

Étude de l'équilibre entre NO_2 (g) et N_2O_4 (g)

par **Johann JÉZÉQUEL**, **Hélène MONIN-SOYER**

Préparation à l'agrégation de sciences physiques

École normale supérieure - 75005 Paris

johann.jezequel@ens.fr

helene.soyer@ens.fr

et **Gérard DUPUIS**

Lycée Faidherbe - 59000 Lille

gerarddupuis@infonie.fr

RÉSUMÉ

Dans cet article seront mises en œuvre deux expériences qualitatives illustrant l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre entre le dioxyde d'azote et le tétraoxyde de diazote gazeux. Ces expériences permettent d'illustrer la notion de déplacement dynamique d'un équilibre chimique.

INTRODUCTION

Cet article étudie l'équilibre entre le dioxyde d'azote (NO_2) et le tétraoxyde de diazote (N_2O_4) en phase gazeuse.

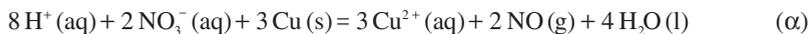
Le dioxyde d'azote est un gaz roux alors que le dimère N_2O_4 est incolore. Par simple observation de la couleur du mélange, nous voulons mettre en évidence les lois de déplacement des équilibres en faisant varier la température du mélange à pression constante dans un premier temps puis en faisant varier la pression à température constante.

Afin de travailler à pression constante, l'utilisation d'une seringue nous a semblé opportune.

1. GÉNÉRATION DU DIOXYDE D'AZOTE GAZEUX

1.1. Réactions mises en jeu

La réaction de réduction de l'acide nitrique par le cuivre fournit du monoxyde d'azote (réaction α), gaz incolore qui s'oxyde spontanément en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air, produisant des fumées rousses (réaction β).



Grâce aux tables de données thermodynamiques, vérifions que ces réactions sont quantitatives :

- ♦ La réaction (α) de formation du monoxyde d'azote NO (g) est une réaction d'oxydo-réduction traduisant la réduction des ions nitrate selon :



et l'oxydation du cuivre métallique selon :



L'enthalpie libre standard de la réaction (α) est donc égale à :

$$\Delta_r G_\alpha^\circ = 6 \cdot F \cdot (E_2^\circ - E_1^\circ) = -R \cdot T \cdot \ln K_\alpha^\circ$$

avec $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ constante de Faraday ;

K_α° la constante standard de l'équilibre (α).

À 25°C , $\ln K_\alpha^\circ = 144$: on vérifie bien que cette réaction est quantitative.

- ♦ La réaction (β) est aussi une réaction d'oxydoréduction et son enthalpie libre standard est $\Delta_r G_\beta^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - \Delta_r G^\circ(\text{NO}(\text{g})) - 35,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -R \cdot T \cdot \ln K_\beta^\circ$ avec $\Delta_r G^\circ(\text{NO}_2(\text{g}))$ et $\Delta_r G^\circ(\text{NO}(\text{g}))$ les enthalpies standard de formation de $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{NO}(\text{g})$ et K_β° la constante standard de l'équilibre (β).

La réaction (β) peut aussi être considérée comme quantitative ($\ln K_\beta^\circ = 14,2$ à 25°C).

1.2. Toxicité des produits

Les oxydes d'azote sont des oxydants puissants. Ces gaz provoquent des irritations oculaires et nasales à une teneur supérieure à 50 ppm. L'acide nitrique est un produit corrosif. Outre le port d'une blouse en coton et de lunettes de protection, des gants en néoprène devront être utilisés (le latex est déconseillé). De plus, la totalité de cette manipulation devra être réalisée sous hotte.

1.3. Mise en œuvre expérimentale

- ♦ Prendre une seringue en plastique d'un volume total de 10 mL. Approcher une flamme du bout de la seringue afin de la refermer hermétiquement en faisant fondre l'embout.
- ♦ Dans un cristallisoir contenant un peu d'eau, déposer des copeaux de cuivre (environ 5 g). Placer un entonnoir à l'envers au-dessus afin de confiner le cuivre. Par la tubulure de l'entonnoir, à l'aide d'une pipette PASTEUR, introduire de l'acide nitrique concentré. Il sera nécessaire d'en ajouter à plusieurs reprises ce qui correspond à environ 5 mL d'acide nitrique concentré afin d'observer l'apparition de la coloration rousse des vapeurs de dioxyde d'azote.
- ♦ Poser la seringue retournée sur l'entonnoir (en ayant pris soin d'enlever le piston !). La seringue se remplit de gaz roux et la solution à l'intérieur de l'entonnoir se colore en bleu. Repositionner rapidement le piston de la seringue. Afin de pouvoir observer aisément

ment les changements de teinte, il est nécessaire que la coloration soit assez importante. Il peut être judicieux de remplir à l'identique une autre seringue qui servira de témoin.

2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME NO_2 (g) - N_2O_4 (g)

2.1. Effet de la température à pression constante

2.1.1. Mise en œuvre expérimentale

- ◆ Plonger la seringue remplie de gaz dans un cristallisoir contenant un mélange eau/glace (à 0 °C), il ne faut pas bloquer le piston de façon à garder la pression constante. On observe un éclaircissement du contenu de la seringue.
- ◆ Plonger ensuite la seringue dans un bain d'eau chaude à 60 °C, la couleur devient plus foncée.

2.1.2. Interprétation

Lors du remplissage de la seringue, un équilibre entre les deux composés s'établit rapidement à la température de la pièce. Les proportions des deux gaz à l'équilibre sont déterminées par la constante d'équilibre à la température considérée.

En abaissant la température du système à 0 °C, on observe un éclaircissement du contenu de la seringue. Cela signifie que l'équilibre a été déplacé dans le sens de la formation de N_2O_4 (g) incolore. Réciproquement, une élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens de la production de dioxyde d'azote roux.

Comme on le verra plus en détail plus loin, ces observations sont en accord avec la loi de VAN'T HOFF. La réaction de décomposition de N_2O_4 (g) en NO_2 (g) est endothermique ($\Delta_r H^\circ = 75,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une élévation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de production de NO_2 (g).

2.2. Effet de la pression à température constante

2.2.1. Mise en œuvre expérimentale

Enfoncer rapidement le piston de la seringue. La couleur devient plus foncée puis s'éclaircit. Pour que le phénomène soit plus visible, il est judicieux de présenter la manipulation sur un fond blanc.

2.2.2. Interprétation

Lors du remplissage de la seringue, l'équilibre entre les deux composés s'établit rapidement à la température de la pièce. Les proportions des deux gaz à l'équilibre sont déterminées par la valeur de la constante d'équilibre à la température considérée. En comprimant rapidement le piston, on peut, en première approximation, considérer que la transformation a lieu sans changement de température : seule la pression du système varie.

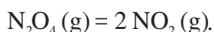
La couleur du système est plus foncée, car la concentration du dioxyde d'azote augmente rapidement. À ce stade, le système n'est pas à l'équilibre.

Si l'on attend quelques secondes qu'un nouvel équilibre s'établisse à la nouvelle pression et à la température de la pièce, on observe un éclaircissement du mélange. Cela montre que la proportion de dimère a augmenté. L'équilibre a donc été déplacé dans le sens de la production du dimère.

Ce résultat est conforme à la loi de modération de LE CHATELIER : une augmentation de pression provoque un déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, à température constante (ici $\Delta_r \nu_g = 1$).

3. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME $\text{NO}_2(\text{g}) - \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

Dans ce qui suit, on fait l'hypothèse que la transformation du système $\{\text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}_2\}$ ne fait intervenir qu'une seule réaction chimique. On peut écrire l'équation de cette réaction sous la forme :



Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

Initialement, le système est le siège d'un équilibre chimique. On désigne respectivement par a et b les quantités de matière en $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ et $\text{NO}_2(\text{g})$ dans l'état d'équilibre initial.

Si on soumet le système à une petite perturbation extérieure qui fait passer la température de T à $T + dT$ et la pression de P à $P + dP$, les quantités de matière vont varier jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint. Elles vaudront alors respectivement $a + da$ et $b + db$.

Constituants	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
État d'équilibre 1	a	b
État d'équilibre 2	$a + da$	$b + db$

Les variations da et db ne sont pas indépendantes. Soient $\nu_A = 1$ et $\nu_B = 2$, les nombres stœchiométriques et ξ l'avancement de la réaction. On a :

$$-\frac{da}{\nu_A} = \frac{db}{\nu_B} = d\xi.$$

D'où :

$$da = -d\xi \quad \text{et} \quad db = 2d\xi.$$

On peut donc réécrire le tableau d'avancement sous la forme :

Constituants	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
État d'équilibre 1	a	b
État d'équilibre 2	$a - d\xi$	$b + 2d\xi$

Pour le premier état d'équilibre, on peut écrire la relation traduisant la loi de GULDBERG et WAAGE : $K_{(T)}^0 = \frac{P_B^2}{P_A \cdot P^0}$.

Soit P la pression totale et n la quantité de matière totale en gaz : $n = a + b$. Puisque les gaz sont parfaits : $\frac{P_B}{b} = \frac{P_A}{a} = \frac{P}{n}$.

$$K_{(T)}^0 = \frac{b^2 \cdot P}{a \cdot n \cdot P^0}$$

Prenons la différentielle logarithmique de cette expression :

$$\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \frac{2db}{b} + \frac{dP}{P} - \frac{da}{a} - \frac{dn}{n}$$

$$n = a + b$$

$$dn = da + db$$

$$dn = d\xi$$

$$\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \left(\frac{4}{b} + \frac{1}{a} - \frac{a}{n} \right) \cdot d\xi + \frac{dP}{P}$$

posons :

$$\lambda = \frac{4}{b} + \frac{1}{a} - \frac{1}{n}$$

$$\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \lambda \cdot d\xi + \frac{dP}{P} \tag{1}$$

Puisque : $n > a$ et $n > b$, on a nécessairement : $\lambda > 0$. La formule (1) se simplifie dans chacun des deux cas étudiés expérimentalement.

Influence de T à P constant

P étant constante : $dP = 0$. La formule (1) se simplifie : $\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \lambda \cdot d\xi$. Utilisons la formule de VAN'T HOFF : $\frac{d \ln K_{(T)}^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$ ou $\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2} dT$.

On a donc :

$$d\xi = \frac{\Delta_r H^0}{\lambda \cdot R \cdot T^2} dT \quad (2)$$

Puisque la réaction est endothermique, $\frac{\Delta_r H^0}{\lambda \cdot R \cdot T^2} > 0 \cdot d\xi$ et dT ont donc le même signe. Lorsque la température augmente : $dT > 0$, on voit que : $d\xi > 0$.

L'équilibre se déplace dans le sens de la formation de NO_2 .

Influence de P à T constante

La formule (1) s'écrit cette fois : $\frac{dK_{(T)}^0}{K_{(T)}^0} = \lambda \cdot d\xi + \frac{dP}{P}$. Puisque $K_{(T)}^0$ ne dépend que de la température, $dK_{(T)}^0 = 0$ lorsque T est maintenue constante.

Donc :

$$d\xi = -\frac{1}{\lambda} \frac{dP}{P} \quad (3)$$

Lorsque $dP > 0$, on a $d\xi < 0$. Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la formation de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

Remarque : Le cas de l'ajout d'un gaz inerte à température et pression constantes pourrait être traité de la même façon, mais il est plus difficile à mettre en évidence expérimentalement.

CONCLUSION

Par ces expériences simples, il est possible d'illustrer deux lois de déplacement des équilibres chimiques. Ces expériences qualitatives peuvent être facilement réalisées et interprétées en premier cycle (en particulier dans les classes de CPGE (Classes préparatoires aux grandes écoles)). Elles s'insèrent plus difficilement dans le programme des classes de terminales qui s'appuie sur la réaction d'estérification pour aborder la dernière partie du programme (contrôle par le chimiste des transformations de la matière). Il pourrait néanmoins être intéressant pour le professeur de montrer une transformation en phase gazeuse qui est le lieu d'une unique réaction chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- ◆ ROUAULT S. Manipulations de chimie. *Bull. Un. Phys.*, juin 1978, vol. 72, n° 606, p. 1308-1309.
- ◆ CHÂTELET M. et GUIHAUMÉ R. *Chimie expérimentale, 1. Chimie minérale*. Armand Colin, 1972.
- ◆ BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Dunod, 1996.
- ◆ MARTEL B. *Guide d'analyse du risque chimique*. Dunod, 1999.
- ◆ BERNIER S. et coll. *100 fiches pratiques sécurité des produits chimiques au laboratoire*. Dunod, 2004.
- ◆ HENNIS, HIGHBERGER et SCHEINER. *J. Chem. Ed.*, novembre 1997, vol. 74, n° 11, p. 1340-1342.

**Johann JÉZÉQUEL**

Technicien
École normale supérieure
Paris (V^e)

**Héléne MONIN-SOYER**

Professeur
École normale supérieure
Paris (V^e)

**Gérard DUPUIS**

Professeur
Lycée Faidherbe
Lille (Nord)