

Cours 12 – Équilibre chimique

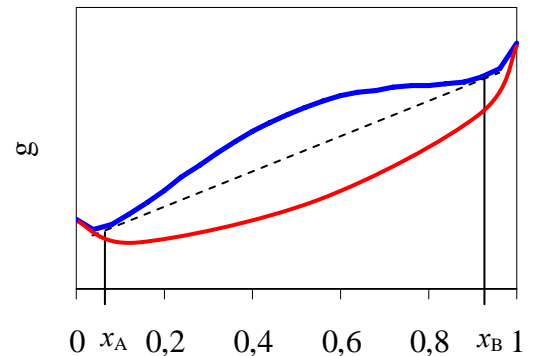
Survol

- changement de phase dans les substances réelles
 - Soudure
 - Eau salée
- potentiel chimique d'une solution
 - Osmose
 - Équilibre de réaction
 - pH de l'eau pure

Substance réelles

Quant on a affaire à un mélange réel, les interactions peuvent faire en sorte que le mélange ne soit pas favorable. À haute température, les phases se mélangeront car le terme $T\Delta S$ de G associé à l'entropie de mélange dominera. À plus basse température, lorsque les interactions dominent, un mélange homogène serait instable et le mélange va spontanément se séparer en deux phases :

- une phase avec une fraction x_A de molécules de type 1
 - une phase avec une fraction x_B de molécules de type 1
- g, la somme de l'énergie de Gibbs des phases séparées, suivra la tangente aux deux abaissements selon la composition x .



Changement de phase dans les mélanges

Examinons maintenant la fusion ou solidification d'une phase mélangée. Selon le diagramme précédent, l'énergie de Gibbs g d'un métal pur tend à diminuer pour les petites concentrations d'impuretés. Si on tente d'en mettre davantage, cela stresse le réseau cristallin et g augmente. Il y a donc dans chaque cas une concentration qui minimise g et qui sera favorisée dans l'alliage.

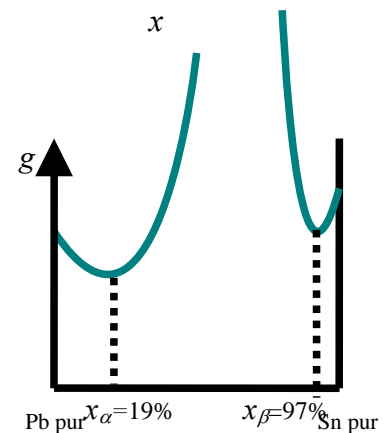
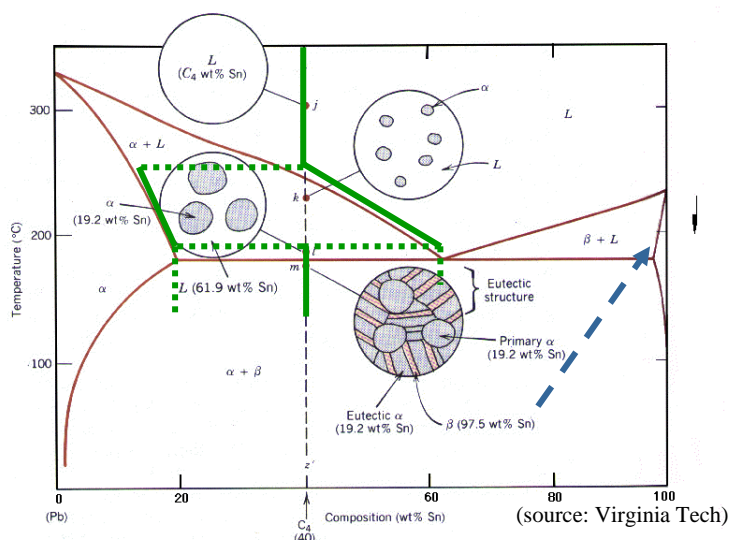


Diagramme de phase du mélange étain-plomb :



Le diagramme implique une séparation de phases solides en équilibre avec une phase liquide homogène.

L'eau salée

Le diagramme de phase de l'eau salée présente des caractéristiques similaires à celui de l'étain-plomb, notamment un eutectique, situé à -21.1°C et 23.3% en poids de sel.

Un nouveau paramètre

- Deux systèmes en équilibre thermique ont la même température.
- Deux systèmes en équilibre mécanique ont la même pression.
- Quelle quantité sera la même pour deux systèmes libres d'échanger des particules?
- L'entropie $S_{total}=S+S'$ pour un système A capable d'échanger des particules avec A' dépend de l'énergie E , E' et du nombre de particules N , N' : $S_{total}(E,N)$

- À l'équilibre $\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial E}\right)_{N,V} = 0$, $\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N}\right)_{E,V} = 0$.

- La première condition implique $T=T'$
- Comme $S_{total}=S+S'$, la deuxième condition implique

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E',V'}$$

- Par convention (et commodité), nous définissons

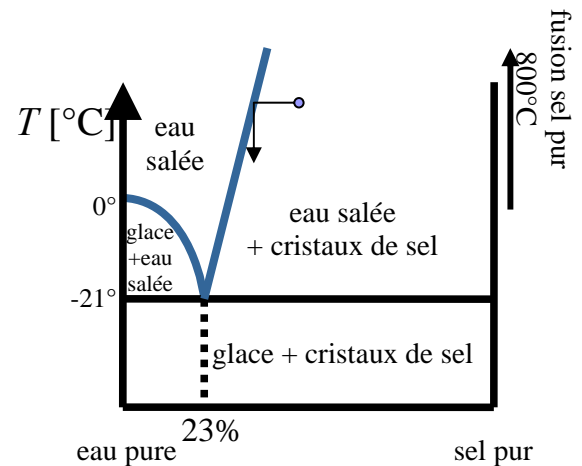
$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

- À l'équilibre $\mu = \mu'$.
- Notre relation fondamentale devient donc:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

soit $dE = TdS - pdV + \mu dN$

- on note de cette dernière relation que
 - o $\mu dN = dE - TdS + pdV = dG$ ou, si on intègre, $G = \mu N$
 - o autrement dit, μ est à toute fin pratique l'énergie de Gibbs par molécule...
 - o si vous ajoutez une molécule au système, l'énergie de Gibbs augmente de μ



Potentiel chimique d'une solution

Une solution diluée est un mélange pour lequel x est petit. On peut donc considérer qu'il n'y a pas d'interactions entre les N_B molécules constituant le soluté car les molécules de type B ne sont entourées que de molécules de type A.

Pour une substance pure (ici le solvant pur)

$$G = N_A \mu_0, \quad \mu_0 = \mu_0(p, T)$$

Calculons la correction au potentiel chimique causée par les interactions solvant-soluté, toujours dans l'approximation du soluté dilué. On sait que $G = E + pV - TS$. À cause du mélange, par rapport aux substances séparées, l'entropie augmentera par

$$\Delta S = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k \ln \frac{\overbrace{(N_A + N_B)(N_A + N_B - 1) \dots (N_A + 1)}^{N_B \text{ termes}}}{N_B!}$$

$$\approx k \ln \frac{N_A^{N_B}}{N_B!} \text{ si } N_A \gg N_B$$

$$\Rightarrow \Delta S = k(N_B \ln N_A - N_B \ln N_B + N_B)$$

On calcule alors G comme la somme du potentiel chimique du solvant et du soluté, auquel on ajout le terme d'entropie de mélange $T\Delta S$

$$\Rightarrow G = N_A \mu_0(p, T) + N_B f(p, T) - kT(N_B \ln N_A - N_B \ln N_B + N_B)$$

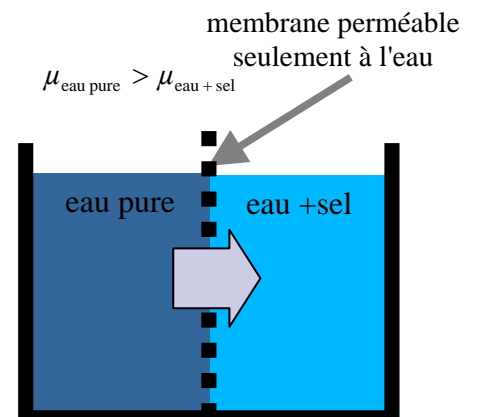
où $f(p, T)$ représente, dans une situation de soluté dilué, l'interaction des molécules de solvant B avec ses voisines, supposées être toutes des molécules de solvant A. Ainsi,

$$\mu_{\text{solvant}}(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{p, T, N_B} \approx \mu_0(p, T) - \frac{N_B}{N_A} kT$$

$$\mu_{\text{soluté}}(p, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{p, T, N_A} \approx f(p, T) + kT \ln \frac{N_B}{N_A}$$

Pression osmotique

Considérons un récipient séparé en deux par une membrane qui ne laisse passer que les molécules d'eau. Comme le potentiel chimique de la solution est plus bas (par $-kTN_B/N_A$), les molécules d'eau auront tendance à traverser du côté solution jusqu'à ce que la pression de la colonne d'eau, qui s'est élevée du côté solution, exerce une force qui équilibre la différence d'énergie libre. Il y a donc augmentation de pression côté solution.



$$\mu_0^{eau}(p_{gauche}, T) = \mu_0^{solvant}(p_{droite}, T) - kT \frac{N_B}{N_A}$$

$$\mu_0^{solvant}(p_d, T) \approx \mu_0^{eau}(p_g, T) + (p_d - p_g) \underbrace{\frac{\partial \mu_0}{\partial p}}_{V/N} \rightarrow \frac{G}{N} = \mu_0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\Rightarrow (p_d - p_g) \frac{V}{N_A} = kT \frac{N_B}{N_A}$$

C'est la formule de van't Hoff, normalement écrite sous la forme

$$\Delta p = \frac{n_{sel}}{V} RT \quad (\leftrightarrow pV = nRT)$$

et qui indique qu'il s'établira ainsi une "pression osmotique". Elle ressemble à l'équation des gaz parfait, cette dernière étant aussi une bonne approximation pour les gaz dilués.

- Cette pression est notamment responsable du fait que les cellules vivantes ont tendance à être sphériques.
- On peut arriver à dé-saliniser ou purifier l'eau par "osmose inverse" en appliquant une pression côté solution.
- Elle dépend de la concentration molaire : n/V

Équilibre dans une réaction chimique

Dans une réaction chimique, la condition d'équilibre implique que

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Par exemple, pour $H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-$, on a

$$\mu_{H_2O} dN_{H_2O} + \mu_{H^+} dN_{H^+} + \mu_{OH^-} dN_{OH^-} = 0$$

Or, lorsque $dN_{H_2O} = -1$, $dN_{H^+} = dN_{OH^-} = 1$

donc $\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$ à l'équilibre.

Comme la concentration en ions H^+ et OH^- sera faible, on peut les traiter comme soluté, et

$$\mu_{H_2O} - kT \underbrace{\left(\frac{N_{H^+} + N_{OH^-}}{N_{H_2O}}\right)}_{\sim 10^{-7} \Rightarrow \text{négligeable}} = \mu_{H^+} + kT \underbrace{\ln(m_{H^+})}_{\approx -16} + \mu_{OH^-} + kT \ln(m_{OH^-})$$

on aura donc

$$\underbrace{\frac{N_{Avo}}{R}}_R kT \ln(m_{H^+} m_{OH^-}) = N_{Avo} (\mu_{H^+} + \mu_{OH^-} - \mu_{H_2O}) = \Delta g_{H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-}$$

Soit $K = m_{H^+} m_{OH^-} = e^{-\Delta g / RT}$, $\Delta g = \Delta g_{H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-} = 80 \text{ kJ/mol} = 0,8 \text{ eV}$

où K est appelé la constante d'équilibre d'une réaction chimique. Pour l'eau on aura donc $K = m_{H^+} m_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-14}$

et comme la proportion de H^+ est nécessairement égale à celle de OH^- , on aura donc dans une mole d'eau pure

$$m_{H^+} = m_{OH^-} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ moles de } H^+ \text{ et } OH^-$$

ainsi, le pH de l'eau sera de 7.

(pH = $-\log_{10}$ de la concentration de protons)

À retenir

- Changements de phase dans les mélanges
 - o g d'une substance pure tend à diminuer pour de petites concentrations d'impuretés: entropie
 - o si on tente d'en ajouter davantage, les interactions augmentent: g peut augmenter
 - contraintes dans le réseau cristallin
 - affinité chimique
- Synthèse d'un alliage:
 - o formation de différentes phases (e.g. α , β)
 - o la concentration des lignes de séparation de phase correspondent aux points tangents des énergies de Gibbs de chaque phase
 - o la séparation permet donc de minimiser g total
- Potentiel chimique
 - o $\mu_1 = \mu_2$ à l'équilibre d'échange de particules
 - o μ diminue avec la concentration d'un soluté
 - Effet de l'entropie de mélange
 - Responsable de la pression osmotique
 - o Permet de calculer la concentration des ions dans une solution (e.g. eau) connaissant l'énergie libre de dissociation d'une molécule

Fin de la matière sur laquelle portera l'intra