



VOIE GÉNÉRALE

2^{DE}

1^{RE}

T^{LE}

Physique-chimie

ENSEIGNEMENT

SPÉCIALITÉ

MODÉLISER L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET PRÉVOIR L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Le programme de la spécialité physique-chimie de la classe terminale introduit le modèle de l'équilibre chimique et le critère d'évolution d'un système chimique.

Progression de la thématique de la seconde à la terminale

Construction en seconde et première

La modélisation des transformations chimiques débute dès la classe de seconde avec l'introduction de la réaction chimique, préalable à tout bilan de matière. La stœchiométrie et la notion de réactif limitant complètent cette introduction. La notion de réactif limitant permet de sensibiliser les élèves au fait que certaines transformations peuvent s'arrêter par suite de l'épuisement d'une espèce réactive.

En classe de première, l'introduction de l'avancement facilite le bilan de matière. La confrontation avec des résultats expérimentaux introduit l'idée que toutes les transformations chimiques ne sont pas totales. À cet égard, une distinction est faite entre l'avancement maximal et l'avancement final, ces valeurs étant confondues pour une transformation totale, mais différentes ($x_f < x_{max}$) pour une transformation non totale.

Enjeux pour la classe terminale

Le programme de la classe terminale apporte un éclairage sur la situation des transformations non totales en introduisant le modèle de l'équilibre chimique. En effet, comment justifier qu'un système chimique s'arrête d'évoluer alors que les espèces réactives n'ont pas été totalement consommées ?

La modélisation de l'équilibre chimique associe, au niveau macroscopique, le caractère non total de la transformation à deux réactions opposées dont les effets

(consommation d'une espèce par l'une et formation par l'autre) se compensent. L'équilibre est qualifié de dynamique dans la mesure où, à l'échelle microscopique, des conversions d'entités ont bien lieu, mais celles-ci ne conduisent pas à des variations de concentrations à l'échelle macroscopique.

La thermodynamique chimique complète cette description par l'introduction de grandeurs numériques pour caractériser les situations où le système est à l'équilibre chimique et celles où il n'est pas à l'équilibre chimique. Le quotient de réaction caractérise l'état du système et s'exprime grâce aux activités, grandeurs adimensionnées intensives comme les concentrations en quantités de matière, les pressions partielles ou les fractions molaires.

Lorsque le système est à l'équilibre chimique, le quotient de réaction ne varie pas. Sa valeur est indépendante de la composition initiale. Cette valeur, uniquement liée à la température, est appelée constante thermodynamique d'équilibre $K(T)$.

Dès lors que la valeur du quotient de réaction diffère de celle de la constante d'équilibre, le système n'est pas à l'équilibre chimique. Sous réserve de quantités suffisantes d'espèces réactives, il tend à évoluer spontanément pour rapprocher la valeur de Q_r de celle de $K(T)$.

Enjeux pour la classe terminale

1. À l'équilibre chimique, les espèces réactives coexistent sans que leur concentration ne varie.
2. À l'équilibre chimique, le quotient de réaction a une valeur indépendante de la composition initiale du système.
3. Les grandeurs issues de la thermodynamique (Q_r et $K(T)$) permettent de prévoir le sens d'évolution d'un système chimique.
4. Les grandeurs issues de la thermodynamique (Q_r et $K(T)$) permettent de prévoir l'état final d'évolution d'un système chimique.
5. Dans le cas des systèmes oxydant-réducteur, le chimiste peut imposer le sens d'évolution de la transformation en introduisant un générateur.

Les espèces réactives continuent de coexister à l'état final du système

L'équilibre chimique constitue une situation complexe et contre-intuitive : à la différence d'une transformation totale dans laquelle l'évolution du système est stoppée par l'épuisement d'un réactif, les espèces réactives sont toujours présentes à l'état final, mais leur concentration n'évolue plus.

Pour aider les élèves à s'approprier cette situation, le programme propose de mettre en évidence la présence de l'ensemble des espèces réactives à l'état final d'évolution.

Pour ce faire, la formation d'un complexe, à partir d'ions fer(III) Fe^{3+} et d'ions thiocyanate SCN^- , peut être mise en œuvre en solution aqueuse¹. La formation du complexe est manifestée par l'apparition d'une teinte rouge sang.

Approche qualitative de l'équilibre chimique

Le solvant est une solution d'acide perchlorique à la concentration de 1 mol.L^{-1} .

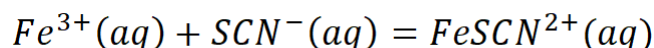
Acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} (solution S)	
Chlorure de fer(III) à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans S (solution SFe)	
Thiocyanate de potassium à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans S (Solution SSCN)	

Une solution de complexe est d'abord préparée en mélangeant deux solutions incolores : S_{Fe} et S_{SCN} . La coloration qui apparaît prouve la formation d'une nouvelle espèce dont la formule est admise FeSCN^{2+} .



De gauche à droite, solution de chlorure de fer(III), solution de complexe FeSCN^{2+} , solution de thiocyanate de potassium.

La transformation réalisée est modélisée par la réaction d'équation :



La solution obtenue est ensuite partagée en deux parts. Dans la première moitié sont introduits quelques grains² de chlorure de fer(III), dans l'autre, des grains de thiocyanate de potassium.



Au centre, coloration initiale de la solution de complexe. À gauche, aspect de la solution après une nouvelle introduction d'ions fer(III) ; à droite, après une nouvelle introduction d'ions thiocyanate.

Dans les deux cas, la coloration devient plus intense. Ceci peut être interprété comme une évolution du système dans le sens de la formation du complexe, preuve que l'évolution n'avait pas été stoppée par l'épuisement de l'un ou l'autre des deux réactifs et qu'il restait bien les deux réactifs en présence du complexe.

La valeur finale du quotient de réaction Q_r est indépendante de la composition initiale du système

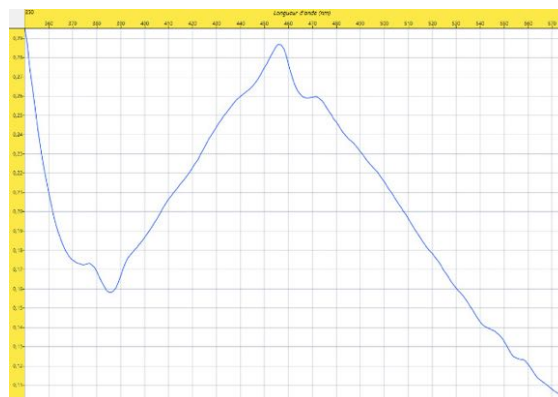
L'utilisation de la spectrophotométrie permet de déterminer la concentration du complexe dans l'état final, et ainsi d'évaluer le quotient de réaction Q_r à l'état final.

Il est proposé de réaliser des mélanges de compositions initiales différentes en ions Fe^{3+} et SCN^- , puis de déterminer la concentration de l'espèce $FeSCN^{2+}$ à l'état final. Les concentrations des espèces réactives sont ensuite évaluées à partir de celles du produit grâce à un tableau d'avancement. Le quotient de réaction peut enfin être calculé.

Approche quantitative de l'équilibre chimique

Courbe d'étalonnage

Le tracé d'un spectre d'absorption (le blanc peut être fait avec de l'eau) permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorbance, $\lambda_{\max} = 460 \text{ nm}$.



À cette longueur d'onde, la valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe est :

$$\varepsilon_{460} = 3.10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Exemples de mesures réalisées

1. Mélange stœchiométrique : 20 mL de S_{Fe} et 20 mL de S_{SCN} (volume total 40 mL)

Bilan de matière : (réalisé en mol)

	$Fe^{3+}(aq)$	+	$SCN^-(aq)$	=	$FeSCN^{2+}(aq)$
I	$5,0 \cdot 10^{-5}$		$5,0 \cdot 10^{-5}$		0
C	$5,0 \cdot 10^{-5} - x$		$5,0 \cdot 10^{-5} - x$		x

Absorbance mesurée à l'état final : $A = 0,834$

Quantité de complexe formé (ou avancement) :

$$[FeSCN^{2+}]_{eq} = \frac{A_f}{\varepsilon_{460} \ell} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

La valeur de l'avancement final permet de déterminer les quantités de matière et concentrations des espèces à l'état final, et de vérifier qu'elles sont toutes présentes.

$Fe^{3+}(aq)$	$3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
$SCN^{-}(aq)$	$3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
$FeSCN^{2+}(aq)$	$1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

On peut en déduire la valeur du quotient de réaction final :

$$Q_{r,f} = \frac{[FeSCN^{2+}]_f \cdot C^{\circ}}{[Fe^{3+}]_f \cdot [SCN^{-}]_f} = 2,9 \cdot 10^2$$

2. Mélange stœchiométrique : 10 mL de S_{SCN} et S_{Fe}

$$A = 0,852 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,0 \cdot 10^2$$

3. Excès de thiocyanate : 20 mL de la S_{SCN} , 10 mL de S_{Fe}

$$A = 0,761 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

4. Excès de fer(III) : 10 mL de la S_{SCN} , 20 mL de S_{Fe}

$$A = 0,757 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

5. Excès de fer(III) : 5 mL de la S_{SCN} , 20 mL de S_{Fe}

$$A = 0,542 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

Aux incertitudes de mesure près, le quotient de réaction semble tendre vers une valeur finale indépendante de la composition initiale du mélange. À l'équilibre chimique, on peut écrire :

$$Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K(T).$$

La valeur de la $K(T)$ est de l'ordre de $3 \cdot 10^2$ à la température de réalisation de l'expérience.

⚠ Ne pas oublier de prendre en compte la dilution.

Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique

L'égalité entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre est caractéristique de l'équilibre chimique. Dès lors, une différence entre ces deux grandeurs est le signe d'un système hors-équilibre chimique.

Toute évolution spontanée d'un système tend à rapprocher la valeur du quotient de réaction Q_r de la constante d'équilibre $K(T)$.

- Si $Q_r < K(T)$, alors le système évolue dans le sens direct puisqu'en augmentant les quantités de matière des produits et en réduisant celles des réactifs, le quotient de réaction augmente.
- Si $Q_r > K(T)$, alors le système évolue dans le sens inverse puisqu'en diminuant les quantités de matière des produits et en augmentant celles des réactifs, le quotient de réaction diminue.

Pour illustrer ces résultats, les transformations entre un oxydant et un réducteur ont été privilégiées car, pour un grand nombre d'entre elles, elles s'accompagnent de manifestations visibles (dépôt de métal, disparition ou atténuation d'une coloration, etc.).

La modélisation d'une transformation entre un oxydant et un réducteur peut s'opérer en deux temps :

- d'abord en rendant compte des modifications électroniques subies par les éléments chimiques en présence grâce à des demi-équations électroniques ;
- puis en rendant compte de l'échange d'électrons entre deux couples par l'écriture d'une réaction d'oxydo-réduction.

Une transformation pourrait être mise en œuvre dans le but de procéder à sa modélisation, puis à la vérification de la validité du critère d'évolution par la comparaison de Q_r et $K(T)$, la valeur de $K(T)$ étant donnée.

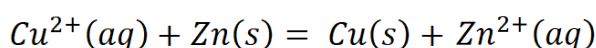
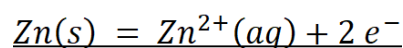
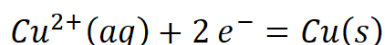
Ensuite, cette même transformation pourrait être réalisée afin d'illustrer la stratégie de séparation des couples mise en œuvre dans l'élaboration d'une pile, afin de réaliser le transfert d'électrons à travers un circuit électrique à alimenter.

Exemple d'activité autour de la stratégie d'élaboration d'une pile

Modélisation d'une transformation par une réaction d'oxydo-réduction

Dans un bécher contenant initialement une plaque de zinc et une plaque de cuivre, sont introduits 20 mL d'une solution contenant des ions Zn^{2+} à la concentration de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis 20 mL d'une solution contenant des ions Cu^{2+} à la même concentration.

Après quelques instants, on note la formation d'un dépôt foncé à la surface de la plaque de zinc (attribuable à la formation de cuivre métallique) et la diminution de l'intensité de la coloration bleu de la solution (attribuable à la consommation d'ions Cu^{2+}).



Calcul du quotient réactionnel initial et comparaison à $K(T)$

$$Q_{r,i} = \frac{1 \cdot [Zn^{2+}]_i}{[Cu^{2+}]_i \cdot 1} = 1$$

$$Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K(T)$$

Or, la valeur de la $K(T)$ est de l'ordre de 10^{37} à 25 °C. Par conséquent,

$$Q_{r,i} < K(T)$$

Le système va évoluer dans le sens direct pour rapprocher la valeur de Q_r de celle de $K(T)$, ce qui est compatible avec les observations effectuées.

Stratégie d'élaboration d'une pile

Cette fois, deux béchers sont utilisés :

- dans le premier, une plaque de zinc est partiellement immergée dans une solution contenant des ions Zn^{2+} ;
- dans le second, une plaque de cuivre est partiellement immergée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} .

Les plaques métalliques sont reliées par un circuit comportant une ampoule ou un conducteur ohmique de faible résistance aux bornes duquel est branché un dispositif d'acquisition de tension :

- en l'absence de pont salin, rien ne se produit ;
- en présence d'un pont salin, un courant est enregistré, signe d'un transfert d'électrons entre les compartiments.

L'activité permet d'illustrer l'intérêt d'une séparation des couples et la nécessité d'une jonction électrolytique interne. L'étude de documentations relatives à des piles commerciales pourrait permettre de généraliser cette observation.

Prévoir l'état final d'une transformation

Les activités précédentes ont mis en évidence l'existence de deux causes entraînant l'arrêt de l'évolution d'un système chimique :

- l'atteinte d'un équilibre chimique tel que $x_f = x_{eq} < x_{max}$;
- l'épuisement d'un réactif tel que $x_f = x_{max} < x_{eq}$.

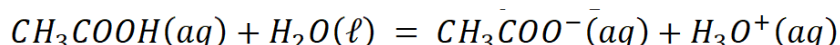
La valeur d'avancement, x_{eq} ou x_{max} , qui est atteinte en premier stoppe l'évolution du système.

Ainsi, dans la mesure où l'équilibre chimique est caractérisé par l'égalité $Q_r = K(T)$, il est possible de calculer la valeur de l'avancement x_{eq} compatible avec la situation d'équilibre chimique, et ainsi décider de la composition à l'état final.

Dans ce cadre, la réalisation d'une solution aqueuse d'acide faible pourrait servir de support à la recherche de l'état final. Cette prévision pourrait ensuite être validée par une mesure du pH.

Prévision de l'état final d'une transformation acide-base et validation par mesure de pH

La préparation d'une solution d'acide éthanoïque par dissolution de cet acide dans l'eau sert de contexte à l'activité. Une solution de volume final égal à 1,0 L est obtenue par dissolution de 0,10 mol d'acide éthanoïque dans de l'eau. Le caractère acide de la solution, validé par mesure de pH ou utilisation de papier pH, indique la formation d'ions oxonium H_3O^+ . La mise en solution de l'acide est par conséquent par la réaction acide-base :



La constante d'équilibre de cette équation, nommée constante d'acidité K_a , vaut $K_a = 10^{-4,8}$ à 25°C.

Un calcul du quotient de réaction à l'état initial indique une évolution spontanée dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de formation des ions H_3O^+ , ce qui est compatible avec l'acidification observée par rapport à l'eau.

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-]_i \cdot [H_3O^+]_i}{[CH_3COOH]_i \cdot C^\circ} = 0 < K_a$$

Le bilan de matière en quantité de matière, relatif à cette transformation, s'écrit :

	$CH_3COOH(aq)$	+	$H_2O(\ell)$	=	$CH_3COO^-(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$
I	0,10		solvant		0		0
C	$0,10 - x$		solvant		x		x

L'avancement maximal est de $x_{max} = 0,10 \text{ mol}$.

L'avancement à l'équilibre chimique est déterminé par résolution de l'équation caractéristique de l'équilibre chimique :

$$Q_{r,eq} = K(T)$$

$$\frac{[CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \cdot C^\circ} = 10^{-4,8}$$

$$\frac{x_{eq}^2}{(0,10 - x_{eq}) \cdot C^\circ V} = 10^{-4,8}$$

$$x_{eq} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ ou } x_{eq} = -1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La valeur négative ne peut être retenue puisqu'elle conduirait à des valeurs négatives de concentration pour les produits de la réaction. Ainsi, $x_{eq} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

La valeur finale de l'avancement est par conséquent $x_f = x_{eq} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Le système devrait donc être à l'équilibre chimique lorsque celui-ci s'arrête d'évoluer.

Le pH final prévu peut alors être calculé :

$$x_f = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pH = 2,9$$

Une mesure du pH de cette solution donne $pH_{exp} = 2,9 \pm 0,1$, ce qui valide la modélisation effectuée.

Inversement, la mesure pH d'une solution aqueuse d'acide faible permet d'évaluer le pK_a du couple.

Imposer le sens d'évolution d'un système oxydant-réducteur

En introduisant un générateur dans un système chimique, le chimiste est capable d'imposer le sens du transfert des électrons et ainsi, s'il le souhaite, d'éloigner la valeur du quotient de réaction de celle de la constante d'équilibre. Cette technique porte le nom d'électrolyse.

L'électrolyse est devenue un geste quotidien dans nos sociétés puisqu'elle est mise en œuvre dans la recharge de tout dispositif électrique portable (téléphone, ordinateur, brosse à dents, etc.).

Imposer le sens du transfert d'électrons

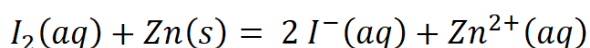
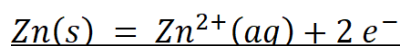
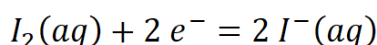
L'activité proposée se déroule en deux temps : une transformation spontanée mettant en jeu un oxydant et un réducteur est d'abord mise en œuvre ; la solution obtenue est ensuite introduite dans un dispositif d'électrolyse pour régénérer les espèces réactives.

Pour ce faire, de la poudre de zinc est introduite dans une solution contenant du diiode à la concentration de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'iodure de potassium à 10 %. Après quelques minutes d'agitation, suivie d'une décantation, la solution est filtrée. Celle-ci apparaît incolore, ce qui peut être interprété comme la consommation du diiode initialement présent. D'autre part, la quantité de matière de zinc a diminué.



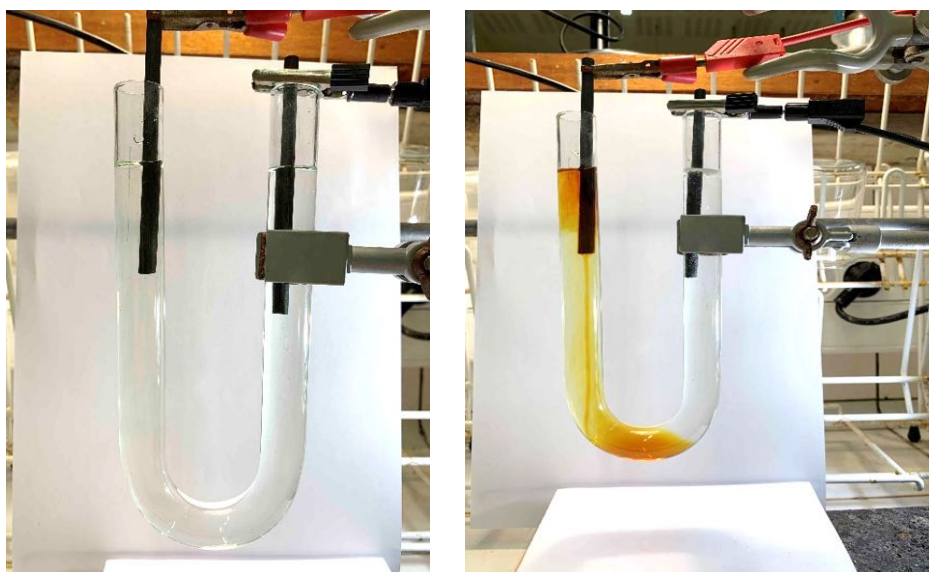
Photo de gauche : solution de diiode, poudre de zinc et leur mélange.
À droite, filtrat incolore.

La transformation peut ainsi être modélisée par une réaction d'oxydoréduction, obtenue par combinaison de deux demi-équations électroniques :



L'absence d'ions Zn^{2+} dans le mélange initial impose la nullité du quotient de réaction initial. Les observations effectuées sont alors cohérentes avec une évolution du système dans le sens direct qui permet d'augmenter la valeur de Q_r et ainsi de la rapprocher de celle de $K(T)$.

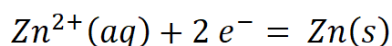
Dans un second temps, le filtrat incolore contenant des ions iodure I^- et zinc Zn^{2+} est introduit dans un dispositif d'électrolyse. Un générateur de tension est relié à deux électrodes de graphite plongeant dans la solution. Lorsque le système est soumis à une tension de l'ordre de la dizaine de volts, on constate après quelques instants l'apparition d'une coloration brune au niveau de l'électrode reliée au pôle « + » du générateur. Cette observation peut être interprétée comme la formation de diiode.



À gauche, aspect du système avant électrolyse ;
à droite, aspect du système après quelques minutes d'électrolyse.

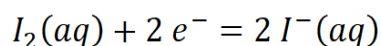
La formation de diiode et de zinc³ illustre le fait que, par le branchement d'un générateur, le chimiste est capable d'imposer un sens de circulation aux électrons.

Les électrons se déplacent du pôle « - » du générateur vers la cellule d'électrolyse où ils sont utilisés pour réaliser la réaction électrochimique ci-dessous :



Cette réaction est une réduction : l'électrode est appelée cathode.

Les électrons circulent de la cellule d'électrolyse vers le pôle « + » du générateur. Ils sont produits à l'électrode grâce à la réaction électrochimique :



Cette réaction est une oxydation : l'électrode est appelée anode.

La consommation des ions Zn^{2+} et la formation de diiode tendent à diminuer la valeur de Q_r .

3. La visualisation d'une couche de zinc à la surface de l'électrode de graphite n'est pas aisée. L'utilisation d'une cathode en cuivre et l'utilisation d'une solution d'iodure de zinc plus concentrée facilitent cette observation.

Conclusion

Lors de la manipulation initiale consécutive au mélange de diode et de zinc, la valeur du quotient de réaction s'est rapprochée de celle de $K(T)$.

Par le branchement du générateur, le chimiste a imposé un sens de circulation des électrons permettant d'éloigner la valeur du quotient de réaction de celle de $K(T)$.

L'étude de documents relatifs au fonctionnement d'accumulateurs commerciaux pourrait permettre de généraliser cette conclusion et de l'étendre à des systèmes utilisés dans de nombreuses applications quotidiennes.