

Étude spectroscopique de la cinétique de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu sulfurique

Mise en évidence de deux intermédiaires réactionnels

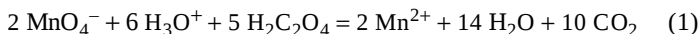
par V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LEVY et J.-C. MICHEAU
Laboratoire des IMRCP, URA au CNRS 470,
Université Paul Sabatier - 31062 Toulouse

1. INTRODUCTION

La première étude approfondie [1] de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a été effectuée en 1865. Depuis, cette réaction est restée un exemple d'école, car ses propriétés cinétiques sont particulièrement intéressantes et sa mise en œuvre expérimentale est simple.

Cette réaction permet, en effet, d'illustrer facilement quelques notions d'intérêt pédagogique : vitesse de réaction, autocatalyse, effet de la température, présence d'intermédiaires réactionnels [2].

Toutefois, son mécanisme est complexe ; la seule écriture de l'équation-bilan de la manganimétrie :



ne fournit aucune indication utile relative à cette complexité, mais seulement la stœchiométrie de la réaction ($[\text{MnO}_4^-]/[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1/2.5$) et la composition de l'état final.

La dynamique de cette réaction se traduit par plusieurs caractéristiques notables :

- contrairement à une cinétique classique pour laquelle la vitesse est maximale en début de réaction, la vitesse de disparition du permanganate est maximale alors qu'il a été presque entièrement consommé,
- Mn(II) est l'autocatalyseur comme le montre l'addition en début de réaction d'un peu d'une solution ayant déjà réagi ou simplement de Mn^{2+} ,

- la réaction est accélérée par l'acide sulfurique,
- l'effet de la concentration initiale en acide oxalique (acide éthanedioïque) est plus inhabituel : pour des concentrations proches de celles du rapport stœchiométrique correspondant à l'équation de bilan (1), la vitesse de décoloration du permanganate est ralentie quand la concentration initiale en acide oxalique augmente : cela correspond à un effet d'inhibition. Par contre, pour des concentrations initiales élevées : la vitesse de la réaction augmente avec la concentration initiale d'acide oxalique. Dans ce cas, une teinte jaune paille subsiste plusieurs minutes après que le permanganate ait entièrement disparu.

Le but de cet article est de présenter, à la lumière de résultats expérimentaux récents [3], une étude cinétique et spectrale de cette réaction, et d'établir un mécanisme réactionnel qualitatif permettant d'interpréter les principales propriétés cinétiques.

2. REPRÉSENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE L'ÉVOLUTION DES SPECTRES

L'utilisation des spectrophotomètres à barrettes de diodes a permis le développement rapide des techniques UV-Visible en cinétique. En effet, ce type d'appareil peut enregistrer un spectre de plusieurs centaines de nanomètres en une fraction de seconde (0,1 s dans notre cas). On obtient ainsi directement l'enregistrement simultané de tous les points du spectre, sans la déformation due à un balayage lent. Les données peuvent être transférées vers une station de travail et traitées afin d'obtenir un spectre en trois dimensions (Abs, λ , t).

Le spectre tridimensionnel peut être représenté sous divers angles, ce qui permet de visualiser plus commodément tous les aspects de la réaction. Il présente deux zones distinctes [4] :

- La première zone qui se situe entre 490 et 570 nm est relative aux ions MnO_4^- . Ce massif [5] évolue sans déformation. Les absorbances aux diverses longueurs d'ondes sont proportionnelles entre elles tout au long de la réaction : on peut donc considérer qu'elles sont caractéristiques des ions MnO_4^- uniquement. Le premier spectre (marqué en trait plein sur la figure 1) est identique à celui du permanganate en solution aqueuse. Il n'y a donc pas de réaction rapide impliquant les ions MnO_4^- au moment du mélange. Le permanganate est le seul absorbant présent à cet instant. L'absorbance à 560 nm ($\epsilon_{\text{MnO}_4}^{560} = 1400 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) est

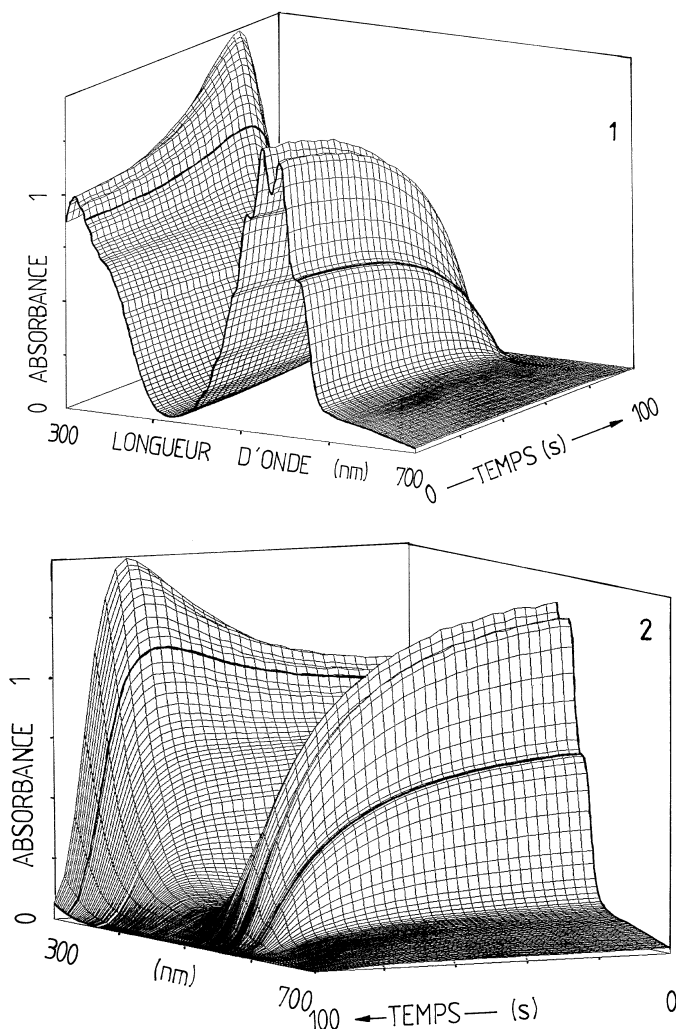


Figure 1 : Spectres à trois dimensions de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{MnO}_4^-]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 1,25.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: rapport stœchiométrique 1/(2,5) ; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,27 \text{ mol L}^{-1}$

1 - Vue avec spectre initial au premier plan.

2 - Vue avec spectre final au premier plan. L'évolution des absorbances à 560 nm et 320 nm est soulignée en gras.

choisie pour caractériser l'évolution de l'ion MnO_4^- (dans ce domaine, l'acide oxalique n'est pas détectable). La disparition des ions MnO_4^- montre une cinétique «auto-accélérée», la vitesse est faible en début de réaction, puis augmente et passe ensuite par un maximum alors que le permanganate a presque entièrement disparu (figure 2).

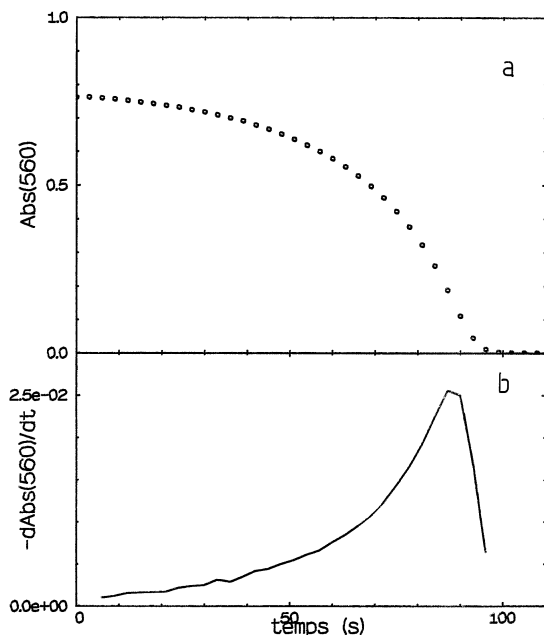


Figure 2 : a) Évolution de l'absorbance à 560 nm de la réaction de la figure 1 en fonction du temps.

b) Vitesse d'évolution de l'absorbance ($-\text{dAbs}^{560}/\text{dt}$) en fonction du temps. Noter la présence d'un maximum vers la fin de la réaction qui est la caractéristique d'une réaction auto-accélérente.

– La seconde zone se situe entre 300 et 490 nm. Elle montre l'absorption d'une ou de plusieurs espèces transitoires. Pour obtenir l'information concernant la cinétique d'évolution de ces intermédiaires réactionnels, on a choisi de considérer l'absorbance à 320 nm. A cette longueur d'onde, les coefficients d'absorption molaires des intermédiaires sont importants et celui de l'acide oxalique est négligeable.

On observe que le dernier spectre est plat : le produit final de la réaction, l'ion Mn^{2+} a des coefficients d'absorption molaires très faibles dans cette gamme de longueur d'onde*.

Tant que la vitesse de disparition du permanganate est faible, l'absorbance à 320 nm croît lentement. Son évolution semble symétrique de celle à 560 nm. Ensuite, lorsque la concentration des ions MnO_4^- décroît rapidement, l'absorbance des intermédiaires décroît à son tour après être passée par un maximum. En fin de réaction, la disparition des espèces intermédiaires présente un léger retard par rapport à celle du permanganate.

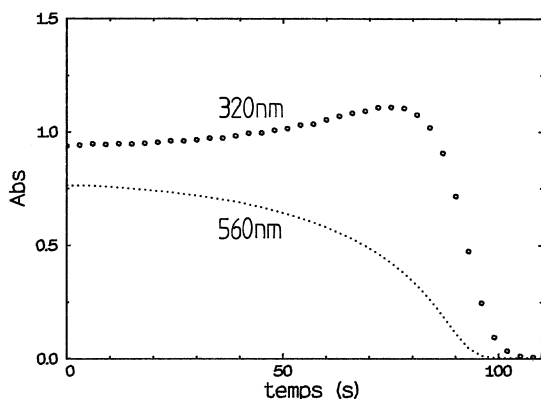


Figure 3 : ooo : Évolution de l'absorbance à 320 nm de la réaction de la figure 1 ;
... : Évolution correspondante à 560 nm.

Les seules entités susceptibles d'absorber dans le domaine de longueurs d'onde considéré sont des composés du manganèse ; Mn(II) étant le produit de la réaction, les intermédiaires sont donc des espèces dont le degré d'oxydation varie entre VII et II.

4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACIDE SULFURIQUE ET EN ACIDE OXALIQUE

Pour réaliser l'étude cinétique, on a fait varier les concentrations des divers réactifs, ce qui nous a amené à sortir des conditions strictement stœchiométriques définies dans l'équation de bilan (1).

* $\epsilon [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 0,016$ à 530 nm et $0,03 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ à 402 nm.

**A - Variation de la concentration initiale d'acide sulfurique
($[H_2SO_4]_0$)**

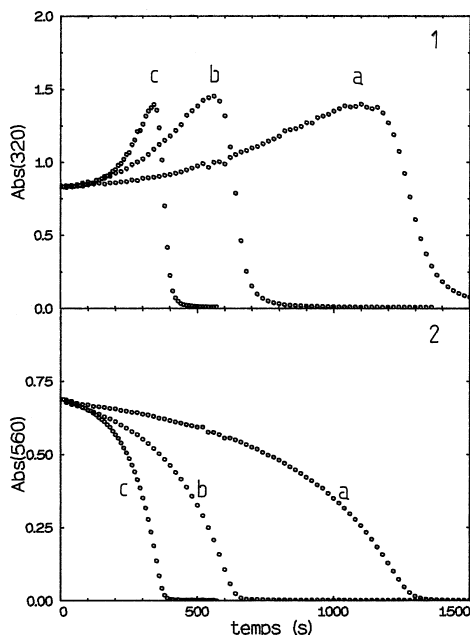


Figure 4 : Influence de la concentration d'acide sulfurique :

$[MnO_4^-]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[H_2C_2O_4]_0 = 3,12.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;

$[H_2SO_4]_0$: a) $2,25.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; b) $4,5.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; c) $9.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;

1) Évolution de l'absorbance à 320 nm ; 2) Évolution de l'absorbance à 560 nm.

Une augmentation de la concentration initiale en acide sulfurique $[H_2SO_4]_0$ entraîne une diminution du temps de réaction global. L'effet est visible à la fois à 320 et à 560 nm. D'autre part, dans ces conditions expérimentales, les cinétiques à 320 nm présentent toujours un léger retard ; ce dernier est d'autant plus grand que $[H_2SO_4]_0$ est faible.

Cette remarque montre bien l'importance de cette deuxième longueur d'onde caractéristique des intermédiaires réactionnels. Une étude menée uniquement à 560 nm pourrait laisser penser que la réaction globale est entièrement terminée alors qu'en fait il subsiste encore une certaine quantité d'intermédiaire visible à 320 nm. La réaction n'est réellement finie que lorsque tous les intermédiaires ont

été réduits en Mn(II) . C'est alors, et alors seulement, que l'équation-bilan (1) est satisfaite.

B - Variation de la concentration initiale d'acide oxalique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$)

Dans le domaine de concentrations considéré, l'effet de la concentration initiale en acide oxalique $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ n'est pas le même sur la disparition des ions MnO_4^- (cinétique à 560 nm) et sur celle des intermédiaires (cinétique à 320 nm).

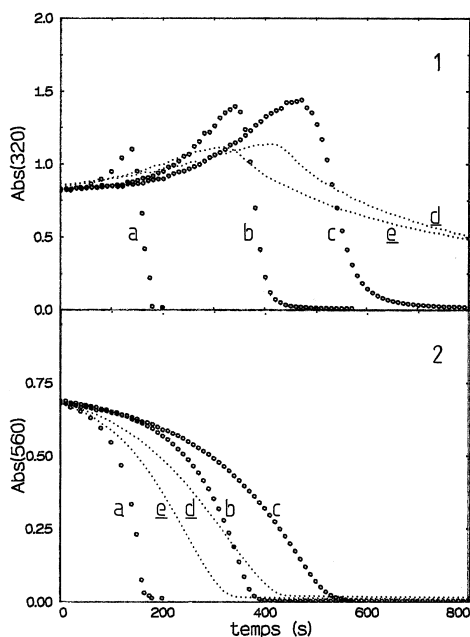


Figure 5 : Effet de la concentration d'acide oxalique :

$[\text{MnO}_4^-]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 9.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$: a) $1,5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; b) $3,12.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; c) $6,25.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;

d) $0,18 \text{ mol L}^{-1}$; e) $0,31 \text{ mol L}^{-1}$.

1) Évolution de l'absorbance à 320 nm ; 2) Évolution de l'absorbance à 560 nm.

Les expériences présentées à la figure 5 ont été effectuées à $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ constant, et à concentration $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ variable.

Pour $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (courbes a, b, c), l'effet observé est le même aux deux longueurs d'ondes : quand $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ augmente, le permanganate disparaît de plus en plus lentement ; la formation des intermédiaires est ralentie, le passage par la valeur maximale de l'absorbance à 320 nm est retardé : la vitesse de disparition des intermédiaires est aussi de plus en plus lente ; le retard de la disparition des intermédiaires sur celle du permanganate augmente.

Par contre, lorsque $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ est supérieure à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (courbes d et e) l'effet sur la disparition des ions MnO_4^- est inversé. Dans ce domaine de concentrations élevées en $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$, la cinétique de disparition du permanganate est accélérée par l'accroissement de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$. Les intermédiaires réactionnels sont formés plus rapidement (leur vitesse de formation dépend de la vitesse de disparition du permanganate) et le temps correspondant à l'apparition du point d'absorbance maximale diminue.

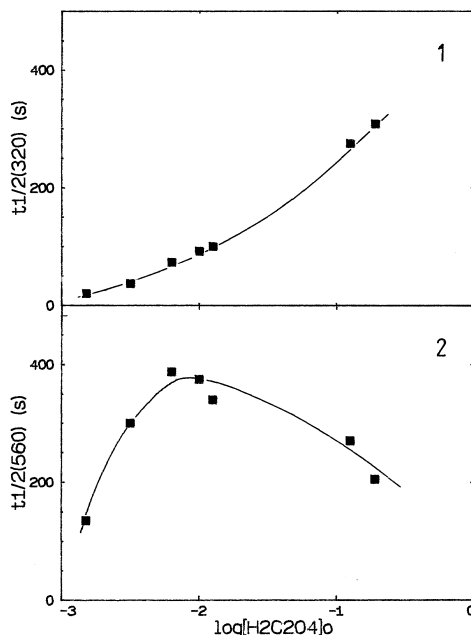


Figure 6 : Variation en fonction de $\log [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ du temps de demi-réaction :

- 1) – $t_{1/2} (320)$: disparition des intermédiaires à 320 nm.
- 2) – $t_{1/2} (560)$: disparition du permanganate à 560 nm.

Cependant, en ce qui concerne la disparition des intermédiaires réactionnels, l'effet d'inhibition est toujours observable. Sur les courbes d et e, les intermédiaires sont encore présents en grande quantité bien que le permanganate ait entièrement disparu.

Ces phénomènes peuvent être visualisés en portant le temps de demi-réaction de disparition des ions MnO_4^- et des intermédiaires en fonction de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$.

Le temps de demi-réaction relatif au permanganate $t_{1/2}$ (560) est lu à $(\text{Abs}^{560}_{t=0})/2$; sa valeur informe sur la vitesse de disparition des ions MnO_4^- . On observe une augmentation de $t_{1/2}$ (560) dans la première zone de concentration ce qui correspond à l'inhibition par l'acide oxalique, puis une diminution de $t_{1/2}$ (560) lorsque $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ est supérieure à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui correspond à une accélération.

On peut aussi définir le temps de demi-réaction caractéristique de la disparition des intermédiaires réactionnels $t_{1/2}$ (320) comme le temps correspondant à $(\text{Abs}^{320}_{\text{tmax}})/2$. Il est lu sur la partie décroissante de la courbe $\text{Abs}_{320} = f(t)$ (figure 5) après le point d'absorption maximum. La valeur de $t_{1/2}$ (320) augmente sur tout le domaine de concentrations : la disparition des intermédiaires est inhibée par l'acide oxalique.

5. MISE EN ÉVIDENCE DE L'INTERMÉDIAIRE BIS-OXALATO-MANGANATE(III)

L'augmentation de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ se traduit toujours par un ralentissement de la disparition des intermédiaires. Dans ces conditions [6], il est alors possible d'identifier le bis-oxalato-manganate(III) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ par comparaison avec un échantillon obtenu par dissolution d'acétate de manganèse(III) dans une solution aqueuse d'acide oxalique*.

* On a également préparé du tri-oxalato-manganate(III) en faisant réagir un excès d'oxalate de sodium sur de l'acétate de manganèse, son maximum d'absorption se situe à 520 nm.

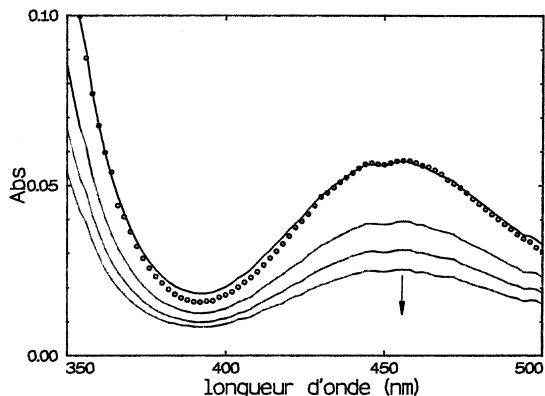


Figure 7 : Identification du bis-oxalato-manganate(III) ;
 --- évolution du spectre du milieu réactionnel à partir du temps $t = 400$ s de la réaction :
 $[\text{MnO}_4^-]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,27 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$,
 ooo : Spectre d'une solution de bis-oxalato-manganate(III) ; $(3,8.10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$.

Lorsque le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ se transforme en $\text{Mn}(\text{II})$ [7], son spectre diminue d'intensité sans déformation. En large excès d'acide oxalique, le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ est donc la seule espèce absorbant de manière significative qui soit présente lorsque le permanganate a entièrement réagi. La vitesse de disparition de cet intermédiaire diminue lorsque la concentration initiale d'acide oxalique augmente. Dans ces conditions, en fin de réaction, le produit n'est pas l'ion hydraté $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, mais un mélange en équilibre $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dont les proportions relatives dépendent de la quantité d'acide oxalique utilisé.

6. IDENTIFICATION D'UNE AUTRE ESPÈCE INTERMÉDIAIRE : MnO_2

Par contre, lorsque la concentration initiale en acide oxalique est voisine de celle du rapport stœchiométrique, le spectre des intermédiaires est différent ; on peut le montrer en soustrayant le spectre du permanganate du spectre expérimental.

Pour cela on considère que :

- le spectre initial à $t = 0$ est le spectre du permanganate seul ($\text{Abs}^\lambda_{t=0}$),
- la fraction du permanganate restant à l'instant t est :

$$x = (\text{Abs}^{560}_t / \text{Abs}^{560}_{t=0})$$

(seul l'ion MnO_4^- absorbe à cette longueur d'onde),

– l'absorbance des intermédiaires est :

$$\text{Abs}^\lambda (\text{int})_t = \text{Abs}^\lambda_t - x \cdot \text{Abs}^\lambda_{t=0} \quad (2)$$

Après soustraction, le nouveau spectre tridimensionnel de la figure 8 permet la visualisation de l'évolution des spectres intermédiaires au cours de la réaction.

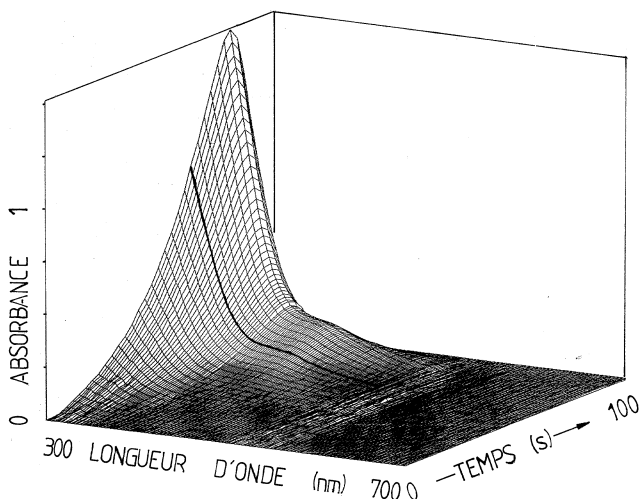
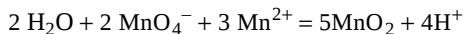


Figure 8 : Spectre en trois dimensions (A , λ , t) des intermédiaires réactionnels de la réaction de la figure 1. Le spectre a été recalculé à l'aide de la relation (2).

On constate bien qu'ils sont tous très différents de celui du $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Il existe donc au moins une autre espèce intermédiaire. On peut l'identifier [8] en comparant le spectre de la figure 9 à ceux de la figure 10, enregistrés au cours de la réaction entre MnO_2 et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. MnO_2 utilisé pour réaliser cette réaction auxiliaire a été formé à partir de la réaction de Guyard :



De l'acide oxalique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 4.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a été ensuite rajouté et on a enregistré l'évolution spectrale de ce mélange réactionnel (figure 10b et 10c). Il se forme du Mn^{3+} qui se complexe aussitôt avec l'acide oxalique pour donner du $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (figure 10d en pointillé).

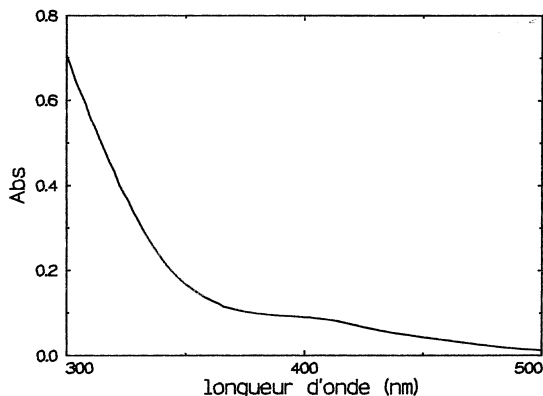


Figure 9 : Spectre des espèces intermédiaires à $t = 66 \text{ s}$ (figure 8, tracé en gras).

Les spectres de la figure 10 sont donc des mélanges en proportion variable de MnO_2 et de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Le spectre intermédiaire de la figure 9 peut donc être interprété aussi comme un mélange de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ et de MnO_2 . Les spectres des espèces Mn(V) et Mn(VI) qui sont connus par ailleurs, n'ont jamais pu être mis en évidence lors de cette étude spectrale.

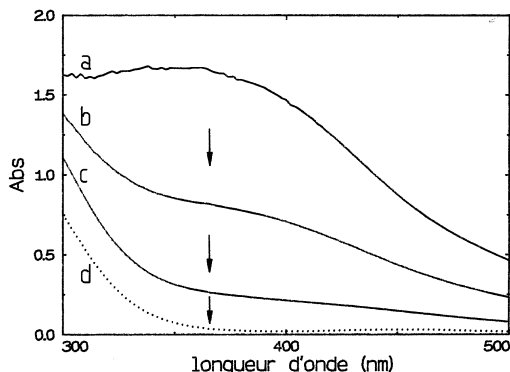


Figure 10 : Évolution du spectre au cours de la réaction entre MnO_2 et l'acide oxalique.

MnO_2 a été formé à partir de la réaction de Guyard ($[\text{MnO}_4^-]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ spectre a).

Un excès d'acide oxalique ($[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 4.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) est ensuite rajouté et on observe alors l'évolution spectrale du mélange (spectres b et c) qui conduit à la formation de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (spectre d en pointillé). Intervalle de temps entre les mesures : trente secondes.

7. MÉCANISME RÉACTIONNEL QUALITATIF

Afin d'interpréter qualitativement l'ensemble des observations expérimentales (autocatalyse, inhibition par l'acide oxalique, accélération par l'acide sulfurique), les processus du tableau 1 peuvent être proposés :

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	(A)
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	(B)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	(C)
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	(D)
$4\text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- + \text{MnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{3+} + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	(E)
$4\text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	(F)
$6\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Mn}^{3+} + 2\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	(G)
$\text{Mn}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	(H)
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	(I)
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{CO}_2^{\circ-}$	(J)
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{CO}_2^{\circ-}$	(K)
$\text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MnC}_2\text{O}_4$	(L)
$2 \text{CO}_2^{\circ-} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	(M)

Tableau 1 : Liste des processus principaux mis en jeu dans le mécanisme de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu sulfurique.

Toutes les étapes représentées dans le tableau 1 respectent le bilan matière et le bilan de charge. Les potentiels standard d'électrode en solution aqueuse à 25°C de quelques couples redox du manganèse sont montrés sur le tableau 2.

Couple	Potentiel
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1,68 V
$\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	1,42 V (en milieu surfurique)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51 V
$\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	1,64 V
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{\text{II}}$	1,23 V

Tableau 2 : Potentiels standard d'électrode en solution aqueuse à 25 °C de quelques couples redox du manganèse [9].

Les valeurs indiquées dans le tableau 2 ainsi que celle du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (– 0.49 V) indiquent que les potentiels standard des différents couples redox ont des valeurs telles ($> 0,4$ V) que les réactions correspondantes sont toujours totales.

Les processus (A), (B), (C) et (D) correspondent aux équilibres de dissociation des deux diacides. Les valeurs correspondantes des pK sont : $\text{pK}_\text{A} = 1,3$; $\text{pK}_\text{B} = 4,3$; $\text{pK}_\text{C} = 0$; $\text{pK}_\text{D} = 2$.

L'étape (E) est la réduction du permanganate par le complexe mono-oxalato-manganèse(II). Elle forme du Mn^{3+} (précurseur du bis-oxalato-manganate(III)) ainsi que de l'autre intermédiaire : MnO_2 . Le mono-oxalato-manganèse(II) nécessaire à cette étape provient de la complexation du Mn^{2+} au cours de l'étape rapide (L) [9] ; sa participation a été proposée pour la première fois par Noyes [10].

Le processus (F) est la réduction directe du permanganate par l'acide oxalique moléculaire ; son importance relative est d'autant plus grande que la concentration initiale d'acide oxalique est élevée. L'introduction de cette étape qui n'est pas signalée dans la littérature a été rendue nécessaire pour interpréter l'augmentation de la vitesse de disparition du permanganate en fonction de la concentration initiale d'acide oxalique (figure 6).

L'étape (G) est la réduction de MnO_2 par l'acide oxalique moléculaire. Elle est plus rapide lorsque $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ est élevée. Dans ces conditions, l'analyse du spectre intermédiaire montre que la proportion relative de MnO_2 est faible, car ce dernier ne peut pas s'accumuler.

L'ion Mn^{3+} ($\text{Mn}^{3+}_{\text{aq}}$) est formé lors des étapes redox (E), (F) et (G). Il est rapidement complexé [11] par les ions oxalates au cours des équilibres (H) et (I) pour donner les complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ et $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Ces deux complexes se décomposent pour donner Mn(II). Toutefois, il faut remarquer que la réduction à partir du mono-oxalato-manganèse(III) (étape J) est plus rapide ($k_J = 3,9 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$) que celle à partir du bis-oxalato-manganate(III) (étape K) ($k_K = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$) [11]. Si la concentration en ions oxalates $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ est faible, la proportion relative de mono-oxalato-manganèse(III) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ augmente et la réduction du Mn(III) est accélérée (passage par la voie J) ; au contraire, si $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ est élevée, c'est le complexe bis-oxalato-manganate(III) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ qui est favorisé et la réduction du Mn(III) est ralentie (passage par la voie K). Dans les deux cas, la concentration de mono-oxalato-manganèse(III) $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ demeure toujours relativement faible, car ce complexe n'a pas été mis en évidence lors de notre étude spectroscopique.

Les anions radicaux $\text{CO}_2^{\circ -}$ formés au cours de ces processus redox se dimérisent instantanément (étape M).

8. INTERPRÉTATION DE L'INFLUENCE DES DEUX DIACIDES

A - Accélération par l'acide sulfurique

L'effet de $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ s'interprète simplement par le déplacement des équilibres de protolyse de l'acide oxalique. Pour $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ donnée, la concentration $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ diminue lorsque $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ augmente. Dans ces conditions, la proportion relative de mono-oxalato-manganèse(III) augmente et la voie de réduction rapide (étape J) est favorisée. Mn(II) est produit plus rapidement, ce qui entraîne conjointement une accélération de l'étape E : les vitesses de disparition du permanganate et des intermédiaires augmentent (figure 4).

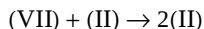
B - Inhibition par l'acide oxalique

Les effets observés lors de la variation de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ peuvent être interprétés de la même façon par le déplacement des équilibres de complexation de l'ion Mn^{3+} . Pour $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ donné, lorsque la concen-

tration en acide oxalique augmente, celle des ions oxalates augmente également ; l'équilibre entre les complexes mono-oxalato-manganèse(III) et bis-oxalato-manganate(III) est déplacé dans le sens de la formation du bis-oxalato-manganate(III). Ce dernier s'accumule, car sa vitesse de décomposition est lente (figure 7). On interprète ainsi l'inhibition par l'acide oxalique; elle est observée sur la disparition de l'intermédiaire dans tout le domaine de concentration exploré. Cet effet d'inhibition s'observe aussi sur la disparition du permanganate mais seulement pour des concentrations d'acide oxalique inférieures à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Cette limitation est due à l'effet inverse provoqué par la participation de l'étape F de réduction directe du permanganate par l'acide oxalique moléculaire.

9. ORIGINE DE L'AUTOCATALYSE

L'effet autocatalytique de Mn(II) peut s'interpréter à partir du processus global : $[(E) + (G) + (J) + (K)]$. En ne considérant que les divers degrés d'oxydation du manganèse et en ne mentionnant ni la participation des réducteurs ni celle des différents complexes, on peut écrire le processus global :



où l'on reconnaît finalement l'écrire formelle d'une autocatalyse bimoléculaire.

A concentration d'acide oxalique voisine du rapport stœchiométrique, la concentration de ce dernier devient négligeable en fin de réaction et son effet d'inhibition s'annule. Cela entraîne une levée d'inhibition qui vient s'ajouter à l'effet autocatalytique précédent.

10. CONCLUSION

La réaction permanganate/acide oxalique présente des propriétés cinétiques conduisant à une grande richesse de comportements (autocatalyse, inhibition). Son mécanisme est complexe et il n'est pas encore entièrement élucidé dans le détail. Toutefois, les travaux entrepris ces dernières années en utilisant des moyens de simulation et d'ajustement numériques ont permis de mettre en évidence les principales étapes-clés nécessaires pour interpréter l'ensemble des données expérimentales.

Deux intermédiaires réactionnels ont été observés : le bis-oxalato-manganate(III) et MnO_2 . Leur proportion relative dépend des concentrations initiales d'acide oxalique et d'acide sulfurique. Dans tous les cas, la disparition du permanganate précède celle des espèces intermédiaires. Lorsque la concentration initiale en acide oxalique est élevée, le bis-oxalato-manganate(III) subsiste longtemps et confère alors aux solutions une coloration jaune qui s'éclaircit peu à peu.

A cause de la présence de ces intermédiaires, l'équation de bilan matière utilisée en manganimétrie (1) n'est valable que lorsque la réaction est totalement terminée. Lorsqu'on ne tient pas compte de la complexité de la réaction et de la présence des intermédiaires, des erreurs peuvent être commises, par exemple [12] :

«Les ions MnO_4^- sont violets. Il est donc possible de suivre la formation des produits de la réaction grâce à la décoloration de la solution».

Cette affirmation est fausse, car elle ne tient pas compte de la présence et de la persistance des intermédiaires.

11. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les solutions sont préparées à partir de produits commerciaux. KMnO_4 ($M = 158.03$) ; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 169.02$) ; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 268.1$), H_2SO_4 ($M = 98.07$) ; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126.07$).

Ces produits sont dissous dans de l'eau bidistillée. Les expériences d'une même série sont effectuées en deux jours au plus. La solution de permanganate est acidifiée $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ pour limiter la formation de MnO_2 . Si on n'acidifie pas, la formation de MnO_2 est beaucoup plus rapide et il se dépose sur les parois de la verrerie.

Les mesures spectrophotométriques sont effectuées dans des cuves en quartz d'un centimètre de trajet optique, à une température contrôlée de 25°C et sous agitation continue.

Les concentrations initiales $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ relatives aux différentes expériences sont présentées sur la figure 11.

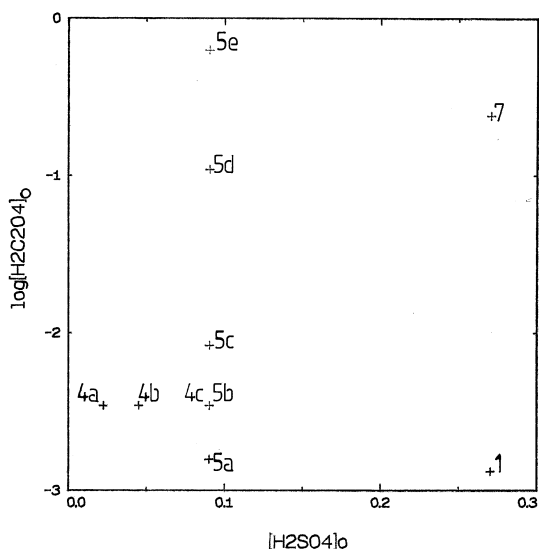


Figure 11 : Concentrations initiales $[H_2C_2O_4]_0$ (en échelle logarithmique) et $[H_2SO_4]_0$ (en échelle linéaire) des diverses expériences réalisées ($[KMnO_4]_0 = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). La numérotation renvoie aux figures correspondantes.

Préparation de $[Mn(C_2O_4)_2]^-$.

On fait réagir l'acétate de Mn(III) commercial sur un excès d'acide oxalique en solution aqueuse (rapport molaire $[H_2C_2O_4]/[Mn(III)] > 20$). Le $[Mn(C_2O_4)_2]^-$ est obtenu instantanément (couleur jaune) : sa concentration initiale est celle de l'acétate de Mn(III) introduite au départ. Dans ces conditions, la proportion de $[Mn(C_2O_4)]^+$ demeure négligeable ($< 3 \%$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.-V. HARCOURT et W. ESSON - Philos. Trans. R. Soc. London, 1866, p. 156-93.
- [2] Chimie, Terminale C, D, E, Coll. Hatier, p. 282. (1989). (ISBN 2-218-02030-0)
- [3] V. PIMIENTA - Thèse de l'Université P. Sabatier n° 1635 (1993).
- [4] V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LÉVY et J.-C. MICHEAU - J. Phys. Chem., **1992**, 96, 9298-301

- [5] J.-T. WROBLESKI and G.-J. LONG - J. Chem. Educ., **1977**, 54, 75-79
- [6] N. GANPATHISUBRAMANIAN - J. Phys. Chem., **1988**, 92, 414-17.
- [7] L. ADAMCIKOVA, A. KRIZOVA et I. VALENT - Trans. Met. Chem., **1993**, 18, 2218-20.
- [8] J.-F. PEREZ-BENITO, E. BRILLAS et R. POUPLANA - Inorg. Chem., **1989**, 28, 390-2.
- [9] M. BERNARD et F. BUSNOT - Usuel de Chimie Générale et Minérale, 1984, Bordas, Paris ISBN: 2-04-015550-3.
- [10] a) S.-J. ADLER et R.-M. NOYES - J. Amer. Chem. Soc., **1955**, 77, 2036-42.
b) J.-M. MALCOLM et R.M. NOYES - J. Amer. Chem. Soc., **1952**, 74, 2769-75.
- [11] a) H. TAUBE - J. Amer. Chem. Soc., **1947**, 69, 1418-28.
b) H. TAUBE - J. Amer. Chem. Soc., **1948**, 70, 1216-20.
- [12] Chimie Terminale C et E, Coll. Cros, Belin, p. 224. (1989). (ISBN 2-7011-1230-3).