

Sujet CCINP

Corrigé

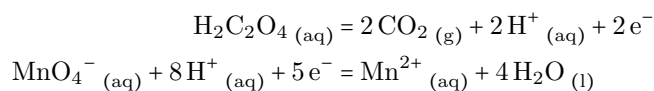
Détermination de la constante de vitesse de la réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique par suivi spectrophotométrique

spectrophotométrie, cinétique

A Questions préliminaires

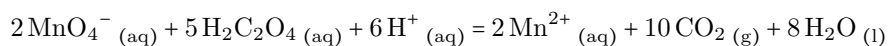
Q.1. Écrire les demi-équations électroniques des couples impliqués dans la réaction ($\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).

Solution :



Q.2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide oxalique et l'ion permanganate MnO_4^- .

Solution : Par la question précédente, on a la réaction suivante :



On donne ci-dessous le spectre d'absorption du permanganate de potassium.

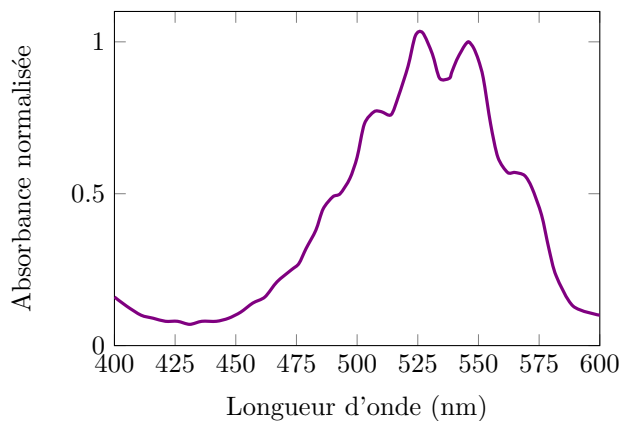


FIGURE 1 – Spectre d'absorption de $\text{KMnO}_4 (\text{aq})$

Q.3. Pourquoi travaille-t-on à 525 nm ?

Solution : On se place au niveau d'un maxima d'absorbance (donc de ε le coefficient d'absorption molaire) car la lumière n'étant pas parfaitement monochromatique, vu que c'est un maxima, alors ε varie très peu. Ainsi, l'absorbance mesurée ne dépendra que de la concentration, et non de la variabilité de la longueur d'onde de la lumière.

Q.4. Donner le protocole d'étalonnage d'un spectrophotomètre.

Solution : On effectue le blanc en introduisant une cuve de solvant.

Q.5. Quelle relation relie l'absorbance à la concentration ? Donner la signification et l'unité de chacun des termes.

Solution : C'est la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon l C$, avec :

- A l'absorbance sans unité
- ε le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- l la largeur de la cuve en cm
- C la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Q.6. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions MnO_4^- . Détailler comment l'on peut trouver la valeur de la constante de vitesse de réaction k .

Solution : En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions permanganate, alors la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k[\text{MnO}_4^-] \Rightarrow \frac{dA}{dt} = -2kA \Rightarrow A(t) = A_0 \exp(-2kt)$$

On doit suivre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps. Ensuite, en traçant $\ln(A)$ en fonction du temps t , on obtient une droite $y = a \times x + b$, avec $k = -a/2$.

Car on a : $\ln(A(t)) = \ln(A_0) - 2kt$.

Rapport du jury

Le piège était d'oublier le facteur 2 venant de l'équation-bilan.

B Protocole

- Effectuer le blanc du spectrophotomètre.
- Dans un bécher de 100 mL, introduire 1.0 mL de solution de permanganate de potassium à $C_{\text{Mn}} = 0.025 \text{ mol/L}$, 20 mL d'eau, et 5 mL de solution d'acide sulfurique à 0.2 mol/L . Agiter.
- Préparer un chronomètre et le déclencher à l'ajout des 10 mL de solution d'acide oxalique à $C_a = 0.0125 \text{ mol/L}$.
- Prélever et mesurer l'absorbance ⁽¹⁾ de quelques mL du bécher régulièrement (environ toutes les 30 secondes), jusqu'à disparition complète du permanganate (environ 15 minutes).

Solution : Les concentrations initiales sont alors :

- $[\text{MnO}_4^-]_0 = 6.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, soit $A_0 \simeq 1.69$
- $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

C Questions

Q.7. Donner un tableau avec les mesures d'absorbance et les dates de ces mesures en secondes.

Solution : En rentrant les valeurs sur Regressi, on obtient le graphe suivant : ⁽²⁾

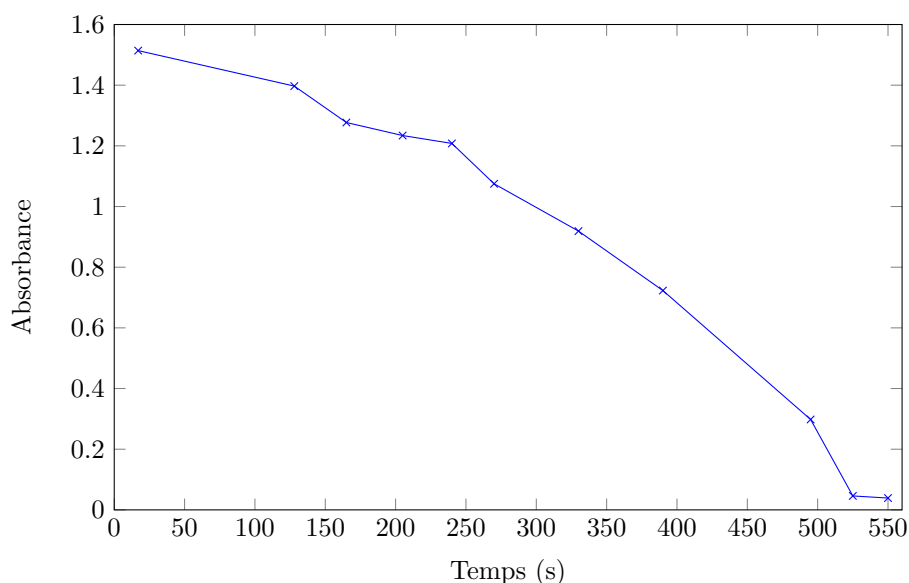


FIGURE 2 – Évolution temporelle de l'absorbance de la solution

Remarque

Beaucoup de points dans le début de la réaction ont des absorbances inférieures à celles attendues par la courbe. Cela peut s'expliquer par une inhomogénéité dans la cuve, ou par l'apparition d'une bulle de CO_2 au moment de la mesure.

On donne $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-} = 2430 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 525 nm.

(1). ou le spectre entier d'absorption

(2). Réalisé par Ysé, Camilla & Elise, PC* Ipesup, 24-25. NB : On a préalablement retiré les points aberrants.

Q.8. Donner les différentes concentrations correspondantes aux mesures effectuées.

Solution : On calcule la concentration via la loi de Beer-Lambert : $[\text{MnO}_4^-](t) = \frac{A(t)}{\varepsilon l}$.

Q.9. Démontrer la relation qui lie $\ln([\text{MnO}_4^-])$ au temps en sachant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à MnO_4^- .

Solution :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k[\text{MnO}_4^-] \Rightarrow [\text{MnO}_4^-](t) = [\text{MnO}_4^-]_0 \times e^{-2kt} \Rightarrow \ln([\text{MnO}_4^-]) = \ln([\text{MnO}_4^-]_0) - 2kt$$

On a une relation affine.

Q.10. Effectuer la régression linéaire $\ln([\text{MnO}_4^-]) = f(t)$, et montrer que l'on obtient deux portions de droite.

Solution :

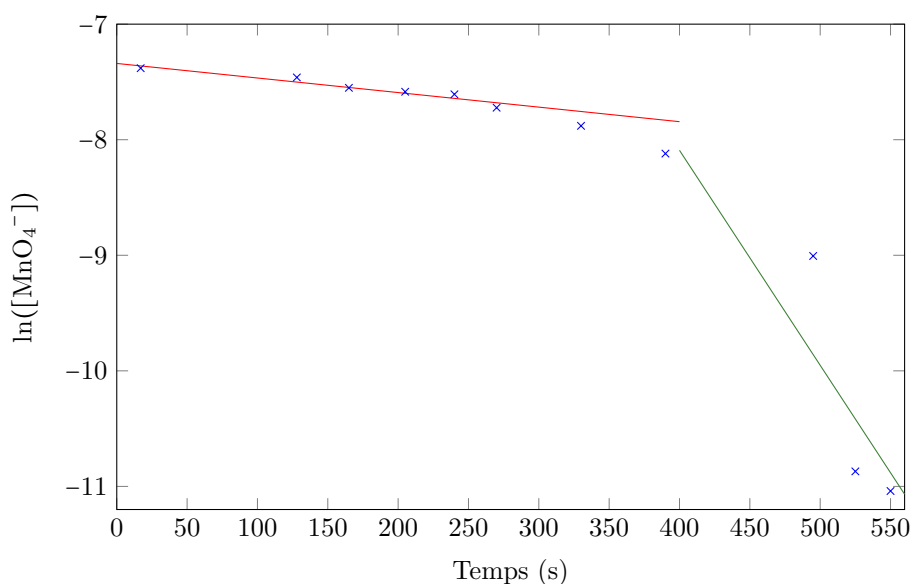


FIGURE 3 – Évolution temporelle de $\ln([\text{MnO}_4^-])$

On identifie en gros deux portions de droite, même si la dernière est assez peu visible.

Q.11. Sachant que la cinétique de cette réaction est lente, qu'est-ce qui pourrait expliquer la variation de la constante de vitesse au cours du temps ?

Solution :

Remarque

Aide : Demander de tracer la vitesse de la réaction en fonction du temps.

La vitesse s'exprime comme $-dA/dt$, on observe qu'elle passe par un maximum juste avant la fin de la réaction.

Si la vitesse augmente, c'est-à-dire qu'une concentration augmente : laquelle ?

La seule réponse possible est de dire que Mn^{2+} influe sur la cinétique de la réaction.

La réaction est auto-catalytique, c'est-à-dire que les ions Mn^{2+} (le produit de la réaction) catalyse la réaction.

Questions de l'examineur

? Expliquer rapidement le TP.

? De quel type de réaction s'agit-il ?
| Réaction d'oxydo-réduction.

? Comment aurait-on pu suivre la réaction sans spectrophotomètre ?
| Avec des dosages successifs de l'ion permanganate.

D Complément

Afin de vérifier que l'hypothèse que la réaction soit auto-catalysée, c'est-à-dire que Mn^{2+} influe aussi sur la vitesse de réaction, on va s'intéresser au suivi cinétique de l'absorbance à 320 nm, dont les résultats sont indiqués ci-dessous.

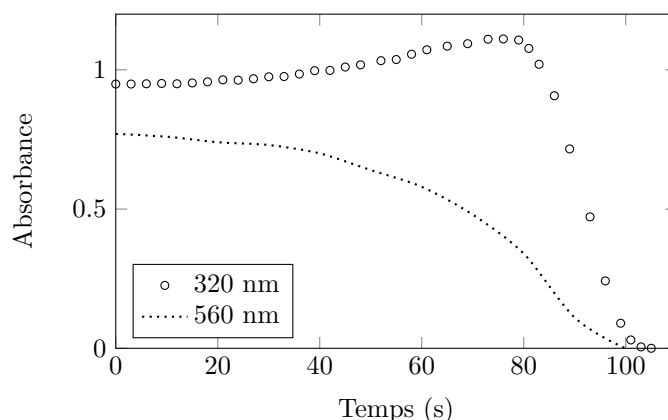


FIGURE 4 – Évolution de l'absorbance à 320 et 560 nm de la réaction. D'après le BUP n°768

A 320 nm, les espèces présentant un degré d'oxydation strictement supérieur à +II absorbent : c'est-à-dire que MnO_4^- et les espèces transitoires / intermédiaires absorbent, mais pas Mn^{2+} .

Q.12. Proposer une explication à l'allure de la courbe.

Solution : Par différence entre les courbes à 320 et à 560 nm, on observe que la concentration en intermédiaire augmente jusqu'à 80 s, puis diminue d'un coup.

Cela montre qu'il faut attendre qu'il y ait suffisamment de Mn^{2+} pour catalyser la réaction, et après la réaction se fait très bien, c'est-à-dire sans accumulation d'intermédiaires.

La cinétique de la réaction dépend aussi de la concentration initiale en acide oxalique et en acide sulfurique. Pour rappel, dans l'expérience effectuée précédemment, les concentrations initiales en ces deux composés étaient très grandes devant la concentration initiale en permanganate de potassium.

Q.13. Proposer une méthode pour déterminer les autres ordres partiels (acide oxalique, et acide sulfurique).

Solution : On peut écrire de manière générale (sans prendre en compte l'influence des Mn^{2+}), la vitesse

$$v = k[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^p[\text{H}^+]^q[\text{MnO}_4^-]$$

Or, dans le cas précédent $[\text{H}^+]_0, [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 \gg [\text{MnO}_4^-]_0$, donc on a appliqué une méthode de dégénérescence de l'ordre.

$$v = k[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0^p [\text{H}^+]_0^q [\text{MnO}_4^-] = k_{app} [\text{MnO}_4^-]$$

Afin de déterminer p (resp. pour q), on va déterminer k_{app} pour différentes concentrations initiales en acide oxalique (toujours bien supérieures à celle en permanganate) à $[\text{H}^+]_0$ constant. Ainsi, on aura :

$$k_{app} = k[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0^p [\text{H}^+]_0^q \Rightarrow \ln(k_{app}) = \ln(k[\text{H}^+]_0^q) + p \times \ln([\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0)$$

En effectuant une régression linéaire de $\ln(k_{app})$ en fonction de $\ln([\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0)$, et la pente donnera p .

Documents

Document 1 - Sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Solution de permanganate de potassium à 0.02 mol/L		H411: Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Solution d'acide sulfurique à 0.1 mol/L	/	/
Solution d'acide oxalique à 0.1 mol/L		H319: Provoque une sévère irritation des yeux.