Suivi d'une réaction lente

Bac S 2004 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Décrire, en précisant le matériel utilisé, le protocole de préparation de 50,0 mL de solution de permanganate de potassium de concentration c_1.

Données utiles $c_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_1 = 2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; volume à préparer $V = 50{,}0\ \text{mL}$

C'est une dilution : la quantité de soluté prélevée se retrouve intégralement dans la solution fille, donc $c_0\,V_0 = c_1\,V$.

$$V_0 = \frac{c_1\,V}{c_0} = \frac{2{,}00 \times 10^{-3} \times 50{,}0}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 10{,}0\ \text{mL}$$

Protocole :

- verser un peu de solution mère dans un bécher de 75 mL ;
- y prélever 10,0 mL avec la pipette jaugée de 10 mL (munie d'une propipette) ;
- introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de 50 mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

$V_0 = 10{,}0$ mL prélevés à la pipette jaugée de 10 mL, dilués dans la fiole jaugée de 50 mL.

PIÈGE
Choisir l'éprouvette graduée ou le bécher pour mesurer un volume : seule la verrerie jaugée (pipette, fiole) donne la précision attendue. On ne pipette jamais directement dans le flacon de solution mère.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : le résultat s'écrit 10,0 mL. Le facteur de dilution vaut $c_0/c_1 = 5$: on retrouve $50{,}0/5 = 10{,}0$ mL.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.00 \times 10^{-3} \times 50.0}{1.00 \times 10^{-2}} \approx 10$$

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

Données utiles couples $\text{MnO}_4^-\,(\text{aq})$ / $\text{Mn}^{2+}\,(\text{aq})$ et $\text{CO}_2\,(\text{aq})$ / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\,(\text{aq})$

Réduction de l'ion permanganate, à multiplier par 2 :

$$\text{MnO}_4^-\,(\text{aq}) + 8\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 5\,\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}\,(\text{aq}) + 4\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

Oxydation de l'acide oxalique, à multiplier par 5 :

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\,(\text{aq}) = 2\,\text{CO}_2\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^-$$

Les 10 électrons cédés sont tous captés ; après simplification des ions H^+ ($16 - 10 = 6$), toutes les espèces étant en solution aqueuse sauf l'eau :

$$2\,\text{MnO}_4^- + 5\,\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\,\text{H}^+ \longrightarrow 2\,\text{Mn}^{2+} + 10\,\text{CO}_2 + 8\,\text{H}_2\text{O}$$

PIÈGE
Laisser des électrons dans l'équation de la réaction, ou oublier de simplifier les H^+ présents des deux côtés.

MÉTHODE
Pour une demi-équation : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. Vérifier ensuite charges et éléments dans l'équation finale.

2.2 Quelle est, à l'instant $t = 0$, la quantité de matière n_{01} d'ions permanganate ?

Données utiles $c_1 = 2{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 20{,}0\ \text{mL}$

$$n_{01} = c_1\,V_1 = 2{,}00 \times 10^{-3} \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$n_{01} = 4{,}00 \times 10^{-5}$ mol

PIÈGE
Le volume doit être converti en litres. Ne pas utiliser le volume du mélange (40,0 mL) : la concentration c_1 est celle de la solution avant mélange.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$2.00 \times 10^{-3} \times 20.0 \times 10^{-3} \approx 4 \times 10^{-5}$$

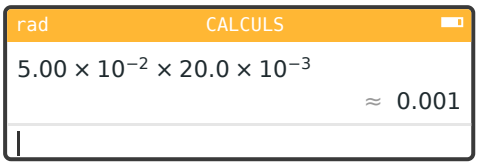
2.3 Quelle est, à l'instant $t = 0$, la quantité de matière n_{02} d'acide oxalique ?

Données utiles $c_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_2 = 20{,}0$ mL

$n_{02} = c_2\, V_2 = 5{,}00 \times 10^{-2} \times 20{,}0 \times 10^{-3}$

$n_{02} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n_{01} = 4{,}00 \times 10^{-5}$ mol (2.2) ; $n_{02} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol (2.3)

D'après l'équation, à l'avancement x il reste $n_{01} - 2x$ d'ions permanganate et $n_{02} - 5x$ d'acide oxalique (les ions H^+ sont en excès).

- Si MnO_4^- est limitant : $n_{01} - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_{01}}{2} = \dfrac{4{,}00 \times 10^{-5}}{2} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol.
- Si $H_2C_2O_4$ est limitant : $n_{02} - 5x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_{02}}{5} = \dfrac{1{,}00 \times 10^{-3}}{5} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol.

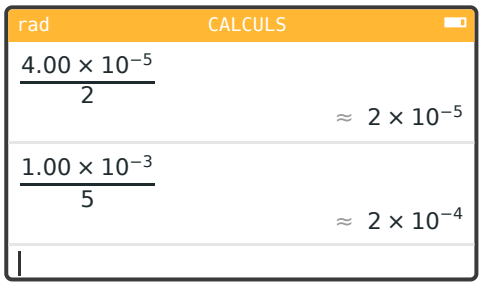
On retient la plus petite des deux valeurs.

$x_{max} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol : l'ion permanganate est le réactif limitant.

PIÈGE

Comparer directement n_{01} et n_{02} sans diviser par les nombres stœchiométriques 2 et 5. Ici la conclusion serait la même, mais ce n'est plus vrai à la question 3.6.

À LA CALCULATRICE



2.5 Comment va évoluer la couleur du mélange lorsque la transformation se déroule ?

La seule espèce colorée est l'ion permanganate (violet) ; l'acide oxalique et les produits formés, dont Mn^{2+}, sont incolores. Cet ion est consommé peu à peu, et totalement puisqu'il est limitant.

La teinte violette s'éclaircit progressivement, jusqu'à ce que le mélange devienne incolore.

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

Une solution absorbe dans le visible si elle contient une espèce colorée. Ici, une seule espèce du mélange est colorée.

L'ion permanganate MnO_4^-, seule espèce colorée, est responsable de l'absorbance.

3.2 En quoi la courbe $A = f(t)$ permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

Données utiles courbe 1 ; $x(t) = \left(2 \times 10^{-5} - A(t) \times 10^{-5}\right)$ mol

Sur la courbe 1, l'absorbance décroît et s'annule vers $t = 1200$ s. Or A est proportionnelle à la concentration en ions permanganate : à l'état final, $[MnO_4^-]_f = 0$. Ces ions ont entièrement disparu.

La relation donnée le confirme : pour $A = 0$, $x_f = 2 \times 10^{-5}$ mol, valeur égale à x_{max} calculé en 2.4.

$A_f = 0$: l'ion permanganate est totalement consommé, c'est bien le réactif limitant.

COMPRENDRE
La relation de l'énoncé vient de A proportionnelle à $n_{01} - 2x$, avec $A_0 = 2{,}0$ pour $n_{01} = 4{,}00 \times 10^{-5}$ mol : $A = (n_{01} - 2x) \times 0{,}5 \times 10^5$.

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

Données utiles courbe 2 ; $x_{max} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol $= 20{,}0$ μmol (2.4)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale. La transformation étant totale, $x_f = x_{max}$:

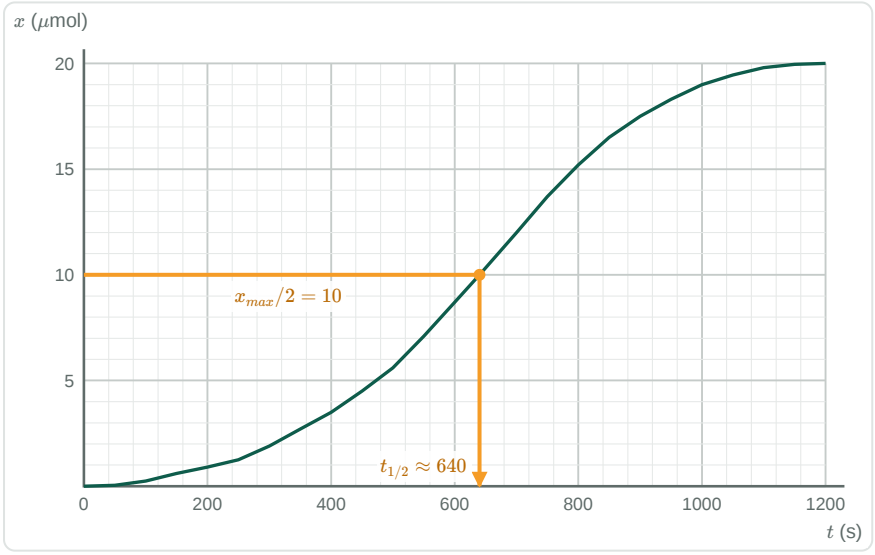
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2} = \frac{20{,}0}{2} = 10{,}0 \ \mu\text{mol}$$

Sur la courbe 2, on trace l'horizontale d'ordonnée 10 μmol jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection (construction à laisser sur l'annexe).

$t_{1/2} \approx 6{,}4 \times 10^2$ s

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale ($1200/2 = 600$ s) : $t_{1/2}$ se lit à partir de la moitié de l'avancement final, pas de la moitié du temps.

COMPRENDRE
Même lecture possible sur la courbe 1 : à $t_{1/2}$, la moitié des ions permanganate a disparu, donc $A = A_0/2 = 1{,}0$. La lecture graphique justifie deux chiffres significatifs.



3.3 · Courbe 2 de l'annexe : lecture du temps de demi-réaction

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

La vitesse volumique de réaction est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel (ici $V = V_1 + V_2$) :

$$v(t) = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

COMPRENDRE
Lien avec la vitesse volumique de disparition du permanganate : $[MnO_4^-] = \frac{n_{01} - 2x}{V}$, donc $-\frac{\mathrm{d}[MnO_4^-]}{\mathrm{d}t} = 2\,v$.

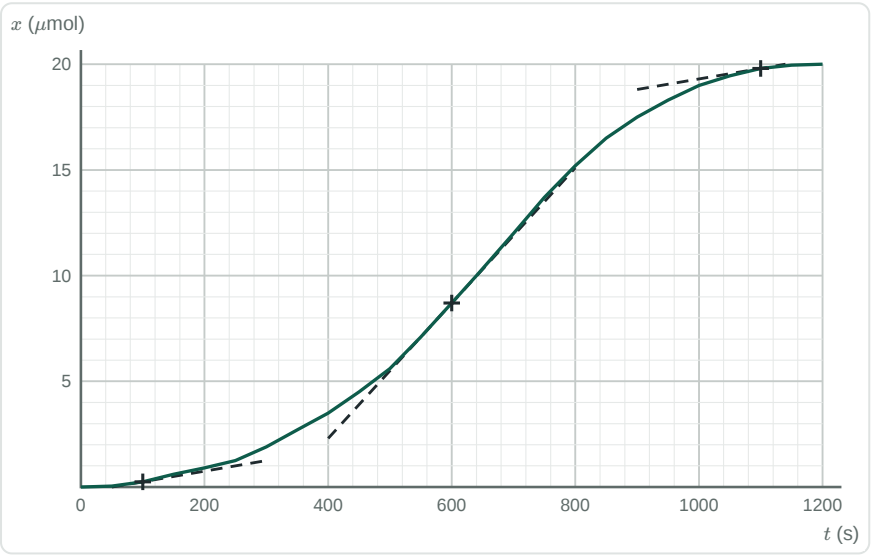
3.5 En comparant qualitativement les vitesses de réaction aux dates $t_1 = 100$ s, $t_2 = 600$ s et $t_3 = 1100$ s, dire comment évolue la vitesse au cours du temps.

Le volume V étant constant, v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe 2 à la date considérée.

On trace les trois tangentes : celle en t_1 est presque horizontale, celle en t_2 est nettement plus inclinée, celle en t_3 est de nouveau presque horizontale. Donc $v(t_1) < v(t_2)$ et $v(t_2) > v(t_3)$.

La vitesse, faible au début, augmente, passe par un maximum (vers 600 s), puis diminue jusqu'à s'annuler.

COMPRENDRE
D'ordinaire la vitesse décroît dès le début, car les réactifs s'épuisent. Ici elle commence par croître : un produit, l'ion Mn^{2+}, catalyse la réaction (autocatalyse). D'où l'allure inhabituelle signalée par l'énoncé.



3.5 · Courbe 2 de l'annexe : tangentes aux dates t_1, t_2 et t_3 (en tirets)

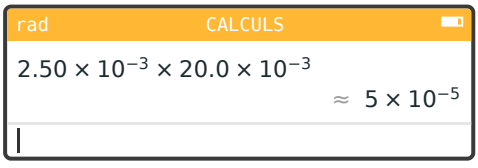
3.6.1 Calculer la nouvelle quantité de matière initiale d'acide oxalique.

Données utiles $c'_2 = 2{,}50 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_2 = 20{,}0$ mL

$$n'_{02} = c'_2 V_2 = 2{,}50 \times 10^{-3} \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n'_{02} = 5{,}00 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$$

À LA CALCULATRICE



3.6.2 En déduire le réactif limitant.

Données utiles $n_{01} = 4{,}00 \times 10^{-5}$ mol (2.2) ; $n'_{02} = 5{,}00 \times 10^{-5}$ mol (3.6.1)

- Si $\mathrm{MnO_4^-}$ est limitant : $x_{max} = \frac{n_{01}}{2} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol (inchangé).
- Si $\mathrm{H_2C_2O_4}$ est limitant : $x_{max} = \frac{n'_{02}}{5} = \frac{5{,}00 \times 10^{-5}}{5} = 1{,}00 \times 10^{-5}$ mol.

La plus petite valeur est la seconde.

L'acide oxalique est le réactif limitant, avec $x'_{max} = 1{,}00 \times 10^{-5}$ mol.

PIÈGE
Conclure que le permanganate est limitant parce que $n_{01} < n'_{02}$. Il faut 5 moles d'acide oxalique pour 2 moles de permanganate : c'est $n'_{02}/5$ qu'on compare à $n_{01}/2$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{5.00 \times 10^{-5}}{5} \approx 1 \times 10^{-5}$$

3.6.3 Quelle est l'absorbance finale ?

Données utiles $x(t) = \left(2 \times 10^{-5} - A(t) \times 10^{-5}\right)$ mol ; $x'_{max} = 1{,}00 \times 10^{-5}$ mol (3.6.2)

La quantité initiale d'ions permanganate est inchangée, donc la relation entre x et A reste valable. On isole A :

$$A(t) = \frac{2 \times 10^{-5} - x(t)}{10^{-5}}$$

La transformation est totale : à l'état final, $x_f = x'_{max} = 1{,}00 \times 10^{-5}$ mol.

$$A_f = \frac{2 \times 10^{-5} - 1{,}00 \times 10^{-5}}{10^{-5}}$$

$\boxed{A_f = 1{,}0}$

COMPRENDRE

Vérification : il reste $n_{01} - 2x'_{max} = 2{,}00 \times 10^{-5}$ mol d'ions permanganate, la moitié de la quantité initiale. L'absorbance finale vaut donc la moitié de $A_0 = 2{,}0$: le mélange reste violet.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}} \approx 1$$