

A propos de constantes d'équilibre

par Pierre DELORME,
Lycée Henri IV, Paris.

Il me semble qu'il règne actuellement un certain « terrorisme » intellectuel à propos des constantes d'équilibre. Le mot est sans doute un peu fort, j'en conviens, et volontiers provocateur, mais il fournit tout de même une bonne image. Et l'on est quelque peu agacé par des prises de position péremptoires qui font fi de la complexité d'une réalité tout en nuances et de la liberté qui doit être laissée à l'enseignant quant au choix d'une démarche pédagogique. Quand il n'y a rien d'évident, pourquoi une autorité « supérieure » devrait-elle trancher ?

De quoi s'agit-il ? Je cite d'abord deux exemples précis :

Programme de la classe de Biologie - Mathématiques Supérieures, B.O. n° 25 du 21-6-1984 :

« On admettra la loi dite « d'action de masses »... ; on utilisera la constante thermodynamique d'équilibre à l'exclusion de toutes autres. »

Rapport du Concours C des E.N.S. Ulm et Sèvres 1983 - Chimie :

« Une constante d'équilibre thermodynamique est assurément un chiffre sans unité ($K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$)... ».

Affirmation, certes, tempérée par une remarque finale :

« Si l'on doit faire intervenir des unités, il s'agit d'une constante d'équilibre *apparent* », mais le sens n'en est pas très clair.

Ensuite, plus généralement, je crois pouvoir dire que certains ne jurent plus, actuellement, que par cette « constante thermodynamique » K , constante sans dimensions. C'est la dernière trouvaille qui fait fureur.

Pour poser le problème, je raisonnerai sur un équilibre chimique en phase gazeuse, avec éventuellement une ou plusieurs phases solides. Les gaz sont parfaits et les solides de volume pratiquement invariable. Les notations sont suffisamment classiques pour qu'il soit inutile de les expliciter.

Le potentiel chimique d'un gaz i est :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

où p_0 est une pression de référence : $p_0 = 1 \text{ atm}$ ou $p_0 = 100 \text{ kPa}$ ($= 1 \text{ bar}$), peu importe, là n'est pas la question ; soit $p_0 = 1 \text{ atm}$ pour fixer les idées (*).

A l'équilibre, l'affinité chimique est nulle :

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

On en tire la loi d'action de masses (LAM) :

$$\pi_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = K$$

avec :
$$\ln K = - \frac{\Delta G^0(T)}{RT}.$$

K est la constante dite thermodynamique de la LAM, sans dimen-

sions. $\frac{p_i}{p_0} = a_i$ est l'activité du gaz i .

Il en résulte :

$$\pi_i p_i^{\nu_i} = K p_0^{\Delta \nu} = Kp.$$

C'est une autre forme de la même loi d'action de masses ; Kp est la constante que l'on peut qualifier de « relative aux pressions partielles » de la LAM.

K étant sans dimensions, Kp est dimensionnée dans le cas général où $\Delta \nu = \sum_i \nu_i \neq 0$.

Il y a donc au moins deux constantes d'équilibre.

Comme la pression de référence p_0 est prise égale à 1 atm , on a $Kp = K \text{ atm}^{\Delta \nu}$:

Kp et K sont numériquement égales si, dans Kp , les pressions sont exprimées en atmosphères.

Voilà les faits, que j'ai peut-être la naïveté de croire incontestables.

C'est à partir d'ici que le conflit va se présenter.

(*) *N.D.L.R.* : La pression de référence, selon la recommandation de l'I.U.P.A.C. doit être prise égale à 1 bar , soit 10^5 Pa . Voir l'article de C. MESNIL, « Etats standards » pages 1063-1071 de ce B.U.P.

On peut choisir trois attitudes, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients :

— On conserve les deux constantes : c'est l'attitude « normale ».

Avantage : les choses sont claires.

Inconvénient : il y a deux constantes, trop « proches l'une de l'autre ». Mais, après tout, est-ce si complexe et si subtil ?

— On privilégie K_p , constante dimensionnée : c'est l'attitude qui a longtemps prévalu dans l'enseignement parce qu'on appliquait la LAM sans calculer la constante à partir du ΔG° de la réaction.

La LAM s'écrit alors simplement avec les pressions partielles : $\pi_i p_i^{\nu_i} = K_p$.

Mais, si l'on veut calculer K_p , il faut écrire :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ (T)}{RT}$$

en précisant que ce K_p est exprimé avec des pressions en atmosphères.

(De la même manière, on écrit alors le potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$).

— On privilégie K , constante non dimensionnée : c'est l'attitude que certains voudraient absolument promouvoir aujourd'hui — le classique coup de barre à 180°.

Pour calculer K , pas de problème : $\ln K = - \frac{\Delta G^\circ (T)}{RT}$. Mais

la LAM s'écrit : $\pi_i a_i^{\nu_i} = \pi_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = K$.

Si on ne veut pas être obligé d'avoir recours aux activités a_i ,

il faut alors remarquer que $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ est numériquement égal

à p_i si p_i est exprimé en atmosphères. A partir de là, on peut écrire la LAM $\pi_i p_i^{\nu_i} = K$ si les pressions sont en atmosphères.

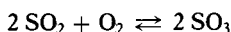
Les deux dernières attitudes sont évidemment tout à fait semblables : choisir l'une au détriment de l'autre détruit la symétrie.

Quel est le meilleur choix du point de vue pédagogique ? Peut-être le premier : K et K_p . En tout cas, je refuse de me prononcer entre K ou K_p . A chacun son idée.

Je terminerai en montrant l'intérêt que peut présenter l'uti-

lisation de Kp pour prouver que tous les avantages ne sont pas du même côté : une manière de réhabiliter cette « bonne vieille constante ». Pour cela, j'utiliserai trois exemples :

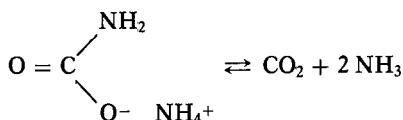
- Si on dit : « La constante d'équilibre relative aux pressions partielles pour l'équilibre de synthèse du trioxyde de soufre est $Kp = 34 \text{ atm}^{-1}$ », on sait que l'on écrit la réaction :



et non $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ (ce qui est tout aussi « naturel »).

Il n'y a pas besoin de préciser davantage, l'unité apporte l'information nécessaire. Par contre, la constante K est relative à une écriture de réaction, qu'il faut donc spécifier.

- Exercice : Le carbamate d'ammonium se dissocie suivant l'équilibre :



1. On en introduit un excès dans un récipient clos. La pression est $p_i = 6,6 \text{ cm}$ de mercure. Calculer la constante d'équilibre.

2. En plus de l'excès de carbamate, on introduit de l'ammoniac à la pression initiale $p_a = 9 \text{ cm}$ de mercure. Calculer la pression totale à l'équilibre p_2 .

Solution du « chimiste qui connaît Kp » :

$$1. \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{p \text{NH}_3}{2} = \frac{p_1}{3}.$$

$$\text{LAM : } p \text{CO}_2 \times p \text{NH}_3^2 = Kp.$$

$$Kp = \frac{p_1}{3} \times \left(\frac{2 p_1}{3}\right)^2 \quad Kp = 42,6 \text{ (cm de mercure)}^3.$$

$$2. \quad p \text{NH}_3 = p_a + 2 p \text{CO}_2.$$

$$\text{LAM : } p \text{CO}_2 \times (p_a + 2 p \text{CO}_2)^2 = Kp.$$

$$4 p \text{CO}_2^3 + 4 p_a p \text{CO}_2^2 + p_a^2 p \text{CO}_2 - Kp = 0$$

ou :

$$4 p \text{CO}_2^3 + 36 p \text{CO}_2^2 + 81 p \text{CO}_2 - 42,6 = 0$$

$$p \text{CO}_2 = 0,44 \text{ cm de mercure.}$$

$$p_2 = p \text{CO}_2 + p \text{NH}_3 = p_a + 3 p \text{CO}_2 \quad p_2 = 10,3 \text{ cm de mercure.}$$

Solution du « chimiste qui ne connaît que K », rigoureux et conséquent :

$$1. \quad p \text{ CO}_2 = \frac{p \text{ NH}_3}{2} = \frac{p_1}{3}.$$

Pression de référence : $p_0 = 1 \text{ atm} = 76 \text{ cm de mercure}$.

$$\text{LAM : } \frac{p \text{ CO}_2}{p_0} \times \left(\frac{p \text{ NH}_3}{p_0} \right)^2 = K.$$

$$K = \frac{p_1}{3 p_0} \times \left(\frac{2 p_1}{3 p_0} \right)^2 \quad K = 9,70 \cdot 10^{-8}.$$

$$2. \quad p \text{ NH}_3 = p_a + 2 p \text{ CO}_2.$$

$$\text{LAM : } \frac{p_0}{p \text{ CO}_2} \times \left(\frac{p_0}{p_a + 2 p \text{ CO}_2} \right)^2 = K.$$

Ici, deux possibilités : ou bien on calcule $\frac{p_a}{p_0}$, on pose

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{p \text{ CO}_2}{p_0} \text{ et l'on écrit l'équation en } a_{\text{CO}_2}; \text{ ou bien on déve-}$$

loppe l'expression précédente :

$$4 p \text{ CO}_2^3 + 4 p_a p \text{ CO}_2^2 + p_a^2 p \text{ CO}_2 - K p_0^3 = 0$$

$$4 p \text{ CO}_2^3 + 36 p \text{ CO}_2^2 + 81 p \text{ CO}_2 - 42,6 = 0$$

$$p_2 = 10,3 \text{ cm de mercure}.$$

Cette deuxième solution, celle du « chimiste à qui Kp n'a pas été présenté », n'est pas d'une complication extrême, mais enfin elle n'est tout de même pas plus simple que la première ! Dans l'équation en $p \text{ CO}_2$, on voit d'ailleurs apparaître, sous la forme $K p_0^3$, un Kp qui n'ose pas avouer son nom.

— Le pH d'une solution d'acide faible de constante d'acidité K_A et de concentration c est donné par la relation simple

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log c), \text{ qui correspond à } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{CK_A},$$

lorsque les conditions $\sqrt{\frac{K_A}{c}} \ll 1$ et $CK_A \gg P_e$ sont vérifiées.

Si un élève « traduit » cela en $[H_3O^+] = CK_A$ lorsque $\sqrt{\frac{K_A}{c}} \ll 1$ et $\sqrt{CK_A} \gg P_e$, je lui dis qu'il se trompe *parce*

que deux des trois relations ne sont pas homogènes. Pourrais-je lui faire cette remarque si j'avais fait choix de constantes d'action de masses K_A et P_e non dimensionnées ? Et, bien entendu, il est tout à fait clair que, dans l'esprit des tenants des constantes non dimensionnées, c est une concentration dans l'énoncé du problème et une activité, donc un nombre, dans les relations. Etonnant, n'est-ce pas ? dirait un humoriste.

On me fera peut-être remarquer qu'il n'y a, dans tout cela, pas de quoi fouetter un chat. Oui, justement, j'allais le dire ; alors, que le rédacteur de programme laisse la liberté au professeur, que l'interrogateur accepte les différents points de vue. Une seule chose est blâmable : l'étroitesse de vue.
