

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.

ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

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

Cette situation d'évaluation comporte **cinq** 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.

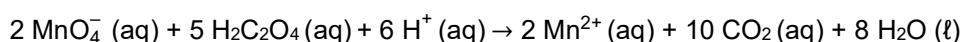
INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT

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.

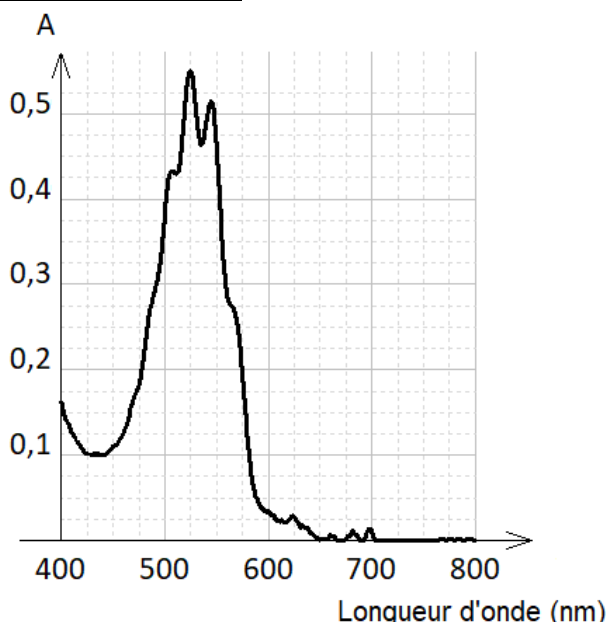
D'après https://fr.wikipedia.org/wiki/Réaction_autocatalytique

Par exemple, la réaction des ions permanganate MnO_4^- avec l'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ est « autocatalysée » par les ions 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** :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

avec :

ε_λ : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, pour la longueur d'onde λ ;

ℓ : 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 : $\varepsilon_\lambda = 1125 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- à 525 nm : $\varepsilon_\lambda = 2250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- à 580 nm : $\varepsilon_\lambda = 450 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

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

Cinétique de réaction

Vitesse volumique de disparition des ions permanganate : $v_v = - \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}$

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

1. 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 S₁ de permanganate de potassium de concentration C₁ = 1,00×10⁻³ mol·L⁻¹ à partir d'une solution S₀ de concentration C₀ = 1,00×10⁻² mol·L⁻¹ à l'aide du matériel mis à disposition.

$$n_0 = n_1$$

$$C_0 V_0 = C_1 V_1$$

$$V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0}$$

$$V_0 = \frac{1,00 \times 10^{-3} \times 100,0}{1,00 \times 10^{-2}}$$



$$V_0 = 10,0 \text{ mL}$$

À l'aide de la pipette jaugée, prélever précisément 10,0 mL de la solution mère.

Introduire ce volume de la solution mère dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

Ajouter de l'eau distillée dans la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge.

Homogénéiser la solution.

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter le protocole ou en cas de difficulté	

Mettre en œuvre le protocole de préparation de la solution S₁.

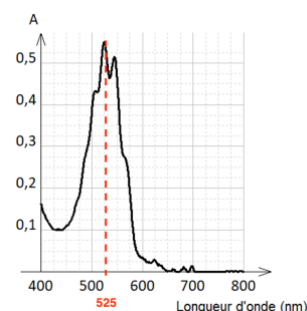
A faire expérimentalement.

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.

Graphiquement, $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$, on choisit donc $\lambda_2 = 525 \text{ nm}$.



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

$$v_d = - \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt}$$

Or

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

$$\epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot [\text{MnO}_4^-] = A_\lambda$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{A_\lambda}{\epsilon_\lambda \cdot \ell}$$

D'où



$$v_d = - \frac{d \frac{A_\lambda}{\epsilon_\lambda \cdot \ell}}{dt}$$
$$v_d = - \frac{1}{\epsilon_\lambda \cdot \ell} \frac{dA_\lambda}{dt}$$

Préciser les grandeurs à connaître pour évaluer la vitesse volumique v_d de disparition des ions permanganate.
Pour évaluer la vitesse volumique v_d de disparition des ions permanganate, il faut connaître les grandeurs suivantes :

- ϵ_λ : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, pour la longueur d'onde λ ;
- ℓ : épaisseur de solution traversée que l'on considère comme égale à la largeur de la cuve en cm.

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.

Il faut tracer la dérivée par rapport au temps de l'absorbance A_λ multipliée par $\frac{1}{\epsilon_\lambda \cdot \ell}$.



APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter le graphique proposé ou en cas de difficulté	

2. 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_1 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.

A faire expérimentalement.

APPEL n°3		
	Appeler le professeur pour lui présenter le graphique $v_d = f(t)$ ou en cas de difficulté	

3. 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.

D'après le sujet : « la réaction des ions permanganate MnO_4^- avec l'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ est « autocatalysée » par les ions Mn^{2+} »

Au début de la réaction, la concentration en ions Mn^{2+} augmente car les ions Mn^{2+} sont produits. Or les ions Mn^{2+} catalysent la réaction. La catalyse accélère la réaction fait que la vitesse de disparition des ions permanganate v_d augmente.

Puis, lorsque la concentration des réactifs (ions permanganate et acide oxalique) diminue fortement, la vitesse ralentit progressivement.

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.

A faire expérimentalement.

Il faut regarder le moment sur la courbe où la vitesse est au plus haut et lire graphiquement le temps correspondant.

Défaire le montage et ranger la paillasse avant de quitter la salle.