Corrosion des gouttières

Bac S 2006 Métropole (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Compléter le tableau d'évolution du système donné en annexe.

D'après les nombres stœchiométriques, quand l'avancement vaut x : il disparaît x mol de zinc et $2x$ mol d'ions oxonium ; il se forme x mol d'ions zinc et x mol de dihydrogène.

À l'état final, on remplace x par x_{max}.

En cours : $n(\text{Zn}) = n(\text{Zn})_i - x$; $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x$; $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{H}_2) = x$

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant H_3O^+ : la quantité d'ions oxonium diminue de $2x$, pas de x.

Équation		Zn (s) +	2 H_3O^+ =	Zn^{2+} (aq) +	H_2 (g) +	2 H_2O (ℓ)
État initial	0	$n(Zn)_i$	$n(H_3O^+)_i$	0	0	en excès
En cours	x	$n(Zn)_i - x$	$n(H_3O^+)_i - 2x$	x	x	en excès
État final	x_{max}	$n(Zn)_i - x_{max}$	$n(H_3O^+)_i - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	en excès

1.1 · Tableau d'évolution de l'annexe (quantités en mol), cases complétées en orange

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

Données utiles $m(\text{Zn}) = 0{,}50$ g ; $M(\text{Zn}) = 65{,}4$ g · mol^{-1} ; $V = 75{,}0$ mL ; $[\text{H}_3\text{O}^+]_i = 0{,}40$ mol · L^{-1}

Quantités initiales :

$$n(\text{Zn})_i = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{0{,}50}{65{,}4} = 7{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_i \times V = 0{,}40 \times 75{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La transformation est totale : le réactif limitant est entièrement consommé à l'état final.

- Si c'est le zinc : $n(\text{Zn})_i - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol.
- Si c'est l'ion oxonium : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i - 2x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{3{,}0 \times 10^{-2}}{2} = 1{,}5 \times 10^{-2}$ mol.

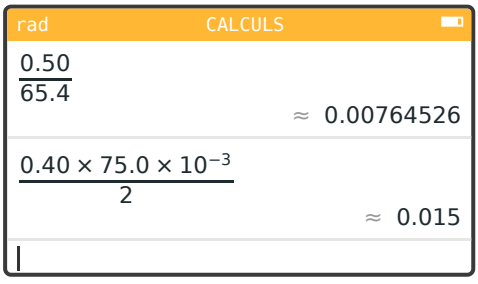
On retient la plus petite des deux valeurs.

$x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol $= 7{,}6$ mmol ; le réactif limitant est le **zinc**.

PIÈGE
Comparer directement $n(\text{Zn})_i$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_i$ sans diviser par les nombres stœchiométriques. Ici la conclusion serait la même, mais le raisonnement est faux.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la masse $0{,}50$ g et la concentration $0{,}40$ mol · L^{-1}, qui sont les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



1.3.1 Donner la relation entre l'avancement x de la réaction et $(P - P_i)$, V_{gaz}, R et T.

D'après le tableau d'évolution, $n(\mathrm{H_2}) = x$.

En remplaçant dans la relation de l'énoncé : $(P - P_i)\,V_{gaz} = x\,R\,T$.

$$x = \frac{(P - P_i)\,V_{gaz}}{R\,T}$$

COMPRENDRE
La pression initiale P_i est celle de l'air enfermé. Seule la surpression $P - P_i$ est due au dihydrogène formé : c'est elle qui mesure l'avancement.

1.3.2 Écrire la relation donnant x_{max} en fonction de P_{max}, P_i, V_{gaz}, R et T. En déduire que $x = x_{max}\left(\dfrac{P - P_i}{P_{max} - P_i}\right)$.

À l'état final, $P = P_{max}$ et $x = x_{max}$:

$$x_{max} = \frac{(P_{max} - P_i)\,V_{gaz}}{R\,T}$$

On divise membre à membre la relation de la question 1.3.1 par celle-ci. Les grandeurs V_{gaz}, R et T, constantes pendant l'expérience, se simplifient :

$$\frac{x}{x_{max}} = \frac{P - P_i}{P_{max} - P_i}$$

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

MÉTHODE
Faire le rapport de deux relations de même forme élimine les grandeurs inconnues mais constantes : ici, ni V_{gaz} ni T ne sont donnés, et on n'en a pas besoin.

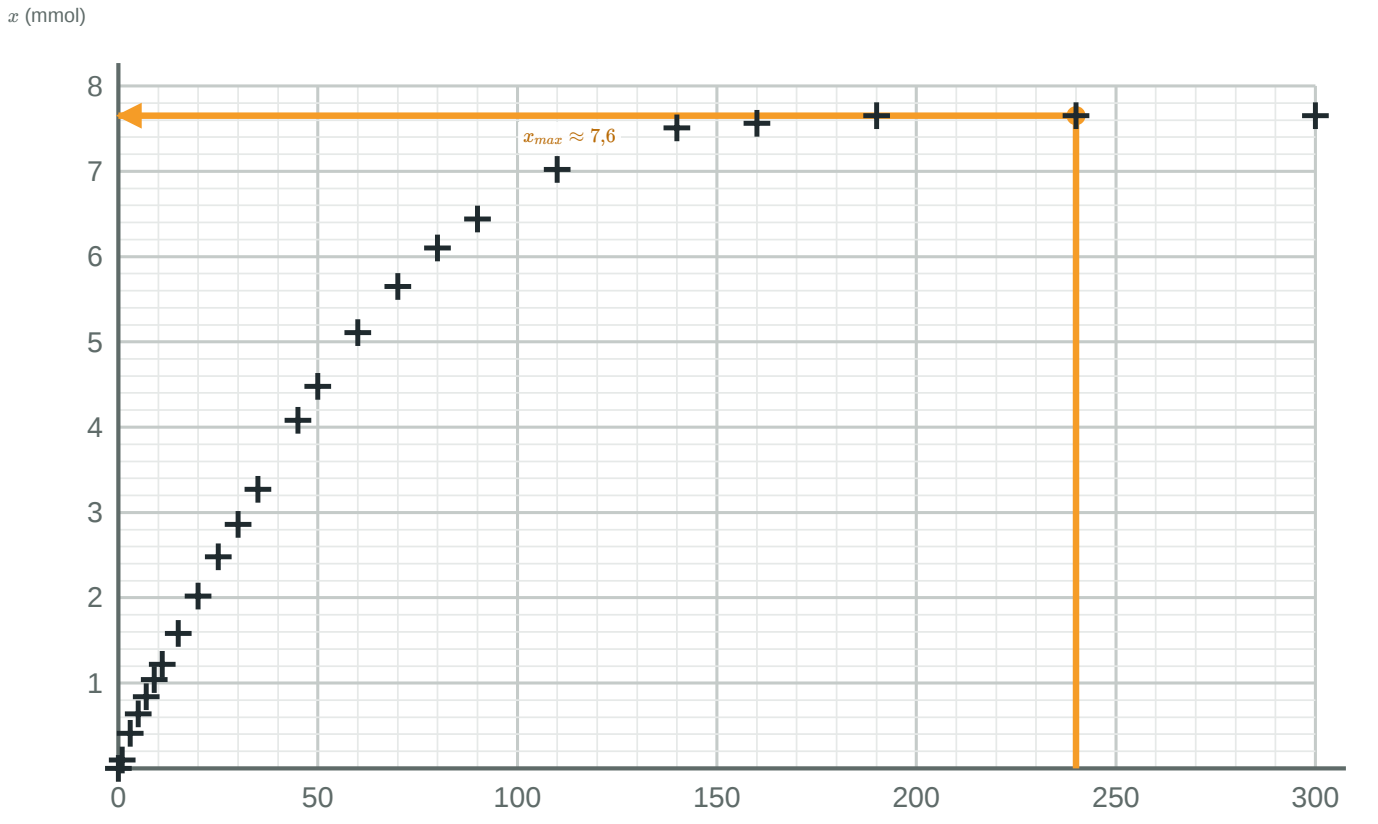
1.3.3 Vérifier à l'aide de la courbe de la figure 2 la valeur de x_{max} trouvée à la question 1.2.

Données utiles $x_{max} = 7{,}6$ mmol (1.2)

Sur la figure 2, à partir de $t \approx 190$ min, les points sont alignés sur un palier horizontal : l'avancement n'évolue plus, l'état final est atteint.

L'ordonnée de ce palier se lit un peu au-dessus de la graduation 7,5 mmol.

Lecture graphique : $x_{max} \approx 7{,}6\ \mathrm{mmol}$, en accord avec la valeur calculée à la question 1.2.



1.3.3 · Figure 2 de l'annexe : lecture du palier

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.

Données utiles à $t = 50{,}0$ min : $P = 1452$ hPa ; $P_i = 1020$ hPa ; $P_{max} = 1757$ hPa ; $x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol (1.2)

La pression finale est la valeur qui ne varie plus dans le tableau : $P_{max} = 1757$ hPa.

Avec la relation de la question 1.3.2 :

$$x = 7{,}6 \times 10^{-3} \times \frac{1452 - 1020}{1757 - 1020} = 4{,}5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Sur la figure 2, le point d'abscisse 50 min a une ordonnée d'environ 4,5 mmol : la valeur est vérifiée.

$$\boxed{x(50{,}0 \text{ min}) = 4{,}5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4{,}5 \text{ mmol}}$$

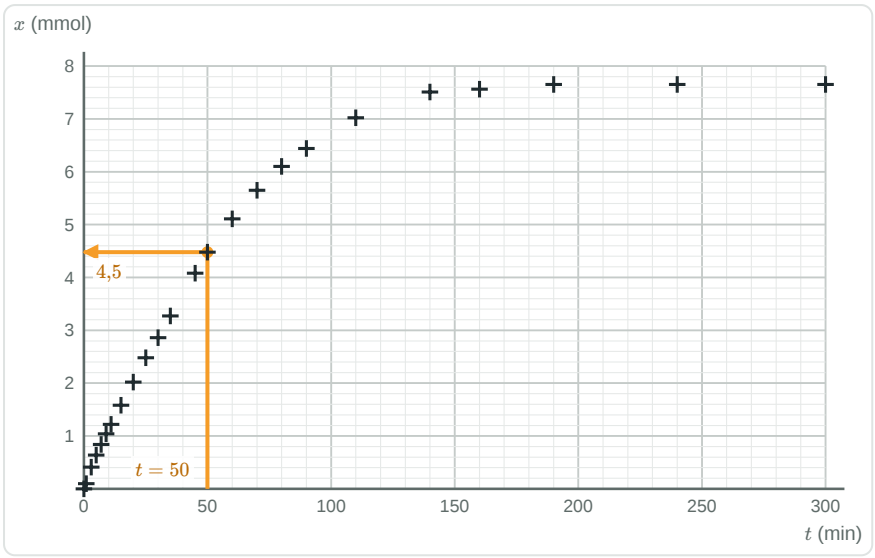
COMPRENDRE

Les pressions peuvent rester en hPa : seul leur rapport intervient, il n'a pas d'unité. Le calcul est mené avec la valeur non arrondie de x_{max}.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{\frac{0.50}{65.4} \times (1452 - 1020)}{1757 - 1020} \approx 0.004481346$$



1.3.4 · Figure 2 de l'annexe : lecture à 50 min

1.4 Comment déduire de la figure 2 l'évolution de la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ au cours de la transformation ? Décrire qualitativement cette évolution.

Le volume V de la solution est constant : la vitesse v est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, qui est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date considérée.

On suit donc l'évolution de v en observant la pente des tangentes successives à la courbe.

La tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins, et elle devient horizontale sur le palier.

> La vitesse volumique de réaction est maximale à l'instant initial, diminue au cours du temps et s'annule à l'état final.

COMPRENDRE
La vitesse diminue parce que la concentration en ions oxonium, facteur cinétique, baisse au fur et à mesure de leur consommation.

COMPRENDRE
Avec le vocabulaire actuel, $\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est ici la vitesse volumique d'apparition des ions zinc, $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Zn}^{2+}]}{\mathrm{d}t}$, puisque $n(\mathrm{Zn}^{2+}) = x$.

2.1 Associer à chacune des courbes (a), (b) et (c) de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

Données utiles $[\mathrm{H_3O^+}]_i$: $0{,}50\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (exp. 1) ; $0{,}25\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (exp. 2) ; $0{,}40\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (exp. 3)

Les trois expériences ne diffèrent que par la concentration initiale en ions oxonium. La concentration d'un réactif est un facteur cinétique : plus elle est grande, plus la transformation est rapide, donc plus l'avancement atteint à une date donnée est grand.

À $t = 40$ min, on lit sur la figure 3 : $x_{(a)} \approx 4{,}2$ mmol, $x_{(b)} \approx 4{,}0$ mmol et $x_{(c)} \approx 3{,}2$ mmol, soit $x_{(a)} > x_{(b)} > x_{(c)}$.

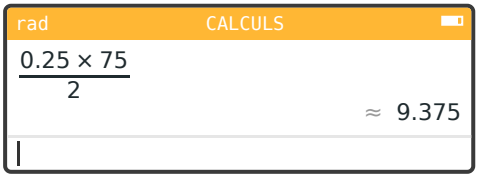
Or $[\mathrm{H_3O^+}]_{i,1} > [\mathrm{H_3O^+}]_{i,3} > [\mathrm{H_3O^+}]_{i,2}$.

> Courbe (a) : expérience 1 ; courbe (b) : expérience 3 ; courbe (c) : expérience 2.

COMPRENDRE
La comparaison a un sens car le zinc reste limitant dans les trois cas : même dans l'expérience 2, la moitié de $n(\mathrm{H_3O^+})_i$ vaut 9,4 mmol, plus que 7,6 mmol. L'état final est donc le même.

MÉTHODE
Les tangentes à l'origine sont trop proches pour être classées à l'œil. On compare plutôt les avancements à une même date, ou les durées nécessaires pour atteindre un même avancement.

À LA CALCULATRICE



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

Les expériences 4 et 5 ne diffèrent que par la forme du zinc : poudre (4) ou grenaille (5). À masse égale, la poudre présente une surface de contact avec la solution bien plus grande que la grenaille.

Sur la figure 4, à $t = 50$ min, $x \approx 4{,}8$ mmol pour l'expérience 4 contre $x \approx 1{,}0$ mmol pour l'expérience 5 : la transformation est beaucoup plus rapide avec la poudre.

Plus la surface de zinc en contact avec la solution est grande, plus la vitesse de réaction est élevée.

PIÈGE
Se contenter de « la poudre réagit plus vite ». La question porte sur la surface de contact : il faut dire que la poudre, plus divisée, en offre davantage.

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

Les expériences 5 et 6 utilisent toutes deux de la grenaille ; seule la couche de carbonate de zinc les distingue.

Sur la figure 4, la courbe de l'expérience 6 reste presque confondue avec l'axe des abscisses : après 250 min, l'avancement est encore très proche de zéro, alors qu'il atteint environ 3,7 mmol pour l'expérience 5.

La couche de carbonate de zinc rend la réaction extrêmement lente : elle isole le métal de la solution acide et le protège.

MÉTHODE
Pour isoler l'effet d'un facteur, comparer deux expériences qui ne diffèrent que par ce facteur : ici 5 et 6, et non 4 et 6.

3.1 À partir de la valeur du pH des eaux de pluie, déterminer la valeur moyenne de leur concentration en ions oxonium H_3O^+.

Données utiles pH ≈ 5

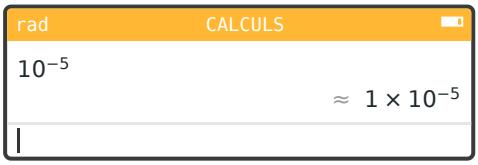
Par définition, $\text{pH} = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc :

$$[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 1 \times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[H_3O^+] \approx 1 \times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Le pH n'est donné que par son ordre de grandeur : un seul chiffre significatif suffit. Le sujet de 2006 écrivait $\text{pH} = -\log[H_3O^+]$, sans la concentration standard c° ; le résultat est le même.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $[H_3O^+] \approx 1 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.1)

Les trois facteurs agissent dans le même sens, celui d'une réaction très lente :

- **Concentration en ions oxonium** : dans l'eau de pluie, elle est environ $25\,000$ fois plus faible que dans la moins concentrée des solutions étudiées ($0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Surface de contact** : une gouttière est une tôle massive, qui offre à l'eau une surface très réduite par rapport à la même masse de poudre ou de grenaille.
- **État de surface** : à l'air humide, le zinc se recouvre de carbonate de zinc, couche qui protège le métal de l'attaque acide.

Oui : faible acidité de la pluie, métal non divisé et couche protectrice de carbonate rendent la corrosion très lente, d'où la longévité des gouttières.

PIÈGE

Citer la température : ce n'est pas l'un des trois facteurs étudiés ici, toutes les expériences ayant été menées à 25 °C.

À LA CALCULATRICE

