

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 2.2. Équilibres

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :
<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

Chap. 2 Equilibres: Plan

- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas de CO₂
- 2.3. Dissolution - précipitation
- 2.4. Complexation, chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo - réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

2.2. Dissolution des gaz:

Plan

- 2.2.1. Equilibre gaz – eau (rappels)
- 2.2.2. Dissolution du CO₂ : réactions
- 2.2.3. Dissolution du CO₂ en milieu fermé
- 2.2.4. Dissolution du CO₂ en milieu ouvert
- 2.2.5. Dissolution d'autres gaz
- 2.2.6. Composés organiques volatils
- 2.2.7. Conclusion



2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ **Loi de Henry:** $A_{\text{gaz}} \rightleftharpoons A_{\text{aq}}$

■ **Constantes d'équilibre**

$\Rightarrow K_D = (A_{\text{aq}}) / (A_{\text{gaz}})$ unité: m^3 / L

$\Rightarrow K_H = (A_{\text{aq}}) / p_A = K_D / RT$ unité: M / atm

car $(A_{\text{gaz}}) \cong [A_{\text{gaz}}] = n_A / V = p_A / RT$

■ **Solubilité**

$\Rightarrow [A^\circ_{\text{aq}}] \cong (A^\circ_{\text{aq}}) = K_H p_A$

\Rightarrow Solubilité augmente si K_H augmente

2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ Constantes d'équilibre des gaz (M/atm) → § 2.2.5

Gaz	Solution	K_H à 25°C	pK_H à 25°C
O ₃	O ₃	10 ⁻²	2
CO ₂	H ₂ CO ₃	3,39 10 ⁻²	1,47
H ₂ S	H ₂ S	0,105	0,98
SO ₂	H ₂ SO ₃	1,25	- 0,097
NH ₃	NH ₃	57	- 1,75
HNO ₂	HNO ₂	65,8	- 1,82
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	766	- 2,88
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	7,5 10 ⁵	- 5,87

Solubilité croissante

2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ Systèmes fermés

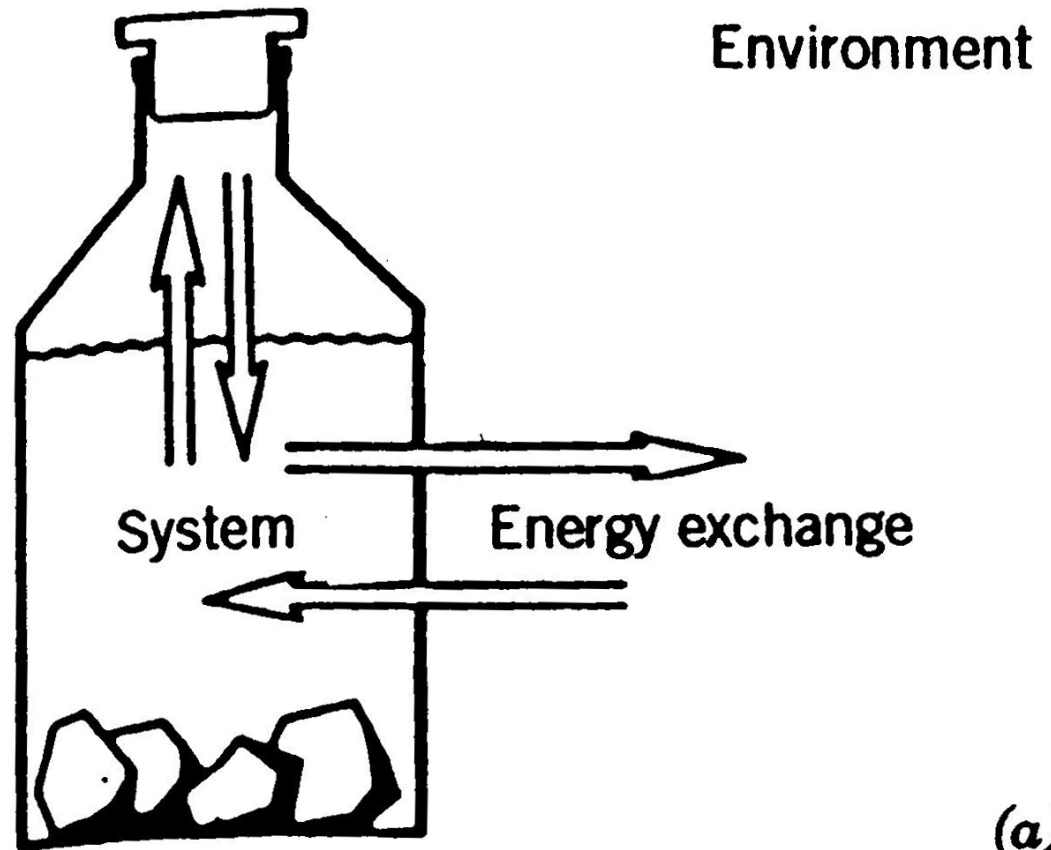
- ⇒ Eau en contact avec un volume LIMITE de gaz
- ⇒ $n_{A, gaz} + n_{A, aq} = \text{constante}$
- ⇒ Exemple: nuages ou brouillards

■ Systèmes ouverts

- ⇒ Eau en contact avec un volume INFINI de gaz
- ⇒ $p_A = \text{constante}$
quelque soit la composition de la solution
- ⇒ Exemple: équilibre entre eau de surface et atmosphère

2.2.1. Equilibre gaz – eau

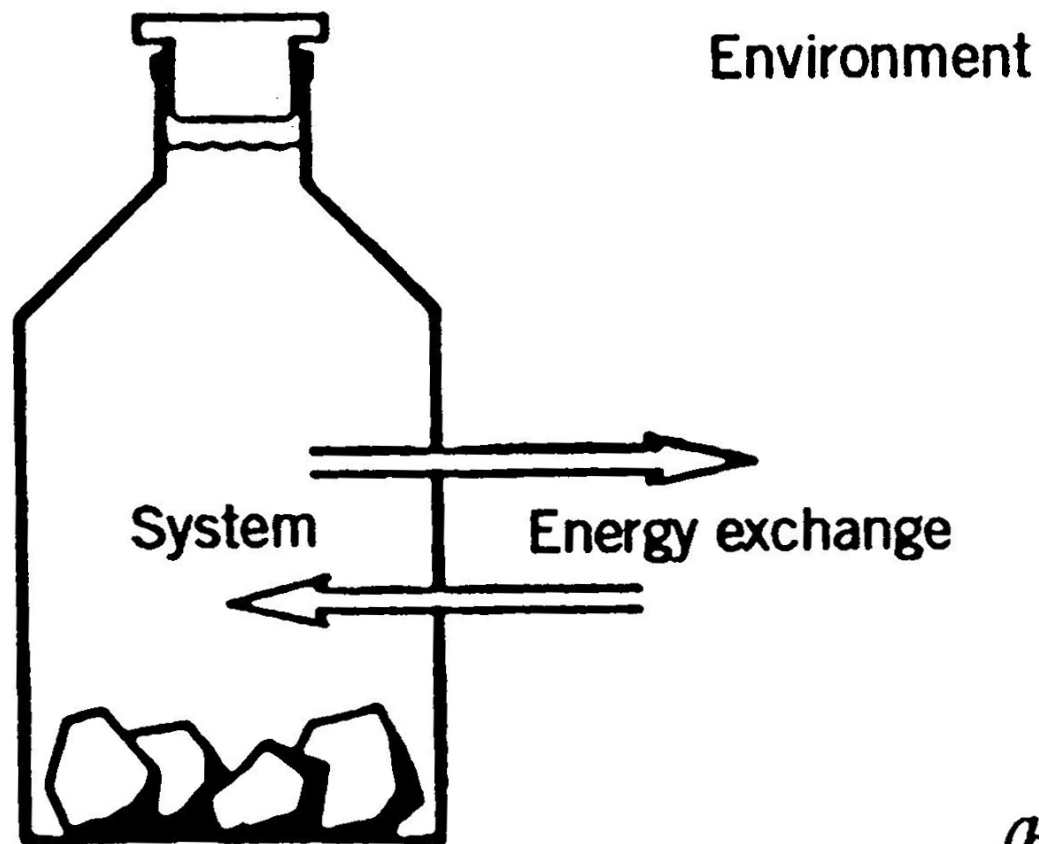
- Systèmes fermés avec échange de phase



Stumm & Morgan, 1996

2.2.1. Equilibre gaz – eau

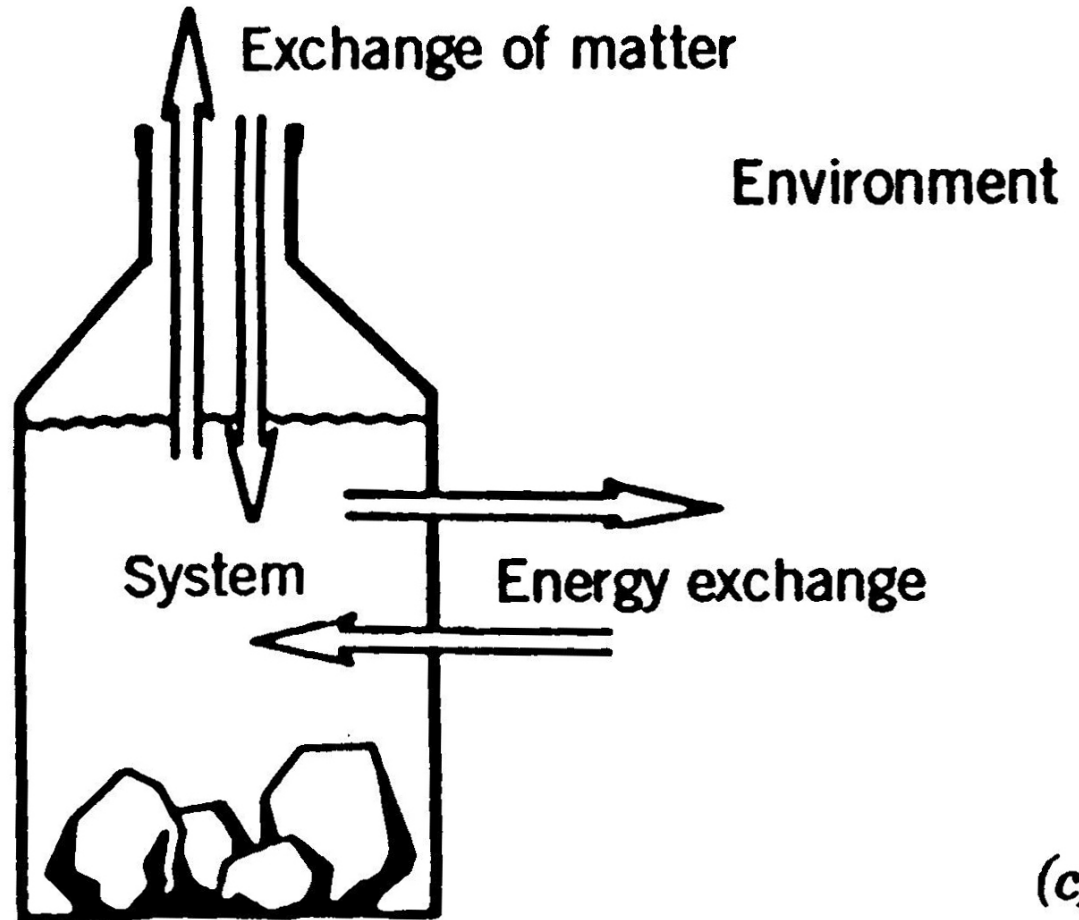
- Systèmes fermés sans échange de phase



Stumm & Morgan, 1996

2.2.1. Equilibre gaz – eau

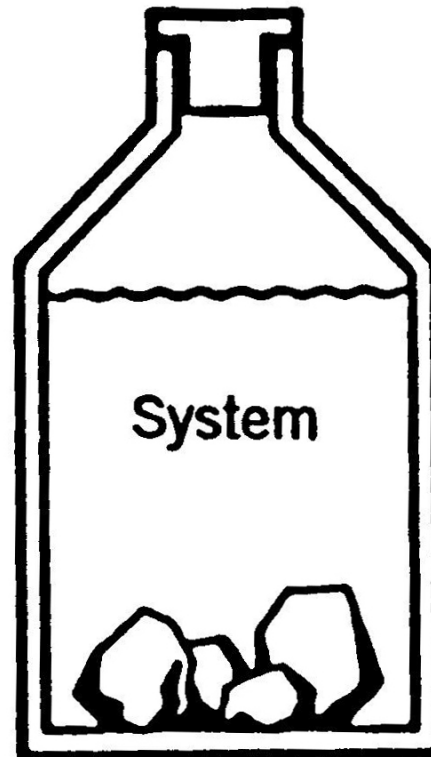
- Systèmes ouverts avec échange de phase



Stumm & Morgan, 1996

2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ Systèmes isolés



Environment

Stumm & Morgan, 1996

2.2.1. Equilibre gaz – eau

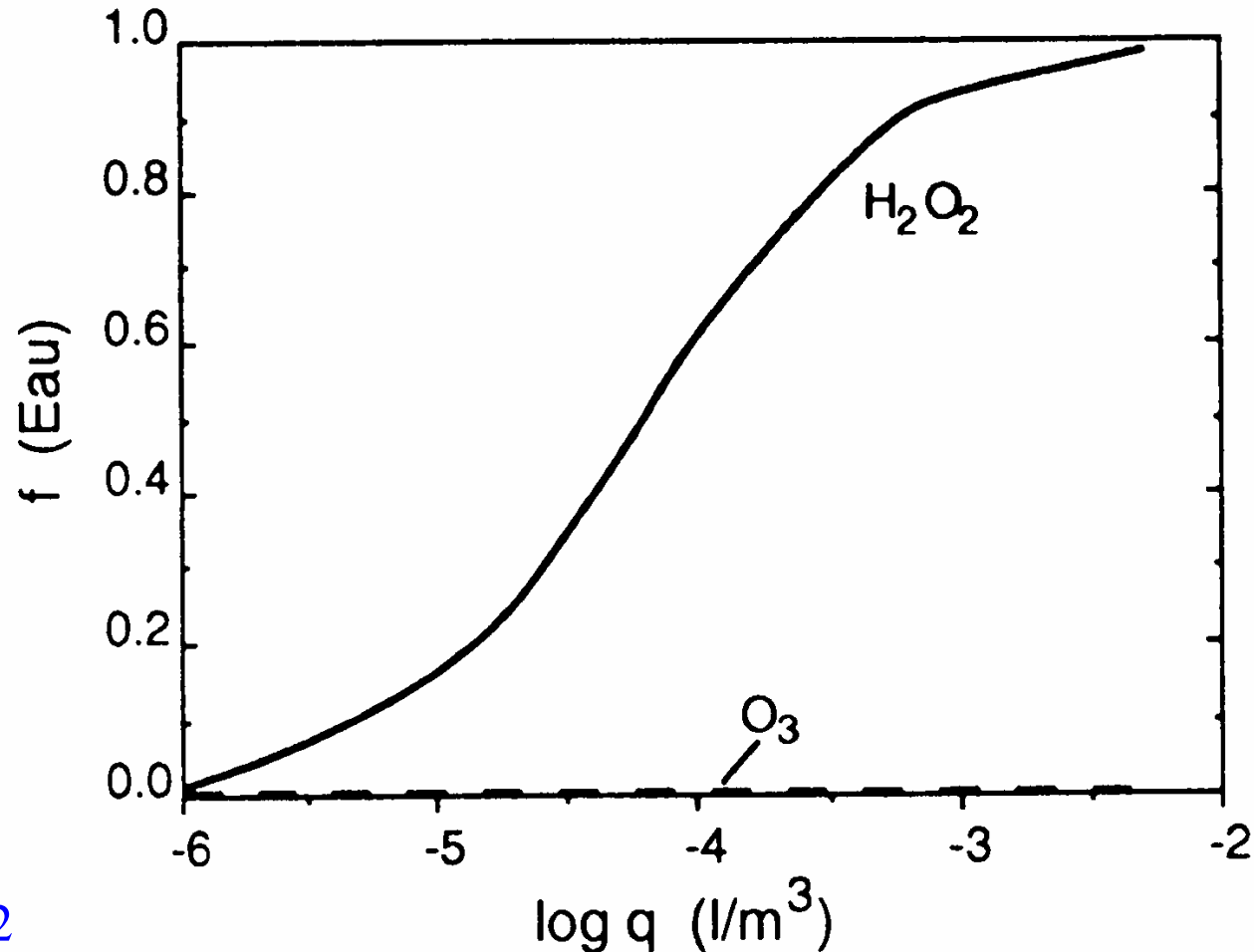
■ Systèmes fermés

- ⇒ $n_{A, gaz} + n_{A, aq} = \text{constante}$
- ⇒ Exemple: nuages ou brouillards
- ⇒ Volume = q litre d'eau par m³ d'atmosphère
 - $q = 10^{-6}$ à 10^{-2} L/m³
- ⇒ Selon la valeur de K_H la variation de q modifie la proportion de A dans chaque phase
 - Ozone: $K_H = 10^{-2}$ M/atm → (O_{3aq}) ≅ 0% pour toutes valeurs de q → Même résultat pour CO₂
 - H₂O₂: $K_H = 7,5 \cdot 10^5$ M/atm → (H₂O_{2aq}) ≅ 0% si $q = 10^{-6}$ et (H₂O_{2aq}) ≅ 100% si $q = 10^{-2}$ L/m³

2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ Fraction de O_3 & H_2O_2 dans nuages

⇒ Selon q la fraction de H_2O_2 dans les nuages change !



Sigg, Stumm & Behra, 1992

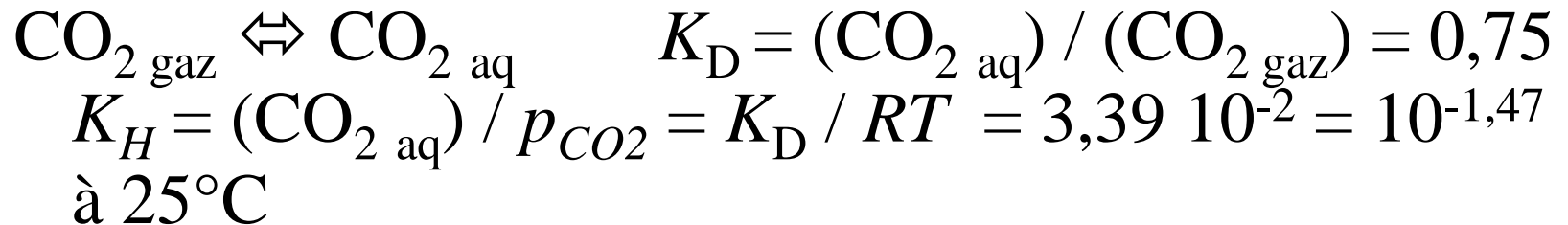
2.2.1. Equilibre gaz – eau

■ Des questions ?



2.2.2. Dissolution de CO₂ : réactions

■ Dissolution



■ Solvation



⇒ Donc CO₂_{aq} majoritaire et

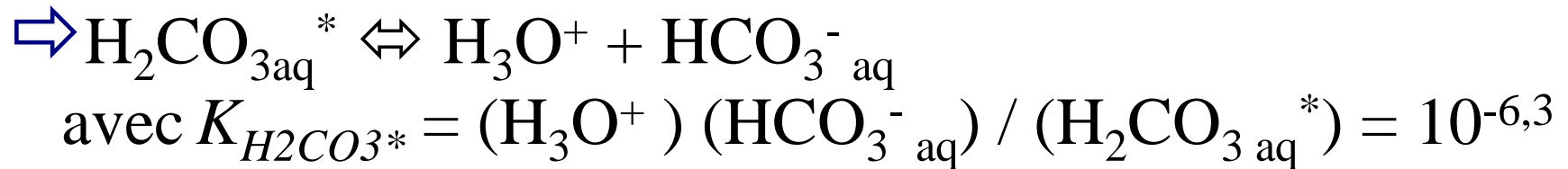
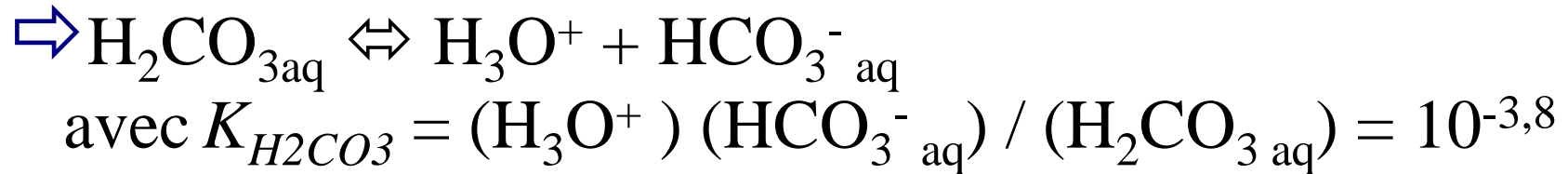
$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2_{\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \cong [\text{CO}_2_{\text{aq}}]$$

■ Dissolution + solvation



2.2.2. Dissolution de CO₂ : réactions

■ Acidité de H₂CO₃



$$\text{car } [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$= [\text{H}_2\text{CO}_3] \left\{ \frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + 1 \right\}$$

$$= [\text{H}_2\text{CO}_3] \left\{ 1 / K + 1 \right\} \cong [\text{H}_2\text{CO}_3] / K \quad \text{car } K \cong 10^{-2,5}$$

$$\rightarrow K_1^* = K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \cong K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad K = 10^{-6,3}$$

2.2.2. Dissolution de CO₂ : réactions

■ Acidité de HCO₃⁻



$$\text{avec } K_2 = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-) = 10^{-10,3}$$

■ En conclusion 3 réactions seulement

$$\Rightarrow K_H^* = (\text{H}_2\text{CO}_3^*) / p_{\text{CO}_2} \cong K_H = 10^{-1,47} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow K_1^* = K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} \cong K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad K = 10^{-6,3}$$

$$\Rightarrow K_2 = 10^{-10,3}$$

■ Question: système ouvert ou fermé ?

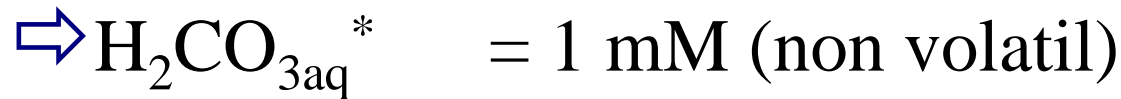
2.2.2. Dissolution de CO_2 : réactions

■ Des questions ?



2.2.3. Dissolution de CO_2 en milieu fermé

■ **Systeme fermé sans échange avec phase gazeuse: []_{équi} si apport dans l'eau pure de**



■ **Conditions**

⇒ Avec $I = 1$ mM, valeurs des constantes apparentes

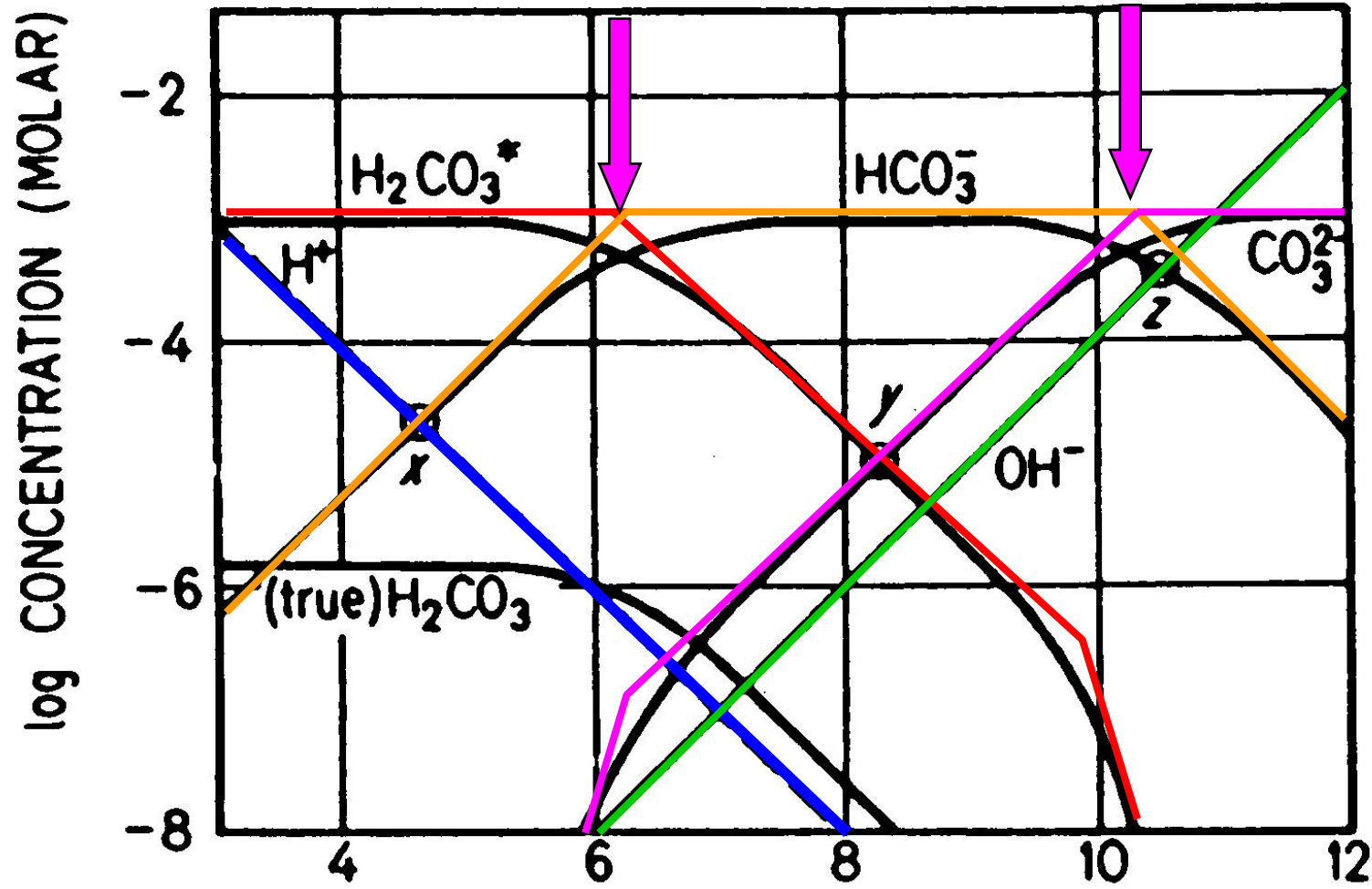
$$pK_1^{*' } = 6,3; pK_2^{*' } = 10,25; pK_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{*' } = 3,5$$

⇒ Tracés de $\log []_{\text{équi}}$ vs $\text{pH}_{\text{équi}}$ imposé

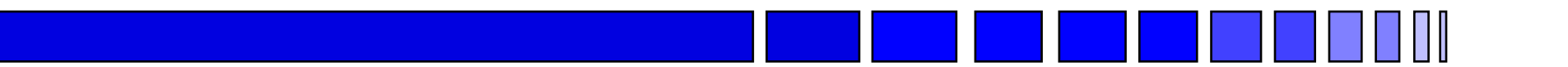
2.2.3. Dissolution de CO₂ en milieu fermé



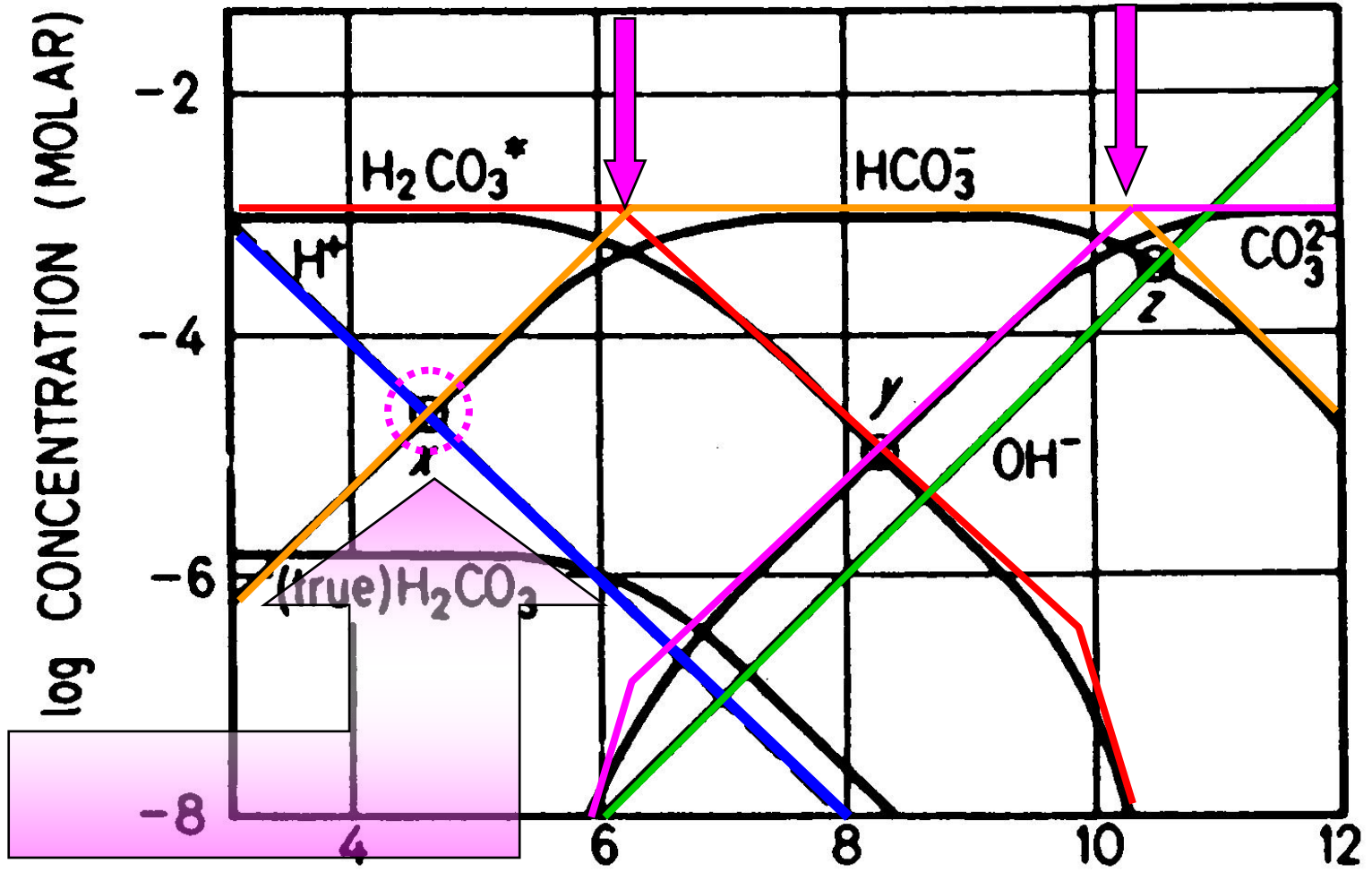
- Tracé
- [H⁺]
- [OH⁻]
- [H₂CO₃^{*}]
- [HCO₃⁻]
- [CO₃²⁻]



2.2.3. Dissolution de CO₂ en milieu fermé



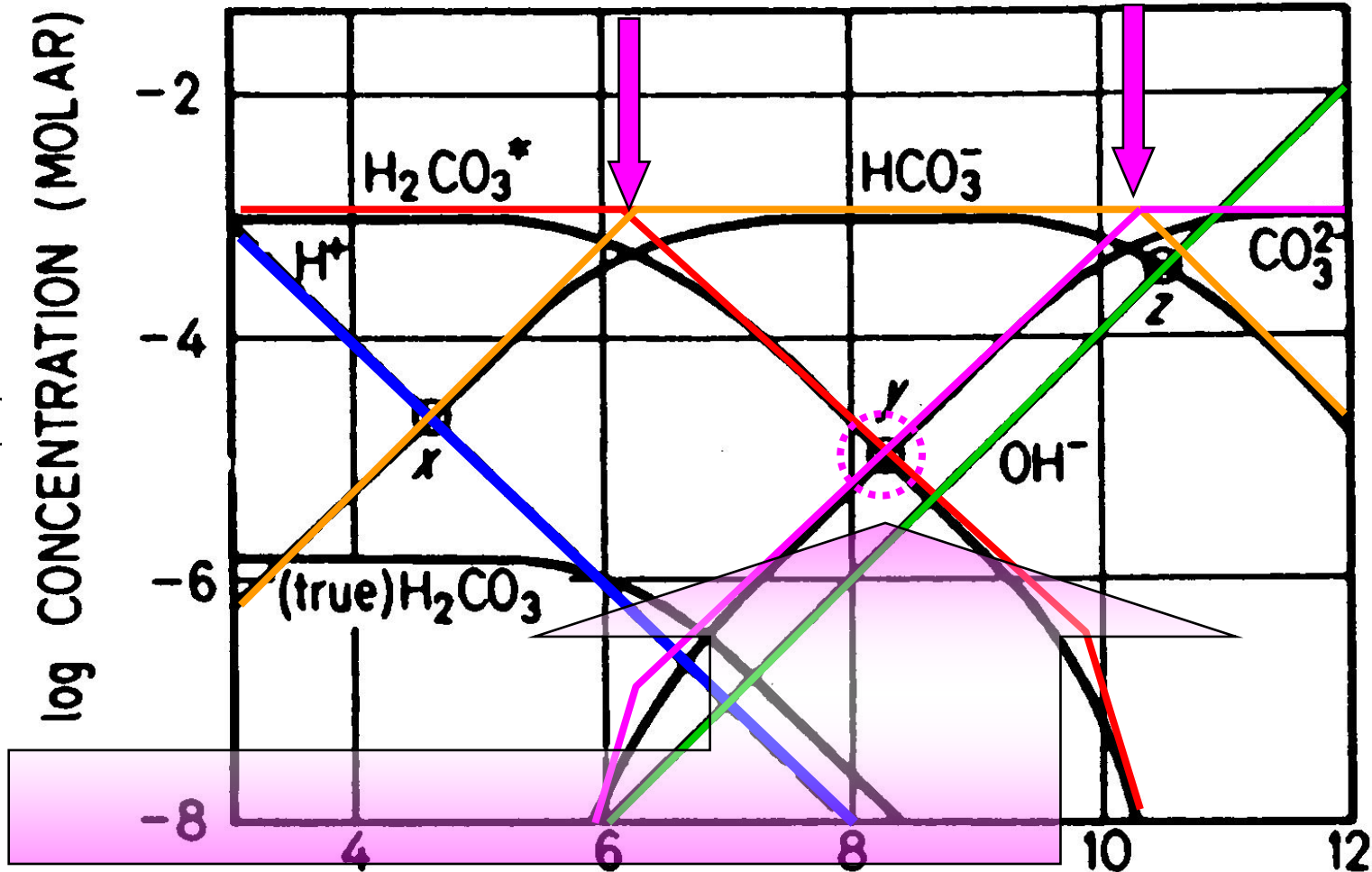
Addition
H₂CO₃*
1 mM
Electron.
 $[H^+] =$
 $[HCO_3^-]$
 $+2[CO_3^{2-}]$
 $+ [OH^-]$
→ [H⁺]
 $= [HCO_3^-]$
pH = 4,65



2.2.3. Dissolution de CO₂ en milieu fermé



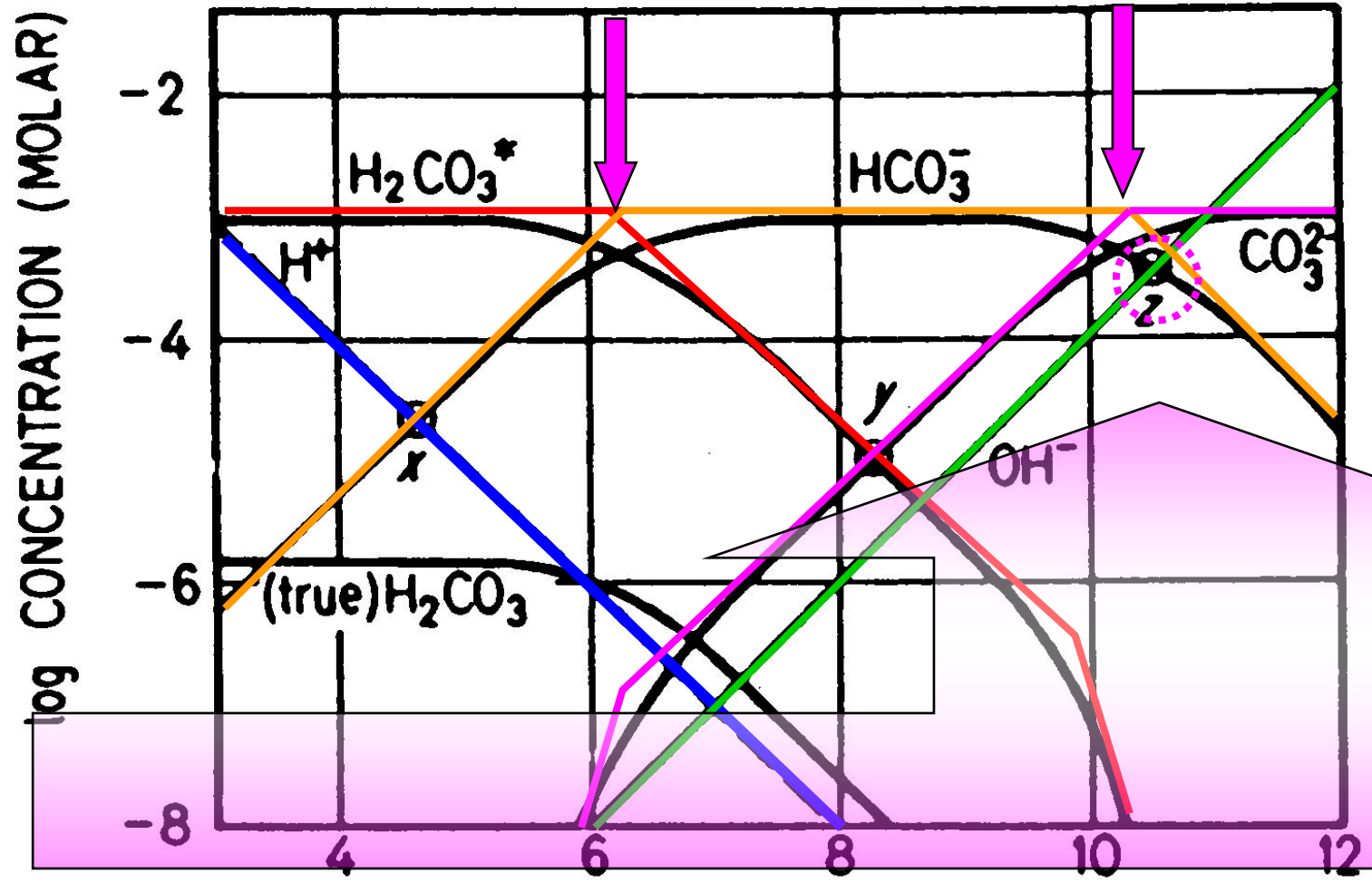
Addition
NaHCO₃
1 mM
Electron.
 $[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$
 $\rightarrow [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$
pH = 8,3



2.2.3. Dissolution de CO₂ en milieu fermé



Addition
Na₂CO₃
1 mM
Electron.
 $[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$
 $\rightarrow [HCO_3^-] = [OH^-]$
pH = 10,65



2.2.3. Dissolution de CO_2 en milieu fermé

■ $pH_{\text{équi}}$ de solutions résultant de l'addition de

⇒ 1 mM $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}^*$ (non volatil) → $pH = 4,65$

○ pH final du titre en acides forts TAF

⇒ 1 mM NaHCO_3 → $pH = 8,3$

○ pH final du titre alcalin TA & acidité totale AT

⇒ 1 mM Na_2CO_3 → $pH = 10,65$

⇒ Résultats identiques à ceux obtenus avec les formules 'simples' : valables avec ces conditions de pK_1^* , pK_2 et de C_T

2.2.3. Dissolution de CO_2 en milieu fermé

■ Des questions ?

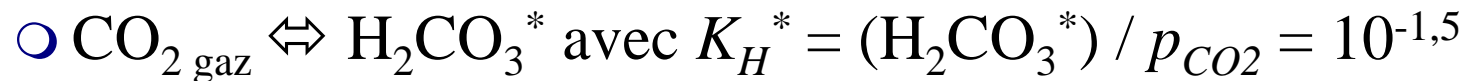


2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ Dissolution dans l'eau pure de CO₂ gaz à pression constante $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm

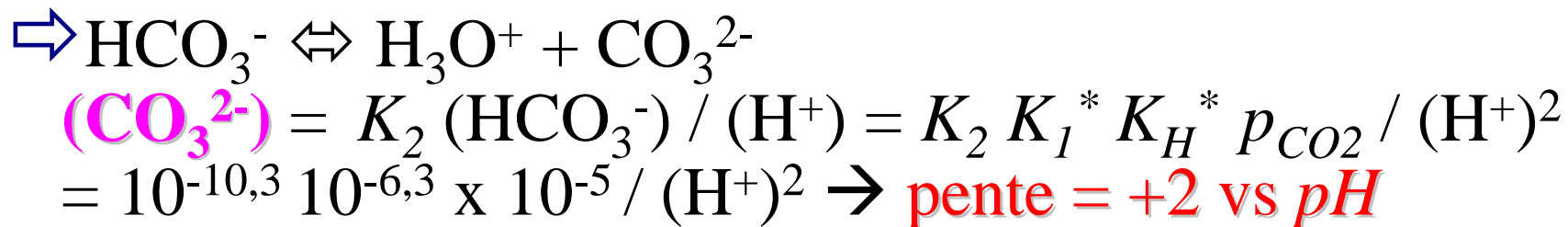
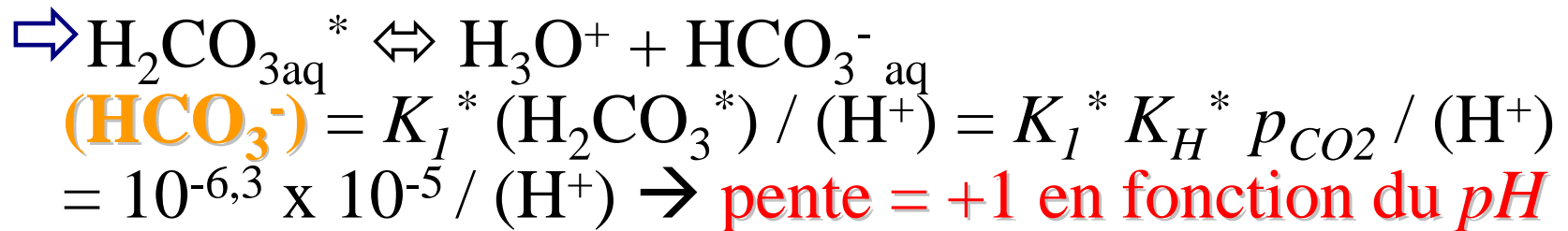
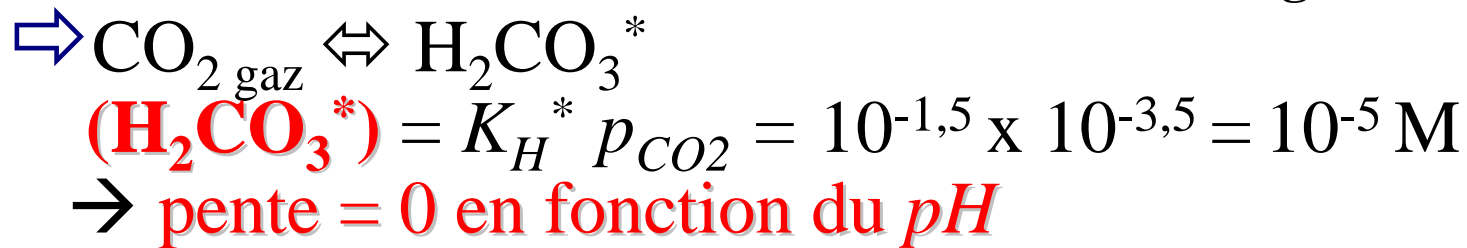
⇒ Réservoir atmosphérique de volume infini par rapport au volume d'eau

⇒ Réactions à considérer:



2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ Dissolution dans l'eau pure de CO₂ gaz



2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ Tracé



pente -1 vs pH



pente +1



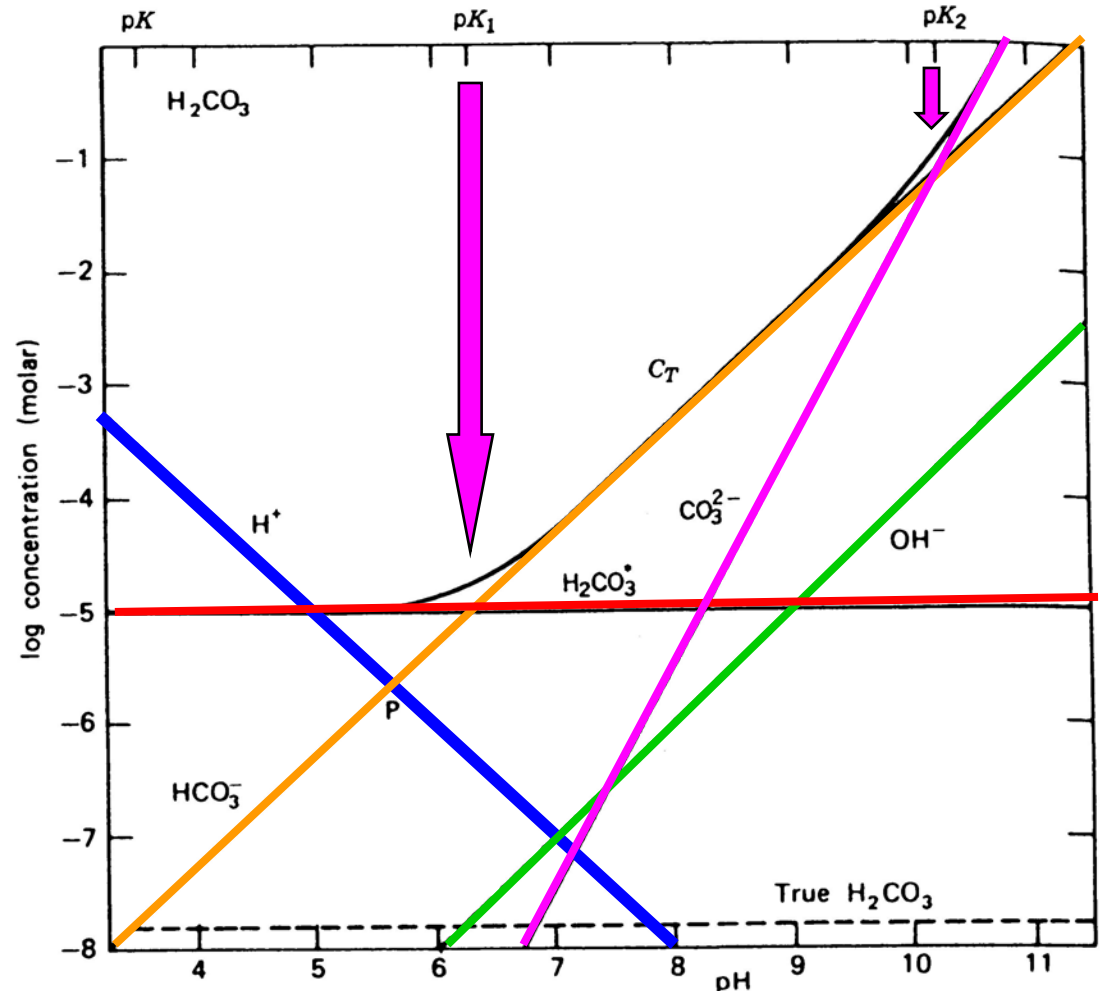
pente 0



pente +1



pente +2



2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ pH d'équilibre

Sans addition de
[H₃O⁺] ou [OH⁻]

Electro-neutralité:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

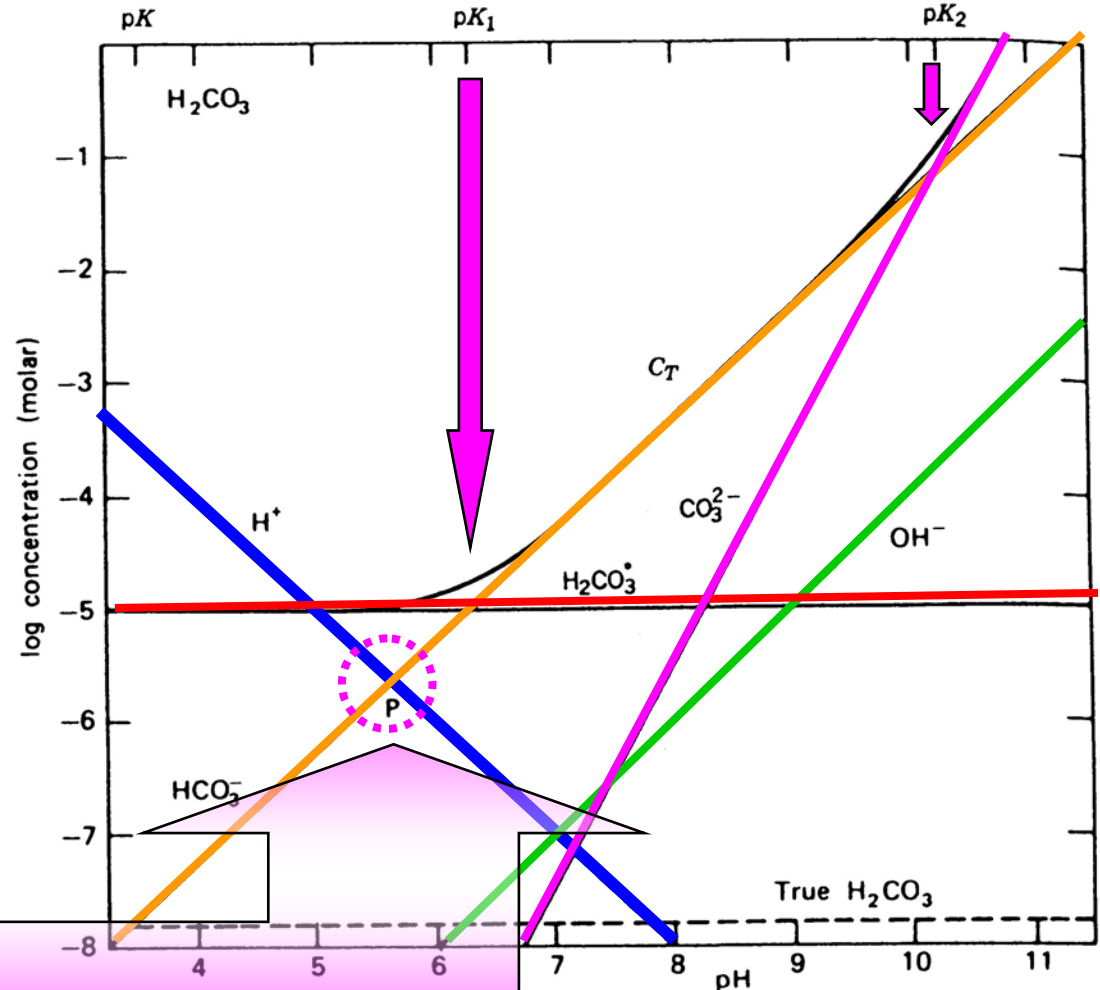
Hypothèse: $pH_{\text{équil.}} < 7$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$\rightarrow pH = \frac{1}{2} (5 + 6,3) = 5,65$$

Si CaCO₃

voir § 2.3.4.



2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ Application environnementale

- ⇒ $pH = 5,65$ est le $pH_{\text{équil}}$ d'une goutte de nuage, brouillard ou pluie non contaminée (pristine)
- ⇒ Si l'atmosphère contient d'autres gaz acides (SO₂, HCl) ce pH devient $< 5,65$
- ⇒ Si l'atmosphère contient des aérosols d'origine terrestre (carbonates) ce pH devient $> 5,65$
- ⇒ Si addition de base dans l'eau, pH devient $> 5,65$ et
$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \nearrow > K_H^* p_{\text{CO}_2} = 10^{-5} \text{ M}$$
C'est le principe du « piège à CO₂ » à $pH \cong 14$ utilisé dans les 'respiromètres' de Warburg ou de Demande Biologique en Oxygène

2.2.4. Dissolution de CO₂ en milieu ouvert

■ Conclusion: dissolution CO₂

- ⇒ Milieu fermé: addition de 10 μM H₂CO₃*

 - [H₃O⁺] = [HCO₃⁻] → pH_{équil} = 1/2 (5 + 6,3) = 5,65
 - C_T = 10 μM quelque soit le pH imposé

- ⇒ Milieu ouvert en équilibre avec p_{CO₂} = 10^{-3,5} atm

 - [H₃O⁺] = [HCO₃⁻] → pH_{équil} = 1/2 (5 + 6,3) = 5,65
 - C_T = 10 μM au pH équilibre mais ↗ si addition de base

- ⇒ Dans les milieux naturels & industriels: les carbonates sont présents → § 2.3.4.

 - Tartre des réseaux de distribution d'eau
 - Sédiments au fond des rivières ou bassins

2.2.4. Dissolution de CO_2 en milieu ouvert

■ Des questions ?



2.2.5. Autres gaz

■ Voir [tableau des gaz](#)

⇒ Acides : HCl, H₂S, SO₂, HNO₂...

⇒ Basiques : NH₃...

⇒ Génération des pluies acides résultant de

- Faible quantité d'eau dans l'atmosphère: 10⁻⁶ vol%
- Oxydation de C, S et N issus des combustibles fossiles
- Oxydation couplée à production de protons
- Absorption des gaz dans les gouttes d'eau
- Réaction des acides formés (H₂SO₄, HNO₂, HNO₃) avec NH₃ et les carbonates des aérosols → formation de cristaux de (NH₄)₂SO₄ & NH₄NO₃

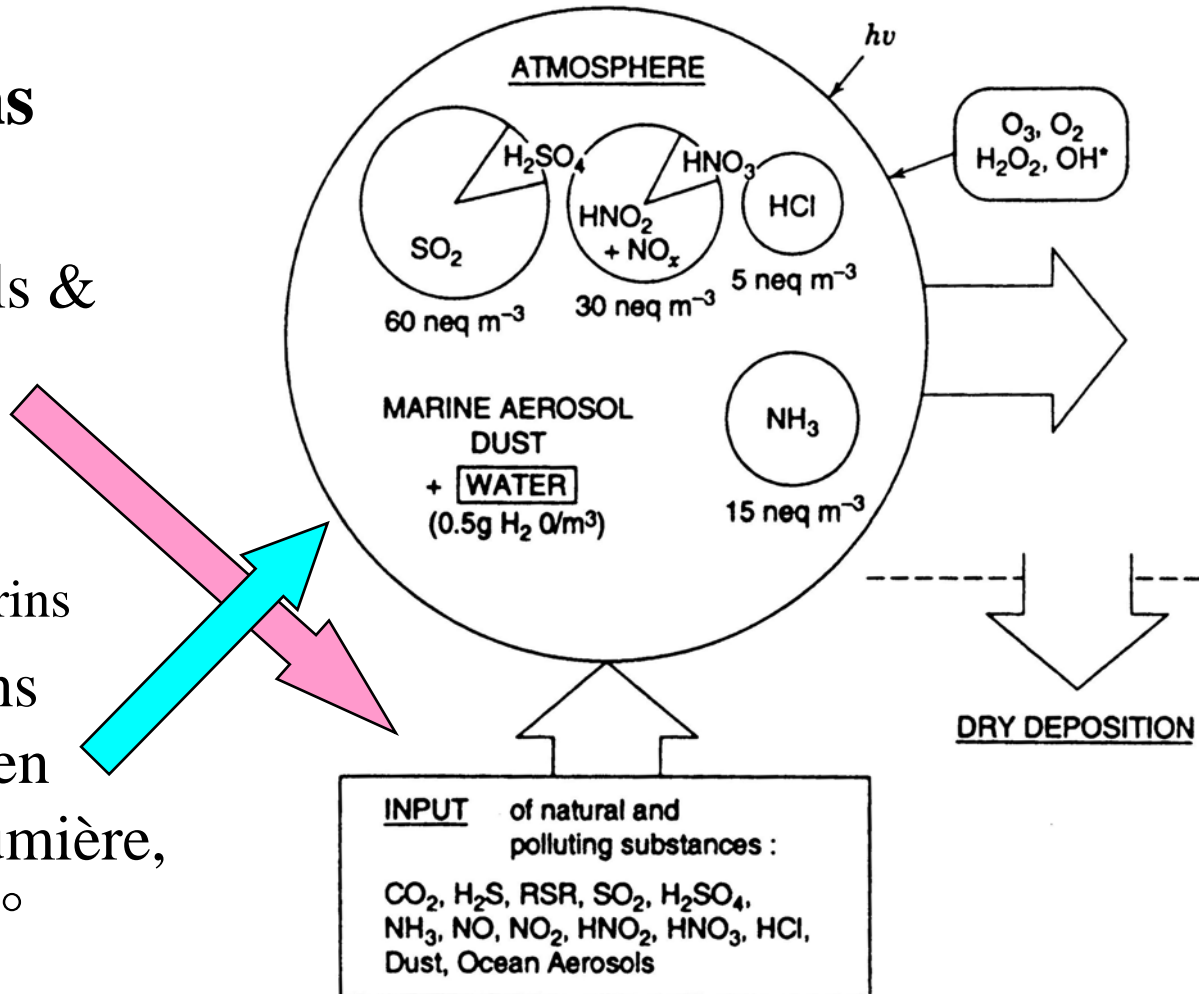
2.2.5. Autres gaz

■ Réactions dans l'atmosphère

⇒ Rejets naturels & anthropiques

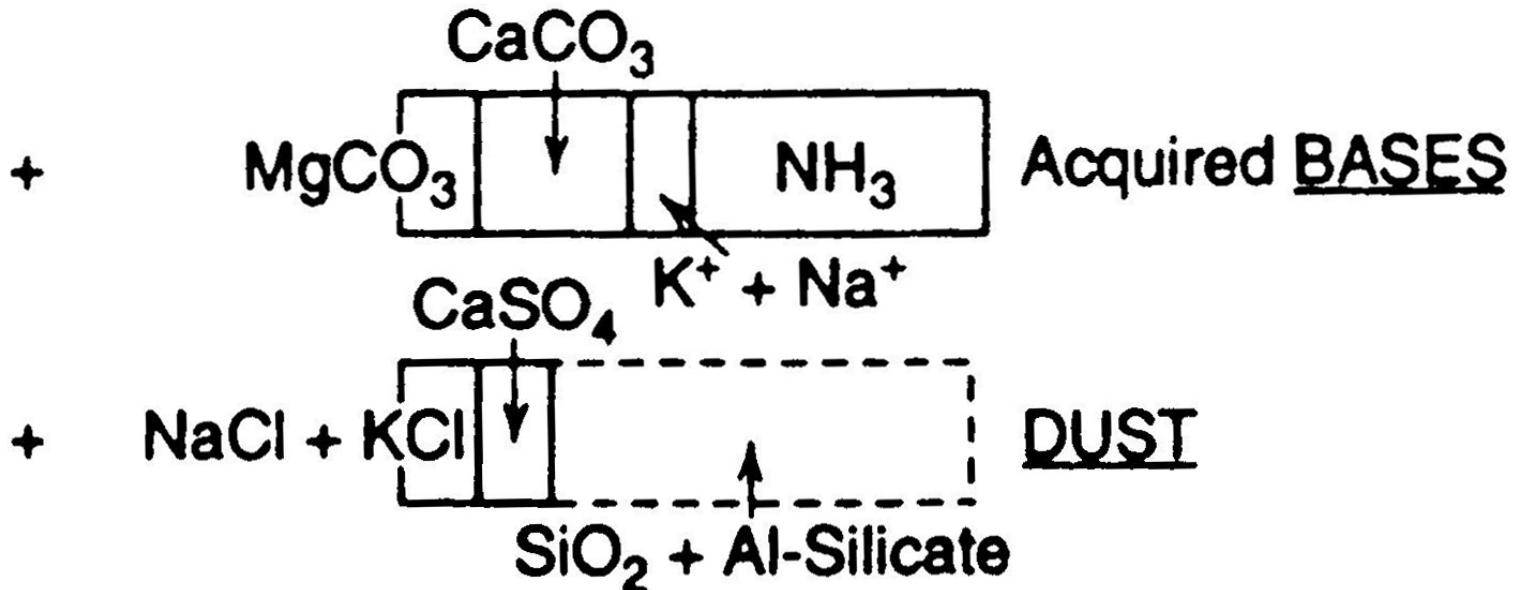
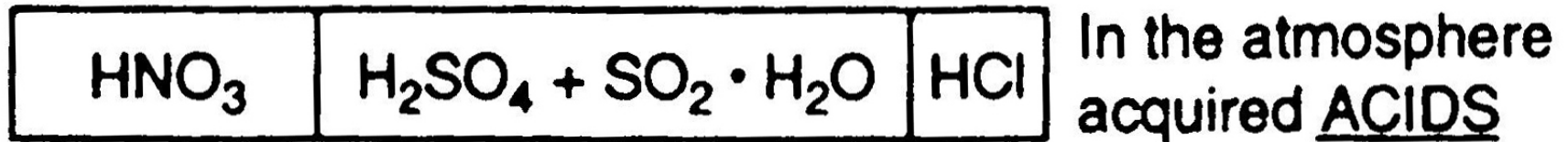
- Gaz
- Poussières
- Aérosols marins

⇒ Réactions dans l'atmosphère en présence de lumière, O_2 , H_2O_2 , OH°



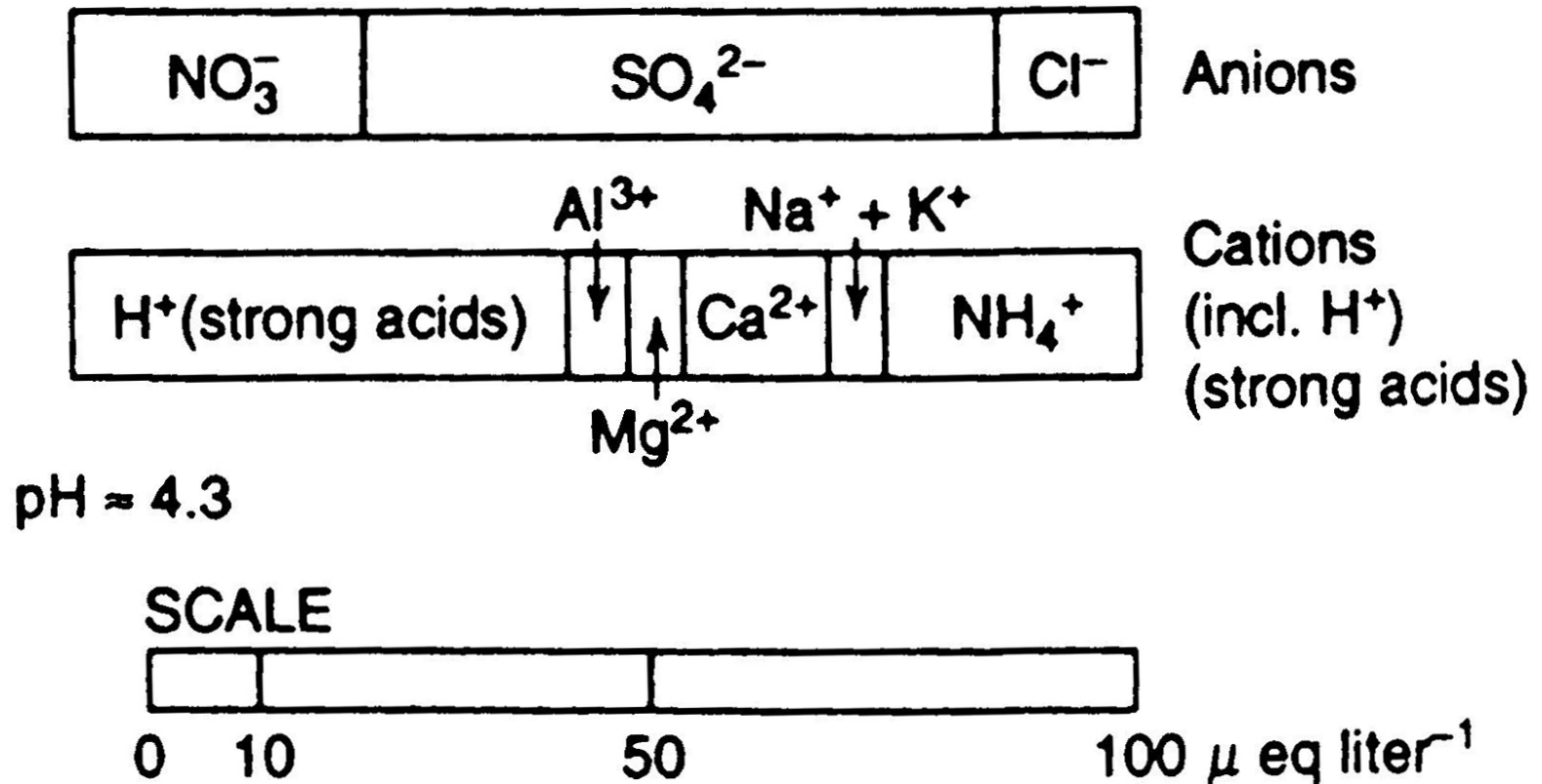
2.2.5. Autres gaz

■ Réactions acide base dans l'eau de pluie



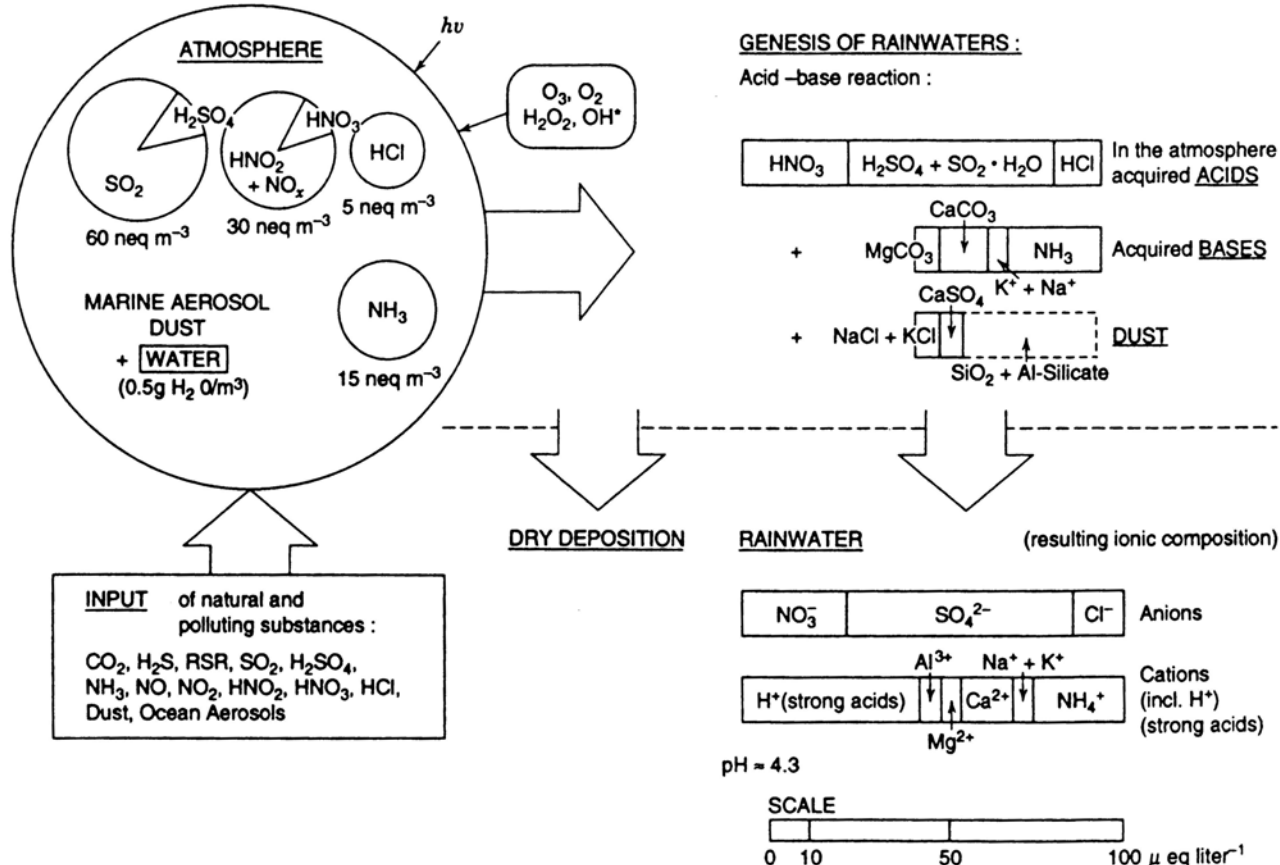
2.2.5. Autres gaz

■ Composition de l'eau de pluie (dépôt humide)



2.2.5. Autres gaz

■ Schéma global des réactions acide base atm.



2.2.5. Autres gaz

■ Des questions ?



2.2.6. Composés organiques volatils

- Volatilité des liquides ou solides organiques
- Equilibre = égalité des activités du composé A

⇒ Dans le liquide ou solide pur: $(A)_{\text{liq}}$ ou $(A)_{\text{solide}}$

⇒ Dans la phase gazeuse saturé: $(A^\circ)_{\text{gaz}}$

⇒ Dans la solution aqueuse saturée: $(A^\circ)_{\text{aq}}$

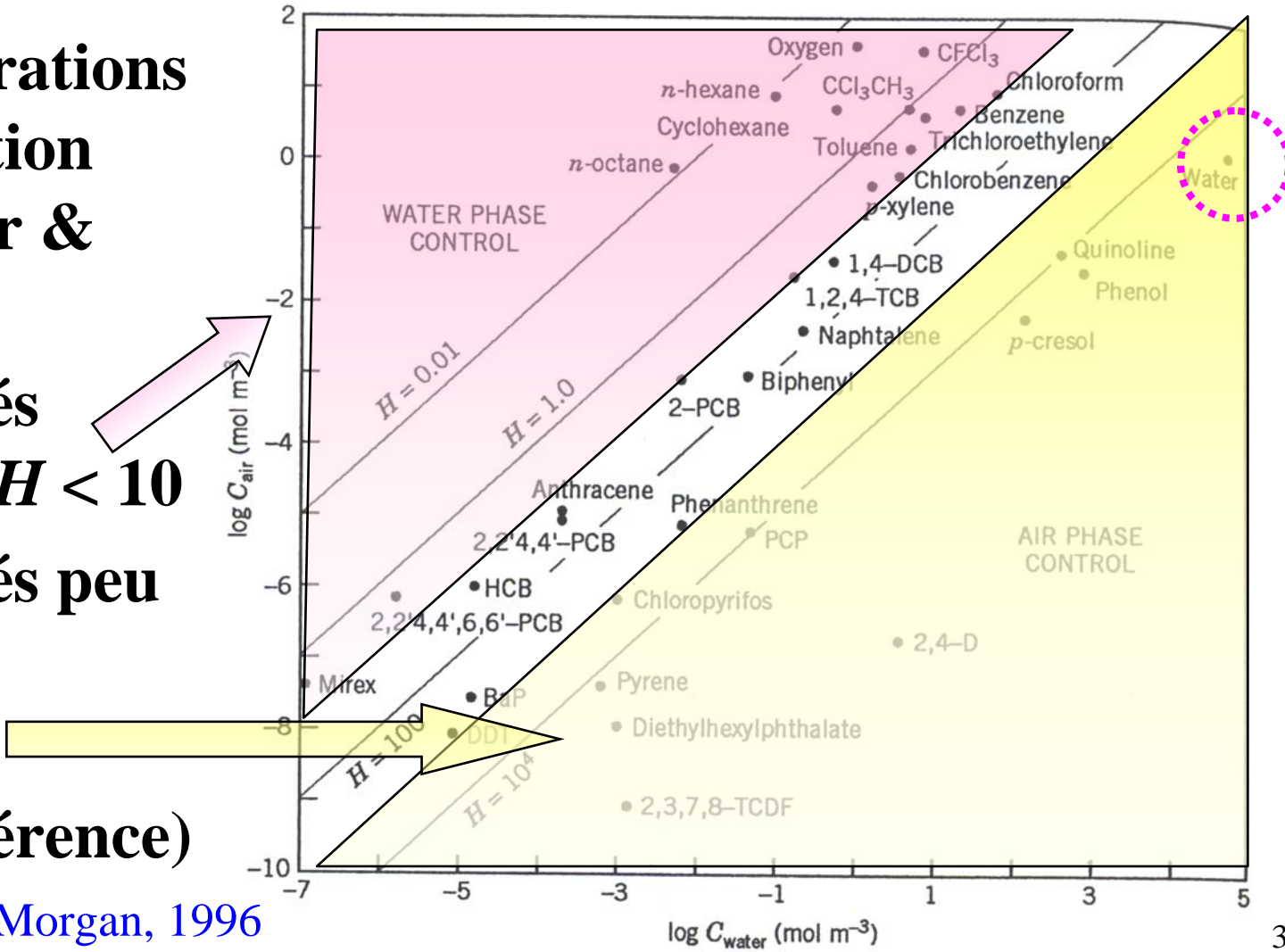
⇒ $K_D^{\text{sat}} = H^{\text{sat}} = (A^\circ_{\text{aq}}) / (A^\circ_{\text{gaz}})$ unité: m^3 / m^3

⇒ $K_H^{\text{sat}} = (A^\circ_{\text{aq}}) / p_A^\circ = K_D^{\text{sat}} / RT$ unité: M / atm


⇒ Relation entre $[A^\circ_{\text{air}}] = p_A^\circ / RT$ et $[A^\circ_{\text{eau}}]$ à saturation?

2.2.6. Composés organiques volatils

- Concentrations à saturation dans l'air & eau
- Composés volatils: $H < 10$
- Composés peu volatils: $H > 100$
- Eau (référence)



2.2.6. Composés organiques volatils



Composé	Masse (g)	$[A^{\circ}_{aq}]$ (M)	p^{\bullet}_A (atm)	H^{sat}
Eau	18	55,5	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^4$
n-Octane	114	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Benzène	78	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4,5
Nathtalène	128	$2,6 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	61
DDT	355	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	2600
2,2',4,4'PCB	292	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	79
CH ₃ -S-CH ₃	62	0,35	0,63	14

2.2.6. Composés organiques volatils

■ Comparaison avec l'eau: $H^{\text{sat}}_{\text{H}_2\text{O}} = 43.000$

⇒ Si $H^{\text{sat}}_{\text{A}} > H^{\text{sat}}_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow$ A se concentre dans l'eau qui évapore plus rapidement

⇒ Si $H^{\text{sat}}_{\text{A}} \ll H^{\text{sat}}_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow$ A s'évapore et passe en phase gazeuse par bullage d'air:

A est considéré comme 'volatil' si $H^{\text{sat}}_{\text{A}} < 10$

2.2.6. Composés organiques volatils

■ Des questions ?



2.2.7. Dissolution des gaz:

Conclusion

■ Rôle essentiel des gaz présents dans l'atmosphère pour

- ⇒ Etablir les **cycles biogéochimiques** du C, N, S... et du mode de **transfert** de composés organiques (HAP, PCB...)
- ⇒ Fixer la **composition de l'eau** des nuages, brouillard et pluie → dépôt humide
- ⇒ Fixer la **composition des aérosols** minéraux: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ & NH_4NO_3 → dépôt sec
- ⇒ Fixer le **pH de l'eau de pluie...**
- ⇒ Mais aussi fixer le **pH des rivières et lacs**, par réaction avec les carbonates

2.2.7. Dissolution des gaz:

Conclusion

■ Que retenir ?

⇒ Loi de Henry: $A_{\text{gaz}} \Leftrightarrow A_{\text{aq}}$

⇒ Constantes d'équilibre

○ $K_D = (A_{\text{aq}}) / (A_{\text{gaz}})$ unité: m^3 / L ou m^3 / m^3

○ $K_H = (A_{\text{aq}}) / p_A = K_D / RT$ unité: M / atm

⇒ Solubilité du CO_2 en milieu ouvert:

$C_T = 10 \mu\text{M}$ au pH équilibre mais ↗ si addition de base

⇒ Volatilité des composés organiques: significative si $H_A^{\text{sat}} < 10 \rightarrow$ alcanes, benzène, toluène, $(\text{CH}_3)_2\text{S} \dots$

2.2.7. Dissolution des gaz:

Conclusion

■ Des questions ?

