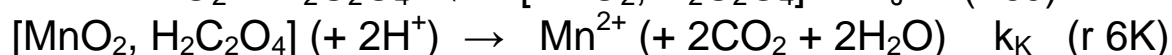
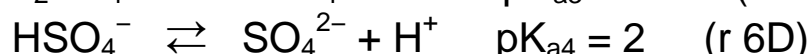
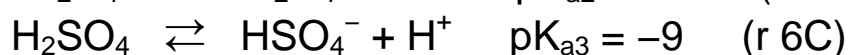
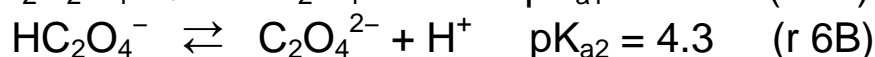




## SA - EXERCICE 25

### REDUCTION DU *Mn(IV)*



### 1. Programmation : pré-équilibres

Comme pour la réduction du *Mn(III)* ([exercice 24](#)), il faut, pour la réduction du *Mn(IV)*, pré-équilibrer les réactions (6A) à (6J). La méthode est identique.

[Télécharger \*MnIV\\_pre\\_eq\\_10exp.cpp\*](#)

La structure est donc la même et ne demande pas de nouveaux commentaires. Nous avons juste marqué en rouge ci-dessous les lignes de `fappel` qui diffèrent (en plus, bien entendu, des équations dans les fonctions `pre_equilibre` et `eqdiff`).

```
//-----  
1 void fappel()  
2 {  
3     for (int i = 0; i < np; ++i)  
4         p[i] = fabs(p[i]);  
  
5     //déclarations spécifiques pour srksta :  
6     Sa_data cal[NVAR][3];  
7     Sa_data indl[3];  
  
8     for (int k = 0; k < nexp; k++)  
9     {  
10        // A - pré-équilibres H2C2O4/H2SO4:  
11        eq_system = pre_equilibre;  
12        n_diff = 9;  
13        // initialisation cal :  
14        for (int j = 0; j < n_diff; ++j)
```

```

15     for (int m = 0; m < 3; ++m)
16         cal[j][m] = 0;
17     cal[0][0] = p[12+k]; // [H2C2O4] total initial
18     cal[3][0] = p[22+k]; // [H2SO4] total initial
19     cal[7][0] = p[32+k]; // [MnO2] total initial

21     srksta(n_diff, cal, ind1, 0, 0, 0, h0, tol, iset, jacob, h_compt, c_min);
22     // recopie de l'équilibre dans Ca
23     for (int j = 0; j < n_diff; ++j)
24         Ca(k,j,0) = cal[j][2];

25     // B - cinétique :
26     eq_system = eqdiff;
27     n_diff = 10;
28     first_var = k*nv_mod;

29     srkvi(n_diff, &ca[first_var], ind, npt, h0, tol, iset, jacob, h_compt, c_min);

30     for (int i = 0; i < npt; ++i)
31         // Abs. due à [MnO2]total ; p[15] = l*epsilon :
32         Ca(k,10,i) = p[11]*(Ca(k,7,i)+Ca(k,8,i));
33     }
34 }
//-----

```

Noter que pour le calcul de l'absorbance, on considère le  $MnO_2$  total, libre plus associé, en leur donnant le même coefficient d'extinction molaire (ligne 32).

Le fichier expérimental comportant 10 expériences, dans le fichier `.sac`, on a affecté cette fois  $p[12 \text{ à } 21]$  aux 10 concentrations initiales d'acide oxalique total,  $p[22 \text{ à } 31]$  à celles de l'acide sulfurique, et  $p[32 \text{ à } 41]$  à celles du  $Mn(IV)$  (lignes 17 à 19).

## 2. Optimisation / Simulation

[Télécharger MnIV\\_pre\\_eq\\_10exp.sac](#)

[Télécharger MnIV\\_10exp.exp](#)

Le fichier `MnIV_pre_eq_10exp.sac` contient les paramètres,  $K_J$  ( $p[8]/p[9]$ ) et  $k_K$  ( $p[10]$ ) optimisés.  $p[9]$  est fixé arbitrairement à 100 afin d'assurer une mise à l'équilibre rapide.

Le fichier expérimental, `MnIV_10exp.exp`, est en mode *Multi* et doit donc être lu comme tel. Les trois premières expériences sont des cinétiques complètes données par l'absorbance à 400 nm (variable 10). Les sept suivantes ne comportent qu'un seul point, correspondant au  $t_{1/2}$ , où l'absorbance est la moitié de la valeur initiale. Le calcul donnera la cinétique complète pour ces expériences et montrera qu'elles passent, ou non, par le point  $t_{1/2}$ .

Vous observerez que les trois cinétiques complètes, proches de l'ordre 1, ne sont pas parfaitement ajustées. Le point le plus important ici, comme pour la réduction du  $Mn(III)$ , est d'obtenir le bon échelonnement des cinétiques en fonction des concentrations initiales, le but final recherché étant d'expliquer le comportement particulier de la réaction  $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$ . Comme montré sur la [figure VI.20](#), simple transcription des résultats de l'optimisation, l'échelonnement obtenu ici, avec un modèle réduit à un nombre minimum de réactions, est en accord avec l'expérience.