National 2006 EXERCICE II. CORROSION DES GOUTTIÈRES (6,5 points)

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 : $M(Zn) = 65,4\ g.mol^{-1}$
Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Couples acide / base :
$H_3O^+ / H_2O(\ell)$
$H_2O(\ell) / HO^-(aq)$
$CO_2, H_2O(\ell) / HCO_3^-(aq)$

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

$$Zn(s) + 2\ H_3O^+ = Zn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$$

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.

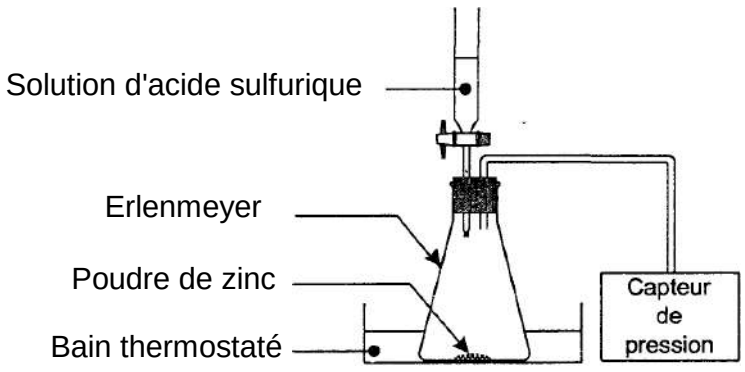


Figure 1

À l'instant de date t = 0 s, on verse rapidement, sur 0,50 g de poudre de zinc, 75,0 mL de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium H_3O^+ égale à $0,40\ mol.L^{-1}$.
La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1020\ hPa$.
La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.
Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression, sont reportées dans le tableau page suivante :

t (min)	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
P (hPa)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335

t (min)	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
P (hPa)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

1.1. Compléter le tableau d'évolution du système en **ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE**.

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 $n(H_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer : $(P - P_i)V_{gaz} = n(H_2)RT$, 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 en **ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE**.*

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 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.

On rappelle l'expression de la vitesse volumique de la réaction : $v = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$; V est le volume de la solution, supposé constant durant l'expérience.

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	*0,50mol.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.

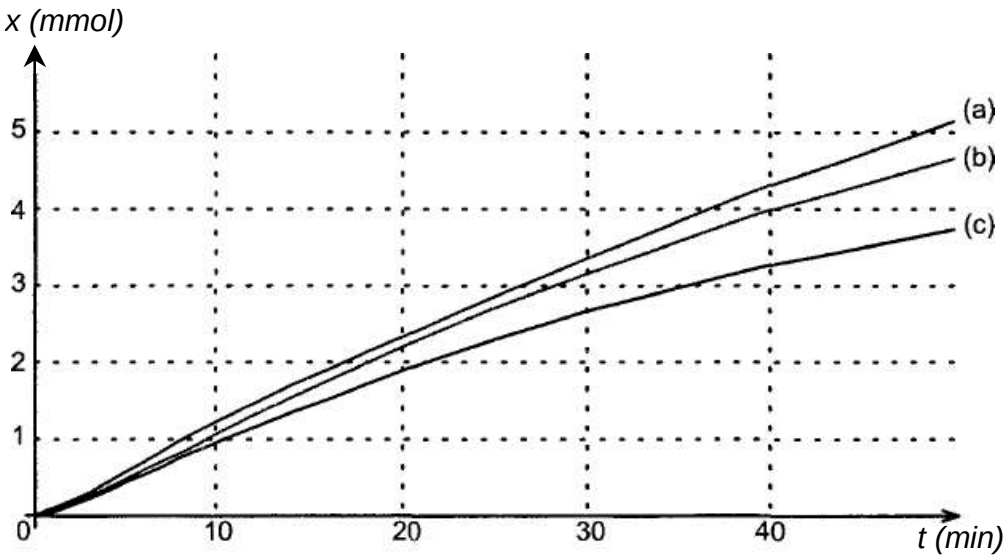


Figure 3

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	*0,50mol.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 :

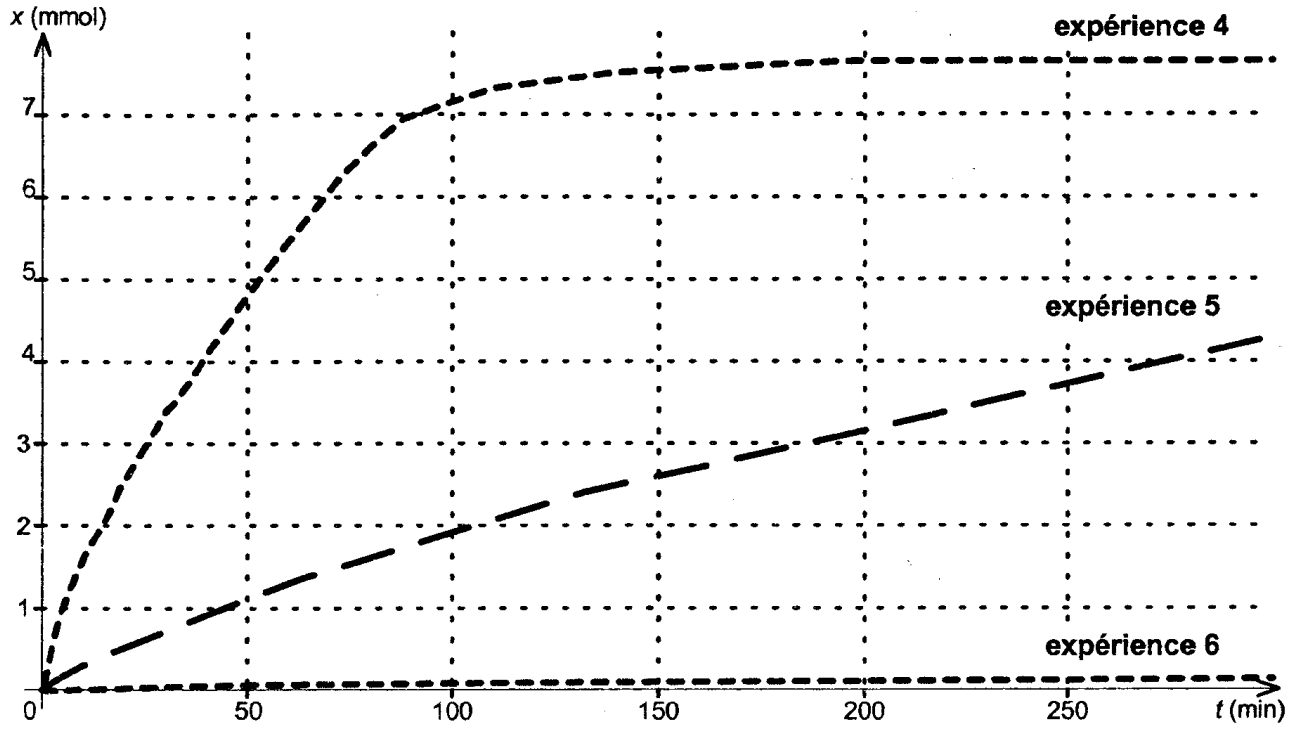


Figure 4

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.

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.
L'équation entre l'eau et le dioxyde de carbone s'écrit :

$$CO_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell) = HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+$$

En France le pH moyen annuel des eaux de pluie est de l'ordre de 5.
3.1. À partir de la valeur du pH citée ci-dessus, déterminer la valeur moyenne de la concentration en ions oxonium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie.
3.2. Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la question 2. permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

ANNEXE À RENDRE AGRAFÉE AVEC LA COPIE

Question 1.1.
Tableau d'évolution du système

Equation chimique		$Zn\ (s) + 2\ H_3O^+ = Zn^{2+}\ (aq) + H_2\ (g) + 2\ H_2O\ (\ell)$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	$n(Zn)_i$	$n(H_3O^+)_i$	0	0	en excès
Etat en cours de transformation	X					en excès
Etat final	X_{max}					en excès

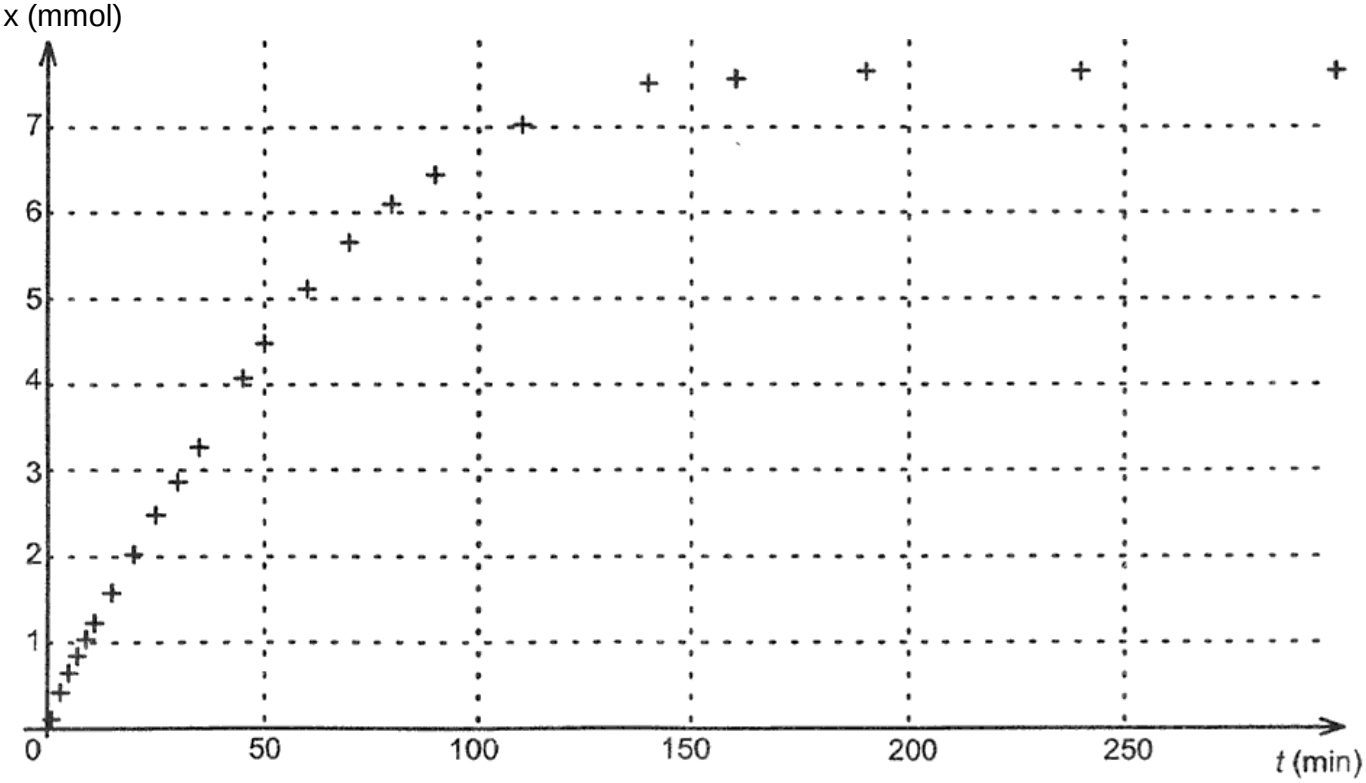


Figure 2