ASIE 2004 Exercice2. SUIVI D'UNE RÉACTION LENTE (6 Points)

On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique HOOC–COOH (solution incolore) par l'ion permanganate $MnO4^-_{(aq)}$ en milieu acide (solution de couleur violette).
Le suivi de la réaction est réalisé par un enregistrement spectrophotométrique.

1. PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

On dispose d'une solution mère de concentration :

$$c_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

et du matériel suivant :

- *bechers de 75 mL, 150 mL ;*
- *pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 20 mL ;*
- *éprouvette graduée de 50 mL, 125 mL ;*
- *fiole jaugée de 50 mL, 100 mL, 250 mL ;*
- *erlenmeyer de 250 mL.*

Décrire, en précisant le matériel utilisé, le protocole à suivre pour préparer 50,0 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 2{,}00 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$.

2. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

La réaction met en jeu les deux couples suivants: $MnO_4^-{}_{(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$ et $CO_{2\ (aq)} / H_2C_2O_{4\ (aq)}$.

2.1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction de ces deux couples, puis l'équation de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.

2.2. *On mélange $V_1 = 20{,}0$ mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire apportée c_1 , acidifiée par de l'acide sulfurique, à $V_2 = 20{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire apportée $c_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.*
Quelle est, à l'instant t = 0, la quantité de matière n_{01} d'ions permanganate ?

2.3. Quelle est, à l'instant t = 0, la quantité de matière n_{02} d'acide oxalique ?

2.4. Calculer l'avancement maximal x_{max}. En déduire le réactif limitant.

2.5. *Les ions $Mn^{2+}{}_{(aq)}$ ne colorent pas le milieu réactionnel.*
Comment va évoluer la couleur du mélange lorsque la transformation se déroule ?

3. SUIVI SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

La transformation chimique supposée totale étant lente, on peut suivre son évolution par spectrophotométrie. On mesure l'absorbance A du mélange réactionnel placé dans la cuve du spectrophotomètre.

3.1. Quelle est l'espèce chimique principalement responsable de l'absorbance A de la solution ?

3.2. *Dans les conditions de l'expérience, la concentration des ions permanganate est proportionnelle à la valeur de l'absorbance A mesurée (**courbe 1**).*

L'absorbance A(t) et l'avancement de la réaction x(t) sont reliés par la relation:

$$x(t) = (2\times10^{-5} - A(t) \times 10^{-5}) \text{ mol.}$$

Par des logiciels appropriés, on obtient la ***courbe 2****. Les courbes sont données en annexe* ***(à rendre avec la copie)****. Elles diffèrent par leurs allures de celles que l'on rencontre en général lors de la disparition d'un réactif dans une réaction lente.*
En quoi la courbe A = f(t) permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

3.3. Définir puis déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction.

3.4. Définir la vitesse volumique de réaction en fonction de x(t) .

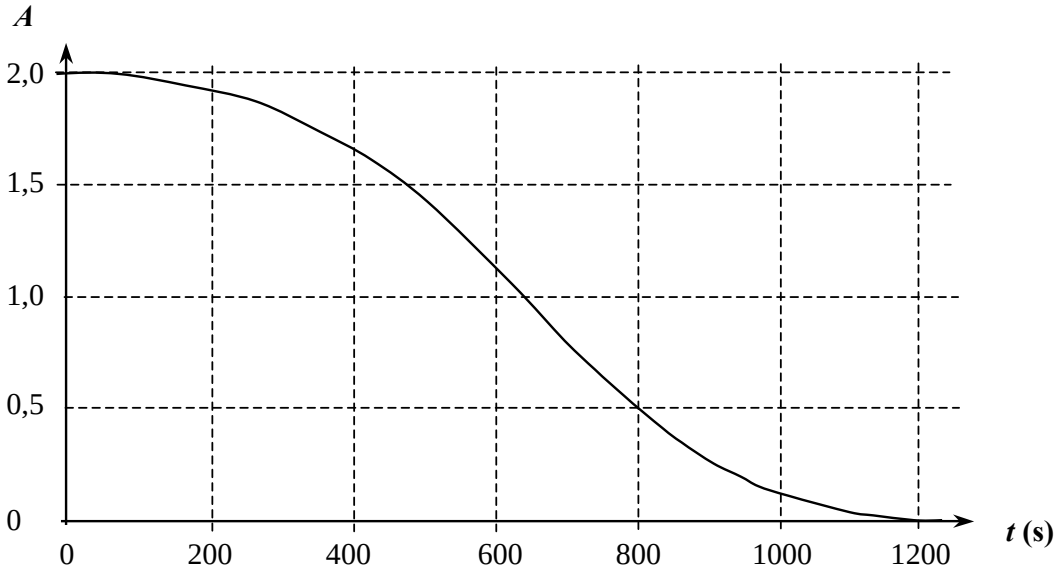
3.5. Le volume restant constant, en comparant qualitativement les vitesses de réaction aux dates t_1 = 100 s, t_2 = 600 s et t_3 = 1100 s, dire comment évolue la vitesse au cours du temps.

3.6. *On refait l'expérience en modifiant uniquement la concentration molaire apportée de la solution d'acide oxalique :*

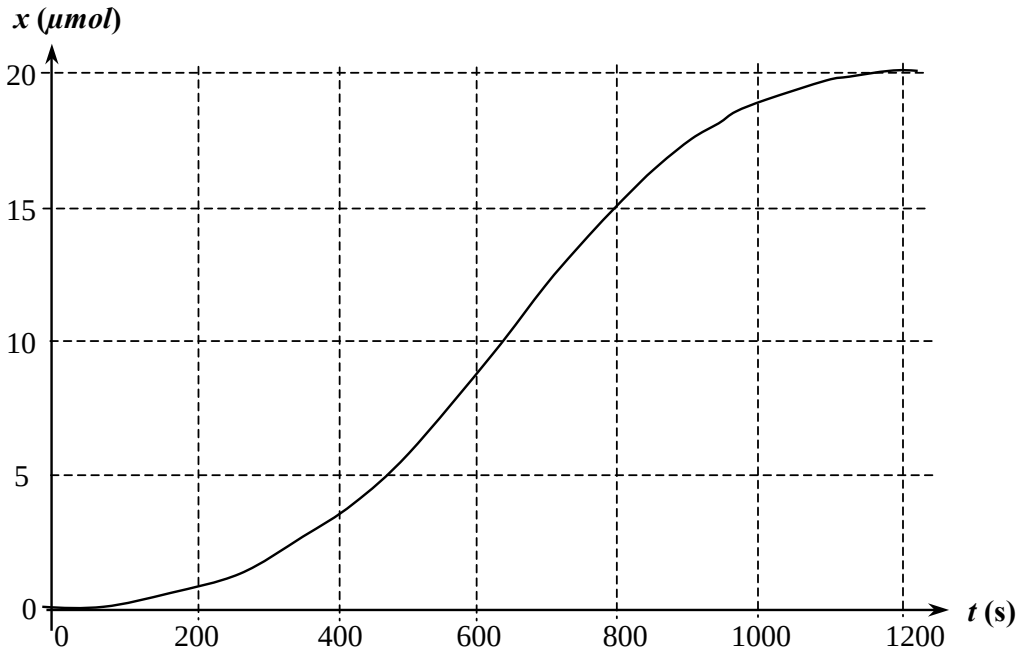
$$c_2 = 2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3.6.1. Calculer la nouvelle quantité de matière initiale d'acide oxalique.
3.6.2. En déduire le réactif limitant.
3.6.3. Quelle est l'absorbance finale ?

ANNEXE (À RENDRE AVEC LA COPIE)



Courbe 1. Absorbance en fonction du temps: A = f(t)



Courbe 2. Avancement en fonction du temps: x = f(t)