Oxydation du propan-2-ol

Bac S 2009 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Pourquoi a-t-on introduit chaque prélèvement dans de l'eau glacée ?

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement le prélèvement, on ralentit très fortement l'oxydation de l'alcool (c'est une trempe). L'ajout d'eau dilue aussi les réactifs, ce qui ralentit encore la réaction.

La réaction (1) est quasiment stoppée : le titrage donne la quantité d'ions MnO_4^- présente à l'instant t du prélèvement.

COMPRENDRE
La dilution ne change pas la quantité d'ions permanganate du prélèvement : elle baisse les concentrations, pas les quantités de matière. Le volume d'eau (environ 40 mL) n'a donc pas besoin d'être mesuré avec précision.

1.2 Montrer que l'équation (2) support du titrage est $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$.

Données utiles couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+}

Réduction de l'oxydant MnO_4^- :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O \quad (\times 1)$$

Oxydation du réducteur Fe^{2+} :

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \quad (\times 5)$$

On multiplie la seconde par 5 pour échanger autant d'électrons, puis on additionne :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

PIÈGE
Additionner les demi-équations sans le coefficient 5 : il resterait des électrons dans le bilan. Une équation d'oxydoréduction n'en contient jamais.

MÉTHODE
Demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal (Mn), puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. Vérifier ici : charge $+2$ de chaque côté.

1.3 Définir l'équivalence du titrage. Comment la repère-t-on ?

À l'équivalence, les réactifs titré (MnO_4^-) et titrant (Fe^{2+}) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (2) : ils sont tous deux entièrement consommés. Le réactif limitant change à cet instant.

Avant l'équivalence, le bécher contient encore des ions MnO_4^-, violets ; ils sont transformés en ions Mn^{2+}, incolores.

On repère l'équivalence par la disparition de la coloration violette du mélange.

PIÈGE
Écrire « quantités égales » à l'équivalence. Elles sont dans les proportions des nombres stœchiométriques : ici il faut cinq fois plus d'ions Fe^{2+} que d'ions MnO_4^-.

1.4 Exprimer la quantité $n^{\text{prél}}_{MnO_4^-}(t)$ d'ions permanganate dans le prélèvement à l'instant t en fonction de c' et V'_E.

À l'équivalence, d'après l'équation (2) : $\dfrac{n^{\text{prél}}_{MnO_4^-}(t)}{1} = \dfrac{n_{Fe^{2+}\text{ versé}}}{5}$, avec $n_{Fe^{2+}\text{ versé}} = c'\,V'_E$.

$$n^{\text{prél}}_{MnO_4^-}(t) = \frac{c'\,V'_E}{5}$$

MÉTHODE
À l'équivalence, diviser chaque quantité par son nombre stœchiométrique et écrire l'égalité des quotients. On évite ainsi de placer le facteur 5 du mauvais côté.

2.1 Exprimer puis calculer les quantités initiales $n^0_{MnO_4^-}$ d'ions permanganate et n^0_{prop} de propan-2-ol dans le mélange réactionnel.

Données utiles $c_0 = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_0 = 50{,}0\ \text{mL}$; $V_{prop} = 1{,}0\ \text{mL}$; $\rho = 0{,}785\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ions permanganate : $n^0_{MnO_4^-} = c_0\,V_0 = 0{,}20 \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

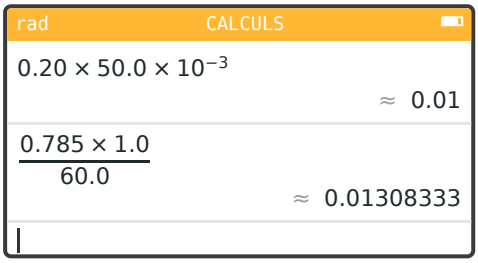
Propan-2-ol (liquide pur) : $m = \rho\,V_{prop}$, donc $n^0_{prop} = \dfrac{\rho\,V_{prop}}{M} = \dfrac{0{,}785 \times 1{,}0}{60{,}0} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ mol

$n^0_{MnO_4^-} = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n^0_{prop} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Utiliser $n = c\,V$ pour l'alcool : c'est un liquide pur, on passe par sa masse. Garder ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ avec V en mL, mais convertir V_0 en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données les moins précises ($c_0 = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_{prop} = 1{,}0$ mL).

À LA CALCULATRICE



2.2 Compléter, avec des expressions littérales, le tableau d'avancement de la transformation associée à la réaction (1), donné en annexe.

On note $n_1 = n^0_{prop}$ et $n_0 = n^0_{MnO_4^-}$. Chaque réactif perd, et chaque produit gagne, son nombre stœchiométrique multiplié par l'avancement.

À l'état intermédiaire : $n_1 - 5x$; $n_0 - 2x$; $5x$ de propanone ; $2x$ d'ions Mn^{2+}. À l'état final, x est remplacé par x_{max}.

PIÈGE
Oublier la ligne initiale des produits : il faut écrire 0 pour la propanone et pour Mn^{2+}, absents au départ.

Équation de la réaction		5 C_3H_8O	+ 2 MnO_4^-	+ 6 H^+	= 5 C_3H_6O	+ 2 Mn^{2+}	+ 8 H_2O
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
État initial	x = 0	n_1	n_0	excès	0	0	solvant
État intermédiaire	x	$n_1 - 5x$	$n_0 - 2x$	excès	$5x$	$2x$	solvant
État final	x_{max}	$n_1 - 5x_{max}$	$n_0 - 2x_{max}$	excès	$5x_{max}$	$2x_{max}$	solvant

2.2 · Annexe : tableau d'avancement complété (en orange, ce que l'on écrit)

2.3 Calculer l'avancement maximal de la réaction. Quel est le réactif limitant ?

Données utiles $n_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol et $n_1 = 1{,}3 \times 10^{-2}$ mol (2.1)

Si MnO_4^- est limitant : $n_0 - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_0}{2} = \dfrac{1{,}0 \times 10^{-2}}{2} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

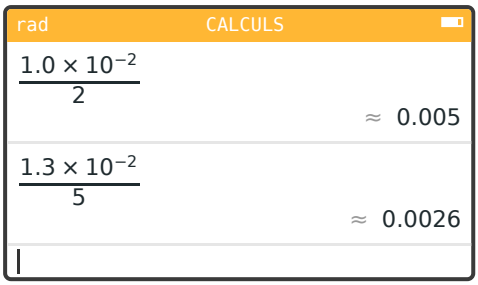
Si le propan-2-ol est limitant : $n_1 - 5x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_1}{5} = \dfrac{1{,}3 \times 10^{-2}}{5} = 2{,}6 \times 10^{-3}$ mol.

On retient la plus petite valeur, atteinte en premier.

$x_{max} = 2{,}6 \times 10^{-3}$ mol : le réactif limitant est le propan-2-ol.

PIÈGE
Comparer directement n_0 et n_1 : la plus petite quantité initiale est celle des ions permanganate, alors que c'est l'alcool qui s'épuise. Il faut comparer $\dfrac{n_0}{2}$ et $\dfrac{n_1}{5}$.

À LA CALCULATRICE



2.4 Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de $n^0_{MnO_4^-}$, c' et V'_E.

Données utiles $n_{MnO_4^-}(t) = 10 \times n^{prél}_{MnO_4^-}(t)$; $n^{prél}_{MnO_4^-}(t) = \dfrac{c'\,V'_E}{5}$ (1.4)

D'après le tableau d'avancement : $n_{MnO_4^-}(t) = n^0_{MnO_4^-} - 2x$, donc $x = \dfrac{n^0_{MnO_4^-} - n_{MnO_4^-}(t)}{2}$.

Or $n_{MnO_4^-}(t) = 10 \times \dfrac{c'\,V'_E}{5} = 2\,c'\,V'_E$, d'où :

$$x = \frac{n^0_{MnO_4^-}}{2} - c'\,V'_E$$

COMPRENDRE
Le facteur 10 est un arrondi : le mélange occupe $50{,}0 + 50{,}0 + 1{,}0 = 101$ mL et le prélèvement 10,0 mL. Plus la réaction avance, plus V'_E diminue, et plus x augmente.

3.1 Définir, à l'aide d'une phrase, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Dire « la moitié du temps de la réaction » : $t_{1/2}$ se définit à partir de l'avancement, pas de la durée totale. Il est d'ailleurs bien inférieur à la moitié de celle-ci.

3.2 Déterminer $t_{1/2}$ à l'aide de la courbe donnée en annexe.

Données utiles $x_{max} = 2{,}6 \times 10^{-3}$ mol $= 2{,}6$ mmol (2.3)

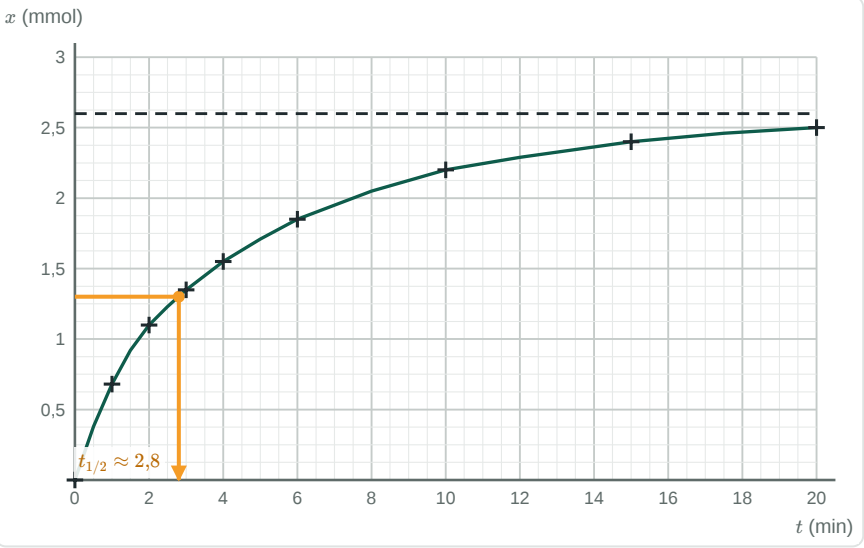
La transformation est totale : $x_f = x_{max}$, donc $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_{max}}{2} = \dfrac{2{,}6}{2} = 1{,}3$ mmol.

Sur la courbe, on trace l'horizontale d'ordonnée 1,3 mmol jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection.

$t_{1/2} \approx 2{,}8$ min

PIÈGE
Prendre pour valeur finale 2,5 mmol, dernier point du graphique : à 20 min la courbe monte encore. La valeur finale est $x_{max} = 2{,}6$ mmol, calculée en 2.3.

MÉTHODE
Laisser les traits de construction sur l'annexe rendue avec la copie : ils justifient la lecture.



3.2 · Annexe complétée : $x_{max} = 2{,}6$ mmol en tirets ; en orange, lecture de $t_{1/2}$ à l'ordonnée 1,3 mmol

À LA CALCULATRICE

