

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



# Module Physico-chimie

## Chap. 2.7 Équilibres multiples

## Chap. 2.8. Conclusion

**D. Thévenot & B. Aumont**

[thevenot@cereve.enpc.fr](mailto:thevenot@cereve.enpc.fr)

[aumont@lisa.univ-paris12.fr](mailto: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 CO<sub>2</sub>
- 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

# 2.7. Equilibres multiples: Plan

- 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)
- 2.7.2. Equations d'équilibre
- 2.7.3. Equations de bilan matière
- 2.7.4. Méthodes de résolution et (MINEQL)
- 2.7.5. Intérêt et limites
- 2.7.6. Conclusion

# 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)

## ■ Objectif des résolutions d'équilibres multiples

- ⇒ Calculer la composition chimique des **espèces dissoutes** dans une eau à l'équilibre
- ⇒ A partir de mesures globales des métaux et d'ions majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...)
- ⇒ Car
  - La **détermination directe** de toutes les formes chimiques est très longue, sinon impossible
  - La concentration de certaines formes (libres) est directement liée à leur **toxicité** (voir § 2.4.)

# 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)

## ■ Objectif des résolutions d'équilibres multiples

⇒ Les méthodes présentées antérieurement (§ 2.1 à 2.6) ne suffisent pas si le nombre d'espèces dépasse quelques unités

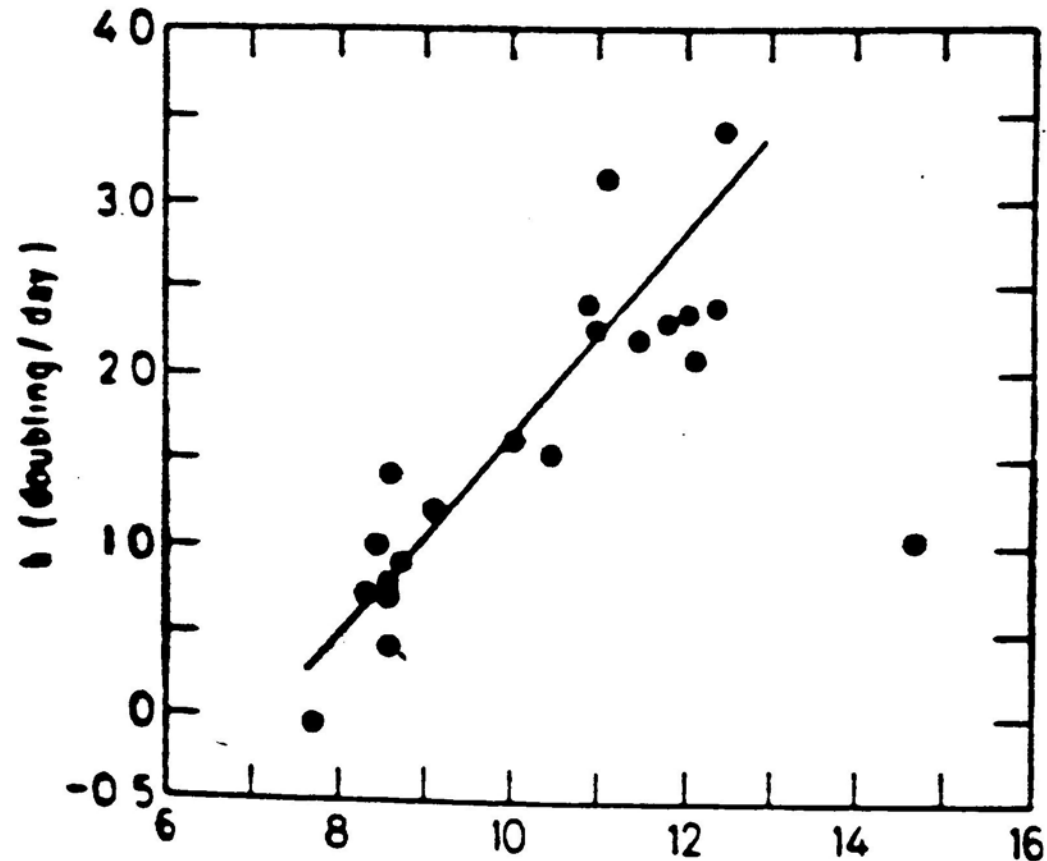
- Constantes d'équilibre et relations entre activités
- Bilan matière et bilan de charges
- Tracé des variations de  $\lg [ ]$  vs pH ou pL ou  $p\varepsilon$  (E)
- Simplification des bilans en faisant des hypothèses sur l'état d'équilibre et en exploitant les graphiques ci-dessus

# 2.7.1. Introduction: spéciation & toxicité (rappel)

- Culture d'algues avec Cu à différents pH & différents ligands ajoutés

Nombre quotidien de divisions cellulaires bien corrélé à

**pCu = -lg [Cu<sup>2+</sup>]** et non à lg [Cu<sub>tot</sub>] p[Cu<sup>2+</sup>]



# 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)

## ■ Hypothèses de départ : sont supposées connues

- ⇒ Les **concentration totales** des métaux et espèces majeures
- ⇒ Toutes les **réactions** impliquant les métaux (stoechiométrie et constante d'équilibre)
- ⇒ Toutes les **grandeurs thermodynamiques** permettant de tenir compte de la température et pression
- ⇒ Les relations permettant d'estimer les **coefficients d'activité** (voir Chap. 1)

# 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)

## ■ Hypothèses de départ

- ⇒ Colonne d'eau homogène et à l'équilibre
  - Les échanges eau - sédiment ne sont pas considérés
  - Les réactions redox ne sont pas prises en compte
- ⇒ Pas de particules : réactions de sorption mal caractérisées
- ⇒ Pas d'organisme vivant (algues, végétaux ou animaux aquatiques) : réactions de bio sorption ou d'absorption/détoxification mal caractérisées



# 2.7.1. Introduction: spéciation (rappel)

■ Des questions ?

## 2.7.2. Equations d'équilibre: lois d'action de masse

### ■ Espèces $A_i$ avec $i = 1$ à $n$

⇒ Toutes les espèces chimiques présentes à concentration  $C_i = [A_i]$

### ■ Constituants indépendants $X_j$ avec $j = 1$ à $p$

⇒ Sous-ensemble des espèces chimiques à partir duquel toutes les autres espèces peuvent être produites

⇒ Plusieurs listes de constituants indépendants possibles: préférable de choisir les élément (ex:  $\text{Me}^{2+}$ )

⇒ On montre que  $p = n - m$

## 2.7.2. Equations d'équilibre: lois d'action de masse

### ■ Equation de l'équilibre chimique

⇒ Pour chaque réaction **j** ( $j = 1$  à  $m$ ) :  $\sum_i a_i^j A_i = 0$

⇒  $K_j = \prod_i (A_i)^{a_{ij}}$  avec  $\Delta G_j^\circ = -RT \ln K_j$

### ■ Effet de la température et de la pression

⇒  $\left\{ \frac{d \ln K_j}{dT} \right\}_P = + \Delta H_j^\circ / RT^2$

⇒  $\left\{ \frac{d \ln K_j}{dP} \right\}_T = - \Delta V_j^\circ / RT$

### ■ Effet de la force ionique **I**

⇒  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$  pour toutes les espèces ionisées

⇒  $\lg \gamma_i = - \left\{ A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}) \right\} + b I$

## 2.7.3. Equations de bilan matière: construction systématique

- Les  $m$  équations d'équilibre ne suffisent pas à résoudre ce problème à  $n$  espèces  $A_i$   
 $\Rightarrow K_j = \prod_i (A_i)^{a_{ij}}$  avec  $j = 1$  à  $m$
- Les valeurs de  $(A_i)$  ne peuvent varier indépendamment : le bilan des divers éléments est constant !  
 $\Rightarrow \sum_i b_i^j [A_i] = \text{TOT}_j$  avec  $j = 1$  à  $n - m$
- Le bilan des charges doit aussi être pris en compte !

## 2.7.3. Equations de bilan matière: construction systématique

### ■ Linéarisation pour calcul matriciel

⇒ Lois d'action de masse : formation chaque espèce  $C_i$  à partir des constituants indépendants  $X_j$

○  $C_i \gamma_i = K_i \prod_j (X_j)^{a_{ij}} \prod_j (\gamma_j)^{a_{ij}}$  avec  $i = 1$  à  $n$ , devient  
si  $C_i^* = \lg C_i$  &  $K_i^* = \lg K_i$  &  $X_j^* = \lg X_j$

○  $C_i^* + \lg \gamma_i = K_i^* + \sum_j a_i^j X_j^* + \sum_j a_i^j \gamma_j^*$

⇒ Lois de bilans : équations linéaires entre les  $j$  constituants indépendants

○  $\sum_i a_i^j C_i - T_j = 0$  avec  $j = 1$  à  $n - m$

⇒ Lois de Debye-Hückel étendue : estimation de  $\gamma_i$

## 2.7.3. Equations de bilan matière: construction systématique

### ■ Utilisation du calcul matriciel

⇒ En supposant pour simplifier  $\gamma_i = 1$

⇒  $C_i^* = K_i^* + \sum_j a_i^j X_j^*$  avec  $i = 1$  à  $n$ , devient

⇒  $C^* = K^* + A X^*$  avec

○  $C^*$  vecteur colonne des  $\log [C_i]$  des  $n$  espèces

○  $K^*$  vecteur colonne des  $\log K_i$  des  $n$  espèces

○  $X^*$  vecteur colonne des  $\log [X_j]$  des  $p$  constituants indépendants

○  $A$  matrice des coefficients stoechiométriques

## 2.7.3. Equations de bilan matière: construction systématique

### ■ Utilisation du calcul matriciel

$$\Rightarrow \sum_i a_i^j C_i - T_j = Y_j \text{ avec } j = 1 \text{ à } n - m$$

○ avec  $Y_j = 0$  si la 'solution' du problème est trouvé, devient

$$\Rightarrow t_A C - T = Y$$

○ C vecteur colonne des  $[C_i]$  des n espèces

○ T vecteur colonne des  $T_j$  des concentrations totales des p constituants indépendants

○ Y vecteur colonne des  $Y_j$  'erreurs' des p constituants indépendants

○  $t_A$  transposée de la matrice des coefficients stoechiométriques

# 2.7.3. Equations de bilan matière: construction systématique



■ Des questions ?



## 2.7.4. Méthodes de résolution



- **Plusieurs méthodes possibles pour ‘converger’ vers ‘la solution’ du problème**
- **Méthode de Newton-Raphson**
  - ⇒ Méthode utilisée par le logiciel public MINEQL
  - ⇒ Illustration à une dimension: trouver la valeur de  $x$  pour laquelle la fonction  $f(x)$  est nulle ?

# 2.7.4. Méthodes de résolution

## ■ Méthode de Newton-Raphson

Illustration avec **1 dimension**:

valeur de  $x$  pour  $f(x) = 0$  ?

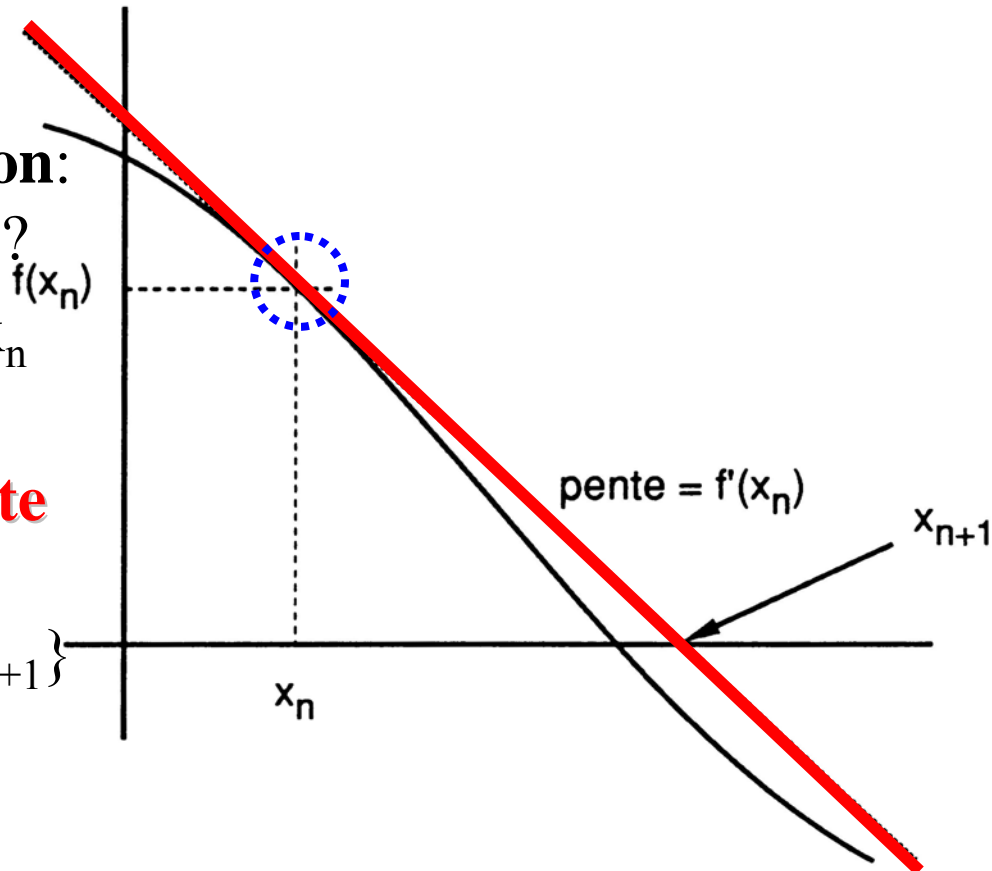
⇒ Calcul de  $f(x)$  pour  $x = x_n$

⇒ Itération  $x_n \rightarrow x_{n+1}$  :

Intersection de la **tangente**  
au **point courant**

$$f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n+1}}$$

$$x_{n+1} = x_n - f(x_n) / f'(x_n)$$



## 2.7.4. Méthodes de résolution

### ■ Méthode de Newton-Raphson : calcul matriciel

⇒  $x_{n+1} = x_n - f(x_n) / f'(x_n)$  devient

⇒  $X_{\text{nouveau}} = X_{\text{ancien}} - Z^{-1} Y$

⇒ Où Z est le Jacobien de Y par rapport à X

○ Matrice des dérivées partielles

⇒ Soit :  $Z \Delta X = Y$  avec  $\Delta X = X_{\text{nouveau}} - X_{\text{ancien}}$

⇒ On montre que Z est une matrice carrée

d'élément  $z_j^k = \partial Y_j / \partial X_k = \sum_i \{ a_i^j a_j^k C_i / X_k \}$

## 2.7.4. Méthodes de résolution

### ■ Méthode générale

- ⇒ Identification de toutes les espèces
- ⇒ Sélection des constituants indépendants
- ⇒ Sélection des concentrations totales  $T_j$
- ⇒ Recueil ou utilisation des données thermodynamiques stockées dans le logiciel
  - $K_i \rightarrow$  vecteur colonne  $K^*$  des logarithmes des  $K_i$
  - Matrice  $A$  des  $a_i^j$  de formation des espèces à partir des constituants indépendants
- ⇒ Hypothèse de départ du calcul itératif:  $X_{i,1}$
- ⇒ Calcul matriciel jusqu'à convergence (critère choisi)

## 2.7.4. Méthodes de résolution

### ■ Exemple: équilibre calco carbonique

- ⇒ Espèces dissoutes:  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ⇒ Sélection de 4 constituants indépendants:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  &  $\text{OH}^-$
- ⇒ Construction de la matrice des  $a_i^j$

# 2.7.4. Méthodes de résolution

## ■ Matrice des $a_{i,j}$

$\text{Ca}^{2+}$	1	1	0	0	0	0
$\text{CaCO}_3$	-1	0	0	0	0	0
$\text{CaOH}^+$	0	-1	1	0	0	0
$\text{Ca(OH)}_2$	0	0	-1	0	0	0
$\text{CO}_3^{2-}$	1	0	0	1	0	0
$\text{HCO}_3^-$	0	0	0	-1	1	0
$\text{H}^+$	0	0	0	1	1	1
$\text{OH}^-$	0	1	1	0	0	1
$\text{H}_2\text{CO}_3$	0	0	0	0	-1	0
$\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0	-1

## 2.7.4. Méthodes de résolution

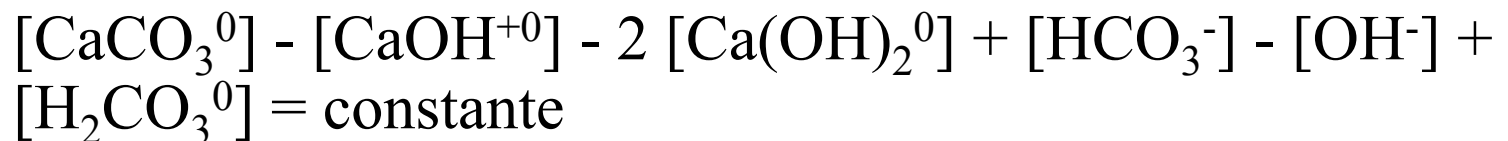
### ■ Equations de bilan matière



⇒ Remarque: comme (H<sub>2</sub>O) varie peu cette espèce est parfois supprimée et l'on écrit l'équilibre

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 0 \rightarrow$  les constituants indépendants deviennent:

$\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaOH}^{+0}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  &  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$  le troisième bilan devient:



## 2.7.4. Méthodes de résolution

- Logiciel d'accès libre (sous DOS: la version 4.x sous Windows est payante) : MINEQL<sup>+</sup>

<http://www.mineql.com/>

- Autres logiciels développés pour les eaux de rivières, pour les eaux de sols
  - ⇒ Différents modes de prise ne compte de la matière organique, des sorptions, du redox...
  - ⇒ Code de calcul développé par J.-M. Mouchel (Cereve)



# 2.7.4. Méthodes de résolution

■ Des questions ?

# 2.7.5. Intérêt et limites des résolutions d'équilibres

## ■ Intérêt

⇒ Interprétation ou estimation de l'éco toxicité d'échantillons aqueux, de la mesure par DGT (voir § 2.4) sans nécessité de mesures délicates

## ■ Limites

⇒ Identifier toutes les espèces, y compris organiques

⇒ Connaître les coefficients stoechiométriques et constantes d'équilibre de formation des espèces

⇒ Prendre en compte le redox, la sorption, les précipitations

## 2.7.5. Intérêt et limites des résolutions d'équilibres

### ■ Limites : Milieux aqueux hors d'équilibre

- ⇒ Hétérogénéité spatiale : stratification
- ⇒ Variabilité temporelle : rejets ponctuels
- ⇒ Lenteurs des réactions : redox, précipitation ou dissolution
- ⇒ Présence de systèmes biologiques évolutifs et toujours hors d'équilibre (au mieux : état stationnaire)

## 2.7.5. Intérêt et limites des résolutions d'équilibres

■ Des questions ?

# 2.7.6. Equilibres multiples :

## Conclusion

### ■ Evocation rapide de l'intérêt des limites et des méthodes utilisées

- ⇒ Lorsque le nombre d'espèces considérées ne permet pas d'utiliser les graphiques  $\lg [ ]$  vs pH, pL ou  $p\varepsilon$  (E)
- ⇒ Enseignement repris et approfondi en spécialité de M2 : SAGE

## 2.8. Conclusion

### ■ Objectifs de ce cours

- ⇒ Rappels de vocabulaire thermodynamique et des définitions des principales grandeurs
- ⇒ Illustrations des différents types de réactions sur des exemples importants pour la connaissance ou la gestion de l'environnement
  - Nuages, aérosols, pluie
  - Colonne d'eau : rivières ou lacs
  - Interface eau - sédiment

## 2.8. Conclusion

### ■ Objectifs de ce cours

- ⇒ Examen des principaux types de réactions
  - Acide base
  - Dissolution des gaz
  - Dissolution des solides et précipitation
  - Complexation et chélation des métaux
  - Echanges ioniques et d'adsorption : sorption sur les solides
  - Oxydoréduction

### ■ Limites de ce cours

- ⇒ Peu d'applications détaillées en travaux dirigés
- ⇒ Pas de travaux pratiques ou de terrain: **lg [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] vs lg [Ca<sup>2+</sup>]** dans les rivières étudiées en stage de terrain !

## 2.8. Conclusion

### ■ Examen final

- ⇒ Questions sur certaines parties du cours :  
compréhension des principaux concepts, relations
- ⇒ Exercices semblables à ceux effectués en séance  
(plus ou moins préparés par les étudiants)

### ■ Evaluation de cette UE

- ⇒ Questionnaire distribué lors de la session  
d'examen pour toutes les UE



## 2.8. Conclusion

- **Merci pour vos questions, votre participation & votre attention**

## 2.8. Conclusion

- **Des questions ?**
- **Si elles vous apparaissent en révisant vos cours, vous pouvez me contacter par courriel !**
- **Je compte sur votre participation active aux 17<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques de l'Environnement (23 & 24 mai) !**