

Sujet CCINP

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

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 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$).
- Q.2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide oxalique et l'ion permanganate MnO_4^- .

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

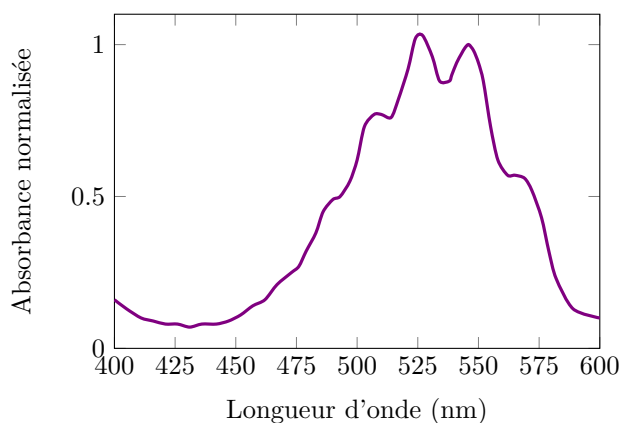


FIGURE 1 – Spectre d'absorption de KMnO_4 (aq)

- Q.3. Pourquoi travaille-t-on à 525 nm ?
- Q.4. Donner le protocole d'étalonnage d'un spectrophotomètre.
- Q.5. Quelle relation relie l'absorbance à la concentration ? Donner la signification et l'unité de chacun des termes.
- 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 .

B Protocole

- Effectuer le blanc du spectrophotomètre.
- Dans un bécher de 100 mL, introduire 1.0 mL de solution de permanganate de potassium à $C_{\text{Mn}} = 0.025$ 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 $C_a = 0.0125$ 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).

C Questions

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

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

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

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^- .

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

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 ?

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.

(1). ou le spectre entier d'absorption