Réunion 2009 EXERCICE III : SUIVI SPECTROPHOTOMETRIQUE (4 points)

L'ion permanganate MnO_4^- réagit avec l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ en milieu acide au cours d'une transformation modélisée par l'équation chimique suivante :

$2\ MnO_{4\,(aq)}^- + 5\ H_2C_2O_{4(aq)} + 6\ H_{(aq)}^+ = 2\ Mn_{(aq)}^{2+} + 10\ CO_{2(aq)} + 8\ H_2O_{(l)}$ ***(réaction 1)***

La transformation sera considérée comme totale. Toutes les espèces chimiques intervenant dans cette réaction sont incolores, sauf l'ion permanganate.

On mélange un volume $V_1 = 1{,}00$ mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire en soluté $c_1 = 9{,}50.10^{-4}$ mol.L^{-1}, acidifiée en excès par de l'acide sulfurique, à un volume $V_2 = 1{,}00$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire en soluté $c_2 = 2{,}50.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

On désignera par $V = V_1 + V_2$ le volume total du mélange réactionnel. Ce volume reste constant au cours de la transformation étudiée. Il en est de même pour la température.

1. Réaction d'oxydoréduction

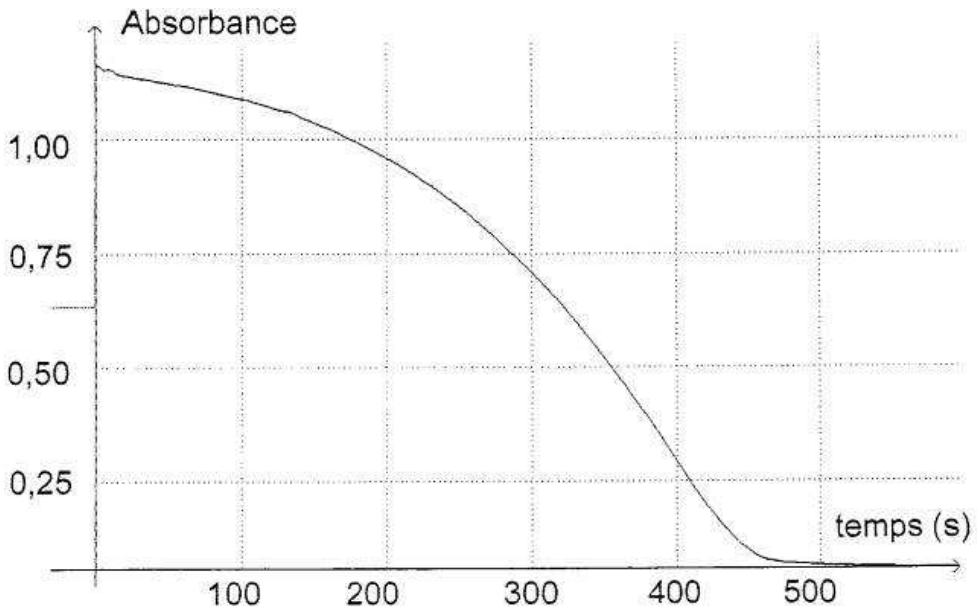
On rappelle que l'ion permanganate MnO_4^- intervient dans le couple MnO_4^- / Mn^{2+}.

1.1. Écrire la demi-équation électronique de ce couple intervenant dans la ***réaction 1***.

1.2. Quel est l'oxydant de ce couple ? Justifier.

1.3. *L'espèce conjuguée de l'acide oxalique est le dioxyde de carbone CO_2.*
Écrire la demi-équation électronique de ce 2ème couple intervenant dans la ***réaction 1***.

La transformation chimique étant lente, on peut suivre son évolution à l'aide d'un spectrophotomètre relié à un ordinateur, en mesurant l'absorbance A du mélange réactionnel en fonction du temps (courbe suivante).



2. Étude de la réaction

À partir de l'absorbance de la solution, il est possible d'en déduire l'avancement x de la réaction en fonction du temps (voir tableau ci-dessous) :

date t (s)	0	200	400	500	550	600	650
Avancement x ($\times 10^{-9}$ mol)	0	88,9	374	472	475	475	475

On peut ainsi tracer l'avancement en fonction du temps x = f(t) (**SUR L'ANNEXE À REMETTRE AVEC LA COPIE**).

2.1. L'absorbance du mélange réactionnel étant nulle dans l'état final, identifier sans calcul le réactif limitant. Justifier.

2.2. En utilisant le tableau ci-dessus, déterminer la valeur de l'avancement final x_f.

2.3. Exprimer la quantité de matière en ion Mn^{2+} dans l'état final en fonction de x_f, et calculer sa valeur. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

2.4. En déduire la valeur de la concentration molaire en ion Mn^{2+} produit lors de cette réaction chimique.

2.5. Définir le temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur et montrer graphiquement comment l'obtenir **SUR L'ANNEXE À REMETTRE AVEC LA COPIE.**

2.6. Après avoir rappelé la définition de la vitesse volumique de réaction, expliquer pourquoi, dans le cas de la ***réaction 1*** étudiée, cette vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la dérivée de l'avancement par rapport au temps.

2.7. *On rappelle le résultat du cours suivant :*

« À température constante, la vitesse volumique de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs. »

Décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps dans le cas général. Justifier.

2.8. En s'appuyant sur le graphe **EN ANNEXE**, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps dans le cas particulier de la réaction étudiée dans cet exercice (***réaction 1***). Cette évolution est-elle conforme au résultat général donné en **2.7** ?

2.9. *On fait l'hypothèse que l'un des produits formés au cours de la* ***réaction 1*** *est un catalyseur.*

2.9.1. Rappeler le rôle d'un catalyseur.

2.9.2. En quoi cette hypothèse permet-elle d'expliquer une éventuelle différence entre le résultat du cours donné à la question **2.7** et celui trouvé à la **question 2.8** ?

ANNEXE
(à remettre avec la copie)

Courbe x = f(t)

