

L'enthalpie libre et l'affinité

par Yves Pauleau

*(Laboratoire de physico-chimie minérale
et de thermodynamique,
U.E.R. Sciences et Techniques, Faculté des Sciences,
Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex.)*

Introduction.



Dans les ouvrages de thermodynamique, l'affinité d'une réaction est définie de plusieurs façons. Certains auteurs (1-4) définissent l'affinité par la relation suivante :

$$A = - \Delta G_{p,T} \quad (\text{I})$$

$\Delta G_{p,T}$ étant l'enthalpie libre de la réaction qui a lieu à température et pression totale constantes. D'autres auteurs (5-7) définissent cette fonction de la manière suivante :

$$A = - \sum v_i \mu_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{II})$$

Conformément à cette équation, l'affinité de la réaction est alors définie, à un instant donné t , où le potentiel chimique d'un composé i participant à la réaction a la valeur μ_i . v_i est le coefficient stoechiométrique du composé i dans l'équation de réaction. v_i est positif si le composé i est un produit de réaction et il est négatif si le composé i est un réactif. ξ est le degré d'avancement de la réaction qui est fourni par la relation suivante :

$$\xi = \frac{n_i - n_{0i}}{v_i} \quad (\text{III})$$

n_{0i} et n_i sont les nombres de moles du composé i , à l'état initial et à l'instant t où le degré d'avancement a la valeur ξ . L'affinité A , par conséquent, a une valeur qui varie au cours du temps au fur et à mesure que la réaction progresse ; A est une fonction de ξ . Ces différentes définitions de la même fonction jettent un certain trouble dans les esprits et les étudiants ont souvent des difficultés pour établir une relation entre les équations (I) et (II).

Définition de l'affinité de réaction.

La véritable définition de l'affinité d'une réaction est celle proposée par De Donder. La variation d'entropie d'un système, siège d'une réaction irréversible, est fournie par la relation suivante :

$$dS > \frac{\partial Q_{\text{irrév}}}{T} \quad (\text{IV})$$

ou

$$dS = \frac{\partial Q_{\text{irrév}}}{T} + \frac{\partial Q'}{T} \quad (\text{V})$$

$\partial Q_{\text{irrév}}$ est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation irréversible; $\partial Q'$ est la chaleur non compensée de Clausius. La transformation irréversible entraîne une production d'entropie, $d_i S$, telle que :

$$d_i S = \frac{\partial Q'}{T} \quad (\text{VI})$$

De Donder définit l'affinité de la réaction par la relation :

$$A = \frac{\partial Q'}{d\xi} \quad (\text{VII})$$

ou

$$A = T \frac{d_i S}{d\xi} \quad (\text{VIII})$$

C'est-à-dire qu'à un instant t , où le degré d'avancement de la réaction a la valeur ξ , à température et pression totale constantes, la variation de chaleur non compensée et la production d'entropie dues à la réaction sont proportionnelles à la variation du degré d'avancement; l'affinité de la réaction est le facteur de proportionnalité. Les variations de chaleurs sont notées par la lettre ∂ pour souligner le fait que ce ne sont pas des différentielles totales exactes. Si la transformation est réversible, la production d'entropie est nulle car l'affinité de réaction est nulle.

A partir de cette définition, il est possible d'établir la relation

entre l'affinité et les potentiels chimiques. Conformément au premier principe, on sait que :

$$dU = \partial Q_{\text{irrév}} + \partial W = \partial Q_{\text{irrév}} - PdV \quad (\text{IX})$$

En tenant compte des équations (V) et (VI), on obtient :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - Td_i S \\ dU &= TdS - PdV - Ad\xi \end{aligned} \quad (\text{X})$$

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP - Td_i S \\ dH &= TdS + VdP - Ad\xi \end{aligned} \quad (\text{XI})$$

ainsi que :

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P} \quad (\text{XII})$$

On obtient de la même manière :

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP - Td_i S \\ dG &= -SdT + VdP - Ad\xi \end{aligned} \quad (\text{XIII})$$

On sait, par ailleurs, que :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{XIV})$$

ce qui entraîne :

$$-Ad\xi = \sum \mu_i dn_i \quad (\text{XV})$$

On retrouve, à partir de l'équation XV, la définition de l'affinité fournie par certains auteurs, c'est-à-dire :

$$A = - \sum \nu_i \mu_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P,n_i}$$

Relations entre l'enthalpie libre et l'affinité.

Afin d'établir les relations entre l'affinité d'une réaction et la variation d'enthalpie libre du système siège de cette réaction, il convient de distinguer deux cas.

Tableau I

		A	B	A'	B'
État initial $\xi = 0$	Nombres de moles	n_{0A}	n_{0B}	$n_{0A'}$	$n_{0B'}$
	Pressions partielles	P_{0A}	P_{0B}	$P_{0A'}$	$P_{0B'}$
	Potentiels chimiques	$\mu_{0A} = \mu_A^0 + RT \text{Log} P_{0A}$	$\mu_{0B} = \mu_B^0 + RT \text{Log} P_{0B}$	$\mu_{0A'} = \mu_{A'}^0 + RT \text{Log} P_{0A'}$	$\mu_{0B'} = \mu_{B'}^0 + RT \text{Log} P_{0B'}$
Instant t ξ	Nombres de moles	$n_A = n_{0A} - \nu_A \xi$	$n_B = n_{0B} - \nu_B \xi$	$n_{A'} = n_{0A'} + \nu_{A'} \xi$	$n_{B'} = n_{0B'} + \nu_{B'} \xi$
	Pressions partielles	P_A	P_B	$P_{A'}$	$P_{B'}$
	Potentiels chimiques	$\mu_A = \mu_A^0 + RT \text{Log} P_A$	$\mu_B = \mu_B^0 + RT \text{Log} P_B$	$\mu_{A'} = \mu_{A'}^0 + RT \text{Log} P_{A'}$	$\mu_{B'} = \mu_{B'}^0 + RT \text{Log} P_{B'}$

1. On considère un système composé de quatre gaz parfaits A, B, A' et B' dans lequel a lieu la réaction suivante :



Cette réaction se déroule à température et pression totale constantes ; les pressions partielles des quatre gaz vont varier. Les nombres de moles, les pressions partielles et les potentiels chimiques à l'état initial où ξ est nul et à un instant t quelconque où le degré d'avancement a la valeur ξ figurent dans le tableau I.

La variation d'enthalpie libre du système entre ces deux états est fournie par la relation suivante :

$$\Delta G_{P,T} = G_\xi - G_0 \quad (\text{XVII})$$

D'après le théorème d'Euler, à un instant donné où le potentiel chimique et le nombre de moles du composé i sont respectivement μ_i et n_i , on a :

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (\text{XVIII})$$

Cette relation permet de calculer l'enthalpie libre du système à l'instant t :

$$\begin{aligned} G_\xi = & n_{0A} \mu_A^0 + n_{0A} RT \log P_A - v_A \xi \mu_A^0 - v_A \xi RT \log P_A \\ & + n_{0B} \mu_B^0 + n_{0B} RT \log P_B - v_B \xi \mu_B^0 - v_B \xi RT \log P_B \\ & + n_{0A'} \mu_{A'}^0 + n_{0A'} RT \log P_{A'} + v_{A'} \xi \mu_{A'}^0 \\ & + v_{A'} \xi RT \log P_{A'} \\ & + n_{0B'} \mu_{B'}^0 + n_{0B'} RT \log P_{B'} \\ & + v_{B'} \xi \mu_{B'}^0 + v_{B'} \xi RT \log P_{B'} \end{aligned} \quad (\text{XIX})$$

et à l'instant initial :

$$\begin{aligned} G_0 = & n_{0A} \mu_A^0 + n_{0A} RT \log P_{0A} + n_{0B} \mu_B^0 \\ & + n_{0B} RT \log P_{0B} \\ & + n_{0A'} \mu_{A'}^0 + n_{0A'} RT \log P_{0A'} \\ & + n_{0B'} \mu_{B'}^0 + n_{0B'} RT \log P_{0B'} \end{aligned} \quad (\text{XX})$$

ainsi que la variation d'enthalpie libre lorsque le système change d'état :

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T} = & n_{0A} RT \log \frac{P_A}{P_{0A}} + n_{0B} RT \log \frac{P_B}{P_{0B}} \\ & + n_{0A'} RT \log \frac{P_{A'}}{P_{0A'}} \\ & + n_{0B'} RT \log \frac{P_{B'}}{P_{0B'}} \\ & - \xi (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_{A'} \mu_{A'}^0 \\ & - v_{B'} \mu_{B'}^0 - RT \log \frac{(P_{A'})^{v_{A'}} \cdot (P_{B'})^{v_{B'}}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \end{aligned} \quad (\text{XXI})$$

Dans l'équation (XXI), le terme entre parenthèses est l'affinité de la réaction, à l'instant t où le degré d'avancement a la valeur ξ , conformément à l'équation (II). Par conséquent, on peut écrire l'équation (XXI) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T} = & n_{0A} RT \log \frac{P_A}{P_{0A}} + n_{0B} RT \log \frac{P_B}{P_{0B}} \\ & + n_{0A'} RT \log \frac{P_{A'}}{P_{0A'}} + n_{0B'} RT \log \frac{P_{B'}}{P_{0B'}} - \xi A_\xi \end{aligned} \quad (\text{XXII})$$

La notation A_ξ est utilisée pour souligner le fait que l'affinité est fonction du degré d'avancement.

L'équation (XXII) appelle un certain nombre de remarques. La variation d'enthalpie libre du système, $\Delta G_{P,T}$, a les mêmes unités que le produit (nRT), c'est-à-dire que la valeur de cette fonction s'exprime en joules ou en kilojoules. L'affinité de la réaction devrait être exprimée en kJ par unité de degré d'avancement. Mais l'unité de degré d'avancement n'existant pas, on exprime A en kJ.

L'équation (XXII) est constituée de deux termes. Le premier terme où interviennent les pressions partielles représente la contribution de la variation des pressions partielles, le second terme (ξA_ξ) représente la contribution de la réaction.

Si à l'instant t , que nous avons considéré, correspond un état d'équilibre, on a alors $\xi = \xi_e$ et $A_{\xi_e} = 0$, d'où la variation d'enthalpie libre du système est fournie par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T} = & n_{0A} RT \log \frac{P_A}{P_{0A}} + n_{0B} RT \log \frac{P_B}{P_{0B}} \\ & + n_{0A'} RT \log \frac{P_{A'}}{P_{0A'}} + n_{0B'} RT \log \frac{P_{B'}}{P_{0B'}} \end{aligned} \quad (\text{XXIII})$$

Si on admet que le système où a lieu la réaction chimique est de très grande dimension et que le nombre de moles consommées par la réaction est très faible, $n_i \simeq n_{0i}$, on a alors $P_i \simeq P_{0i}$ et par conséquent, l'équation (XXII) devient :

$$\Delta G_{P,T} = - \xi A_\xi \quad (\text{au } 2^{\text{e}} \text{ ordre près}) \quad (\text{XXIV})$$

Pour ce système de très grande dimension, si $n_i - n_{0i} = v_i$, le degré d'avancement sera égal à l'unité et on obtient :

$$\Delta G_{P,T} = - A_\xi \quad (\text{XXV})$$

On retrouve la relation (I) mais il ne faut pas oublier que $\Delta G_{P,T}$ et A_ξ n'ont pas du tout la même signification. Dans ces conditions, la variation d'enthalpie libre du système n'est due qu'à la réaction et on dit que $\Delta G_{P,T}$ est l'enthalpie libre de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T} = & - A = v_{A'} \mu_{A'}^0 + v_{B'} \mu_{B'}^0 - v_A \mu_A^0 - v_B \mu_B^0 \\ & + RT \log \frac{(P_{A'})^{v_{A'}} \cdot (P_{B'})^{v_{B'}}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \end{aligned} \quad (\text{XXVI})$$

L'enthalpie libre standard de la réaction, ΔG^0 , est la variation d'enthalpie libre du système de très grande dimension lorsqu'il passe de l'état initial où les pressions partielles sont

$$P_A = P_B = P_{A'} = P_{B'} = 1 \text{ atm,}$$

les nombres de moles sont n_{0A} , n_{0B} , $n_{0A'}$ et $n_{0B'}$ et le degré d'avancement est nul, à l'état final où les pressions partielles sont

$$P_A = P_B = P_{A'} = P_{B'} = 1 \text{ atm,}$$

les nombres de moles sont

$$n_A \simeq n_{0A} \quad n_B \simeq n_{0B} \quad n_{A'} \simeq n_{0A'} \quad \text{et} \quad n_{B'} \simeq n_{0B'}$$

et le degré d'avancement est égal à l'unité ; c'est-à-dire que

l'équation (XXVI) devient :

$$\Delta G_T^0 = -A^0 = v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_A \mu_A^0 - v_B \mu_B^0 \quad (\text{XXVII})$$

$$\Delta G_T^0 = \sum v_i \mu_i^0$$

Comme les potentiels chimiques standard, l'enthalpie libre standard de la réaction, ΔG_T^0 , ne dépend que de la température. En tenant compte de l'équation (XXVII), l'équation (XXVI) devient :

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \text{Log} \frac{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \quad (\text{XXVIII})$$

Si l'état final que nous avons considéré pour établir l'équation (XXIV) est un état d'équilibre, on a alors $A_{\xi_e} = 0$ et $\Delta G_{P,T} = 0$, ce qui entraîne :

$$\Delta G_T^0 = -RT \text{Log} \frac{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \quad (\text{XXIX})$$

Le rapport de pressions partielles dans le terme logarithme a une valeur bien définie à une certaine température ; on retrouve l'expression de la constante d'équilibre dont la valeur ne dépend que de la température :

$$K_p = \frac{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \quad (\text{XXX})$$

2. On considère maintenant que le système est constitué à l'état initial de n_{0A} moles du composé gazeux A et de n_{0B} moles du gaz B uniquement. On admet que la réaction XVI est complète et, par conséquent, à l'état final le système est constitué de n_{fA} moles de gaz A' et de n_{fB} moles de gaz B'. La réaction XVI a lieu, comme précédemment, à température et pression totale constantes. Les nombres de moles, les pressions partielles et les potentiels chimiques des composés gazeux A, B, A' et B' figurent dans le tableau II.

Pour que la transformation ait lieu dans ces conditions, il faut obligatoirement que le mélange initial des gaz A et B soit réalisé en respectant les proportions stœchiométriques, sinon il resterait soit du gaz A, soit du gaz B, à l'état final. D'où, si x est le

coefficient de proportionnalité, on doit avoir :

$$n_{0A} = xv_A \quad n_{0B} = xv_B \quad n_{fA'} = xv_{A'} \quad \text{et} \quad n_{fB'} = xv_{B'}$$

Le degré d'avancement varie de $\xi_0 = 0$ à $\xi_f = x$. La variation d'enthalpie libre du système est :

$$\Delta G_{P,T} = G_f - G_0$$

$$G_f = n_{fA} \mu_A^0 + n_{fA'} RT \text{Log} P_{A'} + n_{fB} \mu_B^0 + n_{fB'} RT \text{Log} P_{B'} \quad (\text{XXXI})$$

$$G_0 = n_{0A} \mu_A^0 + n_{0A} RT \text{Log} P_A + n_{0B} \mu_B^0 + n_{0B} RT \text{Log} P_B \quad (\text{XXXII})$$

$$\Delta G_{P,T} = x(v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_{A'} \mu_{A'}^0 - v_{B'} \mu_{B'}^0) + RT \text{Log} \frac{(P_{A'})^{v_{A'}} \cdot (P_{B'})^{v_{B'}}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \quad (\text{XXXIII})$$

Si, à l'état initial, on a $n_{0A} = v_A$ et $n_{0B} = v_B$, c'est-à-dire si $x = 1$, on obtient :

$$\Delta G_{P,T} = v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_{A'} \mu_{A'}^0 - v_{B'} \mu_{B'}^0 + RT \text{Log} \frac{(P_{A'})^{v_{A'}} \cdot (P_{B'})^{v_{B'}}}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \quad (\text{XXXIV})$$

Les équations XXXIV et XXVI sont identiques ; $\Delta G_{P,T}$ est l'enthalpie libre de la réaction XVI. La valeur numérique de $\Delta G_{P,T}$ dépend de la valeur des coefficients stœchiométriques utilisés dans l'équation de réaction.

Contrairement au premier cas envisagé, la variation d'enthalpie libre et l'affinité de la réaction à un instant t quelconque ne sont absolument pas liées. Dans le deuxième cas étudié, l'affinité de la réaction varie de $+\infty$ à $-\infty$. En effet, on a :

$$A_{\xi_0} = v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_{A'} \mu_{A'}^0 - v_{B'} \mu_{B'}^0 - RT \text{Log} \frac{0}{(P_A)^{v_A} \cdot (P_B)^{v_B}} \rightarrow +\infty \quad (\text{XXXV})$$

à l'état final,

$$A_{\xi_f} = v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_{A'} \mu_{A'}^0 - v_{B'} \mu_{B'}^0 - RT \text{Log} \frac{(P_{A'})^{v_{A'}} \cdot (P_{B'})^{v_{B'}}}{0} \rightarrow -\infty \quad (\text{XXXVI})$$

Tableau II

		A	B	A'	B'
État initial $\xi_i = 0$	Nombres de moles	n_{0A}	n_{0B}	0	0
	Pressions partielles	P_A	P_B	0	0
	Potentiels chimiques	$\mu_A = \mu_A^0 + RT \text{Log} P_A$	$\mu_B = \mu_B^0 + RT \text{Log} P_B$		
État final $\xi_f = 1$ ou $\xi_f = x$	Nombres de moles	0	0	$n_{fA'}$	$n_{fB'}$
	Pressions partielles	0	0	$P_{A'}$	$P_{B'}$
	Potentiels chimiques			$\mu_{A'} = \mu_{A'}^0 + RT \text{Log} P_{A'}$	$\mu_{B'} = \mu_{B'}^0 + RT \text{Log} P_{B'}$

On peut calculer la valeur moyenne de l'affinité lorsque le degré d'avancement passe de ξ_1 à ξ_2 . Cette valeur moyenne est obtenue en utilisant la relation suivante :

$$A_{\xi_1}^{\xi_2} = \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} \int_{\xi_1}^{\xi_2} A \, d\xi$$

$$= \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} \int_{\xi_1}^{\xi_2} - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \quad (\text{XXXVII})$$

En intégrant, on obtient :

$$A_{\xi_1}^{\xi_2} = \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} (G_{\xi_1} - G_{\xi_2}) \quad (\text{XXXVIII})$$

Si $\xi_1 = 0$ et si $\xi_2 = 1$ (le nombre de moles initial est égal aux coefficients stœchiométriques), l'équation XXXVIII devient :

$$\Delta G_{P,T} = G_1 - G_0 = -A_0^1 \quad (\text{XXXIX})$$

Si le nombre de moles initial est proportionnel aux coefficients stœchiométriques (x étant le coefficient de proportionnalité), on obtient :

$$\Delta G_{P,T} = G_x - G_0 = -\xi A_0^1 = -xA_0^1 \quad (\text{XL})$$

Conclusion.

En définitive, la variation d'enthalpie libre d'un système, siège d'une réaction chimique, est égale à l'enthalpie libre de la réaction dans les deux cas suivants :

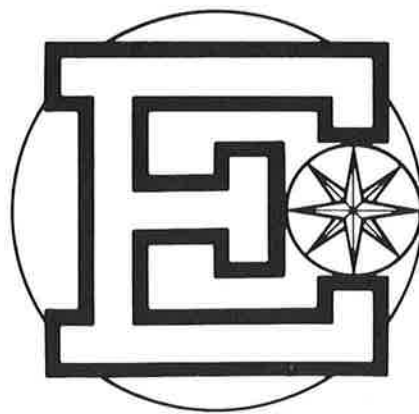
1) le système composé initialement des produits et des réactifs est de très grande dimension et les nombres de moles consommées et produites par la réaction sont négligeables par rapport aux nombres de moles initiales, c'est-à-dire que les pressions partielles des réactifs et des produits sont considérées comme constantes ;

2) le système est constitué à l'état initial uniquement par les réactifs en proportions stœchiométriques et à l'état final par les produits de réaction, c'est-à-dire qu'on considère que la réaction est complète.

Dans le premier cas, l'enthalpie libre de réaction est égale en valeur absolue à l'affinité de la réaction calculée en utilisant les pressions partielles initiales ou finales, celles-ci ne variant pas. Dans le deuxième cas, l'enthalpie libre de réaction est égale, en valeur absolue, à l'affinité moyenne de la réaction entre l'état initial où $\xi = 0$ et l'état final où $\xi = 1$.

Bibliographie.

- (1) P. Souchay, « Chimie Physique, Thermodynamique chimique », Éd. Masson et Cie, Paris, 1968, p. 59.
- (2) G. Emschwiller, « Chimie Physique », tome I, Presses Universitaires de France, Paris, 1964, p. 39.
- (3) E. A. Guggenheim, « Thermodynamique », Éd. Dunod, Paris, 1965, p. 365.
- (4) R. Gibert, « Thermodynamique chimique », Éd. Eyrolles, Paris, 1970, p. 148.
- (5) M. Dode, « Bases Fondamentales et Applications de la Thermodynamique Chimique », SEDES, Paris, 1956, p. 185.
- (6) P. Provost et M. Joyal, « Thermodynamique », Éd. Masson et Cie, Paris, 1972, p. 157.
- (7) D. Balesdent, « Thermodynamique Chimique », Coordonateur J. Bousquet, Monographie n° 6 du Centre d'Actualisation Scientifique et Technique de l'I.N.S.A., Éd. Masson et Cie, Paris, 1969, p. 28.



EURO
TRADUCTION®

Traductions techniques

interprétariat

**dactylographie
en langue étrangère**

*devis gratuit
service coursier*

225.03.36

359.74.33

723.46.11

**35, avenue de Friedland
75008 PARIS**

MEMBRE DE LA CHAMBRE NATIONALE DES ENTREPRISES DE TRADUCTION