

# Interrogation écrite de chimie

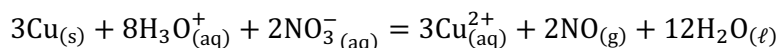
## Corrigé

Mercredi  
28 septembre 2022

On considère une enceinte fermée contenant **initialement** :

- un morceau de cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$  ;
- une solution aqueuse, obtenue en mélangeant des solutions aqueuses de sulfate de cuivre, d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Cette solution contient donc les solutés suivants :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ .
- de l'air, que l'on admettra constitué uniquement de 20% de  $\text{O}_2$  et de 80% de  $\text{N}_2$ .

La réaction (R) suivante est susceptible de se produire dans ce système :



On note  $K^\circ$  la constante d'équilibre de la réaction (R).

### 1) Quotient réactionnel et activité

a) Donner l'expression du quotient réactionnel de (R) en fonction des **activités** des espèces physico-chimiques impliquées :

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

b) Dans une situation idéale, les activités peuvent être remplacées par des expressions simples vues en cours. Effectuer ce remplacement pour chaque espèce physico-chimique et en déduire une nouvelle expression pour le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 p_{\text{NO}}^2 (c^\circ)^7}{[\text{H}_3\text{O}^+]^8 [\text{NO}_3^-]^2 (p^\circ)^2}$$

c) Pour un système réel, rappeler qualitativement les conditions de validité des expressions des activités que vous avez utilisées :

$a_i \approx 1$  pour les corps condensés purs (ici  $\text{Cu}_{(s)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ ) s'ils peuvent être considérés comme purs ou quasiment purs ; pour le solvant  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ , cela implique que les solutés soient en concentration suffisamment faible ;

$a_i \approx \frac{p_i}{p^\circ}$  pour les gaz (ici  $\text{NO}_{(g)}$ ) s'ils se comportent quasiment comme des gaz parfaits, donc si leur densité est suffisamment faible ;

$a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$  pour les solutés (ici  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ ,  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$  et  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ) s'ils ont un comportement idéal où ils n'interagiraient qu'avec le solvant, ce qui implique qu'ils soient en concentration suffisamment faible.

### 2) Évolution spontanée du système

a) Montrer que le système décrit dans l'état initial n'est pas à l'équilibre chimique et qu'il doit nécessairement évoluer spontanément en consommant du cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$ .

Comme  $p_{\text{NO},0} = 0$  (l'air initial ne contient pas de NO), alors le quotient réactionnel initial vaut :  $Q_0 = 0$ .

On a donc  $Q_0 < K^\circ$  : d'après le critère d'évolution spontanée, la réaction va donc évoluer dans le sens direct, celui de la consommation du cuivre.

Tournez la page...

b) Le système contient initialement 0,1 mol de  $\text{Cu}_{(s)}$ , 0,8 mol de  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$  et 0,2 mol de  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$ .

Quel est le réactif limitant ? Justifier brièvement.

Si l'espèce  $A_i$  est limitante, alors  $\xi_{max} = \frac{n_{i,0}}{s_i}$ . On recherche donc la plus petite valeur de  $\frac{n_{i,0}}{s_i}$ .

Ici, c'est  $\text{Cu}_{(s)}$  qui est limitant car  $\frac{0,1}{1} < \left(\frac{0,8}{8} = \frac{0,2}{2} = 0,1\right)$

c) On laisse le système évoluer jusqu'à son état final, où plus aucune évolution spontanée n'est possible.

Rappeler quelles sont a priori les deux situations possibles pour l'état final (donner la raison de l'arrêt de l'évolution et ce que l'on peut dire de la valeur de  $Q_f$  dans chaque cas) :

1<sup>er</sup> cas :

L'évolution s'arrête car le réactif limitant est épuisé, alors qu'on a toujours  $Q_f < K^\circ$ .

On a alors une rupture d'équilibre et la réaction est rigoureusement totale :  $\xi_f = \xi_{max}$ .

2<sup>ème</sup> cas :

L'évolution s'arrête car  $Q_f$  devient égal à  $K^\circ$  alors que tous les réactifs sont encore présents. C'est la situation d'équilibre chimique.

### 3) Valeur de la constante d'équilibre

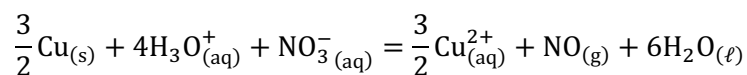
a) La réaction (R) est exothermique. Que peut-on dire de la valeur de  $K^\circ$  si la température augmente ? (entourer la bonne réponse)

$K^\circ$  diminue

$K^\circ$  ne varie pas

$K^\circ$  augmente

b) On décide maintenant de modéliser la réaction par la réaction (R') d'équation :



Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^{o'}$  de cette réaction (R') en fonction de la constante  $K^\circ$  de la réaction (R) :

$$K^{o'} = (K^\circ)^{\frac{1}{2}}$$