

PROBLEME 1 CORRIGE : Suivi temporel d'une transformation - vitesse de réaction**EXERCICE 1 : CORROSION DES GOUTTIÈRES PAR LES EAUX DE PLUIES**

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs.

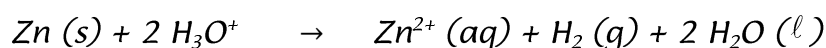
Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données :

Masse molaire atomique du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



Le volume V de la solution est supposé constant durant l'expérience.

1. Suivi cinétique de la transformation

Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté sur la figure 1.

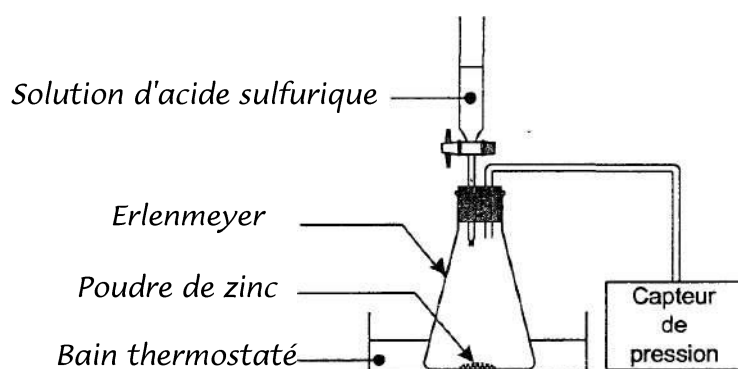


Figure 1

À l'instant de date $t = 0 \text{ s}$, on verse rapidement, sur $0,50 \text{ g}$ de poudre de zinc, $75,0 \text{ mL}$ de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium H_3O^+ égale à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1020 \text{ hPa}$.

La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.

Le graphe de la figure 2 donne les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression., sont reportées

Le tableau suivant est un extrait des mesures :

t (min)	0	3,0	20,0	50,0	90,0	160,0	190,0	240,0	300,0
P (hPa)	1020	1060	1215	1452	1641	1749	1757	1757	1757

1.1. Dresser le tableau d'évolution du système .

1.2. En déduire la valeur de l'avancement maximal $x_{\max}$. Quel est le réactif limitant ?

1.3. On considère que le dihydrogène libéré par la réaction est un gaz parfait. À chaque instant la surpression $(P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer : $(P - P_i)V_{\text{gaz}} = n(\text{H}_2)RT$, où P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$ s, P la pression mesurée par le capteur et T la température du milieu (maintenue constante pendant l'expérience).

1.3.1. Quelle est la relation donnant l'avancement x de la réaction en fonction de $(P - P_i)$, V_{gaz} , R et T ?

1.3.2. On note $P_{\max}$ la pression mesurée à l'état final. Écrire la relation donnant l'avancement $x_{\max}$ en fonction de $P_{\max}$, P_i , V_{gaz} , R et T .

En déduire la relation donnant l'avancement x : $x = x_{\max} \left(\frac{P - P_i}{P_{\max} - P_i} \right)$

La courbe donnant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps est représentée sur la figure 2.

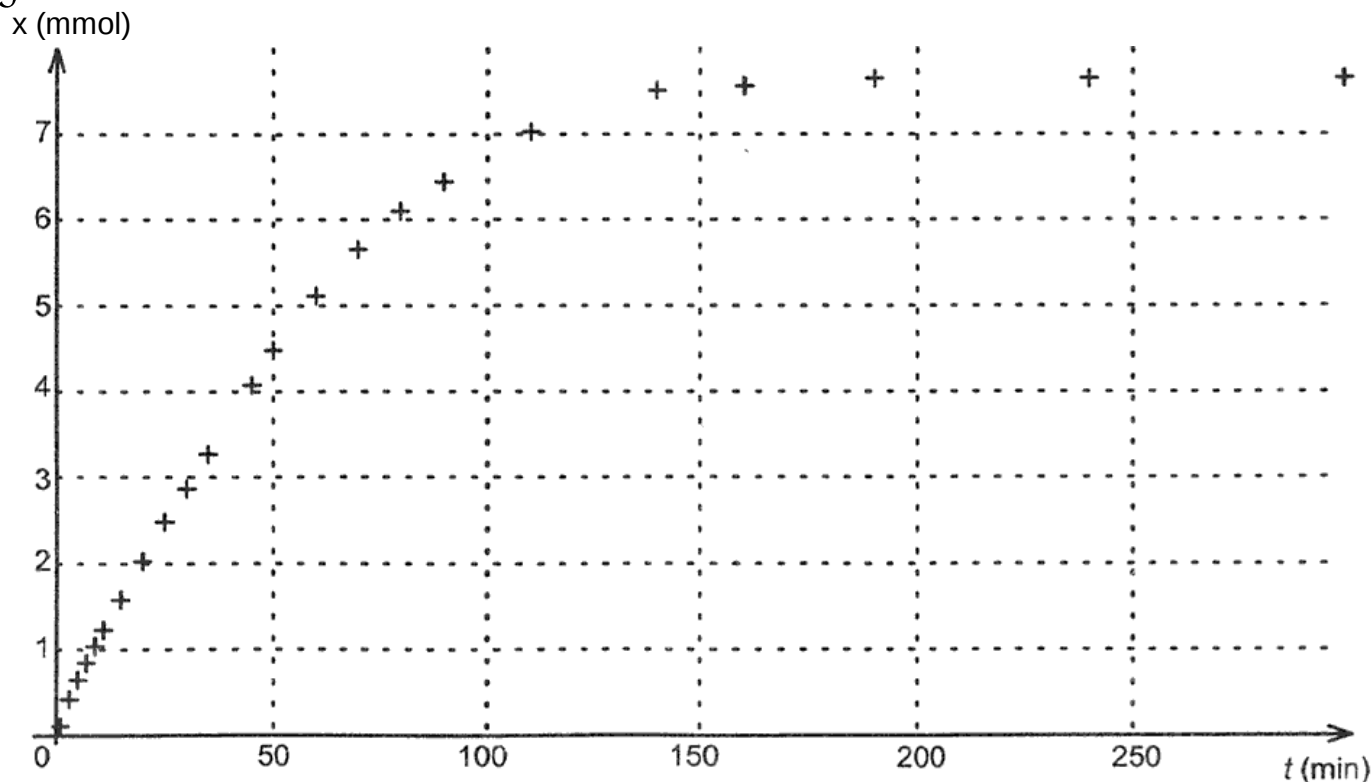


Figure 2

1.3.3. Vérifier à l'aide de la courbe la valeur de $x_{\max}$ trouvée au 1.2.

1.3.4. À l'aide du tableau des résultats, déterminer la valeur de l'avancement à la date $t = 50,0 \text{ min}$.
Vérifier cette valeur sur la courbe.

1.4. Comment peut-on déduire de la figure 2 l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours de la transformation chimique étudiée ? Décrire qualitativement cette évolution.

2. Facteurs cinétiques

2.1. Influence de la concentration en ions oxonium :

On reprend le montage précédent (figure 1) et on réalise les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L ⁻¹	0,25 mol.L ⁻¹	0,40 mol.L ⁻¹

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la figure 3 ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'avancement de la réaction lors des 50 premières minutes.

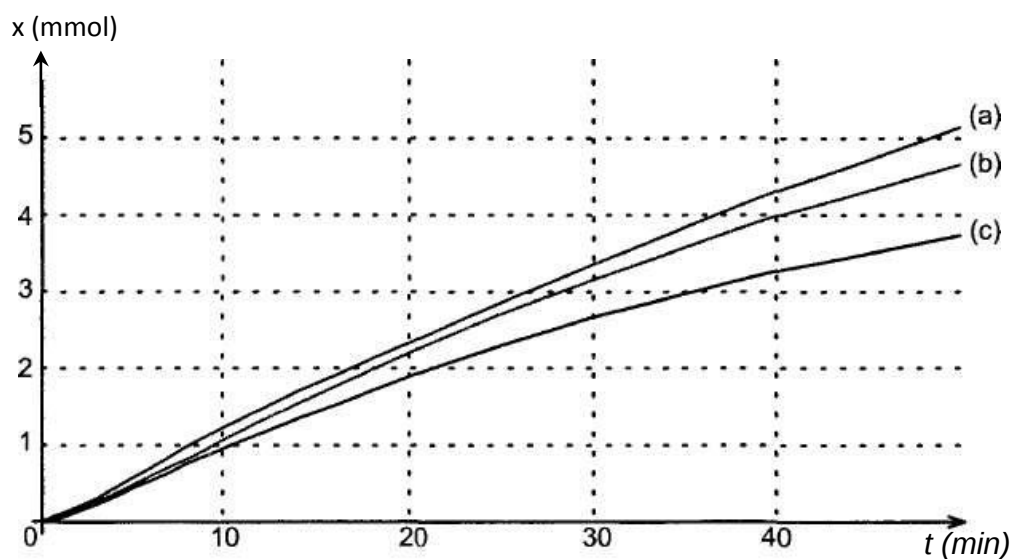


Figure 3

Associer à chacune des courbes de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

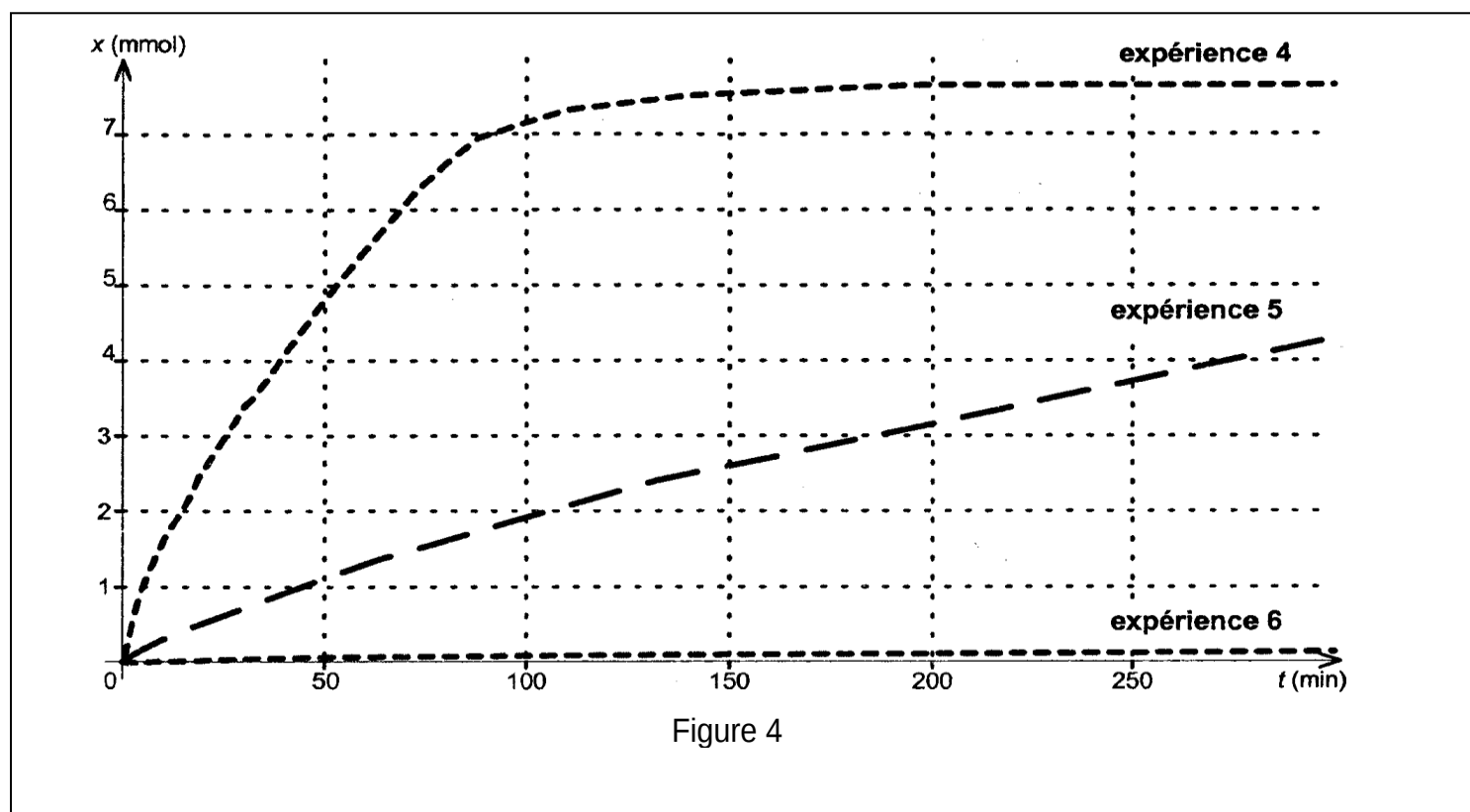
2.2. Influence de la forme du zinc (division et état de surface) :

On reprend le montage de la figure 1 et on réalise trois nouvelles expériences :

- avec de la poudre de zinc ;
- avec de la grenaille de zinc récemment fabriquée ;
- avec de la grenaille de zinc de fabrication ancienne.

	Expérience 4	Expérience 5	Expérience 6
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	grenaille	grenaille de zinc de fabrication ancienne recouverte d'une couche de carbonate de zinc
Volume de la solution d'acide sulfurique versé	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹

On trace les courbes $x = f(t)$ pour les trois expériences et on obtient la figure 4 page suivante :



2.2.1. À partir des courbes obtenues lors des expériences 4 et 5, indiquer quelle est l'influence de la surface du zinc en contact avec la solution sur la vitesse de réaction.

2.2.2. En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné.

À partir des courbes obtenues, indiquer quelle est l'influence de cette couche de carbonate de zinc sur la vitesse de réaction.

2.3. Pluies acides et gouttières

Les précipitations naturelles et non polluées ont un pH acide. Leur acidité est due au dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau.

la valeur moyenne de la concentration en ions oxonium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie est faible de l'ordre $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la question 2. permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

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

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

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

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 $(P - P_i) \cdot V_{\text{gaz}} = n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T$

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

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

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

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.

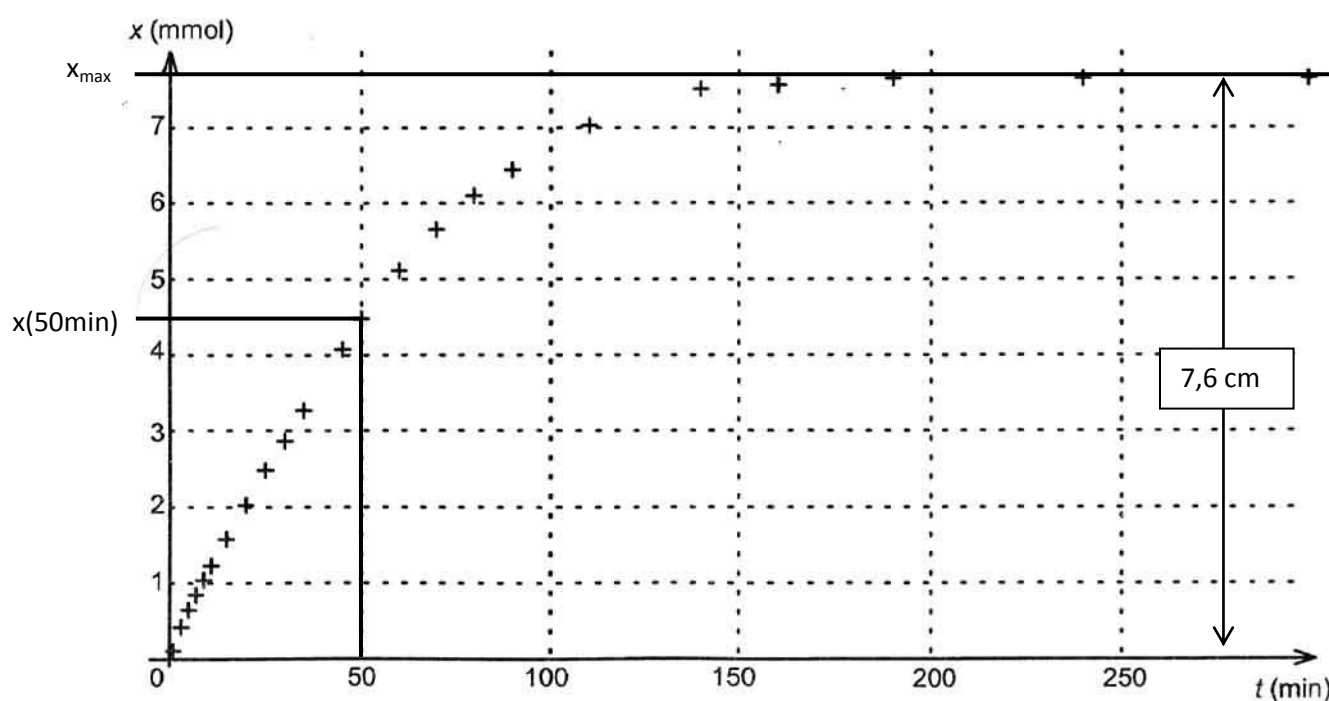


Figure 2

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.

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

$$\text{donc } v_1 > v_3 > v_2$$

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

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.