

## Corrigé exercice 13

### 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** du constituant  $i$  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  $p^\circ$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  est donnée directement par  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 0,10$

On peut maintenant calculer numériquement le quotient réactionnel à l'instant initial :

$$Q_0 = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^3 \times a_{\text{NO}}^2 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^{12}}{a_{\text{Cu}}^3 \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8 \times a_{\text{NO}_3^-}^2} = 1,5 \times 10^5$$

On constate alors que  $Q_0 \neq K^\circ$  : le système n'est pas à l'équilibre chimique.  
Comme  $Q_0 < K^\circ$ , 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,  $n_i = p_i V_{\text{gaz}} / RT$ ), et on reporte 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 ;  $\xi$  : 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  $K^\circ$  : 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  $\text{NO}_3^-$  (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  $\xi$  tendait vers  $\xi_{max}$ . 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  $\xi$  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 à l'équilibre.

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

Il est beaucoup plus judicieux de remarquer que  $K^\circ \gg Q_0$  (il y a un rapport d'environ  $10^{58}$  entre les deux !).

On s'attend donc à ce que la réaction soit **quasi-totale** (pour que le quotient réactionnel puisse atteindre une valeur aussi élevée, il faut que l'activité de  $\text{NO}_3^-$ , donc sa concentration, prenne une valeur extrêmement faible...).

On peut donc faire l'**hypothèse** que l'avancement à l'équilibre sera très proche de  $\xi_{max}$ , c'est-à-dire que la quantité résiduelle de  $\text{NO}_3^-$  sera infime :

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

On reprend donc le tableau d'avancement avec cette hypothèse, qui nous permet de calculer toutes les quantités de matière, celle de  $\text{NO}_3^-$  exceptée :

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

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

Il reste à calculer la quantité résiduelle de  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  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 :  $[\text{NO}_3^-_{(aq)}] = 1,2 \cdot 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}_{(aq)}^{2+}] = 0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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 ;  $\xi$  : 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  $\xi \approx \xi_{max} = 0,0050$  mol.

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

En revanche, si  $n_0 < 3\xi = 0,0150$  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 masse 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  $+\infty$  quand le cuivre s'épuise. Il est alors possible que  $Q$  n'atteigne pas la valeur de  $K^\circ$  avant la disparition du cuivre.