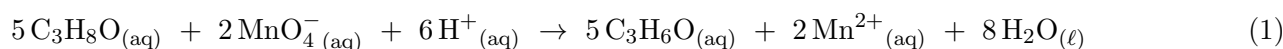


À rendre le lundi 21 novembre 2012

En Première S, vous avez étudié les alcools (sans doute avec modération...). Leur formule générale est $R-OH$ avec R une chaîne carbonée. Une des réactions importantes que peuvent subir les alcools est leur oxydation ménagée par les ions permanganate MnO_4^- (aq). Une oxydation « sans ménagement » est aussi possible, par le dioxygène de l'air $O_{2(g)}$, elle est dans ce cas plus communément appelée combustion, qui est donc une réaction d'oxydoréduction particulière (donc désormais au lieu de dire « je t'ai cramé » à vos amis, vous pourrez dire « je t'ai oxydé sans ménagement », c'est scientifi-

quement plus précis — mais cela nous éloigne du sujet principal auquel nous arrivons incessamment).

L'oxydation ménagée des alcools est, contrairement aux combustions, une réaction lente (sauf à vous croire dans Matrix et à décomposer toutes les explosions). Dans cet exercice, on se propose d'étudier l'évolution temporelle de la réaction d'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate. Tel qu'indiqué dans l'équation-bilan (1), cette réaction aboutit lentement (mais sûrement... car la transformation sera considérée comme totale) à la formation de la propanone.



Préparation du mélange réactionnel :

On introduit dans un erlenmeyer 50,0 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $c_0 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et 50,0 mL d'une solution d'acide sulfurique en excès. On place l'erlenmeyer sous agitation magnétique.

À l'instant $t = 0$, on ajoute 1,0 mL de propan-2-ol au contenu de l'erlenmeyer.

Étude de l'évolution de l'avancement :

Afin de représenter la courbe qui traduit l'évolution de l'avancement x de la réaction au cours du temps, on prélève à l'instant t , un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher contenant 40 mL d'eau glacée. On titre ensuite les ions permanganate contenus dans le bécher par une solution de sulfate de fer (II) de concentration $c' = 0,50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le volume équivalent V'_E obtenu permet ensuite d'en déduire l'avancement x de la réaction d'oxydation de l'alcool à l'instant t .

On renouvelle l'opération à différents instants et on trace la courbe donnée en annexe.

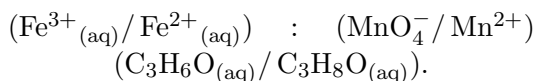
Données :

- Propan-2-ol :

Masse volumique : $\rho = 0,785 \text{ g} \cdot mL^{-1}$;

Masse molaire : $M = 60,0 \text{ g} \cdot mol^{-1}$.

- Couples oxydant/réducteur qui interviennent :

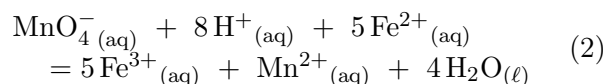


- On rappelle que l'ion permanganate MnO_4^- (aq) a une coloration violette en solution aqueuse. L'ion manganèse (II) Mn^{2+} (aq) est quant à lui, incolore.

1. Étude de la réaction support de titrage (2)

1.1. Pourquoi a-t-on introduit chaque prélèvement dans 40,0 mL d'eau glacée ?

1.2. Montrer que l'équation (2) support de titrage est :



1.3. Définir l'équivalence du titrage. Comment repère-t-on l'équivalence dans ce cas précis ?

1.4. Exprimer la quantité $n_{MnO_4^-}^{prél.}(t)$ d'ions permanganate dans le prélèvement à l'instant t , en fonction de c' et V'_E .

2. Étude de la réaction principale (1)

On peut considérer que la quantité n d'ions permanganate à l'instant t dans le mélange réactionnel est :

$$n_{MnO_4^-}(t) = 10 \times n_{MnO_4^-}^{prél.}(t)$$

2.1. Exprimer puis calculer les quantités initiales d'ions permanganate et de propan-2-ol dans le mélange réactionnel, que l'on notera respectivement $n_{MnO_4^-}^0$ et $n_{prop.}^0$.

2.2. Dresser, avec des expressions littérales, le tableau d'avancement de la transformation associée à la réaction (1).

2.3. Calculer l'avancement maximal de la réaction. Quel est le réactif limitant ?

2.4. Exprimer l'avancement x de la réaction en fonction de $n_{MnO_4^-}^0$, c' et V'_E .

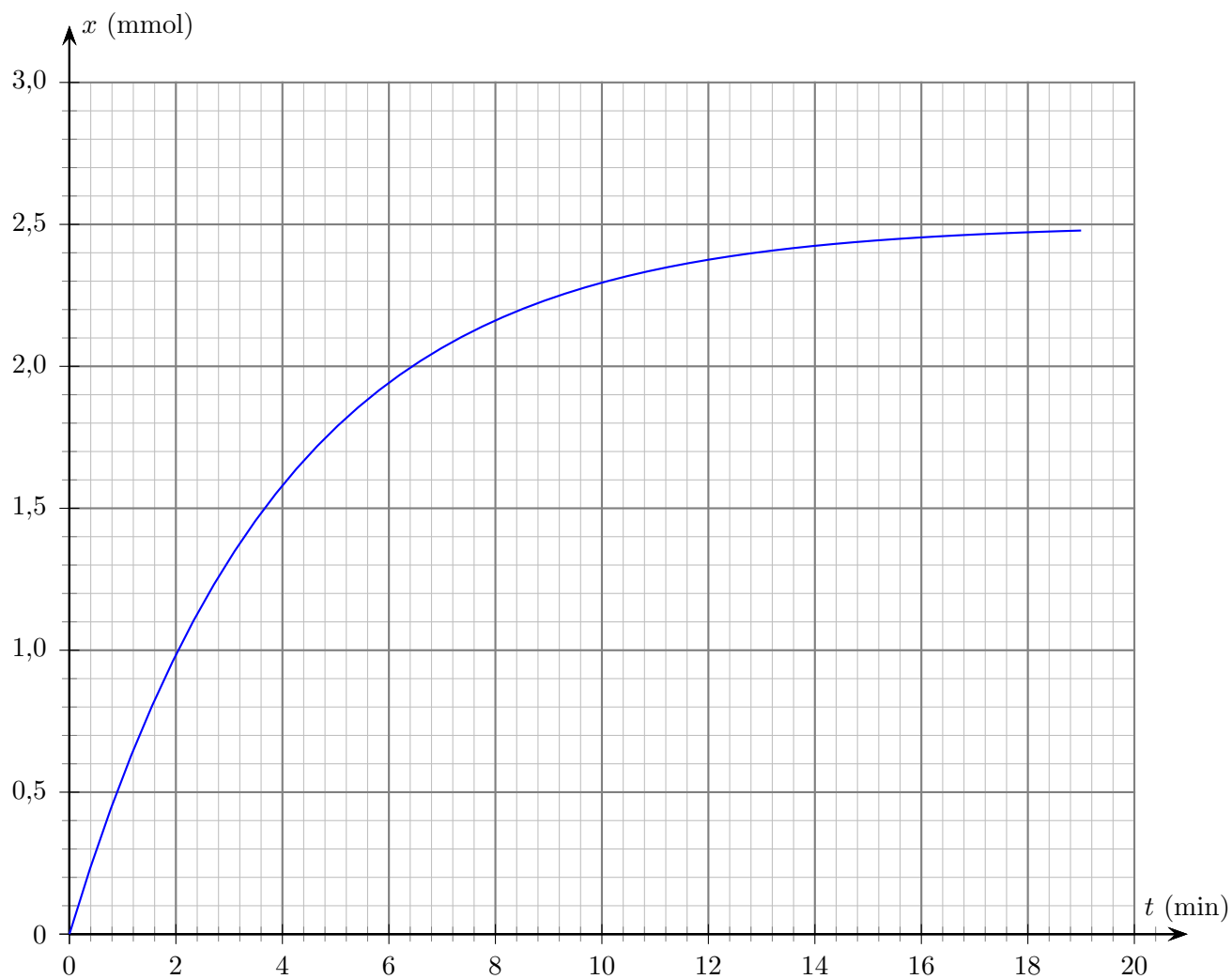
3. Temps de demi-réaction

3.1. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3.2. La courbe représentant l'avancement de la réaction (1) en fonction du temps est donnée en annexe, à rendre avec la copie. Déterminer $t_{1/2}$. La construction graphique doit rester apparente.

Nom : Prénom :

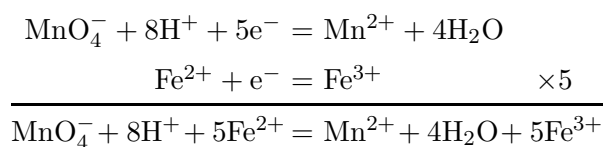
Annexe du DM n°2 – TS1 2011-2012



Courbe représentant l'évolution de l'avancement x de la réaction (1) en fonction du temps (DM n°2 TS1 2011-2012).

1.1. On a introduit 40,0 mL d'eau glacée afin d'effectuer une trempe : on agit sur le facteur cinétique température (brutale baisse de la température du milieu) et aussi, dans ce cas, sur le facteur cinétique concentration (brutale baisse de la concentration des réactifs par dilution) pour ralentir considérablement la réaction.

1.2. Demi-équations pour chacun des couples :



1.3. À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

L'équivalence est repérée par la disparition de la coloration violette, due aux ions permanganate MnO_4^- (aq) en solution aqueuse (les couleurs des ions fer en solution aqueuse sont *moins soutenues*).

1.4. À l'équivalence :

$$n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}}(t) = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{c'V'_E}{5}$$

2.1. Quantités initiales de réactifs : en notant $V_0 = 50,0$ mL et $V = 1,0$ mL les volumes de réactifs introduits :

$$\begin{aligned} n_{\text{MnO}_4^-}^0 &= c_0 V_0 \\ &= 0,20 \times 50,0 \times 10^{-3} \\ &= 10 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{prop.}}^0 &= \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} \\ &= \frac{0,785 \times 1,0}{60,0} \\ &= 13 \text{ mmol} \end{aligned}$$

2.2. Le tableau d'avancement, en expressions littérales, est proposé en fin de corrigé.

2.3. Avancement maximal de réaction :

$$x_{\text{max}} = \min \left(\frac{n_{\text{prop.}}^0}{5}; \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^0}{2} \right)$$

$$x_{\text{max}} = \min \left(\frac{13}{5}; \frac{10}{2} \right)$$

$$x_{\text{max}} = \min(2,6; 5,0) = 2,6 \text{ mmol}$$

Le réactif limitant est donc le propanol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{(\text{aq})}$.

2.4. À l'instant t quelconque, la quantité d'ions permanganate dans la solution est donnée par la lecture du tableau d'avancement :

$$\begin{aligned} n_{\text{MnO}_4^-}(t) &= n_{\text{MnO}_4^-}^0 - 2x \\ \Leftrightarrow x &= \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^0 - n_{\text{MnO}_4^-}(t)}{2} \end{aligned}$$

Il convient de respecter scrupuleusement les notations dans cet exercice. En dosant un dixième des ions permanganate à l'instant t ,

$$n_{\text{MnO}_4^-}(t) = 10 \times n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}}(t)$$

En utilisant le résultat de la question **1.4** :

$$n_{\text{MnO}_4^-}(t) = 10 \times \frac{c'V'_E}{5} = 2c'V'_E$$

En remplaçant dans l'expression de l'avancement :

$$x = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^0 - 2c'V'_E}{2} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}^0}{2} - c'V'_E$$

Il peut être *agréable* d'obtenir une formule plus *symétrique* :

$$x = \frac{c_0 V_0}{2} - c'V'_E$$

	$5 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_{(\text{aq})}$	$+$	$2 \text{ MnO}_4^-_{(\text{aq})}$	$+$	$6 \text{ H}^+_{(\text{aq})}$	$\rightarrow$	$5 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_{(\text{aq})}$	$+$	$2 \text{ Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+$	$8 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$
EI	$n_{\text{prop.}}^0$		$n_{\text{MnO}_4^-}^0$		Excès		0		0		Excès
Ec	$n_{\text{prop.}}^0 - 5x$		$n_{\text{MnO}_4^-}^0 - 2x$		Excès		$5x$		$2x$		Excès
EF	$n_{\text{prop.}}^0 - 5x_{\text{max}}$		$n_{\text{MnO}_4^-}^0 - 2x_{\text{max}}$		Excès		$5x_{\text{max}}$		$2x_{\text{max}}$		Excès

3.1. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel l'avancement de réaction x a atteint la moitié de sa valeur maximale :

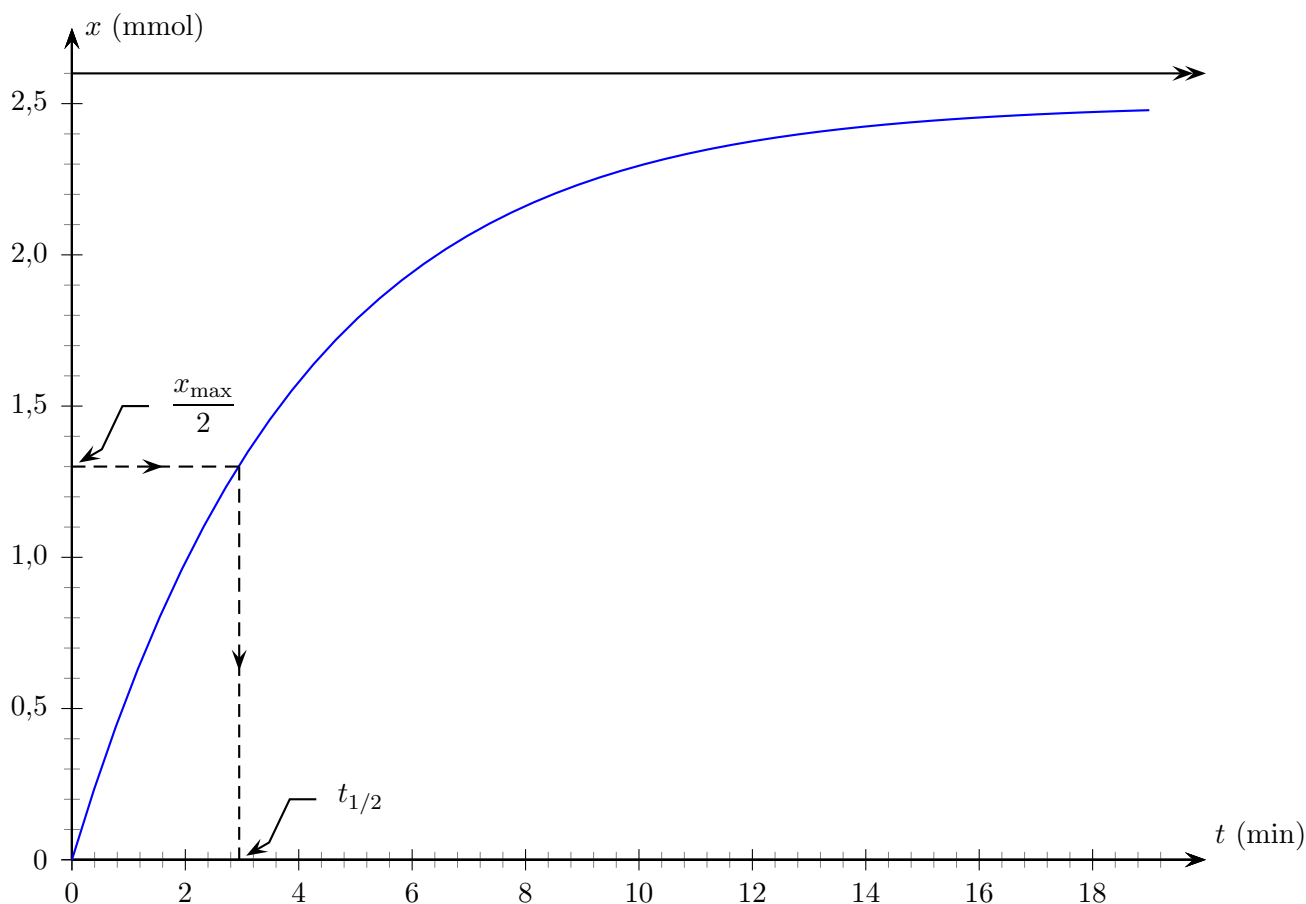
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$$

3.2. Sur la courbe proposée, il faut tout d'abord tracer l'asymptote horizontale $x(t) = x_{\max} = 2,6$ mmol,

puis effectuer la lecture graphique pour la moitié de l'avancement maximal (calcul explicite *exigé*) :

$$\frac{x_{\max}}{2} = \frac{2,6}{2} = 1,3 \text{ mmol}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 3,0 \text{ min}$$



Courbe représentant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps
(corrigé du DM n°2 TS1 2011-2012).

Grille DM2 TS1 2012

- ☐ Présentation
- ☐ Trempe
- ☐ Facteurs cinétiques température + concentration
- ☐ 2 demi-équations + addition
- ☐ Définition équivalence
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{Fe}^{2+}}/5$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}} = c'V'_E/5$, notations respectées
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = c_0V_0$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = 10 \text{ mmol}$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = \rho V/M$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = 13 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ $x_{\text{max}} = 2,6 \text{ mmol}$
- ☐ Propanol réactif limitant
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ Définition $t_{1/2}$
- ☐ Tracé apparent
- ☐ $t_{1/2} = 3,0 \text{ min}$

Note

.../20

Grille DM2 TS1 2012

- ☐ Présentation
- ☐ Trempe
- ☐ Facteurs cinétiques température + concentration
- ☐ 2 demi-équations + addition
- ☐ Définition équivalence
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{Fe}^{2+}}/5$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}} = c'V'_E/5$, notations respectées
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = c_0V_0$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = 10 \text{ mmol}$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = \rho V/M$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = 13 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ $x_{\text{max}} = 2,6 \text{ mmol}$
- ☐ Propanol réactif limitant
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ Définition $t_{1/2}$
- ☐ Tracé apparent
- ☐ $t_{1/2} = 3,0 \text{ min}$

Note

.../20

Grille DM2 TS1 2012

- ☐ Présentation
- ☐ Trempe
- ☐ Facteurs cinétiques température + concentration
- ☐ 2 demi-équations + addition
- ☐ Définition équivalence
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{Fe}^{2+}}/5$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}} = c'V'_E/5$, notations respectées
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = c_0V_0$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = 10 \text{ mmol}$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = \rho V/M$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = 13 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ $x_{\text{max}} = 2,6 \text{ mmol}$
- ☐ Propanol réactif limitant
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ Définition $t_{1/2}$
- ☐ Tracé apparent
- ☐ $t_{1/2} = 3,0 \text{ min}$

Note

.../20

Grille DM2 TS1 2012

- ☐ Présentation
- ☐ Trempe
- ☐ Facteurs cinétiques température + concentration
- ☐ 2 demi-équations + addition
- ☐ Définition équivalence
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-} = n_{\text{Fe}^{2+}}/5$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^{\text{prél.}} = c'V'_E/5$, notations respectées
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = c_0V_0$ ou équivalent
- ☐ $n_{\text{MnO}_4^-}^0 = 10 \text{ mmol}$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = \rho V/M$
- ☐ $n_{\text{prop.}}^0 = 13 \text{ mmol}$
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ Tableau d'avancement en littéral, double excès
- ☐ $x_{\text{max}} = 2,6 \text{ mmol}$
- ☐ Propanol réactif limitant
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ $x = n_{\text{MnO}_4^-}^0/2 - c'V'_E$, démontré, notations
- ☐ Définition $t_{1/2}$
- ☐ Tracé apparent
- ☐ $t_{1/2} = 3,0 \text{ min}$

Note

.../20