

CORRECTION

Exercice I : CORROSION DES GOUTTIÈRES

1. Suivi cinétique de la transformation

1.1. Tableau d'évolution du système :

Équation chimique		$\text{Zn (s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	$n(\text{Zn})_i$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i$	0	0	en excès
État en cours de transformation	x	$n(\text{Zn})_i - x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$	x	x	en excès
État final	$x_{\max}$	$n(\text{Zn})_i - x_{\max}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$	en excès

1.2.

➤ Si le zinc est le réactif limitant, alors il est totalement consommé donc : $n(\text{Zn})_i - x_{\max} = 0$

soit alors $x_{\max} = n(\text{Zn})_i = m/M$

$$x_{\max} = 0,50 / 65,4 = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 7,6 \text{ mmol}$$

➤ Si l'ion oxonium est le réactif limitant alors : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\max} = 0$, soit

$$x_{\max} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i / 2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].V}{2}$$

$$x_{\max} = \frac{0,40 \cdot 75,0 \cdot 10^{-3}}{2} = 15 \times 10^{-3} \text{ mol} = 15 \text{ mmol.}$$

Le réactif limitant est le zinc car il conduit à la valeur de l'avancement maximal la plus petit,

$$x_{\max} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 7,6 \text{ mmol}$$

1.3.1. D'après le tableau d'avancement, $n(\text{H}_2) = x$ et d'après le texte $(P - P_i).V_{\text{gaz}} = n(\text{H}_2).R.T$

$$\text{donc } x = \frac{(P - P_i).V_{\text{gaz}}}{R.T} \quad (*)$$

1.3.2. Pour $P = P_{\max}$ on a alors $x = x_{\max}$

$$\text{D'après 1.3.1. } x_{\max} = \frac{(P_{\max} - P_i).V_{\text{gaz}}}{R.T} \quad (**)$$

En divisant (*) par (**) on trouve la relation demandée.

1.3.3. Voir figure ci-après. L'échelle verticale de la figure est $1 \text{ cm} \rightarrow 1 \text{ mmol}$.

Pour $t > 200 \text{ min}$, $x = \text{cte} = x_{\text{max}}$; on mesure pour $x_{\text{max}} \rightarrow 7,6 \text{ cm}$ soit $x_{\text{max}} = 7,6 \text{ mmol}$.

Cette valeur est égale à celle calculée en 1.2.

1.3.4. Pour $t = 50,0 \text{ min}$, $P = 1452 \text{ hPa}$. D'autre part $P_i = 1020 \text{ hPa}$ et on lit $P_{\text{max}} = 1757 \text{ hPa}$.

On utilise l'expression obtenue en 1.3.2 : $x = 7,6 \times 10^{-3} \times \frac{1452 - 1020}{1757 - 1020}$

$$x = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4,5 \text{ mmol}$$

Vérification sur la courbe voir ci-après.

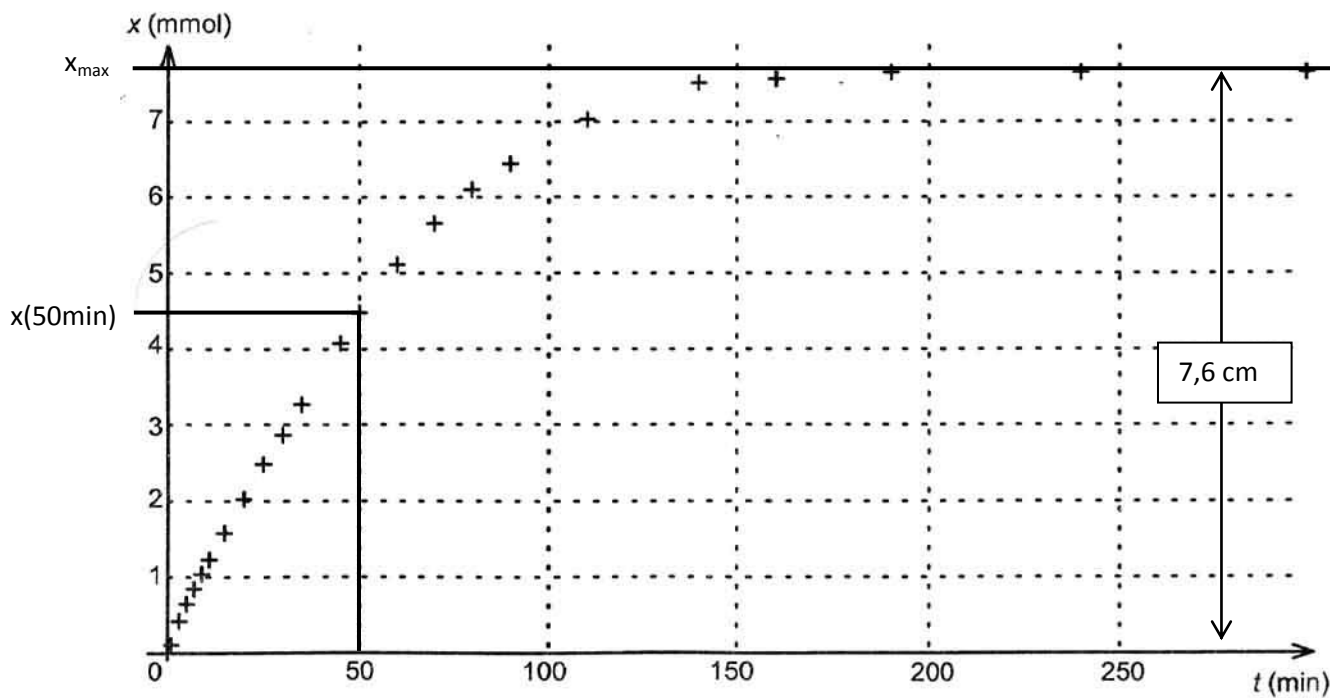


Figure 2

1.4. Par définition l'expression de la vitesse volumique est $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$.

Le terme $\frac{dx}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $x(t)$ à la date t .

v est proportionnelle à $\frac{dx}{dt}$.

$\frac{dx}{dt}$ est initialement élevé puis diminue au cours du temps, jusqu'à devenir nul pour $t > 200,0 \text{ min}$. La vitesse est donc élevée initialement puis diminue progressivement.

2. Facteurs cinétiques

2.1. Influence de la concentration en ion oxonium

La concentration initiale en ions oxonium est un facteur cinétique, plus elle est élevée et plus la vitesse initiale de réaction est élevée.

$$[H_3O^+]_{\text{exp } 1} > [H_3O^+]_{\text{exp } 3} > [H_3O^+]_{\text{exp } 2}$$

donc $v_1 > v_3 > v_2$

$$\text{ou } \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{expé.1}} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{expé.3}} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{expé.2}}$$

Observons les tangentes aux courbes (a), (b) et (c) en $t = 0$ min. Dans ce cas il est difficile de voir quelle tangente possède le plus grand coefficient directeur.

Raisonnons autrement

pour la courbe (a) $x = 3$ mmol pour $t = 26$ min

pour la courbe (b) $x = 3$ mmol pour $t = 28$ min

pour la courbe (c) $x = 3$ mmol pour $t = 35$ min

Donc on peut dire que $v(a) > v(b) > v(c)$.

On associe la courbe (a) à l'expérience 1, la courbe (b) à l'expérience 3 et la courbe (c) à l'expérience 2.

2.2. Influence de la forme du zinc (division et état de surface)

2.2.1. Pour l'expérience 4, la vitesse de réaction est plus élevée que pour l'expérience 5. La poudre de zinc réagit plus rapidement avec l'acide que la grenaille de zinc.

La poudre de zinc offre une plus grande surface de contact avec la solution. Plus la surface de contact est grande et plus la réaction est rapide.

2.2.2 Pour l'expérience 6, l'avancement croît de façon très lente. Il n'y a presque pas de réaction entre le zinc et la solution d'acide. La couche de carbonate de zinc protège le métal de l'attaque acide.

2.3. Pluies acides et gouttières

Facteurs cinétiques :

- concentration en ions H_3O^+ : les eaux de pluies sont peu concentrées en ions H_3O^+ , la vitesse de réaction est donc lente;

- surface du zinc en contact : une gouttière offre une faible surface de contact par rapport à la poudre de zinc, là encore la vitesse de réaction sera lente;

- couche de carbonate de zinc : cette couche réduit fortement la surface de contact entre le zinc et les pluies acides, elle diminue fortement la vitesse de réaction;

Tous ces facteurs expliquent la longévité des gouttières en zinc.