

Chapitre RC1 – Réaction chimique : Transformations de la matière, réaction chimique et équilibre chimique

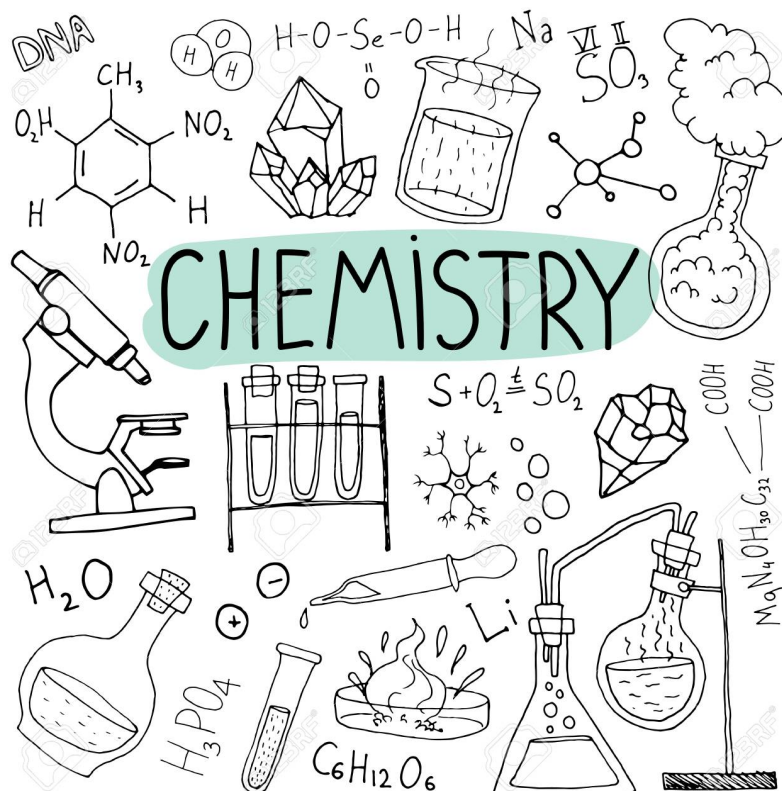
Introduction – inspiré de fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_la_chimie

L'histoire de la chimie est intrinsèquement liée à la volonté de comprendre la nature et les propriétés de la matière, plus particulièrement la façon dont celle-ci existe ou se transforme.

L'histoire de la chimie débute avec la découverte du feu qui est la première source d'énergie utilisée par l'homme pour améliorer son quotidien : éclairage, chauffage, cuisson des aliments, etc. La maîtrise du feu a permis de réaliser, au cours de l'antiquité, les premières transformations contrôlées de la matière, notamment la fabrication du verre et de la céramique mais également d'alliages métalliques. L'histoire de la chimie est également marquée par les nombreuses tentatives pour développer une théorie cohérente de la matière parmi lesquels on peut citer les théories atomique de DÉMOCRITE et des éléments d'ARISTOTE pendant la période antique ou le développement de l'alchimie au Moyen Âge, notamment dans le monde arabe avec les travaux de JĀBIR IBN HAYYĀN (721-815).

La chimie ne se distinguera de cette dernière que vers le XVII^e siècle, notamment par les travaux de Robert BOYLE (1627-1691) qui applique la méthode scientifique à ses expériences. La publication de son célèbre *Sceptical Chymist* en 1661 est d'ailleurs parfois considéré dans le monde anglo-saxon comme le point de départ de la chimie moderne. Plus tard, les travaux de LAVOISIER (1743-1794) sur les lois de la conservation de la masse contribueront à placer définitivement la chimie au rang de science. Les grands domaines actuels de la chimie furent développés au cours du XVIII^e siècle (chimie des gaz, acides et bases, métallurgie industrielle) puis du XIX^e siècle (électrochimie, chimie organique, chimie corps gras, chimie des polymères, chimie quantitative et classification des éléments). Les résultats de ce chapitre découlent de la théorie de la thermochimie, développée à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle suite aux travaux fondateurs de Marcellin BERTHELOT (1827-1907).

Actuellement l'interdisciplinarité dans le monde scientifique fait qu'il est parfois difficile de différencier l'histoire de la chimie de celle de la physique ou des sciences de la vie telle que la biochimie.



Objectifs du chapitre

- Décrire les divers états de la matière et caractériser l'état d'un système physico-chimique (quantité de matière, température, volume, pression, concentration).
- Étudier une réaction chimique modélisée par une équation bilan.
- Déterminer l'état d'équilibre et l'avancement final selon que la réaction est totale ou équilibrée.

Capacités exigibles

Reconnaître la nature d'une transformation physique, chimique ou nucléaire.
 Reconnaître une transformation allotropique entre solides.
 Recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système.
 Utiliser de manière précise le vocabulaire : élément, corps simple, corps composé, corps pur, espèce chimique.
 Déterminer la masse molaire d'une espèce chimique.
 Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes (concentration, pression partielle, fraction molaire).
 Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.
 Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélange de gaz parfaits.
 Exprimer le quotient réactionnel et prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique.
 Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Validé ?

Plan du cours

I Transformations de la matière

3

I.1 États de la matière	3
I.2 Transformations physiques	4
I.3 Transformation nucléaire	6
I.4 Description d'un système physico-chimique	6

II Étude des réactions chimiques

8

II.1 Transformation chimique et réaction chimique	8
II.2 Avancement d'une réaction et tableau d'avancement	8
II.3 Équilibre chimique	10
II.4 Détermination de l'état final d'une transformation chimique	12



JĀBIR



BOYLE



LAVOISIER



BERTHELOT

I Transformations de la matière

La matière est constituée d'un ensemble de molécules plus ou moins organisées entre elles. Les molécules sont elles mêmes des ensembles organisés composés d'atomes. Les atomes sont eux-mêmes composés de particules quai-s-élémentaires : les électrons, les protons et les neutrons.

Définition – Transformations de la matière

- Une **transformation physique** modifie l'organisation des molécules entre-elles. La structure des molécules n'est pas modifiée.
- Une **transformation chimique** modifie l'organisation des atomes au sein des molécules. Les atomes se réarrangent pour former de nouvelles molécules.
- Une **transformation nucléaire** modifie les atomes. L'élément correspondant à l'atome est modifié, les protons et neutrons peuvent être transformés.

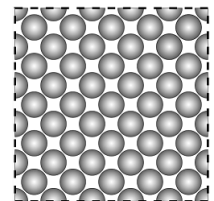
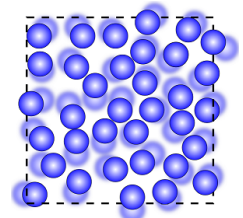
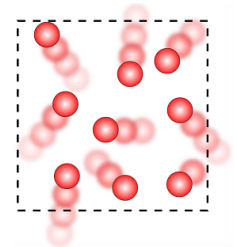
I.1 États de la matière

À l'échelle moléculaire, les états de la matière diffèrent par l'arrangement et le comportement des molécules qui la constituent. Dans tous les cas, les molécules sont en mouvement constant et désordonné, plus ou moins ample, même lorsque la matière est au repos à l'échelle macroscopique : il s'agit de l'**agitation thermique**.

Propriété – États de la matière

On distingue trois grands types d'états de la matière.

- Dans l'**état gazeux** (ou vapeur), la distance moyenne d entre molécules est très élevée devant la taille caractéristique a d'une molécule : $d \gg a$. Les interactions entre molécules sont alors très peu intenses, elles sont capables de se déplacer à grande vitesse et de manière désordonnée (agitation thermique). À l'échelle macroscopique, un gaz occupera tout l'espace disponible dans un récipient fermé.
- Dans l'**état liquide**, les molécules sont proches entre-elles et forment un ensemble compact : $d \simeq a$. Elles sont toutefois assez peu liées entre-elles, mobiles et "glissant" les unes sur les autres sous l'effet de l'agitation thermique. Il n'y a pas d'organisation structurée à grande distance (par rapport à a). À l'échelle macroscopique, un liquide occupera un volume bien défini de l'espace, mais sa forme épousera celle des récipients dans lequel on le conserve.
- Dans l'**état solide**, les molécules sont proches ($d \simeq a$) et fortement liées entre elles. Elles s'arrangent dans une organisation compact et structurée à grande distance (par rapport à a). L'agitation thermique reste présente mais pas suffisante pour extraire une molécule de l'attraction de ses voisins. À l'échelle macroscopique, un solide occupera un volume et une forme bien définis.



Compléments :

- Les états liquide et gaz sont appelés états **fluides**. Les états liquide et solide sont appelés états **condensés**.
- On distingue plusieurs types de solides, selon l'arrangement des molécules.
 - * les solides **cristallins** pour lesquels les molécules présentent un ordre à grande distance, formant un réseau cristallin ordonné,
 - * les solides **amorphes** qui ne présentent pas d'ordre à grande distance et sont en fait des liquides extrêmement visqueux,
 - * les solides **semi-cristallin** qui sont constitués d'un assemblage désordonné de grains cristallins séparés par un milieu amorphe.

Définition – Système physico-chimique

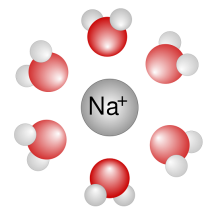
- Un **élément chimique** est caractérisé par des atomes ayant le même nombre Z de protons.
- Un **constituant physico-chimique** est une espèce chimique caractérisée par sa formule chimique (sa composition en éléments) et son état physique (gaz, liquide, solide, en solution). Il est symbolisé par sa formule chimique associée à son état physique, noté entre parenthèses. *Ex* : $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Un ensemble de constituants physico-chimiques forment un **système physico-chimique**.

Compléments :

- Un **corps simple** est une espèce chimique constituée d'un unique élément. *Ex* : le fer $\text{Fe}(\text{s})$, le dioxygène O_2 .
- Un **corps pur** est une système constitué d'une unique espèce chimique. *Ex* : l'eau pure H_2O .

Définition – Solution

- Une **solution** est un mélange homogène, généralement liquide, résultant de la dissolution d'un ou plusieurs solutés (espèce chimique dissoute) dans un solvant en net excès. Les molécules (ou les ions) de soluté sont alors solvatées (entourées de molécules de solvant) et dispersées dans le solvant.
- On étudiera principalement des **solutions aqueuses** dans lesquelles le solvant est l'eau. L'état physique d'un soluté solvaté dans l'eau est symbolisé par (aq).
Ex : $\text{Na}^+(\text{aq})$ pour l'ion sodium en solution, $\text{CO}_2(\text{aq})$ pour du dioxyde de carbone dissout dans l'eau.



Remarque : Les propriétés physiques d'une solution sont majoritairement celles du solvant.

1.2 Transformations physiques

2.a Phases homogènes

Définition – Paramètres d'état physique

- L'état physique d'équilibre d'un système physico-chimique varie en fonction de divers **paramètre d'états** mesurables macroscopiquement. Entre autres :
 - pour chaque constituant i , la **quantité de matière** n_i , en mol,
 - la masse $m = \sum_i n_i M_i$ du système,
 - la **masse** du système $m = \sum_i n_i M_i$, en kg,
 - le **volume** V , qui caractérise l'espace qu'occupe le système, en m^3 ,
 - la **température** T , qui caractérise l'agitation thermique des molécules, en K,
 - la **pression** P , qui caractérise l'action des molécules sur les parois du récipient, en Pa.
- Certaines paramètres, appelés **extensifs**, sont proportionnels à la quantité de matière du système. *Ex* : masse, volume. D'autres paramètres, appelés **intensifs**, ne dépendent pas directement de la quantité de matière. *Ex* : pression, température, masse volumique.

Définition – Phases homogènes

- Un système physico-chimique est dit **homogène** si ses différents paramètres d'état intensifs, notamment la masse volumique, varient continûment, voire sont constants. Si ce n'est pas le cas, on dit que le système est **hétérogène**.
- Un système dont l'état physique et la composition chimique sont homogènes définit une **phase**.
- Les trois phases principales à connaître sont les phases **solide** (s), **liquide** (l) et **gazeuse** (g), également appelée phase vapeur.

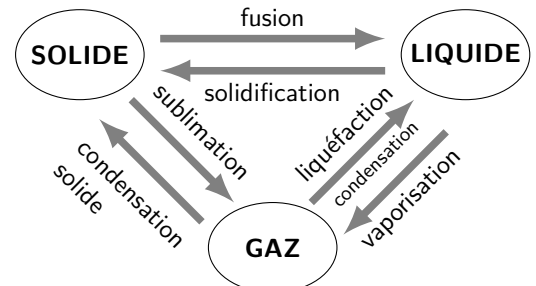
Exemples :

- Lorsqu'on place un glaçon dans de l'eau liquide, il y a discontinuité de la masse volumique à l'interface entre le glaçon et le liquide : on dit que le système est diphasé.
En revanche, les paramètres intensifs ne subissent pas de discontinuités au sein du glaçon ou de l'eau liquide. Le glaçon et l'eau liquide forment chacun une phase.

— L'eau et l'huile ne sont pas miscibles : si on verse de l'eau dans de l'huile, on obtient deux phases homogènes.

Définition – Transition de phase - changement d'état physique

- Une **transformation physique** se caractérise par un changement d'état physique sans modification de la composition chimique. On parle également de **transition de phase**.
- On présente ci-contre les six transitions de phases entre les trois états principaux de la matière.

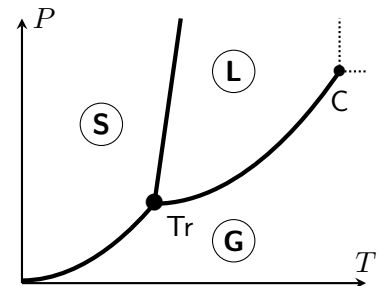


Ex : La transformation physique associée à la vaporisation de l'eau s'écrit : $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$.

2.b Diagramme de phase (P,T)

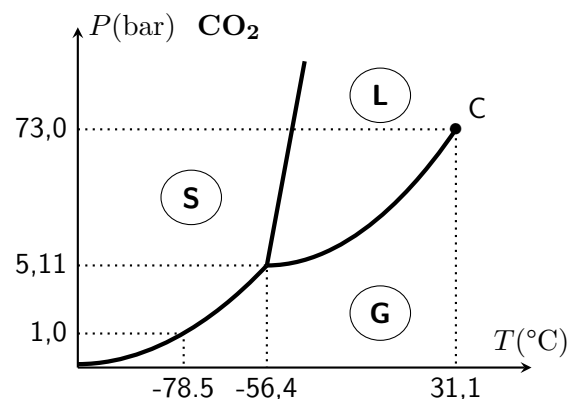
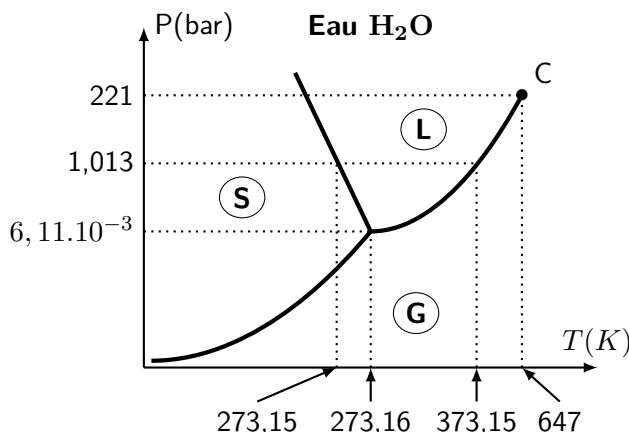
Définition – Diagramme de phase

- Pour chaque corps pur, on établit expérimentalement le **diagramme de phase** (P,T) qui indique sous quelle phase se trouve ce corps pour une valeur donnée de la pression et de la température.
- Entre deux phases A et B, une courbe définit la **pression d'équilibre** $P_{A-B}(T)$ qui sépare leurs zones de stabilité. La pression d'un mélange à l'équilibre de deux phases d'un corps pur à la température T vaut nécessairement $P_{A-B}(T)$ et réciproquement pour P_0 .
- On repère le **point triple** T_r à l'intersection des trois pression d'équilibre. Les coordonnées (P_{Tr}, T_{Tr}) du point triple sont caractéristiques du corps pur.
- Le **point critique** C est le point au-delà duquel la distinction entre liquide et gaz n'est plus possible : on peut passer de l'un à l'autre sans discontinuité de la densité et sans faire apparaître d'interface. Pour $(P,T) \geq (P_C, T_C)$, le fluide est dit super-critique.



Remarques :

- À basse pression, haute température : la phase gaz. À HP, BT : la phase solide. À HP, HT : la phase liquide.
- À pression donnée, un changement d'état s'effectue à température constante et inversement. Un équilibre S – L en contact avec un pressostat extérieur s'effectue à pression et donc température constante. Ex : la température d'un glaçon qui fond dans un récipient en équilibre avec l'eau fondue et en contact avec l'atmosphère vaut forcément 0°C.
- En l'absence d'interface entre un liquide et un gaz, c-à-d en dehors de l'équilibre L – V, il est impossible de distinguer visuellement ces deux phases.
- La plupart des corps purs présentent, en fonction de (P,T), plusieurs formes solides différentes : on parle de variétés **allotropiques**.
 - ★ le carbone peut cristalliser sous forme de graphite ou de diamant.
 - ★ l'eau glace présente plus de 10 variétés allotropiques.
 - ★ à pression ambiante, le fer cristallise dans une structure cubique centrée pour $T < 912^\circ\text{C}$ (fer α) et dans une structure cubique face centrée pour $T > 912^\circ\text{C}$ (fer γ).



I.3 Transformation nucléaire

Définition – Transformation nucléaire

- Au cours d'une **transformation nucléaire**, la structure d'un ou plusieurs noyaux atomiques est modifiée. Les éléments chimiques sont ainsi modifiés.
- On distingue deux types de réactions nucléaires : la fission et la fusion.
 - La **fission** est la rupture du noyau de l'atome, sous l'effet d'une collision par une particule mouvante ou spontanée (on parle alors de radioactivité).
 - La **fusion nucléaire** est au contraire la réunion de deux noyaux pour former un nouveau noyau unique.
- Les processus nucléaires s'accompagnent de l'émission de particules et de rayonnement électromagnétique.

Compléments : • On distingue trois types de radioactivité :

- La radioactivité α , au cours de laquelle un noyau d'hélium (particule α) est émis.
Ex : Désintégration de l'uranium en thorium ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$.
- La radioactivité β^- , au cours de laquelle un neutron se transforme en proton en émettant un électron e^- et un antineutrino $\bar{\nu}_e$ (particule sans charge). On peut le résumer par ${}_0^1\text{n} \rightarrow {}_1^1\text{p} + e^- + \bar{\nu}_e$.
Ex : Désintégration de l'indium en étain ${}_{49}^{116}\text{In} \rightarrow {}_{50}^{116}\text{Sn} + e^- + \bar{\nu}_e$.
- La radioactivité β^+ , au cours de laquelle un proton se transforme en neutron en émettant un positron e^+ et un neutrino ν_e . On peut le résumer par ${}_1^1\text{p} \rightarrow {}_0^1\text{n} + e^+ + \nu_e$.
Ex : Désintégration du potassium₃₈ en argon ${}_{19}^{38}\text{K} \rightarrow {}_{18}^{38}\text{Ar} + e^+ + \nu_e$.
 - Le réacteur à fusion du projet ITER est basé sur fusion du deutérium et du tritium (isotopes de l'hydrogène) formant de l'hélium : ${}_1^2\text{H} + {}_1^3\text{H} \rightarrow {}_2^4\text{He} + \text{n}$.

I.4 Description d'un système physico-chimique

4.a Pression d'un gaz et loi des gaz parfaits (GP)

- La pression est une force par unité de surface. Elle caractérise l'action des constituants d'un système physico-chimique sur les parois du récipient qui le contient. Au niveau moléculaire, elle dépend des masses des molécules, de leurs vitesses et de leur densité volumique.
- Les gaz sont généralement décrits par le **modèle du gaz parfait (GP)**, modèle simple dans lequel on considère que les molécules sont ponctuelles, sans volume propre, et n'interagissent pas entre elles. Cette approximation est plutôt correcte pour des basses pressions.

Principe ou loi physique – Loi des gaz parfaits (GP)

Dans le modèle des GP, on peut établir l'**équation d'état du gaz parfait** $PV = nRT$ reliant la pression P du gaz (en Pa), le volume V (en m^3), la quantité de matière n (en mol) et la température T (en K) avec la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Remarques :

- ⚠ Attention aux unités : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$ et $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \text{ K}$.
- En chimie, la plupart des tables de données utilisent les conditions standard de température et de pression (**CSTP**), correspondant à la **pression standard** $P^{\circ} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ et la **température standard** $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C} = 298,15 \text{ K}$. La pression standard correspond approximativement à la pression atmosphérique au niveau de la mer, correspondant à une atmosphère $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$.

4.b Masse volumique

Définition – Masse volumique et densité

- La **masse volumique** μ d'un système homogène de masse m occupant un volume V est définie par le rapport $\mu = \frac{m}{V}$. Elle s'exprime en kg.m^{-3} . Ex : $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,010^3 \text{ kg.m}^{-3}$ dans les CSTP.
- La **densité relative** d d'un système homogène est le rapport de sa masse volumique à celui d'un corps de référence : $d = \frac{\mu}{\mu_{\text{ref}}}$. Pour un liquide ou un solide, le corps de référence est l'eau liquide. Pour un gaz, le corps de référence est l'air gazeux de même température.

Exemple ou exercice d'application – Masse volumique de l'air

L'air est un mélange de gaz constituant l'atmosphère de la Terre. L'air sec est constitué d'environ 78% de diazote $N_2(g)$, de 21% de dioxygène $O_2(g)$ et de 1% d'autre gaz (dont des gaz rares, du dioxyde de carbone CO_2 et du méthane CH_4).

- Déterminer la masse molaire moyenne de l'air M_{air} en considérant des proportions simplifiées de 80% de diazote ($M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$) et 20% de dioxygène ($M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$).
- En manipulant l'équation des GP, montrer que la masse volumique de l'air s'exprime $\mu_{\text{air}} = \frac{PM_{\text{air}}}{RT}$.
- Calculer la masse volumique μ et le volume molaire V_m de l'air dans les CSTP.

Remarque : Comme une masse donnée de gaz occupera tout l'espace qui lui est mis à disposition, la masse volumique n'est pas un paramètre très pertinent pour décrire cet état de la matière.

4.c Fractions molaires d'un mélange et pressions partielles

Définition – Fractions molaires

- Dans un mélange homogène constitué de plusieurs entités chimiques, on définit la fraction molaire x_i du constituant i par le rapport $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ où n_i est la quantité de matière de l'élément i et $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$ est la quantité de matière totale. On en déduit l'égalité $\sum_i x_i = 1$: la somme de toutes les fractions vaut 100%.

Définition – Pressions partielles dans un mélange de gaz

- Un mélange de GP conserve les propriétés d'un GP. Le mélange vérifie donc $PV = n_{\text{tot}}RT$ où $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$.
- On définit la **pression partielle** P_i du gaz i par la relation $P_i = \frac{n_i RT}{V}$.

⚠ Tout se passe comme si on appliquait la loi des GP aux seules molécules de ce gaz. Cette grandeur est un intermédiaire théorique, on ne peut pas mesurer expérimentalement une pression partielle car il est impossible d'isoler les molécules d'un gaz donné au sein d'un mélange.

Propriété – Loi de DALTON et expression de la pression partielle

- Comme $\sum n_i = n_{\text{tot}}$, on obtient la loi de DALTON : $P = \sum_i P_i$. La pression totale d'un mélange correspond à la somme des contribution de chaque gaz.
- Comme $n_i = x_i n_{\text{tot}}$, on a la relation $P_i = x_i P$: la pression partielle du gaz i correspond à la fraction molaire de la pression totale.

4.d Concentration d'un soluté

Dans une solution, la fraction molaire d'un soluté est nécessairement très petite et n'est pas vraiment adaptée pour décrire le mélange. On lui préfère la concentration.

Définition – Concentration

- La concentration d'un soluté A_i , notée $c(A_i)$ ou $[A_i]$, s'exprime $[A_i] = \frac{n_i}{V}$ où n_i est la quantité de matière du soluté A_i et V le volume de la solution. Elle s'exprime généralement en mol.L^{-1} .

Exemple ou exercice d'application – Dilution et dissolution

On dispose d'une solution mère de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} . On souhaite préparer une solution fille de concentration $c_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant de l'eau distillée, une fiole jaugée de volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ et de pipettes graduées.

- Déterminer le volume V_1 de solution mère à prélever afin de réaliser la solution fille souhaitées.

L'acide sulfamique NH_2SO_3H est un acide utilisé dans le détartrage des appareils. On souhaite réaliser une solution d'acide sulfamique de concentration $c_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose pour cela d'une fiole jaugée de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

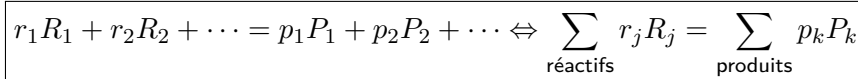
- Déterminer la masse m de poudre d'acide sulfamique à prélever puis dissoudre pour réaliser la solution souhaitée.

II Étude des réactions chimiques

II.1 Transformation chimique et réaction chimique

Définition – Transformation chimique et réaction chimique

- Au cours d'un **transformation chimique**, l'arrangement des atomes/ions entre eux est modifié. Les entités chimiques sont modifiées mais pas les éléments.
- Les transformations chimiques sont modélisées par des **réactions chimiques** au cours desquelles des **réactifs** sont consommés (disparaissent) afin de former des **produits** (qui apparaissent).
- On symbolise une réaction chimique par une **équation bilan** de la forme



où $\{R_j\}_j$ et $\{P_k\}_k$ représentent les réactifs et les produits et les nombres $\{r_j\}_j$ et $\{p_k\}_k$ sont les **coefficients stœchiométrique** indiquant les proportions relatives des réactifs et des produits.

- Une équation bilan de réaction doit être **équilibrée**, c'est-à-dire contenir le même nombre d'atomes de chaque élément dans les réactifs que dans les produits (principe de LAVOISIER). En présence d'ions, la charge globale des réactifs doit être égale à celle des produits (principe de conservation de la charge).
- L'équation bilan peut se ré-écrire sous la forme $0 = -\sum_j r_j R_j + \sum_k p_k P_k$ que l'on écrit généralement

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

où les $\{A_i\}_i$ représentent de façon indifférenciée les espèces chimiques intervenant dans la réaction et où les $\{\nu_i\}_i$ sont les coefficients stœchiométrique algébrique, $\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif.

Ex : combustion du méthane avec le dioxygène $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: 1 mol de $\text{CH}_4(\text{g})$ réagit avec 2 mol de $\text{O}_2(\text{g})$ afin de produire 1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ et 2 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Remarques :

- Le sens d'écriture de l'équation bilan est un choix arbitraire. Pour certaines réactions très favorisées, il est simple d'identifier réactifs et produits et l'évolution a lieu dans le sens choisi (sens direct). Pour d'autres, il est possible que le sens d'évolution soit l'opposé de celui écrit, les produits réagissant entre-eux (sens indirect ou inverse).
- Les coefficients stœchiométrique ne sont pas nécessairement entiers. Seul le respect des proportions relatives des différentes espèces est important.
Ex : Combustion du butane $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{13}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.
- Les équations bilan ne correspondent que rarement à une réalité physique à l'échelle moléculaire, elles camouflent généralement tout une série de transformations simples successives.

Exemple ou exercice d'application – Réactions à équilibrer

1. $\underline{\quad}\text{N}_2 + \underline{\quad}\text{H}_2 = \underline{\quad}\text{NH}_3$
2. $\underline{\quad}\text{NH}_3 + \underline{\quad}\text{O}_2 = \underline{\quad}\text{NO} + \underline{\quad}\text{H}_2\text{O}$
3. $\underline{\quad}\text{CO} + \underline{\quad}\text{Fe}_3\text{O}_4 = \underline{\quad}\text{CO}_2 + \underline{\quad}\text{Fe}$
4. $\underline{\quad}\text{Fe} + \underline{\quad}\text{H}_3\text{O}^+ = \underline{\quad}\text{Fe}^{2+} + \underline{\quad}\text{H}_2 + \underline{\quad}\text{H}_2\text{O}$

Remarque : Dans la nature, seules certaines réactions chimiques sont favorisées : il ne suffit pas d'avoir une correspondance des éléments entre réactifs et produits pour que la réaction ait lieu. Il est donc nécessaire d'introduire un outil pour quantifier la possibilité d'une réaction chimique.

II.2 Avancement d'une réaction et tableau d'avancement

Au cours d'une réaction chimique, les quantités de réactifs consommées et de produits créées sont reliées par les coefficients stœchiométriques. Pour traduire l'évolution d'un système physico-chimique lors d'une réaction chimique, on introduit une nouvelle grandeur appelée l'**avancement**.

Définition – Avancement d'une réaction

- Lors d'une réaction chimique d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on définit l'**avancement de la réaction**, noté ξ , qui quantifie le nombre de fois, en mol, que la réaction a eu lieu.
 - La quantité de matière d'une espèce A_i va évoluer proportionnellement à l'avancement et à son coefficient stœchiométrique ν_i via la relation $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$.
- Pour les **réactifs**, $\nu_i < 0$ donc la quantité de matière **diminue** avec l'avancement de la réaction. Au contraire, $\nu_i > 0$ pour les **produits** dont la quantité de matière **augmente**.

Complément : Lorsque la réaction s'effectue à volume constant, on utilise parfois l'**avancement volumique**

$$x = \frac{\xi}{V} \text{ homogène à une concentration (en mol.L}^{-1}\text{).}$$

Remarque : Pour chaque espèce, on peut définir l'avancement par la relation $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$ où Δn_i est la variation de quantité de matière de l'espèce i entre deux instants.

Exemple ou exercice d'application – Avancement

On étudie la combustion du méthane $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. À $t = 0$, on introduit une mole de CH_4 avec une mole de O_2 ($n_0(\text{CH}_4) = n_0(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$). À un instant $t_1 > 0$, 0,2 mol de CH_4 ont réagi avec 0,4 mol de O_2 .

1. Déterminer la quantité de matière des produits et l'avancement ξ à l'instant t_1 .

Méthode – Tableau d'avancement

On représente l'évolution d'une réaction chimique entre états successifs dans un **tableau d'avancement**.

- Au-dessus du tableau, on écrit l'équation de la réaction étudiée.
- La première ligne du tableau représente l'**état initial** EI avec les différentes quantités de matière initiales.
- Les lignes suivantes font l'inventaire des quantités de matière dans un état d'avancement ξ donné. On **soustrait** $|\nu_i| \xi$ pour les **réactifs**, on **ajoute** pour les **produits**.
- Lorsque les constituants sont des **gaz**, on ajoute une colonne supplémentaire dénombrant la quantité de matière totale des gaz $n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$, qui est nécessaire pour exprimer la pression totale dans l'enceinte $P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}}^{\text{gaz}} RT/V$.

		$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$			$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
Exemple :	EI	n_1	n_2	n_3	$n_1 + n_2 + n_3$
	t	$n_1 - \xi$	$n_2 - 3\xi$	$n_3 + 2\xi$	$n_1 + n_2 + n_3 - 2\xi$

Définition – Avancement maximal et réactif limitant

- Avec l'avancement de la réaction, les réactifs sont consommés jusqu'à éventuellement disparaître. La quantité de matière de réactif étant positive, la disparition de l'espèce A_i intervient lorsque $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi = 0$, c'est-à-dire

lorsque l'avancement atteint la valeur $\xi_i^{\text{max}} = \frac{n_i^0}{-\nu_i}$.

- Généralement, une espèce disparaît avant les autres : on parle de **réactif limitant**. L'**avancement maximal de la réaction** correspond au minimum des avancements maximum de chaque espèce $\xi_{\text{max}} = \min(\xi_i^{\text{max}})$.
- Une réaction pour laquelle le réactif limitant est totalement consommé est appelée une **réaction totale**. On dit que l'avancement maximal est atteint et il ne reste plus de réactif limitant à l'état final.
- On dit que les réactifs sont introduits dans les **proportions stœchiométriques** si les avancements maximaux de chaque réactif sont égaux. Dans ce cas, les quantités de matières initiales des réactifs respectent les proportions des coefficients stœchiométriques : $\frac{n_i^0}{\nu_i} = \text{cste}, \forall i$ et les $q^{\text{tés}}$ de matières sont proportionnelles à chaque instant.

Exemple ou exercice d'application – Synthèse de l'ammoniac NH_3

On considère la synthèse de l'ammoniac $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$. On introduit la même quantité de matière n_0 de chaque espèce.

1. Déterminer l'avancement maximal de la réaction. Quelles quantités de réactifs faudrait-il introduire pour être dans les proportions stœchiométriques.

- On suppose que la réaction est totale. En déduire les quantités de matière des différentes entités à la fin de la réaction.
- La réaction n'est en fait pas totale et on obtient en fin de réaction une quantité d'ammoniac qui a augmenté de 50% par rapport à l'état initial. Déterminer l'avancement final de la réaction et les quantités de réactifs restantes.

11.3 Équilibre chimique

De nombreuses réactions chimiques ne sont pas totales. Il s'établit alors un **équilibre chimique** entre les différentes espèces avant que l'avancement maximal ne soit atteint. Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : au niveau moléculaire, les réactions directes et inverses continuent à se produire mais aucun sens ne prend le dessus. Il faut alors introduire de nouveaux outils pour décrire ces **équilibres chimiques**.

3.a Activité des constituants d'un système physico-chimique

Définition – Activité d'un constituant

- L'**activité** a_i d'un constituant chimique A_i est une grandeur sans dimension qui caractérise la disponibilité du constituant afin de participer à une réaction chimique. Plus l'activité est importante, plus le constituant sera susceptible d'intervenir dans la réaction.
- L'activité des constituants dépend de leur statut : $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est la pression standard et $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est une concentration de référence.

Corps purs	Activité	Mélanges	Activité
(ℓ) ou (s)	$a = 1$	Solvant	$a_{\text{solvant}} = 1$
(g)	$a = \frac{P}{P^\circ}$	Soluté	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$
		Gaz	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

Remarque : ces expressions simples sont valables pour des solutions peu concentrées ($c_i < 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ou des pressions faibles ($P_i < 1 \text{ bar}$).

3.b Constante d'équilibre

Principe ou loi physique – Loi d'action des masses

Lorsque l'équilibre d'une réaction chimique d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i \Leftrightarrow \sum_j r_j R_j = \sum_k p_k P_k$ est atteint, les activités chimiques d'équilibre a_i^{eq} des différentes espèces sont reliées par la relation

$$K(T) = \frac{\prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i}}{\prod_j (a_{R_j}^{\text{eq}})^{r_j}} = \frac{\prod_k (a_{P_k}^{\text{eq}})^{p_k}}{\prod_j (a_{R_j}^{\text{eq}})^{r_j}}$$

où $K(T)$ est la **constante d'équilibre** qui ne dépend que de l'équation bilan de la réaction et de la température.

Complément : Qualitativement, si $K \gg 1$, cela veut dire que, à l'équilibre, les activités des produits seront grandes devant les activités des réactifs, ce qui correspond à une réaction favorisée dans le sens direct $\xrightarrow{1}$. Réciproquement, une constante d'équilibre $K \ll 1$ correspond à une réaction favorisée dans le sens indirect $\xleftarrow{2}$.

Remarque : L'équilibre chimique est d'origine thermodynamique et il est possible de déterminer la valeur de la constante d'équilibre à l'aide de cette théorie. Ces méthodes seront au programme de 2^{ème} année.

Exemple ou exercice d'application – Constantes d'équilibre

Exprimer les constantes d'équilibre de ces réactions en fonction des pressions partielles ou des concentrations.

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$
- $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$

3.c Quotient de réaction et sens d'évolution spontanée d'une réaction

Un système pour lequel les activités des constituants n'ont pas atteint leurs valeurs d'équilibre va évoluer spontanément vers l'équilibre. Le sens d'évolution va dépendre de la stœchiométrie de la réaction mais également des conditions initiales (activités initiales).

Définition – Quotient de réaction

On considère un système au sein duquel a lieu une réaction chimique $0 = \sum_i \nu_i A_i \Leftrightarrow \sum_j r_j R_j = \sum_k p_k P_k$.

Pour un état donné du système, pas nécessairement à l'équilibre, on peut calculer le **quotient de réaction**

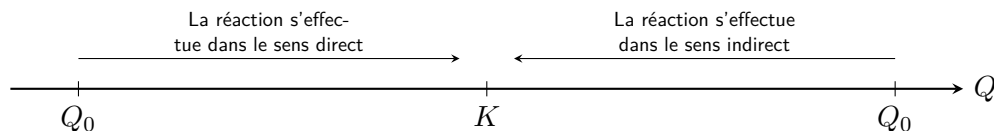
$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{\prod_k (a_{P_k})^{p_k}}{\prod_j (a_{R_j})^{r_j}} \text{ où les } a_i \text{ sont les activités des constituants dans l'état donné.}$$

Remarque : le quotient de réaction est une grandeur instantanée, il varie au cours de la réaction chimique jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On notera généralement Q_0 le **quotient de réaction initial**, calculable à partir des conditions initiales données par l'énoncé.

Propriété – Sens d'évolution spontanée d'une réaction

On peut prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique hors d'équilibre par comparaison du quotient de réaction Q à la constante d'équilibre K .

- Si $Q < K$, le système évolue dans le sens direct (formation des produits) afin que Q augmente.
- Si $Q > K$, le système évolue dans le sens indirect (formation des réactifs) afin que Q diminue.
- Lorsque $Q_{\text{eq}} = K$, le système est à l'équilibre chimique.



Remarque : Si les produits ne sont pas présents à l'état initial, alors $Q_0 = 0$ et la réaction se déroulera nécessairement dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.

Complément : Pour certaines réactions totales faisant intervenir des changements de phase, il est possible que l'état final ne soit pas un état d'équilibre impliquant une telle constante. On dit alors qu'il y a une **rupture d'équilibre**. Nous verrons quelques exemples en exercice.

Exemple ou exercice d'application – Synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthylène

On considère la réaction en phase gazeuse : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ de constante d'équilibre $K = 4,0 \cdot 10^{-3}$ à 573 K. Dans l'état initial, une mole de chaque constituant est introduite tandis que la pression totale est maintenue à 100 bar.

1. Déterminer les pressions partielles de chaque constituant à l'état initial.
2. En déduire l'expression du quotient de réaction initial. Le système évolue-t-il ? Si oui dans quel sens ?

Propriété – Combinaisons linéaires d'équations bilans

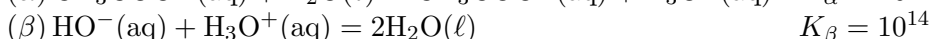
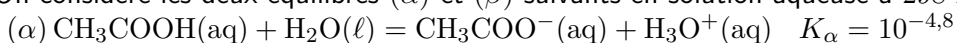
On considère deux réactions chimiques d'équations bilans (α) et (β) , de constantes d'équilibre K_α et K_β .

La constante d'éq. K_γ de la réaction d'équation $(\gamma) = n(\alpha) + m(\beta)$ s'exprime $K_\gamma = (K_\alpha)^n \cdot (K_\beta)^m$.

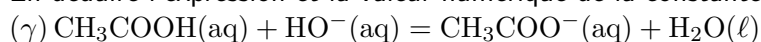
Complément : Réaction inverse : $(\gamma) = -(\alpha) \Rightarrow K_\gamma = 1/K_\alpha$.

Exemple ou exercice d'application – Constante d'équilibre combinée

On considère les deux équilibres (α) et (β) suivants en solution aqueuse à 298 K :



En déduire l'expression et la valeur numérique de la constante d'équilibre K_γ associées à la réaction



II.4 Détermination de l'état final d'une transformation chimique

L'état final dépend de la constante d'équilibre et des conditions initiales. On distingue principalement trois cas, selon que $K \ll 1$, $K \simeq 1$ et $K \gg 1$.

4.a Méthode générale – résolution dans un cas $K \simeq 1$

Méthode – Détermination de l'état final d'une réaction

Connaissant l'équation de réaction et les conditions initiales :

- dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'état final et son avancement ξ ,
- déterminer l'expression, en fonction de ξ , du quotient de réaction à l'équilibre en exprimant les activités à l'équilibre des constituants,
- résoudre l'équation polynomiale afin de déterminer l'avancement final ξ qui est la solution non absurde.
- en déduire les concentrations ou pressions partielles des constituants restants.

Considérons la réaction du monoxyde de carbone sur la vapeur d'eau, d'équation $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ et de constante $K(T = 750^\circ\text{C}) = 1,3$, dans un récipient de volume fixe $V = 5 \text{ L}$. Initialement, on introduit une même quantité de matière $n_0 = 1 \text{ mol}$ de H_2O et de CO .

— Le tableau d'avancement s'écrit :

	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
EI	n_0	n_0	0	0
EF	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

Comme l'activité des produit est initialement nulle, le quotient de réaction initial est nul $Q_0 = 0$ et la réaction va s'effectuer dans le sens direct \rightarrow .

— L'activité d'un gaz s'exprime $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = n_i \frac{RT}{P^\circ V}$, qui est proportionnelle à la quantité de matière dans ce cas.

$$\text{À l'équilibre, } K = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{CO}_2) \cdot a(\text{H}_2)}{a(\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{CO})} = \frac{\xi^2 \times \left(\frac{RT}{P^\circ V}\right)^2}{(n_0 - \xi)^2 \times \left(\frac{RT}{P^\circ V}\right)^2}.$$

— Numériquement, il faut résoudre $\xi^2 = 1,3 \times (1 - \xi)^2$. La résolution de cette équation du second degré donne, à l'erreur d'arrondi, $\xi_1 = 0,53 \text{ mol}$ et $\xi_2 = 8,1 \text{ mol}$. La seconde solution étant absurde, on détermine l'**avancement final** $\xi_f = \xi_1 = 0,53 \text{ mol}$ qui est inférieur à l'avancement maximal $\xi_{\text{max}} = 1$. L'état final est bien un équilibre entre réactifs et produits.

— On en déduit l'état final : $n_f(\text{H}_2\text{O}) = n_f(\text{CO}) = 0,47 \text{ mol}$ et $n_f(\text{H}_2) = n_f(\text{CO}_2) = 0,53 \text{ mol}$

4.b Réaction favorisée – $K \gg 1$

Propriété – Réaction quantitative – $K \gg 1$

- Une réaction chimique dont la constante d'équilibre est élevée ($K \gg 1$, en pratique $K > 10^3$) est dite **quantitative**, quasi-totale même s'il subsiste un équilibre chimique final.
- Si $Q_0 < K$, il est courant de supposer que le réactif limitant sera presque entièrement consommé (il en reste quelques molécules). Dans cette hypothèse, on supposera simplement $\xi_f \simeq \xi_{\text{max}}$.

Considérons la réaction de combustion du dihydrogène, d'équation $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et de constante $K(T = 500^\circ\text{C}) = 1,7 \cdot 10^{27}$, dans un récipient de volume fixe $V = 5 \text{ L}$. Cette réaction dégage une forte énergie thermique et est utilisée dans la propulsion des fusées. Initialement, on introduit une même quantité de matière $n_0 = 1 \text{ mol}$ de O_2 et de H_2 .

— Le tableau d'avancement s'écrit :

	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$		
EI	n_0	n_0	0
EF	$n_0 - 2\xi$	$n_0 - \xi$	2ξ

Comme l'activité du produit est initialement nulle, le quotient de réaction initial est nul $Q_0 = 0$ et la réaction va s'effectuer dans le sens direct \rightarrow .

— L'activité d'un gaz s'exprime $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = n_i \frac{RT}{P^\circ V}$, qui est proportionnelle à la quantité de matière de l'espèce dans ce cas.

$$\text{À l'équilibre, } K = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{H}_2\text{O})^2}{a(\text{H}_2)^2 \cdot a(\text{O}_2)} = \frac{(2\xi)^2 \times \left(\frac{RT}{PV}\right)^2}{(n_0 - 2\xi)^2 (n_0 - \xi) \times \left(\frac{RT}{PV}\right)^3}$$

— Numériquement, il faut résoudre $4\xi^2 = 2, 2 \cdot 10^{28} (1 - 2\xi)^2 (1 - \xi)$ qui est une équation du 3^{ème} degré. À l'aide d'un solveur, on obtient comme solution plausible, à l'erreur d'arrondi, $\xi = 0,5 \text{ mol}$. On remarque que $\xi = \xi_{\text{max}}$: l'avancement maximal est atteint, la réaction se comporte comme une réaction totale.

⚠ Remarque : Cette hypothèse est largement dépendante des quantités de matière initiales des autres constituants. Si le système présente initialement de fortes quantités de produit, il se peut que la réaction n'avance que peu. Il faut vérifier la cohérence de l'hypothèse à posteriori.

Bonus : On peut calculer la quantité ε restante du réactif limitant en notant $\varepsilon = n_0 - 2\xi_f$ avec $\varepsilon \ll n_0$. Ainsi,

$$\xi_f = \frac{1}{2} (n_0 - \varepsilon) \simeq \frac{1}{2} n_0. \text{ Le tableau d'avancement simplifié s'écrit } \begin{array}{c|ccc} & 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ \hline \text{EI} & n_0 & n_0 & 0 \\ \text{EF} & \varepsilon & \simeq \frac{1}{2} n_0 & \simeq n_0 \end{array}$$

L'équilibre final simplifié donne $K = \frac{n_0^2}{\varepsilon^2 \cdot \left(\frac{n_0}{2}\right) \times \left(\frac{RT}{P^\circ V}\right)}$ qui n'est plus un polynôme.

La solution est $\varepsilon = \sqrt{\frac{2n_0}{K} \times \frac{P^\circ V}{RT}} = 9,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$. C'est une quantité de matière faible devant une mole, mais cela fait tout de même $N = \varepsilon \mathcal{N}_A = 5,7 \cdot 10^9$ molécules.

4.c Réaction défavorisée – $K \ll 1$

Propriété – Réaction défavorisée – $K \ll 1$

- Une réaction chimique dont la constante d'équilibre est faible ($K \ll 1$, en pratique $K < 10^{-3}$) est dite **non quantitative**, la formation des produits est très peu favorisée.
- Si $Q_0 < K$, on supposera généralement que l'avancement maximal sera faible devant toutes les quantités de matière initiales $\xi_f \ll n_i^0$. En particulier, le réactif limitant n'est pas consommé intégralement et l'avancement maximal n'est pas atteint.

Considérons la dissolution de l'acide ethanoïque dans l'eau, d'équation $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et de constante $K(T = 20^\circ\text{C}) = 10^{-4,8}$, en solution aqueuse de volume V . L'eau, solvant de cette solution, est en très large excès. La concentration initiale d'acide éthanoïque vaut $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume étant fixe, on utilisera l'avancement volumique $x = \frac{\xi}{V}$

$$\text{— Le tableau d'avancement s'écrit : } \begin{array}{c|cccc} & \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \\ \hline \text{EI} & c_0 & \text{excès} & 0 & 0 \\ \text{EF} & c_0 - x & \text{excès} & x & x \end{array}$$

Le quotient de réaction initial est nul $Q_0 = 0$ et la réaction va s'effectuer dans le sens direct \rightarrow .

— L'activité d'un soluté s'exprime $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce dans ce cas.

L'activité du solvant vaut un. À l'équilibre, $K = Q_{\text{eq}} = \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\left(\frac{x}{c^\circ}\right)^2}{\frac{c_0 - x}{c^\circ} \times 1}$.

— Il faut résoudre $x^2 = c^\circ K (c_0 - x)$. Numériquement, à l'aide d'un solveur, on obtient comme solution plausible $x = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On remarque que $x \ll c_0$: l'avancement est faible, la réaction est peu favorisée.

— En effectuant l'approximation $x \ll c_0$, on obtient un quotient de réaction simplifié avec $c_0 - x \simeq c_0$. La solution devient $x = \sqrt{c^\circ K c_0} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est proche de la solution précise.

4.d Systèmes hétérogènes et rupture d'équilibre

Dans un système hétérogène, plusieurs phases coexistent. Parfois, l'état final n'est pas un état d'équilibre chimique si les conditions initiales ne le permettent pas : il y a lors **rupture d'équilibre**.

Ex : Sublimation du diiode $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$ de constante $K = 6,3 \cdot 10^{-2}$ à $T_0 = 373 \text{ K}$. Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 5 \text{ L}$, on introduit une quantité n de diiode solide.

Supposant que l'état d'équilibre est atteint, on doit avoir la relation $K = \frac{P(\text{I}_2)}{P^\circ}$ (activité du solide égale à un),

On en déduit la quantité de matière de diiode gazeux à l'équilibre : $n_{\text{eq}}(\text{I}_2) = \frac{P^\circ V_0 K}{RT} = 0,01 \text{ mol}$.

- Si la quantité initiale de diiode solide est supérieure à cette valeur, une fraction se vaporise jusqu'à ce que la quantité vaporisée atteigne la valeur d'équilibre.
- Si la quantité initiale de diiode solide est inférieure à cette valeur, elle se vaporise totalement et l'équilibre n'est jamais atteint. La transformation est totale avec rupture d'équilibre.