AUTOUR DE L'ENTHALPIE LIBRE

Jean Marc VANHAECKE
Lycée Malherbe, Caen

Résumé : Après avoir rappelé les définitions des fonctions thermodynamiques énergie libre et enthalpie libre, on étudie leurs variations dans différentes transformations. Un bref rappel de Thermodynamique chimique indique ensuite que si la réaction chimique est une transformation thermodynamique où l'irréversibilité interne provient seulement de cette réaction, alors l'évolution du système est reliée au signe de l'affinité. On introduit alors les enthalpie libre et enthalpie libre standard de la réaction et on étudie sur l'équilibre de Boudouard l'influence de différents paramètres afin de bien montrer les différences qui existent entre : variation d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état final, enthalpie libre de la réaction, enthalpie libre standard de la réaction. La conclusion montrera qu'on ferait peut-être mieux de moins parler de l'enthalpie libre et de sa "décroissance" et plus de l'affinité et de la croissance de l'entropie.

1. ENERGIE LIBRE ET ENTHALPIE LIBRE

1.1 Energie libre

Par définition, l'énergie libre d'un système tout entier à la température T est :

$$F = U - TS$$

où U est son énergie interne, S son entropie, T sa température (la même en tout point par hypothèse). Le système peut être fermé ou ouvert, en équilibre ou non (une réaction chimique peut par exemple s'y produire). F est par sa définition même une fonction d'état.

1.1.1 Transformation entre deux états d'équilibre thermique avec une source de chaleur (donc de température constante notée T_s)

Le système est fermé. Il subit une transformation pendant laquelle l'échange de chaleur a lieu avec une seule source : transformation que j'appelle monotherme. De plus à l'état initial et à l'état final le système est en équilibre thermique avec la source de chaleur, donc $T_i = T_s = T_f$. On a alors :

$$F_f - F_i = U_f - T_fS_f - U_i + T_iS_i = U_f - U_i - T_s(S_f - S_i)$$

Le système étant fermé, le premier principe donne $U_f - U_i = W + Q$ et le second donne l'inégalité de Clausius $S_f - Si \geq Q/T_s$ et ainsi on obtient :

$$F_f - F_i \leq W \qquad (1)$$

L'égalité est réalisée lorsque la transformation de *l'ensemble système + source* est réversible c'est à dire : échange de chaleur réversible *et* transformations internes du système réversibles (ceci provient des conditions pour l'égalité de Clausius).

Dans le cas d'un système n'échangeant pas de travail on énonce : dans une transformation monotherme sans travail entre deux états d'équilibre thermique avec la source, l'énergie libre ne peut que diminuer. On a ainsi un principe d'évolution sur une autre fonction d'état que S, mais dans des conditions assez restrictives.

Exemple : on prend des corps réactifs séparément à la température ambiante, on les place dans un récipient de volume fixé qui a des parois laissant passer la chaleur ; les corps réagissent (violemment ou pas) et on finit par revenir à la température ambiante. On a alors $F_f - F_i < 0$.

1.1.2 Transformation isotherme d'un système fermé :

Le système subit une transformation où sa température reste constante (notée T). On a donc $T_i = T_f = T$ et donc $F_f - F_i = U_f - U_i - T\,(S_f - S_i)$.

Le système étant fermé, le premier principe donne $U_f - U_i = W + Q$

et le second donne $dS = \delta_e S + \delta_i S = \delta Q / T_{fr} + \delta_i S$

où T_{fr} est la température à la frontière du système, donc ici celle du système.

Ainsi : $S_f - S_i = \int(\delta Q/T) + \Delta_i S = (\int \delta Q)/T + \Delta_i S \geq Q/T$. L'égalité ayant lieu si et seulement si la transformation interne au système est réversible.

On obtient finalement:

$$F_f - F_i \leq W \qquad (2)$$

Dans ce paragraphe seul le système intervient. Mais il faut qu'il subisse une transformation isotherme (c'est à dire à température du système constante) ce qui sera imposé par des échanges particuliers avec l'extérieur mais on n'a pas ici à savoir comment (ce n'est d'ailleurs pas toujours possible : explosion chimique). L'échange de chaleur avec l'extérieur peut très bien être réversible ou non, les états final et initial ne sont pas a priori des états d'équilibre thermique avec l'extérieur, mais la température du système doit rester constante pendant toute la transformation, alors que, dans le paragraphe précédent, elle pouvait varier et même ne pas être définie (explosion chimique) mais les états initial et final devaient être d'équilibre thermique avec la source de chaleur en contact permanent avec le système lors de la transformation.

Tout système qui évolue, notamment par suite de transformations internes (genre réaction chimique, changement de phase) peut, par choix des conditions expérimentales, subir une transformation étudiée en 1.1.1 et on pourra, sur cette transformation, appliquer la relation (1). Par contre il n'est pas toujours possible de le faire évoluer suivant la transformation étudiée en 1.1.2. Ainsi l'étude menée en 1.1.1est beaucoup plus générale et utile que celle menée en 1.1.2. Les relations (1) et (2) sont les mêmes mais pas les conditions de validité. Nous verrons par la suite que pour certaines réactions chimiques faites dans certaines conditions, ces deux relations se confondent.

1.2 Enthalpie libre.

Par définition, l'enthalpie libre d'un système tout entier à la température T et à la pression P est G = U + PV - TS . Le système peut être fermé ou ouvert, en équilibre ou non. G est une fonction d'état.

1.2.1 Transformation entre deux états d'équilibre thermique avec une source de chaleur (donc de température constante notée Ts) et d'équilibre mécanique avec une source de travail mécanique (donc à pression constante notée Ps).

Le système est fermé. La transformation est monotherme et monobare (contact avec une source de volume qui est à pression constante). Par choix de la transformation (équilibres thermique et mécanique initial et final), on a les égalités :

$T_i = T_f = T_s$ et $P_i = P_f = P_s$ d'où :

$$G_f - G_i = U_f - U_i + P_s (V_f - V_i) - T_s (S_f - S_i)$$

D'après le premier principe $U_f - U_i = W + Q$

et d'après le second principe : $S_f - S_i \geq Q/T_s$ (inégalité de Clausius).

Le travail W est la somme du travail des forces de pression extérieures

$W_p = -P_s (V_f - V_i)$ et du travail des autres forces noté w (appelé souvent travail utile)

et finalement : $G_f - G_i \leq w$ (3)

L'égalité est réalisée lorsque la transformation *de l'ensemble système + les deux sources* est réversible, c'est à dire échanges de travail et de chaleur réversibles et transformations internes du système réversibles.

S'il n'y a pas de travail utile on énonce : dans une transformation sans travail utile, monotherme et monobare entre deux états d'équilibres thermique et mécanique avec les sources, l'enthalpie libre ne peut que diminuer. C'est encore un principe d'évolution, dans des conditions restrictives aussi, mais qui vient, comme les relations (1) et (2), du second principe de création de l'entropie. On peut refaire l'expérience citée à la fin du paragraphe 1.1.1 en remplaçant le récipient de volume fixé par un cylindre fermé par un piston qui impose une pression extérieure constante.

1.2.2 Transformation isotherme et isobare d'un système fermé :

La transformation considérée étant isotherme on peut appliquer la relation (2)

$$F_f - F_i \leq W$$

W est le travail échangé avec l'extérieur, somme du travail mécanique des forces de pression extérieures W_p et du travail des autres forces qui est encore noté w . Une transformation isobare est telle que la pression du système puisse d'abord

être définie (donc une transformation pas trop rapide), elle reste constante et donc égale à celle exercée à la frontière c'est à dire la pression extérieure.

On a donc:

$W_p = -\int P_{ext} dV = -\int P dV = -P \int dV = -P\,(V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i$

et la relation (2) devient $\quad F_f - F_i \leq -P_f V_f + P_i V_i + w$

soit : $\quad G_f - G_i \leq w \qquad (4)$

Pour avoir l'égalité il faut les mêmes conditions qu'en 1.1.2 c'est à dire une transformation intérieurement réversible, l'échange de chaleur pouvant ne pas l'être. Terminons par la même remarque : la relation (3) est beaucoup plus intéressante que (4) car on peut *par l'extérieur*, imposer un contact avec une source de chaleur et une source de travail mais on ne peut pas imposer à une transformation, notamment à une réaction chimique, d'être isotherme et isobare (il suffit de penser à une explosion).

Ainsi (1) et (3) sont intéressantes, (2) et (4) le sont beaucoup moins.

2. AFFINITE CHIMIQUE ET ENTHALPIE LIBRE

L'affinité chimique a été introduite par De Donder pour relier la création d'entropie dûe à une réaction chimique à la variation de son avancement ξ.

Considérons un système fermé auquel on peut appliquer le premier principe

$dU = \delta W + \delta Q$ et le second $dS = \delta Q/T_{fr} + \delta_i S$.

On impose alors que le seul travail est celui des forces de pression extérieure, donc $\delta W = -P_{ext} dV$, et on suppose (on ne peut pas ici imposer !) de plus que le système est constamment en équilibre mécanique c'est à dire que la pression du système est définie et égale à tout instant à la pression extérieure, *celle-ci pouvant changer pendant la transformation* (lentement en pratique). Il n'y a donc pas d'inhomogénéités de pression source de création d'entropie.

On suppose de même que la température du système est toujours définie et égale à celle à sa frontière. Cette température unique *peut aussi varier avec le temps* (lentement en pratique si on veut qu'elle reste homogène). Ainsi il n'y a pas non plus d'irréversibilité interne dûe à des inhomogénéités de température entraînant des échanges de chaleur internes.

On suppose enfin que si un corps existe sous plusieurs phases, celles-ci sont en équilibre dit "physique" entre elles ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de ce corps dans toutes les phases. Il n'y a donc pas de flux de matière irréversible entre deux phases et de création d'entropie liée.

La relation $\quad dU = \delta W + \delta Q \quad$ devient alors

$dU = -P_{ext} dV + T_{fr}\,(dS - \delta_i S) = TdS - PdV - T\delta_i S$

et le *seul* phénomène irréversible pouvant se produire à l'intérieur du système est donc la réaction chimique (on suppose ici pour simplifier qu'il n'y en a qu'une). On pose alors (De Donder) : $\delta_i S = A\, d\xi / T$ par définition de l'affinité A.

Or pour toute transformation réversible ou non d'un système ouvert ou fermé, on a

$$dU = TdS - Pdv + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

i étant l'indice du corps, k celui de la phase. Ici chaque corps est en équilibre entre les différentes phases où il existe donc

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \text{avec} \qquad dn_i = \sum_k dn_{ik}$$

On exprime alors que le système est fermé et donc que la quantité du corps i ne varie que par la réaction chimique soit $dn_i = \nu_i d\xi$ d'où :

$$dU = TdS - Pdv + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

et par identification : $$A = \sum_i \mu_i \nu_i \qquad (5)$$

Pour appliquer cette relation il faut que la réaction chimique unique concerne un système fermé n'échangeant que du travail de compression mécanique, où la température est constamment définie et uniforme ainsi que la pression, celles-ci étant égales aux valeurs à l'extérieur *(qui peuvent varier pendant la transformation)* et où, si des corps existent sous plusieurs phases, celles-ci sont en équilibre entre elles. Autrement *dit l'irréversibilité interne doit être dûe seulement à la réaction chimique*.

On peut aussi définir l'affinité A par la relation (5) dans le cas d'une réaction chimique en système fermé et en déduire la relation $\delta_i S = Ad\xi/T$ dans les mêmes conditions.

D'après le second principe $\delta_i S \geq 0$ donc $Ad\xi \geq 0$.

Si $A > 0$ la réaction se fait alors vers la droite, si $A < 0$ elle se fait vers la gauche.

Si $A = 0$ on est à l'équilibre chimique et thermodynamique.

Remarquons que l'on peut avoir $\delta_i S = 0$ sans avoir $A = 0$, on a alors $d\xi = 0$ ce qui peut se produire si la réaction est bloquée cinétiquement (exemple de CO métastable à basse température) ou si un des corps a complètement disparu (ce qui ne peut d'ailleurs se produire que dans le cas où deux phases au moins existent et où l'une, condensée, ne comprend qu'un seul corps : celui qui pourra disparaître).

La "loi d'action des masses" est la relation $A = 0$,

ou, dans les conditions précisées ci dessus, $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$ (6)

On peut pour tous les corps définir un état standard ($P = P^\circ = 10^5$ Pa et état physique ainsi que convention de référence bien définis) et ainsi écrire :

$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + \ldots$ ce qui permet de définir l'affinité standard par

$$A^0(T) \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

On introduit les grandeurs molaires partielles et les grandeurs de réaction classiquement ainsi : soit Z une grandeur extensive exprimée en fonction de T, P et de tous les n_i (variables obligatoires pour ces définitions), la grandeur molaire partielle Z_i est définie par :

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{P,T n_{j\neq i}}$$ (ceci est indépendant de l'existence ou non d'une réaction)

et, dans le cas d'une réaction chimique unique en système fermé, la grandeur de réaction pour Z, notée $\Delta_r Z$

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$ ces deux définitions étant équivalentes.

Ces grandeurs de réaction (une pour chaque Z extensif que l'on peut trouver) existent aussi dans un état standard (plus précisément chaque corps de la réaction est dans *son* état standard) et ne dépendent alors que de la température :

$$\Delta_r Z^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

Vue la définition du potentiel chimique, on s'aperçoit que $\mu_i = G_i$ et donc que

$A = -\Delta_r G$ et $A^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T)$ d'où l'importance de l'enthalpie libre mais il n'est pas question ici de pression et/ou de température constantes ou pas !!

3. ETUDE D'UNE REACTION DANS TROIS CAS PARTICULIERS

Nous allons étudier ici la réaction dite de Boudouard écrite ainsi :

$$2\ CO\ <=====>\ C + CO_2 \qquad (1)$$

Où CO et CO_2 sont des gaz supposés parfaits formant un mélange idéal et C est un solide (seul dans sa phase) dont le potentiel chimique sera pris indépendant de la pression.

Avant de préciser ce que l'on fait expérimentalement (la quantité de chaque corps utilisé, le type de transformation réalisé, à pression constante, à volume constant, etc...), on mène une étude thermodynamique sur la constante d'équilibre K° .

Celle-ci, on le sait, n'est fonction que de la température car sa définition est liée à l'affinité standard par :

$A° = RTLnK°$ relation souvent remplacée par $-RTLnK° = \Delta_r G°(T)$

en faisant apparaître l'enthalpie libre standard de la réaction.

Pour calculer K°(T) pour la réaction (1) écrite dans ce sens avec ces coefficients stoechiométriques on peut opérer de différentes façons suivants les grandeurs tabulées dont on dispose. Le plus souvent sont connues (ou données dans les problèmes et exercices) les enthalpies standards de formation à 25°C notées $\Delta_f H°_{298}$ et les entropies absolues standards notées $S°_{298}$ et on a, à 25°C :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r H^0_{f298} \qquad \text{et} \qquad \Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S^0_{298}$$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, c'est à dire en supposant

$\sum_i \nu_i C^0_{pi} = 0$ (ce qui entraine $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ indépendants de T),

$\Delta_r G°(T)$ est une fonction affine de T et ici :

$$\Delta_r G°(T) = -172500 + 175{,}8\ T \text{ J mol}^{-1} \qquad (7)$$

Rappelons que si on change le sens d'écriture de la réaction, $\Delta_r G°$change de signe et que si on multiplie les coefficients stoechiométriques par a, $\Delta_r G°$ est multiplié par a.

D'autre part, par définition, si $\Delta_r G > 0$ (resp. < 0), donc si $K° < 1$ (resp. > 1), la réaction est dite favorisée vers la gauche (resp. droite). Ceci ne préjugeant en rien de ce qui va se passer réellement qui dépend du mode opératoire (quantité de chaque corps introduit, pression ou volume constant ou autre...).

Passons maintenant aux calculs classiques dits de l'équilibre quand on précise le mode opératoire. Nous allons en considérer trois.

3.1 Exemple 1

Dans un récipient fermé maintenu en contact avec un thermostat à la température T, on impose par un piston une pression extérieure qui reste constante et égale à P (transformation monotherme et monobare). De plus on suppose que l'on est dans les conditions d'applications définies en 2 (réaction lente), la transformation étant finalement isotherme et isobare et on peut appliquer la relation (3) ou la relation (4) (entre deux instants quelconques d'ailleurs).

On introduit des quantités a de CO, b de CO_2 et c de C (gaz, gaz, solide).

La donnée numérique de T permet de calculer A°(T) (ou $\Delta_r G°(T)$) et K° et l'affinité initiale est : $A_i = A°(T) - RTLn\ (P_{CO2} * P° * 1/P^2_{CO})$ avec :

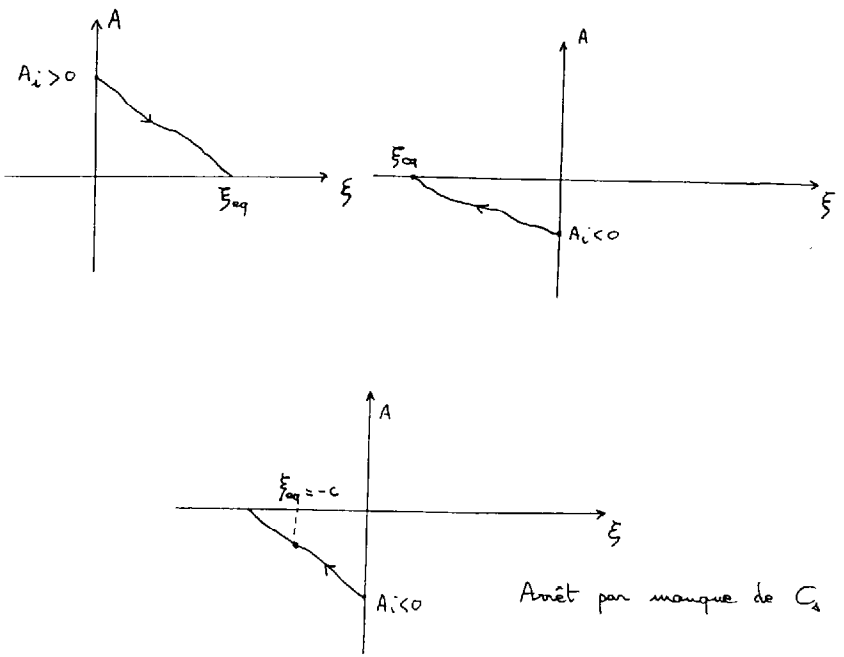
$$\frac{P_{CO_i}}{a} = \frac{P_{CO_2}}{b} = \frac{P}{a+b} \qquad \text{soit} \qquad A_i = A^0(T) - RTLn\left(\frac{b(a+b)P^0}{a^2 P}\right) \qquad (8)$$

Les valeurs numériques de T, a, b, P permettent de calculer A_i et son signe donc de connaitre le sens dans lequel la réaction *commence* à se faire.

A un instant t où l'avancement est ξ (on a choisi $\xi = 0$ à $t = 0$) on a :

$$A = A^0(T) - RTLn\left(\frac{(b+\xi)(a+b-\xi)P^0}{(a-2\xi)^2 P}\right)$$

C'est une fonction de ξ seulement puisque a, b, P, T sont fixés. Un calcul simple montre que c'est une fonction décroissante de ξ et ainsi la connaissance du signe de A à l'état initial fixe non seulement le sens dans lequel la réaction commence à se faire mais aussi celui dans lequel elle va continuer à se faire jusqu'à l'équilibre. Ceci est illustré par la figure 1. Ainsi si $A_i > 0$ on aura $\xi_{eq} > 0$ et il est facile de voir que les trois corps existent alors à l'équilibre. Par contre si $A_i < 0$, $\xi_{eq} < 0$ et les trois corps n'existent que s'il y a suffisamment de C au départ (c'est un solide seul dans sa phase, c'est le seul corps qui peut disparaître ici).



Les relations (7) et (8) nous montrent que si le signe de A° (T) (donc de $\Delta_r G°(T)$) ne dépend que de T bien sûr, celui de A_i (et donc aussi de A à un instant quelconque, voir figure 1) dépend non seulement de T mais aussi de la pression (constante pour l'instant dans cette transformation) et des quantités de CO et de CO_2 au départ (et à l'instant t) mais pas de la quantité de C solide. Ainsi les signes de $\Delta_r G°(T)$ (ou A°(T)) et de $\Delta_r G$ (ou A) *ne peuvent pas* être liés. Dans cette transformation à température constante, la valeur (et donc le signe) de $\Delta_r G°(T)$ reste fixée alors que$\Delta_r G$ garde un signe constant mais sa valeur varie pendant la transformation : elle atteint d'ailleurs 0 si on aboutit à un équilibre vrai ($A_i > 0$ ou $A_i < 0$ avec assez de carbone). Le tableau 1 présente quelques exemples.

Exemple	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
nCO initial (mol)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
nCO2 initial (mol)	1,000	1,000	1,000	40,000	1,000	1,000
nC initial (mol)	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Pression (bar)	5	0.01	0.001	5	100	5
Affinité initiale (Jmol-1)	37954	-3380	-18695	-6670	569	-29318
Sens de la réaction	droite	gauche	gauche	gauche	droite	gauche
nCO final (mol)	0.0611	1.244	2,000	1.651	0.975	2,000
nCO2 final (mol)	1.469	0.878	0,500	39.67	1.012	0,500
nC final (mol)	0.969	0.378	0	0.174	0.512	0
Gf-Gi (Jmol-1)	-12468	-201	-6142	-995	-3.6	-9142

Cette transformation thermodynamique est faite dans des conditions telles que la relation (3) s'applique (ou bien la relation (4) d'après les conditions vues en 2 pour l'affinité). Il faut donc calculer $G_{final} - G_{initial}$. Nous allons faire le calcul pour cette réaction de Boudouard mais pour une transformation thermodynamique où la seule chose imposée est $T_{final} = T_{initial}$. Ce cas plus général nous servira par la suite.

Dans l'état initial on donne les quantités de chaque corps (a pour CO, b pour CO_2, c pour C solide) et soit P_i soit V_i . Dans l'état final (de même température) on impose soit P_f soit V_f . Cela permet de déterminer l'avancement ξ_{eq} de la réaction à l'équilibre vrai ou par manque de carbone. On calcule :

$$G_i = a\mu_{CO} + b\mu_{CO2} + c\mu_C = a\mu^0_{CO} + aRTLn(P_{COi}/P^0) + b\mu^0_{CO2} + bRTLn(P_{CO2i}/P^0) + c\mu^0_C$$

et $$G_f = a'\mu'_{CO} + b'\mu'_{CO2} + c'\mu'_C = a'\mu^0_{CO} + a'RTLn(P_{COf}/P^0) + b'\mu^0_{CO2} + RTLn(P_{CO2}f/P^0) + c'\mu^0_C$$ avec

$$a' = a - 2\xi_{eq} \qquad b' = b + \xi_{eq} \qquad c' = c + \xi_{eq}$$

avec éventuellement ξ_{eq}= -c si il y a équilibre avec manque de carbone.

Compte tenu de la relation de Dalton à l'état initial :

$$\frac{P_{CO_i}}{a} = \frac{P_{CO_{2i}}}{b} = \frac{P_i}{a+b} \qquad \text{et à l'état final} \qquad \frac{P_{CO_f}}{a'} = \frac{P_{CO_{2f}}}{b'} = \frac{P_f}{a'+b'}$$

on obtient entre l'état initial et l'état final : (9)

$$G_f - G_i = -\xi RTLn\frac{K^0(a-2\xi)^2 P_f}{(a-\xi+b)(b+\xi)P^0} + aRTLn\frac{(a-2\xi)(a+b)P_f}{(a+b-\xi)aP_i} + bRTLn\frac{(b+\xi)(a+b)P_f}{(a+b-\xi)bP_i}$$

en choisissant P_f et P_i comme paramètres imposés.

Si il y a équilibre vrai, on applique la loi d'action de masse ce qui permet de trouver $\xi = \xi_{eq}$ et cela rend nul le premier terme. Si il y a équilibre (thermodynamique) par manque de carbone on a ξ = -c .

En choisissant comme paramètres imposés V_f et V_i on a : (10)

$$G_f - G_i = -\xi RTLnK^0\frac{(a-2\xi)^2}{(b+\xi)}\frac{RT}{P^0V} + aRTLn\frac{(a-2\xi)V_i}{aV_f} + bRTLn\frac{(b+\xi)V_i}{bV_f}$$

Là encore le premier terme est nul à l'équilibre vrai et ξ_{eq} = -c s' il manque du carbone.

On applique bien sûr la relation (9) aux réactions à pression constante et (10) aux réactions à volume constant. Pour une réaction quelconque (mais avec tout de même $T_f = T_i$) on applique (9) ou (10) au choix (on peut aussi trouver des expressions avec V_i et P_f ou avec V_f et P_i).

Revenons alors à la réaction à pression constante de ce paragraphe. On doit avoir $G_f - G_i < 0$ (relation 3 ou 4) quelles que soient la température (constante), la pression (constante), les quantités de CO, CO_2, C . C'est ce que l'on constate dans la dernière colonne du tableau 1. Ainsi le signe de $\Delta_r G°$ ne dépend que de T (par définition), celui de $\Delta_r G$ dépend de T, P, a et b, celui de $G_f - G_i$ est toujours négatif dans la transformation de ce paragraphe. *Il n'y a aucun lien entre ces signes.*

3.2 Exemple 2

La transformation est maintenant à volume constant, mais toujours monotherme. On est toujours dans les conditions où la relation (5) s'applique, ce qui conduit comme précédemment à une transformation isotherme et ici isochore. Ainsi la relation (2) doit s'appliquer.

L'affinité initiale vaut :

$$A = A^0(T) - RTLn\frac{bVP^0}{a^2RT}$$

La température fixe le signe de A°(T) (donc de $\Delta_r G°(T)$) et donc aussi la valeur de K°. Les valeurs de T, a, b, V fixent le signe de l'affinité initiale et donc le sens dans lequel la réaction *commence* à se faire.

A un instant où l'avancement est ξ l'affinité vaut :

$$A = A^0(T) - RTLn\frac{(b+\xi)VP^0}{(a-2\xi)RT}$$

Un calcul simple montre que $\frac{dA}{d\xi} < 0$ quel que soit ξ donc que A est fonction décroissante de ξ. On peut alors reprendre ce qui a été dit pour les réactions à pression constante, la figure 1 restant valable. Là encore les signes de A°(T) (ou $\Delta_r G°(T)$) et de A (ou $\Delta_r G$) ne sont pas liés.

On peut faire un tableau analogue au précédent en remplaçant la colonne P par une colonne V et celle de $G_f - G_i$ par $F_f - F_i = G_f - G_i - P_fV_f + P_iV_i$ qui doit toujours être négatif ici (relation (2)). On maintient tout de même la colonne $G_f - G_i$ ce qui permet de faire la remarque suivante : dans cette transformation à température et à volume constant le signe de $G_f - G_i$ peut être quelconque ; l'enthalpie libre ne diminue pas forcément lors de cette réaction chimique. Il n'y a toujours aucun lien entre les signes de $\Delta_r G°$ de $\Delta_r G$ et de $G_f - G_i$ qui sont quelconques (sauf $\Delta_r G < 0$) et celui de $F_f - F_i$ qui est, dans cette transformation à volume constant, toujours négatif.

3.3 Exemple 3

Prenons maintenant le cas d'une transformation à température constante où on donne les quantités a, b, c des trois constituants au départ et la pression totale initiale. Ceci permet de calculer l'affinité initiale et donc le sens dans lequel la réaction commence à se faire. Pendant la réaction on modifie la pression de façon quelconque mais lente pour avoir toujours $P_{système} = P_{extérieure}$ et donc pour que la relation $Ad\xi > 0$ s'applique, jusqu'à une valeur finale P_f. Cette valeur finale permet de calculer les quantités de chaque constituant à l'équilibre (remarquons ici qu'on pourrait très bien fixer V_i à la place de P_i et V_f à la place de P_f et qu'on peut même mélanger : V_i et P_f ou P_i et V_f). On peut alors s'apercevoir (tableau 3 exemple 2) que la réaction peut avoir commencé dans un sens, puis être revenue "en arrière", être repassée par l'état initial et avoir abouti à un équilibre.

Ainsi le signe de l'affinité initiale ne fixe pas le sens dans lequel la réaction se fait (sauf si on est à pression constante ou à volume constant, cf Ex1)et Ex2)) mais seulement le sens dans lequel elle commence à se faire. De plus on constate à la lecture du tableau 3 que l'on peut très bien avoir $G_f - G_i > 0$ *et* $F_f - F_i > 0$.

On peut maintenant conclure : les seules transformations où l'on est sûr que l'enthalpie libre du système diminue sont celles définies en 1.2). *Pour toutes les autres*, on ne peut rien dire à priori. Ainsi il vaudrait mieux arrêter de baser les démonstrations de thermochimie et d'équilibre entre phases sur la décroissance de l'enthalpie libre, et comprendre que le moteur des réactions chimiques est la *création de l'entropie* dans tous les cas. Il ne faut pas faire non plus une utilisation trop abusive du signe de l'affinité initiale pour déterminer le sens d'une réaction ; cela "marche" bien dans des cas particuliers (pression constante, volume constant) qui sont d'ailleurs les plus couramment rencontrés.

Je souhaite que cet article incite à un retour aux sources de la thermodynamique chimique, c'est à dire au second principe, et que les conséquences que l'on en tire dans des cas très particuliers (décroissance de l'enthalpie libre dans les transformations à pression extérieure constante par exemple) ne soient pas utilisées sans vérifier leurs conditions d'applications. Il ne faut pas mettre sur le même plan un « *grand principe* » (le second principe de la thermodynamique) et une *conséquence dans un cas particulier* (décroissance de l'enthalpie libre).

Exemple	2-1	2-2
nCO initial (mol)	1,000	1,000
nCO2 initial (mol)	1,000	1,000
nC initial (mol)	0,500	0,500
Volume (m3)	0.0266	13.33
Affinité initiale (Jmol-1)	37954	-3380
Sens de la réaction	droite	gauche
nCO final (mol)	0.0967	1.217
nCO2 final (mol)	1.495	0.891
nC final (mol)	0.965	0.391
Gf-Gi (Jmol-1)	-15167	543
Ff-Fi (Jmol-1)	-12074	-180

Exemple	3-1	3-2
nCO initial (mol)	1,000	1,000
nCO2 initial (mol)	1,000	1,000
nC initial (mol)	1,000	1,000
	Pi=1 bar	Vi=1 m3
	Pi=10bar	Vi=0,01m3
Affinité initiale (Jmol-1)	27249	-23978
Sens initial de la réaction	droite	gauche
nCO final (mol)	0.043	0.465
nCO2 final (mol)	1.49	1.26
nC final (mol)	1.48	1.26
Sens vrai de la réaction	droite	droite
Gf-Gi (Jmol-1)	15975	72326
Ff-Fi (Jmol-1)	19157	74507