

CORROSION DES GOUTTIÈRES (France métropole 2006)

1. Suivi cinétique de la transformation

1.1 Tableau d'avancement

| Équation chimique | | $\text{Zn (s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$ | | | | |
|---------------------------------|------------------|---|---|------------|------------|-------|
| 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 | excès |
| État en cours de transformation | x | $n(\text{Zn})_i - x$ | $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$ | x | x | excès |
| État final | x_{\max} | $n(\text{Zn})_i - x_{\max}$ | $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\max}$ | x_{\max} | x_{\max} | excès |

1.2. Détermination du réactif limitant :

Si le zinc est limitant alors sa quantité de matière à l'état finale est nulle :

$$n(\text{Zn})_i - x_{\max} = 0$$

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

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

Si l'ion oxonium est limitant alors sa quantité de matière à l'état finale est nulle

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{\max} = 0, \text{ soit } x_{\max} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i / 2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \cdot V / 2$$

$$x_{\max} = \frac{0,40 \times 75,0 \times 10^{-3}}{2} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

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

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

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

$$x = \frac{(P - P_i) \cdot V}{R \cdot T}$$

1.3.2. Pour $P = P_{\max}$ alors $x = x_{\max}$ or :

$$x = \frac{(P - P_i) \cdot V}{R \cdot T} \text{ donc } x_{\max} = \frac{(P_{\max} - P_i) \cdot V}{R \cdot T}$$

en faisant le rapport de x/x_{\max} on élimine $R \cdot T$:

$$\frac{x}{x_{\max}} = \frac{(P - P_i) \cdot V}{R \cdot T} \cdot \frac{R \cdot T}{(P_{\max} - P_i) \cdot V}$$

$$\text{donc : } x = x_{\max} \left(\frac{P - P_i}{P_{\max} - P_i} \right)$$

1.3.3. D'après la figure 2 : $x_{\max} = 7,5 \text{ mmol}$

or la valeur calculée 1.2 est $x_{\max} = 7,6 \text{ mmol}$: les 2 valeurs sont similaires.

1.3.4.

Pour $t = 50,0$ min, $P = 1452$ hPa et :
 $P_i = 1020$ hPa
et $P_{max} = 1757$ hPa.
or : $x = x_{max}$

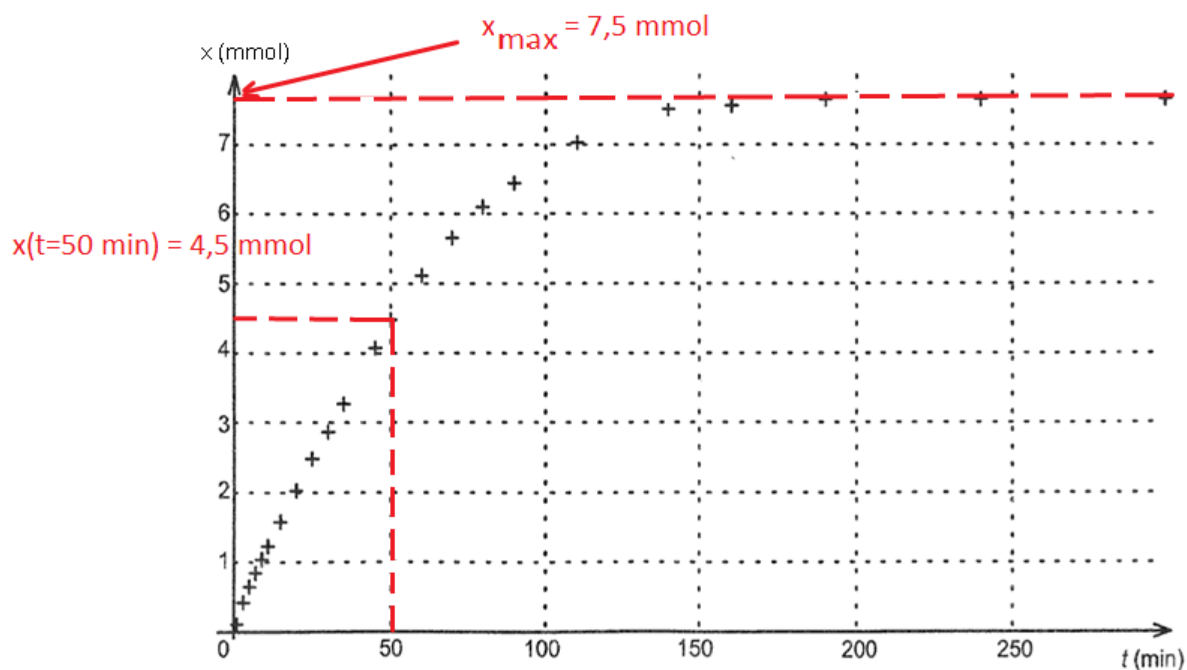


Figure 2

$$\left(\frac{P - P_i}{P_{max} - P_i} \right)$$

$$x = 7,6 \times 10^{-3} \cdot \frac{1452 \times 10^2 - 1020 \times 10^2}{1757 \times 10^2 - 1020 \times 10^2}$$

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

Graphiquement on retrouve pour $t = 50$ min la valeur $x_{max} = 4,5$ mmol.

1.4. programme 2001/2011 à regarder par curiosité!

La vitesse volumique de réaction à l'instant t est égale à la dérivée de l'avancement au cours du temps divisée par le volume V de solution :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right)_t$$

La vitesse est proportionnelle à la dérivée de x par rapport au temps. Or la dérivée est égale à la pente de la tangente à la courbe à l'instant t . Cette pente diminuant au cours du temps la vitesse diminue également.

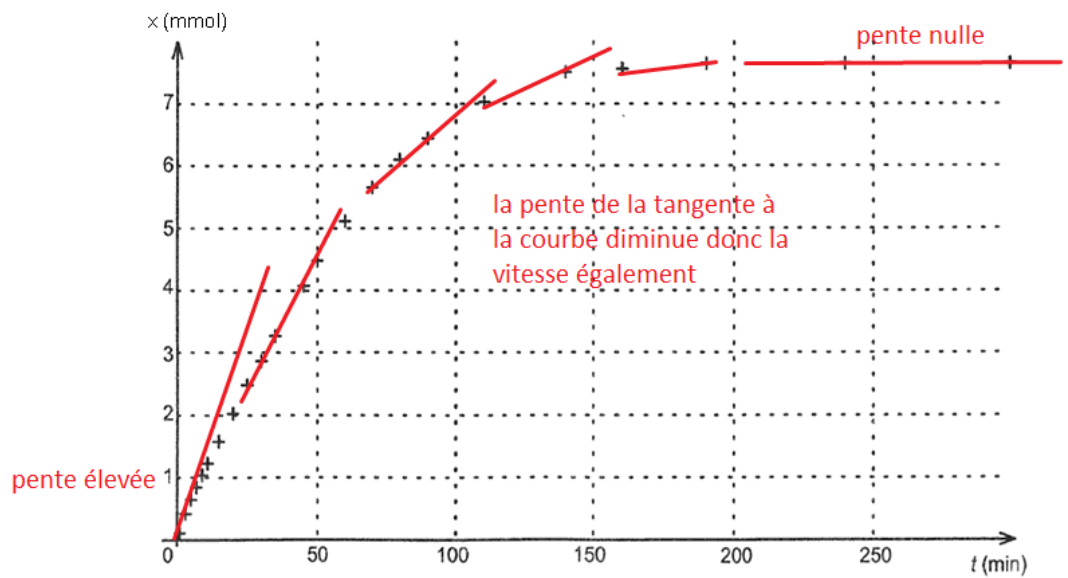


Figure 2

1.5 Calcul de $v(0)$. Soit 2 points M_1 et M_2 de la tangente à la courbe à $t = 0$ s :
 $M_1(t_1 = 0 \text{ min} ; x_1 = 0 \text{ mmol})$ et $M_2(t_2 = 50 \text{ min} ; x_2 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol})$

La pente de la tangente à la courbe vaut :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_0} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{7,0 \times 10^{-2}}{50} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

La vitesse à l'instant $t = 0$ s vaut :

$$v(t_0) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_0} = \frac{1,4 \times 10^{-3}}{75 \times 10^{-3}}$$

$$v(t_0) = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

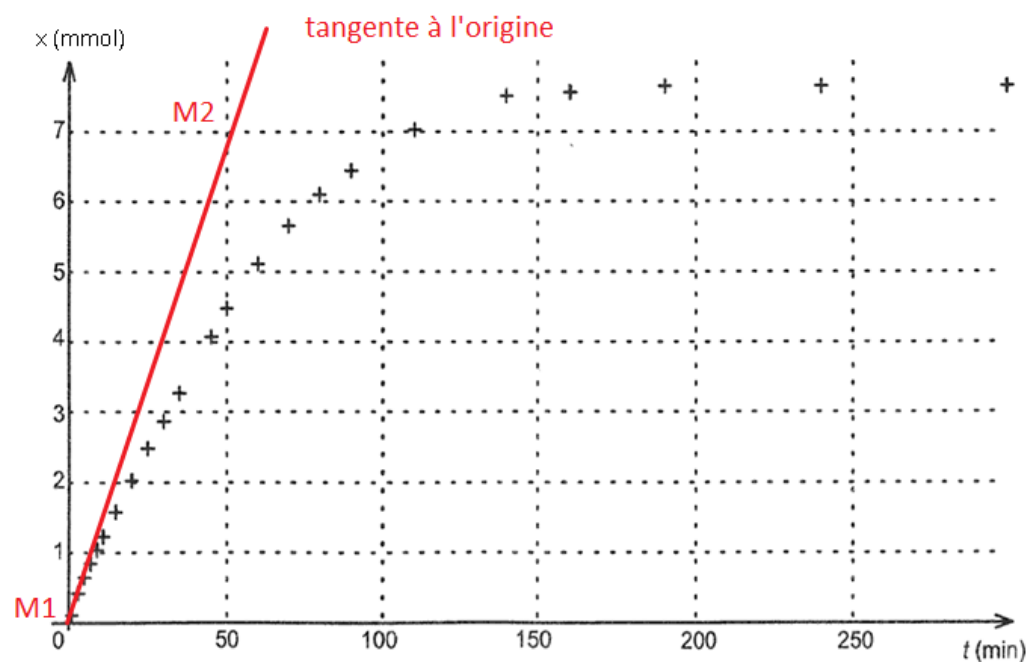


Figure 2

2. Facteurs cinétiques

2.1. Influence de la concentration en ion oxonium

Les ions oxonium H_3O^+ catalyse la réaction : plus leur concentration est élevée plus la vitesse de la réaction augmente et plus la valeur de x_{max} est atteinte rapidement.

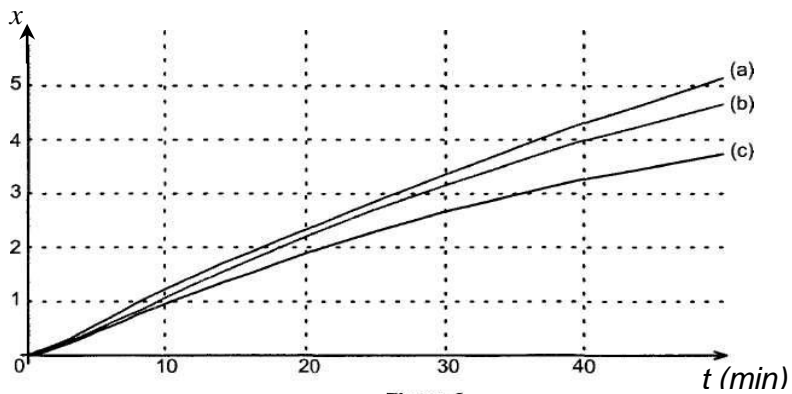
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exp 1}} >$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exp 3}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{exp 2}}$$

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

la courbe (a) correspond à l'expérience 1
la courbe (b) correspond à l'expérience 3
la courbe (c) correspond à l'expérience 2

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



2.2.1. La vitesse de réaction correspondant à l'expérience 4 est plus élevée que celle de En effet l'état final est atteint beaucoup plus rapidement. La poudre de zinc réagit plus rapidement avec l'acide que la grenaille de zinc. En effet la poudre de zinc offre une plus grande surface de contact avec la solution.

2.2.2 Dans l'expérience l'avancement reste quasi égal à 0 : la réaction se déroule très lentement. En effet la couche de carbonate de zinc protège le métal de l'attaque acide.

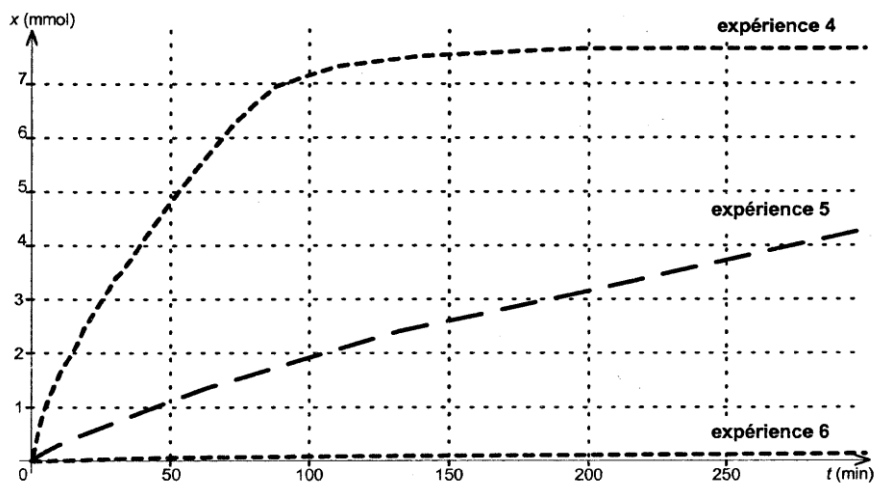


Figure 2