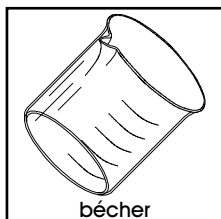


## BUTS

Aborder la notion d'équilibre dynamique entre réactifs et produits de réaction, lors de transformations chimiques étudiées expérimentalement et au moyen d'un programme d'ordinateur.



## MATERIEL

2 béchers de 1000 ml, glace pilée, 1 ordinateur, 1 logiciel ("Equilibrium").



## REACTIFS

Mélanges de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et de tétroxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ).

$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$
état .....gaz	état .....gaz
MM .....46.01 g/mol	MM .....92.01 g/mol
	
CH 3	CH 2

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précaution les ampoules et la seringue contenant le mélange de gaz, dont le tétroxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$  toxique: **Ne pas briser les ampoules et ne pas laisser s'échapper le mélange de gaz de la seringue.** Les ordres et options spécifiques au logiciel sont mentionnés sous la forme <ORDRE>.  
Avant de solliciter une aide sur l'utilisation du logiciel, consulter attentivement ce dernier.

MANIPULATIONS  
ET DISCUSSION

- ◆ Chaque fois qu'une réaction chimique comporte une **double flèche**  $\rightleftharpoons$ , cela indique qu'un **équilibre dynamique** s'établit entre les réactifs (à gauche de la double flèche) et les produits de la réaction (à droite de la double flèche).  
L'expression "équilibre dynamique" signifie que **les réactifs se transforment constamment en produits au cours du temps et réciproquement.**
- ◆ Les concentrations initiales des différents composés, la température et la pression interviennent dans le rapport final entre molécules de réactifs et de produits subsistant, après un certain temps, lorsque l'équilibre est atteint.
- ◆ Lors d'une réaction chimique, les réactifs se transforment en produits à une vitesse donnée, tandis que les produits se retransforment en réactifs à une autre vitesse.  
Lorsque l'équilibre est atteint, **ces vitesses sont égales.**

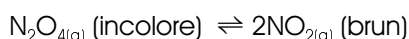
## A. ILLUSTRATION EXPERIMENTALE

1. Trois ampoules scellées remplies d'un mélange de gaz  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  sont disposées sur une surface blanche. Ce mélange est à l'équilibre pour une température donnée, celle de la pièce.

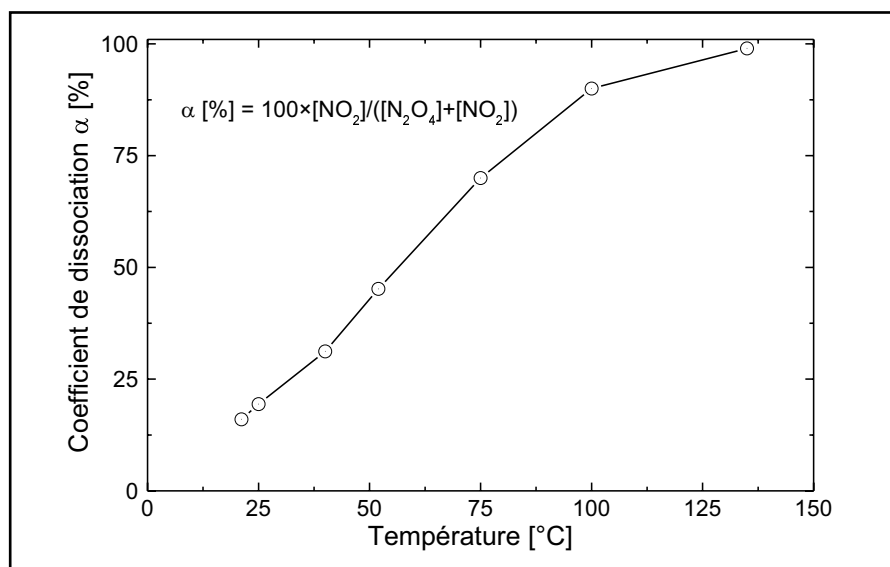
Constaté que l'intensité de couleur brune est identique dans les ampoules.

- ◆ L'intensité de la couleur brune correspond à la concentration du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . Le tétraoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$  est incolore.

Lorsque la température augmente, le gaz  $\text{N}_2\text{O}_4$  se décompose en  $\text{NO}_2$  selon la réaction:



- ◆ L'évolution de la proportion de  $\text{NO}_{2(\text{g})}$  en fonction de la température est décrite sur la figure ci-dessous [1, 2].



Sur cette figure, l'ordonnée (axe Y) représente le coefficient  $\alpha$  de dissociation du  $\text{N}_2\text{O}_4$ , c'est-à-dire la proportion de  $\text{NO}_2$  dans le mélange, par rapport au nombre total de molécules ( $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ ) lorsque l'équilibre est atteint à une température donnée.

On remarque qu'à 21.15 °C (point d'ébullition du  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), le  $\text{NO}_2$  est présent à raison de 16 %. A 135 °C, la proportion de  $\text{NO}_2$  dans le mélange de gaz croît jusqu'à 99 %.

Au-delà de 150 °C le dioxyde d'azote, présent à raison de 100%, se décompose en monoxyde d'azote et en oxygène ( $2\text{NO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ ).

2. Introduire de l'eau courante froide dans un premier béccher et ajouter de la glace pilée.

Introduire de l'eau courante chaude dans un second béccher (laisser suffisamment longtemps l'eau couler du robinet pour que la température soit la plus élevée).

Déposer une ampoule de gaz dans le béccher d'eau froide et une ampoule de gaz dans le béccher d'eau chaude.

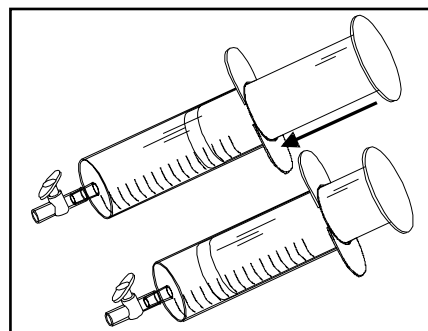
La troisième ampoule sert de témoin.

Attendre 1 minute et noter les observations.

- ? 1. Donner une explication permettant de décrire qualitativement les observations.

3. Sortir du congélateur les 2 seringues contenant le mélange  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  et observer attentivement le contenu de ces seringues. Noter les observations.

Sans attendre qu'elles se réchauffent, réduire de moitié le volume d'une des deux seringues en pressant fortement sur le piston (voir la figure).



Observer attentivement son contenu et comparer avec la seringue n'ayant pas subi la compression.

◆ Lorsque le mélange de  $\text{N}_2\text{O}_4$  et de  $\text{NO}_2$  est placé suffisamment de temps au congélateur, un liquide bleu apparaît, le  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

$\text{N}_2\text{O}_3$  se décompose vers  $0^\circ\text{C}$  selon la réaction:



? 2. Expliquer pourquoi le contenu de la seringue passe du bleu à l'incolore lorsque le volume est diminué. Indiquer si la force qui déplace ces équilibres est d'origine chimique ou physique.

### B. ILLUSTRATION INFORMATIQUE

4. Sur l'Internet, se connecter au site <http://mc2.cchem.berkeley.edu/Java> et lancer le programme <EQUILIBRIUM>.

◆ Le modèle va permettre de mieux comprendre l'équilibre entre molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  expérimenté précédemment.

Dans ce modèle, les molécules **RED** sont à remplacer mentalement par  $\text{NO}_{2(g)}$ , tandis que les molécules **BLUE** sont à remplacer par  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ .

De la sorte, la réaction  $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  s'écrira  $\text{RED} + \text{RED} \rightleftharpoons \text{BLUE}$ .

Dans le programme, les valeurs doivent être introduites au moyen des curseurs appropriés.

Dans l'eau à  $21^\circ\text{C}$ :

5. Selon le graphique de la page précédente, on sait que 16 % du mélange est constitué de molécules de  $\text{NO}_2$  à  $21^\circ\text{C}$  environ.

Transformer cette température en degrés Kelvin, selon  $T [\text{K}] = T [^\circ\text{C}] + 273$ .

A l'aide du curseur <TEMPERATURE> du programme, introduire la température du système en degrés Kelvin.

6. Introduire, à l'aide des curseurs <RED PROBABILITY> et <BLUE PROBABILITY>, la probabilité de combinaison des molécules de  $\text{NO}_2$ , qui vaut 0.995, ainsi que la probabilité de scission des molécules de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , qui vaut 0.011.

7. Imposer, à l'aide des curseurs <RED NUMBER> et <BLUE NUMBER>, le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans le système chimique, selon le tableau ci-dessous (le nombre maximum de molécules de départ est limité à 40 par composé).

Molécules de $\text{NO}_2$ au départ	0	10	20	25	30	40	40
Molécules de $\text{N}_2\text{O}_4$ au départ	40	20	20	25	15	20	40

Laisser le système chimique s'équilibrer en cliquant sur <EQUILIBRATE>.

Après quelques instants, c'est-à-dire lorsque l'équilibre est établi (les nombres

de molécules ne varient plus), noter le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et le nombre de molécules de  $\text{N}_2\text{O}_4$  présentes dans le mélange.

Répéter le calcul en modifiant le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  au départ, selon le tableau ci-dessus.

8. A l'issue des tests, préparer un tableau mentionnant:  
le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  au départ,  
le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'équilibre,  
le rapport (nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  à l'équilibre)/(nombre total de molécules),  
le nombre total d'atomes d'azote à l'équilibre.

? 3. Qu'est-il possible de conclure à partir des résultats du tableau (particulièrement le rapport (molécules de  $\text{NO}_2$  à l'équilibre)/(molécules totales), ainsi que le nombre total d'atomes d'azote à l'équilibre)?

? 4. Pour quelle raison est-il préférable d'imposer un nombre relativement grand de molécules au départ?

Dans l'eau à 60 °C:

9. A 60 °C, la proportion de  $\text{NO}_2$  dans le mélange est, selon le graphique de la page 2, de 54 % environ.

Transformer 60 °C en degrés Kelvin.

A l'aide du curseur <TEMPERATURE>, introduire cette température en degrés Kelvin.

10. Introduire, à l'aide des curseurs <RED PROBABILITY> et <BLUE PROBABILITY>, la probabilité de combinaison des molécules de  $\text{NO}_2$ , qui vaut 0.9, ainsi que la probabilité de scission des molécules de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , qui vaut 0.3.

11. Comme précédemment, imposer, à l'aide de <RED NUMBER> et <BLUE NUMBER>, le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  selon le tableau suivant:

Molécules de $\text{NO}_2$ au départ	0	10	30	40
Molécules de $\text{N}_2\text{O}_4$ au départ	40	40	30	0

12. Laisser le système s'équilibrer en cliquant sur <EQUILIBRATE>.

Noter ensuite le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'équilibre, lorsque celui-ci est atteint.

13. Répéter l'opération pour l'ensemble des situations de départ indiquées dans le tableau ci-dessus.

14. A l'issue des tests, préparer un nouveau tableau indiquant les mêmes paramètres que précédemment.

Dans l'eau à 100 °C:

15. A 100 °C, la proportion de  $\text{NO}_2$  dans le mélange est, selon le graphique de la page 2, de 90 % environ.

Transformer 100 °C en degrés Kelvin. A l'aide du curseur <TEMPERATURE>, introduire cette température en degrés Kelvin.

16. Introduire, à l'aide de <RED PROBABILITY> et <BLUE PROBABILITY>, la probabilité de combinaison des molécules de  $\text{NO}_2$ , qui vaut 0.15, ainsi que la probabilité de scission des molécules de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , qui vaut 0.9.

17. Comme précédemment, imposer, avec <RED NUMBER> et <BLUE NUMBER>, le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  selon le tableau ci-dessous:

Molécules de $\text{NO}_2$ au départ	0	30	30	40
Molécules de $\text{N}_2\text{O}_4$ au départ	40	10	30	0

18. Laisser le système chimique s'équilibrer en cliquant sur <EQUILIBRATE>. Noter ensuite le nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_4$  à l'équilibre.

19. Répéter l'opération pour l'ensemble des situations de départ indiquées dans le tableau.

20. A l'issue des tests, préparer un nouveau tableau indiquant les mêmes paramètres que précédemment.

? 5. En comparant les résultats obtenus à 21 °C, à 60 °C et à 100 °C, qu'est-il possible de conclure?

**Références bibliographiques:**

[1] Greenwood N.N., Earnshaw A. (1993). Chemistry of the Elements. Pergamon Press. p.522.

[2] Cotton F.A., Wilkinson G. (1981). Advanced Inorganic Chemistry, 4th edition. Wiley-Interscience. p.422.

**RECUPERATION  
ET NETTOYAGE**

Récupérer les ampoules de mélanges de gaz. Récupérer les seringues de mélanges de gaz et les replacer au congélateur.

Vider les béchers d'eau froide et d'eau chaude à l'évier; les rincer à l'eau déminéralisée.

## PREPARATION

**Expérience pour un groupe de 2 étudiants.****1. Mélange NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:**

Dans un appareil de Kipp, faire réagir du cuivre métallique et de l'acide nitrique suffisamment concentré (p.ex. HNO<sub>3</sub> 8 M) pour obtenir du monoxyde d'azote NO incolore ( $8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_{(\text{g})}$ ).

Faire ensuite réagir ce NO avec un flux d'oxygène faible et contrôlé (introduire l'oxygène au moyen d'un tube capillaire), de manière à obtenir le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> brun ( $2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ ).

Introduire ce gaz dans des ampoules de verre et les sceller.

Prévoir 3 ampoules par groupe.

De plus, introduire 80 ml de ce gaz dans des seringues munies d'une vanne étanche et placer les seringues au congélateur avant utilisation.

Prévoir 2 seringues par groupe.

**Ce mélange de gaz étant toxique et corrosif, ne pas en conserver de grandes quantités sur de longues durées (l'étanchéité des seringues n'est pas garantie).**

**2. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:**

2 béchers de 1000 ml

glace pilée

**3. Ordinateur, logiciel:**

6 ordinateurs sont nécessaires pour cette expérience; les réserver à l'avance. S'assurer que les ordinateurs sont connectés à l'Internet et que la connection au site <http://mc2.cchem.berkeley.edu/Java> et au programme <EQUILIBRIUM> est possible.

**4. Durée de l'expérience:**

Environ 60 min de manipulations.

## DISCUSSION

**? 1. Donner une explication permettant de décrire qualitativement les observations.**

Par rapport à l'ampoule témoin, qui contient le mélange NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en équilibre à la température de la pièce, l'intensité de coloration brune de l'ampoule plongée dans l'eau froide diminue fortement, jusqu'à disparaître. Inversément, la coloration brune devient très intense dans l'ampoule plongée dans l'eau chaude.

Ces observations indiquent que la proportion de NO<sub>2</sub> dans le mélange de gaz augmente lorsque la température augmente. Ceci est en accord parfait avec le graphique du coefficient de dissociation du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la température. En dessous de 25 °C, la coloration ne doit plus être visible, puisque seule une faible proportion de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se dissocie en NO<sub>2</sub>.

**? 2. Expliquer pourquoi le contenu de la seringue passe du bleu à l'incolore lorsque le volume est diminué. Indiquer si la force qui déplace ces équilibres est d'origine chimique ou physique.**

Lorsque le volume est diminué, la pression dans la seringue augmente. Si le déplacement du piston n'est pas trop rapide, on peut d'autre part admettre que la température n'augmente pas et que le mélange de gaz est toujours au-dessous de 0 °C.

Dans ces conditions, le N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bleu se décompose sous l'effet de la pression et

non pas en raison d'une augmentation de température. La force motrice du déplacement d'équilibre est donc physique (augmentation de la pression).

**? 3. Qu'est-il possible de conclure à partir des résultats du tableau (particulièrement le rapport (molécules de NO<sub>2</sub> à l'équilibre)/(molécules totales), ainsi que le nombre total d'atomes d'azote à l'équilibre)?**

Pour autant que l'on attende suffisamment de temps pour que l'équilibre s'établisse, le tableau de résultats contiendra les résultats suivants:

Molécules de NO <sub>2</sub> au départ	0	11	20	26	30	40	40
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> au départ	40	18	20	23	15	20	40
Molécules de NO <sub>2</sub> à l'équilibre	7	8	7	10	9	13	14
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à l'équilibre	36	19	26	30	25	33	52
(molécules NO <sub>2</sub> ) <sub>équilibre</sub> / (Σmolécules) <sub>équilibre</sub>	0.16	0.30	0.21	0.25	0.26	0.28	0.21
Nombre total d'atomes d'azote	80	47	60	72	60	80	120

On constate que le coefficient de dissociation du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (rapport entre les molécules de NO<sub>2</sub> et le nombre total de molécules) n'est pas constant lorsque le nombre de molécules est varié au départ. Ceci est dû au fait que le programme induit la collision des molécules lorsque celles-ci se rencontrent, avec une probabilité de combinaison et une probabilité de scission. Le rapport moyen (molécules de NO<sub>2</sub> à l'équilibre)/(molécules totales) est de  $0.24 \pm 0.08$ , ce qui correspond approximativement au rapport attendu à 21 °C ( $\alpha = 16\%$ ).

**? 4. Pour quelle raison est-il préférable d'imposer un nombre relativement grand de molécules au départ?**

Il est clair que plus le nombre de molécules est élevé au départ, plus le nombre de collisions sera élevé et plus le rapport (molécules de NO<sub>2</sub> à l'équilibre)/(molécules totales) sera précis, comme en statistique. Dans ce cas, la situation à l'équilibre est plus proche de la réalité que lorsque le nombre de molécules est faible au départ.

Les résultats obtenus à 60 °C sont consignés ci-dessous:

Molécules de NO <sub>2</sub> au départ	0	10	30	40
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> au départ	40	40	30	0
Molécules de NO <sub>2</sub> à l'équilibre	28	30	31	17
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à l'équilibre	25	29	29	11
(molécules NO <sub>2</sub> ) <sub>équilibre</sub> / (Σmolécules) <sub>équilibre</sub>	0.53	0.51	0.52	0.61
Nombre total d'atomes d'azote	78	88	89	39

Les résultats obtenus à 100 °C sont consignés ci-dessous:

Molécules de NO <sub>2</sub> au départ	0	30	30	40
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> au départ	40	10	30	0
Molécules de NO <sub>2</sub> à l'équilibre	62	38	66	35
Molécules de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à l'équilibre	8	5	9	2
(molécules NO <sub>2</sub> ) <sub>équilibre</sub> / (Σmolécules) <sub>équilibre</sub>	0.89	0.88	0.88	0.95
Nombre total d'atomes d'azote	78	86	84	74

? 5. En comparant les résultats obtenus à 21 °C, à 60 °C et à 100 °C, qu'est-il possible de conclure?

Plus la température est élevée, plus l'agitation thermique augmente dans le réacteur. Les molécules se déplacent à une vitesse plus élevée et entrent plus couramment en contact entre elles. Par la même occasion, les molécules de  $N_2O_4$  sont susceptibles de se scinder en  $NO_2$  avec une probabilité plus grande.

Dans le cas particulier de cet équilibre, la probabilité de scission du tétroxyde d'azote devient de plus en plus élevée lorsque la température augmente, tandis que la probabilité de combinaison du dioxyde d'azote diminue de plus en plus. Il en résulte que le  $N_2O_4$  se dissocie de plus en plus fortement pour former de plus en plus de  $NO_2$  lorsque la température croît.

L'augmentation de la température force donc l'équilibre à se déplacer vers la droite.

On constate d'autre part que, quelque soit le nombre de molécules ou le rapport initial (molécules de  $NO_2$ )/(molécules totales), le rapport final (molécules de  $NO_2$  à l'équilibre)/(molécules totales à l'équilibre) tend vers une même valeur pour une température donnée.

#### INFORMATIONS SUPPLEMENTAIRES

Le logiciel <EQUILIBRIUM> développé par Marco Molinaro (Berkeley University, USA) et utilisé dans cette expérience présente un inconvénient: Le curseur permettant la modification de la température agit exclusivement sur le degré d'agitation des molécules et non sur la valeur de la constante d'équilibre et du rapport entre les molécules **RED** et **BLUE**.

Sur le graphique, la détermination du coefficient de dissociation du tétroxyde d'azote est effectuée en considérant que  $\Delta H^0 = 57 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta S^0 = 0.175 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$  sont constants lorsque la température varie [1, 3].

Les propriétés de quelques oxydes d'azote sont indiquées ci-dessous [1, 4]:

Oxyde d'azote	$N_2O$	$NO$	$N_2O_3$	$NO_2$	$N_2O_4$	$N_2O_5$	$NO_3$
Point de fusion [°C]	-90.86	-163.6	-100.7	-	-11.2	sublime à 32.4	-
Point d'ébullition [°C]	-88.48	-151.8	-40 → +3	-	+21.15		-
Couleur	aucune	aucune	bleu	brun	aucune	aucune	instable

Dans cette expérience, la situation suivante devrait se présenter:

En dessous de -11.2 °C:  $N_2O_3 + N_2O_{4(s)}$

Entre -11.2 °C et 21.15 °C:  $N_2O_3 + N_2O_{4(l)} + \text{traces de } NO_{2(g)}$

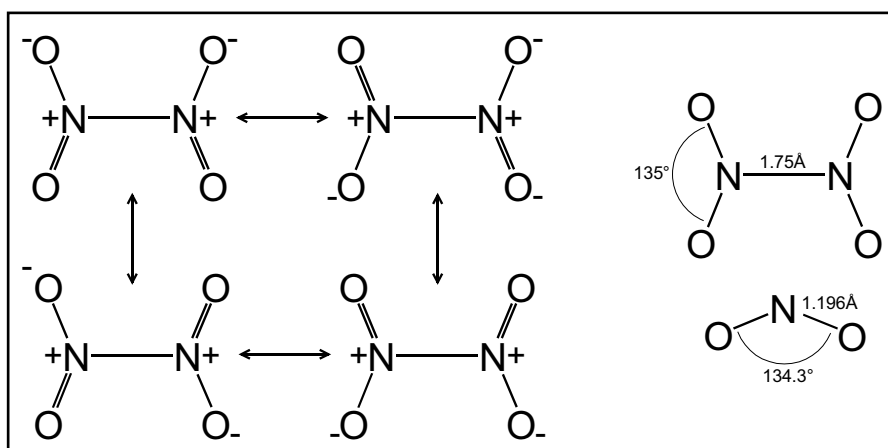
Au-dessus de 21.15 °C:  $N_2O_{4(g)} + NO_{2(g)}$  en proportion croissante

Lorsque le mélange de  $N_2O_4$  et de  $NO_2$  est placé suffisamment de temps au congélateur, il apparaît un liquide bleu; il s'agit du  $N_2O_3$  [4].

$N_2O_3$  se décompose vers 0 °C selon  $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$ , dont la constante d'équilibre calculée vaut  $K = 0.46 \text{ atm}$  à 1.85 °C, 1.91 atm à 25 °C, 21.3 atm à 76.85 °C [5]. Il est cependant probable qu'un composé différent de  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  et  $N_2O_4$  soit présent lors de l'équilibre entre 5 °C et 45 °C [6].

La découverte du  $N_2O_3$  bleu semble remonter à Gay-Lussac en 1816, voire probablement auparavant [4].

Les formes de résonance du tétroxyde d'azote [4] et les structures du tétroxyde d'azote et du dioxyde d'azote [1] sont mentionnées ci-dessous:



Références bibliographiques supplémentaires:

[3] Vosper A.J. (1973). J. Chem. Soc. (A) 625-.

[4] Jones K. (1973). Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2. Pergamon Press.

[5] Hisatsune I.C. (1961). J. Phys. Chem. 65, 2249-.

[6] Beattie I.R., Bell S.W. (1957). J. Chem. Soc. (A) 1681-.