

On étudie la réaction d'oxydation de l'acide oxalique  $\text{HOOC-COOH}$  (solution incolore) par l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (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 :

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

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  $c_1 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 2. RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

La réaction met en jeu les deux couples suivants:  $\text{MnO}_4^-$  (aq) /  $\text{Mn}^{2+}$  (aq) et  $\text{CO}_2$  (aq) /  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (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  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  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  $c_2 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
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  $x_{\text{max}}$ . En déduire le réactif limitant.
- 2.5. Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  (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:

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

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.

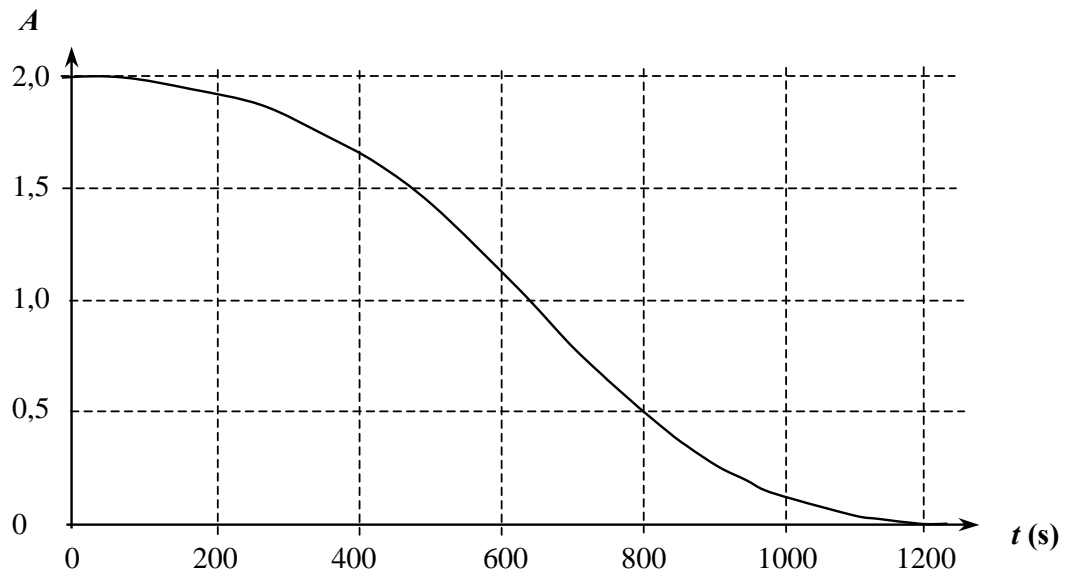
En quoi la courbe  $A = f(t)$  permet-elle de retrouver le réactif limitant ?

- 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 :

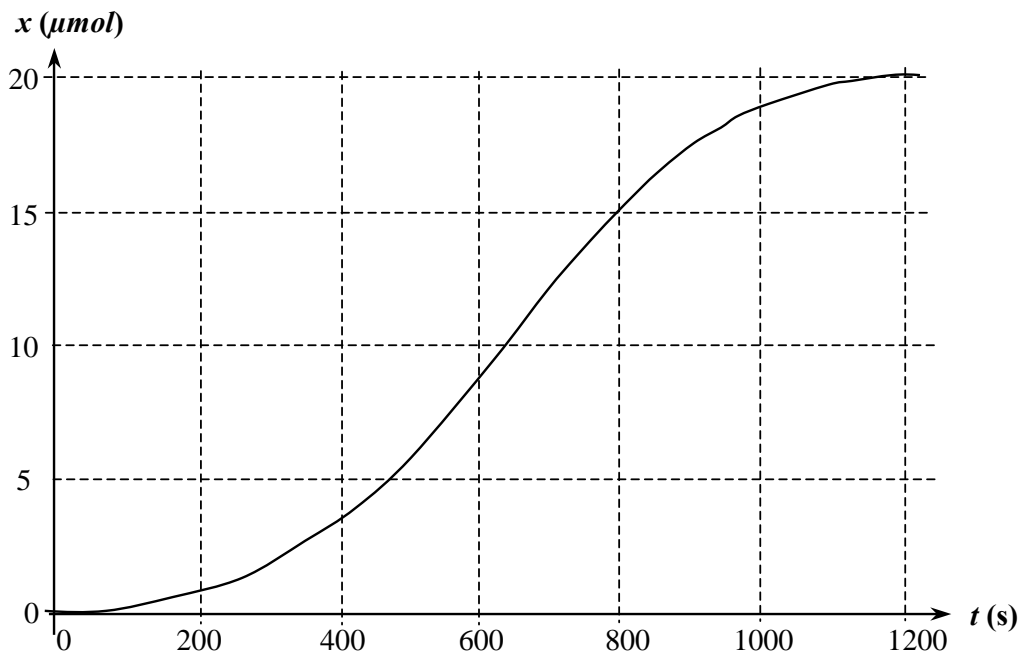
$$c_2 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- 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:  $x = f(t)$*