

# BACCALAURÉAT GÉNÉRAL

## Épreuve pratique de l'enseignement de spécialité physique-chimie Évaluation des Compétences Expérimentales

Cette situation d'évaluation fait partie de la banque nationale.

•  
CANDIDAT

ÉNONCÉ DESTINÉ AU

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| NOM :             | Prénom :           |
| Centre d'examen : | n° d'inscription : |

Cette situation d'évaluation comporte **six** pages sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.

Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve. En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.

L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

### **CONTEXTE DE LA SITUATION D'ÉVALUATION**

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques, appelée cinétique chimique, permet de déterminer la vitesse d'une réaction.

Pour accélérer une réaction, on peut modifier des facteurs cinétiques (élévation de la température, augmentation de la concentration d'un réactif...) ou introduire un catalyseur.

Il peut arriver que le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit alors que la réaction est « autocatalysée ».

On se propose ici d'étudier la réaction des ions permanganate avec l'acide oxalique pour illustrer ce phénomène.

***Le but de cette épreuve est d'expliquer pourquoi la vitesse volumique de disparition de l'ion permanganate augmente alors que la concentration en ion permanganate diminue.***

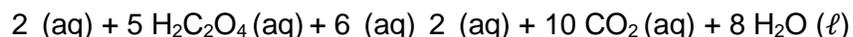
## **INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT**

### **Phénomène d'autocatalyse**

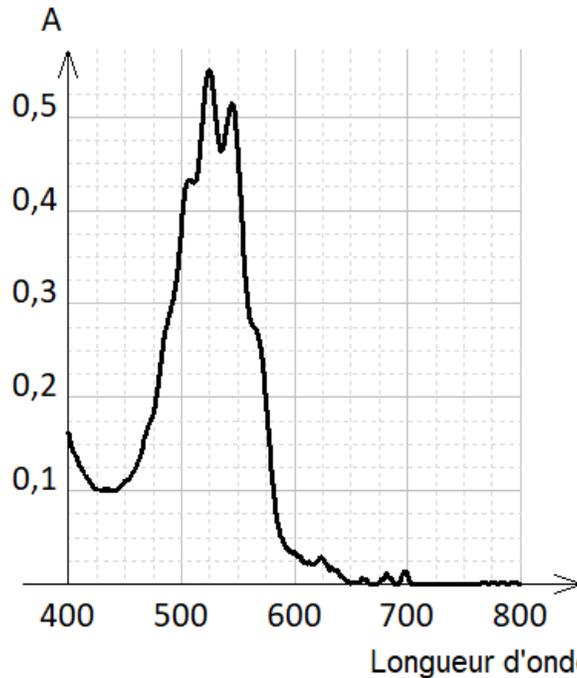
Une réaction autocatalytique est une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit que cette transformation est « autocatalysée ». De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps est peu habituelle, particulièrement pour les transformations chimiques lentes ou très lentes.

D'après [https://fr.wikipedia.org/wiki/Réaction\\_autocatalytique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Réaction_autocatalytique)

Par exemple, la réaction des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  avec l'acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  est « autocatalysée » par les ions  $\text{Mn}^{2+}$ . L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique est :



On considère que seul l'ion permanganate colore la solution.



**Spectre visible de l'ion permanganate en solution aqueuse**

### **Absorbance et loi de Beer-Lambert**

Pour des solutions suffisamment diluées, l'absorbance  $A$  d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée, comme l'illustre la **loi de Beer-Lambert** :

Avec :

•  $\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée en  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , pour la longueur d'onde  $\lambda$  ;  
 $\ell$  : épaisseur de solution traversée que l'on considère comme égale à la largeur de la cuve en cm.

Coefficient d'absorption molaire des ions permanganate :

- à 500 nm :  $1125 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- à 525 nm :  $2250 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
- à 580 nm :  $450 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Largeur de la cuve utilisée :  $\ell = 1,0 \text{ cm}$

### **Cinétique de réaction**

Vitesse volumique de disparition des ions permanganate :

En général, à température constante, la vitesse volumique de disparition d'un réactif diminue quand la concentration du réactif diminue.

### **Pictogrammes de sécurité :**

| Acide oxalique  | Permanganate de potassium  | Acide sulfurique  |
|---|--|---|
|  |  |  |

### **TRAVAIL À EFFECTUER**

- **Étude préliminaire** (30 minutes conseillées)

1.1 Les solutions de permanganate de potassium de faible concentration sont peu stables, c'est pourquoi il convient de les préparer au moment de la manipulation.

Proposer un protocole permettant de préparer 100,0 mL d'une solution  $S_1$  de permanganate de potassium de concentration  $C_1 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  à partir d'une solution  $S_0$  de concentration  $C_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  à l'aide du matériel mis à disposition.

Voir cette vidéo : <https://youtu.be/zWmHG6NBS4s>

| APPEL n°1 |   |  |
|-----------|---|--|
|           | <ul style="list-style-type: none"><li>• Appeler le professeur pour lui présenter le protocole</li><li>• ou en cas de difficulté</li></ul> |  |

Mettre en œuvre le protocole de préparation de la solution  $S_1$ .

1.2. L'évolution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate  $v_d$  en fonction du temps est suivie par spectrophotométrie. Dans le mélange étudié, les ions permanganate constituent le réactif limitant. Le volume total ainsi que la température restent constants tout au long de la réaction.

Les valeurs proposées pour la longueur d'onde sont :  $\lambda_1 = 500 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 525 \text{ nm}$  et  $\lambda_3 = 580 \text{ nm}$ . Indiquer la longueur d'onde de travail choisie, en justifiant la réponse.

**On prend le  $\lambda$  max du graphique.**

Établir la relation liant la vitesse volumique de disparition  $v_d$  des ions permanganate à la dérivée par rapport au temps de l'absorbance.

Rappel : Absorbance =  $\epsilon l c$

Donc, vitesse de disparition :  $dA/dt = \epsilon l (dc/dt)$

Préciser les grandeurs à connaître pour évaluer la vitesse volumique  $v_d$  de disparition des ions permanganate.

La concentration initiale du permanganate : cette grandeur est nécessaire pour calculer la variation de la concentration de permanganate au fil du temps.

Le temps de réaction

La variation de la concentration de permanganate : cette grandeur est calculée en mesurant la différence entre la concentration initiale de permanganate et sa concentration à un moment donné pendant la réaction.

Les volumes des solutions utilisées (Pour calculer la vitesse volumique de disparition des ions permanganate.)

La stœchiométrie de la réaction.

En déduire le graphique qu'il faut tracer pour représenter l'évolution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate en fonction du temps.

Pour tracer ce graphique, on mesure la concentration de permanganate à différents moments pendant la réaction, en utilisant une méthode telle que la spectroscopie ou la colorimétrie. Ensuite, vous devez calculer la variation de la concentration de permanganate au fil du temps, ce qui vous permettra de calculer la vitesse volumique de disparition des ions permanganate à chaque instant.

Une fois que vous avez obtenu les valeurs de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate en fonction du temps, vous pouvez tracer un graphique avec le temps en abscisse et la vitesse volumique en ordonnée. Vous pouvez alors tracer une courbe représentant l'évolution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate au cours de la réaction.

La courbe de ce graphique devrait commencer à une valeur maximale, puis diminuer au fil du temps, en fonction de la cinétique de la réaction. Si la réaction est du premier ordre par rapport au permanganate, la courbe sera une exponentielle décroissante.

|  |  |  |
|--|--|--|
|  | <b>APPEL n°2</b>   |  |
|  | <b>Appeler le professeur pour lui présenter le graphique proposé<br/>ou en cas de difficulté</b> |  |

- **Mise en œuvre du protocole** (20 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole de suivi spectrophotométrique suivant :

- Régler la longueur d'onde de travail sur le spectrophotomètre.
- Effectuer le « blanc ».
- Dans un bécher, introduire :
  - 5 mL de la solution d'acide oxalique
  - 10 mL de la solution d'acide sulfurique.
- Agiter.
- Ajouter rapidement 5 mL de la solution S<sub>1</sub> de permanganate de potassium diluée, puis transférer dans la cuve du spectrophotomètre tout en déclenchant l'acquisition.
- Arrêter l'acquisition au bout de 4 minutes.
- Tracer le graphique illustrant l'évolution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate.

|  |  |  |
|--|--|--|
|  | <b>APPEL n°3</b>   |  |
|  | <b>Appeler le professeur pour lui présenter le graphique <math>v = f(t)</math><br/>ou en cas de difficulté</b> |  |

- **Exploitation de la courbe obtenue** (10 minutes conseillées)

Expliquer pourquoi la vitesse volumique de disparition  $v_d$  des ions permanganate augmente dans un premier temps et diminue ensuite.

**La vitesse volumique de disparition des ions permanganate ( $v_d$ ) augmente dans un premier temps car au début de la réaction, il y a une concentration élevée d'ions permanganate et une faible concentration de produits de réaction.**

**Cependant, à mesure que la réaction se poursuit, la concentration d'ions permanganate diminue et la concentration de produits de réaction augmente. À mesure que la concentration d'ions permanganate diminue, le taux de réaction diminue également, conduisant à une diminution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate.**

**Ainsi, la courbe de l'évolution de la vitesse volumique de disparition des ions permanganate en fonction du temps sera une courbe décroissante qui atteindra un plateau à mesure que la concentration d'ions permanganate devient très faible.**

À l'aide du graphique, déterminer la valeur de la vitesse volumique maximale  $v_{d\ max}$  de disparition des ions permanganate et indiquer à quel moment elle est atteinte.

**Trouver le point le plus élevé sur la courbe de la vitesse volumique et le temps correspondant à cette valeur maximale.**

**Défaire le montage et ranger la pailasse avant de quitter la salle.**