Chapitre 6

DÉPLACEMENT DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES LOI DE MODÉRATION

OBJECTIFS

1/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la pression à température constante sur un système fermé en équilibre chimique.

2/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la température à pression constante sur un système fermé en équilibre chimique.

3/ Etudier expérimentalement l'influence de la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit sur un système en équilibre chimique.

PRÉREQUIS

* Notion d'équilibre.
* Réaction endothermique et réaction exothermique.
* Equation d'état des gaz parfaits.
* Condition d'équilibre et conditions d'évolution.

PLAN

I. Effet de la variation de pression, à température constante, sur un système fermé en équilibre

II. Effet de la variation d'une concentration, à température et pression constantes, sur un système en équilibre

III. Effet de la variation de température, à pression constante, sur un système fermé en équilibre

IV. Enoncé général de la loi de modération

Cette brosse à dents thermosensible pour enfant change de couleur (du jaune au vert) pour indiquer la durée de brossage.

Pourquoi cette brosse à dents change-t-elle de couleur ?
Le déplacement d'équilibre de la couche thermosensible de la brosse est-il régit par une loi?

I- EFFET DE LA VARIATION DE PRESSION A TEMPERATURE CONSTANTE SUR UN SYSTEME FERME EN EQUILIBRE

I.1/Avtivité

Introduire dans un récipient muni d'un bouchon, une très faible quantité de cuivre. Ajouter ensuite, sous la hotte, quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 de concentration molaire égale à 1 $mol.L^{-1}$ environ. Un gaz de couleur Jaune brune se forme

Le dioxyde d'azote NO_2 étant **toxique à forte dose**, il faut le préparer en faible quantité sous la hotte.

Figure 1. Aspiration du mélange gazeux

Au moyen d'une seringue à usage unique aspirer une certaine quantité de ce gaz en tirant sur le piston **(fig.1)**. Boucher l'orifice de la seringue avec un bouchon **(fig.2a)**. Appuyer ensuite brusquement sur le piston et le maintenir enfoncé.
Noter que la couleur du gaz s'intensifie d'abord **(fig.2b)** puis s'affaiblit ensuite **(fig.2c)** tout en restant plus intense que dans l'état initial.

-a-

-b-

-c-

Figure 2. Mise en évidence de l'effet de la variation de la pression à température constante sur un système fermé initialement en équilibre dynamique.

1/ *Sachant que le gaz remplissant la seringue dans l'expérience décrite est un mélange de dioxyde d'azote NO_2 de couleur brune et de tétraoxyde de diazote N_2O_4 incolore, expliquer :*

a) *l'intensification de la teinte brune tout juste après la compression ;*

b) *l'atténuation de la teinte brune du gaz comprimé après quelques secondes.*

2/ *Prévoir ce que l'on observe si on fait subir au gaz comprimé une détente qui a pour effet d'augmenter le volume du gaz.*

I-2/ Interprétation

L'acide nitrique HNO_3 réagit avec le cuivre. Il se forme du monoxyde d'azote NO qui s'oxyde en dioxyde d'azote NO_2 de couleur jaune-brune au contact du dioxygène de l'air. Le dioxyde d'azote NO_2 se dimérise partiellement en tetraoxyde de diazote N_2O_4 incolore selon la réaction symbolisée par l'équation chimique :

$$2\ NO_{2\ (g)} \rightleftarrows N_2O_{4\ (g)} \qquad \textbf{(1)}.$$

Le gaz aspiré dans la seringue est donc un mélange de NO_2 et de N_2O_4.

En enfonçant le piston de la seringue, on diminue le volume du gaz de V_1 à V_2, cela entraîne immédiatement :

a) une augmentation des concentrations de toutes les entités présentes dans le système. Il est donc logique de voir l'intensité de la couleur jaune-brun augmenter au début de l'expérience suite à l'augmentation de la concentration de NO_2 qui est un gaz brun. En effet, l'intensité de la couleur est une fonction croissante de la concentration de NO_2 ;

b) une augmentation de la pression des gaz contenus dans le système car la température est constante. En effet, d'après l'équation d'état des gaz parfaits : $P = \frac{nRT}{V}$, une diminution du volume du gaz à température constante provoque une augmentation de la pression.

Par la suite, un affaiblissement de l'intensité de la couleur s'est produit ; cela prouve que la concentration de NO_2 a diminué car : $[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V_2}$.

Comme le volume V_2 est resté constant pendant l'affaiblissement de l'intensité de la couleur et comme $[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V_2}$; on en déduit que la quantité de dioxyde de diazote a diminué.

Puisque l'orifice de la seringue est bien bouché, NO_2 a dû être consommé par la réaction chimique **(+1)**; il s'est transformé en N_2O_4 selon la réaction symbolisée par l'équation :

$$2\ NO_{2\ (g)} \rightarrow N_2O_{4\ (g)}.$$

Cette réaction a pour effet de diminuer la quantité de matière n_g du gaz car elle remplace 2 moles de gaz NO_2 par 1 mole de gaz N_2O_4.

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, la diminution de la quantité de matière n_g du gaz à volume et température constants entraîne une diminution de la pression. Ainsi la réaction qui se produit tend à diminuer la pression. Elle tend donc à s'opposer à l'augmentation de pression causée par la perturbation.

I-3/ Généralisation

D'autres expériences permettent de tirer une conclusion générale.

Si une perturbation tend à augmenter la pression à température constante dans un système fermé initialement en équilibre chimique, ce système subit, en réponse, une évolution vers un nouvel état

d'équilibre. La réaction qui s'y produit est celle qui tend à diminuer la pression (c'est la réaction qui diminue n_g quand la somme des coefficients stoechiométriques des constituants gazeux figurant dans l'équation chimique n'est pas la même à droite et à gauche de l'équation).
Inversement si une perturbation tend à diminuer la pression à température constante dans un système fermé initialement en équilibre chimique, ce système subit la réaction qui tend à augmenter la pression (c'est la réaction qui augmente n_g).
Dans les deux cas, la réponse du système tend à modérer (c'est-à-dire à atténuer) **la variation de la pression causée par la perturbation.**

II- EFFET DE LA VARIATION D'UNE CONCENTRATION A TEMPERATURE CONSTANTE SUR UN SYSTEME EN EQUILIBRE

II-1-a/ Première activité

Ajouter quelques gouttes d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration égale à 0,1 $mol.L^{-1}$ à une solution 0,1 M environ de sulfate de cuivre (II) $CuSO_4$. Noter la formation d'un précipité bleu de dihydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_2$. A la fin de la précipitation, le système contient $Cu(OH)_2$ solide et une solution saturée en dihydroxyde de cuivre **(fig.3)**.

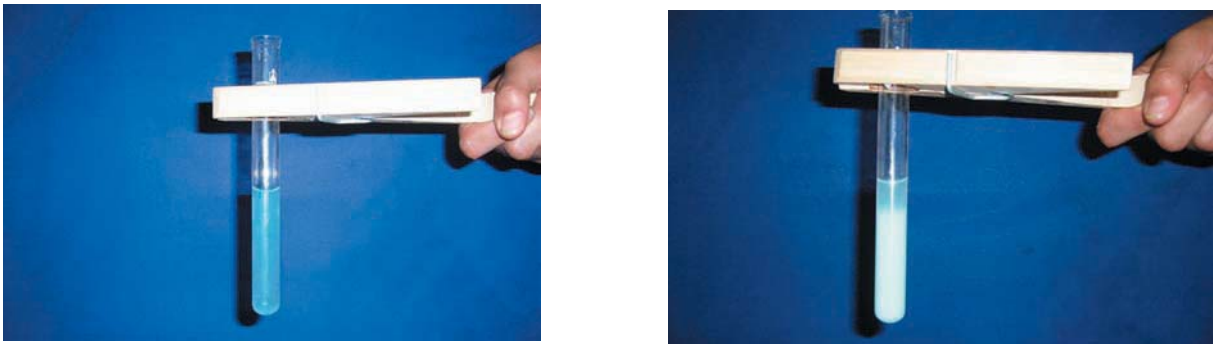

Figure 3. Réaction de précipitation du dihydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$.

Soit deux systèmes (A) et (B) contenant chacun, un peu du précipité bleu de dihydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ et trois à cinq millilitres de la solution saturée de dihydroxyde de cuivre.
Ajouter dans le tube à essai (A) quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration égale à 1 $mol.L^{-1}$ environ. Noter ce qui se produit.
Ajouter dans le tube à essai (B) quelques gouttes d'une solution aqueuse d'ammoniac 1 M environ. Noter vos observations.
1/ Les systèmes décrits par les tubes à essai (A) et (B) sont-ils en état d'équilibre chimique ?
2/ Quelle réaction se produit quand on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène au contenu du tube à essai (A) ? Ecrire l'équation chimique correspondante ? Comment varie la concentration des ions hydroxyde dans ce cas ?

II-1-b/ Interprétation

Les deux systèmes chimiques (A) et (B) sont en équilibre chimique car les constituants, caractérisés par leur nature chimique et leur état physique, qui figurent dans l'équation chimique :

$$Cu(OH)_{2\,(sd)} \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\,OH^- \qquad \textbf{(2)}$$

sont tous présents dans les deux systèmes.

a) Dans le système (A), la perturbation est une addition d'une faible quantité d'un acide fort.

Les ions hydronium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde OH^- selon la réaction, pratiquement totale :

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O.$$

Il s'en suit une diminution de la quantité de OH^-. Le volume de la solution étant presque constant la perturbation a entraîné une diminution de la concentration des ions hydroxyde sans modifier les autres sensiblement. En réponse à cette perturbation le système réagit par la réaction directe (**+2**) qui augmente la concentration de OH^-.

La réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration de OH^- .

b) Dans le système (B) la coloration bleu céleste qui apparaît est caractéristique de la formation de l'ion complexe tétrammine de cuivre (II) $Cu(NH_3)_4^{2+}$, selon la réaction symbolisée par :

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+}$$

La complexation de Cu^{2+} entraîne une diminution de la quantité des ions Cu^{2+} libres. comme le volume de la solution est pratiquement constant, l'effet immédiat de la perturbation est une diminution de la concentration des ions Cu^{2+} sans changement sensible des autres concentrations. En réponse à cette perturbation, il se produit dans le système la réaction **(+2)** qui augmente $[Cu^{2+}]$.

La réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration des ions cuivre (II) $[Cu^{2+}]$ par dissociation totale ou partielle de l'hydroxyde de cuivre (II). C'est pour cela qu'on observe une diminution de la quantité d'hydroxyde de cuivre (II) solide.

II-2-a/ Deuxième activité

Dans quatre tubes à essai numérotés de **1** à **4**, mélanger dans chacun 2 mL d'une solution de thiocyanate de potassium KSCN de concentration égale à 10^{-3} $mol.L^{-1}$ et une goutte d'une solution de nitrate de fer (III) $Fe(NO_3)_3$ 0,1 M. Noter la couleur de la solution contenue dans chacun des quatre tubes (**fig.4**).

L'intensité de la coloration du contenu du tube n°1 sert de référence.

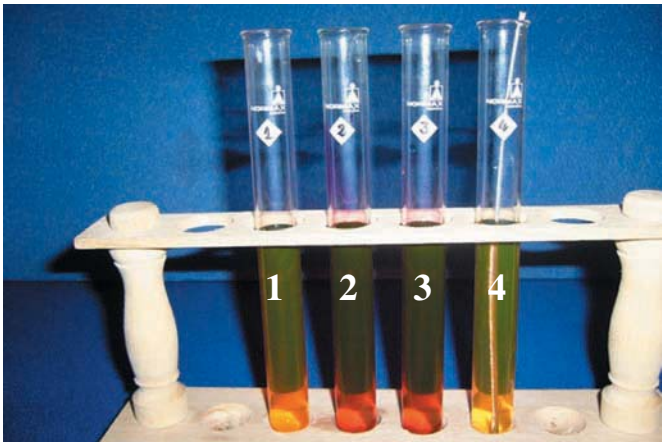

Figure 4. Déplacement d'équilibre par variation de la molarité.

1. *Ajouter ensuite trois gouttes d'une solution aqueuse de:*
   a) nitrate de fer (III) $Fe(NO_3)_3$ 0,1 M dans le tube numéro 2;
   b) thiocyanate de potassium KSCN 1 M dans le tube numéro 3;
2. *Dans le tube numéro 4 introduire un fil de zinc fraichement décapée.*

Noter la modification de l'intensité de la coloration dans les tubes 2, 3 et 4.

II-2-b/ Interprétation

La couleur rouge sang observé dans chacun des trois tubes est due à la présence de l'ion thiocyanatofer (III) $FeSCN^{2+}$ qui se forme selon la réaction :

$$Fe^{3+} + 3\ NO_3^- + K^+ + SCN^- \quad \rightleftarrows \quad FeSCN^{2+} + 3\ NO_3^- + K^+$$

Les ions nitrate et les ions potassium ne participent pas à la réaction, l'équation chimique simplifiée de la réaction est:

$$Fe^{3+} + SCN^- \quad \rightleftarrows \quad FeSCN^{2+} \qquad \textbf{(3)}$$

L'intensité de la couleur rouge sang reste inchangée au cours du temps ; donc chacun des systèmes chimiques est en état d'équilibre chimique.

L'intensification de la couleur rouge sang dans les tubes **2** et **3** suite à l'ajout de l'un des réactifs (Fe^{3+} dans **2**, SCN^- dans **3**) sans changement appréciable du volume du système, indique qu'une quantité supplémentaire de $FeSCN^{2+}$ s'est formée. Un déplacement d'équilibre a eu lieu.
Ainsi, dans les tubes **2** et **3**, une augmentation de l'intensité de la coloration par rapport au tube témoin numéro 1 montre que le système a évolué selon la réaction directe **(+3)**.
L'addition, à volume constant, des ions fer (III) Fe^{3+} dans le tube **2**, est une perturbation qui provoque une augmentation de la concentration molaire de Fe^{3+}.
Pour le tube **3**, c'est la concentration $[SCN^-]$ qui a été augmentée par la perturbation.
La réponse du système est la formation de $FeSCN^{2+}$ qui consomme Fe^{3+} et SCN^-. On constate que la réponse du système tend à s'opposer à l'augmentation de $[Fe^{3+}]$ ou de $[SCN^-]$ provoquée par la perturbation.

L'affaiblissement de l'intensité de la couleur rouge sang dans le tube **4**, suite à l'introduction du zinc métallique, indique qu'une quantité de $FeSCN^{2+}$ a disparu. Le zinc réduit les ions fer (III) en fer métallique entrainant ainsi une diminution de la concentration de fer (III).
Pour le tube **4**, c'est la concentration $[Fe^{3+}]$ qui a été diminuée par la perturbation. La réponse du système est la dissociation de $FeSCN^{2+}$ en Fe^{3+} et SCN^-. On constate que la réponse du système tend à s'opposer à la diminution de la concentration des ions fer (III) provoquée par la perturbation.

II.3 Généralisation

D'autres expériences permettent de donner une conclusion générale.
Si, à température constante, une perturbation augmente une concentration dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à diminuer cette concentration.
Si, à température constante, une perturbation diminue une concentration dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à augmenter cette concentration.
Dans tous les cas, la réponse du système tend à modérer la variation de la concentration provoquée par la perturbation à température constante.

Remarque

Pour les expériences sur la compression telles que l'expérience décrite dans le paragraphe I, on ne peut pas utiliser la modération des variations d'une concentration car nous avons fait varié simultanément la concentration de NO_2 et celle de N_2O_4.

Exercice d'entraînement

Enoncé

Soit un système en équilibre chimique où la réaction de formation de l`ion thiocyanato fer (III) $FeSCN^{2+}$ a pour équation :

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightleftarrows FeSCN^{2+} \qquad (3)$$

1/ Dans quel sens se déplace l'équilibre si on ajoute une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide à température et volume constants?
2/ Répondre à la même question en raisonnant sur les conditions d'évolution.

Solution

*1/ En ajoutant une très faible quantité de thiocyanate de potassium KSCN solide on augmente la quantité de l'ion thiocyanate SCN^-. Comme le volume est maintenu constant cela revient à augmenter la concentration de SCN^-. Suite à cette perturbation le système répond par la réaction qui tend à diminuer cette concentration soit la réaction directe **(+3)**.*

*2/ L'application de la loi d'action de masse à l'équation **(3)** permet d'écrire:*

$$\Pi = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^{-}]} = K$$

*Comme la perturbation a fait augmenter la concentration de SCN^-, cela entraîne une diminution de la fonction des concentrations Π. D'autre part la température étant maintenue constante, donc la valeur de K reste constante. En conséquence Π devient inférieur à K et le système évolue dans le sens de la réaction directe **(+3)** qui fait augmenter la valeur de Π.*

III- EFFET DE LA VARIATION DE TEMPERATURE A PRESSION CONSTANTE SUR UN SYSTEME FERME EN EQUILIBRE

III.1/ Activité

Dans un ballon en verre de capacité 100 mL muni d'un bouchon traversé par une cane de verre d'une vingtaine de centimètre de longueur, introduire avec une seringue sans aiguille un mélange gazeux de dioxyde d'azote NO_2 (gaz jaune-brun) et de tétraoxyde de diazote N_2O_4 (gaz incolore) et d'air de façon à avoir une coloration à peine jaune à froid.
Boucher immédiatement le récipient.
Introduire dans la cane de verre et tout prés du bouchon une petite quantité d'eau pour jouer le rôle d'un piston. Ainsi le système chimique reste sous la pression atmosphérique constante **(fig.5)**.
Plonger le récipient dans un bain marie d'eau chaude.

Figure 5. Déplacement d'équilibre par effet de la variation de la température à pression constante.

1/ Noter la teinte du mélange gazeux et la position de la goutte d'eau se trouvant dans la cane.
2/ Interpréter les observations.

III.2/ Interprétation

Le déplacement de la goutte d'eau est dû à l'augmentation du volume des gaz contenus dans le système sous l'effet de l'augmentation de la température. L'intensité de la couleur augmente ; cela prouve que $[NO_2]$ a augmenté. Comme le volume des gaz a augmenté, NO_2 a dû être formé par la réaction chimique de dissociation de N_2O_4 selon la réaction **(-1)** symbolisée par :

$$N_2O_4\ (g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g).$$

Or, on sait que la réaction **(+1)** est exothermique ; par conséquent, la réponse du système à la perturbation a été la réaction endothermique **(-1)** qui tend à diminuer la température.

Remarque

Quand une transformation est exothermique, la transformation inverse est endothermique.

Une transformation endothermique est une transformation qui tend à **baisser la température** du système où elle se produit.

Une transformation **exothermique** est une transformation qui tend à **élever la température** du système où elle se produit.

III.3/ Généralisation

D'autres expériences permettent de tirer une conclusion générale.

Si une perturbation tend sous pression constante à augmenter la température d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système répond par la réaction endothermique c'est-à-dire la réaction qui tend à diminuer la température.

Quand un système fermé est en équilibre dynamique, si on diminue sa température sous pression constante, ce système subit en réponse la réaction exothermique c'est-à-dire la réaction qui tend à augmenter la température.

Dans les deux cas, la réponse du système fermé tend à modérer la variation de la température provoquée par la perturbation à pression constante.

IV- ENONCE DE LA LOI DE MODERATION

Les conclusions que nous avons tirées dans les paragraphes précédents peuvent être rassemblées en un énoncé général.

Si, dans un système initialement en équilibre chimique, une perturbation fait varier :

a) soit la température à pression constante pour un système fermé;

b) soit la pression à température constante pour un système fermé ;

c) soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert),

le système subit en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à modérer la variation de la température, de la pression ou de la concentration qui sont des **facteurs d'équilibre.**

Cet énoncé est connu sous le nom de **la loi de modération.**

Remarques

1/ La loi de modération ne concerne pas les perturbations dont l'effet immédiat modifie nettement plusieurs concentrations.

2/ La loi de modération ne concerne pas les variations de volume ou de la quantité de matière.

FICHE EXPERIMENTALE

I/ OBJECTIFS

Etudier l'influence de la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit, intervenant dans un équilibre chimique, sur un système initialement en état d'équilibre dynamique.
Etudier l'influence de la température sur un système initialement en état d'équilibre dynamique.

II/ EXPERIENCE A REALISER

Préparer une solution aqueuse (S) 0,2 M de chlorure de cobalt (II) hexahydraté $Co(H_2O)_6Cl_2$.
La dissolution de l'électrolyte dans l'eau conduit à la formation des entités de formule $Co(H_2O)_6^{2+}$ (de couleur rose) et des entités de formule $CoCl_4^{2-}$ (de couleur bleue) selon la réaction endothermique symbolisée par l'équation :

$$Co(H_2O)_6^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftarrows CoCl_4^{2-} + 6\,H_2O.$$

Prendre deux tubes à essais numérotés 1 et 2, verser dans chacun 4 mL de la solution (S) et réaliser les opérations suivantes (Les résultats obtenus seront consignés, au fur et à mesure, dans le tableau ci-dessous donné) :
Opération 1: Dans le tube n°1, ajouter 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis agiter.
Opération 2 : Prendre deux tubes à essais numérotés 3 et 4 et verser dans chacun 2 mL du contenu du tube n°1.
Opération 2.a : Dans le tube n°3, ajouter quelques gouttes d'une solution 0,1 M de nitrate d'argent.
Opération 2.b : Dans le tube n°4, ajouter 1 mL d'eau distillée.
Opération 3 : Au tube n°2, ajouter sans agiter 1 mL d'acétone pure.
Opération 4 : A l'aide d'un bec bunsen, chauffer le contenu du tube n°4.
Opération 5 : Refroidir ensuite le contenu du tube N°4.

Opération	1	2.a	2.b	3	4	5
Couleur						

III/ TRAVAIL A EFFECTUER

1/ Donner la fonction usuelle des concentrations relative à l'équation :

$$Co(H_2O)_6^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftarrows CoCl_4^{2-} + 6\,H_2O.$$

2/ Interpréter chacune des observations consignée dans le tableau.
3/ Dans quels cas, la loi de modération, est-elle applicable. Justifier.
4/ Dire pourquoi doit-on recourir aux conditions d'évolution spontanée d'un système pour interpréter l'observation faite au cours de l'opération 2.b.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On introduit 0,275 mol de PCl_5 gaz à 167°C dans un récipient de volume fixe égal à 4,75 L.
Il se forme à l'équilibre 0,025 mol de dichlore Cl_2 gaz par la réaction endothermique symbolisée par l'équation chimique suivante :

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftarrows PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

1/ Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction. .
2/ Dans quels sens se déplace l'équilibre si :

a) on comprime le système à température constante ;

b) on diminue la température à pression constante.

3/ On introduit 0,2 mol de dichlore dans le système en équilibre à 167°C et en maintenant le volume fixe.

a) Dans quels sens se déplace l'équilibre ?

b) Déterminer la nouvelle composition du système à l'équilibre sachant que la quantité de matière totale du système est égale à 0,478 mol.

Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
- Exprimer la composition du système en utilisant l'avancement de la réaction.	1/ Le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		PCl_5 (g) $\rightleftarrows$ PCl_3 (g) + Cl_2 (g)		
Etat	Avancement	n(PCl_5)	n(PCl_3)	n(Cl_2)
Initial	x = 0	0,275	0	0
final	x_f	0,275 - x_f	x_f	x_f

$x_{max} = 0,275$ mol.

Or, $x_f = 0,025$ mol.

donc :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,025}{0,275} = 0,091$$

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la pression à température constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation de la température à pression constante.

- Appliquer la loi de modération relative à la variation d'une concentration.

2/

a) La compression est une augmentation de pression. Suite à une augmentation de pression, le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la pression en diminuant la quantité de matière des gaz ; dans ce cas c'est la réaction inverse.

b) À une diminution de la température, le système répond par la réaction qui tend à augmenter la température soit la réaction exothermique. Comme la réaction étudiée est endothermique le système répond à la perturbation en subissant la réaction inverse.

3/

a) L'addition de Cl_2 gaz à volume constant augmente la concentration du dichlore. Suite à cette perturbation le système en équilibre dynamique répond par la réaction qui tend à diminuer la concentration de Cl_2 soit la réaction inverse.

b)

Equation chimique		PCl_5 (g) ⇄ PCl_3 (g) + Cl_2 (g)		
Etat	Avancement	n(PCl_5)	n(PCl_3)	n(Cl_2)
Initial	x = 0	0,25	0,025	0,025 + 0,2
final	x_f	0,25 + x_f	0,025 - x_f	0,225 - x_f

$n_{total} = n(PCl_5) + n(PCl_3) + n(Cl_2) = 0,5 - x_f$

$= 0,478$

d'où $x_f = 0,022$ mol.

La nouvelle composition du système à l'équilibre est :

$n_{PCl_5} = 0,272$ mol ; $n_{PCl_3} = 0,003$ mol

et $n_{Cl_2} = 0,203$ mol.

Si, dans un système initialement en équilibre dynamique, une perturbation fait varier:

a) soit la température à pression constante pour un système fermé;

b) soit la pression à température constante pour un système fermé ;

c) soit la concentration d'une entité chimique à température constante (le système est alors ouvert),

le système subit, en réponse à cette perturbation, la réaction qui tend à modérer la variation de la température, de la pression ou de la concentration.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE PHOTOCHROMISME

De façon générale, le photochromisme résulte d'une modification de la configuration électronique d'un matériau sous excitation qui induit une modification du spectre d'absorption dans le visible. De nombreux composés organiques photochromes sont connus, parmi lesquels les spirooxazines et les spiropyranes. Leur changement de coloration provient de la rupture d'une liaison C-O sous l'effet de l'excitation UV. Cette photo activation conduit via un réarrangement structural à la formation d'une molécule à structure ouverte (mérocyanine) qui absorbe dans le visible (**fig.1**). Lorsque l'excitation cesse le matériau revient à sa structure initiale. Ces matériaux sont notamment utilisés dans la composition des verres pour lunettes de soleil.

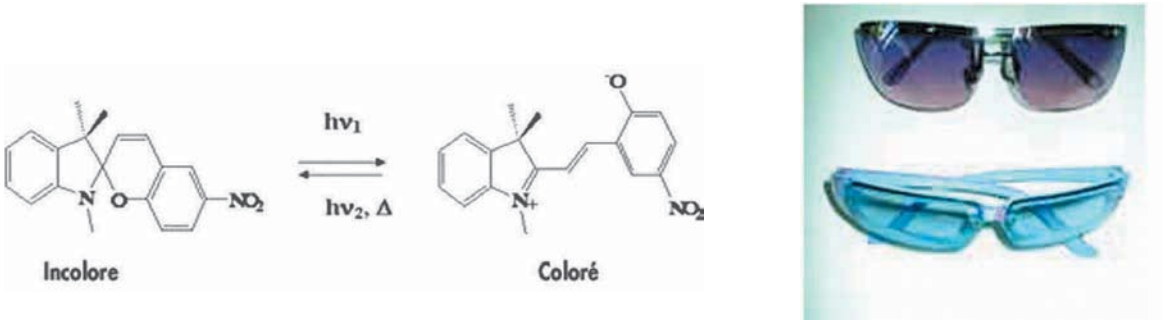

Figure 1. coloration d'un spiropyrane sous excitation lumineuse

Le photochromisme ne se limite pas aux seules molécules organiques et se rencontre également pour des composés inorganiques tels que les halogénures d'argent.

Dans certains verres photosensibles (photochrome) pour lunettes, on utilise du chlorure d'argent et/ou du bromure d'argent et de l'oxyde de cuivre (I). Lorsque la lumière frappe le verre, le chlorure d'argent se scinde en atomes d'argent et de chlore :

$$AgCl \quad \rightleftarrows \quad Ag + Cl.$$

Les atomes d'argent forment des particules extrêmement petites de métal d'argent qui absorbent ou réfléchissent la lumière incidente. Le pourcentage de lumière, qui traverse le verre, peut ainsi être limité à environ 22 % (du verre ordinaire laisse passer une quantité de lumière d'environ 92 %).

Les atomes de chlore, instables, sont réduits par les ions Cu^+ :

$$Cu^+ + Cl \quad \rightleftarrows \quad Cu^{2+} + Cl^-.$$

Lorsque la lumière solaire disparaît, on assiste au processus inverse. Les atomes d'argent réagissent avec les ions cuivre(II) et se transforment en des ions argent Ag^+ :

$$Cu^{2+} + Ag \quad \rightleftarrows \quad Cu^+ + Ag^+.$$

Les ions argent Ag^+ et les ions chlorure Cl^- forment à nouveau de petits cristaux de AgCl. La lumière n'est plus absorbée ou réfléchie et le verre redevient plus clair.

Ce procédé peut se répéter de manière pratiquement illimitée.

Les matériaux inorganiques à effet photochrome les plus prometteurs, sont sans doute les oxydes à base de molybdène. Ainsi, sous excitation UV, MoO_3, jaune pâle, se transforme, suite à une photoréduction des cations métalliques Mo^{6+} en Mo^{5+} sous illumination, en un oxyde bleu intense.

Questions

1. *Ecrire les symboles des couples redox mis en jeu dans la transformation modélisée par la réaction d'oxydoréduction :*

$$AgCl \quad \rightleftarrows \quad Ag + Cl.$$

2. *Parmi les réactions citées dans le texte reconnaître celle(s) qui est (sont) sensible(s) à la lumière.*

3. *Chercher dans l'Internet d'autres réactions d'oxydoréduction utilisées dans le photochromisme.*

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. La loi de modération s'applique :
a) à la variation simultanée de la pression et de la température pour un système fermé;
b) à la variation de la pression à température constante pour un système fermé;
c) à la variation de la pression à la température constante pour un système qui n'est pas fermé.

2. Considérons un système fermé en équilibre dynamique pour la réaction symbolisée par l'équation :

$$2\,A_{(g)} \rightleftarrows B_{(g)} + C_{(g)},$$

une diminution de la pression à température constante :
a) déplace l'équilibre dans le sens direct ;
b) déplace l'équilibre dans le sens inverse ;
c) ne déplace pas l'équilibre dynamique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Une réaction endothermique est une réaction qui provoque une augmentation de la température du système où elle se produit.
2. Pour la réaction d'estérification, la température n'est pas un facteur d'équilibre, car il s'agit d'une réaction athermique.
3. Si on diminue la pression d'un système fermé en équilibre chimique, le système se déplace dans le sens de la réaction qui augmente la quantité de matière gaz.
4. Pour la réaction chimique se produisant en phase gaz : $3\,H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$, la variation de la pression à température constante ne provoque pas de déplacement d'équilibre.
5. On peut appliquer la loi de modération pour les systémes qui ne sont pas en équilibre chimique.
6. Pour prévoir le sens d'évolution d'un système chimique en équilibre, suite à une dilution, on peut appliquer la loi de modération.
7. L'ajout d'un catalyseur en faible quantité à un système chimique en état d'équilibre perturbe cet état.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

On considère la réaction endothermique symbolisée par l'équation :

$$CH_{4(g)} + 2\,H_2S_{(g)} \rightleftarrows CS_{2(g)} + 4\,H_{2(g)}$$

Comment se déplace l'équilibre sous l'effet :

1. d'une augmentation de la température à pression constante ?

2. d'une diminution de la pression à température constante ?

3. de l'addition à température et volume gazeux constants :

a) de $CH_{4(g)}$?

b) de $CS_{2(g)}$?

Exercice n°2

La réaction symbolisée par l'équation chimique :

$$CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}$$

utilisée pour la préparation industrielle du méthanol CH_3OH est exothermique. Comment varie la quantité de méthanol présente à l'équilibre chimique si :

1. on comprime le système à température constante ?

2. on ajoute un catalyseur soigneusement choisi ?

3. on augmente la température à pression constante ?

4. on additionne à température et volume gazeux constants du monoxyde de carbone CO gaz?

Exercice n°3

On considère la réaction symbolisée par l'équation chimique :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2\,NO_{2\,(g)}.$$

Sous la pression de 1 atm, on a obtenu un taux d'avancement final de réaction égal à 0,53 à 60°C et égal à 0,27 à 35°C.

1. La réaction étudiée est-elle endothermique ou exothermique ?

2. Comment se déplace l'équilibre :

a) si on diminue la température à pression constante ?

b) si on diminue la pression à température constante ?

Exercice n°4

La constante d'équilibre usuelle associée à la réaction d'ionisation propre de l'eau symbolisée par l'équation chimique :

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

vaut 10^{-14} à 25°C et 10^{-13} à 60°C.

1. Préciser le caractère énergétique de cette ionisation.

2. Dans quel sens évolue le système en état d'équilibre chimique suite à un ajout d'une quantité d'hydroxyde de sodium NaOH sans variation appréciable du volume du système ?

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHESE

Exercice n°5

La réaction de dissociation de diiode gaz est endothermique, elle est symbolisée par l'équation chimique :

$$I_{2\,(g)} \quad \rightleftarrows \quad 2\,I_{(g)}.$$

A la température $\theta_1 = 1473$ °C, on introduit 5 mmol de diiode gaz dans un récipient de volume constant.
Le taux d'avancement final de la réaction est alors : $\tau_{f_1} = 0{,}250$.
Lorsqu'on fait varier la température θ_1 de 200°C à la température θ_2, le taux d'avancement final de la réaction devient : $\tau_{f_2} = 0{,}217$.

1. Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre chimique à θ_1 puis à θ_2.

2. Déduire la valeur de θ_2.

Exercice n° 6

pour la réaction symbolisée par l'équation chimique :

$$Cl_{2\,(g)} \quad \rightleftarrows \quad 2\,Cl_{(g)}$$

Le taux d'avancement final de la réaction de décomposition d'une mole de dichlore Cl_2 gaz introduite dans un récipient de volume constant égal à 138,56 L et porté à une température de1327°C est égal à 0,117.

1. Calculer la quantité de chlore atomique formé à l'équilibre.

2. Quel est l'effet d'une diminution de la pression, à température constante, sur l'équilibre?

Exercice n° 7

On donne pour la réaction symbolisée par l'équation chimique :

$$2\,SO_{2(g)} + O_{2(g)} \quad \rightleftarrows \quad 2\,SO_{3\,(g)}$$

La réaction étudiée est exothermique.

1. Quel est l'effet sur l'équilibre :
a) d'une augmentation de la température à pression constante?
b) d'une diminution de la pression à température constante?

2. Pour avoir un meilleur taux d'avancement final de la réaction à l'équilibre, est-il conseillé de travailler à 25°C ou à 427°C ?

3. Dans l'industrie, on effectue la préparation de SO_3 vers 500°C. Voyez-vous la raison de ce choix ?

Exercice n° 8

On réalise l'hydrolyse d'un ester, de formule $C_4H_8O_2$, en partant d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau. A l'équilibre on obtient 0,2 mol d'alcool et 0,2 mol d'acide carboxylique.
La constante d'équilibre relative à la réaction d'estérification est K = 2,25.

1. a) Déterminer la composition molaire initiale du mélange réactionnel.
b) En déduire la classe de l'alcool obtenu.
c) Déduire la formule semi-développée et le nom de l'alcool obtenu.

2. a) La température et la pression sont elles des facteurs d'équilibre pour une telle réaction ?
b) Dans quel sens se déplacerait le système, si on lui ajoute une petite quantité d'ester à volume constant?
c) Dans quel sens se déplacerait le système, si on lui ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, sachant qu'à l'équilibre, l'acide sulfurique concentré joue le rôle d'un déshydratant?

Données :

En partant d'un mélange équimolaire :
-pour un alcool primaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 33%;
-pour un alcool secondaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 40%;
-pour un alcool tertiaire le pourcentage d'ester hydrolysé est 95%.

Exercice n° 9

A un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution aqueuse d'ions ferrique Fe^{3+} de concentration molaire $C_1 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, on ajoute, à l'instant t_i, un même volume V_1 d'une solution aqueuse d'ions thiocyanate SCN^- de concentration molaire C_1. Le système chimique obtenu est noté S.
En solution aqueuse, les ions ferrique Fe^{3+} réagissent avec des ions thiocyanate SCN^- pour donner les ions thiocyanatofer (III) $Fe(SCN)^{2+}$ selon l'équation chimique :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}.$$

A l'équilibre dynamique, on détermine par spectrophotométrie la concentration de l'ion thiocyanatofer (III) ; on trouve : $[Fe(SCN)]^{2+}_{eq} = 3{,}2.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

1. a) Donner l'expression de la fonction des concentrations associée à cette équation.
b) Calculer la valeur de cette fonction à l'instant t_i.

2. a) Calculer l'avancement final de la réaction.
b) Déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation d'apparition de l'ion $Fe(SCN)^{2+}$.

3. A l'équilibre précédent, on ajoute $6{,}0.10^{-5}$ mol d'hydroxyde de sodium NaOH sans changement appréciable du volume et de la température du système. On obtient un système S'.
a) Dans quel sens évolue le système S' ?
b) Déterminer la composition molaire du système S' à l'équilibre chimique.

Exercice n°10

L'ammoniac est un gaz toxique incolore, d'odeur forte et suffocante. Il est moins dense que l'air, très soluble dans l'eau et facilement liquéfiable ($\theta_{liquéfaction}$= -33°C).

La préparation industrielle de l'ammoniac est réalisée à partir de la réaction **(1)** qui est une réaction exothermique:

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NH_{3(g)} \qquad \textbf{(1)}$$

Le dihydrogène est produit à partir du gaz naturel alors que le diazote est obtenu à partir de l'air.

Dans l'industrie, on prépare l'ammoniac à une température voisine de 450°C et sous une pression de 350 à 500 atm en utilisant un catalyseur approprié.

La production d'ammoniac, en raison de la demande croissante en engrais azotés, ne cesse d'augmenter dans la plupart des pays producteurs.

L'ammoniac a de nombreuses applications. Il sert, en particulier, à produire les sulfates et les phosphates d'ammonium, ainsi que les nitrates, utilisés comme engrais azotés (80 à 90 % de la production totale d'ammoniac). L'ammoniac est aussi utilisé pour la synthèse de l'urée et de l'acide nitrique et dans la fabrication de la pâte à papier.

L'ammoniac liquéfié est un important liquide réfrigérant employé dans les systèmes de refroidissement des réacteurs nucléaires.

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont de nombreuses applications, elles sont utilisées pour leur propriété basique, comme dégraissant des articles en argent, etc.

Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la quantité d'ammoniac formé à l'équilibre en fonction de la pression pour un mélange contenant initialement une mole de diazote et 3 moles de dihydrogène à température constante égale à 200°C.

Pression (en atm)	1	30	100	200	300	600	1000
Quantité d'ammoniac formé	0,531	1,613	1,785	1,847	1,872	1,949	1,980

1. La réaction de décomposition de l'ammoniac est-elle endothermique ou exothermique?

2. En considérant un système en équilibre chimique pour la réaction (1) ; indiquer comment varie la quantité d'ammoniac si on augmente la pression à température constante. Votre réponse est-elle en accord avec les résultats expérimentaux reproduits dans le tableau présenté dans le texte?

3. Pour augmenter la quantité d'ammoniac doit-on réaliser la synthèse de l'ammoniac à température élevée ou à basse température ?

4. Selon Haber «les taux d'avancement final intéressants de synthèse d'ammoniac sont obtenus si on travaille à température élevée, à forte pression et en présence d'un catalyseur». Pourquoi ?