

L'ion permanganate  $MnO_4^-$  réagit avec l'acide oxalique  $H_2C_2O_4$  en milieu acide au cours d'une transformation modélisée par l'équation chimique suivante :



La transformation sera considérée comme totale. Toutes les espèces chimiques intervenant dans cette réaction sont incolores, sauf l'ion permanganate.

On mélange un volume  $V_1 = 1,00 \text{ mL}$  de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire en soluté  $c_1 = 9,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , acidifiée en excès par de l'acide sulfurique, à un volume  $V_2 = 1,00 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide oxalique de concentration molaire en soluté  $c_2 = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On désignera par  $V = V_1 + V_2$  le volume total du mélange réactionnel. Ce volume reste constant au cours de la transformation étudiée. Il en est de même pour la température.

### 1. Réaction d'oxydoréduction

On rappelle que l'ion permanganate  $MnO_4^-$  intervient dans le couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$ .

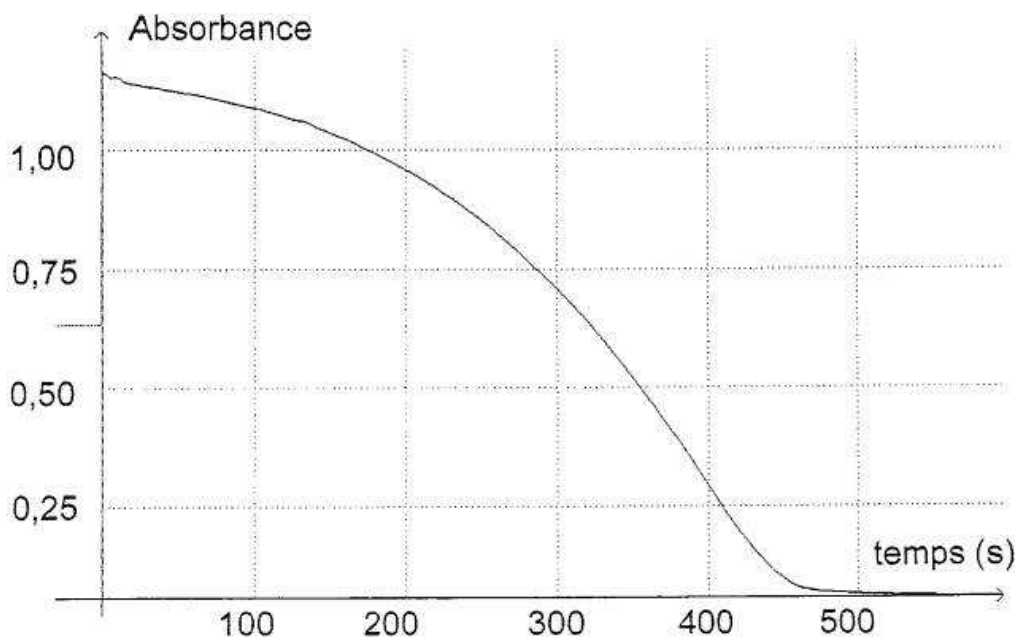
1.1. Écrire la demi-équation électronique de ce couple intervenant dans la **réaction 1**.

1.2. Quel est l'oxydant de ce couple ? Justifier.

1.3. L'espèce conjuguée de l'acide oxalique est le dioxyde de carbone  $CO_2$ .

Écrire la demi-équation électronique de ce 2<sup>ème</sup> couple intervenant dans la **réaction 1**.

La transformation chimique étant lente, on peut suivre son évolution à l'aide d'un spectrophotomètre relié à un ordinateur, en mesurant l'absorbance  $A$  du mélange réactionnel en fonction du temps (courbe suivante).



## 2. Étude de la réaction

À partir de l'absorbance de la solution, il est possible d'en déduire l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps (voir tableau ci-dessous) :

date $t$ (s)	0	200	400	500	550	600	650
Avancement $x$ ( $\times 10^{-9}$ mol)	0	88,9	374	472	475	475	475

On peut ainsi tracer l'avancement en fonction du temps  $x = f(t)$  (**SUR L'ANNEXE À REMETTRE AVEC LA COPIE**).

**2.1.** L'absorbance du mélange réactionnel étant nulle dans l'état final, identifier sans calcul le réactif limitant. Justifier.

**2.2.** En utilisant le tableau ci-dessus, déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .

**2.3.** Exprimer la quantité de matière en ion  $Mn^{2+}$  dans l'état final en fonction de  $x_f$ , et calculer sa valeur. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

**2.4.** En déduire la valeur de la concentration molaire en ion  $Mn^{2+}$  produit lors de cette réaction chimique.

**2.5.** Définir le temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur et montrer graphiquement comment l'obtenir **SUR L'ANNEXE À REMETTRE AVEC LA COPIE**.

**2.6.** Après avoir rappelé la définition de la vitesse volumique de réaction, expliquer pourquoi, dans le cas de la **réaction 1** étudiée, cette vitesse volumique de réaction est proportionnelle à la dérivée de l'avancement par rapport au temps.

**2.7.** On rappelle le résultat du cours suivant :

**« À température constante, la vitesse volumique de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs. »**

Décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps dans le cas général. Justifier.

**2.8.** En s'appuyant sur le graphe **EN ANNEXE**, décrire l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps dans le cas particulier de la réaction étudiée dans cet exercice (**réaction 1**). Cette évolution est-elle conforme au résultat général donné en **2.7** ?

**2.9.** On fait l'hypothèse que l'un des produits formés au cours de la **réaction 1** est un catalyseur.

**2.9.1.** Rappeler le rôle d'un catalyseur.

**2.9.2.** En quoi cette hypothèse permet-elle d'expliquer une éventuelle différence entre le résultat du cours donné à la question **2.7** et celui trouvé à la **question 2.8** ?

Courbe  $x = f(t)$

