Ch 5	Étude cinétique d'une transformation : suivi par un capteur de pression

I. Étude expérimentale.

1. Expérience (à lire entièrement avant de commencer).

- Régler le générateur qui alimente le capteur de pression à la tension U = 10,0 V et ne plus y toucher par la suite. Relier le capteur de pression à ce générateur.
- Brancher le voltmètre à la sortie de ce capteur (calibre 200 mV = 0,2 V).
- Introduire 50 mL (éprouvette graduée) d'acide chlorhydrique à **0,3 mol.L^{-1}** dans un flacon de 150 mL.
- Un morceau de ruban de magnésium de longueur 4,0 cm est jeté dans l'acide chlorhydrique à l'instant t = 0. Sans tarder, adapter le bouchon au flacon en le pressant fermement et relever aussitôt la valeur de la tension à cet instant (U_0).

➔ **Relever ensuite la tension lue sur le voltmètre (U) toutes les minutes jusqu'à 15 minutes.**

Regrouper vos mesures de U = f(t) dans un tableau pour t de 0 à 15 min en prévoyant d'ajouter une ligne supplémentaire à ce tableau.

NB : la masse de 40,0 cm de magnésium est _____ g.

- Maintenir le flacon complètement immergé dans une petite bassine d'eau froide (prise au robinet) afin que la température reste constante et aussi pour vérifier l'étanchéité du système en constatant qu'aucune bulle ne vient sortir du flacon.
- Attention le bouchon risque de sauter au cours de la manipulation ! Il faut donc le maintenir fermement en place pendant toute l'expérience.
- Le morceau de magnésium doit être enroulé légèrement sur lui-même avant d'être introduit dans le flacon pour éviter qu'il ne colle aux parois.

2. Observations.

Voir le tableau précédent et calculer $\Delta U = U - U_0$.

Tracer la courbe représentative $\Delta U = f(t)$. Sur l'axe vertical ΔU sera placée à gauche de celui-ci.

3. Interprétations : principe de ce suivi cinétique.

La transformation étudiée consiste à faire réagir, dans un flacon fermé à volume constant, un morceau de magnésium avec de l'acide chlorhydrique en excès.

L'équation de la réaction associée à la transformation réalisée est:

$$Mg_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}.$$

Le manomètre (capteur) permet de mesurer à chaque instant la surpression Δp due au dégagement de dihydrogène dans le flacon : $\Delta p = p_{flacon} - p_{atm}$

À chaque instant, la surpression est proportionnelle à la quantité de dihydrogène, n_{H2} formée depuis le début de l'expérience ; le suivi de la surpression Δp dans cette expérience, permet d'accéder très simplement à l'avancement x de la réaction et d'étudier son évolution au cours du temps.

Le flacon est plongé dans l'eau pour assurer une température constante au milieu (indispensable car la réaction est exothermique et l'élévation de température accélère la réaction et modifie la pression dans le « réacteur »).

II. Questions.

1. S'agit-il d'une oxydoréduction ? Justifier. Déterminer le réactif limitant de la transformation étudiée ici. En déduire l'avancement final x_f ou x_{max}. Quelle observation expérimentale permet de confirmer la nature du réactif limitant ?
2. Compléter le tableau descriptif ci-dessous. Établir la relation entre l'avancement x et la quantité n_{H2} de dihydrogène formée à chaque instant.
3. Trouver la relation qui lie x à la tension ΔU et les valeurs de ΔU_{max} et x_{max}. Graduer alors l'axe vertical de la courbe précédente en portant x à droite. Indiquer l'unité et la graduation pour x.
4. Exploiter la courbe d'évolution de l'avancement x en fonction du temps pour déterminer le temps de demi-réaction.
5. Que peut-on dire de la vitesse de réaction au cours de la transformation ?

Tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation.

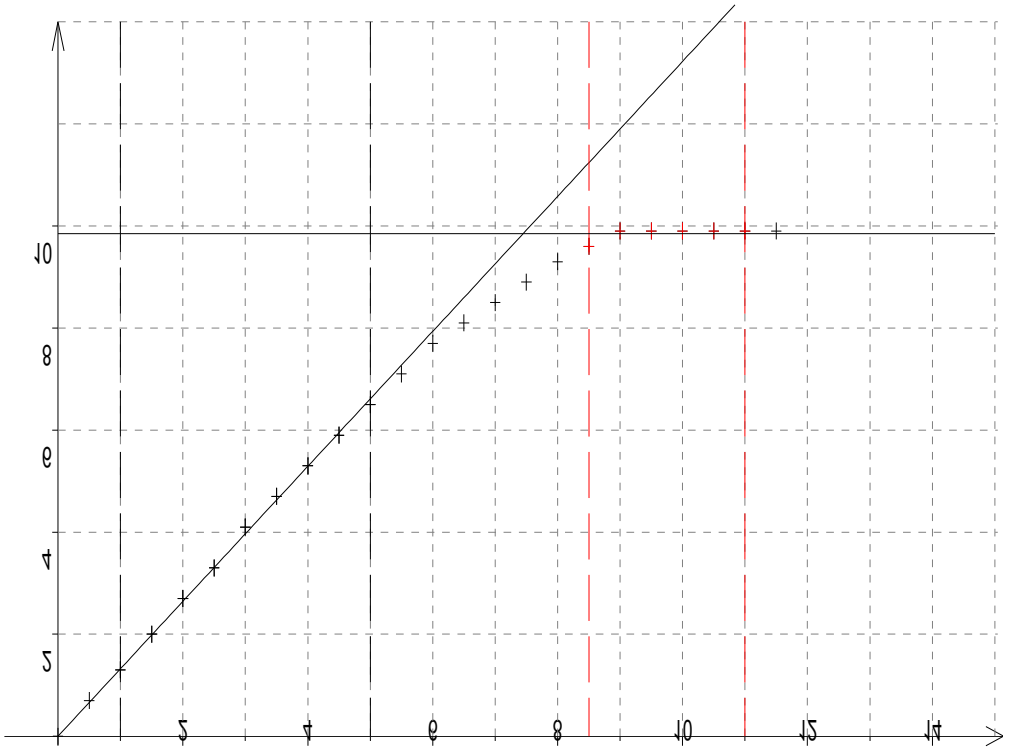
Équation de la réaction	$Mg_{(s)}$	+ $2H_3O^+_{(aq)}$ =	$Mg^{2+}_{(aq)}$ +	$H_{2(g)}$	+ $2H_2O_{(l)}$
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$n_i(Mg)$	$n_i(H_3O^+)$	0	0	❖
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)			x	x	❖
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0				❖

❖ = Beaucoup. Mg = 24,3 g.mol^{-1}

Ex II. 2 et 3 Antilles Guyane 2008.

III. Interprétations.

Courbe obtenue.



Il apparaît que la courbe d'évolution de la tension ΔU peut être assimilée à deux portions de droite :

- Pour 0 < t < 5 min ΔU est proportionnelle à t.
- Pour 9 < t < 15 min ΔU = constante.

Relation entre ΔU et l'avancement de la réaction.

La tension ΔU est proportionnelle à la surpression Δp due au dégagement de dihydrogène (différence entre la pression mesurée et la pression atmophérique initiale p_0)

À chaque instant, on exprime la relation de proportionnalité qui permet de calculer $n(H_2)$ et donc d'accéder à l'avancement x à partir de la relation du gaz parfait vue en 2nde : $p.V = n . R . T$

Ainsi initialement on a $p_0 = n . \frac{R.T}{V}$ où n = quantité de matière des espèces gazeuses présentes dans l'air du flacon de volume V et p_0 la pression atmosphérique.

Au cours de la transformation, il se forme du dihydrogène et la pression devient $p = [n(H_2) + n].\frac{R.T}{V}$

$\Delta p = p - p_0 = [n(H_2) + n].\frac{R.T}{V} - n . \frac{R.T}{V} = n(H_2).\frac{R.T}{V}$.

Ce qui signifie que Δp est proportionnelle à $n(H_2)$ donc à $x = n(H_2)$.

Or $\Delta U = \alpha . \Delta p$ d'après le constructeur du capteur de pression (α est une constante). Le constructeur du capteur indique que la tension relevée est proportionnelle à la différence de pression entre les 2 entrées du capteur).

Donc ΔU est proportionnelle à $x \Rightarrow \Delta U = k . x$

$\frac{\Delta U}{\Delta U_{max}} = \frac{x}{x_{max}}$ où x_{max} est l'avancement maximum déterminé à la disparition du magnésium (réactif limitant) et ΔU_{max} est lue sur la courbe (environ 10 mV avec 4 cm de Mg soit $1{,}5.10^{-3}$ mol environ).

Alors $x = \Delta U . \frac{x_{max}}{\Delta U_{max}}$.

L'avancement de la réaction x est donc proportionnel à ΔU.

Vitesse de réaction.

La vitesse de réaction est proportionnelle à $\frac{dx}{dt}$ donc proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe x = f(t)

- Pour 0 < t < 5 min ΔU (donc x) est proportionnelle à t : la vitesse de réaction est constante (la concentration molaire en ions oxonium est quasiment constante et le magnésium est sous forme solide).
- Pour 9 < t < 15 min ΔU donc x = constante : la vitesse de réaction est nulle. La transformation est terminée car le réactif limitant a été entièrement consommé.