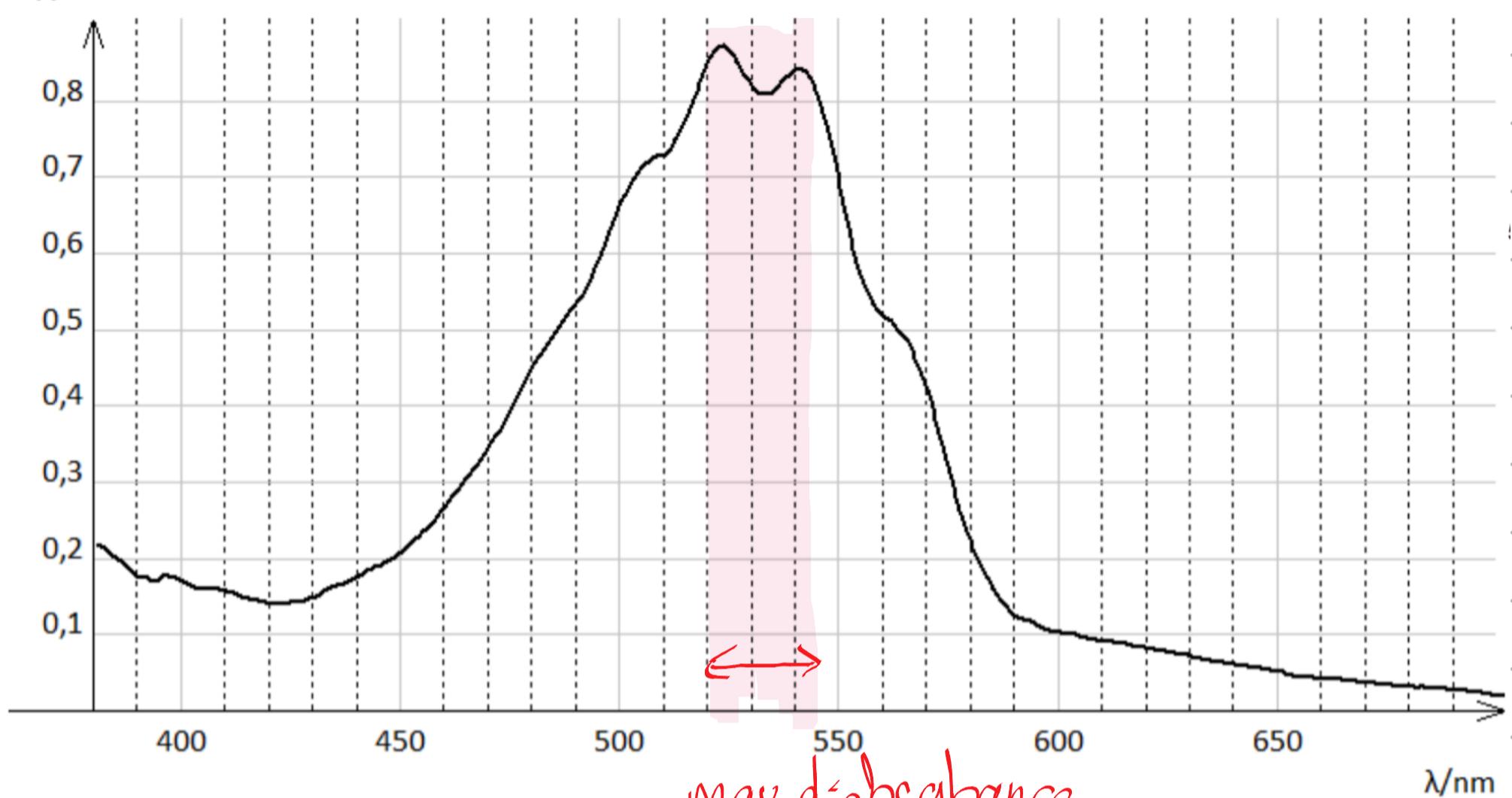


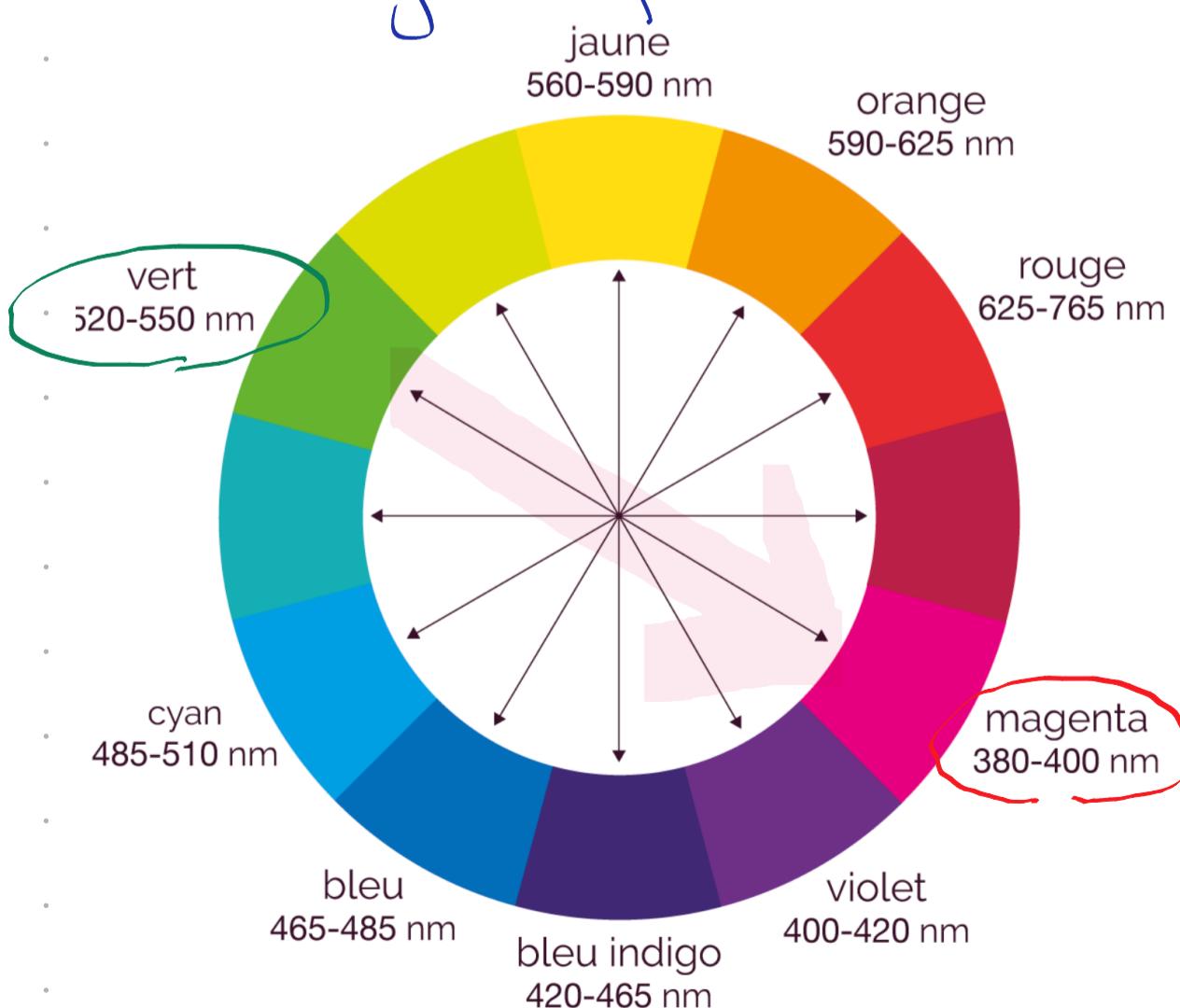
TP CINÉTIQUE

A



1.

⇒ d'après le cercle des couleurs, cela correspond au vert comme couleur absorbée et donc à la couleur complémentaire magenta pour la solution.

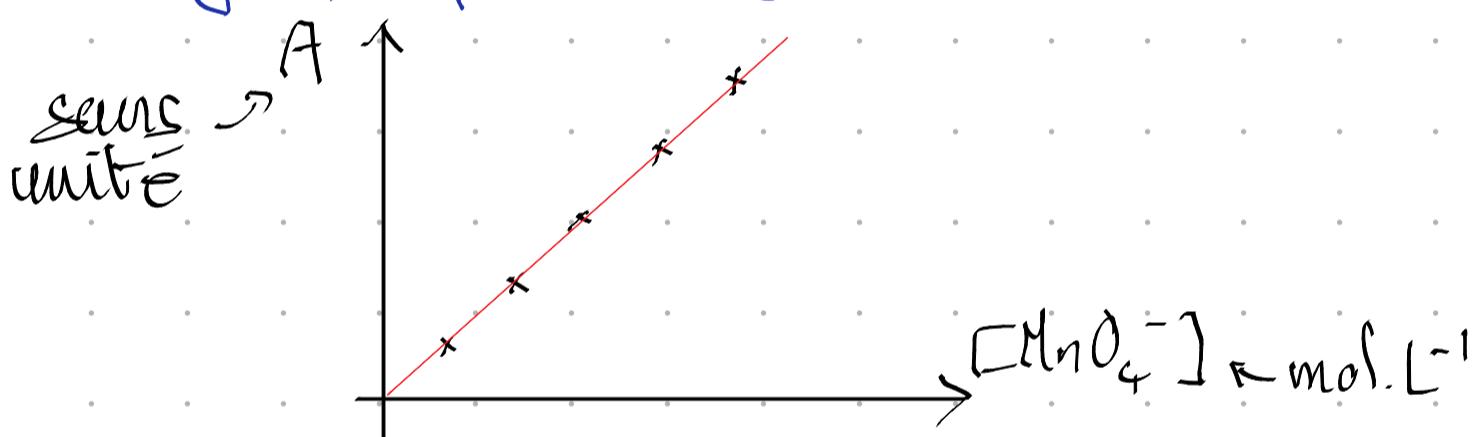


2. On règle le spectrophotomètre au maximum d'absorbance de la solution pour améliorer la sensibilité. Soit ici $\lambda_{\text{max}} \approx 530 \text{ nm}$.

3. On a à disposition une gamme étalon obtenue par dilutions successives d'une solution mère de permanganate de potassium.

Pour chacune des solutions de la gamme :

- on mesure son absorbance au spectrophotomètre
- on repère dans un tableau sa concentration et l'absorbance mesurée.
- repérer les points de mesure $([\text{MnO}_4^-], A)$ dans un graphique et ajuster la courbe obtenue.



4. On obtient des pts alignés avec l'origine
 \Rightarrow il y a proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.
 On vérifie donc la loi de Beer-Lambert.

La régression linéaire du Régresi fournit :

$$A = 2,0 \underbrace{[\text{MnO}_4^-]}_{\text{en m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{On } 2,0 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 2,0 \frac{10^3 \text{L}}{\text{mol}} = 2,0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

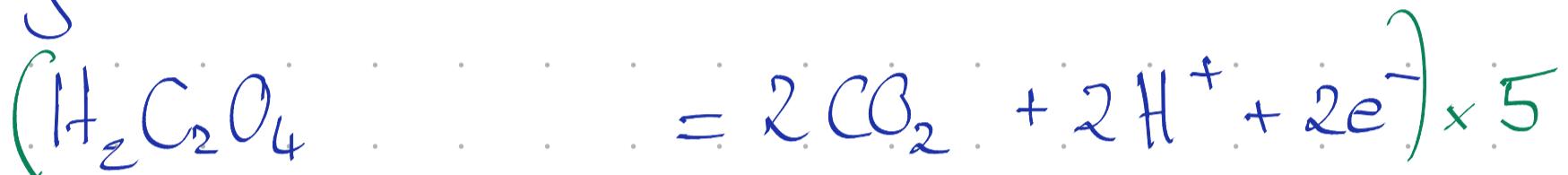
Explication:

5. demi-équations:

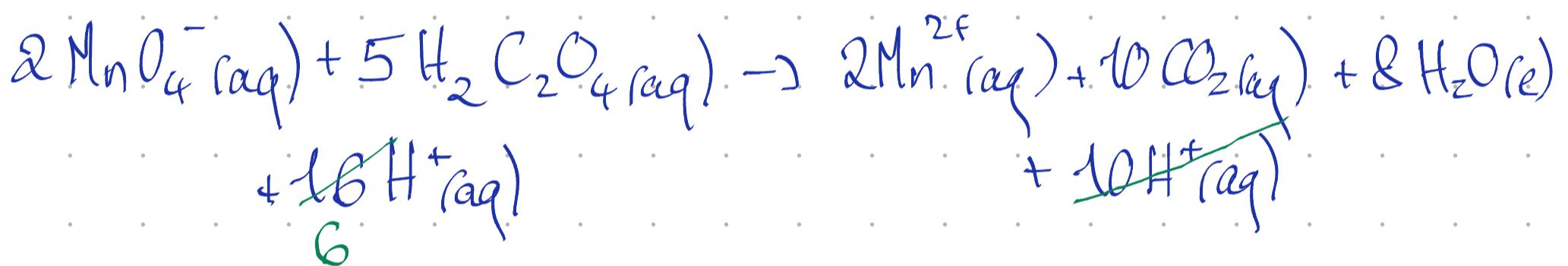
• réduction de l'oxydant MnO_4^- :



• oxydation du réducteur $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

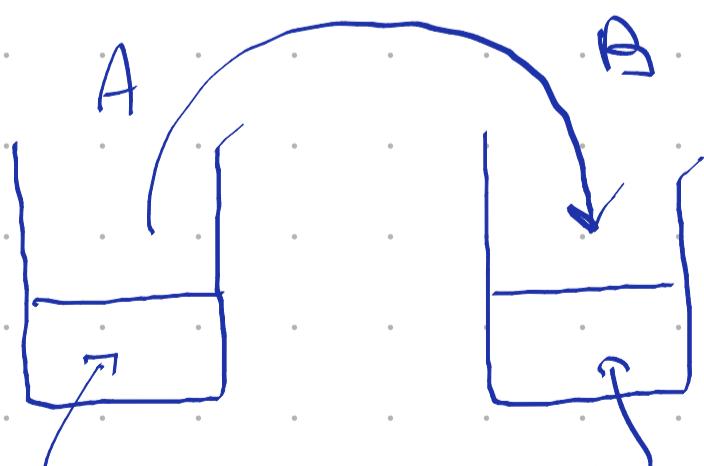


• bilan:



6. La seule espèce colorée, l'ion permanganate, est consommée par la réaction \Rightarrow la solution se décolore progressivement.

7.



$V_1 = 10,0 \text{ mL}$
de $(\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-)$
 $\text{à } C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$V_2 = 10,0 \text{ mL}$
de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à
 $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 $+ V_3 = 1 \text{ mL d'acide sulfurique concentré}$

Dans le mélange final, à l'instant initial $t=0$, on a :

$$n_0(\text{MnO}_4^-) = C_1 \times V_1 \quad (\text{car } [\text{MnO}_4^-] = C_1)$$

$$n_0(\text{H}_2\text{CrO}_4) = C_2 \times V_2$$

$$V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3$$

$$\Rightarrow [\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}}{21 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{MnO}_4^-]_0 = 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

De même :

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3}}{21 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4]_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

8. Tableau d'avancement



$$x = 0 \quad n_0(\text{MnO}_4^-) \quad n_0(\text{H}_2\text{CrO}_4) \quad / \quad 0 \quad 0 \quad /$$

$$x \quad n_0(\text{MnO}_4^-) - 2x \quad n_0(\text{H}_2\text{CrO}_4) - 5x \quad / \quad +2x \quad +10x \quad /$$

$$x_f \quad n_0(\text{MnO}_4^-) - 2x_f \quad n_0(\text{H}_2\text{CrO}_4) - 5x_f \quad / \quad +2x_f \quad +10x_f \quad /$$

9. On voit la coloration de la solution finir par disparaître complètement

⇒ on peut supposer que l'ion permanganate est le réactif limitant.

Vérification:

Déjà, on suppose la réaction totale $\Rightarrow x_f = x_{\max}$

hypothèse 1: MnO_4^- est limitant:

$$\Rightarrow n_0(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\max 1} = 0$$

$$\Rightarrow x_{\max 1} = \frac{n_0(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{c_1 \times V_1}{2} = 5,0 \text{ nmol}$$

hypothèse 2: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est limitant:

$$\Rightarrow n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - 5x_{\max 2} = 0$$

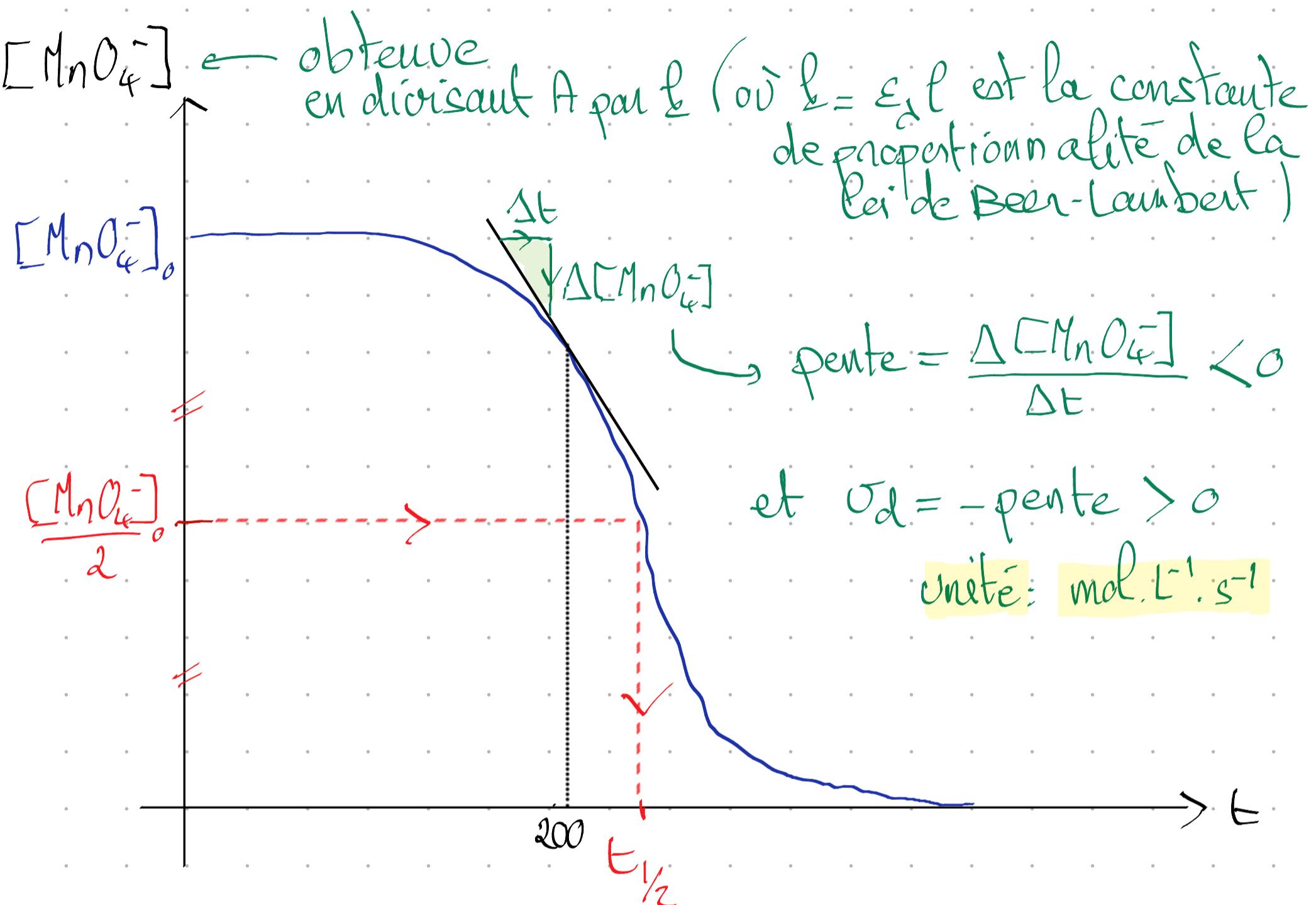
$$\Rightarrow x_{\max 2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} = \frac{c_2 \times V_2}{5} = 10 \text{ nmol}$$

$x_{\max 1} < x_{\max 2} \Rightarrow$ c'est bien l'ion permanganate qui est le réactif limitant

10. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction vaut la moitié de l'avancement final.

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

Comme MnO_4^- est entièrement consommé, à la moitié de l'avancement final, la concentration en MnO_4^- sera divisée par 2.



11. $v_d, \text{MnO}_4^- = - \frac{d [\text{MnO}_4^-]}{dt}$

12. Sur le graphique, $\frac{d [\text{MnO}_4^-](t^*)}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe en t^* .

13. La vitesse de disparition est d'abord très faible, puis augmente rapidement puis rédiminue jusqu'à s'annuler.

14. Pour une loi d'ordre 1:

$$v_d = k [MnO_4^-]$$

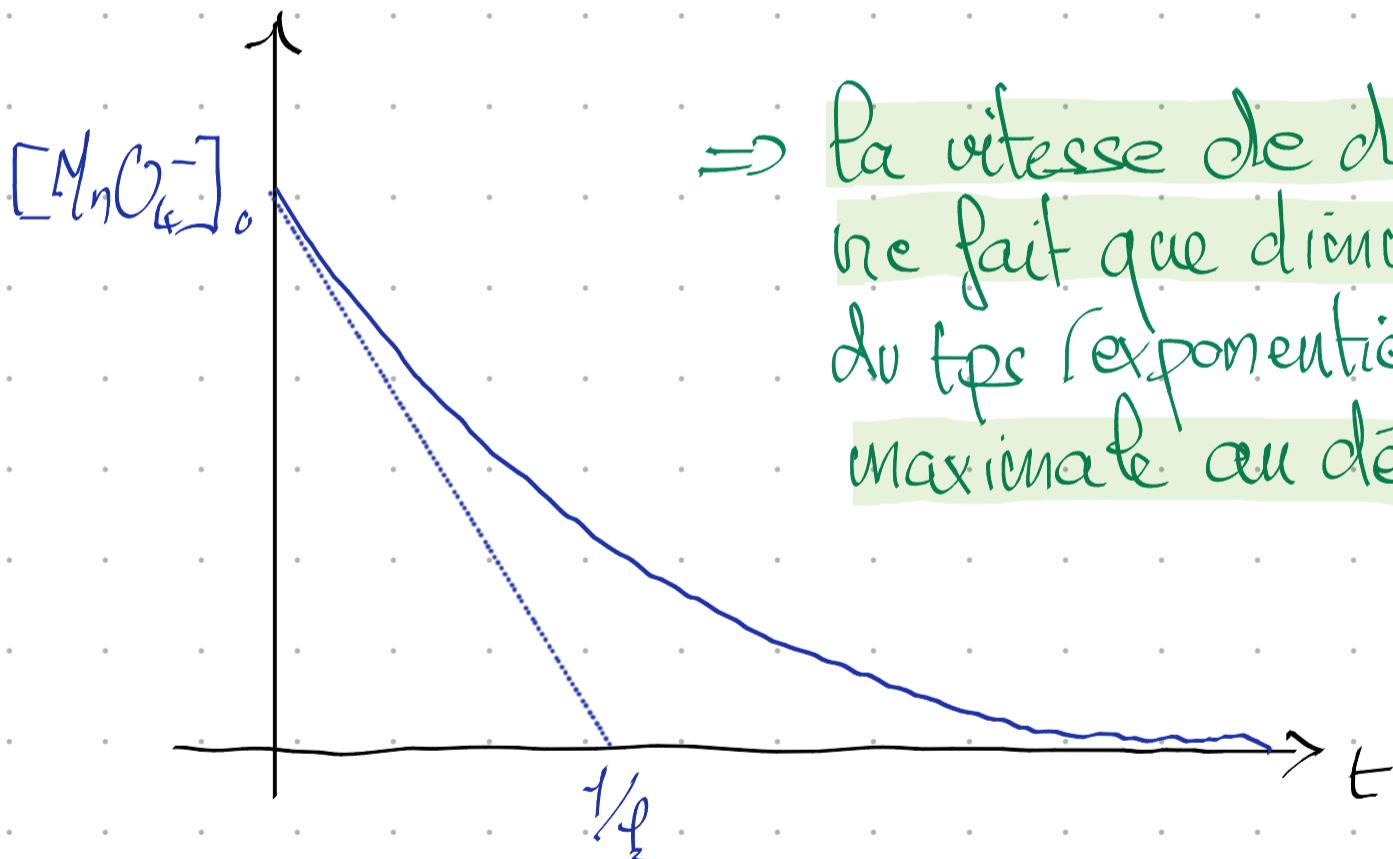
$$= - \frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{d[MnO_4^-]}{dt} + k [MnO_4^-] = 0$$

équation différentielle du 1^{er} ordre à coef constant

Solution:

$$[MnO_4^-](t) = [MnO_4^-]_0 \times e^{-kt}$$



\Rightarrow la vitesse de disparition
ne fait que diminuer au cours
du temps (exponentiellement). Elle est
maximale au début.

\Rightarrow l'expérience ne correspond pas du tout à
une cinétique suivant une loi d'ordre 1 !