

# Interrogation écrite de chimie

Mercredi  
30 septembre 2020

## Corrigé

### 1) Bases de thermodynamique chimique

a) Donner la valeur de la pression standard  $p^\circ$  et la valeur de la concentration unitaire standard  $c^\circ$  utilisées en thermodynamique chimique (entre autres pour la définition de l'activité) :

pression standard :  $p^\circ = 1 \text{ bar exactement}$

concentration unitaire standard :  $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ exactement}$

b) Donner l'expression de l'activité d'un constituant physicochimique  $A_i$  dans les différents cas suivants :

corps condensé pur :  $a_i = 1$

soluté *infinitement dilué* :  $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$

gaz parfait :  $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

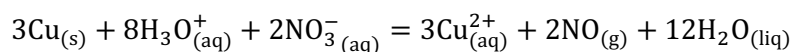
solvant d'une solution *infinitement diluée* :  $a_i = 1$

c) Énoncer la loi de Guldberg et Waage :

À toute équation de réaction est associée une constante d'équilibre  $K^\circ$ , telle que, lorsque le quotient réactionnel  $Q = K^\circ$ , le système est dans un état d'équilibre, c'est-à-dire ne montre plus d'évolution macroscopique spontanée, tous les constituants étant présents.

### 2) Évolution d'une réaction d'oxydoréduction

Soit la réaction oxydation du cuivre par une solution aqueuse d'acide nitrique, d'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $K^\circ = 1 \cdot 10^{+63}$  à 25°C.

a) À quelle condition la constante d'équilibre  $K^\circ$  est-elle bien une constante ?

$K^\circ$  est constante si la température est constante.

b) Donner le nombre stœchiométrique **algébrique** de chaque constituant apparaissant dans l'équation :

$$\nu_{\text{Cu}} = -3 \quad \nu_{\text{H}_3\text{O}^+} = -8 \quad \nu_{\text{NO}_3^-} = -2 \quad \nu_{\text{Cu}^{2+}} = +3 \quad \nu_{\text{NO}} = +2 \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = +12$$

c) Donner l'expression générale du quotient réactionnel de cette réaction en fonction de l'activité des différents constituants :

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{NO}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}}{a_{\text{Cu}}^3 \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8 \cdot a_{\text{NO}_3^-}^2}$$

d) Démontrer que, si la solution aqueuse ne contient initialement pas d'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , alors la réaction d'oxydation du cuivre doit nécessairement se produire dès qu'on verse une solution d'acide nitrique sur un morceau de cuivre.

$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}$  : cette activité est donc initialement nulle, ce qui implique que le quotient réactionnel est initialement nul.

$Q_0 = 0 < K^\circ$  implique que le système doit évoluer spontanément dans le sens direct, qui est le sens de l'oxydation du cuivre par l'acide nitrique.

d) On verse 1,00 L de solution aqueuse d'acide nitrique contenant 1,00 mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 1,00 mol d'ions  $\text{NO}_3^-$  sur un morceau de cuivre de 0,30 mol.

- quelle hypothèse selon vous est la plus plausible, parmi ces deux possibilités ?

- L'état final sera un état d'équilibre chimique ;
- L'état final ne sera pas un état d'équilibre chimique.

Justifier votre réponse :

Le réactif limitant est le cuivre ( $\xi_{\text{max}} = 0,1$  mol annule la quantité de cuivre, alors qu'il reste encore 0,2 mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 0,8 mol d'ions  $\text{NO}_3^-$ ). Comme il s'agit d'un corps condensé pur, il peut disparaître totalement.

Comme  $K^\circ \gg 1$ , on s'attend à une réaction quantitative à l'état final, donc ici à la disparition **totale** du cuivre.

- vérifier cette hypothèse, sachant que, dans l'état final, la pression partielle du gaz NO vaut 1 bar.

Dans l'hypothèse où la réaction est totale, son avancement est  $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,1$  mol. Au moment où le dernier grain de cuivre disparaît, on fait le bilan de matière pour déterminer qu'il reste 0,2 mol d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et 0,8 mol d'ions  $\text{NO}_3^-$ , et que 0,3 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été produits ; comme le volume est de 1 litre, cela correspond à des concentrations respectivement  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de chacun de ces ions.

Au moment de la rupture d'équilibre, on a donc  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,3$  ;  $a_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ} = 1$  ;  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  (solvant) ;  $a_{\text{Cu}} = 1$  ;  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,2$  et  $a_{\text{NO}_3^-} = 0,8$ , ce qui permet de calculer le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{0,3^3}{0,2^8 \cdot 0,8^2} = \frac{27 \cdot 10^{-3}}{256 \cdot 10^{-8} \cdot 64 \cdot 10^{-2}} \approx \frac{3}{18} 10^{+5}$$

Inutile de calculer précisément la valeur de  $Q$  : on voit qu'elle sera de l'ordre de grandeur de  $10^{+4}$ , donc nettement inférieure à  $K^\circ = 10^{+63}$ . Ceci confirme que la réaction n'a pas atteint l'équilibre lorsque le dernier grain de cuivre disparaît. La réaction est bien totale.