

Corrigé exercice 12

OXYDATION DU CUIVRE PAR L'ACIDE NITRIQUE

1) D'après l'équation de la réaction, le quotient réactionnel a pour expression :

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

... où chaque a_i désigne l'**activité** des différents constituants de l'équation chimique **à l'instant dont il est question dans l'énoncé** (« à un instant donné »).

- Le cuivre est un corps condensé (solide) supposé pur, donc $a_{\text{Cu}} = 1$.
- L'eau est un corps condensé (liquide), que l'on peut supposer presque pur, puisqu'il s'agit du solvant, en considérant la solution suffisamment diluée ; donc $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$.
- Le monoxyde d'azote est un gaz, de pression partielle $p_{\text{NO}} = 15,0 \text{ kPa} = 0,150 \text{ bar}$; si on admet qu'il est parfait, alors son activité est $a_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ} = 0,15$: (on rappelle que p° désigne la pression standard, conventionnellement choisie à $p^\circ = 1 \text{ bar}$ exactement).
- Enfin, les ions sont des solutés de la solution aqueuse ; si on considère que la solution est suffisamment diluée pour que les ions n'interagissent pas entre eux, alors l'activité s'exprime par $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$, où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement est la concentration unitaire.

On calcule donc chaque concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,0150 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ donc } a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,030$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ donc } a_{\text{NO}_3^-} = 0,0200$$

- L'activité de l'ion H_3O^+ est donnée directement par $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 0,10$

On peut maintenant calculer numériquement le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \times a_{\text{NO}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}}{a_{\text{Cu}}^3 \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8 \times a_{\text{NO}_3^-}^2} = 1,5 \times 10^5$$

On constate alors que $Q \neq K^\circ$: le système n'est pas à l'équilibre chimique.
Comme $Q < K^\circ$, le système va **évoluer dans le sens direct**,
c'est-à-dire que le cuivre va être oxydé par l'acide nitrique.

Détermination de l'état final

On réalise un tableau d'avancement. Comme il y a des phases différentes, donc différents volumes, il faut impérativement faire le bilan en quantité de matière.

On calcule donc chaque quantité initiale à partir des données de l'énoncé (pour les solutés, $n_i = [A]_i \times V_{\text{sol}}$; pour le gaz, $n_i = p_i V_{\text{gaz}} / RT$), voir les résultats dans le tableau ci-dessous :

	$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{NO}_3^-_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
état initial	0,189	0,050	0,0100	0,0150	0,0061	solvant
état final	$0,189 - 3\xi'$	$0,050 - 8\xi'$	$0,0100 - 2\xi'$	$0,0150 + 3\xi'$	$0,0061 + 2\xi'$	solvant

(Quantités de matière en mol ; ξ : avancement à l'état final ; $\xi' = \xi / \text{mol}$)

Deux situations sont alors *a priori* possibles :

- soit l'un des réactifs s'épuise totalement avant que Q n'atteigne la valeur K° : dans ce cas, la réaction serait **totale** et $\xi = \xi_{max}$;
- soit la réaction avance jusqu'à ce que $Q = K^\circ$: l'évolution s'arrête alors, c'est l'**équilibre chimique** et $\xi < \xi_{max}$

Ici, le réactif limitant est l'ion NO_3^- (c'est lui dont la quantité serait épuisée la première, pour $\xi_{max} = 0,0050$ mol). Or comme il s'agit d'un soluté, son activité est assimilable à sa concentration : elle tendrait donc vers zéro si ξ tendait vers ξ_{max} . Par conséquent, le quotient réactionnel Q tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible car on passerait nécessairement par $Q = K^\circ$ avant...

Lorsque le réactif limitant est un soluté, la réaction ne peut pas être rigoureusement totale. On aboutit nécessairement à un état d'équilibre chimique.

On peut donc déterminer la valeur de ξ en appliquant la relation de Guldberg et Waage dans l'état d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{+63} = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \times a_{\text{NO}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}}{a_{\text{Cu}}^3 \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8 \times a_{\text{NO}_3^-}^2}$$

... où les a_i désignent maintenant les différentes activités l'équilibre.

Il faut donc remplacer les activités par les expressions en fonction des quantités de matière. On voit que cela conduira à une équation très compliquée à résoudre, en raison des nombreuses puissances...

Il est beaucoup plus judicieux de remarquer que $K^\circ \gg 1$ (10 puissance... 63 !).

On s'attend donc à ce que la réaction soit **quasi-totale**.

On peut donc faire l'**hypothèse** que l'avancement à l'équilibre sera très proche de ξ_{max} , c'est-à-dire que la quantité résiduelle de NO_3^- sera infime :

$$\xi \approx \xi_{max} = 0,0050 \text{ mol}$$

On reprend donc le tableau d'avancement avec cette hypothèse :

	$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{NO}_3^-_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
état initial	0,189	0,050	0,0100	0,0150	0,0061	solvant
état final	0,174	0,010	ϵ (traces)	0,0300	0,0161	solvant

(Quantités de matière en mol ; ξ : avancement à l'état final ; $\xi' = \xi/\text{mol}$)

Il reste à calculer la quantité résiduelle de NO_3^- pour vérifier la cohérence de l'hypothèse.

On utilise pour cela la loi de Guldberg et Waage pour déterminer la seule inconnue : $a_{\text{NO}_3^-}$.

$$a_{\text{NO}_3^-} = \sqrt{\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \times a_{\text{NO}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}}{a_{\text{Cu}}^3 \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8 \times K^\circ}} = \sqrt{\frac{0,060^3 \times 0,40^2}{0,020^8 \times 10^{63}}} = 1,2 \cdot 10^{-27}$$

N.B. Les activités ont été calculées à partir des quantités de matière de l'état final : concentrations pour les solutés, pression partielle pour le gaz, 1 pour les corps condensés purs.

On trouve donc une concentration résiduelle de $1,2 \cdot 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions NO_3^- à l'équilibre, soit une quantité de matière de l'ordre de $\epsilon \approx 6 \cdot 10^{-28} \text{ mol}$, qui est bien complètement négligeable devant toutes les autres. L'hypothèse d'une réaction quasi-totale est donc bien validée.

L'état final est donc un état d'équilibre chimique, avec trois phases en présence : un morceau de cuivre d'environ 11 grammes, une phase gazeuse dans laquelle la pression partielle de NO est de $P_{\text{NO}} = 0,40$ bar et une solution aqueuse avec des solutés aux concentrations : $[\text{NO}_3^-_{(aq)}] = 1,2 \cdot 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}] = 0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2) On reprend le tableau d'avancement en appelant n_0 la quantité de matière initiale de cuivre :

	$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{NO}_3^-_{(aq)}$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$\text{NO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
état initial	n'_0	0,050	0,0100	0,0150	0,0061	solvant
état final	$n'_0 - 3\xi'$	$0,050 - 8\xi'$	$0,0100 - 2\xi'$	$0,0150 + 3\xi'$	$0,0061 + 2\xi'$	solvant

(Quantités de matière en mol ; ξ : avancement à l'état final ; $\xi' = \xi/\text{mol}$; $n'_0 = n_0/\text{mol}$)

Dans l'hypothèse où il reste du cuivre à l'état final, on a déterminé à la question précédente que l'on trouve $\xi \approx \xi_{max} = 0,0050 \text{ mol}$

Quelle que soit la valeur de $n_0 > 3\xi = 0,0150 \text{ mol}$, on voit que l'hypothèse est valide. Le cuivre est en excès.

En revanche, si $n_0 < 3\xi = 0,0150 \text{ mol}$, alors on trouverait une valeur négative pour la quantité restante de cuivre, ce qui est évidemment impossible.

Cette quantité 0,0150 mol correspond, en multipliant par la masse molaire, à une masse de cuivre de 0,953 g.

Conclusion :

Le morceau de cuivre doit avoir une masse d'au moins 0,953 g pour qu'il reste présent à l'équilibre. On obtient alors la pression de NO et les concentrations d'équilibre déterminées à la question 1).

Si la quantité est inférieure à 0,953 g, la réaction s'arrête lorsque le dernier grain de cuivre disparaît.

La réaction est alors rigoureusement totale et l'avancement final vaut $\xi = \xi_{max} = \frac{n_0}{3}$.

N.B. Ce cas de réaction totale n'est possible que si le cuivre est limitant car c'est le seul réactif qui soit un corps condensé pur. Son activité reste égale à 1 tant qu'il est présent, même quand sa quantité tend vers zéro, c'est pourquoi le quotient réactionnel ne tend alors pas vers $+\infty$ donc peut ne pas atteindre K° .