

## Corrigé exercice 10

### OXYDATION DU CUIVRE PAR L'ACIDE NITRIQUE

1) L'équation de la réaction doit respecter la conservation des éléments (Cu, N, H, O) et des charges, ce qui conduit au système suivant :

$$\begin{cases} s_1 = s_4 \\ s_3 = s_5 \\ 3s_2 = 2s_6 \\ s_2 + 3s_3 = s_5 + s_6 \\ s_2 - s_3 = 2s_4 \end{cases}$$

Il s'agit d'un système de 5 équations à 6 inconnues ; il y a donc une infinité de solutions, ce qui est cohérent avec le fait que les nombres stœchiométriques expriment des proportions et sont donc définis à une constante près.

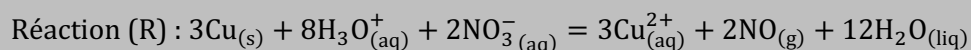
Si on choisit d'exprimer les nombres stœchiométriques en fonction de  $s_1$ , le système se simplifie en :

$$\begin{cases} s_4 = s_1 \\ s_3 = s_5 \\ 3s_2 = 2s_6 \\ s_2 + 3s_3 = s_3 + \frac{3}{2}s_2 \\ s_2 - s_3 = 2s_1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} s_4 = s_1 \\ s_3 = s_5 \\ 3s_2 = 2s_6 \\ 2s_3 = \frac{1}{2}s_2 \\ 3s_3 = 2s_1 \end{cases}$$

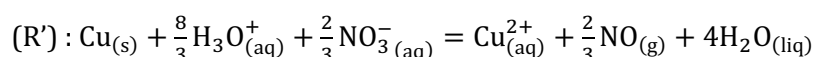
$$\begin{cases} s_4 = s_1 \\ s_5 = s_3 = \frac{2}{3}s_1 \\ s_6 = \frac{3}{2}s_2 = 4s_1 \\ s_2 = 4s_3 = \frac{8}{3}s_1 \\ s_3 = \frac{2}{3}s_1 \end{cases}$$

La valeur de  $s_1$  la plus petite permettant d'avoir tous les nombres stœchiométriques entiers est  $s_1 = 3$ , et on trouve alors :  $s_2 = 8$ ,  $s_3 = 2$ ,  $s_4 = 3$ ,  $s_5 = 2$  et  $s_6 = 12$ .



*Remarque : L'écriture et la résolution du système d'équations reliant les nombres  $s_i$  ne sont pas nécessaires si on trouve « de tête » les bons nombres stœchiométriques.*

2) Si on choisit  $s_1 = 1$ , on doit multiplier tous les nombres stœchiométriques de (R) par  $\frac{1}{3}$  et on obtient l'équation :



La constante d'équilibre de (R') se calcule alors par :

$$K^{\circ'} = (K^{\circ})^{\frac{1}{3}} = 1 \cdot 10^{+21}$$

3) 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  $a_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p^{\circ}} = 0,150$  : (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 standard 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  $\xi = \xi_{\text{max}}$  ;

- 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, qui figurent dans le tableau d'avancement que l'on vient d'établir (pour les solutés,  $a_i = \frac{n_i}{V_{sol} \cdot c^\circ}$  et pour les gaz,  $a_i = \frac{n_i RT}{V_{gaz} \cdot p^\circ}$ ), ce qui donne l'équation (E) :

$$10^{+63} = \frac{\left(\frac{0,0150 + 3\xi'}{0,5}\right)^3 \times \left(\frac{(0,0061 + 2\xi') \times 8,31 \times 298}{10^{-3} \times 10^5}\right)^2}{\left(\frac{0,050 - 8\xi'}{0,5}\right)^8 \times \left(\frac{0,0100 - 2\xi'}{0,5}\right)^2}$$

La résolution de cette équation (E) donnerait la valeur de l'avancement à l'équilibre... mais on rencontre un problème de taille : **la résolution mathématique est beaucoup trop complexe ! Même par voie numérique, la résolution est difficile car la solution est trop proche de  $\xi_{max} = 0,0050$  mol, la précision usuelle des nombres flottants de Python ne suffit pas... En outre, une telle précision du résultat n'aurait aucun sens par comparaison aux incertitudes que l'on a inévitablement sur les valeurs initiales.**

Pour résoudre cette équation très facilement, on va recourir au raisonnement suivant :

On constate  $K^\circ \gg Q_0$  (il y a un rapport d'environ  $10^{58}$  entre les deux !). Ceci nous permet de prévoir que, selon toute vraisemblance, la réaction sera **quasi-totale** à l'équilibre (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. Sans aucun calcul mathématique, on prévoit donc que le résultat de l'équation sera :

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

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 :

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

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

*Remarque* : Bien évidemment, si on calculait la quantité de  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$  restante en appliquant  $(0,0100 - 2 \times 0,050)$ , on trouverait une valeur nulle. Mais il ne faut pas oublier que ni la valeur de la quantité initiale 0,0100 mol, ni la valeur  $\xi \approx \xi_{max} = 0,0050$  mol ne sont connues au-delà de leurs chiffres significatifs ! Les chiffres suivants ne sont pas tous des « 0 », mais ils nous sont inaccessibles, en raison des incertitudes expérimentales. **On sait que la quantité résiduelle de  $\text{NO}_3^-_{(aq)}$  n'est pas nulle, car la réaction n'est que quasi-totale, mais on ne peut pas calculer les traces restantes par**

**bilan de matière.** Pour tous les autres constituants de l'équation, par contre, les chiffres obtenus sont des chiffres significatifs.

Il faut maintenant **valider** notre hypothèse. L'avancement vaut-il bien  $\xi \approx \xi_{max} = 0,0050$  mol ? Pour cela, il faut **calculer la quantité résiduelle de  $\text{NO}_3^-$**  afin de s'assurer, justement, qu'elle est bien négligeable dans la situation d'équilibre. Comme on ne peut pas calculer cette quantité par bilan de matière, il faut utiliser la loi de Guldberg et Waage :

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

Dans le cadre de l'hypothèse, toutes les activités sont connues, sauf celle de  $\text{NO}_3^-$  que l'on cherche :

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,0300}{0,5} = 0,060, a_{\text{NO}} = \frac{0,0161 \times 8,31 \times 298}{10^{-3} \times 10^5} = 0,40 ; a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{0,010}{0,5} = 0,020.$$

On calcule donc :

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

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 :  $[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})} = 1,2 \cdot 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_{(\text{aq})} = 0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

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

	$\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$
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.