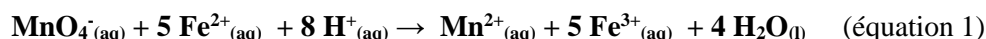


Exercice n°1 : stœchiométrie d'une réaction chimique

Lorsque l'on mélange une solution aqueuse de permanganate de potassium (couleur rose, solution S₁) avec une solution de sel de Mohr, (couleur vert pâle, solution S₂) on observe un changement de couleurs et on peut, selon les quantités apportées, obtenir un mélange jaune pâle.

Cette transformation peut être interprétée par une réaction entre les ions permanganate MnO_4^- (aq) présents dans S₁ et les ions fer (II) Fe^{2+} (aq) présents dans S₂.

Equation de la réaction :



Les couleurs des espèces de notre système chimique :

- H^+ (aq), toujours apporté en excès, est incolore ;
- Fe^{2+} (aq) est vert pâle ;
- MnO_4^- (aq) est rose ;
- Mn^{2+} (aq) est incolore ;
- Fe^{3+} (aq) est jaune.

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: K : 39 Mn : 55 O : 16 Fe : 56

On envisage de mettre en œuvre un protocole permettant de vérifier la stœchiométrie de cette réaction et particulièrement les proportions 1 mol pour 5 mol entre Fe^{2+} (aq) et MnO_4^- (aq).

1^{ère} partie : préparation des solutions de réactifs (solutions aqueuses 1 et 2)

D'une part, une solution de sel de Mohr est disponible. Dans cette solution, la concentration en ions Fe^{2+} (aq) est notée c_2 et vaut $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette solution est la solution S₂ évoquée dans la présentation.

D'autre part, on prépare dans un premier temps une solution de permanganate de potassium (K^+ (aq) + MnO_4^- (aq)) par dissolution de permanganate de potassium solide KMnO_4 (s) :

On pèse 1,58 g de KMnO_4 (s), que l'on transfère quantitativement dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Le solide est entièrement dissous dans de l'eau déminéralisée (fiole remplie aux $\frac{3}{4}$) et on ajuste au trait de jauge (100,0 mL). La solution obtenue est S₀.

- 1) Ecrire l'équation de dissolution du permanganate de potassium solide (équation 2)



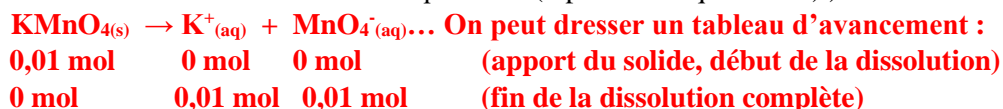
- 2) Montrer que l'on apporté $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de KMnO_4 (s)

Le calcul de la masse molaire de KMnO_4 mène à $M = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On a donc prélevé :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,58}{158} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{KMnO}_4 \text{(s)}. \quad (0,01 \text{ mol})$$

Indication : après dissolution de KMnO_4 (s), on a obtenu $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de MnO_4^- (aq) dans la solution S₀.

- 3) Justifier l'indication à l'aide de l'équation 2 (réponse à la question 1))



- 4) Montrer que la concentration en MnO_4^- (aq) dans la solution S₀ est $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,010}{0,100} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (\text{V en L pour le calcul, bien entendu})$$

5) A partir de S_0 , on souhaite obtenir 100,0 mL de la solution S_1 dans laquelle la concentration en ions MnO_4^- est $c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

a. Quel est le volume de S_0 qui doit être prélevé ?

La quantité de matière prélevée $n = c_0 V_0$ se retrouve exactement dans la solution diluée et peut aussi s'écrire $n = c_1 V_1$.

Soit $V_0 = \frac{c_1 V_1}{c_0} = 2,0 \text{ mL}$ (calcul : les concentrations dans la même unité, V_1 laissé en mL, donc V_0 trouvé en mL)

b. Décrire le protocole de dilution (opérations, choix de la verrerie).

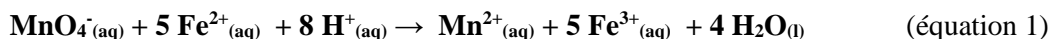
Voir TP : Prélèvement précis de V_0 avec une pipette jaugée de 2,0 mL, ajout dans une fiole jaugée de 100,0 mL, complément au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.

Verrerie disponible :

Fioles jaugées de 50, 100, 200 mL ; éprouvettes de 10, 25, 50 mL ; pipettes jaugées de 2, 5, 10, 20 mL.

2^{ème} partie : mise en œuvre de la réaction

Rappel de la réaction étudiée :



1) Ecriture des demi-équations

a. Ecrire la demi-équation ajustée d'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+}



b. Ecrire la demi-équation ajustée de réduction de MnO_4^- en Mn^{2+}



2) En justifiant votre proposition, réunissez les deux demi-équations de manière à retrouver l'équation de la réaction (équation 1).

Le bilan de l'échange électronique doit être nul. S'il y a 5 électrons à fixer dans la réduction du permanganate, il faut en libérer 5 dans la l'oxydation du fer(II), c'est pourquoi on multiplie par 5 tous les coefficients de la demi-équation du fer. Alors, en réunissant les deux demi équations, on obtient bien l'équation de la réaction.

3) Premier essai : On mélange $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution S_1 ($c_1 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution S_2 ($c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). On considèrera que le volume du mélange est $V_3 = 30 \text{ mL}$

a. En utilisant l'équation de la réaction et en construisant un tableau d'avancement, Justifier que Fe^{2+} est le réactif limitant.

		$\text{MnO}_4^- \text{(aq)} + 5 \text{Fe}^{2+} \text{(aq)} + 8 \text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \text{(aq)} + 5 \text{Fe}^{3+} \text{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O} \text{(l)}$					
Début	x = 0	n_1	n_2	excès	0	0	solvant
En cours	x	$n_1 - x$	$n_2 - 5x$		x	5x	

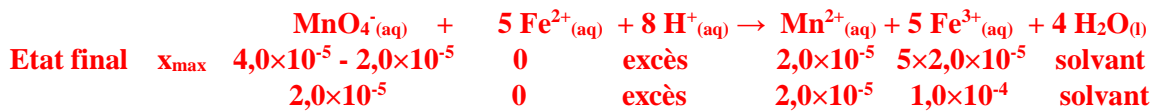
Si MnO_4^- limitant, on arrivera à $n_1 - x_{\text{max}} = 0$,

Soit $x_{\text{max}} = n_1 = c_1 V_1 = 2,0 \times 10^{-3} \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

Si Fe^{2+} limitant, on arrivera à $n_2 - 5x_{\text{max}} = 0$,

Soit $x_{\text{max}} = n_2 / 5 = c_2 V_2 / 5 = 1,0 \times 10^{-2} \times 10,0 \times 10^{-3} / 5 = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$. C'est cette valeur la plus petite, l'ion Fe^{2+} est bien le réactif limitant.

On peut compléter le tableau d'avancement par une dernière ligne d'état final avec $x_{\max} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$:



b. Justifier qu'une fois la réaction terminée, la concentration en ions permanganate est $[\text{MnO}_4^-] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous avons donc $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de MnO_4^- dans 30 mL de mélange, soit une concentration :

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{2,0 \times 10^{-5}}{30 \times 10^{-3}} 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

a. Que vaut la concentration en ions Fe^{3+} dans le mélange une fois la réaction terminée ?

$$[\text{Fe}^{2+}] = = \frac{1,0 \times 10^{-4}}{30 \times 10^{-3}} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

4) Deuxième essai : On mélange $V'_1 = 20 \text{ mL}$ de S_1 et $V'_2 = 20 \text{ mL}$ de S_2 . Une fois la réaction terminée, on constate que le mélange est jaune pâle, sans aucune trace de rose ou de vert pâle.

Cette constatation confirme-t-elle la stoechiométrie de la réaction (1 mol de MnO_4^- doit réagir avec 5 mol de Fe^{2+}) ?

Le raisonnement doit contenir deux parties et une conclusion :

- **Constater qu'il n'y a plus de rose et de vert, c'est-à-dire que MnO_4^- et Fe^{2+} ont été tous les deux entièrement consommés, ce qui signifie qu'ils ont été apportés dans les proportions stoechiométriques.**
- **Constater que $n'_2 = 5n'_1$.**
- **Réunir les deux constatation : la stoechiométrie de la réaction correspond bien à 5 fois plus de Fe^{2+} que de MnO_4^- .**

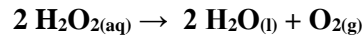
Calcul : $n'_2 = c_2 V'_2 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n'_1 = c_1 V'_1 = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

On a bien $n'_2 = 5n'_1$

Proposition validée

Exercice n°2 : décomposition d'une eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène)

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut se décomposer spontanément selon la réaction d'équation :



On a provoqué la décomposition rapide de 50,0 mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration c .

La décomposition est totale et a permis de recueillir 5,5 L de dioxygène gazeux (le seul produit gazeux de la réaction de décomposition).

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz (quel que soit ce gaz) est $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Déterminer c

Les 5,5 L de $\text{O}_{2(\text{g})}$ –recueilli représentent $n_{\text{O}_2} = \frac{5,5}{24} = 0,23 \text{ mol}$

On peut travailler avec un tableau d'avancement :

		$2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$+$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
Début	$x = 0 \text{ mol}$	n		solvant		0
En cours	x	$n - 2x$		solvant		x
Fin	x_{max}	$n - 2x_{\text{max}} = 0$		solvant		x_{max}

Avec $x_{\text{max}} = n_{\text{O}_2 \text{ final}} = 0,23 \text{ mol}$

Il y avait donc au départ $n = 2x_{\text{max}} = 0,46 \text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ (tiré de $n - 2x_{\text{max}} = 0$) ;

Dans un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ ($50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$) ;

Soit une concentration $c = \frac{n}{V} = \frac{0,46}{50,0 \times 10^{-3}} = 9,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cet exercice est dit « ouvert » (mais pas forcément difficile) et vous le traiterez seulement après avoir fait votre maximum sur l'exercice précédent. Si vous ne voyez pas du tout comment avancer, vous êtes invités à venir demander des précisions au professeur, qui vous donnera plus ou moins d'indications selon les questions que vous lui posez.