

## La prévision de l'évolution d'un système chimique

**Résumé** Carnot, Clausius, Horstmann sont les noms de scientifiques ayant conduit à l'émergence de la thermodynamique chimique et à l'idée que la fonction thermodynamique entropie est l'outil qui permet de prévoir l'évolution d'un système chimique. Ils auront pour successeurs Gibbs et Helmholtz, qui vont définir les grandeurs thermodynamiques dénommées actuellement en France énergie interne, énergie libre, enthalpie et enthalpie libre, potentiel chimique. Puis Nernst formulera le principe que toute réaction avance seulement dans le sens d'une diminution de l'énergie libre ; ce qui deviendra le critère de spontanéité d'une réaction chimique avec Lewis. Enfin, suite aux travaux de Duhem et De Donder, la force occulte des anciens, l'affinité va devenir une grandeur thermodynamique calculable dont le signe permet de prévoir l'évolution d'un système chimique.

**Mots-clés** Thermodynamique, entropie, énergie libre, affinité, potentiel chimique.

**Abstract** Predicting the evolution of a chemical system

Carnot, Clausius, Horstmann are the names of scientists who have led to the emergence of chemical thermodynamics and the idea that the thermodynamic function entropy is the tool that allows to predict the evolution of a chemical system. Their successors will be Gibbs and Helmholtz, who will define the thermodynamic quantities currently known as internal energy, Helmholtz energy, enthalpy, and Gibbs energy, chemical potential. Then Nernst will formulate the principle that any reaction advances only in the direction of a decrease in free energy; which will become the spontaneity criterion for a chemical reaction with Lewis. Finally, following the works of Duhem and De Donder, the occult force of the ancients, affinity will become a calculable thermodynamic quantity whose sign allows to predict the evolution of a chemical system.

**Keywords** Thermodynamic, entropy, free or Gibbs energy, affinity, chemical potential.

La prévision de l'acte chimique a longtemps reposé sur la règle des affinités. Pour essayer de quantifier cette « force occulte » qu'était l'affinité, certains chimistes se sont engagés dans la mesure des chaleurs de réaction. C'est ainsi que la thermochimie a débouché sur l'idée, non satisfaisante, que seules les réactions qui dégagent de la chaleur peuvent se produire d'elles-mêmes [1]. C'est la thermodynamique chimique, en se dotant de la variable entropie, qui va permettre de faire de l'affinité une fonction thermodynamique permettant de prévoir l'évolution d'un système chimique.

### Le second principe de la thermodynamique : l'entropie

La naissance de la thermodynamique chimique est liée à celle du second principe de la thermodynamique. Elle commence donc en 1824 avec la publication par Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) de son mémoire *Réflexions sur la puissance motrice du feu* qui contient la première formulation, imparfaite, de ce que l'on connaît aujourd'hui comme étant le second principe de la thermodynamique [2, p. 38] : « La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser ; sa quantité est uniquement fixée par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique. » Autrement dit, un travail ne peut être produit dans une machine thermique que quand la chaleur (il semble que Sadi Carnot utilise le terme de *calorique* lorsqu'il veut insister sur la conservation de la chaleur [2, p. 9]) passe d'une source chaude à une source froide. Elle se poursuit par les travaux de William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) en 1848, puis ceux de Rudolf Clausius (1822-1888). En se basant sur le principe de Carnot, Thomson propose en 1848 une échelle absolue de température dont

l'origine serait à  $-273\text{ °C}$ . En 1854, Clausius étend le principe de Carnot à tous les cycles fermés réversibles. L'énoncé de ce principe prend alors la forme suivante : « Dans tout cycle fermé réversible, la somme algébrique des transformations doit être nulle. » En désignant par  $dQ$ , l'élément de chaleur échangé par le système lors d'une modification élémentaire, et  $T$ , la température absolue au moment de cette transformation<sup>(1)</sup>, l'expression analytique du second principe s'écrit :

$$\int dQ/T = 0$$

Pour les cycles non réversibles, Clausius introduit la « chaleur non compensée »,  $dQ'/T$ , quantité positive (nulle dans le cas de la réversibilité) représentant le supplément de chaleur qu'il faut dépenser pour compenser la non-réversibilité de la transformation. L'expression précédente devient alors pour une transformation cyclique :

$$\int (dQ/T + dQ'/T) = 0$$

et donc : « La somme algébrique des transformations qui se présentent dans un cycle fermé non réversible ne peut être que positive » [3, p. 157]. En 1865, Clausius applique le principe aux modifications qui ne forment pas un cycle fermé. Il introduit à cette occasion une nouvelle fonction d'état [3, p. 408-411] : « Si [...] l'intégrale  $\int dQ/T$  doit être nulle chaque fois que le corps, en partant d'un état initial et en parcourant une série quelconque d'autres états, revient de nouveau à celui-là, l'expression qui se trouve sous le signe d'intégration doit être la différentielle totale d'une quantité qui ne dépend que de l'état actuel du corps et non de la voie par laquelle il y arrive. Si nous représentons cette quantité par  $S$  nous aurons :  $dS = dQ/T$ . » Comme cette fonction d'état doit, pour Clausius, jouer un rôle analogue à la fonction  $U$ , il l'appellera « entropie » en justifiant ainsi sa proposition : « Si l'on cherche pour  $S$  un nom caractéristique, on pourrait lui donner celui de "contenu de transformation" du corps, de même qu'on a nommé  $U$  le "contenu de chaleur et d'œuvre". Mais je préfère emprunter aux langues anciennes les

noms des quantités scientifiques importantes, afin qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes. Je proposerai donc d'appeler la quantité  $S$  l'entropie du corps, d'après le mot grec  $\tau\rho\omicron\pi\eta$ , transformation. » Enfin, Clausius donne une signification universelle aux deux principes de la thermodynamique [3, p. 420] :

- L'énergie de l'Univers est constante (premier principe) ;
- L'entropie de l'Univers tend vers un maximum (deuxième principe).

### Le rejet de l'hypothèse de l'affinité

Pour que la thermodynamique chimique – expression utilisée pour la première fois par Pierre-Antoine Favre (1813-1880) en 1868 [4, p. 295], sans qu'il eût l'idée que le second principe de la thermodynamique pût intervenir dans les phénomènes chimiques – suive la même voie que la thermochimie, il fallait que les chimistes se débarrassent définitivement de la vieille notion d'affinité et plus tard du principe du travail maximum énoncé par Berthelot en 1879.

On doit à Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) d'avoir effectué cette transition pour l'affinité. C'est ce qui apparaît à la lecture des deux leçons qu'il a professées devant la Société chimique de Paris : *Leçons sur la dissociation* en 1864 et *Leçons sur l'affinité* en 1867. Il rejette l'affinité, qu'il voit comme une force occulte, et considère la chaleur comme cause unique des phénomènes chimiques. Pour Sainte-Claire Deville, « L'hypothèse de l'affinité ne nous sert donc à rien, si ce n'est à nous faire oublier notre profonde ignorance sur la cause des combinaisons chimiques ; et en nous cachant cette ignorance, elle nous empêche de la percer » [5, p. 11]. Puis il ajoute : « Si on veut absolument conserver le mot affinité, ne le considérons plus comme la force qui préside aux phénomènes chimiques. Admettons-le comme représentant une qualité, une propriété qu'ont les corps de se combiner ou de ne pas se combiner dans telles ou telles circonstances, comme les uns sont colorés et les autres ne le sont pas » [5, p. 13]. Et il conclut : « En résumé, toute action chimique qui s'exerce ne peut produire que trois sortes d'effets : un travail mécanique, un courant électrique et de la chaleur. Or, l'équivalent mécanique de la chaleur en calories d'un courant électrique étant connu, le travail des affinités pourra s'exprimer en calories. On n'a donc pas besoin de chercher aux combinaisons chimiques d'autre cause que celle dont émane la chaleur elle-même » [5, p. 15].

Quant au principe du travail maximum, il faudra attendre 1886 pour qu'en France en soit faite une critique sérieuse par Duhem. Mais entre-temps, l'application des principes de la thermodynamique à la recherche d'une fonction permettant de prévoir le caractère spontané d'une transformation chimique avait été entrepris.

### De nouvelles fonctions thermodynamiques pour prévoir l'évolution des systèmes chimiques

August Friedrich Horstmann (1842-1929) est sans doute le premier à proposer d'appliquer la thermodynamique aux réactions chimiques, et ce dès 1869 lorsqu'il s'intéresse à la réaction de dissociation du chlorure d'ammonium. Dans son mémoire, publié en 1873, intitulé *Theorie der Dissociation*, il postule que la fonction cherchée pour expliquer l'évolution des systèmes chimiques est l'entropie : « Dans ma manière de voir, l'état limite qui s'établit dans les phénomènes de dissociation admet la même cause ; il se produit lorsque l'entropie a pris

la plus grande valeur qu'elle puisse avoir pour toutes les modifications que l'on peut imaginer » (cité par P. Duhem [6, p. 103]). Ainsi, tout phénomène chimique accompli dans un système donné doit contribuer à augmenter l'entropie de l'univers. Si le système est ainsi constitué qu'aucun phénomène chimique ne s'y puisse produire sans entraîner une diminution de l'entropie de l'univers, le système est en équilibre. On doit alors avoir  $dS = 0$ , où  $S$  désigne l'entropie du système. Il formulera ensuite d'une autre façon cette condition d'équilibre en faisant intervenir la variable  $x$ , « quantité relative exprimée en poids moléculaire d'un corps qui dans la réaction ou bien se décompose ou bien réagit (se transforme) avec d'autres » [7, p. 279] :

$$\delta S = (dS/dx) \delta x = 0, \text{ ou } dS/dx = 0$$

Horstmann applique ce principe à différentes sortes d'équilibres : dissociation thermique d'un solide (comme  $\text{CaCO}_3$ ), décomposition de l'eau sur un métal (comme le fer) à haute température conduisant à la production d'hydrogène, réactions de déplacement de précipitation, etc. Dans tous les cas, il propose une relation spécifique de l'équilibre où interviennent des variables de composition à l'équilibre caractéristiques du système étudié. Il démontre par exemple, pour la réaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{FeO}(\text{s})$ , la relation d'équilibre :

$$dS/dx = q/T + A R \ln(p_1/p_3) + C = 0$$

dans laquelle  $A$  est l'équivalent mécanique de la chaleur,  $p_1$  et  $p_3$  sont les pressions partielles,  $q$  la chaleur nécessaire pour dissocier une « molécule gramme » de substance, et  $C$  une variable caractéristique de la réaction. Mais, précise William B. Jensen [8], Horstmann n'a jamais franchi l'étape consistant à rassembler sous le symbole  $K$  les relations entre variables de composition.

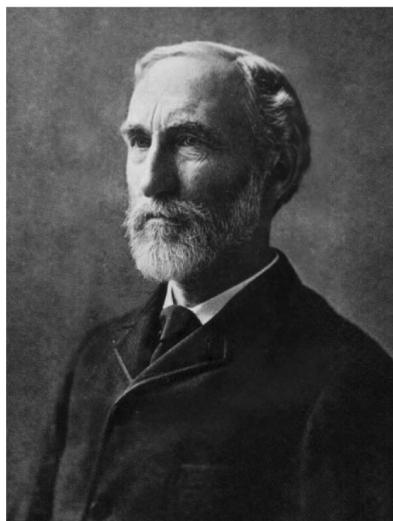
Horstmann propose donc une théorie des réactions qui conduisent à des équilibres reposant sur l'idée essentielle suivante : quand l'état d'équilibre est atteint, au sein d'un système clos, l'état demeure stationnaire parce que l'entropie ne peut y devenir plus grande. Mais cette condition d'équilibre ne peut s'appliquer qu'aux systèmes isolés, qui n'échangent rien avec le milieu extérieur, ce qu'il ne signale pas clairement. Horstmann reconnaît cependant que dans les systèmes hétérogènes, tels que celui correspondant à la dissociation du carbonate de calcium, la théorie ne permet pas d'expliquer le fait que la masse des corps solides n'ait pas d'influence sur le degré de dissociation. La fonction entropie n'est pas facilement applicable dans le cas des réactions chimiques. Le chimiste a besoin de prévisions sous une forme plus pratique, à partir des propriétés des corps participant aux réactions, comme réactifs ou comme produits.

Cette difficulté d'application sera surmontée grâce aux travaux de Josiah Willard Gibbs (1839-1903) en 1876 [9] et Hermann von Helmholtz (1821-1894) en 1882. Ces deux chimistes feront référence aux travaux de François Jacques Dominique Massieu (1832-1896), ingénieur des mines et professeur de géologie à la faculté des sciences de Rennes. La contribution essentielle de Massieu est l'introduction, dès 1869, d'une « fonction caractéristique du corps ». Caractéristique car lorsqu'elle est connue, « on peut en tirer toutes les propriétés du corps que l'on considère dans la thermodynamique... » [10a, p. 859]. En 1876, dans son mémoire intitulé *Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs* [10b], il pose comme fonction caractéristique :

- $H = TS - U$  si les variables indépendantes sont  $V$  et  $T$  ;
- et  $H' = TS - U'$  si les variables indépendantes sont  $P$  et  $T$ .



Hermann von Helmholtz  
(1821-1894)



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)



Pierre Duhem  
(1861-1916)



Walther Nernst  
(1864-1941)



Théophile De Donder  
(1872-1957)



Gilbert Newton Lewis  
(1875-1946)

Figure 1 - Les acteurs de la mise en place de l'affinité, fonction thermodynamique permettant la prévision de l'évolution des systèmes chimiques.

Dans cette dernière expression,  $U' = U + A.PV$ , où  $A$  désigne l'équivalent calorifique. Si l'on compare les grandeurs thermodynamiques de Massieu aux grandeurs actuelles,  $U$  est l'énergie interne,  $S$  l'entropie,  $U'$  l'enthalpie, et  $H'$  l'enthalpie libre<sup>(1)</sup>. Toutes les fonctions thermodynamiques sont donc posées; elles seront précisées par Gibbs et Helmholtz. En prenant comme point de départ de leur raisonnement les énoncés de Clausius, ils considèrent, indépendamment l'un de l'autre (en particulier Helmholtz ignorait les travaux déjà publiés de Gibbs), que l'énergie contenue dans un système ne peut être entièrement transformée en travail; une part de cette énergie est libérée sous forme de chaleur. Dans les échanges d'énergie qui se produisent dans les transformations chimiques, Helmholtz distingue deux formes d'énergie: l'énergie libre et l'énergie liée. Le terme « libre » est employé pour montrer qu'une partie seulement de l'énergie d'un système peut être convertie en une autre forme d'énergie. Il énonce la définition de l'énergie libre:

$$F(v,t) = E - TS$$

où  $E$  est l'énergie totale et  $TS$  l'énergie liée<sup>(2)</sup>. Helmholtz montre que si le système est maintenu à température et

volume constants, la réaction peut avoir lieu spontanément si l'énergie libre diminue. À partir de l'équation de Clausius, Helmholtz en déduit que l'entropie est donnée par la relation:

$$S = -(\partial F/\partial T)_v$$

$$\text{et donc } F = E + T(\partial F/\partial T)_v$$

équation qui est mathématiquement équivalente à:

$$\{\partial(F/T)/\partial T\}_v = -F/T^2$$

Gibbs utilisera une notation des fonctions thermodynamiques particulière; il leur affecte des lettres grecques: l'énergie du système ( $U$ ) est notée  $\epsilon$  et l'entropie ( $S$ ) est notée  $\eta$ . Il définit une fonction jouant le même rôle que  $F$  ( $\psi = \epsilon - T\eta$ ) à  $T$  et  $P$  constantes:

$$\zeta = \chi - T\eta \quad (G = H - TS),$$

$$\text{avec } \chi = \epsilon + p\nu \quad (H = U + PV)$$

Gibbs appelle  $\chi$  ( $H$ ) « contenu de chaleur à pression constante » (c'est en 1909 que la fonction  $H$  sera nommée enthalpie par Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) [7, p. 287]); il ne donne pas de noms aux autres fonctions. Pour Gibbs, la condition pour que la réaction ait lieu spontanément est que la fonction  $\zeta$  ( $G$ ) diminue: à l'équilibre,  $d\zeta = 0$ . Les fonctions  $\psi$  ou  $\zeta$  varient dans le sens opposé à celui de l'entropie qui mesure l'énergie

convertible en chaleur et non en travail. Comme la plupart des réactions ont lieu à pression  $P$  constante, la fonction  $\zeta$  est la plus utile. On doit à Gibbs l'introduction d'une nouvelle grandeur, la seule qui continue à être représentée par une lettre grecque :  $\mu$ , « le potentiel de la substance  $S_x$  dans la masse homogène envisagée » (dénommé potentiel chimique par Gibbs seulement en 1899 [7, p. 288]). L'expression différentielle de  $\zeta$  s'écrira alors :

$$d\zeta = -\eta dt + v dp + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n$$

Gibbs démontre ensuite qu'à pression et température constantes, lors d'une transformation au cours de laquelle le système passe d'un état à un autre :  $d\zeta_{t,p} \geq 0$ . La condition nécessaire pour l'équilibre des différentes parties d'un système est également énoncée : « Le potentiel de chaque composant doit être constant dans toutes les parties du système » [9, p. 18].

## Le retour de l'affinité chimique comme fonction thermodynamique

### Le travail externe maximal considéré comme la mesure de l'affinité

Vingt ans après l'avis émis par Sainte-Claire Deville sur l'inutilité de l'hypothèse de l'affinité, l'interprétation de l'évolution des systèmes chimiques à l'aide de l'affinité va émerger. Dans son *Étude de dynamique chimique* (1884), Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911) montre comment la thermodynamique peut être appliquée à la chimie, en particulier en référence aux idées sur l'affinité. Il considère l'affinité comme la « force impulsive » qui produit la réaction. Cette force impulsive « dépend de l'état actuel du corps ou un système des corps et de la voie qui conduit à l'équilibre final » [11, p. 177]. Il montre que le travail externe maximal obtenu lors d'une réaction chimique réalisée de façon réversible et isotherme peut servir de mesure de l'affinité chimique [11, p. 177-178] : « Le travail de l'affinité ( $A$ ) est égal à la chaleur que produit la transformation ( $q$ ), divisée par la température absolue au point de transition [ $P$ ] et multipliée par la différence de celle-ci et de la température ( $T$ ) dont il s'agit :  $A = q(P - T)/P$  », la température au point de transition étant définie comme la « température absolue à laquelle, dans les systèmes condensés, il y a équilibre dans la présence simultanée des systèmes contraires. » Et il ajoute : « Cela étant établi il me paraît nécessaire d'admettre qu'au point de transition l'affinité, c'est-à-dire la force qui produit la transformation, ou, si l'on veut la différence des affinités qui agissent dans chacun des systèmes, est nulle ; tandis qu'en passant par le point de transition cette affinité ou cette différence d'affinités change de signe » (au point de transition,  $P = T$ , donc  $A = 0$ ). Il existe donc une grandeur fondamentale dont le signe et l'annulation vont de pair avec le sens d'évolution du système chimique.

### La variation d'énergie libre comme mesure de l'affinité<sup>(2)</sup>

En Allemagne, un élève de Wilhelm Ostwald (1853-1932), Walther Nernst (1864-1941), va s'intéresser au calcul des constantes d'équilibre à partir des mesures de quantités de chaleur. Dans son approche du problème, il va lui aussi, en 1893, considérer le travail externe maximal d'un processus chimique comme étant la mesure de l'affinité : « Nous pouvons sans aucun doute considérer le travail maximal externe d'un processus chimique (à savoir le changement de l'énergie libre),

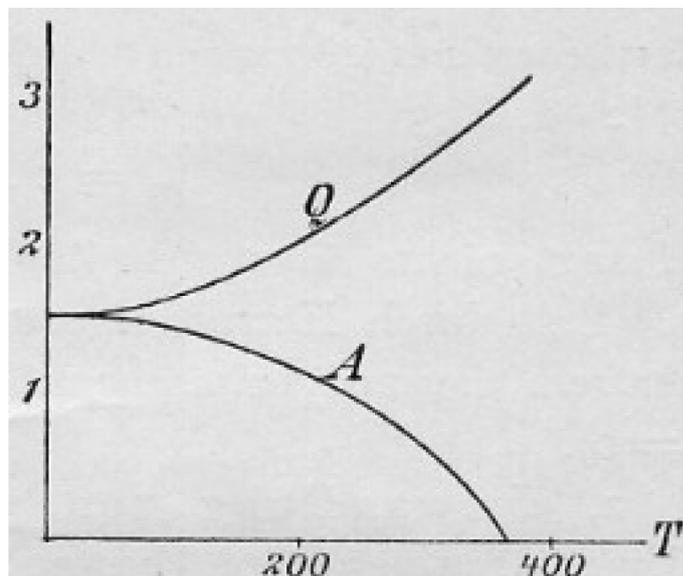


Figure 2 - Variation de Q et A en fonction de T [12, p. 712].

comme mesure de l'affinité » [12, p. 703, trad. A. Dumon]. Et il ajoute : « Toutes les réactions avancent seulement dans le sens d'une diminution de l'énergie libre, c'est-à-dire seulement dans le sens de l'affinité. » C'est l'équation de Helmholtz qui sera utilisée pour déterminer la variation d'énergie libre (cité par A.J. Kox [13]) :

$$A = F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + T(\partial A/\partial T)_V \\ = Q + T(\partial A/\partial T)_V = -RT \ln K$$

Si la valeur de  $Q$  peut être calculée à partir de mesures thermiques, reste à déterminer  $(\partial A/\partial T)_V = (A - Q)/T$  à la température  $T$ . Pour Nernst, si  $A = f(T)$  est solution de l'équation ci-dessus,  $A = f(T) + BT$ , où  $B$  est une constante arbitraire, est également une solution. En effet, l'intégration de la relation ci-dessus conduit à une expression de  $A$  de la forme :

$$A = Q_0 - T \int_0^T (Q - Q_0/T^2) dT + CT$$

où  $C$  est une constante d'intégration et l'indice 0 correspond à  $T = 0$  [12],

$$\text{et } (\partial A/\partial T)_{V,T} = - \int_0^T \frac{\partial Q}{\partial T} dT + (\partial A/\partial T)_{V,0}$$

Pour lever le problème de cette constante d'intégration, Nernst est amené, à partir de résultats expérimentaux concernant des systèmes condensés, à la conclusion « [...] que non seulement  $A$  et  $Q$  deviennent égaux au zéro absolu, mais aussi que leurs courbes se touchent asymptotiquement à ce point » (figure 2).

Autrement dit,  $\lim(dA/dT) = \lim(dQ/dT) = 0$  à  $T = 0$ . Cette formulation est connue sous la dénomination de « théorème de la chaleur » de Nernst, théorème qui permet de calculer  $A$  à partir de données purement thermodynamiques. Mais Nernst ne fait pas un usage explicite du terme entropie,  $-(\partial A/\partial T)_V$  est en effet égal à  $\Delta S$ . Sous l'impulsion de Max Planck (1858-1947), qui postule en 1911 que l'entropie de tous les solides et liquides peut être considérée comme égale à 0 à  $T = 0$  K, ce théorème deviendra le troisième principe de la thermodynamique :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

En 1883-1884, Pierre Duhem (1861-1916) avait rédigé un mémoire qu'il désirait présenter comme thèse de doctorat. Sans doute sous l'influence de Berthelot, cette présentation fut refusée car elle contenait des affirmations qui étaient contraires au « principe du travail maximum » défendu par ce

dernier. L'essentiel de ce travail fut cependant publié en 1886 dans un ouvrage intitulé *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques* [14]. Duhem a pour objectif de montrer comment on peut construire une mécanique chimique aussi rigoureuse et féconde que la mécanique rationnelle. Dans cet ouvrage, il fait intervenir la fonction  $F = E(U - TS)$ , où  $E$  est l'équivalent thermodynamique – fonction dont Duhem dit qu'elle est l'énergie libre de Helmholtz et qu'elle est identique à la fonction  $\psi$  de Gibbs – et la fonction  $\Phi = E(U - TS) + PV$ , qui est la fonction  $\zeta$  de Gibbs, ou bien le produit par  $E$  de la fonction  $H'$  de Massieu. Les fonctions  $F$  et  $\Phi$  sont respectivement dénommées « potentiel thermodynamique à volume constant » et « potentiel thermodynamique à pression constante ». Duhem applique sa théorie thermodynamique à l'exemple de la réaction d'« éthérification » de l'alcool éthylique par l'acide benzoïque étudiée expérimentalement par Berthelot et Péan de Saint-Gilles, c'est-à-dire à un système où la réaction chimique « se produit en l'absence de tout dissolvant étranger » [14, p.136]. À cette occasion, il va introduire une nouvelle grandeur intéressante pour le développement de l'affinité, concept thermodynamique. Après avoir écrit le potentiel thermodynamique  $d\Phi$  sous la forme :

$$d\Phi = F_1 dm_1 + F_2 dm_2 + F_3 dm_3 + F_4 dm_4$$

( $dm_1, dm_2, dm_3, dm_4$  étant les variations infiniment petites des masses de l'acide, de l'alcool, de l'ester et de l'eau), il en déduit une expression où figurent les poids moléculaires de l'alcool, de l'acide, de l'ester et de l'eau ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  et  $\omega_4$ ) :

$$d\Phi = (\omega_3 F_3 + \omega_4 F_4 - \omega_1 F_1 - \omega_2 F_2) dm_3 / \omega_3$$

Il poursuit : « Posons  $A = (\omega_3 F_3 + \omega_4 F_4 - \omega_1 F_1 - \omega_2 F_2)$ . L'égalité  $d\Phi = A dm_3 / \omega_3$  nous montre que si  $A$  est positif,  $d\Phi$  a le signe de  $dm_3$  ; l'éthérification est un phénomène impossible ; la saponification est un phénomène possible, mais non réversible. Au contraire, si  $A$  est négatif, l'éthérification est un phénomène possible, la saponification est un phénomène impossible. On peut en conclure que si [...] l'égalité  $A = 0$  est vérifiée, cet état est un état d'équilibre stable » [14, p. 146-147]. On voit donc que dans le cas particulier des réactions étudiées, où les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à l'unité, l'expression symbolisée par  $A$  représente la grandeur actuelle appelée affinité.

C'est avec Gilbert Newton Lewis (1875-1946) que la diminution de l'énergie libre d'un système chimique va devenir le critère utilisé pour prévoir a priori la faisabilité d'une réaction chimique. Voici comment est formulé en 1912 ce que l'on peut appeler le « critère de spontanéité » : « L'étude de l'énergie libre offre la seule vraie mesure de l'affinité chimique, si bien que, lorsque les énergies libres de toutes les substances impliquées dans une réaction donnée sont connues [...] il peut être possible d'affirmer à l'avance dans quelle direction et dans quelle mesure le processus ultime peut survenir »<sup>(3)</sup> [15]. Pour calculer la variation d'énergie libre, Lewis, qui avait longuement étudié Gibbs, Nernst et Duhem, va s'attacher à établir un système rationnel de notation des diverses fonctions qui n'interviennent que dans la thermodynamique chimique et à réaliser la détermination expérimentale de nombreuses énergies libres. Ce travail va déboucher en 1923 sur la publication d'un ouvrage, écrit en collaboration avec Merle Randall (1888-1950), qui a jeté les bases pour la quantification de la thermodynamique moderne : *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* [16]. L'intérêt de cet ouvrage est qu'il repose sur une utilisation claire de la fonction énergie libre de Gibbs

formulée explicitement en termes d'enthalpie et d'entropie :

$$\Delta F = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + RT \ln Q^{(4)}$$

Les innovations les plus importantes qui figurent dans cet ouvrage sont :

- Un usage important des grandeurs molaires partielles ;
- La définition de l'état standard de référence, l'état physico-chimique le plus stable sous 1 atmosphère, et son utilisation aussi bien pour l'expression des fonctions thermodynamiques ( $\Delta X^\circ$ ) que pour l'équation de Nernst ( $E^\circ$ ) ;
- Le calcul des grandeurs standards de réaction ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta F^\circ$ ) en utilisant les grandeurs standards de formation des composés à partir des corps simples, les constituants étant pris dans leur état standard de référence ;
- L'utilisation des concepts de fugacité (1901), d'activité (1907) et de force ionique (1921) lors de l'étude des systèmes non idéaux ;
- La présence de tables contenant les valeurs de  $S^\circ$  pour 75 corps simples et de  $\Delta F^\circ$  pour 140 ions et composés.

### L'affinité devient une fonction thermodynamique

La variable  $A$ , introduite en 1886 par Duhem dans un cas particulier et reprise en 1913 par René Marcelin (1885-1914) pour exprimer les vitesses de transformation des systèmes physico-chimiques, deviendra la fonction d'état caractérisant l'évolution d'un système à chaque instant avec le physico-mathématicien belge Théophile De Donder (1872-1957). Dans une note publiée en 1922 dans le *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique (classe des sciences)*, De Donder identifie la chaleur non compensée de Clausius avec l'affinité physico-chimique : « Le second principe de la thermodynamique appliqué aux phénomènes thermiques irréversibles fournit l'égalité fondamentale  $dQ^n = TdS - dQ$ , où  $dQ^n$  = la chaleur non compensée relative à la transformation infinitésimale considérée,  $T$  = la température thermodynamique du système,  $S$  = l'entropie du système,  $dQ$  = la chaleur reçue par le système. Par définition, nous dirons que  $dQ^n$  est l'affinité dépensée par le système pendant la transformation considérée. On sait, par la thermodynamique, que cette grandeur n'est jamais négative ; elle est toujours nulle dans les phénomènes réversibles » ([17] p. 197, cité par [7] p. 298). Afin de pouvoir exprimer à chaque instant la composition d'un système chimique effectuant une transformation irréversible, De Donder utilise une nouvelle variable,  $\mu$ , le degré d'avancement de la réaction. Il définit alors une affinité spécifique du système par la différentielle «  $dQ^n/d\mu$  ». Notons que cette nouvelle « variable chimique » avait déjà été introduite en 1920 comme variable auxiliaire, sans dénomination, dans ses *Leçons de thermodynamique et de chimie physique*. D'après Maurice Dodé [18], se serait Émile Jouguet (1871-1943) qui aurait introduit pour la première fois cette variable chimique en 1917.

Dans la note de présentation des travaux de De Donder à l'Académie des sciences de Paris en 1925, intitulée « Affinité » [19], les notations ont changé :  $dQ^n$  devient  $dA$  et l'affinité spécifique, dans le cas d'un système monophasé siège d'une transformation irréversible, est définie par  $A = dA/d\xi$ , où  $\xi$  représente le degré d'avancement. On y trouve également un théorème selon lequel  $A$  est une fonction d'état : « L'affinité spécifique  $A$  d'un système est fonction de l'état du système ; elle ne dépend pas de la transformation que le système effectue. » Entre 1927 et 1932, De Donder publie trois mémoires sur l'affinité. Ils seront rassemblés en 1936, avec quelques modifications, dans un ouvrage intitulé *L'Affinité - Rédaction nouvelle*

par Pierre van Rysselberghe. Dans le mémoire de 1927 [20] : le degré d'avancement est défini par la relation :

$$m_{\gamma} - m_{\gamma}^{\circ} = v_{\gamma} M_{\gamma} \xi$$

où  $m_{\gamma}^{\circ}$  représente les masses initiales des constituants,  $M_{\gamma}$  les masses molaires de ces constituants dans la phase considérée,  $v_{\gamma}$  les « coefficients molaires des constituants » (positifs pour les membres de droite de « l'équation de la réaction chimique » et négatifs pour les membres de gauche). En différenciant :

$$-d\xi = dm_{\gamma}/(v_{\gamma} M_{\gamma}) ;$$

- La vitesse de la réaction  $v$  est par définition :  $v = d\xi/dt$  ;

- Les fonctions d'état énergie interne, enthalpie, énergie libre et potentiel thermodynamique de Gibbs sont respectivement représentés par les notations  $U$ ,  $\Psi$ ,  $F$  et  $H$  ;

- Les conditions d'équilibre et d'évolution des systèmes chimiques sont formulées de la façon suivante : « Si la réaction est réversible, on aura  $dQ' = 0$  ; d'où  $Ad\xi = 0$ . Or  $d\xi$  étant différent de zéro, il en résulte que  $A = 0$ . Réciproquement si  $d\xi = 0$ , on aura  $dQ' = 0$ , donc la transformation sera réversible. Si la réaction est irréversible  $dQ' > 0$  ; d'où  $Ad\xi > 0$ . Donc si la réaction a lieu de gauche à droite, l'affinité du système sera positive, et réciproquement, si l'on sait que  $A > 0$ , on pourra prédire que la réaction chimique aura lieu de gauche à droite. Des conclusions analogues s'obtiendraient immédiatement si  $d\xi < 0$ , ou bien si  $A$  est négatif » [20, p. 32] ;

- L'affinité s'exprime en fonction des potentiels chimiques par la relation  $A = \sum_{\gamma} v_{\gamma} \mu_{\gamma}$  ;

- Et enfin, dans le cas des mélanges de gaz parfaits, la relation entre l'affinité, la constante de l'équilibre et le produit des pressions partielles des gaz est établie :

$$A = RT \log K_T / p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_c^{v_c}$$

(De Donder utilise la notation  $\log$  pour représenter le logarithme népérien). Ce qui conduit à retrouver à l'équilibre, lorsque  $A = 0$ , la relation de Guldberg et Waage :

$$K_T = p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_c^{v_c}$$

Dans l'ouvrage *L'affinité, Rédaction nouvelle par Pierre Van Rysselberghe*, de 1936 (voir [7], p. 299-304), le degré d'avancement est également défini par la relation  $n_{\gamma} - n_{\gamma}^0 = v_{\gamma} \xi$ . Les conditions d'évolution et d'équilibre y sont précisées en faisant intervenir la vitesse  $Ad\xi/dt \geq 0$ . Ainsi, « Si l'affinité est positive et qu'il y a réaction, la vitesse réactionnelle est également positive et la réaction a lieu de gauche à droite. Si l'affinité est négative et qu'il y a réaction, la vitesse réactionnelle est également négative et la réaction a lieu de droite à gauche » ([7], p. 302). L'équilibre a lieu si  $Av = 0$ . Si  $A \neq 0$  et  $v = 0$ , c'est le faux équilibre ; si  $A = 0$ ,  $v$  est obligatoirement nulle aussi, c'est l'équilibre véritable. Le potentiel thermodynamique de Gibbs est représenté par la lettre  $G$  (c'est Edward Armand Guggenheim (1901-1970) qui proposera en 1933, dans son ouvrage *Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs*, de représenter par l'initiale de Gibbs ( $G$ ) cette énergie libre de Gibbs pour la différentiel de l'énergie libre de Helmholtz pour laquelle il conserve la lettre  $F$ ) et, pour une transformation à température et pression constantes, l'affinité est donnée par la relation  $A = \sum_i v_i (dG/dn_i)_{p,T}$ , où  $(dG/dn_i)_{p,T}$  est le « potentiel chimique molaire » du constituant  $i$ .

Il devient dès lors possible, à partir des données expérimentales que l'on trouve dans les tables de constantes thermodynamiques, de calculer cette « aptitude à réagir » à laquelle les anciens chimistes avaient donné le nom d'affinité. Comme le souligne M. Dodé [18] : « Par l'introduction en thermodynamique de cette fonction d'état véritable, l'affinité, et par l'emploi simultané de la vitesse réactionnelle, toutes deux liées

à l'irréversibilité du processus chimique et à la création d'entropie qui en résulte, de Donder est le créateur véritable de la véritable thermodynamique chimique indispensable pour l'étude des phénomènes irréversibles. » C'est ainsi que son illustre élève Ilya Prigogine (1917-2003), prix Nobel de chimie 1977, et l'École de Bruxelles développeront par la suite la thermodynamique des processus irréversibles.

## Notes et références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par exemple Gallica pour <http://gallica.bnf.fr>).

[1] Dans cette présentation historique, nous reprenons les symboles utilisés par les différents auteurs sans leur appliquer la règle moderne, donnée par l'IUPAC, d'une écriture des symboles des grandeurs physiques toujours en italique.

[2] Nous utilisons ici les termes d'énergie libre et d'enthalpie libre, couramment employés jusqu'à maintenant dans la langue française par les thermodynamiciens. Ils correspondent aux termes d'énergie de Helmholtz et d'énergie de Gibbs habituels dans la littérature anglaise et, pour cette raison, recommandés par l'IUPAC.

[3] Citation originale : "The study of free energy affords the only true measure of chemical affinity, and although, when the free energies of all the substances involved in a given reaction are known, it may still be impossible to predict the rate of reaction, it will be possible to state in advance in what direction and to what extent the process can ultimately occur."

[4] Le symbole  $F$  est aujourd'hui réservé à l'énergie libre de Helmholtz, couramment appelée énergie libre en français ; on utiliserait aujourd'hui le symbole  $G$ .

[1] A. Dumon, La prévision de l'acte chimique : de l'affinité aux chaleurs de réaction, *L'Act. Chim.*, **2020**, 452, p. 35-39.

[2] N.L.S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Chez Bachelier, Paris, **1824** (Gallica) ; voir aussi, N.L.S. Carnot, R. Fox, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, édition critique par Robert Fox du texte de 1824 de Sadi Carnot avec introduction et commentaires, augmentée de documents d'archives et de divers manuscrits de Carnot, Vrin, Paris, **1978** (Google Books).

[3] R. Clausius, Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur, in *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, **1854**, tome I, mémoire 4 ; **1865**, tome I, mémoire IX ; Traduction française par F. Folie, Ed. E. Lacroix, Paris, **1874** (Gallica et Google Books).

[4] L. Médard, H. Tachoire, *Histoire de la thermochimie*, Presses universitaires de Provence, **1994**.

[5] H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur l'affinité, professées devant la Société Chimique le 28 février et le 6 mars 1867*, p. 1-78 (Gallica).

[6] P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique*, Ed. G. Carré, Paris, **1893** (Gallica).

[7] M. Goupil, *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, Ed. du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, **1991**.

[8] W.B. Jensen, The quantification of 20th-century chemical thermodynamics: a tribute to "thermodynamics and the free energy of chemical substances", *Invited Paper, Bolton Society Symposium, 230<sup>th</sup> National ACS Meeting, Washington*, [www.che.uc.edu/jensen/W.%20B.%20Jensen/Unpublished%20Lectures/Chemistry/06.%20G.%20N.%20Lewis%20%27.pdf](http://www.che.uc.edu/jensen/W.%20B.%20Jensen/Unpublished%20Lectures/Chemistry/06.%20G.%20N.%20Lewis%20%27.pdf) (consulté le 27/05/20).

[9] J.W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, in *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* (archive.org), **1876** ; Traduction française : H. Le Chatellier, *Équilibres des systèmes chimiques*, Gauthier-Villars, Paris, **1899** (Gallica).

[10] F.J. Massieu, a) Sur les fonctions caractéristiques de divers fluides, *C.R. Acad. Sci.*, **1869**, 69, p. 858-862 (Gallica) ; b) Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs, *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences*, **1876**, 22, p. 1-92 (Gallica).

[11] J.H. van't Hoff, *Études de dynamique chimique*, Muller, Amsterdam, **1884** (archive.org).

[12] W. Nernst, *Theoretical chemistry from the standpoint of Avogadro's rule and thermodynamics*, Traduction de la première édition de l'ouvrage, *Theoretische Chemie* (1893) par Ch. S. Palmer, Macmillan, London, **1895** (archive.org).

[13] A.J. Kox, Confusion and clarification: Albert Einstein and Walther Nernst heat theorem, *1911-1916, Stud. Hist. Philos. Sci. B*, **2006**, 37, p. 101-114.

[14] P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*, A. Hermann, Paris, **1886** (Gallica).

[15] G.N. Lewis, G.H. Burrows, The free energy of organic compounds. I. The reversible synthesis of urea and of ammonium cyanate, *JACS*, **1912**, 34, p. 1515-1529.

[16] G.N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, McGraw-Hill, New York, **1923**.

[17] T. De Donder, L'affinité : application aux gaz parfaits, *Bulletin de la Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique*, **1922**, 5<sup>e</sup> série, t. 8, p. 197-205.

[18] M. Dodé, *Bases fondamentales et applications de la thermodynamique chimique*, SEDES, Paris, **1956**.

[19] T. De Donder, Affinité, *C. R. Acad. Sci.*, **1925**, 180, p. 1334-1337.

[20] T. De Donder, L'affinité, *Mémoires de la Classe des Sciences, Académie Royale de Belgique*, **1927**, 2<sup>e</sup> série, t. IX, fasc. 7, [www.academieroyale.be/fr/publications-academie-memoires](http://www.academieroyale.be/fr/publications-academie-memoires)

**Alain DUMON**,  
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*alain.dumon@neuf.fr