Suivi spectrophotométrique

Bac S 2009 La Réunion (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire la demi-équation électronique du couple $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ intervenant dans la réaction 1.

Dans la réaction 1, l'ion permanganate est un réactif : la demi-équation s'écrit dans le sens de sa consommation, en milieu acide.

$$\mathrm{MnO_4^-\,(aq) + 8\,H^+\,(aq) + 5\,e^- = Mn^{2+}\,(aq) + 4\,H_2O\,(l)}$$

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : l'élément Mn, puis O avec $\mathrm{H_2O}$, puis H avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec des électrons. Vérifier : charge $+2$ de chaque côté.

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

Un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. D'après la demi-équation (1.1), l'ion $\mathrm{MnO_4^-}$ capte cinq électrons pour donner $\mathrm{Mn^{2+}}$.

L'oxydant du couple est l'ion permanganate $\mathrm{MnO_4^-}$.

COMPRENDRE
Un couple se note toujours oxydant/réducteur : l'écriture $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ donne la réponse, mais la justification attendue est le gain d'électrons.

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

L'acide oxalique est le réducteur du couple $\mathrm{CO_2/H_2C_2O_4}$: il est oxydé, il cède des électrons.

$$\mathrm{H_2C_2O_4\,(aq) = 2\,CO_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-}$$

COMPRENDRE
On retrouve la réaction 1 en multipliant la demi-équation du permanganate par 2 et celle-ci par 5 : dix électrons échangés, et $16 - 10 = 6$ ions $\mathrm{H^+}$ restent à gauche.

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

L'ion permanganate est la seule espèce colorée du mélange : lui seul absorbe la lumière, et l'absorbance est proportionnelle à sa concentration (loi de Beer-Lambert).

Une absorbance finale nulle signifie donc qu'il ne reste plus d'ions $\mathrm{MnO_4^-}$ dans l'état final. La transformation étant totale, le réactif entièrement consommé est le réactif limitant (les ions $\mathrm{H^+}$ sont en excès).

Le réactif limitant est l'ion permanganate $\mathrm{MnO_4^-}$.

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

Données utiles $x = 475 \times 10^{-9}$ mol à $t = 550$ s, 600 s et 650 s

À partir de $t = 550$ s, l'avancement ne varie plus : le système a atteint son état final.

$$x_f = 475 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol} = 4{,}75 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol}$$

2.3 Exprimer la quantité de matière en ion $\mathrm{Mn^{2+}}$ dans l'état final en fonction de x_f, et calculer sa valeur.

Données utiles $x_f = 4{,}75 \times 10^{-7}$ mol (2.2)

Tableau d'avancement (quantités en mol, $\mathrm{H^+}$ en excès, eau solvant) :

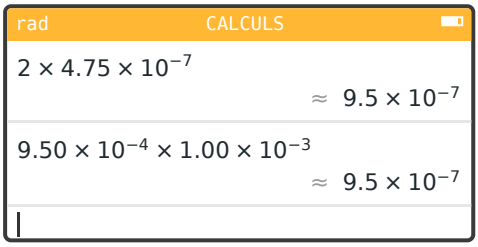
- état initial ($x = 0$) : $n(\mathrm{MnO_4^-}) = c_1V_1$; $n(\mathrm{H_2C_2O_4}) = c_2V_2$; $n(\mathrm{Mn^{2+}}) = 0$; $n(\mathrm{CO_2}) = 0$
- en cours (avancement x) : $c_1V_1 - 2x$; $c_2V_2 - 5x$; $2x$; $10x$
- état final (x_f) : $c_1V_1 - 2x_f$; $c_2V_2 - 5x_f$; $2x_f$; $10x_f$

Donc $n_f(\mathrm{Mn^{2+}}) = 2\,x_f = 2 \times 4{,}75 \times 10^{-7}$

$$\boxed{n_f(\mathrm{Mn^{2+}}) = 2\,x_f = 9{,}50 \times 10^{-7}\ \mathrm{mol}}$$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme x_f (le coefficient 2 est un nombre exact). Contrôle : $c_1V_1 = 9{,}50 \times 10^{-7}$ mol, donc $c_1V_1 - 2x_f = 0$, ce qui confirme le réactif limitant de 2.1.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n_f(\mathrm{Mn^{2+}}) = 9{,}50 \times 10^{-7}$ mol (2.3) ; $V_1 = V_2 = 1{,}00$ mL

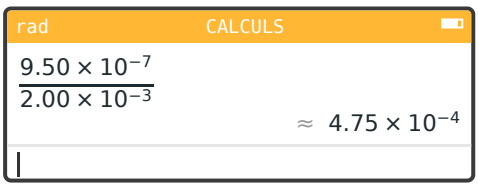
Le volume du mélange est $V = V_1 + V_2 = 2{,}00\ \mathrm{mL} = 2{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{L}$.

$$[\mathrm{Mn^{2+}}]_f = \frac{n_f(\mathrm{Mn^{2+}})}{V_1 + V_2} = \frac{9{,}50 \times 10^{-7}}{2{,}00 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{[\mathrm{Mn^{2+}}]_f = 4{,}75 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$$

PIÈGE
Diviser par V_1 seul, ou laisser le volume en mL. Le mélange dilue chaque solution : c'est le volume total, en litres, qui intervient.

À LA CALCULATRICE



2.5 Définir le temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur et montrer graphiquement comment l'obtenir sur l'annexe.

Données utiles $x_f = 475 \times 10^{-9}$ mol (2.2)

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

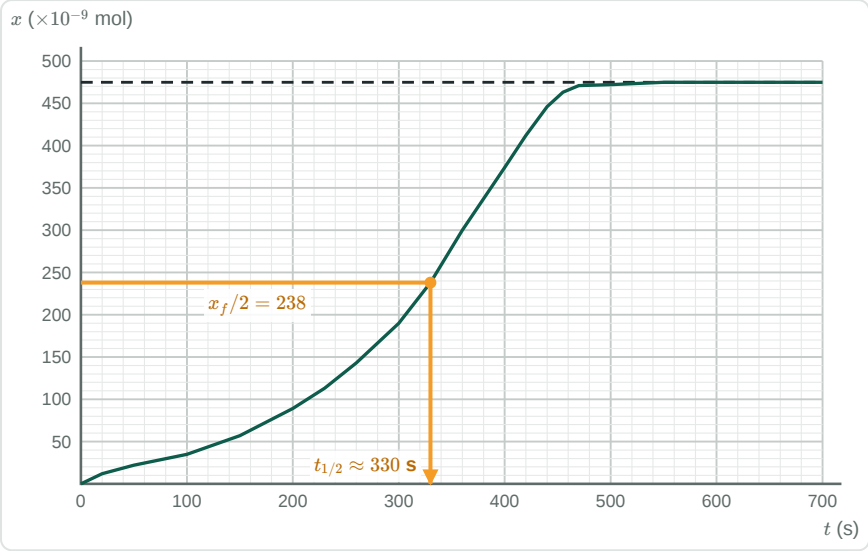
Ici $\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{475 \times 10^{-9}}{2} \approx 238 \times 10^{-9}$ mol.

Sur l'annexe, on trace l'horizontale d'ordonnée 238×10^{-9} mol jusqu'à la courbe, puis on descend à la verticale et on lit l'abscisse.

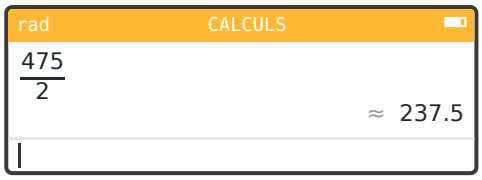
$$\boxed{t_{1/2} \approx 3{,}3 \times 10^{2}\ \mathrm{s}}$$

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de la réaction (environ 275 s). C'est l'avancement que l'on divise par deux, puis on lit le temps correspondant.

COMPRENDRE
Une lecture graphique donne deux chiffres significatifs au mieux : toute valeur comprise entre 320 s et 340 s est acceptable.



À LA CALCULATRICE



2.5 · Annexe complétée : lecture de $t_{1/2}$ sur la courbe $x = f(t)$

2.6 Rappeler la définition de la vitesse volumique de réaction, puis expliquer pourquoi, pour la réaction 1, elle est proportionnelle à la dérivée de l'avancement par rapport au temps.

La vitesse volumique de réaction est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

avec x en mol, V en L, t en s et v en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.

Ici le volume $V = V_1 + V_2$ reste constant pendant toute la transformation : le facteur $\frac{1}{V}$ est une constante.

$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ avec V constant : v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$.

COMPRENDRE

Le programme actuel définit plutôt les vitesses volumiques de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit, par exemple $v = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Mn^{2+}}]}{\mathrm{d}t}$. L'idée reste la même : une pente de courbe.

2.7 À partir du résultat de cours rappelé, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps dans le cas général. Justifier.

Au cours d'une transformation, les réactifs sont consommés : leurs concentrations diminuent au fil du temps.

Or, à température constante, la vitesse volumique est d'autant plus grande que les concentrations des réactifs sont élevées.

Dans le cas général, la vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps, jusqu'à s'annuler.

2.8 En s'appuyant sur le graphe de l'annexe, décrire l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps pour la réaction 1. Est-elle conforme au résultat général de 2.7 ?

D'après 2.6, v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date considérée.

Sur l'annexe :

- du début jusqu'à environ 400 s, les tangentes sont de plus en plus inclinées : la vitesse augmente ;
- vers 400 s, la pente est la plus forte : la vitesse est maximale ;
- ensuite la pente diminue, puis la courbe devient horizontale (vers 500 s) : la vitesse décroît et s'annule.

La vitesse augmente d'abord, passe par un maximum vers 400 s, puis diminue jusqu'à zéro : le début de l'évolution n'est pas conforme au résultat général de 2.7.

MÉTHODE
Pour comparer des vitesses sur une courbe $x = f(t)$, tracer les tangentes à plusieurs dates et comparer leurs pentes : plus la tangente est raide, plus la réaction est rapide.

2.9.1 Rappeler le rôle d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : il est régénéré en fin de transformation.

Il ne modifie pas l'état final du système : l'avancement final est le même, il est simplement atteint plus vite.

Un catalyseur accélère la réaction sans modifier son état final.

2.9.2 En quoi cette hypothèse permet-elle d'expliquer la différence entre le résultat de cours de 2.7 et celui trouvé en 2.8 ?

Si un produit (par exemple l'ion Mn^{2+}) catalyse la réaction, deux effets s'opposent :

- la concentration des réactifs diminue, ce qui tend à ralentir la réaction ;
- la concentration du catalyseur, formé par la réaction elle-même, augmente, ce qui tend à l'accélérer.

Au début, le second effet l'emporte : la vitesse augmente. Quand les réactifs se raréfient (ici le permanganate), le premier effet domine : la vitesse diminue puis s'annule.

La formation progressive du catalyseur explique que la vitesse commence par augmenter, contrairement au cas général.

COMPRENDRE
On parle d'autocatalyse : la réaction fabrique son propre catalyseur. La courbe $x = f(t)$ a alors une forme en S, avec un point d'inflexion à l'instant où la vitesse est maximale.