

Exercice non spécialité : cinétique chimique

On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique HOOC-COOH (solution incolore) par l'ion permanganate MnO_4^- (aq) en milieu acide (solution de couleur violette).

Le suivi de la réaction est réalisé par un enregistrement spectrophotométrique.

- 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

1. Préparation de la solution de permanganate de potassium :

On dispose d'une solution mère de concentration : $c_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et du matériel encadré ci-contre :

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

2. Réaction d'oxydoreduction :

La réaction met en jeu les deux couples suivants: CO_2 (aq) / $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) et MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq)

2.1. Définir : un oxydant, une oxydation. Placer ces couples l'un par rapport à l'autre en justifiant

2.2. Écrire les demi-équations chimiques pour chaque couple dans le sens où elles se font effectivement, puis l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate et l'acide oxalique en milieu acide.

2.3. A l'instant $t=0$, on mélange $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire apportée c_1 , acidifiée par de l'acide sulfurique, à $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire apportée $c_2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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

2.3.c. Réécrire l'équation de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique, puis dresser un tableau d'avancement. Calculer l'avancement maximal x_{max} . En déduire le réactif limitant.

2.4. Les ions Mn^{2+} (aq) sont incolores en solution aqueuse. Comment évolue l'aspect du milieu réactionnel au cours du temps ?

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. Rappeler brièvement le protocole d'utilisation d'un spectrophotomètre.

3.3. Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant à quoi correspondent les symboles utilisés, ainsi que les unités correspondantes.

3.4. Après étalonnage du spectrophotomètre, on arrive à la relation : $A = 2,0 \cdot 10^3 \cdot [\text{MnO}_4^-]_{\text{(aq)}}$ avec $[\text{MnO}_4^-]_{\text{(aq)}}$ en mol.L^{-1} .
Montrer que l'absorbance A et l'avancement de la réaction x sont reliés par la relation: $x = (1,0 \times 10^{-5} - A \times 10^{-5}) \text{ mol}$.

3.5. Comment peut-on tracer la courbe 2 ci-dessous à partir de la courbe 1 obtenue expérimentalement ?

3.6. Comment la courbe 1 donnée en annexe $A = f(t)$ permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

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

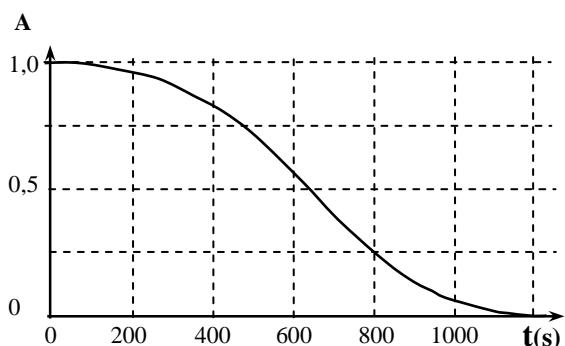
3.8. Définir la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement $x(t)$. Calculer sa valeur pour $t = 600 \text{ s}$.

3.9. Le volume du milieu réactionnel reste constant : en comparant **qualitativement** les vitesses de réaction aux dates $t_1 = 200 \text{ s}$, $t_2 = 600 \text{ s}$ et $t_3 = 1000 \text{ s}$, dire comment évolue la vitesse v au cours du temps.

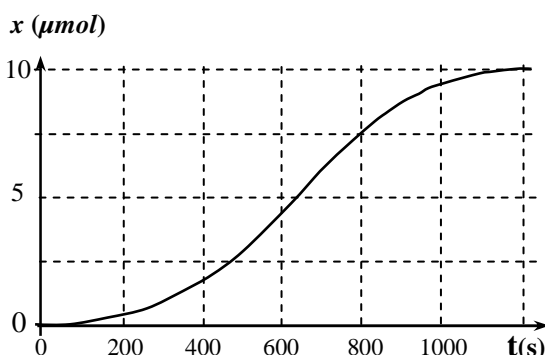
Quels sont les facteurs cinétiques permettant d'expliquer ces variations de vitesses ?

Tracer l'allure de la courbe vitesse $v = f(t)$.

3.10. Comment pourrait-on atteindre plus rapidement l'état final de cette transformation chimique ?



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



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

Corrigé Exercice type : cinétique chimique

1. Préparation de la solution de permanganate de potassium :

Rapport de dilution : $V_1 / V_0 = c_0 / c_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} / 1,00 \cdot 10^{-3} = 10,0$ donc $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ si $V_1 = 50,0 \text{ mL}$.

Protocole : On prélève $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée de $5,0 \text{ mL}$ (rincée avec cette solution) munie d'une propipette. On les verse dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$ (rincée à l'eau distillée) remplie aux $2/3$ d'eau distillée. On homogénéise la solution obtenue par agitation.

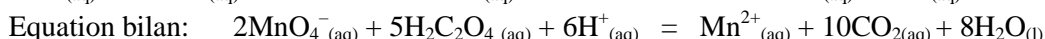
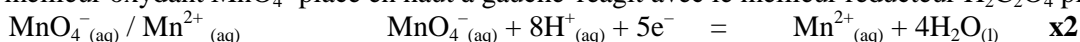
On complète d'eau jusqu'au trait de jauge puis on homogénéise la solution obtenue par agitation.

2. Réaction d'oxydoreduction :

2.1. Un oxydant est une espèce chimique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons.

Une oxydation est une demi-réaction au cours de laquelle un réducteur perd un ou plusieurs électrons

2.2. Le meilleur oxydant MnO_4^- placé en haut à gauche réagit avec le meilleur réducteur $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ placé en bas à droite.



2.3.a. $n(\text{soluté apporté KMnO}_4\text{(s)}) = V_1 \cdot C_1 = 20,0 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Réaction de dissolution du soluté dans l'eau : $\text{KMnO}_4\text{(s)} = \text{MnO}_4^- \text{(aq)} + \text{K}^+ \text{(aq)}$ donc $n_{01}(\text{MnO}_4^- \text{(aq)}) = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

2.3.b. $n_{02}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V_2 \cdot C_2 = 20,0 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-3} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

2.3.c.

	$2\text{MnO}_4^- \text{(aq)} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{(aq)} + 6\text{H}^+ \text{(aq)} = 2\text{Mn}^{2+} \text{(aq)} + 10\text{CO}_2 \text{(aq)} + 8\text{H}_2\text{O} \text{(l)}$					
$x_0=0$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	Excès		0	0
x	$2,00 \cdot 10^{-5} - 2x$	$1,00 \cdot 10^{-4} - 5x$	/		2x	10x
$x_{\text{max}} = 1,00 \cdot 10^{-5}$	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	/		$2,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$

Si MnO_4^- est le réactif limitant, $x_{\text{max}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Si $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est le réactif limitant, $x_{\text{max}} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ donc $x_{\text{max}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ et MnO_4^- est le réactif limitant

2.4. La seule espèce chimique présente qui ne soit pas incolore est $\text{MnO}_4^- \text{(aq)}$ (couleur violette).

Or cet ion disparaît totalement en fin de réaction : le milieu réactionnel passe de violet à incolore.

3. Suivi spectrophotométrique :

3.1. L'espèce chimique principalement responsable de l'absorbance A de la solution est donc l'ion permanganate $\text{MnO}_4^- \text{(aq)}$

3.2. Protocole d'utilisation du spectrophotomètre :

* sélectionner une longueur d'onde correspondant à une couleur absorbée par l'ion $\text{MnO}_4^- \text{(aq)}$.

* placer dans l'appareil une cuve remplie d'eau distillée puis tarer : il affiche $A=0$.

* mettre dans la cuve la solution à tester, puis placer la cuve dans le spectrophotomètre et lire A.

3.3. loi de Beer-Lambert : Pour des solutions contenant une espèce colorée X pas trop concentrée, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration [X] en espèce absorbante et, bien sur, à l'épaisseur ℓ de solution traversée.

$A = \epsilon \lambda \cdot [X] \cdot \ell$ avec ℓ en m donc [X] en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. $\epsilon \lambda$ est le coefficient d'extinction molaire de X. Son unité est $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

3.4. $A = 2,0 \cdot 10^3 \cdot [\text{MnO}_4^- \text{(aq)}] = 2,0 \cdot 10^3 (2,00 \cdot 10^{-5} - 2x) / 40,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 - 1,0 \cdot 10^5 \cdot x$ donc $x = (1,0 \times 10^{-5} - A \times 10^{-5})$ en mol

3.5. Pour différentes valeurs de t on lit A sur la courbe 1 puis on calcule x à partir de A grâce à la relation précédente.

3.6. La courbe $A=f(t)$ montre que en fin de réaction $A=0$ donc l'espèce colorée $\text{MnO}_4^- \text{(aq)}$ a totalement disparu.

3.7. Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que l'avancement de réaction x atteigne la moitié de sa valeur maximale. Soit ici $x = x_{\text{max}}/2 = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ qui correspond à $t_{1/2} = 640 \text{ s}$

3.8. $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ où V est le volume du milieu réactionnel soit ici $40,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}$.

On trace la tangente à la courbe pour $t = 600 \text{ s}$. On prend deux points A et B sur cette tangente, assez éloignés l'un de l'autre pour limiter les erreurs de mesure, et on calcule sa pente qui correspond à dx/dt .

$$v = \frac{1}{40,0 \cdot 10^{-3}} \frac{10 \cdot 10^{-6} - 0}{940 - 340} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.9. La vitesse de réaction est à chaque instant proportionnelle à la pente

de la tangente à la courbe $x=f(t)$: on constate qu'elle augmente jusqu'à environ $t=640 \text{ s}$ puis diminue ensuite.

Explication : cette réaction génère son propre catalyseur qui est l'ion manganèse Mn^{2+} . En début de réaction, la formation de ce catalyseur augmente la vitesse de réaction. Mais un autre facteur cinétique s'oppose à cette augmentation de vitesse : la diminution de concentration des réactifs qui finit par prendre le dessus lorsque le réactif limitant s'épuise.

