

Aspects dimensionnels de la constante d'équilibre en phase gazeuse

Usage des tables de thermodynamique

par S. ANTONIK

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion
URA CNRS 876, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Il me semble qu'il règne encore actuellement une certaine confusion à propos de la démonstration thermodynamique de la loi d'action des masses. En tout premier lieu, il s'agit du problème de la dimension de la constante d'équilibre, problème important, souvent mal traité ou esquivé dans les ouvrages d'enseignement et qu'un certain nombre de précédents articles [1, 2, 3, 4, 5] avaient déjà abordé, sans l'avoir à mon sens résolu, sur le fond, et de manière définitive. Je crois pouvoir dire que certains auteurs ne jurent plus que par une constante thermodynamique sans dimension [1, 3, 4] ; pour d'autres, puisqu'il n'y a rien d'évident, les deux points de vue, constante K_p dimensionnée ou non se tiennent [2, 5]. Dans ces conditions, quel est le meilleur choix possible ? Du point de vue pédagogique et en tenant compte au maximum des recommandations de l'IUPAC [6, 7] quand elles sont réalistes ou indispensables, il faudrait maintenir les deux constantes, après avoir prouvé qu'elles ont bien des significations physiques différentes et à condition de ne pas être en contradiction avec les principes fondamentaux et les symbolismes de base de la thermodynamique.

Pour un enseignant, ce qui se conçoit bien s'énonce clairement et concrètement autant que faire se peut. Les textes qui nous sont soumis sont au contraire abstraits, l'écriture et la démonstration en sont si symboliques qu'elles deviennent peu convaincantes, au point qu'elles sont modifiées parfois par l'auteur lui-même [8].

EXAMEN DE LA SITUATION

Conformément à l'IUPAC, la constante thermodynamique K° est définie par :

$$\Delta rG^\circ = -RT \ln K^\circ$$

avec K° constante d'équilibre sans dimension, dans le cas des gaz parfaits, égale à :

$$K^\circ = K^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i}$$

P_i étant la pression partielle à l'équilibre du gaz parfait, P° la pression de référence (ou pression de l'état standard : le mot «standard» peut être traduit en français par «de référence» [6], égale à 1 bar = 10^5 Pa depuis 1982 et non plus 1 atm = $1,01325 \cdot 10^5$ Pa.

Selon l'IUPAC, l'usage de la constante dimensionnée $K_p = \prod_i (P_i)^{v_i}$ est possible.

Dans l'hypothèse où les gaz sont considérés comme parfaits, K° et K_p sont rigoureusement liées par la relation :

$$K^\circ = \frac{K_p}{(P^\circ)^{\sum v_i}} = \frac{K_p}{(\text{unité de } K_p)} \quad \text{si } P^\circ = 1 \text{ bar} \quad [9]$$

avec $\sum v_i$ = somme algébrique des coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction en comptant positivement les coefficients des produits et négativement ceux des réactifs.

Autrement dit, K_p prend la même valeur numérique que K° , quand les pressions sont exprimées en bar. Cette relation reste valable jusqu'à des pressions relativement élevées à condition de faire intervenir les fugacités à la place des pressions partielles des gaz. Ceci nécessite à mon sens une illustration d'ordre pratique. Il se trouve justement qu'une étude expérimentale assez complète concernant la synthèse de l'ammoniac a été menée jusqu'à des pressions supérieures à 1000 bar [10].

Les résultats obtenus à 723 K sur le mélange $H_2 - N_2 : 3 - 1$, sont reportés dans le tableau I. La valeur de K° égalant celle de K_p (en bar^{-2}) a été calculée à partir des tables de thermodynamique (pression normale de 1013 hPa) puis ramenée à la nouvelle pression de référence de 1 bar.

Les constantes d'équilibre correspondent à l'équation de synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$.

P _{totale} (bar)	% NH ₃ à l'équilibre	P _{NH3} (bar)	P _{H2} (bar)	P _{N2} (bar)	K _p (bar ⁻²)	K _f (bar ⁻²)
1					5,23.10 ⁻⁵	K° = 5,23.10 ⁻⁵
10,13	2,04	0,206	7,443	2,481	4,16.10 ⁻⁵	
30,39	5,80	1,763	21,471	7,157	4,38.10 ⁻⁵	
50,65	9,17	4,645	34,504	11,502	4,56.10 ⁻⁵	
101,3	16,36	16,573	63,546	21,182	5,05.10 ⁻⁵	
303,9	35,5	107,885	147,002	49,004	7,47.10 ⁻⁵	
618	53,6	325,781	211,514	70,404	1,592.10 ⁻⁴	5,05.10 ⁻⁵
1013	69,4	707,022	232,484	77,495	5,075.10 ⁻⁴	9,94.10 ⁻⁵

D'après le tableau, aux erreurs d'expériences près on peut considérer K_p comme indépendant de la pression totale, jusqu'à des pressions supérieures à 618 bar où K_p relatives aux fugacités (5,05.10⁻⁵ bar⁻²) garde une valeur sensiblement voisine de K° calculée : 5,23.10⁻⁵.

Au delà de 1013 bar, même en tenant compte des coefficients de fugacité la relation n'est plus vérifiée : K_f prenant la valeur 9,94.10⁻⁵ bar⁻².

CARACTÉRISTIQUES DES CONSTANTES K° ET K_p

Face maintenant à deux constantes, il est légitime de se demander laquelle est la plus fondamentale (ou la plus «constante»).

La constante K° présente au moins deux intérêts.

1 - Constantes d'équilibre avec système d'unités choisi

La constante K° est indépendante du système d'unités utilisé, contrairement à K_p. En effet, on peut écrire $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, soit $\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{K_p}{(P^\circ)^{\sum \nu_i}} = -RT \ln K_p (P^\circ)^{-\sum \nu_i}$, en développant, sans oublier le caractère numérique des quantités sous logarithme :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{K_p}{(\text{unité de } K_p)} + \sum \nu_i RT \ln \frac{P^\circ}{(\text{unité de } P^\circ)}$$

Il est évident que si on veut garder avec K_p la même formulation mathématique qu'avec K° , ceci n'est possible que si $P^\circ = 1$ bar. Dans ces conditions :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{K_p}{(\text{unité de } k_p)} = -RT \ln K^\circ$$

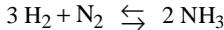
K_p prend la même valeur que K° quand les pressions sont exprimées en bar.

2 - Calcul du K_p dans n'importe quel système d'unités

La constante K° permet de calculer K_p dans n'importe quel système d'unités.

A partir des données des tables de thermodynamique, (pression standard = 1013 hPa = 1 atm), connaissant le $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction, on détermine K° . En utilisant la relation générale : $K^\circ = \frac{K_p}{(P^\circ)^{\sum \nu_i}}$, on peut calculer aisément le K_p dans n'importe quel système d'unités.

Pour la synthèse de l'ammoniac, à 298 K, sous 1013 hPa, on aura :



$$\Delta_r G^\circ_{298} = -33,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soit : $K^\circ = 6,8 \cdot 10^5$ et $K_p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$

$$\begin{aligned} \text{Donc : } K_p &= K^\circ (P^\circ)^{-2} = K^\circ (1 \text{ atm})^{-2} = K^\circ (1,013 \text{ bar})^{-2} \\ &= K^\circ (760 \text{ mm Hg})^{-2} = K^\circ (760 \text{ Torr})^{-2} \\ &= K^\circ (101325 \text{ Pa})^{-2} \end{aligned}$$

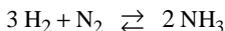
$$\begin{aligned} \text{Soit : } K_p &= 6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2} = 6,63 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2} = 1,18 (\text{mm Hg})^{-2} \\ &= 1,18 \text{ Torr}^{-2} = 6,63 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-2} \end{aligned}$$

K_p est bien constante, mais les valeurs en sont différentes car exprimées dans des systèmes d'unités différents.

3 - Changement de pression de l'état de référence

La constante K° dépend de l'état de référence choisi. Les corrections provenant du changement de pression de référence ont été explicitées abondamment par FREEMAN [11, 12, 13, 14]. Reprenons

l'exemple de la synthèse de l'ammoniac, à 298 K sous la pression de 1013 hPa (données des tables de thermodynamique) :



$$\Delta_r G^\circ_{298} = -33,28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

soit : $K^\circ = 6,8 \cdot 10^5$ et $K_p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$

Je change de pression de référence, soit 1 bar = 1000 hPa.

Le nouveau $\Delta_r G^\circ_{(p,T)}$ vaut :

$$\Delta_r G^\circ_{(p,T)} = \Delta_r G^\circ + 2 RT \ln 1,013 = -33,216 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

d'où : $K^\circ = 6,64 \cdot 10^5$ et $K_p = 6,64 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2} = 6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$

En conclusion, lors d'un changement d'état de référence si K° varie, en revanche K_p reste constante, et donc ne dépend pas de la pression de référence.

D'un point de vue pratique c'est la seule qui compte et qui intéresse l'ingénieur ou le physicien chargé de la mise en route d'installations de synthèse diverses.

En définitive on aboutit à la conclusion de van t'Hoff [15]. La constante d'équilibre K_p dimensionnée peut s'exprimer indifféremment dans n'importe quel système d'unité. En revanche, l'état standard étant fixé à la pression de 1 bar, la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{K_p}{(\text{unité de } K_p)} = -RT \ln K^\circ, \text{ reste valable à condition que}$$

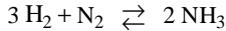
la valeur numérique de K_p soit obtenue avec des pressions exprimées en bar. Cette constante dimensionnée, indépendante de la pression de référence ne dépend plus que de la température.

4 - Constante d'équilibre en phase gazeuse à volume constant

Il existe un certain nombre de réactions (réactions de combustion, de pyrolyse...) qui sont étudiées non pas à pression constante (c'est-à-dire en système dynamique) mais à volume constant (soit en système statique). A volume constant on doit retrouver la même constante d'équilibre K° , puisque cette dernière ne dépend plus que de la température.

Or pour une réaction se produisant avec une variation du nombre de moles, il existe entre l'enthalpie libre standard et l'énergie libre standard de réaction la même relation ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r A^\circ + \sum \nu_i RT$) qu'entre l'enthalpie standard et l'énergie interne standard de réaction ($\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \sum \nu_i RT$). Comme pour un gaz parfait les valeurs de $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r A^\circ$ sont différentes puisque $\sum \nu_i \neq$ zéro, il est normal de trouver deux valeurs de K° sensiblement différentes : mais ces deux valeurs ne peuvent pas être en même temps représentatives de la loi d'action des masses.

Par exemple, pour la synthèse de l'ammoniac, sous 1 bar :



$$\Delta_r G^\circ_{298} = -33,216 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1)$$

et :

$$\Delta_r A^\circ_{298} = -28,266 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (2)$$

Ce qui fournit : $K^\circ_1 = 6,64.10^5$ et $K^\circ_2 = 8,99.10^4$. Laquelle de ces constantes doit on retenir ? Par identification, on constate que : $K^\circ_2 = \frac{K^\circ_1}{e^2} = 8,99.10^4$, c'est donc K°_1 qui représente la bonne constante K° . Donc d'une façon générale, à volume constant sous le logarithme on trouve le produit : $K^\circ \cdot e^{\sum \nu_i}$ ce qui veut dire que la constante d'équilibre est définie par $\Delta_r A^\circ = -RT \ln K^\circ e^{\sum \nu_i}$. Une théorie mathématique rigoureuse de la démonstration thermodynamique de la loi d'action des masses doit pouvoir le prévoir, ce qui n'est pas encore le cas à ce jour, malheureusement.

5 - Usage des tables de thermodynamique

L'IUPAC et la législation de plusieurs pays, dont la France [16] demandent d'abandonner l'unité atmosphère.

Cependant la plupart des données des tables de thermodynamique actuelles sont relatives à la pression de référence de 1 atm = 101325 Pa (pression normale). C'est encore cette pression normale qui est prise pour définir les «températures normales d'ébullition» de toutes les substances.

Pour tenir compte de l'utilisation du Système International pour lequel l'unité est le pascal (Pa), il a semblé logique à l'IUPAC de prendre un chiffre «rond» pour la pression de référence qui est maintenant $P^\circ = 10^5$ Pa (soit 1 bar), avec 1 bar = 750,062 mmHg [14].

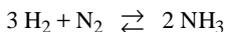
Le changement de pression de référence à 1 bar entraîne de petites modifications pour les valeurs standard des grandeurs thermodynamiques de toutes les substances, qui en phase gazeuse peuvent ne pas être négligeables.

Tant que les tables de données thermodynamiques ne seront pas modifiées, il va falloir avoir recours aux corrections provenant du changement de pression de référence et qui ont été abondamment explicitées par FREEMAN [11, 12, 13, 14].

Or des considérations précédentes il ressort que d'un point de vue pratique, c'est la valeur de K_p exprimée avec les pressions en bar, qui reste la plus «constante» puisqu'elle ne dépend pas de la pression de référence (c'est cette valeur qui intéresse le physicien puisqu'elle est déjà calibrée).

Une solution plus rapide, consiste à calculer la constante K° sous la pression de référence 1013 hPa, au moyen de la relation classique : $\Delta rG^\circ = -RT \ln K^\circ$, puis de passer à K_p avec les pressions exprimées en bar, au moyen de la relation générale : $K_p = K^\circ (P^\circ)^{\sum \nu_i}$, cette valeur de K_p fournissant la valeur de K° dans le nouvel état de référence.

Pour la synthèse de l'ammoniac, on aura :



$$\Delta rG^\circ_{298} = -33,28 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (sous 1013 hPa)}$$

d'où : $K^\circ = 6,8 \cdot 10^5$

soit : $K_p = K^\circ (\text{atm})^{-2} = K^\circ (1,013 \text{ bar})^{-2}$

$$K_p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2} = 6,63 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2}$$

et par conséquent : $K^\circ = 6,63 \cdot 10^5$ dans l'état de référence : 1 bar.

Dans le nouvel état de référence, le calcul de K_p dans n'importe quel système d'unité est immédiat :

$$\begin{aligned} \text{on a : } K_p &= K^\circ (P^\circ)^{-2} = K^\circ (750,062 \text{ mm Hg})^{-2} \\ &= K^\circ (750,062 \text{ Torr})^{-2} = K^\circ (10^5 \text{ Pa})^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{soit : } K_p &= 6,63 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2} = 1,18 (\text{mm Hg})^{-2} = 1,18 \text{ Torr}^{-2} \\ &= 6,63 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-2} \end{aligned}$$

CONCLUSION

Le changement de pression de référence à 1 bar entraîne de petites modifications pour les valeurs standard des grandeurs thermodynamiques de toutes les substances, qui en phase gazeuse peuvent ne pas être négligeables.

Une solution plus simple pour réaliser les corrections provenant du changement de pression de référence, consiste à calculer la constante K° sous la pression de référence de 1013 hPa, au moyen de la relation classique : $\Delta rG^\circ = -RT \ln K^\circ$, puis de passer à K_p (les pressions étant exprimées en bar) au moyen de la relation générale : $K_p = K^\circ (P^\circ)^{\sum \nu_i}$, la valeur de ce K_p fournit la valeur de K° dans le nouvel état de référence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.E. BOGGS, J. of Chem. Ed., 1958, 35, 30.
- [2] Y. NOËL, B.U.P., 1978, 606, 1261.
- [3] C.D. MICKEY, J. of Chem. Ed., 1980, 57, 801.
- [4] W.F. HARRIS, J. of Chem. Ed., 1982, 59, 1034.
- [5] P. DELORME, B.U.P., 1985, 674, 1087.
- [6] «Manuel des symboles et de terminologies des grandeurs et des unités physico-chimiques» Supplément à l'Actualité Chimique, 1982, n° 9.
- [7] «Quantities, units and symbols in Physical Chemistry» Blackwell Scientific publications Oxford, London, Edinburg, Boston, Melbourne, 1988, p. 44, 45, 47, 48.

- [8] W.J. MOORE, Physical Chemistry, 2^{ème} édition, Prentice Hall Inc., New-York, 1955, p. 97 et Physical Chemistry, 5^{ème} édition, Longman 1978, p. 285.
- [9] S. ANTONIK, B.U.P., 1987, 698, 1197.
- [10] A.T. LARSON et R.L. DODGE, J. Am. Chem. Soc. 1923, Vol. 45, p. 2918, 1924, Vol. 46, p. 367.
- [11] R.D. FREEMAN, Bull. Chem. Thermodyn, 1982, 25, 523.
- [12] R.D. FREEMAN, High Temp. Science, 1983, 16, 279.
- [13] R.D. FREEMAN, J. Chem. Eng. Data, 1984, 29, 105.
- [14] R.D. FREEMAN, J. of Chem. Ed., 1985, 62, 681.
- [15] J. SIMON et J.E. GERMAIN, Chimie Générale, Éditions J.B. Baillière et fils, Paris, 1958, p. 315.
- [16] C. MESNIL, B.U.P., 1985, 674, p. 1063.