

Leçon de chimie 27

Évolution et équilibre chimique. (CP)

Stéphane, Thomas

26 Novembre 2013

Table des matières

I Aspects théoriques.[1]	3
I.1 Affinité chimique.	3
I.2 Critère d'équilibre et d'évolution.	3
I.3 Principe de modération.	5
II Influence de la pression.	5
II.1 Illustration : dimérisation de NO_2 . [4]	5
II.2 Justification théorique : loi de Le Chatelier. [1]	6
II.3 Application industrielle : la synthèse de l'ammoniac. [1]	7
III Influence de la température.	7
III.1 Illustration : retour sur la dimérisation de NO_2 . [4]	7
III.2 Justification théorique : loi de Van't Hoff. [1]	8
III.3 Application : la recristaliation. [2]	9
IV Influence de la composition du système.	9
IV.1 Système ouvert : de nouvelles difficultés.	9
IV.2 Principe d'un décanteur de Dean-Stark. [3]	10

Références

- [1] Tec&Doc PC-PC*.
- [2] JFLM tome 1.
- [3] JFLM tome 2.
- [4] BUP 879.
- [5] Bréal de thermodynamique (pour un aspect plus physique).

Commentaires du jury

C'est une nouvelle leçon. On peut penser à regarder deux leçons des années précédentes qui étaient :

- Équilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basique. (L)
- Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement d'équilibre. (CP)

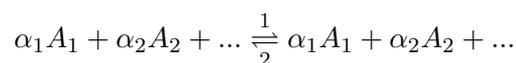
Pré-requis

- Premier et second principe de la thermodynamique.
- État standard.
- Fonctions thermodynamiques et potentiel chimique.

Introduction

Nous avons décidé de placer cette leçon au niveau classe préparatoire de deuxième année. Nous avons donc déjà vu le critère d'évolution (avec K et Q) mais sans le justifier. Dans cette leçon, nous allons, après avoir introduit la notion d'affinité chimique, justifier ce critère d'évolution. Puis nous verrons différentes situations où le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.

On peut faire une illustration expérimentale. Prenons une solution saturée de NaCl et ajoutons quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il apparaît un précipité blanc de chlorure de sodium NaCl(s). Nous avons, par l'ajout d'acide, déplacé l'équilibre vers un nouvel état d'équilibre. Nous reviendrons sur cette expérience dans la dernière partie. Considérons un système fermé dont la composition varie en raison d'une réaction chimique à T et P fixées. Dans le cas général :



Nous partons d'un état initial quelconque, le système évolue soit dans le sens 1, soit dans le sens 2 de façon à diminuer son enthalpie libre.

Nous parlons d'**équilibre chimique**, lorsque l'équilibre thermique et mécanique est réalisé et que la composition ne varie plus (tous les constituants de départ devant être

présent). Ce dernier point correspondant à un équilibre statistique. Si la réaction est totale, on ne peut plus parler d'équilibre.

Si l'on modifie très légèrement un facteur d'équilibre (température, pression...), le système va **évoluer** vers un nouvel état d'équilibre. Cette notion de déplacement d'équilibre est très importante dans l'industrie, en effet elle va permettre d'augmenter considérablement, dans certain cas, l'avancement d'une réaction et donc diminuer les coûts de production, être plus éco-responsable...

Nous allons étudier dans cette leçon ces deux notions en présentant des exemples, des outils et des applications permettant de mieux les comprendre.

I Aspects théoriques.[1]

I.1 Affinité chimique.

On sait qu'une notion importante pour l'étude d'une réaction chimique, de son évolution et de son équilibre est l'enthalpie libre. En effet, le système va évoluer de façon à diminuer son enthalpie libre.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Pour une évolution à T et P fixées, les deux premiers termes sont nuls. En introduisant l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Et en considérant que toute évolution spontanée, se fait avec création d'entropie, donc diminution d'enthalpie libre, on trouve que :

$$dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi \leq 0 \quad (1)$$

De Donder a introduit une nouvelle grandeur instantanée, l'**affinité chimique**, noté $\mathcal{A}_{T,P,\xi}$ et telle que :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G \quad (2)$$

C'est cette nouvelle grandeur¹ que nous utiliserons, la plupart du temps, dans la suite de cette leçon pour justifier certaines lois.

I.2 Critère d'équilibre et d'évolution.

On a vu que $\mu_i = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln a_i$, soit en réinjectant dans l'expression de $\Delta_r G$:

1. Nouvelle est un bien grand mot, en effet c'est simplement l'opposée d'une grandeur que l'on avait déjà introduit.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta_r G_T^0 + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

En introduisant le quotient réactionnel Q qui dépend de T , P et ξ :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A} = \mathcal{A}_{(T)}^0 - RT \ln Q \quad (3)$$

Lorsque le système atteint l'équilibre, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$, soit :

$$\mathcal{A}_{(T)}^0 = RT \ln Q_{eq}$$

Le quotient de réaction à l'équilibre ne dépend plus que de la température, on le note alors $K_{(T)}^0$, donc :

$$\mathcal{A}_{(T)}^0 = RT \ln K_{(T)}^0$$

On retrouve la loi d'action de masse :

$$Q_{eq} = K_{(T)}^0 = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i} \quad (4)$$

On peut mettre en avant un critère d'évolution spontanée, en effet, on peut exprimer l'affinité sous la forme :

$$\mathcal{A} = RT \frac{K^0}{Q} \quad (5)$$

On sait que lorsque \mathcal{A} est différent de 0, le système va évoluer de façon irréversible avec création d'entropie interne :

$$\delta S_c = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi \geq 0 \Rightarrow \mathcal{A} d\xi \geq 0$$

On retrouve ce que nous avons vu en première année de classe préparatoire :

- Si $\mathcal{A} \geq 0$, c'est-à-dire $Q \leq K^0$, l'évolution se fait avec $d\xi \geq 0$, soit dans le sens 1. Q augmente jusqu'à atteindre la valeur de K^0 .
- Si $\mathcal{A} \leq 0$, c'est-à-dire $Q \geq K^0$, l'évolution se fait avec $d\xi \leq 0$, soit dans le sens 2. Q diminue jusqu'à atteindre la valeur de K^0 .

Pour avoir tous les outils pour la suite, il nous reste à introduire le principe de modération.

I.3 Principe de modération.

Il a été introduit en 1888 par Le Châtelier et permet de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique, à la suite d'une perturbation². Il peut s'énoncer de la façon suivante :

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modère les effets.

On peut le justifier rapidement à l'aide de l'affinité chimique. À l'équilibre, l'affinité est nulle $\mathcal{A}_{E.I.} = 0$. Provoquons une perturbation élémentaire qui va se traduire par une variation de l'affinité. On a donc comme nouvelle affinité :

$$\mathcal{A}' = \mathcal{A}_{E.I.} + d\mathcal{A} = d\mathcal{A} \quad \Rightarrow \quad d\mathcal{A} d\xi \geq 0$$

Après évolution du système, on retourne dans un état d'équilibre, tel que $\mathcal{A}_{E.F.} = 0$. On peut donc écrire que $\mathcal{A}_{\text{évolution}} = -\mathcal{A}_{\text{perturbation}}$. L'évolution s'oppose à la perturbation, on retrouve bien le principe de modération.

II Influence de la pression.

II.1 Illustration : dimérisation de NO_2 . [4]

Dans un premier temps, pour illustrer cette influence, étudions l'équilibre entre le dioxyde d'azote $NO_2(g)$ (gaz roux) et le tétraoxyde de diazote $N_2O_4(g)$ (gaz incolore).

1. Mode opératoire :

- Pour commencer, il faut former du dioxyde d'azote gazeux. Pour cela nous allons étudier la réaction de réduction de l'acide nitrique par le cuivre qui forme du monoxyde d'azote suivant la réaction $8H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + 3Cu(s) = 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$. Ce gaz est totalement incolore, mais s'oxyde directement en dioxyde d'azote au contact du dioxygène de l'air suivant la réaction $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO_2(g)$. Ainsi il suffit de mettre environ 5 g de copeaux de cuivre dans un erlenmeyer et d'y ajouter petit à petit de l'acide nitrique concentré à la pipette pasteur (environ 5 mL en tout). Il faut bien sûr faire toute cette expérience sous une hotte.
- Il faut ensuite récupérer ce gaz roux et le mettre dans une seringue dont le bout est fondue afin de la refermer hermétiquement. La façon la plus simple, d'après nous, est d'utiliser une autre seringue avec une aiguille, de la remplir de ce gaz et d'injecter celui-ci directement au fond de la seringue bouchée. Quand elle contient suffisamment de gaz, c'est-à-dire que l'intérieur de la seringue est suffisamment coloré, il reste à la fermer à l'aide du piston.

2. Augmentation de la température ou de la pression par exemple.

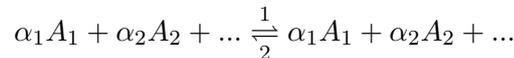
- Pour terminer, on enfonce rapidement le piston de la seringue³. La couleur devient plus foncée (à cause de la concentration qui augmente) puis s'éclaircit. Pour que l'expérience soit plus probante, mettre un fond blanc derrière la seringue.
2. **Explications** : L'équilibre que nous étudions est $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Comme nous l'avons dit précédemment, on considère que seulement la pression varie lors de la compression du piston. La couleur devient plus foncée, car la concentration du dioxyde d'azote augmente rapidement, nous ne sommes plus à l'équilibre. L'éclaircissement, montre que la proportion de dimère augmente. Nous avons déplacé l'équilibre et cela dans le sens d'une loi de modération. En effet une augmentation de pression provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de celle-ci, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, soit la formation du dimère.

Nous allons à présent justifier cette loi.

II.2 Justification théorique : loi de Le Chatelier.[1]

On peut exprimer **la loi de Le Châtelier** sous la forme suivante : les autres paramètres étant fixés, une élévation de pression, c'est-à-dire une augmentation de l'interaction des molécules gazeuses, provoque un déplacement dans le sens de la diminution de la quantité gazeuse.

Nous allons faire une démonstration de cette loi à l'aide de l'affinité. Nous n'avons pas le temps de voir tous les cas existents et ce n'est d'ailleurs pas le but ici. Nous allons nous intéresser à la configuration que nous avons dans l'expérience que l'on vient de faire, c'est-à-dire un équilibre homogène gazeux. Partons d'une équation générale de la forme :



Où tout nos constituants sont sous forme gazeux. On a :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P}{P^0} = \frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \Rightarrow Q = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

Il vient que l'affinité peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_{(T)}^0 - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{\nu_i} = \mathcal{A}_{(T)}^0 - RT \ln P \sum \nu_i - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n P^0} \right)^{\nu_i}$$

Si on exprime la différentielle de \mathcal{A} et en se rappelant que $\sum_i \nu_i = \Delta_r n$ et que l'on se place à composition et température fixées, il vient :

$$d\mathcal{A} = -RT \sum_i \nu_i d \ln P = -RT \Delta_r n \frac{dP}{P}$$

3. Nous considérons alors que la température du système ne varie pas, tout comme la composition du système.

De nouveau, on sait que le critère de déplacement est $d\mathcal{A}d\xi \geq 0 \Rightarrow \Delta_r n dP d\xi \leq 0$ soit quand $dP \geq 0$:

1. $\Delta_r \geq 0, d\xi \leq 0$: évolution dans le (2),
2. $\Delta_r \leq 0, d\xi \geq 0$: évolution dans le (1).

On voit donc que l'évolution a toujours lieu dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse, pour dP positif. C'est ce que nous avons illustré expérimentalement avec l'équilibre de dimérisation $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = NO_2(g)$.

II.3 Application industrielle : la synthèse de l'ammoniac.[1]

La réaction est la suivante :



On a donc $\Delta_r n = -2$. Elle est donc favorisée par une pression élevée. Dans l'industrie, on travaille sous des pressions de l'ordre de 250 à 300 bar.

On aurait pu aussi parler et décrire le principe de fonctionnement de l'évaporateur rotatif.

III Influence de la température.

Nous allons commencer par voir l'influence de la température à pression et constitutions constants.

III.1 Illustration : retour sur la dimérisation de NO_2 . [4]

Dans un premier temps, pour illustrer cette influence, étudions à nouveau l'équilibre entre le dioxyde d'azote $NO_2(g)$ (gaz roux) et le tétraoxyde de diazote $N_2O_4(g)$ (gaz incolore).

1. Mode opératoire :

- Le début du protocole est le même que dans la partie précédente.
- Pour finir on plonge la seringue dans de l'eau froide pour observer l'influence de la température⁴. On observe alors un éclaircissement du contenu de la seringue. Quand on laisse la seringue se réchauffer, la couleur devient plus foncée⁵.

2. **Explications** : L'équilibre que nous étudions est $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Comme nous l'avons dit, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modère les effets. Ici, l'augmentation de la température, s'accompagne de l'augmentation de la concentration du gaz roux (NO_2). Or en regardant dans des tables on peut remarquer que la décomposition de $N_2O_4(g)$ en

4. Bien vérifier que l'on reste à pression constante, c'est-à-dire que le piston coulisse bien.

5. Le fait que la solution devient plus claire où plus foncée, n'est pas forcément évident à voir. Nous vous conseillons en préparation de préparer deux seringues identiques, l'une servant de témoin

$NO_2(g)$ est endothermique $\Delta_r H^0 = 75,6 \text{ kJ/mol}$. Cela va bien dans le sens de la loi de modération, une élévation de la température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique.

III.2 Justification théorique : loi de Van't Hoff.[1]

Le principe de modération, appliqué à une élévation de température, prévoit un déplacement dans le sens d'une absorption d'énergie thermique, c'est-à-dire le sens endothermique. Nous allons justifier ce principe de deux façons différentes, avec la loi de Van't Hoff puis à l'aide de l'affinité chimique⁶.

La loi de Van't Hoff peut s'écrire sous la forme⁷ :

$$\frac{d \ln K_{(T)}^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{RT^2} \quad (6)$$

Ainsi $K_{(T)}^0$ est une fonction croissante de la température, si $\Delta_r H^0(T) \geq 0$ et inversement pour une réaction exothermique. L'augmentation de la température (passage de T_1 à T_2 , impose une modification des activités dans le sens 1 pour vérifier $K_{(1)}^0 \geq K_{(2)}^0$ et inversement si on diminue la température. L'évolution a donc toujours lieu dans le sens endothermique quand on augmente la température.

BONUS :

On peut aussi partir de **l'affinité chimique**. En effet, nous savons que :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_{(T)}^0 - RT \ln Q$$

En divisant par T et en dérivant par rapport à cette même variable, on peut écrire :

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\mathcal{A}}{T} \right] = -\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{T} \right] = \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{T^2}$$

$$\frac{1}{T} \frac{d\mathcal{A}}{dT} - \frac{\mathcal{A}}{T^2} = \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{T^2}$$

Or nous sommes partie d'un état d'équilibre, donc $\mathcal{A} = 0$

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H_{(T)}^0}{T} dT \quad (7)$$

De plus, le critère de déplacement, développé dans la première partie nous donne que $d\mathcal{A} d\xi \geq 0$.

Finalement :

$$\Delta_r H_{(T)}^0 dT d\xi \geq 0 \quad (8)$$

6. Cette deuxième démonstration ne sera pas présentée. Elle est juste marquée à titre indicatif.

7. Pour la justification, je vous renvoie au tec et doc de chimie.

L'évolution a donc toujours lieu dans le sens endothermique lorsque l'on augmente la température. Au pire cette augmentation de température n'a pas d'influence.

III.3 Application : la recristallisation.[2]

Une application de cette loi de déplacement, est la recristallisation. Pour illustrer cela, effectuons l'expérience de la pluie d'or. Nous allons mettre en évidence la variation de solubilité avec la température lors d'une expérience de recristallisation. L'iodure de plomb est assez insoluble à froid et plus soluble à chaud. Cette expérience est relativement simple à mettre en place.

1. Mode opératoire :

- On utilise un gros tube à essais dans lequel on mélange 1 mL d'une solution de nitrate de plomb à 5% avec 1 mL d'une solution d'iodure de potassium à 5%. Il n'y a pas besoin d'être très précis sur les quantités. On voit la formation d'un précipité jaune : du PbI_2 . Enfin, il faut ajouter environ 20 mL d'eau.
- On voit que même en agitant, le solide ne se dissout pas dans l'eau. On chauffe donc au bec bensen, et on voit que le solide se dissout totalement, donnant finalement une solution incolore. Si tout n'est pas redissout, vous pouvez ajouter de l'eau.
- Il reste à refroidir la solution en la mettant dans de l'eau très froide tout en remuant le tube. Dès que l'on voit un changement d'aspect, sortir le tube et le montrer. On voit alors apparaître des cristaux étinceler telle une puit d'or.

- #### 2. Explications :
- Le principe de modération appliqué à cette expérience nous dit que le système va réagir en essayant de diminuer la température, c'est-à-dire dans le sens endothermique, lorsque l'on augmente la température. Le solide va donc avoir tendance à se dissoudre en prenant de l'énergie au système. Lors du refroidissement, c'est le phénomène inverse qui se passe. Il va y avoir recristallisation. Lors de la recristallisation, les impuretés ont été éliminées et étant sous contrôle thermodynamique, les constituants ont le temps de se mettre sous la forme la plus stable et donc de former des cristaux.

Étudions pour terminer cette leçon, l'influence des constituants

IV Influence de la composition du système.

Il existe beaucoup de configurations différents (constituants actifs, inactifs, sous plusieurs phases...), nous n'allons pas tous les présenter, ce n'est pas le but ici. Pour commencer nous allons faire une reprise de l'expérience introductive, en insistant sur les difficultés de cette nouvelle étude, puis présenter l'effet de l'élimination d'eau dans le cas d'une estérification.

IV.1 Système ouvert : de nouvelles difficultés.

Nous sommes dans cette partie sur un système ouvert, donc la quantité de matière n'est pas conservée. Le problème d'une étude très générale est que l'on peut ajouter ou

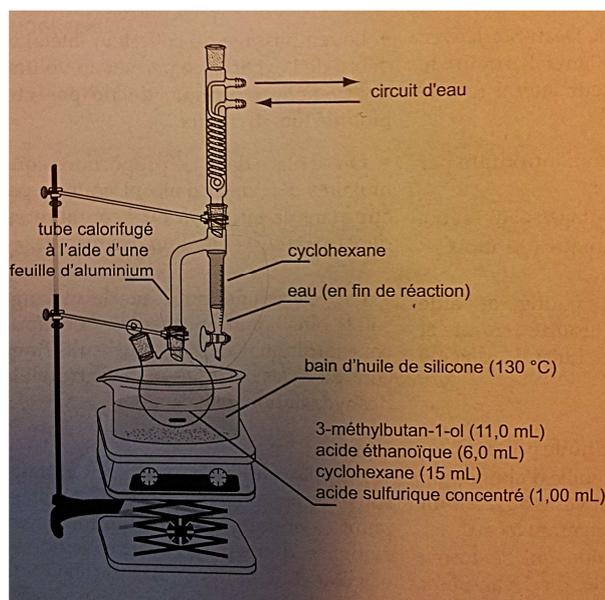


FIGURE 1 – Synthèse de l'éthanoate d'éthyle en utilisant un appareil de Dean-Stark

retirer énormément de chose de notre système.

On revient sur l'expérience introductive. Le principe de modération permet de dire que le système, lors de l'ajout d'un ion, va consommer cette ajout et on va donc avoir apparition d'un précipité.

On ne peut pas vraiment aller plus loin dans cette étude. En effet la solubilité de NaCl dans l'eau est très importante(350 g/L), on ne peut plus assimiler les activités aux concentrations. Notons simplement que si l'on ajoute du NaCl solide à notre système, il ne se passe rien ce qui est logique dans le sens ou l'activité d'espèces solides ne rentre pas en compte dans le calcul du quotient de réaction.

En revanche il est possible d'imaginer, via le principe de modération, d'effectuer des déplacements d'équilibre allant dans le sens d'une augmentation de l'avancemet. Par exemple si on retire un produit, la loi de modération nous dit que le système va de nouveau forer ce produit, si il reste tous les réactifs. C'est ce que nous allons voir maintenant.

IV.2 Principe d'un décanteur de Dean-Stark.[3]

Il s'agit de déplacer l'équilibre d'esthérification en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. Pour réaliser cette expérience, on utilise un tube décandeur de Dean-Stark. Son principe repose sur la distillation d'un hétéroazéotrope (eau/cyclohexane). Vous pouvez voir sur la figure 1 le dispositif expérimental.

Une fois que l'appareil monté (sans le bain d'huile dessous), on commence par remplir le collecteur latéral avec du cyclohexane. Ne pas hésiter à en faire couler un peu dans le ballon pour être sur d'être remplie au maximum (c'est le solvant). On introduit ensuite par le cole latéral du ballon les réactifs :

- 11,0 mL de 3-méthulbutan-1-ol (alcool isoamylique ; $M=88,1$ g/mol ; $d=0,8$),
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (acide acétique glacial ; $M=60,1$ g/mol ; $d=1,05$),

– 15 mL de cyclohexane.

En faisant le calcul, les réactifs, on bien été introduit dans les proportions équimolaires ainsi l'équilibre n'est pas déplacé par excès de l'un des réactifs. On ajoute, sous vive agitations et très lentement, 1 mL d'acide sulfurique concentré qui va permettre de catalyser la réaction. Deux conséquences à cette ajout : on va déshydrater l'alcool et créer des réactions parasites qui vont colorer légèrement la solution en jaune. Il reste à mettre en route le reflux et plonger le ballon dans le bain d'huile. La température doit être de l'ordre de 130 degrés. Ne pas hésiter pour autant à mettre le chauffage à environ 200 degrés. Penser aussi à calorifuger la partie qui conduit les vapeurs d'eau pour qu'elles ne se recondensent avant le réfrigérant.

On attend environ 45 min à une heure et on mesure le volume d'eau récupéré (phase en bas du collecteur latéral). Pour avoir accès au volume d'eau la façon la plus simple est de peser une éprouvette graduée, de récupérer le volume d'eau et de la repeser. On trouve un volume d'environ 2,2 mL. On s'attend à récupérer 0,1 mol d'eau soit un volume de 1,8 mL.

On peut discuter des différences de volume. D'après nous, il y a deux causes à cela. Tout d'abord l'eau venu d'ailleurs par exemple la désydratation de l'alcool, ou l'eau présente dans nos réactifs. Ensuite le fait que l'on ne récupère pas que de l'eau mais un mélange d'eau, d'alcool et d'acide carboxylique. On peut d'ailleurs le voir en mesurant l'indice de réfraction de l'eau ($n_{eau}=1,3330$) au réfractomètre. Nous avons effectivement trouvé un indice relativement différent de l'eau ($n_{eau}=1,3470$). En regardant la valeur pour l'alcool ($n_{alcool}=1,4089$) et l'acide ($n_{acide}=1,3720$), on voit que ça va dans le bon sens.

L'avancement typique d'une estérification est de l'ordre de 66 % avec un alcool primaire. On a donc bien réussi à déplacer l'équilibre de notre réaction. Cela semble aller dans le bon sens, en effet en éliminant l'un des produits la réaction entre les produits ne peut plus se faire et le système va tendre vers une réaction totale. On imagine l'utilité d'une telle technique en industrie pour augmenter le rendement d'une synthèse.

Conclusion

L'étude d'un système chimique est donc réalisable à l'aide des lois de la thermodynamique à l'image de tout autre système rencontré en physique. L'exploitation de l'affinité chimique, variable conjuguée de l'avancement chimique, permet ainsi de dégager des critères d'évolution et d'équilibre d'un tel système lorsqu'il est le siège d'une réaction chimique.

La problématique se complexifie lorsque plusieurs réactions prépondérantes sont mises en jeu auquel cas il faudrait considérer chaque équilibre dans l'étude. Une autre subtilité se dégage lorsque l'on décide d'utiliser la température en tant que facteur d'équilibre. En effet, comme nous l'avons vu, c'est aussi un facteur cinétique. Il est donc nécessaire d'opérer un compromis entre déplacement d'équilibre thermodynamique et cinétique de réaction. Cette difficulté apparaît par exemple dans le cas de la synthèse industrielle de l'ammoniac où la thermodynamique préconiserait une température "faible" (de l'ordre de 450 K) qui entraîne une cinétique insuffisante industriellement sans l'usage de la catalyse.