

CONSTANTES D'EQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Jean BRION,
Laboratoire de Chimie-Physique, UFR Sciences,
BP. 347 - 51062 REIMS cedex

RESUME

Un commentaire de l'article de S. ANTONIK[1] - Aspects dimensionnels de la constante d'équilibre en phase gazeuse - est proposé. Il donne la solution au problème soulevé par cet auteur de l'obtention de deux constantes d'équilibre en phase gazeuse selon que l'on opère à volume et température constants ou à pression et température constantes. L'exemple de la synthèse de l'ammoniac sert d'illustration au raisonnement thermodynamique.

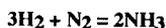
1. INTRODUCTION

Dans un article récent de cette Revue [1] consacré aux constantes d'équilibre sans dimension K° et dimensionnées K_p , S. ANTONIK souligne, à propos des premières (paragraphe 4), que les raisonnements thermodynamiques aboutissent, pour des réactions en phase gazeuse se produisant avec une variation du nombre de moles, à deux constantes d'équilibre distinctes K°_1 et K°_2 (à T constante) selon que les réactions sont étudiées à pression constante ou à volume constant.

L'auteur s'appuie, pour étayer cette affirmation, sur la relation suivante entre enthalpie libre standard et énergie libre standard :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r A^\circ + \sum \nu_j \cdot RT$$

et, l'appliquant au cas de la synthèse de l'ammoniac (pression de référence $p^\circ = 1$ bar) :



avec $\Delta_r G^\circ = -33,216 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r A^\circ = -28,266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

il calcule :

$$K^{\circ}_1 \text{ (constante d'équilibre à } P \text{ et } T \text{ constantes)} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = 6,64 \cdot 10^5$$

$$K^{\circ}_2 \text{ (constante d'équilibre à } V \text{ et } T \text{ constants)} = e^{-\frac{\Delta_r A^\circ}{RT}} = 8,99 \cdot 10^4$$

Reconnaissant qu'il y a là un problème, S. ANTONIK s'interroge : "*Laquelle de ces deux constantes doit-on retenir ?*". Constatant, "par identification" que K^*_1 représente la bonne constante K^* , l'auteur conclut : "*Une théorie mathématique rigoureuse de la démonstration thermodynamique de la loi d'action de masse doit pouvoir le prévoir*" ("le" = ce désaccord), "*ce qui n'est pas encore le cas à ce jour, malheureusement*".

Je me propose de montrer dans cet article, sans recours à une théorie mathématique particulière, que cette apparente contradiction thermodynamique, qui, si l'on y réfléchit, mettrait à bas tout l'édifice thermodynamique en révélant une incohérence dans le deuxième principe ou dans ses conséquences, n'est rien d'autre qu'un simple paradoxe né d'une confusion entre les termes qui seront explicités plus loin : $dGTP$, $dATV$ et Δ_rG à l'équilibre. J'emprunterai l'exemple de la synthèse de l'ammoniac utilisé par l'auteur pour illustrer mon commentaire.

2. INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE

L'application des premier et deuxième principes de la thermodynamique aux fonctions énergie libre A et enthalpie libre G de systèmes où n'interviennent que des travaux de nature chimique et liés aux forces de pression aboutit aux relations différentielles :

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (1)$$

et
$$dG = +VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (2)$$

où, pour un système donné :

A	=	énergie libre du système
G	=	enthalpie libre du système
P	=	pression du système
V	=	volume du système
S	=	entropie du système
T	=	température du système
μ_i	=	potentiel chimique du constituant i dans le système en quantité n_i

A température et volume constants, nous aurons donc :

$$dATV = \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (3)$$

$$\begin{aligned} dG_{TP} &= (l\mu_L + m\mu_M + \dots - a\mu_A - b\mu_B - \dots) d\xi \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \end{aligned} \quad (8)$$

ou

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (8')$$

Si, enfin, on se place à l'équilibre, conformément au second principe de la thermodynamique ($dS_{\text{int}} = 0$) :

- à température et volume constants : $dAT_V = -TdS_{\text{int}} = 0$
- à température et pression constantes : $dG_{TP} = -TdS_{\text{int}} = 0$

Soit dans tous les cas :

$$l\mu_L + m\mu_M + \dots - a\mu_A - b\mu_B - \dots = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (9)$$

Il y a lieu à ce stade d'introduire une remarque qui me paraît capitale si l'on ne veut pas tomber dans la contradiction révélée par l'article de S. ANTONIK.

Des expressions (1) et (2) qui conduisent à deux (parmi d'autres) définitions du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V, n_j \neq i} \quad (10)$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P, n_j \neq i} \quad (10')$$

seule l'expression (10') répond aux critères de définition d'une grandeur molaire partielle. En effet les variables maintenues fixes T et P dans cette expression y sont intensives (homogènes de degré zéro par rapport aux quantités de matière). Le potentiel chimique μ_i s'identifie donc à une enthalpie libre molaire partielle : $\mu_i = \bar{G}_i$.

A contrario, l'expression (10) où figure la variable fixée V extensive (homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière) ne répond pas à ce critère.

Ainsi, en fixant toutes les variables intensives (ici T et P), on pourra écrire, d'après le théorème d'Euler, pour toute variable extensive X :

$$X = \sum_i n_i \bar{X}_i \quad (11)$$

Soit en particulier :

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (\mu_i = \bar{G}_i) \quad (11')$$

Mais :

$$A = \sum_i n_i \bar{A}_i \neq \sum_i n_i \mu_i \quad (\mu_i \neq \bar{A}_i) \quad (11'')$$

(Sachant que $G = A + PV$, on aura en fait $A = \sum_i n_i \mu_i - PV$)

Ainsi l'expression (9) où figurent des potentiels chimiques est "par essence" une "enthalpie libre" (que la transformation ait lieu à T et P constantes ou à T et V constantes). On comprend ainsi l'introduction de la notation IUPAC :

$$\Delta_r G = (l\mu_L + m\mu_M + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (12)$$

Il faut surtout se garder de transposer cette notation $\Delta_r G$ utilisée classiquement pour désigner la dérivée partielle $(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P}$ en $\Delta_r A$ lorsque la transformation s'effectue à T et V constants.

En outre, il serait erroné, et il faut insister sur ce point auprès des étudiants, de voir dans l'expression (12) "la différence d'enthalpie libre entre les produits et les réactifs" :

$$\Delta G = (n_L \mu_L + n_M \mu_M + \dots) - (n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots) \quad (12')$$

(n_i = quantités de matière en moles à un instant donné de la transformation).

Dans l'équation (12'), ΔG (grandeur extensive) s'exprime en J (mol x (J.mol⁻¹)) tandis que dans l'expression (12), $\Delta_r G$ (grandeur intensive) s'exprime en J.mol⁻¹ (sans dimension x (J.mol⁻¹)) (voir valeurs numériques données en introduction).

En résumé :

- à température et volume constants :

$$dA_{TV} = \Delta_r G d\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = 0 \quad (13)$$

- à température et pression constantes :

$$dG_{TP} = \Delta_r G d\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G = 0 \quad (14)$$

On voit donc que dans l'article de S. ANTONIK, l'apparente incohérence thermodynamique aboutissant à 2 constantes d'équilibres distinctes naît d'une confusion entre les termes : dA_{TV} , dG_{TP} et $\Delta_r G$ aboutissant à l'introduction d'une grandeur :

$$\Delta_r A = \Delta_r G - \Delta(PV) \quad (15)$$

qui devient dans le cas des gaz parfaits :

$$\Delta_r A = \Delta_r G - \sum_i \nu_i \cdot RT \quad (15')$$

qui n'est jamais nulle, en particulier lorsque la transformation a lieu à température et volume constants.

Notons que la grandeur dénommée à dessein :

$$\Delta_r G = \frac{dG_{TP}}{d\xi} \text{ pour une transformation à } T \text{ et } P \text{ constantes,}$$

$$\Delta_r G = \frac{dA_{TV}}{d\xi} \text{ pour une transformation à } T \text{ et } V \text{ constants}$$

n'est rien d'autre (au signe près) que l'affinité \mathcal{A} de la réaction : $\Delta_r G = - \mathcal{A}$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait étant

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (16)$$

L'expression (12) devient :

$$- \mathcal{A} = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \right]$$

$$\text{avec } \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

Ceci entraîne, dans tous les cas,

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln K^0 \quad (17)$$

avec

$$K^0 = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

où P_i^0 représente les pressions partielles à

l'équilibre des divers constituants i du système

REMARQUE : On peut alors aisément retrouver l'expression proposée par S. ANTONIK pour une transformation à température et volume constants :

$$\begin{aligned} \Delta_r A &= \Delta_r G^0 + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \right] - \sum_i \nu_i RT & \Rightarrow \\ &= \Delta_r A^0 + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \right] \end{aligned}$$

avec

$$\Delta_r A^0 = \Delta_r G^0 - \sum_i \nu_i RT$$

A l'équilibre :

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r A^\circ + RT \ln K^\circ + \sum_i \nu_i RT$$

Soit :

$$\Delta_r A^\circ = -RT \ln (K^\circ e^{\sum \nu_i}) \quad (18)$$

Notons simplement que, comme (17), l'expression (18) vaut aussi bien pour une transformation à T et P constantes qu'à T et V constants.

Pour illustrer cette réflexion, nous avons entrepris d'étudier avec les données de l'auteur l'équilibre de synthèse de l'ammoniac.

3. APPLICATION : ETUDE DE L'EQUILIBRE DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC



Nous nous placerons dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} T = 298 \text{ K} &\Rightarrow \Delta_r G^\circ = -33216 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (pression référence } p^\circ = 1 \text{ bar)} \\ &\Rightarrow K^\circ = 6,64 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

<u>Conditions initiales</u>	N ₂	3H ₂	2NH ₃
Quantités (moles)	1	3	0
Quantité totale (moles)	$n_{\text{init}} = \sum_i n_i = 4 \text{ moles}$		
Pressions partielles (bars)	1	3	0
Pression totale	$P_{\text{init}} = \sum_i p_i = 4 \text{ bars} = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$		
Volume total	$V_{\text{init}}(\text{m}^3) = \frac{n_{\text{init}} RT}{P_{\text{init}}} = 10^{-5} \cdot RT$ ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)		

Conditions en cours d'évolution

Quantités	$n_{\text{N}_2} = (1-\xi) \quad n_{\text{H}_2} = 3(1-\xi) \quad n_{\text{NH}_3} = 2\xi$		
Quantité totale	$n_{\text{tot}} = \sum_i n_i = 4-2\xi = 2(2-\xi)$		
Pression totale	P		

Conditions à l'équilibre

Quantités	$n_{\text{N}_2}^e = (1-\xi)e$	$n_{\text{H}_2}^e = 3(1-\xi)e$	$n_{\text{NH}_3}^e = 2\xi e$
Quantité totale	$n_{\text{tot}}^e = 2(2-\xi)e$		
Pression totale	pe		

$$K^* = 6,64 \cdot 10^5 = \frac{p_{\text{NH}_3}^{e2}}{p_{\text{N}_2}^e \cdot p_{\text{H}_2}^{e3}} (p^0)^2 = \frac{n_{\text{NH}_3}^{e2}}{n_{\text{N}_2}^e \cdot n_{\text{H}_2}^{e3}} \cdot \left(\frac{pe}{n_{\text{tot}}^e p^0} \right)^{-2} \quad (19)$$

Nous étudierons, à T et P constantes puis à T et V constants, l'évolution avec ξ ($0 \leq \xi \leq 1$) des grandeurs suivantes :

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{Ré}} &= (\mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2})(1-\xi) && : \text{enthalpie libre des réactifs} \\ G_{\text{Pr}} &= \mu_{\text{NH}_3} \cdot 2\xi && : \text{enthalpie libre des produits} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} G_{\text{Ré}}, G_{\text{Pr}} \text{ (extensifs) en J} \\ \text{voir (12')} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} A_{\text{Ré}} &= G_{\text{Ré}} - (PV)_{\text{Ré}} = G_{\text{Ré}} - (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT \\ &= G_{\text{Ré}} - 4(1-\xi)RT && : \text{énergie libre des réactifs} \\ A_{\text{Pr}} &= G_{\text{Pr}} - 2\xi RT && : \text{énergie libre des produits} \end{aligned} \right\} A_{\text{Ré}} \text{ et } A_{\text{Pr}} \text{ (extensifs) en J}$$

$$\left. \begin{aligned} G &= G_{\text{Ré}} + G_{\text{Pr}} && : \text{enthalpie libre du système} \\ A &= A_{\text{Ré}} + A_{\text{Pr}} && : \text{énergie libre du système} \\ -\partial G &= \Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} && : - \text{affinité du système} : \text{intensif (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} \\ &&& \text{voir (12)} \end{aligned} \right\} G \text{ et } A \text{ (extensifs) en J}$$

Les résultats numériques que nous donnons avec un grand nombre de décimales ne prétendent bien sûr pas à une quelconque précision expérimentale. Ils visent à montrer que, *en toute rigueur*, les grandeurs fixées (P par exemple) ou constante (K^*) se retrouvent à travers les grandeurs calculées.

3.1 Evolution à température et pression constantes

$$P_{\text{init}} = P = P^e = 4 \text{ bars}$$

$$G_{\text{Ré}} = \left[\mu_{\text{N}_2}^0 + 3\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln \frac{3^3 \cdot 2^4 (1-\xi)^4}{(2-\xi)^4} \right] \cdot (1-\xi) \quad (20)$$

$$G_{\text{Pr}} = \left[\mu_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln \frac{4\xi}{2-\xi} \right] \cdot 2\xi \quad (21)$$

$$G_{\text{TTP}} = G_{\text{Ré}} + G_{\text{Pr}} \quad (22)$$

$$A_{\text{TTP}} = G_{\text{TTP}} - n_{\text{tot}} RT = G_{\text{TTP}} - 2(2-\xi)RT \quad (23)$$

$$- \mathcal{A} = \frac{dG_{\text{TTP}}}{d\xi} = \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\xi^2 (2-\xi)^2}{3^3 (1-\xi)^4} \quad (24)$$

A l'équilibre :

$$\mathcal{A} = 0 \Rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{\xi^2 (2-\xi)^2}{3^3 (1-\xi)^4} \Rightarrow$$

$$\xi_{\text{TTP}}^e = 0,984636$$

$$\Rightarrow P_{\text{N}_2}^e = 3,0263039 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2}^e = 9,0789116 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P_{\text{NH}_3}^e = 3,878947845 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow P^e = 4 \text{ bars}$$

$$\Rightarrow K^* = 6,644 \cdot 10^5$$

3.2 Evolution à température et volume constants

$$V_{\text{init}} = V = V^e = 10^{-5} RT \text{ (m}^3\text{)}$$

$$\Rightarrow P \text{ (Pa)} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{RT \cdot 10^{-5}} \Rightarrow P \text{ (bars)} \text{ et } n_{\text{tot}} \text{ (moles)} \text{ s'expriment par le même nombre}$$

$$G_{R\xi} = [\mu^{\circ}\text{N}_2 + 3\mu^{\circ}\text{H}_2 + RT \ln 3^3(1-\xi)^4] (1-\xi) \quad (25)$$

$$G_{Pr} = [\mu^{\circ}\text{NH}_3 + RT \ln 2\xi] \cdot 2\xi \quad (26)$$

$$G_{TV} = G_{R\xi} + G_{Pr} \quad (27)$$

$$A_{TV} = G \cdot 2(2-\xi)RT \quad (28)$$

$$-\mathcal{A} = \frac{dA_{TV}}{d\xi} = \Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln \frac{(2\xi)^2}{3^3(1-\xi)^4} \quad (29)$$

A l'équilibre :

$$\mathcal{A} = 0 \Rightarrow \Delta_r G^{\circ} = -RT \ln \frac{4\xi^2}{27(1-\xi)^4} \Rightarrow$$

$$\xi_{TV}^e = 0,978505$$

\Rightarrow

$$P_{\text{N}_2}^e = \frac{n_{\text{N}_2}^e}{n_{\text{tot}}^e} \cdot n_{\text{tot}}^e = n_{\text{N}_2}^e = 2,1495 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2}^e = 6,4485 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Rightarrow P^e = 10,5550 \text{ bars} \neq 4 \text{ bars}$$

$$P_{\text{NH}_3}^e = 1,95701 \text{ bars}$$

$$\Rightarrow K^{\circ} = 6,645 \cdot 10^5 \text{ inchangé}$$

4. CONCLUSION

Pour conclure, nous avons donné au voisinage des valeurs d'équilibre, sur les figures 1 et 2, les graphes des fonctions A , G et $-A$ = $\Delta_r G$ en fixant arbitrairement :

$$\mu^{\circ}\text{N}_2 + 3\mu^{\circ}\text{H}_2 = 0 \quad \text{et} \quad \mu^{\circ}\text{NH}_3 = \frac{\Delta_r G^{\circ} - (\mu^{\circ}\text{N}_2 + 3\mu^{\circ}\text{H}_2)}{2} = - \frac{33215}{2}$$

Par un effet de grossissement recherché ($0,9846 \leq \xi \leq 0,9847$), elles illustrent exactement notre propos à savoir qu'à l'équilibre :

$-A = \Delta_r G = 0$ dans tous les cas (figure 1 et figure 2)

GTP passe par un minimum (figure 1)

ATV passe par un minimum (figure 2)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. ANTONIK, B.U.P. (1993), 755, 909-917.

NDLR

TABLES DE DONNEES THERMODYNAMIQUES

Il existe des tables de données thermodynamiques établies avec la pression standard $P^{\circ} = 1$ bar. Elles sont citées dans un article de l'Actualité Chimique (mai 1985, p53, traduction de Y. Jeannin d'un article de R.D.Freeman, Département de Chimie, Université d'Oklahoma. Stillwater, 74078 OKLAHOMA).

Références de tables :

* R.A.Robie, B.S.Hemingway et J.R.Fischer, <<Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 bar Pressure and at Higher Temperatures>>, Geological survey Bulletin, 1452, U.S. Government Printing Office, Washington,(1978).

* D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, R.H.Schuman, R.L.Nuttall and al., NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, (1984), 13.

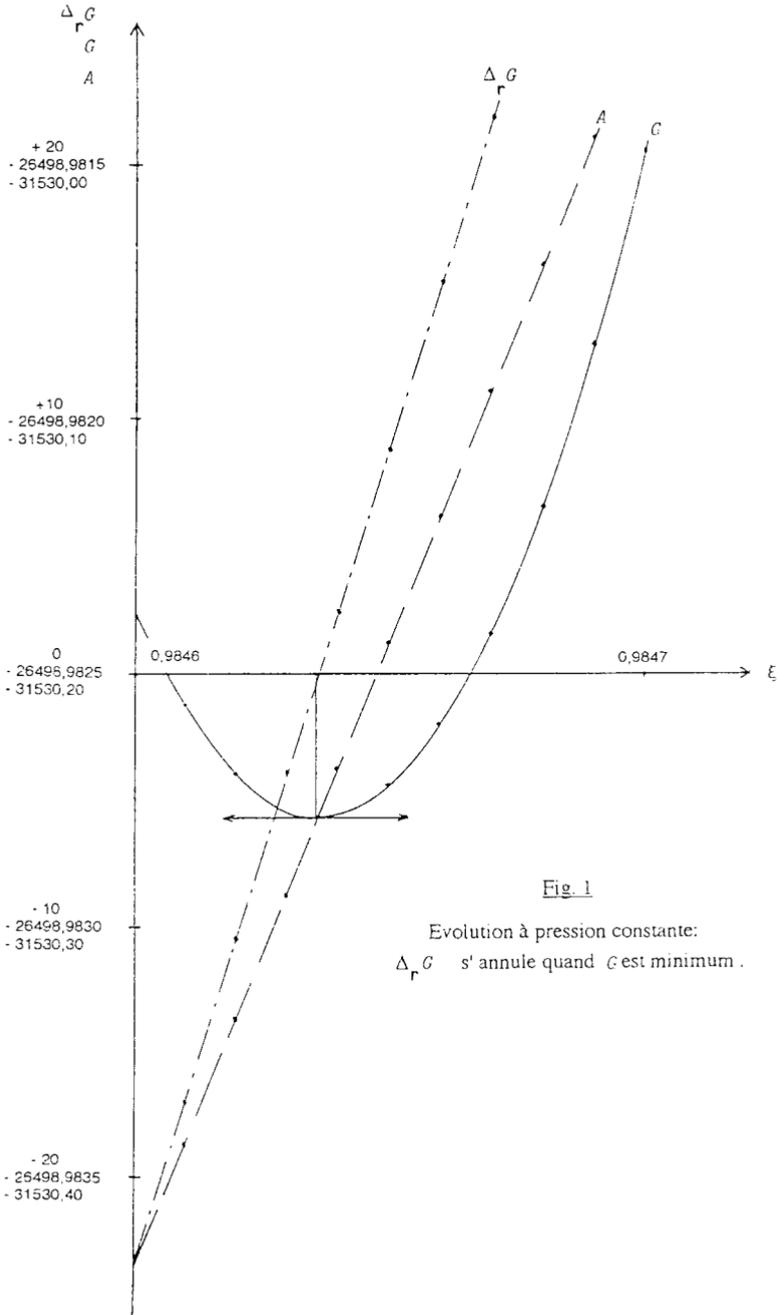


Fig. 1

Evolution à pression constante:
 $\Delta_r G$ s'annule quand G est minimum.

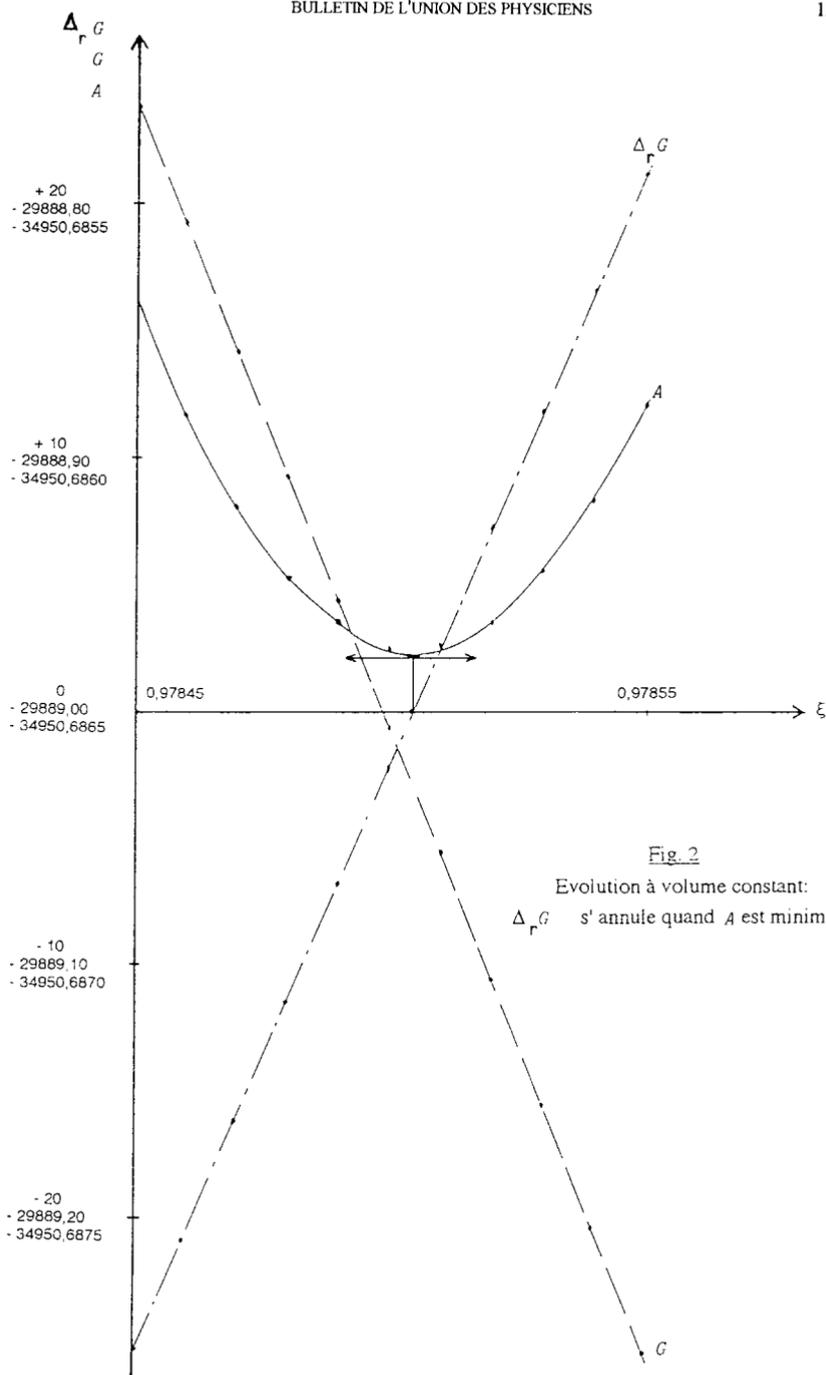


Fig. 2
Evolution à volume constant:
 $\Delta_r G$ s'annule quand A est minimum.