

CONSTANTE D'EQUILIBRE

ET ENERGIE LIBRE

Jean-Pierre HESSE,
ENCPB, 11, rue Pirandello,
75013 PARIS

Dans un article récent du BUP (N°755, p909), l'auteur fait état (§4 p 913) d'une contradiction apparente concernant la loi d'action des masses, à savoir : la constante d'équilibre relative à une réaction chimique à volume constant devrait être différente de celle de la même réaction se déroulant à pression constante. Or classiquement on démontre que cette constante ne dépend que de la température.

Les valeurs numériques expérimentales de l'enthalpie libre standard et de l'énergie libre standard de réaction ainsi que de la constante d'équilibre dans les exemples concrets montrent à l'évidence que c'est la constante K_1^0 définie par la relation $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_1^0$ qui est représentative de la loi d'action des masses et non la constante K_2^0 définie par $\Delta_r A^0 = -RT \ln K_2^0$.

En fait implicitement l'auteur s'appuie sur une extrapolation des résultats de la démonstration classique de la loi d'action des masses obtenue en travaillant sur l'enthalpie libre d'un système maintenu à température et pression constantes, à celle que l'on devrait pouvoir mener identiquement en travaillant sur l'énergie libre du système maintenu cette fois à température et volume constants. Or cette extrapolation n'est pas licite, car, si dans le premier cas, on peut utiliser le caractère extensif de G exprimé en fonction des variables T et P , toutes deux intensives, il n'est pas possible de la faire pour A en fonction des variables T et V dont la dernière est extensive.

Voyons donc les choses d'un peu plus près :

A volume constant, l'équilibre chimique s'exprime en écrivant, conformément au deuxième principe que :

$$dA = 0 \text{ à } T \text{ et } V \text{ constants}$$

$$(dA)_{T,V} = \sum_i \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T,V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1)$$

On ne peut utiliser immédiatement (alors que ce serait possible si A était exprimée en fonction de T et P) le théorème d'Euler s'appliquant aux fonctions homogènes de degré 1 et exprimant le caractère extensif de A . Il faut d'abord exprimer

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2)$$

Soit puisque

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -P \quad \text{il vient :}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} + P \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial (A + P V)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

d'où :

$$(dA)_{T, V} = (dG)_{T, P} \quad (3)$$

On voit donc, par la relation (3), que la condition d'équilibre à volume constant est la même que celle correspondant à un système évoluant à pression constante. Poursuivons les calculs dans le cas d'un mélange de gaz parfaits en reprenant l'équation (2) :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \frac{R T}{P}$$

en prenant en compte l'hypothèse des gaz parfaits

On obtient finalement

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} + R T$$

Le théorème d'Euler appliqué à $A(P, T, n_i)$ donne :

$$A = \sum_i n_i \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i}$$

Dans un mélange parfait de gaz parfaits $A = \sum_i n_i \bar{A}_i(p_i, T)$ où $\bar{A}_i(p_i, T)$ représente l'énergie libre molaire à la pression p_i , qui est la pression partielle du constituant i dans la mélange.

$$\text{Donc } \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = \bar{A}_i(p_i, T) \text{ et par suite } \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j \neq i} = \bar{A}_i(p_i, T) + RT$$

En revenant à (1) :

$$(dA)_{T, V} = \sum_i (\bar{A}_i(p_i, T) + RT) dn_i$$

$$(dA)_{T, V} = \sum_i \bar{A}_i(p_i, T) dn_i + RT \sum_i dn_i$$

On peut à présent chercher l'expression de la constante d'équilibre en fonction de $\Delta_r A^0 = \sum_i \nu_i \bar{A}_i^0$:

$$(dA)_{T, V} = \left[\left(\sum_i \nu_i \bar{A}_i(p_i, T) \right) + RT \left(\sum_i \nu_i \right) \right] d\xi$$

où les coefficients ν_i sont positifs pour les produits de la réaction et négatifs pour les réactifs et ξ l'avancement de la réaction.

L'énergie libre molaire d'un gaz parfait est donnée par la relation :

$$\bar{A}_i = \bar{A}_i^0 + RT \ln(p_i / P^0)$$

d'où

$$(dA)_{T, V} = \left[\Delta_r A^0 + RT \left(\sum_i \nu_i \right) + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \right] \right] d\xi$$

La condition d'équilibre $(dA)_{T, V} = 0$ conduit à une constante K_2^0 :

$$\Delta_r A^0 + RT \left(\sum_i \nu_i \right) + RT \ln K_2^0 = 0$$

et non à :

$$\Delta_r A^0 + RT \ln K_2^0 = 0$$

Enfin, comme $\Delta_r A^0 = \Delta_r G^0 - RT \sum_i \nu_i$, on note que l'expression

$\Delta_r A^0 + RT \sum_i \nu_i$ qui définit la constante K_2^0 est une quantité égale à $\Delta_r G^0$, ce

qui montre que la constante d'équilibre à volume constant est identique à celle que l'on définit à pression constante. On retrouve donc bien le fait que la constante d'équilibre ne dépend que de la température et non des autres conditions dans lesquelles le système atteint son équilibre.

Ces résultats confirment la relation proposée par l'auteur de l'article que j'ai cité plus haut, à savoir :

$$\Delta_r A^0 = -RT \ln(K_2^0 e^{\sum \nu_i})$$

relation en accord avec les valeurs expérimentales.