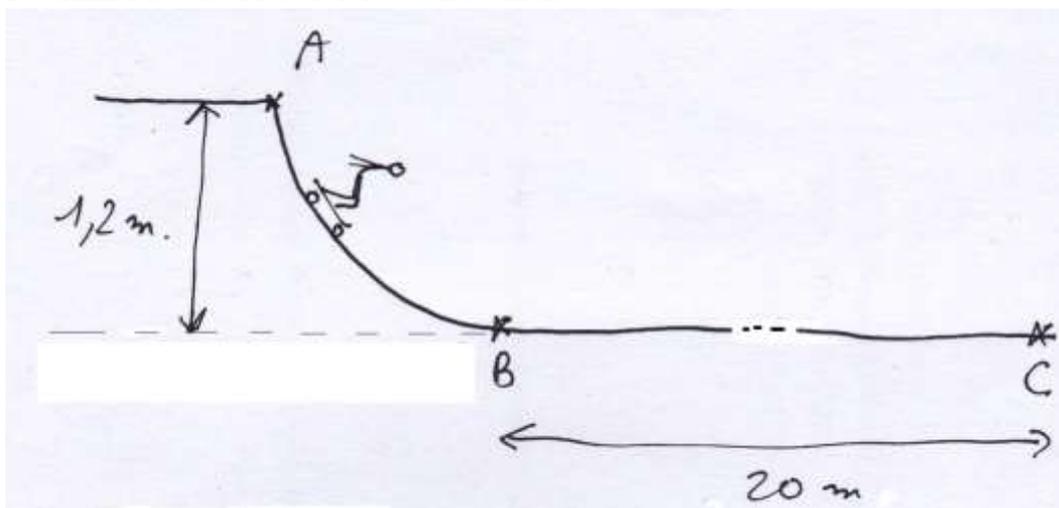
L'espace vertical est repéré par un axe Oz orienté positivement vers le haut. Dans ce repère, les points B et C ont pour coordonnées  $z_B = z_C = 0$ .

Les points A, B et C pourront être confondus avec des positions successives du centre d'inertie du système considéré.

- 1) Exprimer puis calculer, en J, l'énergie mécanique du système au point A.
- 2) Au cours de la descente, tous les frottements sont négligés dans un premier temps.
  - a. Faire le bilan des forces qui s'exercent sur le système {Roger + skate} pendant la descente.
  - b. Expliquer pourquoi le système évolue à énergie mécanique constante pendant cette descente.
- 3) Démontrer que la vitesse du système {Roger + skate} une fois en bas de la rampe (point B) a pour valeur  $v_B = 5,2$  m.s<sup>-1</sup>.
- 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.
  - b. Déterminer la valeur f de la force de frottement.



## III Roger tente un ollie

Debout sur son skate, initialement immobile en un point A' (au sol, altitude  $z_{A'} = 0$  m), Roger donne une forte impulsion sur l'arrière de sa planche avec son pied (il « claque ») et là, l'ensemble {Roger + skate} décolle du sol jusqu'à atteindre un point B' à une hauteur  $z_{B'} = 50$  cm. Roger est un peu déçu car il était convaincu d'avoir claqué comme un malade et transféré une énergie de 500 J !

En réalité il a donné à l'ensemble {R+S} une vitesse initiale verticale en A' de valeur  $v_{A'} = 3,13$  m.s<sup>-1</sup>.

- 1) Les valeurs de la vitesse initiale en A' et de la hauteur atteinte en B' sont-elles cohérentes ?

*Données :*

*Masse du système {R+S}  $m = 75$  kg*

*Valeur du champ de pesanteur :  $g = 9,8$  N.kg<sup>-1</sup>*

*Toutes les actions de l'air sont négligées.*

- 2) Quel est le pourcentage d'énergie perdue entre l'énergie fournie par la claqué et l'énergie utilisée pour soulever le système {R+S} ?