

**N° 116. — Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides, dans divers états de concentration et de température; par MM. W. SPRING et Edm. van AUBEL (1).**

A. de la Rive a montré, il y a déjà longtemps (2), que la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau, variait, dans de larges proportions, suivant le degré de pureté du métal.

D'après ce physicien, la raison déterminante de l'acte chimique résiderait moins dans l'affinité relative du zinc pour les éléments de l'acide, que dans une véritable *électrolyse* de la solution acide du chef de l'électricité développée au contact du zinc et des matières étrangères qu'il renferme presque toujours.

(1) Extrait d'un travail qui paraîtra prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 43, p. 425; 1830.

Récemment, Kajander (1) s'est proposé de déterminer comment variait la vitesse de réaction du *magnésium* avec les acides suivant la nature de ceux-ci et les circonstances extérieures.

Si l'on rapproche les recherches de Kajander des travaux qu'il a exécutés avec Boguski (2), sur la vitesse de dissolution du marbre dans les acides, travaux que l'un de nous a vérifiés et complétés récemment, il devient évident que nos connaissances sur la raison des variations de la vitesse de dissolution du zinc sont encore vagues et se contredisent souvent.

De nouvelles recherches sont nécessaires ; elles doivent être étendues à un nombre suffisant de métaux pour bien connaître les facteurs qui sont indépendants de la nature chimique des corps, et qui pourront entrer immédiatement, par conséquent, dans une formule rationnelle. En outre, il est possible aussi qu'elles contribuent à éclaircir la question de la formation des sels.

En effet, si l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc est subordonnée à l'électrolyse de l'acide, on n'est pas éloigné de penser que la raison de la dissolution du métal, c'est-à-dire de la formation du sulfate de zinc, nécessite la préparation préalable d'un oxyde de zinc, qui réagirait ensuite avec l'acide pour neutraliser ce dernier. En d'autres termes, le métal zinc, tel qu'il nous est connu à l'état libre, représenterait un état rebelle à tout acte chimique autre qu'une oxydation ou un phénomène analogue. Le zinc devrait subir peut-être un travail de *dépolymérisation* préalable pour être placé de nouveau dans le cercle de l'activité chimique (3).

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de ces conclusions et nous avons l'honneur de faire connaître aujourd'hui à la Société chimique les résultats obtenus à l'aide des quatre acides, *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* et *sulfurique*, dans divers états de concentration et de température.

Nous dirons dès maintenant que les résultats de nos recherches confirment, partiellement seulement, les conclusions de de la Rive. Nous avons pu distinguer deux périodes bien différentes dans le phénomène de la dissolution du métal. La première, qui embrasse *la mise en train* de la réaction (nous la nommons *induction*), est

(1) En extraits dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 14, p. 2050 et 2676; 1881.

(2) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 9, p. 1442, 1599, 1646 et t. 10, p. 34.

(3) Il se passerait ici quelque chose d'analogue à ce que l'on observe avec le carbone. Voir à ce sujet quelques considérations sur les états allotropiques du carbone par W. Spring [*Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. V, p. 501].

liée aux états électriques du système. La seconde, qui termine l'acte chimique, est indépendante de ces états et présente des faits simples, comparables à ceux observés par Kajander et par l'un de nous, à l'occasion de la dissolution du marbre dans certains acides.

*Quelques mots sur les opérations exécutées au cours de ce travail.* — La méthode suivie pour mesurer la vitesse des réactions est, en principe, celle dont l'un de nous s'est servi pour l'étude des vitesses de dissolution du marbre dans divers acides (1). Il est inutile de l'indiquer à nouveau et de montrer qu'elle permet de pousser les observations jusqu'au moment de l'épuisement complet de l'acide employé.

Nous nous bornerons à appeler l'attention sur quelques points essentiels relatifs aux opérations :

1° La vitesse de dissolution du zinc pur, toutes autres conditions connues restant égales d'ailleurs, n'étant pas comparable à elle-même, nous avons fait usage du métal obtenu en fondant le zinc avec de la litharge (méthode de M. Stas), métal qui renferme environ 0,6 0/0 de plomb.

2° La vitesse de la dissolution du zinc dépend, avec les acides de concentration assez prononcée, du volume d'acide employé en ce sens qu'elle est plus grande quand on fait usage de plus d'acide, bien que le titre de celui-ci reste le même. La raison de ce fait se trouve dans l'inégalité de température qui s'établit entre le métal et le liquide acide quand la réaction est trop vive dès le début. Il faut donc avoir soin, si l'on veut obtenir des résultats comparables, d'opérer toujours avec des volumes égaux d'acides, au moins pour les concentrations plus ou moins fortes.

3° Il découle nécessairement du fait indiqué que, dans des conditions égales de surface utile, la vitesse de la réaction devra varier avec le poids du métal; car l'inégalité de température sera moins grande lorsque la chaleur pourra se répandre par conductibilité dans une grande masse de métal.

L'expérience confirme cette prévision; elle démontre que la forme de la surface du zinc a une influence sensible sur la vitesse de la réaction.

4° Pour tenir compte des faits précédents, on a mis en œuvre une surface de zinc répondant toujours à la même définition géométrique: la sphère. Il est clair que la surface allait en diminuant alors, d'une manière continue, à mesure des progrès de la dissolution. Il est facile de tenir compte de cette circonstance: il suffit,

pour cela, de déterminer, par le calcul, la diminution de la surface de la sphère aux instants successifs du phénomène de dissolution. Le calcul est extrêmement simple si, comme nous avons eu soin de le faire, le volume d'acide employé est exactement suffisant pour dissoudre la sphère de zinc. Alors, le métal et le titre de l'acide sont toujours chimiquement complémentaires et tous deux sont consommés au même moment.

En outre, si l'on admet, par hypothèse, que la vitesse de la réaction varie proportionnellement à la concentration de l'acide pendant toute la durée du phénomène chimique (ce qui est vrai pour le marbre) on trouvera une courbe qui fera voir l'allure du phénomène, si l'on choisit pour abscisses des grandeurs proportionnelles aux concentrations successives de l'acide pendant l'acte de la dissolution du métal et pour ordonnées les vitesses de la réaction correspondant à ces concentrations.

Cette courbe, *directrice*, servira de lieu de comparaison pour les vitesses observées directement et elle permettra de s'assurer, immédiatement, si la vitesse de dissolution du métal est vraiment proportionnelle à la concentration de l'acide.

Voici, au surplus, l'équation de cette courbe :

$$V = V_0 A - 2/3(A-C)^{2/3} \quad \text{ou} \quad V \cdot A^{2/3} = V_0(A-C)^{2/3},$$

où  $V_0$  et  $V$  sont les vitesses à l'origine et après le temps  $t$ ;

$A$ , le titre de l'acide à l'origine;

$C$ , la proportion d'acide consommée au temps  $t$ .

5° Les sphères de zinc avaient 9<sup>mm</sup>,2 de diamètre et pesaient 3 gr. 15.

6° Les acides avaient les titres respectifs de

HCl.	HBr.	HI.	VOLUME d'acide employé.
5 %	11.1 %	17.5 %	cc 70.75
10	22.2	35.0	35.36
15	33.3	52.5	23.6

Ces titres étaient calculés de manière que les solutions renfermassent, dans chacun des trois cas, le même nombre de molécules des trois acides. Les températures *initiales* des réactions ont été 15°, 35° et 55°.

7° Berzélius a fait connaître que le zinc réagissait avec une solution de chlorure de zinc à l'ébullition, pour donner de l'oxychlorure

(1) Bull. Soc. chim., t. 47, p. 927.

de zinc avec mise en liberté d'hydrogène. Ceci pouvait produire une perturbation pour le cas où cette réaction se serait accomplie aussi aux températures choisies par nous. L'expérience a montré que l'on n'avait pas à compter avec ce fait.

RÉSULTATS. — Pour chaque acide d'un titre déterminé, et pour chaque température, nous avons fait un nombre considérable de déterminations, de manière à diminuer, par une moyenne suffisamment générale, les perturbations accidentelles.

Nous ne reproduirons pas ici les résultats *numériques* obtenus, pour ne pas donner trop d'extension à ce résumé, et nous nous bornerons à mentionner les conclusions que l'on en peut tirer.

1° *Acide chlorhydrique*. — a. A égalité de température, il n'y a pas de relation simple entre la *durée totale* de la dissolution de la sphère de zinc et la concentration de l'acide. Mais dans cette manière de calculer on embrasse deux époques bien différentes dans le phénomène chimique. La première, pendant laquelle la vitesse va en augmentant malgré l'abaissement du titre de l'acide, et la seconde, pendant laquelle la vitesse diminue alors que le titre diminue aussi. Nous avons nommé la première, l'*époque d'induction*. Elle n'est pas proportionnelle à la concentration et fait, dès lors, subir son influence sur le résultat final; pendant la seconde, au contraire, la vitesse diminue, proportionnellement à la concentration.

b. La conductibilité électrique du liquide n'est sensible que pendant l'époque d'induction, mais elle n'a pas d'influence appréciable pendant la seconde époque. Ce facteur n'agit, en réalité, que pour mettre la réaction *en train*. Il est à remarquer, toutefois, que son action n'est pas proportionnelle à la force électro-motrice engendrée par le contact d'un métal avec le zinc. Ce point a été établi en formant sur le zinc, par la voie humide, un dépôt de divers métaux (or, argent, cuivre, platine, plomb) et en constatant que la vitesse de réaction ne variait pas dans l'ordre de la série électro-motrice.

c. L'influence du frottement intérieur du liquide ne devient sensible que si l'on augmente, par une addition spéciale, la quantité de sel qui se produit pendant l'acte chimique.

d. La température agit d'une manière remarquable.

Si l'on relève les vitesses observées pour chaque concentration, aux trois températures mentionnées plus haut, on peut tracer 3 arcs qui sont probablement asymptotiques à l'axe des températures. Ils ont ceci de curieux, qu'ils paraissent converger vers un point unique situé de 60° à 70° sous le zéro du thermomètre, de

sorte que, du moins en pratique, il existerait une température pour laquelle la réaction de HCl et Zn serait nulle, quelle que soit la concentration de l'acide. Serait-il téméraire de rappeler que, effectivement, le zinc ne se dissout pas dans HCl liquéfié par le froid, et qu'en outre le point de liquéfaction de cet acide n'est pas éloignée de 70° au-dessous zéro?

D'ailleurs, l'influence de la température est plus prononcée avec un acide à concentration forte. Le résultat obtenu avec le zinc n'a donc pas le caractère de simplicité que le marbre offre dans des conditions semblables.

2° *Acide bromhydrique*. — On observe, en premier lieu, une vitesse de la réaction considérablement plus grande qu'avec l'acide chlorhydrique. Ensuite, on ne peut plus saisir de proportionnalité avec la concentration, même pour un acide déterminé, à moins que le titre de l'acide et la température soient très peu élevés.

On pourrait être tenté d'attribuer à des variations plus grandes de la température du métal les perturbations observées ici; mais nous pensons qu'elle ne peut pas intervenir comme cause, mais plutôt à titre d'effet; car, pour que la température s'élève, il faut, au préalable, que la réaction s'emporte.

Dès lors, il demeure constant que pour l'acide bromhydrique la réaction s'emporte plus facilement que pour l'acide chlorhydrique. Il est clair, toutefois, qu'ensuite la chaleur résultante agira à son tour pour accélérer le phénomène, de manière que celui-ci se développera à la manière des avalanches. Nous avons fait une expérience spéciale pour vérifier l'exactitude de ce qui précède.

Pour l'acide bromhydrique, l'*époque d'induction* est extrêmement courte.

Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la période d'induction est beaucoup plus longue, puis la vitesse prend son allure régulière.

Il est à remarquer, d'ailleurs, que la période d'induction est toujours d'autant plus courte que l'énergie de la réaction est plus grande. Ce fait se vérifie, quelles que soient la nature de l'acide, sa concentration ou sa température.

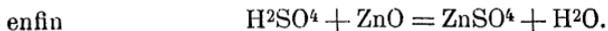
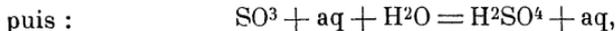
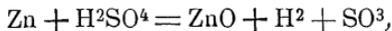
3° *Acide iodhydrique*. — Ici on observe un phénomène en partie inverse de celui que nous a présenté l'acide bromhydrique. La vitesse au début est plus faible que pour l'acide chlorhydrique. La différence est surtout grande pour les faibles concentrations et les basses températures. Mais l'époque d'induction terminée, la vitesse de réaction de cet acide se confond complètement avec celle de l'acide chlorhydrique.

4° *Acide sulfurique*. — En étendant ces recherches à l'acide

sulfurique, nous avons constaté que la vitesse de la réaction est, avec cet acide, d'une extrême lenteur, et que le zinc non enduit, au préalable, d'un couche d'un métal étranger donne une période d'induction qui peut durer plusieurs heures. Pour ce motif, nous avons opéré en couvrant la surface du zinc d'une mince couche de plomb, en la touchant un instant à l'aide d'un pinceau imbibé d'une solution étendue d'acétate de plomb.

L'allure du phénomène reste la même, mais la vitesse de la réaction est beaucoup plus faible que celle de l'acide chlorhydrique. Cette différence énorme donne à penser que la dissolution du zinc dans  $H^2SO^4$  se fait par un procédé particulier. Peut-être bien l'affinité chimique n'entre-t-elle plus comme facteur actif ici, et la formation du sulfate de zinc est-elle abandonnée à l'électrolyse seule, tandis que pour les acides halogénés l'affinité des halogènes pour le métal exerce une action prépondérante.

S'il en est bien ainsi, le sulfate de zinc résulterait plutôt de la réaction de ZnO formé d'abord par électrolyse avec  $H^2SO^4$ , selon :



Pour l'acide chlorhydrique on pourrait avoir directement :



Ce travail sera étendu à d'autres métaux.