

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 1 Thermochimie

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

07/02/2006

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

D. Thévenot: SGE-M1-Physico-chimie-1.ppt

Module Physico-chimie: Plan



1. Thermodynamique chimique

⇒ D. Thévenot (environ 2 x 1,5 h de cours et TD)

2. Equilibres chimiques

⇒ D. Thévenot (environ 12 x 1,5 h de cours et TD)

3. Cinétiques chimiques

⇒ B. Aumont (6 x 1,5 h de cours et TD)

Module Physico-chimie: Plan



■ Objectifs

- ⇒ Acquisition des notions fondamentales relatives aux
 - Equilibres thermodynamiques (équilibres de phases et équilibres chimiques)
 - Cinétique chimique,
- ⇒ Notions indispensables pour l'étude de nombreux processus environnementaux et leur modélisation

■ Pré requis

- ⇒ Connaissances de base en chimie des solutions et en thermochimie

Module Physico-chimie: Plan

■ Méthode pédagogique

- ⇒ Nombre d'étudiants limité à environ 25 étudiants
(1 groupe de travaux dirigés)
- ⇒ Cours : environ 20 h
- ⇒ Travaux dirigés : environ 10 h
- ⇒ Mêmes enseignants en cours et travaux dirigés

- ⇒ Illustrations basées sur réactions dans l'eau, les sols et l'atmosphère
 - ➔ applications environnementales !

Module Physico-chimie: Plan

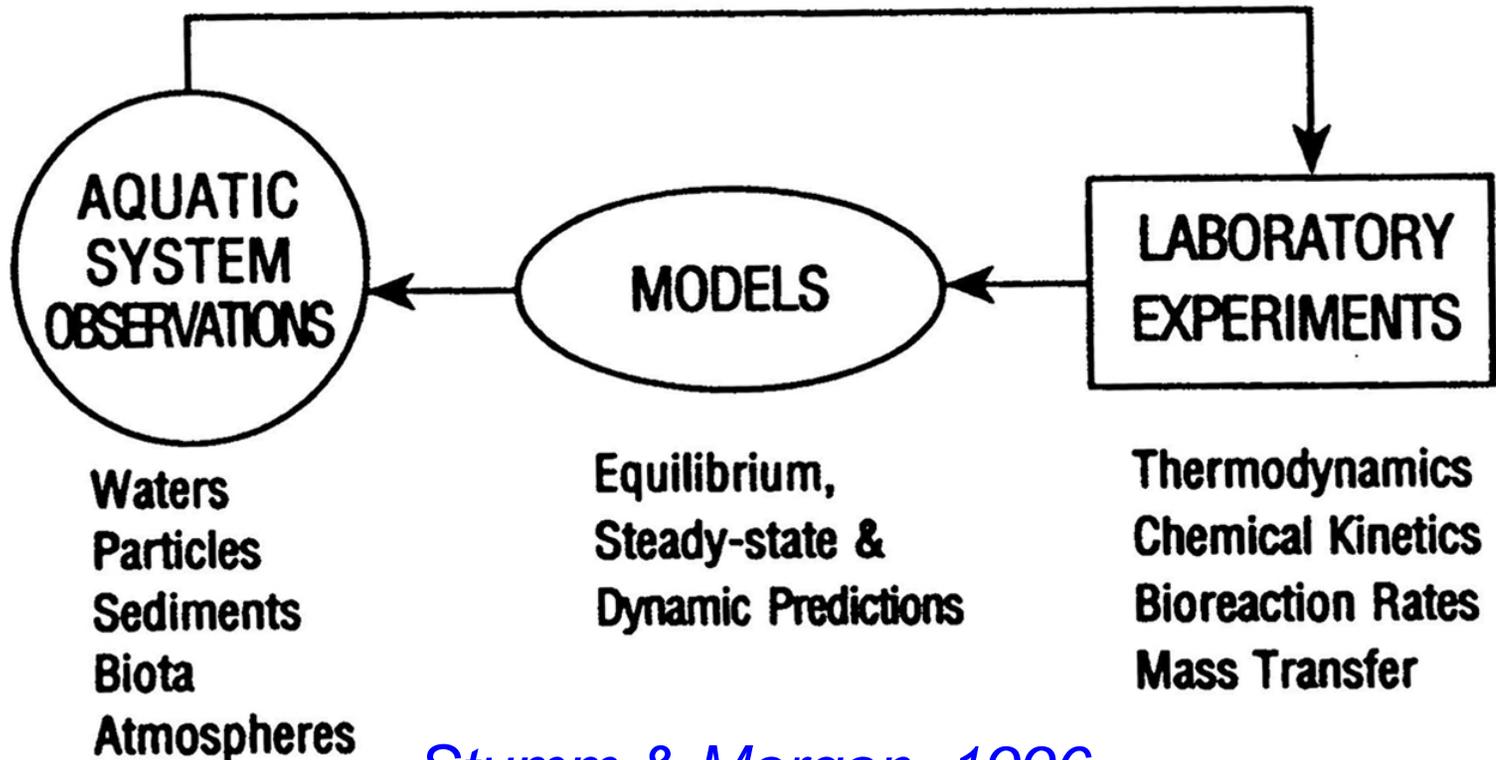


■ Lectures de base

- ⇒ Laurent de Windt, Jan van der Lee & Jean-Michel Schmitt, **Modélisation en géochimie des eaux**, Techniques de l'Ingénieur, AF 6 530, 1-18
- ⇒ Laura Sigg, Werner Stumm & Philippe Behra, **Chimie des milieux aquatiques**, Masson, pp 391.
- ⇒ Werner Stumm & James J. Morgan, **Aquatic Chemistry**, Environmental Science & Technology, Wiley, 1996, 3rd edition, pp 1022
- ⇒ Ian Mills et al., **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, IUPAC, Blackwell Science, pp. 166

Module Physico-chimie: Introduction

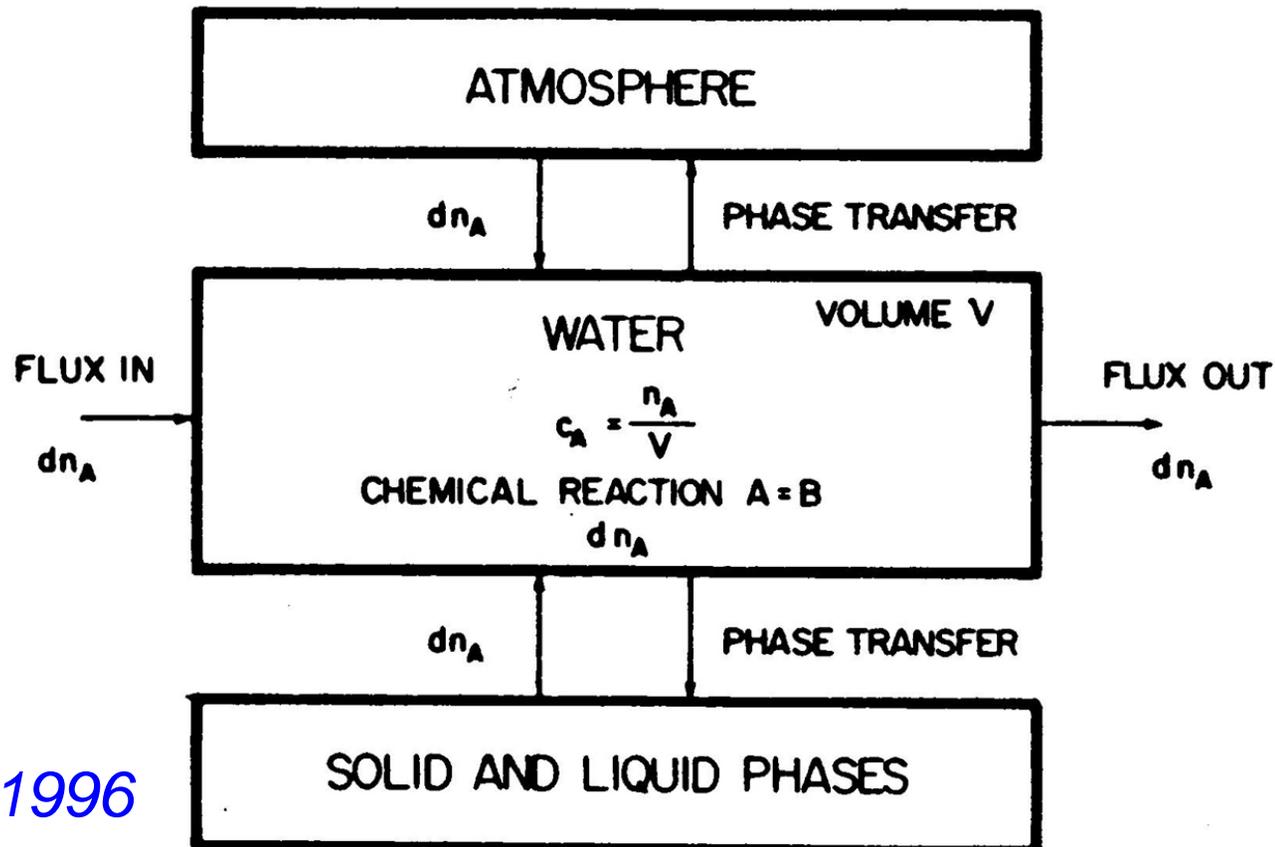
■ Systèmes naturels – modèles – expériences de labo



Stumm & Morgan, 1996

Module Physico-chimie: Introduction

■ Systèmes naturels: atmosphère, eau & sols



Stumm & Morgan, 1996

Module Physico-chimie:

Introduction

■ Systèmes ouverts ou fermés

- ⇒ Systèmes **ouverts** ou continus: échange de matière avec l'environnement du système considéré
 - ➔ le nombre total de mol peut changer dans le système !
 - Exemple: Dissolution de CO_2 dans un plan d'eau en contact avec l'atmosphère (supposée homogène et stable)
- ⇒ Systèmes **fermés**: pas d'échange de matière avec l'environnement du système considéré
 - ➔ le nombre de mol total est constant
 - Exemple: Dissolution du CO_2 dans une bouteille d'eau ou un réservoir fermé
- ⇒ Variations positives: augmentation des grandeurs du système

Chap. 1. Thermochimie: Plan

- 1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)
- 1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre
- 1.3. Potentiel chimique
- 1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards
- 1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse
- 1.6. Equilibres chimiques: effet de T et P
- 1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes
- 1.8. Conclusion: que retenir ?

Chap. 1. Thermochimie: Plan

■ Des questions ?



1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)

■ Objectifs

- ⇒ Calculer les compositions chimiques à l'équilibre
- ⇒ Estimer si le système est proche ou loin de l'équilibre
- ⇒ Estimer l'énergie nécessaire pour réaliser une réaction
- ⇒ Calculer les constantes d'équilibre dans diverses conditions de température et pression

1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)

■ Quantités (grandeurs physiques en *italique*)

- ⇒ Quantité d'une espèce i : nombre de mols n_i
- ⇒ Grandeurs thermodynamiques extensives (énergie, entropie, volume...) rapportées aux mols: grandeurs molaires partielles
 - Ex: joule/mol, m³/mol
- ⇒ Grandeurs intensives: température T (°K), pression p (1 atm = 1,01 bar = 101,3 kPa)
- ⇒ Concentrations: 3 expressions utilisées
 - Fractions molaires: $x_i = n_i / \sum n_j$ → x_i (sans dimension)
 - Molalité: mol / masse de solvant → m (mol/kg)
 - Molarité, concentration: mol / volume de solution → c ou M (mol/L)
Dans solutions diluées: molalité \cong molarité

■ Thermodynamique chimique

Changements chimiques: réactions, transfert entre phases → dn_i

1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)

■ Principes

0. Température absolue: T (°K)

1. Energie interne E = fonction d'état du système
 E (ou U) modifiée par échange de chaleur et travail:
 $dE = dq + dw$ avec $dw = -p dV$ si pas d'autre travail

2. Entropie S = fonction d'état du système
 $dq / T \leq dS$

avec $dS = d_i S$ (interne) + $d_e S$ (externe)

Second principe: $d_i S \geq 0 \rightarrow$ entropie interne augmente

3. $S = 0$ si $T = 0$

1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)

3 ensembles considérés

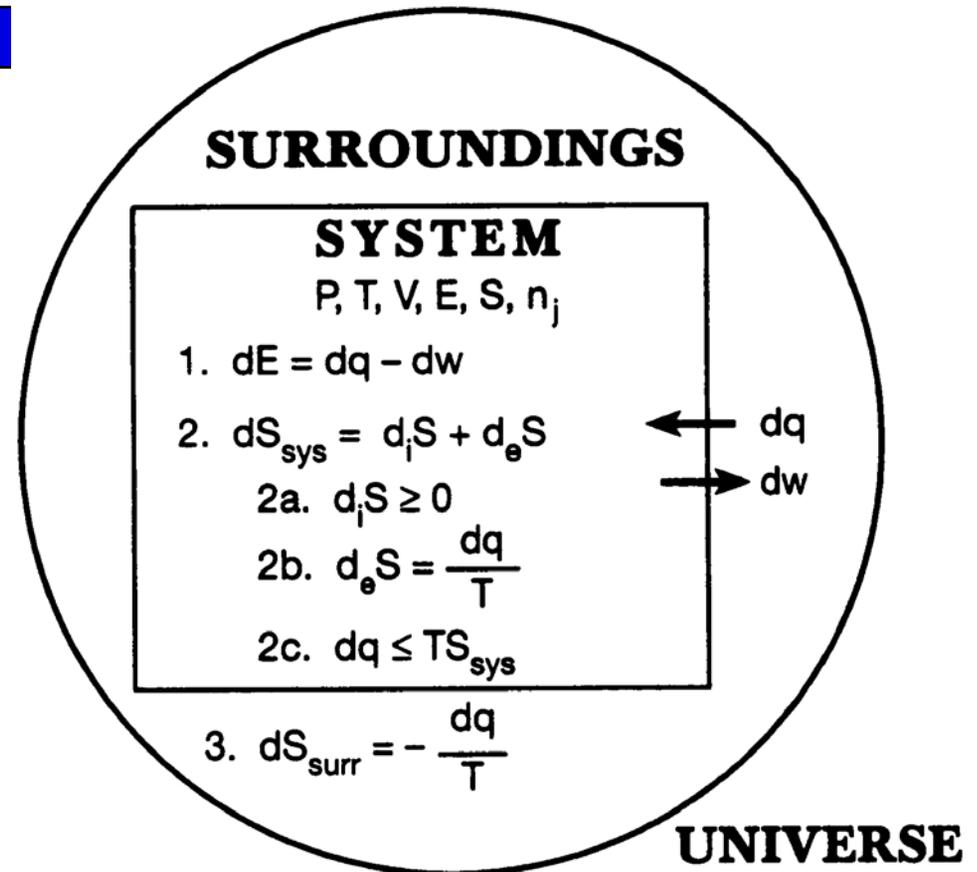
⇒ **Système** = objet étudié: reçoit chaleur dq

- Si réversible
 $dS_{sys} = dq / T$

⇒ **Environnement**

⇒ **Univers** = système + environnement

- $dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr} =$
0 si réversible
> 0 si irréversible
car $dS_{sys} > dq / T$



*Stumm &
Morgan, 1996*

4. $dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr}$
- 4a. $d_eS = -dS_{surr}$
- 4b. $d_iS = dS_{univ}$

1.1. Principes de la thermodynamique (rappels)

■ Des questions ?



1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ **Equilibre = état pour lequel $S_{\text{sys}} + S_{\text{sur}}$ est maximum**

⇒ Clausius: « *Die Energie des Welt ist konstant; die Entropie der Welt strebt einem maximum zu* »

⇒ $dS_{\text{sys}} = d_i S$ (interne) + $d_e S$ (environnement) et avec le **Second Principe** : $d_i S \geq 0$

⇒ Pour un changement réversible: $dS_{\text{sys}} = dq/T$ soit si $dw = -p dV$ alors $dE = T dS_{\text{sys}} - p dV$

○ Si réversible: $dE + p dV - T dS_{\text{sys}} = 0$

○ Si irréversible: $dE + p dV - T dS_{\text{sys}} < 0$

○ Dans tous les cas: $dE + p dV - T dS_{\text{sys}} \leq 0$

1.2. Énergie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ Application: CaCO_3 aragonite \rightarrow calcite

\Rightarrow A 25°C et 1 atm, $\Delta_i S = + 3,7 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$ et $q = 0$

\Rightarrow Réaction **spontanée** de transformation d'aragonite en calcite ?

○ $q = T \Delta_e S = 0$

○ $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta_i S + 0 = + 3,7 \text{ J/mol/}^\circ\text{K} \rightarrow$ spontané car > 0

○ Calcite = forme stable !

1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ Fonctions thermodynamiques auxiliaires

⇒ Énergie interne E (rappel): fonction de S et V

⇒ Enthalpie: $H = E + p V$

⇒ Energie libre d'Helmholtz: $A = E - T S$ (*peu utilisée*)

⇒ Energie libre de Gibbs: $G = E + p V - T S$

$$\rightarrow G = H - T S$$

■ Si composition constante du système ($dn_i = 0$)

$$\Rightarrow dE = T dS - p dV$$

$$\Rightarrow dH = T dS + V dp$$

$$\Rightarrow dA = -S dT - p dV$$

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dp \quad \text{A } T \text{ constant: } dG = dH - T dS$$

1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ Enthalpie H et échange thermique dq_p

$$\Rightarrow dH = T dS + V dp = dq + V dp$$

si pression p constante et pas de travail externe

$$dH = dq_p \rightarrow \text{calorimétrie}$$

■ Energie libre de Gibbs

\Rightarrow Si p & T sont constants (conditions isothermes à pression atmosphérique) $dG = dE$ et le second principe devient:

$$\Rightarrow dG - V dp + S dT \leq 0 \text{ soit}$$

$dG \leq 0$ si irréversible et

$dG = 0$ si équilibre/réversible ($dG > 0$ impossible !)

1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ Cas de travail externe : électrochimie

$$\Rightarrow dE + p dV + dw' - T dS_{sys} \leq 0$$

- Si V & S_{sys} constants et système réversible, le travail externe $dw' = -dE$ par exemple électrochimique (pile) !
- Si V & S_{sys} constants et système irréversible, $dw' < -dE$
 $\rightarrow -dE$ est le travail externe maximum possible

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dp + dw' - T d_i S$$

avec $d_i S$ changement interne d'entropie S

- Si T et p constants $dw' = +dG + T d_i S$
- Si réversible $dw' = +dG \rightarrow$ travail externe maximum !

1.2. Energie de Gibbs et conditions d'équilibre

■ Cas de travail externe : exemple

⇒ Quel est le travail électrochimique maximum pour la réaction:



Avec $\Delta G^\circ = -237,18 \text{ kJ/mol}$ & $\Delta H^\circ = -285,85 \text{ kJ/mol}$

$$w' = -\Delta G^\circ = 237,18 \text{ kJ/mol}$$

→ Différence de potentiel standard pour 2 électrons:

$$- (-237.180 \text{ J}) / 2 / 96.485 \text{ J/V} = 1,23 \text{ V}$$

⇒ Quelle chaleur transférée si travail maximum ?

$$q_p = \Delta H^\circ + w' = -285,85 + 237,18 = -48,67 \text{ kJ/mol}$$

chaleur dégagée vers l'extérieur ($q_p < 0$)

Rem: Système = réactions électrochimiques + électrodes (pile à combustible)

1.2. Énergie de Gibbs et conditions d'équilibre



■ Des questions ?



1.3 Potentiel chimique

■ Système de composition variable: thermodynamique chimique

⇒ Système fermé de composition constante $dn_i = 0$

○ $dE = T dS - p dV$

○ $dE = (\partial E / \partial S)_{V,n_j} dS + (\partial E / \partial V)_{S,n_j} dV$

⇒ Si 2 espèces 1 & 2

○ $dE = (\partial E / \partial S)_{V,n_j} dS + (\partial E / \partial V)_{S,n_j} dV + (\partial E / \partial n_1)_{S,V,n_2} dn_1 + (\partial E / \partial n_2)_{S,V,n_1} dn_2$

■ Potentiel chimique μ_i

⇒ $\mu_i = (\partial E / \partial n_i)_{S,V,n_j}$ propriété molaire partielle

⇒ Comme $(\partial E / \partial S)_{V,n_j} = T$ et $-(\partial E / \partial V)_{S,n_j} = p$
alors $dE = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i$

1.3 Potentiel chimique

■ Energie de Gibbs

$$\Rightarrow dG = (\partial G/\partial T)_{p,n_j} dT + (\partial G/\partial p)_{T,n_j} dp + \sum (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j} dn_i$$

■ Potentiel chimique μ_i

$$\Rightarrow \mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j} \text{ propriété molaire partielle}$$

comme $(\partial G/\partial T)_{p,n_j} = -S$ et $(\partial G/\partial p)_{T,n_j} = V$

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

■ A température et pression constante

$$\Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i = -T d_i S$$

1.3 Potentiel chimique

■ Réaction chimique



avec A & B = réactifs (par convention à gauche)

et C & D = produits (par convention à droite)

⇒ Plus généralement, la réaction est écrite

$$\sum_i \nu_i \mathbf{M}_i = \mathbf{0}$$

avec $\nu_i < 0$ si i = réactif & avec $\nu_i > 0$ si i = produit

⇒ Avancement de la réaction ξ (prononcer *ksi*)

○ $\xi = 0$ si réactifs seuls & $\xi = 1$ si produits seuls

○ $0 < \xi < 1$ (sans dimension)

1.3 Potentiel chimique

■ Réaction chimique et variation d'énergie libre de Gibbs

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

\Rightarrow Comme pour une réaction on définit: $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i$
alors $dG = -S dT + V dp + \Delta G d\xi$

\Rightarrow Soit à T et p constants: $dG = \Delta G d\xi$ ce qui permet
d'écrire: $\Delta G = (dG / d\xi)_{p,T}$

■ Soit à l'équilibre: $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$

■ Soit pour une réaction spontanée:
 $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i < 0$

1.3 Potentiel chimique

■ Propriétés extensives et propriétés molaires partielles

⇒ μ_i est une grandeur molaire partielle

⇒ Energie libre de Gibbs totale d'une phase

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

⇒ Si plusieurs phases k: $G_{tot} = \sum_k \sum_i n_i^k \mu_i^k$

⇒ Relation de **Gibbs-Duhem**: $\sum_i n_i d\mu_i = 0$

○ Toutes les grandeurs molaires partielles ne peuvent varier indépendamment → ex: $x_i = n_i / \sum n_j$ et $\sum x_i = 1$

1.3 Potentiel chimique

■ Des questions ?



1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

- Relation entre potentiel chimique μ_i et composition x_i (mais aussi $x_1, x_2 \dots x_j \dots$)
- Activité de l'espèce i : (i) avec $R = 8,314 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$
 - ⇒ $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (i)$ (Lewis & Randal, 1961)
 - ⇒ Avec (i) activité de i : nombre sans dimension
 - ⇒ Par définition, pour une phase pure $(i) = 1$
 - ⇒ Pour les gaz, liquides et solutions solides
 (i) exprimé en fonction de:
 - x_i (fraction molaire),
 - p_i (pression partielle)
 - m_i (molalité)
 - c_i (molarité)

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Fugacité de l'espèce i : f_i

⇒ $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i/f_i^\circ)$ (Lewis & Randal, 1961)

⇒ Avec f_i une pression idéale caractéristique de la tendance de l'espèce i à échapper de sa phase

⇒ Avec f_i° fugacité standard: $\mu_i = \mu_i^\circ$ si $f_i = f_i^\circ$

⇒ Pour des pressions totales faibles

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

⇒ Fugacité utilisée pour les gaz mais pas pour les solutions ioniques

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Concentration et activité

$(i) = x_i \gamma_i$ avec γ_i coefficient d'activité (sans dimension)

$\rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$
avec:

μ_i potentiel chimique

μ_i° potentiel chimique **standard**

$RT \ln x_i$ énergie libre de **mélange**

$RT \ln \gamma_i$ énergie libre **potentielle** (non linéarité résultant de l'interaction entre espèces)

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Etat standard et état de référence

- ⇒ Etat **standard**: $\gamma_i = 1$ et $x_i = 1$ (réel ou hypothétique)
- ⇒ Etat de **référence**: condition pour $\gamma_i \rightarrow 1$

■ Echelle de concentrations

- ⇒ Dans les **solutions**: fraction molaire x_i , molalité m_i , molarité c_i
- ⇒ Pour le **solvant** (eau): fraction molaire x_i
(eau pure: $x_i = 1$)
- ⇒ Pour les **composés organiques non ionisables**: fraction molaire x_i , molalité m_i
Etat standard: $x_i = 1$ (pur)
 - Si état de référence: $x_i \rightarrow 1$ alors γ_i peut être > 1
Ex: $\gamma_{\text{benzène}} = 2.400$ pour solution infiniment diluée
 - Si état de référence: $x_i \rightarrow 0$ alors pour solution infiniment diluée $\gamma_i \cong 1$

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Echelle des molalités: mol/kg de solvant

⇒ Echelle utilisé pour les ions, molécules minérales, molécules organiques de faible masse molaire ou ionisable

⇒ $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (m_i / m^\circ) \gamma_i$
avec: m° concentration molale standard ($m^\circ = 1$ mol/kg solution possible ou hypothétique) et γ_i coefficient d'activité molal ($\gamma_i = 1$ dans état standard)

⇒ $(i) = (m_i / m^\circ) \gamma_i \quad \rightarrow (i) = 1$ si $m_i = m^\circ$

■ Etat de référence: dilution infinie de tous les solutés
 $\Sigma_i m_j \rightarrow 0$

■ Etat de référence: solution ionique constante (KNO_3 ou NaClO_4) et $m_i \rightarrow 0$

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Cas des gaz

⇒ A pression totale faible (< 50 atm), utilisation de la pression partielle p_i

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (p_i / P^\circ)$$

avec P° pression standard ($P^\circ = 1$ atm)

⇒ A pression totale élevée, utilisation de la fugacité

■ Cas des phases solides

⇒ Solide pur: $\mu_i = \mu_i^\circ$ (fonctions de p , T)

⇒ Solutions solides: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \gamma_i$ avec comme référence $x_i \rightarrow 1$

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards

■ Que retenir ?

⇒ Les potentiels chimiques utilisent 3 échelles de concentrations:

- Fractions molaires x_i → solides
sauf pour solide pur: $x_i = 1$ et $\mu_i = \mu_i^\circ$
- Pressions partielles p_i → mélanges gazeux
- Molalités m_i → solutions aqueuses avec:
état standard: $m_i = 1$ et $(i) = 1$
état de référence: dilution infinie
- Molarité c_i ou $[M_i]$ → solutions aqueuses diluées

1.4. Activité, coefficient d'activité et états standards



■ Des questions ?



1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Loi d'action de masse (Guldberg & Waage, 1867)

■ Réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$

$$\Rightarrow \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln (i)$$

\Rightarrow Si $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ variation d'énergie libre standard de la réaction, alors :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (i)^{\nu_i}$$

\Rightarrow Si $Q = \prod_i (i)^{\nu_i}$ quotient de réaction, alors

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$

- ⇒ A l'équilibre $Q = K$ constante d'équilibre de la réaction $Q_{eq} = K = \prod_i (i)_{eq}^{\nu_i}$ et $\Delta G^\circ = -RT \ln K$
- ⇒ La comparaison de Q et de K permet de savoir si le système est à l'équilibre
- ⇒ Q & K exploitent les **activités** (i) → expression en fonction des **concentrations** ?
 - **État de référence** → échelle numérique des coefficients d'activité γ_i
 - **État standard** → échelle numérique des concentrations m_i

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$

⇒ A l'équilibre $K = \prod_i (m_i/m^\circ)_{\text{eq}}^{\nu_i} \prod_i (\gamma_i)_{\text{eq}}^{\nu_i}$

■ Exemple: dissociation ionique de l'eau

H_2O (fraction molaire) \rightarrow H^+ (molal) + OH^- (molal)

$$K_w = [(m_{\text{H}^+}/m^\circ) \gamma_{\text{H}^+} (m_{\text{OH}^-}/m^\circ) \gamma_{\text{OH}^-}] / [(X_{\text{H}_2\text{O}}/X^\circ) \gamma_{\text{H}_2\text{O}}]$$

aboutit, pour les solutions diluées à

$$m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} / X_{\text{H}_2\text{O}} = K_w$$

car $m^\circ = 1$ (molal), $X^\circ = 1$ (sans dimension),

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} / (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}) = 1$ (sans dimension) $\rightarrow K_w$ en molal²

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Exemple: acide faible



$$K_a = [(c_{\text{H}^+} / c^\circ) \gamma_{\text{H}^+} (c_{\text{A}^-} / c^\circ) \gamma_{\text{A}^-}] / [(c_{\text{HA}} / c^\circ) \gamma_{\text{HA}}]$$

aboutit, pour les solutions diluées d'acide faible HA à $c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} / c_{\text{HA}} = K_a$ écrit comme $[\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a$ car $c^\circ = 1$ (molaire), $\gamma_{\text{HA}} / (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}) = 1$ (sans dimension)
→ K_a exprimé en molaire (M)

Pour les solutions non diluées, ceci devient

$$[\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = K_a \gamma_{\text{HA}} / (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-})$$

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Exemple: dissolution du gaz carbonique



$$K_H = [(c_{\text{CO}_2} / c^\circ) \gamma_{\text{CO}_2}] / (p_{\text{CO}_2} / P^\circ)$$

aboutit, pour les solutions diluées et pressions partielles faibles de CO_2 à

$$[\text{CO}_2] / p_{\text{CO}_2} = K_H$$

car $c^\circ = 1$ (molaire), $P^\circ = 1$ atm, état de référence dans l'eau et le gaz: dilution infinie $\rightarrow K_a$ exprimé en molaire/atm (M/atm)

Pour les solutions non diluées, $\gamma_{\text{CO}_2} > 1$ (la salinité fait décroître la solubilité du gaz: '*salting out*')

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre

⇒ Avancement ξ de la réaction $\sum_i \nu_i M_i = 0$

$$n_i = n_i^\circ + \nu_i \xi$$

permet de calculer l'énergie de Gibbs du système en fonction de ξ (si plusieurs phases k)

$$\Rightarrow G_{tot} = \sum_k \sum_i n_i^k \mu_i^k = \sum_k \sum_i (n_i^\circ + \nu_i \xi) \{ \mu_i^\circ + RT \ln (i) \}$$

⇒ G_{tot} passe par un **minimum**, en fonction de ξ

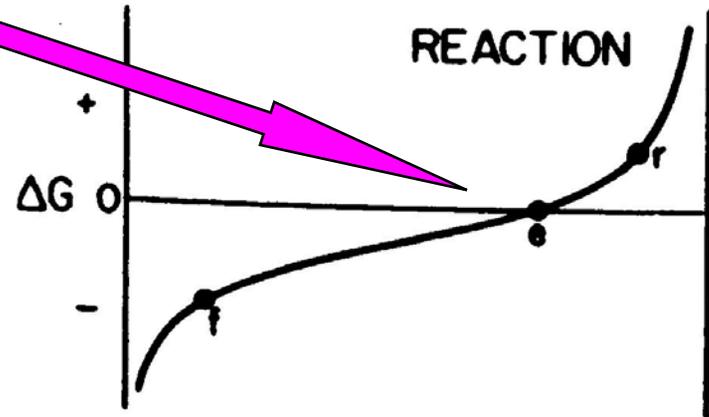
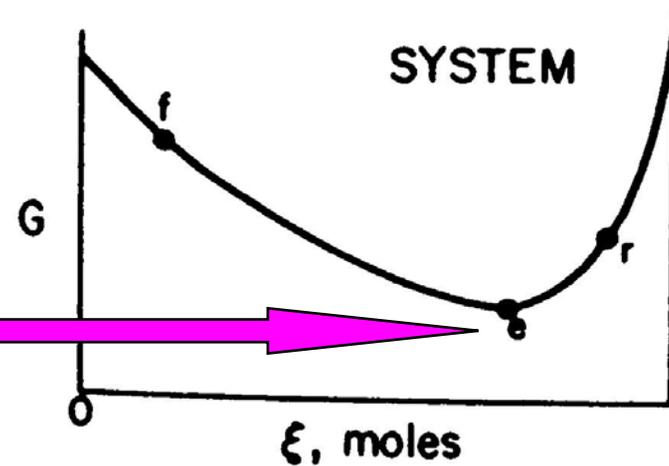
⇒ Pour l'état **d'équilibre** $\Delta G = 0$

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

- Approche de l'état d'équilibre: une seule réaction en solution

⇒ Équilibre:

G minimum
 $\Delta G = 0$



Stumm & Morgan, 1996

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre: dissolution de CO₂ dans l'eau: CO₂(g) → CO₂(aq)

⇒ Hypothèses: 1 L de gaz à 1 atm contenant 20 μmol de CO₂(g) mis en contact avec 1 L eau

⇒ Variations de S, H & G en fonction de ξ ?

Espèce	H [°] _f	G [°] _f	S [°] _f
	<i>kcal/mol</i>	<i>kcal/mol</i>	<i>cal/°K/mol</i>
CO ₂ (g)	-94,05	-94,26	51,06
CO ₂ (aq)	-98,69	-92,31	29,0

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre: dissolution de CO_2 dans l'eau: $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$

⇒ Pour les 2 phases considérées comme idéales (solutions et gaz dilués)

$$G = n_{\text{CO}_2(\text{g})} \mu_{\text{CO}_2(\text{g})} + n_{\text{CO}_2(\text{aq})} \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} \text{ avec}$$

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + RT \ln p_{\text{CO}_2} \text{ et}$$

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln m_{\text{CO}_2} \text{ avec}$$

$$m_{\text{CO}_2} \cong [\text{CO}_2(\text{aq})] = n_{\text{CO}_2(\text{aq})} \text{ puisque } 1 \text{ L}$$

⇒ $n_{\text{CO}_2(\text{g})} = 2 \cdot 10^{-5} - \xi$

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre: dissolution de CO₂ dans l'eau: CO₂(g) → CO₂(aq)

⇒ CO₂(g) considéré comme parfait:

$$p_{CO_2} V_g = n_{CO_2(g)} RT$$

$$\rightarrow p_{CO_2} = n_{CO_2(g)} RT \text{ puisque } V_g = 1L$$

⇒ $G = n_{CO_2(g)} \mu_{CO_2(g)} + n_{CO_2(aq)} \mu_{CO_2(aq)}$ devient

$$G = [2 \cdot 10^{-5} - \xi] \{ \mu_{CO_2(g)}^\circ + RT \ln [2 \cdot 10^{-5} - \xi] \} + \xi \{ \mu_{CO_2(aq)}^\circ + RT \ln \xi \}$$

⇒ Même raisonnement pour H

⇒ Comme $T \Delta S = \Delta H - \Delta G$ il est possible de calculer $T(S - S_0)$ à partir de $G - G_0$ et $H - H_0$

1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre: dissolution de CO_2 dans l'eau:
 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$

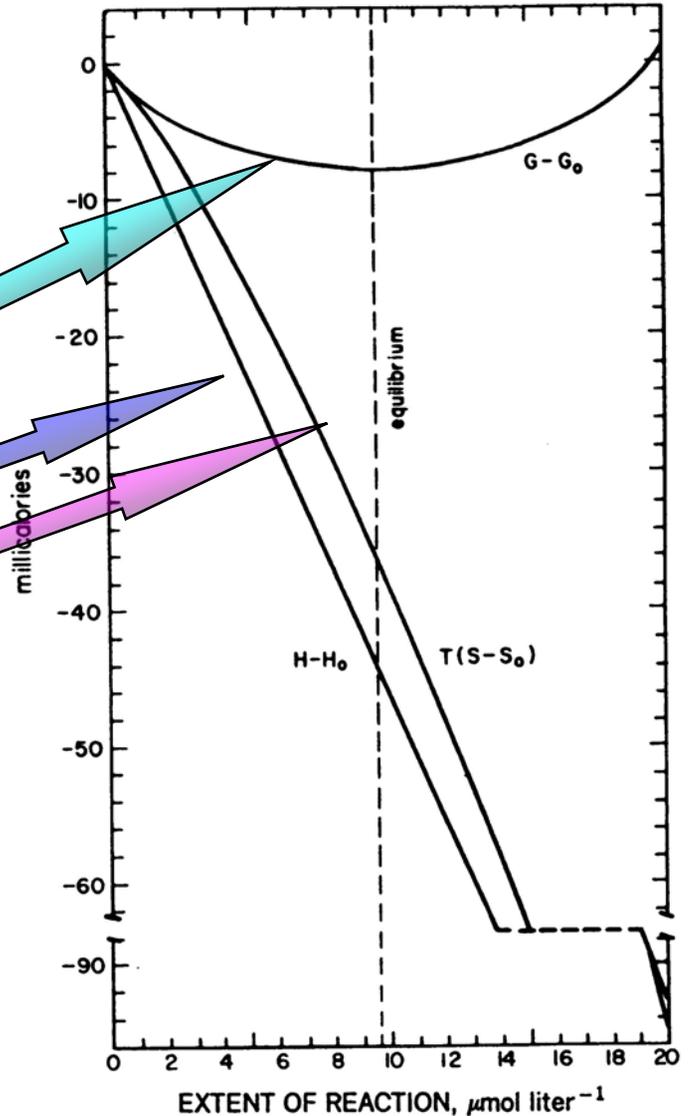
⇒ $G - G_0$

⇒ $H - H_0$

⇒ $T(S - S_0)$

⇒ Dissolution de CO_2
 favorisée par $H - H_0$ ↘
 défavorisé par $S - S_0$ ↘

⇒ Equilibre pour $\xi = 9,5 \cdot 10^{-6}$



1.5. Equilibres chimiques: loi d'action de masse

■ Approche de l'état d'équilibre: dissolution de CO₂ dans l'eau: CO₂(g) → CO₂(aq)

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = \mu_{CO_2(aq)}^\circ - \mu_{CO_2(g)}^\circ = 1,95 \text{ kcal/mol}$$

⇒ Bien que $\Delta G^\circ > 0$ la variation réelle de G entre $\xi = 0$ et $\xi = 9,5 \cdot 10^{-6}$ est < 0

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{ [CO_2(aq)] / p_{CO_2} \}$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$ et $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\rightarrow K = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L/atm}$$

A l'équilibre $\{ [CO_2(aq)] / p_{CO_2} = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ M/atm}$

→ **décroissance de G de 8 mcal**, dégagement de **44 mcal de chaleur** et croissance d'entropie interne de **0,027 mcal/°K**

⇒ A l'équilibre: $[CO_2(aq)] / [CO_2(g)] = 9,5 \cdot 10^{-6} / 10,5 \cdot 10^{-6} \cong 1$

1.5. Équilibres chimiques: loi d'action de masse



■ Des questions ?



1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Loi de Le Chatelier

⇒ Si T augmente, l'équilibre se 'déplace' dans le sens endothermique ($\Delta H^\circ > 0$)

■ Loi de Van t'Hoff: $\left\{ \frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right\}_P = - \Delta H^\circ/T^2$

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

⇒ Si ΔH° indépendant de T alors,
avec $R = 8,32 \text{ J/mol/}^\circ\text{K}$:

$$\log K_2/K_1 = - \Delta H^\circ / 2,3 R \left\{ 1/T_2 - 1/T_1 \right\}$$

⇒ **Diagrammes d'Arrhenius: $\log K$ vs $1/T$**

○ Pente = $- \Delta H^\circ / 2,3 R$ pour chaque valeur de T

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$

$$\Rightarrow \left\{ \frac{d \ln K}{dT} \right\}_P = + \Delta H^\circ / RT^2$$

$$\Rightarrow \log (K_{S,0})_{25^\circ\text{C}} = - 8,42 \rightarrow \text{Quelle valeur à } 15^\circ\text{C} ?$$

$$\Rightarrow \text{Avec } \Delta H^\circ = - 12,53 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \log K_{25}/K_{15} = - \Delta H^\circ / 2,3 R \left\{ 1/(273+25) - 1/(273+15) \right\}$$

$$\Rightarrow \log (K_{S,0})_{15^\circ\text{C}} = - 8,42 + 0,18 = - 8,34$$

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Loi de Le Chatelier

⇒ Si P augmente, l'équilibre se 'déplace' dans le sens de la diminution du volume ou du nombre de mols d'espèces ($\Delta V^\circ < 0$)

■ Loi de Van t'Hoff

⇒ $\{ d \ln K / dP \}_T = - \Delta V^\circ / RT$

⇒ Si ΔV° indépendant de P alors avec

$R = 8,32 \text{ J/mol/}^\circ\text{K} :$

$$\log K_2/K_1 = - \Delta V^\circ / 2,3 RT \{ P_2 - P_1 \}$$

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$

$$\Rightarrow \left\{ \frac{d \log K}{dP} \right\}_T = - \Delta V^\circ / RT$$

$$\Rightarrow \log (K_{S,0})_{1 \text{ atm}} = - 8,42$$

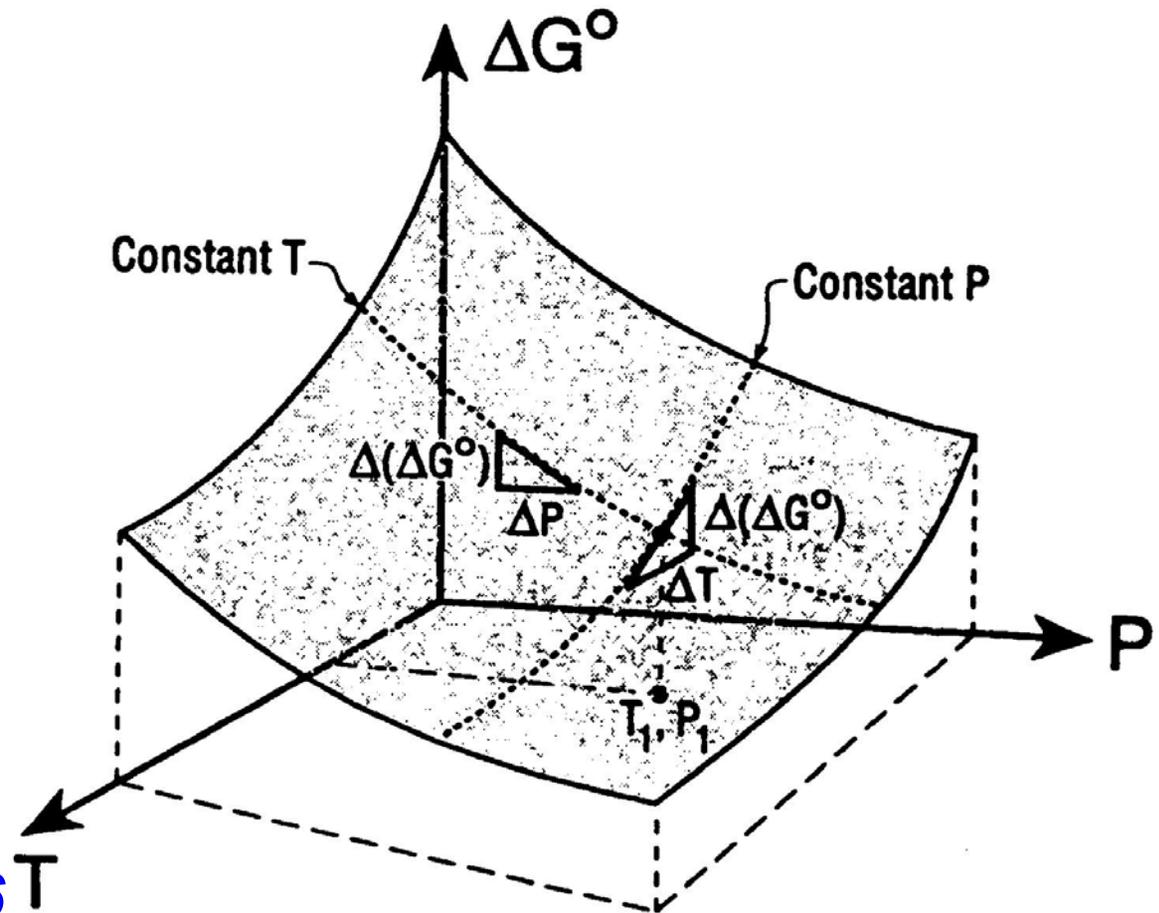
→ **Quelle valeur à 10000 atm** (environ 10000 m de profondeur) ?

Avec $\Delta V^\circ = - 58,3 \text{ mL/mol}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \log K_{10000 \text{ atm}} / K_{1 \text{ atm}} &= - \Delta V^\circ / 2,3 RT \{10000 - 1\} \\ &= 0,102 \rightarrow \log K_{10000 \text{ atm}} = - 8,42 + 0,10 = - 8,32 \end{aligned}$$

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Cas général



Stumm & Morgan, 1996

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Effet de T et P sur le produit ionique de l'eau: $K_{w,P} / K_{w,1}$

⇒ Facteur d'augmentation de K_w significatif de 1 à 1000 bars, quelque soit la température

P (bars)	5°C	25°C	45°C
1	1	1	1
200	1,24	1,202	1,16
1000	2,8	2,358	2,0

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Effet de P sur le produit ionique de l'eau

Si $T = 298,17^{\circ}\text{K}$
 $= 25^{\circ}\text{C}$

⇒ K_{W} augmente avec P

P (bars)	$\log K_{\text{W}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{W}}$ (kJ/mol)
1	-14,00	79,94
200	-13,92	79,48
400	-13,84	79,02
600	-13,77	78,63
800	-13,70	78,22
1 000	-13,63	77,83

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression

■ Effet de T sur le produit ionique de l'eau

Si $P = 1$ bar

⇒ K_W augmente avec T

T (°C)	$\log K_W$	ΔG°_W (kJ/mol)
0	-14,93	85,25
10	-14,53	82,97
20	-14,17	80,91
30	-13,83	78,97
50	-13,26	75,71

1.6. Equilibres chimiques: effet de la température et de la pression



■ Des questions ?

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Rappel: utilisation des molalités

■ Exemple: dissolution de NaCl dans l'eau

⇒ $\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ réaction totale

⇒ $\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Cl}^-}$ avec

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

⇒ Comme $\mu_{\text{NaCl(aq)}}^{\circ} = \mu_{\text{Na}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ}$ alors

$$\mu_{\text{NaCl(aq)}} = \mu_{\text{NaCl(aq)}}^{\circ} + RT \ln m_{\text{Na}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

⇒ Mesurable expérimentalement: $(\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = \gamma_{\pm}$

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Exemple: dissolution de NaCl dans l'eau

- ⇒ Mesure de pression de vapeur d'eau p_w au dessus de solutions de NaCl à différentes molalités m_{NaCl} (mol/kg)
- Détermination de l'activité de l'eau: (H₂O)
 - Détermination du coefficient d'activité moyen γ_{\pm} de NaCl

m_{NaCl}	$(H_2O) \cong p_w/p^\circ$	γ_{\pm}
0,1	0,997	0,778
0,3	0,990	0,709
1,0	0,967	0,657

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Exemple: dissolution de NaCl dans l'eau

● γ_{\pm}

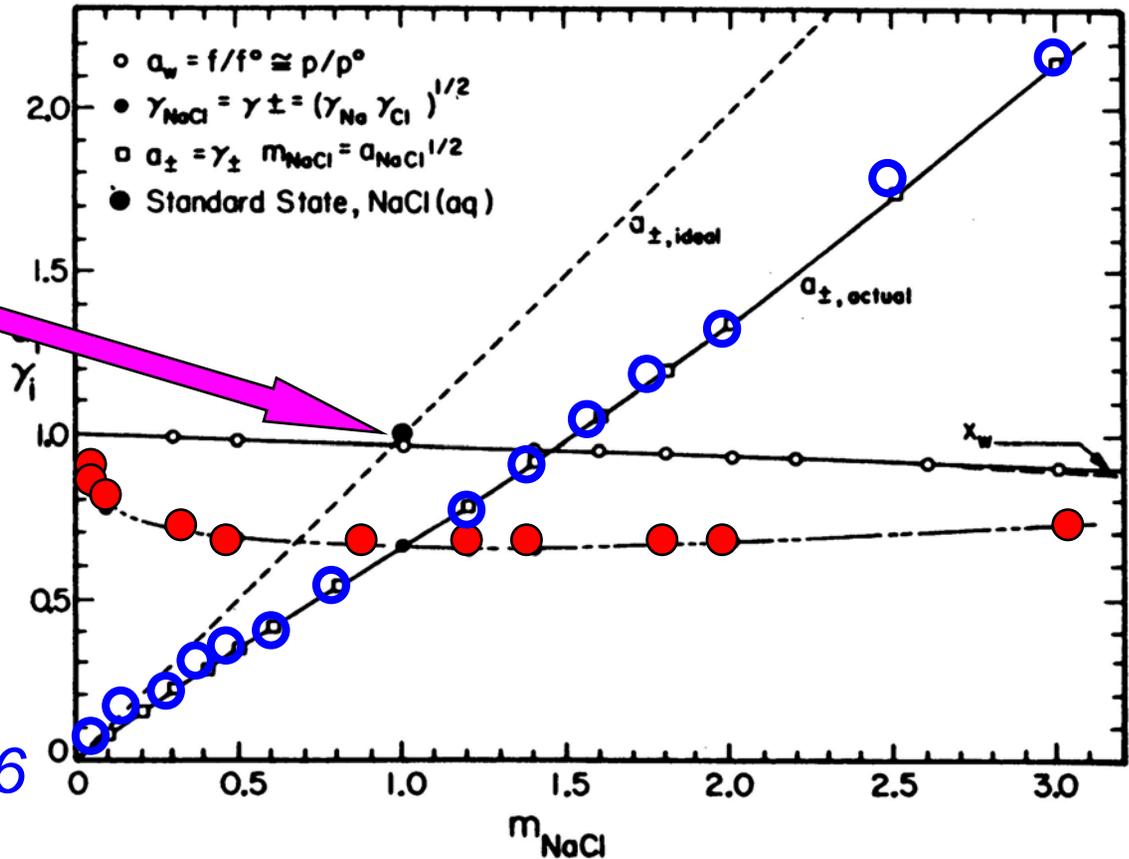
○ $(NaCl)^{1/2}$

État standard
hypothétique:

$m = 1$

$(NaCl) = 1$

$\gamma_{\pm} = 1$



Stumm & Morgan, 1996

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Force ionique I

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

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i des ions en solution

⇒ Debye – Hückel 1: $I \leq 5 \text{ mM} \rightarrow \log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2}$ avec pour l'eau à 25°C: $A = 0,509$

⇒ Debye – Hückel 2 : $I \leq 100 \text{ mM}$

→ $\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$

avec pour l'eau à 25°C: $A = 0,509$, $B = 0,329$ & paramètre de taille $a = 3$ (K^+ , OH^- , Cl^-), 4 (Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{--}), 5 (Ba^{++} , CO_3^{--}), 6 (Ca^{++} , Zn^{++} , Cu^{++}), 8 (Mg^{++}) ou 9 (H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+})

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i des ions en solution

⇒ Debye – Hückel 2 : $I \leq 100$ mM

$$\rightarrow \log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$$

Plus généralement:

$A = 1,82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ avec ϵ constante diélectrique du solvant

$$B = 50,3 (\epsilon T)^{-1/2}$$

a taille de l'ion solvaté (Angström: Å)

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i des ions en solution

⇒ Debye – Hückel 2 : $I \leq 100$ mM

$$\rightarrow \log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$$

Parfois remplacée par l'approximation de Güntelberg:

$$\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) \quad \text{car } B a \cong 1$$

⇒ Davies : $I \leq 500$ mM

$$\rightarrow \log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 \{ I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0,3 I \}$$

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i des ions en solution

⇒ Debye – Hückel généralisée :

$$\rightarrow \log_{10} \gamma_i = - \left\{ A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}) \right\} + b I$$

⇒ Pour les espèces non ionisées:

$$\log_{10} \gamma_i = + b I \text{ car } z_i = 0 \text{ avec souvent } b = 0,1$$

⇒ Pour les espèces ionisées: a & b ajustés pour chaque espèce

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i

⇒ Calculer la **force ionique** et estimer le **coefficient d'activité de Na^+ et Ca^{++}** à 25°C

⇒ Composition de l'eau de Seine (**électroneutralité ?**):

- Cl^- 19,0 mg/L SO_4^{--} = 33,0 mg/L
- NH_4^+ = 0,6 mg/L NO_3^- = 15,8 mg/L
- NO_2^- = 0,16 mg/L Na^+ = 8,8 mg/L
- K^+ = 3,1 mg/L Ca^{++} = 97,1 mg/L
- Mg^{++} = 10,8 mg/L HCO_3^- = 285,3 mg/L

Avec $\text{Cl} = 35,5$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$; $\text{N} = 14$; $\text{Na} = 23$; $\text{K} = 39,1$; $\text{Ca} = 40,1$ & $\text{Mg} = 24,3$ g/mol

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i

⇒ Composition de l'eau de Seine :

$\text{Cl}^- = 19,0 \text{ mg/L} \rightarrow 0,54 \text{ mM}$ $\text{SO}_4^{--} = 33,0 \text{ mg/L} \rightarrow 0,34 \text{ mM}$

$\text{NH}_4^+ = 0,6 \text{ mg/L} \rightarrow 0,03 \text{ mM}$ $\text{NO}_3^- = 15,8 \text{ mg/L} \rightarrow 0,25 \text{ mM}$

$\text{NO}_2^- = 0,16 \text{ mg/L} \rightarrow 0,003 \text{ mM}$ $\text{Na}^+ = 8,8 \text{ mg/L} \rightarrow 0,38 \text{ mM}$

$\text{K}^+ = 3,1 \text{ mg/L} \rightarrow 0,08 \text{ mM}$ $\text{Ca}^{++} = 97,1 \text{ mg/L} \rightarrow 2,42 \text{ mM}$

$\text{Mg}^{++} = 10,8 \text{ mg/L} \rightarrow 0,44 \text{ mM}$ $\text{HCO}_3^- = 285,3 \text{ mg/L} \rightarrow 4,68 \text{ mM}$

⇒ Electroneutralité / validation des analyses

○ Cations: 6,22 mM

○ Anions: - 6,15 mM → bonne cohérence interne !

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i

⇒ Force ionique de l'eau de Seine :



$$\Rightarrow I = \frac{1}{2} 18,8 = 9,4 \text{ mM}$$

⇒ Utilisation de quelle formule pour calculer γ_i ?

○ Debye – Hückel 2

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_{Na^+}

⇒ Utilisation de Debye – Hückel 2

$$\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$$

avec $A = 0,509$, $B = 0,329$ & $a = 4$ (Na^+ , Ca^{++})

⇒ Na^+

$$\log_{10} \gamma_{Na^+} = -0,509 \cdot 1^2 (9,4 \cdot 10^{-3})^{1/2} /$$

$$\{1 + 0,329 \times 4 (9,4 \cdot 10^{-3})^{1/2}\} = 0,05 / 1,13 = -0,04$$

soit $\gamma_{Na^+} = 0,90$

⇒ Confondre activité et concentration correspond à une erreur de 10%

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité $\gamma_{Ca^{++}}$

⇒ Utilisation de Debye – Hückel 2

$$\log_{10} \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2})$$

avec $A = 0,509$, $B = 0,329$ & $a = 4$ (Na^+ , Ca^{++})

⇒ Ca^{++}

$$\log_{10} \gamma_{Ca^{++}} = -0,509 \cdot 2^2 (9,4 \cdot 10^{-3})^{1/2} /$$

$$\{1 + 0,329 \times 4 (9,4 \cdot 10^{-3})^{1/2}\} = 0,20 / 1,13 = -0,16$$

soit $\gamma_{Ca^{++}} = 0,67$

⇒ Confondre activité et concentration correspond à une erreur de 33%

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Estimation des coefficients d'activité γ_i

⇒ Cas du sang

○ $I = 140 \text{ mM}$

○ $\gamma_{Na^+} = 0,74$

○ $\gamma_{Ca^{++}} = 0,30$

⇒ Cas de l'urine

○ $I = 280 \text{ mM}$

○ $\gamma_{Na^+} = 0,69$

○ $\gamma_{Ca^{++}} = 0,23$

⇒ Différence très importante entre instruments colorimétriques et capteurs spécifiques ioniques !

1.7. Potentiels chimiques pour les solutions d'électrolytes

■ Des questions ?



1.8. Conclusion

- Rappels de définitions et grandeurs thermodynamiques: E , H , G , μ
- Rappel des relations entre activité et concentrations
 - ⇒ États standards et états de référence
- Cas des équilibres chimiques
 - ⇒ Calcul de K et effet de T & P
- Calcul des coefficients d'activité γ_i

1.8. Conclusion

■ Association de

- ⇒ Définitions,
- ⇒ Équations caractéristiques
- ⇒ Illustrations environnementales
- ⇒ Exercices dirigés

1.8. Conclusion

■ A retenir

⇒ $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (i) = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \gamma_i$

⇒ États de référence pour γ_i

○ $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$ ou $x_i \rightarrow 0$

○ $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $\Sigma m_i \rightarrow 0$ ou quand $m_i \rightarrow 0$

⇒ États standards pour c_i

○ $\gamma_i = 1$ et soit $x_i = 1$ soit $m_i = 1$

⇒ Réaction $\Sigma_i \nu_i M_i = 0$ $\Delta G^\circ = \Sigma_i \nu_i \mu_i$

⇒ Relation entre les fonctions d'état

○ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

1.8. Conclusion

■ A retenir

- ⇒ Constante d'équilibre $K = \prod_i (i)_{\text{eq}}^{v_i}$
- ⇒ Quotient de réaction $Q = \prod_i (i)^{v_i}$
- ⇒ Énergie libre standard et K: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$
 - A 25°C ΔG° (kJ/mol) = - 5,71 log K
- ⇒ Énergie libre et Q $\Delta G = -RT \ln Q/K$
- ⇒ K, m_i & v^i $K = \prod_i (m_i / m^\circ)_{\text{eq}}^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i}$
- ⇒ K vs T : $\log K/K^\circ = - \Delta H^\circ / 2,3 R \{ 1/T - 1/T^\circ \}$
- ⇒ K vs p : $\log K/K^\circ = - \Delta V^\circ / 2,3RT \{ P - P^\circ \}$

1.8. Conclusion

■ Des questions ?

