EXERCICES DU CHAPITRE 2

Les transformations chimiques

Corrigés des exercices

Transformations chimiques

Exercice 12 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique

Corrigé

Soit la réaction d'oxydation du métal cuivre par une solution aqueuse d'acide nitrique H_3O^+, NO_3^- d'équation :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

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

À un instant donné, la solution de volume V = 500 mL contient 0,015 mol d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate de $[NO_3^-]$ = 20 mmol.L^{-1}, et son pH est de 1,0.
Un morceau de cuivre de 12 grammes est immergé dans la solution (M_{Cu} = 63,5 g.mol^{-1}).
La solution est surmontée d'une atmosphère fermée de volume V = 1,0 L, où la pression partielle en monoxyde d'azote est de P_{NO} = 15 kPa.
La température est maintenue à 25°C dans tout le système par un thermostat. La constante des gaz parfaits est : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}.

1) Déterminer si le système ainsi décrit est à l'équilibre, et dans le cas contraire décrire complètement l'état final.

Le système décrit est à l'équilibre si le quotient réactionnel Q est égal à la

constante d'équilibre K°.

Il nous faut donc calculer le quotient réactionnel Q.

Nous savons que :

- **L'activité des espèces en solution est égale à leur concentration exprimée en mol.L^{-1} divisée par la concentration de référence c° = 1 mol.L^{-1}.**

- **L'activité du cuivre, qui est solide, seul dans sa phase, est égale à 1.**

- **L'activité du gaz NO, monoxyde de carbone, est égale à sa pression partielle notée P_{NO}, exprimée en bar (ou en Pa) divisée par la pression standard P° = 1 bar (ou alors 1.10^5 Pa si la pression est exprimée en Pa).**

- **L'activité de l'eau, liquide, qui est le solvant, est égale à 1.**

Ainsi, ce quotient réactionnel s'exprime :

$$Q = \frac{\left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ}\right)^3 \left(\frac{P_{NO}}{P^\circ}\right)^2 . 1^{12}}{1^3 . \left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)^8 \left(\frac{[NO_3{}^-]}{c^\circ}\right)^2}$$

La concentration des ions Cu^{2+} se calcule facilement :

$$[Cu^{2+}] = \frac{0,015}{0,500} = 0,030\ mol.L^{-1}$$

La concentration des ions nitrate NO_3^- est, elle, donnée :

$$[NO_3{}^-] = 0,020\ mol.L^{-1}$$

Et comme le pH vaut 1,0 : $[H_3O^+] = 0,10\ mol.L^{-1}$

La pression partielle de NO est connue : P_{NO} **= 15.10^3 Pa = 15.10^{-2} bar**

Alors calculons le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{(0,030)^3 (15.10^{-2})^2 . 1^{12}}{1^3 . (0,10)^8 (0,020)^2}$$

$$\boxed{Q = 151\,875 = 1,52.10^5}$$

Le système n'est pas du tout à l'équilibre car Q << K° : le quotient réactionnel

initial est très très inférieur à K° donc :
Le système va évoluer dans le sens direct : il évolue donc dans le sens direct de façon à ce que Q atteigne la valeur K°...dans la mesure où il n'y aurait pas de réactif limitant.

Quel sera l'état final ? Calculons l'avancement ξ qui permettrait d'atteindre l'état d'équilibre chimique à la fin de l'évolution ; dressons pour cela un tableau d'avancement en quantité de matière :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

à t = 0 :	**12/63,5**	**0,1x0,5**	**20.10^{-3}x0,5**	**0,015**	**15.10^3x1,0.10^{-3}/8,31x298**
à t = 0 :	**0,19**	**0,05**	**10.10^{-3}**	**0,015**	**$6,06.10^{-3}$**
à t :	**0,19-3ξ**	**0,05-8ξ**	**10.10^{-3}-2ξ**	**0,015+3ξ**	**$6,06.10^{-3}$+2ξ**

La constante K° a une valeur très grande : on peut dire que la transformation sera quasi-totale. Recherchons quel est le réactif limitant :

Si c'est Cu : 0,19-3ξ = 0 ξ_1 = 0,063 mol

Si c'est H_3O^+ : 0,05-8 ξ_2 = 0 ξ_2 = 0,00625 mol

Si c'est NO_3^- : 10.10^{-3}-2ξ_3 = 0 ξ_3 = 0,005 mol

Ce sont donc les ions nitrate NO_3^- qui sont le réactif limitant.

Comme la constante est très grande, alors ils disparaissent « totalement » (*c'est à dire qu'il ne devrait en rester qu'une quantité vraiment infinitésimale car c'est une espèce en solution aqueuse*) et l'avancement vaut donc : ξ_3 = 0,005 mol, ce qui donne :

$$3\ Cu_{(s)} + 8\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

à t = 0 :	**0,19**	**0,05**	**10.10^{-3}**	**0,015**	**$6,06.10^{-3}$**
à t :	**0,19-3ξ_3**	**0,05-8ξ_3**	**10.10^{-3}-2ξ_3**	**0,015+3ξ_3**	**$6,06.10^{-3}$+2ξ_3**
soit :	**0,185**	**0,010**	**ε'**	**0,030**	**0,0161**

Il faut bien remarquer que la réaction est totale, mais l'équilibre chimique reste atteint, et l'on peut calculer la quantité, extrêmement faible, d'ions NO_3^- qui reste dans la solution. Utilisons pour cela la constante K° (si on utilise K° pour calculer ε, c'est bien que l'équilibre est encore établi, on ne peut pas parler de rupture d'équilibre, mais de réaction quasiment totale uniquement).

La concentration des ions Cu^{2+} est : $[Cu^{2+}]_{éq} = \frac{0,030}{0,500} = 0,060\ mol.L^{-1}$

La concentration des ions nitrate H_3O^+ est : $[H_3O^+]_{éq} = 0,020\ mol.L^{-1}$

La pression partielle de NO est calculable également :

$P_{NO} = \frac{0,0161\ x\ 8,31\ x\ 293,15}{1,0.10^{-3}}$ **= 39 220 Pa soit : $P_{NO,éq}$ = 0,39 bar.**

Alors exprimons K°:

$$K° = \frac{(0,060)^3(39.10^{-2})^2.1^{12}}{1^3.(0,020)^8(\varepsilon)^2} = 10^{63}$$

Equation de laquelle on peut calculer ε :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(0,060)^3(39.10^{-2})^2}{(0,020)^8.10^{63}}}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(0,060)^3(39.10^{-2})^2}{(0,020)^8.10^{63}}}$$

$$\boxed{\varepsilon = 1,1.10^{-27}\ mol.L^{-1}}$$

On voit que la réaction est bien quantitative, mais qu'il reste néanmoins une quantité, même infinitésimale, d'ions nitrate.

2) Quelle est la masse minimale que doit avoir le morceau de cuivre pour qu'il reste présent dans le système à l'état final ?

Il reste du cuivre si n_{min}-3ξ_3 > 0

Soit à la limite n_{min} = 3ξ_3

n_{min} = 3 x 0,005 = 0,015 mol

Soit une masse minimale qui vaut : m_{min} = 3 x 0,005 x 63,5 g = 0,953 g.

Si on n'utilise pas cette masse minimale, cette fois, il y aura bien rupture d'équilibre car le cuivre sera en défaut. Il y aura rupture parce qu'il est ici solide.