
Cours VET

« Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

Chimie de la phase aqueuse Formation des acides

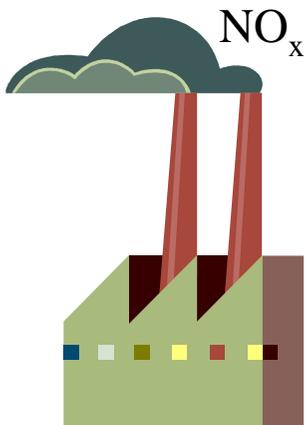
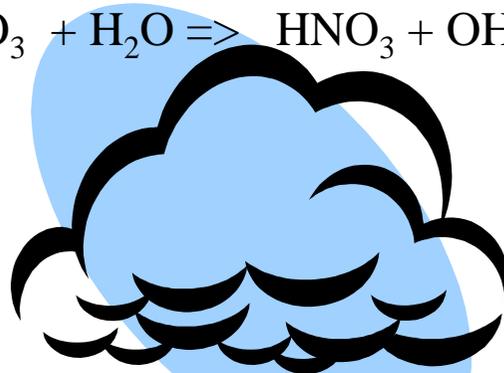
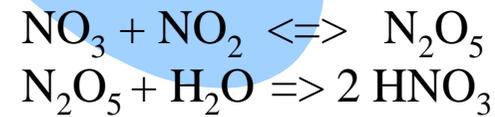
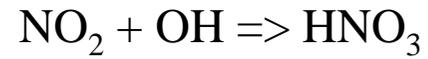
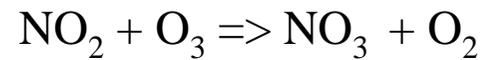
Christian Seigneur
Cerea

Plan

- Chimie de la phase aqueuse : pollution acide
- Représentation des équilibres thermodynamiques
 - Équilibre gaz / gouttelette
 - Équilibres de dissociation aqueuse pour les bases et les acides
 - Électroneutralité de la phase aqueuse
- Transfert de masse (diffusion et absorption)
- Exemples
 - Expérience en laboratoire
 - Simulations de nuages et de brouillard

Formation de l'acide nitrique

Système de réactions hétérogènes



Formation de l'acide nitrique

Phase gazeuse diurne : OH



Ces réactions sont négligeables pendant la nuit parce que OH n'est pas produit en l'absence de rayonnement solaire (à l'exception de la réaction du PAN en présence de fortes concentrations de NO)

Ce système de réactions n'est pas linéaire pour $\text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3$

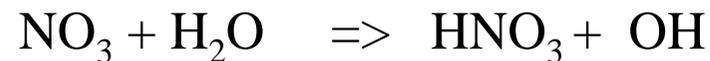
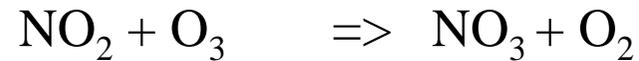
Un changement de x% en NO_2 mène à un changement en concentrations de radicaux OH ce qui affecte la cinétique de la réaction et donc un changement en acide nitrique qui n'est pas exactement x%

$$k = 16000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}; R = k [\text{NO}_2] [\text{OH}]$$

$[\text{OH}] > 10^6 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow$ une oxydation de NO_2 d'environ 10% par heure en été pendant la journée

Formation de l'acide nitrique

Phase gazeuse nocturne : O₃

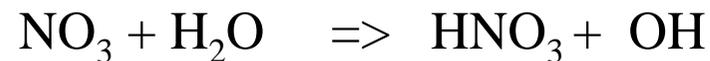
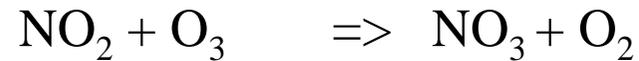


Ces réactions sont négligeables pendant la journée parce que NO₃ est rapidement photolysé : $\text{NO}_3 + h\nu \Rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$

Les réactions d'hydrolyse (NO₃ + H₂O et N₂O₅ + H₂O) sont beaucoup plus rapide quand elle ont lieu de façon hétérogène à la surface de gouttelettes

Formation de l'acide nitrique

Phase gazeuse nocturne : O₃

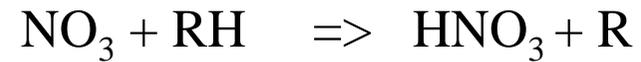


Ce système de réactions est fortement non-linéaire pour $\text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3$

Un changement de x% en NO_2 mène à un changement en concentrations d' O_3 ce qui affecte la cinétique de la réaction et donc un changement en acide nitrique qui n'est pas exactement x%

Formation de l'acide nitrique

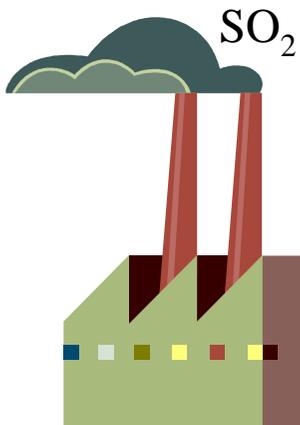
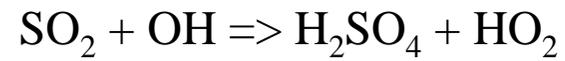
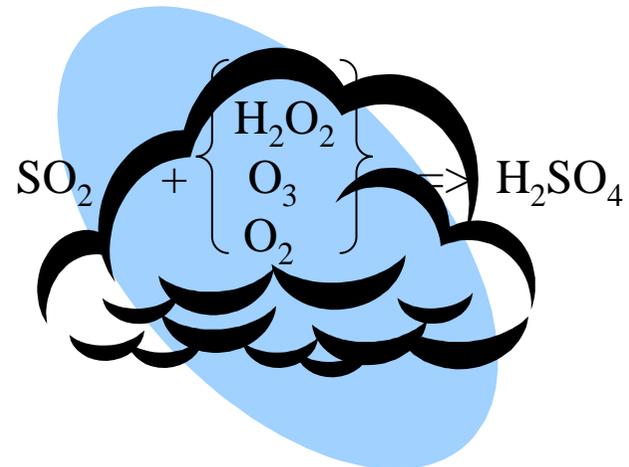
Phase gazeuse : composés organiques



Ces réactions sont rarement dominantes dans la formation d'HNO₃

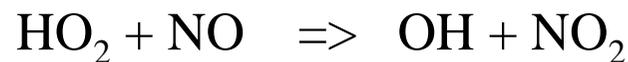
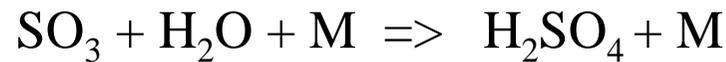
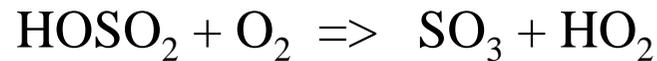
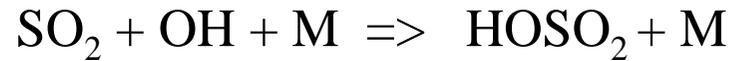
Formation de l'acide sulfurique

Système de réactions non-linéaires



Formation de l'acide sulfurique

Phase gazeuse : OH

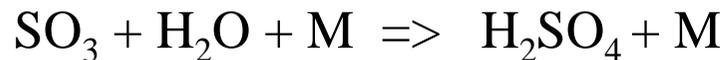
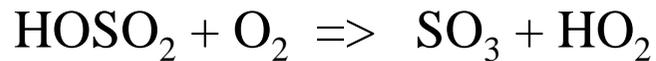
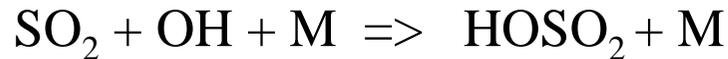


Ce système de réactions est linéaire pour $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Un changement de x% en SO_2 mène à un changement de x% en acide sulfurique

Formation de l'acide sulfurique

Phase gazeuse : OH



La première réaction limite la cinétique, c'est-à-dire que les réactions suivantes sont plus rapides. Donc, on représente la cinétique de l'ensemble du système de réactions par la cinétique de la première réaction :

$$k = 1500 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} ; R = k [\text{SO}_2] [\text{OH}]$$

$[\text{OH}] > 10^6 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow$ une oxydation de SO_2 d'environ 1% par heure en été pendant la journée

La phase aqueuse atmosphérique : concentration et activité

Concentration d'une espèce en solution aqueuse :

- Fraction molaire : nombre de moles par mole d'eau (x_i)
- Molalité : nombre de moles par kg d'eau (m_i)
- Molarité : nombre de moles par litre d'eau (c_i)

Donc, pour des polluants « trace » : $m_i \sim c_i$

Activité d'une espèce dans une solution non-idéale :

$$\alpha_i = \gamma_i x_i$$

où :

x_i = fraction molaire

α_i = activité

γ_i = coefficient d'activité ; il dénote la déviation de la solution par rapport à une solution idéale

La phase aqueuse atmosphérique : équilibre

Potentiel chimique d'une espèce :

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln(\gamma_i x_i)$$

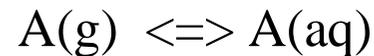
Énergie de Gibbs : $G = \sum \mu_i n_i$

μ_i : potentiel chimique de l'espèce i

n_i : nombre de moles de l'espèce i

Le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque $dG/dn_i = 0$,
c'est-à-dire lorsque l'énergie de Gibbs est minimisée.

La phase aqueuse atmosphérique : équilibre avec la phase gazeuse



Loi de Henry (solution diluée) :

$$[A(aq)] = H_A P_A$$

$[A(aq)]$: molarité de A (mole par litre ou M)

P_A : pression partielle de A (atm)

H_A : constante de Henry (M atm⁻¹)

Remarques importantes :

- La constante de Henry peut-être définie avec d'autres unités et est parfois définie comme le rapport inverse (concentration en phase gazeuse / concentration en phase aqueuse)
- La loi de Henry n'est applicable qu'aux espèces en faible concentration

Constante de Henry effective

Équilibre gaz/eau $\text{HA(g)} \rightleftharpoons \text{HA(aq)}$

Équilibre de dissociation $\text{HA(aq)} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Constantes d'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{HA(aq)}] &= H_{\text{HA}} P_{\text{HA}} \\ \frac{[\text{A}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HA(aq)}]} &= K_{\text{HA}} \end{aligned}$$

$[\text{HA(aq)}]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{H}^+]$: molarités (M)

P_{HA} : pression partielle de A (atm)

H_{HA} : constante de Henry (M atm⁻¹)

K_{HA} : constante de dissociation de l'acide HA (M)

Constante de Henry effective

Monoacide

On définit la constante de Henry effective, $H_{\text{HA, eff}}$ comme l'équilibre entre l'espèce en phase gazeuse et toutes les espèces correspondantes en phase aqueuse :

Constantes d'équilibre :



En substituant :



Constante de Henry effective

Diacide

Cette équation peut-être généralisée dans le cas d'une deuxième dissociation (pour les diacides comme l'acide sulfurique).



Équilibres de dissociation



Constantes de Henry effective :

$$H_{\text{H2A}} (1 + (K_{\text{HA1}} / [\text{H}^+]) + (K_{\text{HA1}} K_{\text{HA2}} / ([\text{H}^+]^2))) = H_{\text{H2A, eff}}$$

Constante de Henry effective

Bases et acides

On peut définir des constantes de Henry effectives aussi pour les bases (par exemple l'ammoniac, NH_3)

La constante de Henry effective dépend du pH.

Pour un acide, elle diminue quand le pH diminue (moins de dissociation des acides en milieu acide).

Pour une base, elle augmente quand le pH diminue (plus de dissociation des bases en milieu acide).

Constantes de Henry pour quelques polluants

Species ^a	$H(\text{M atm}^{-1})$ at 298 K
O ₂	1.3×10^{-3}
NO	1.9×10^{-3}
C ₂ H ₄	4.8×10^{-3}
NO ₂	1.0×10^{-2}
O ₃	1.13×10^{-2}
N ₂ O	2.5×10^{-2}
CO ₂	3.4×10^{-2}
H ₂ S	0.12
DMS	0.56
HCl	1.1
SO ₂	1.23
CH ₃ ONO ₂	2.6
CH ₃ O ₂	6
OH	25
HNO ₂	49
NH ₃	62
CH ₃ OH	220
CH ₃ OOH	227
CH ₃ C(O)OOH	473
HO ₂	2.0×10^3
HCOOH	3.6×10^3
HCHO ^b	2.5
CH ₃ COOH	8.8×10^3
H ₂ O ₂	7.45×10^4
HNO ₃	2.1×10^5
NO ₃	2.1×10^5

^a The values given reflect only the physical solubility of the gas regardless of the subsequent fate of the dissolved species. The above constants do not account for dissociation or other aqueous-phase transformations.

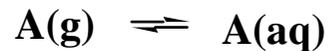
^b The value is 6.3×10^3 if the diol formation is included.

$H < 10^3 \text{ M atm}^{-1}$, assez insoluble, principalement en phase gazeuse

$10^3 < H < 10^5$, modérément soluble, distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse

$H > 10^5$, très soluble, principalement en phase aqueuse

Distribution entre la phase gazeuse et la phase aqueuse



C_{aq} – concentration en phase aqueuse g (L air)⁻¹
 C_g – concentration en phase gazeuse g (L air)⁻¹

Distribution $f_A = \frac{C_{aq}}{C_g}$

$$C_g = \frac{P_A m_A}{RT} \quad C_{aq} = 10^{-6} L H_A P_A m_{w,A}$$

Équilibre de Henry

$$f_A = 10^{-6} H_A R T L = H_A R T w_L$$

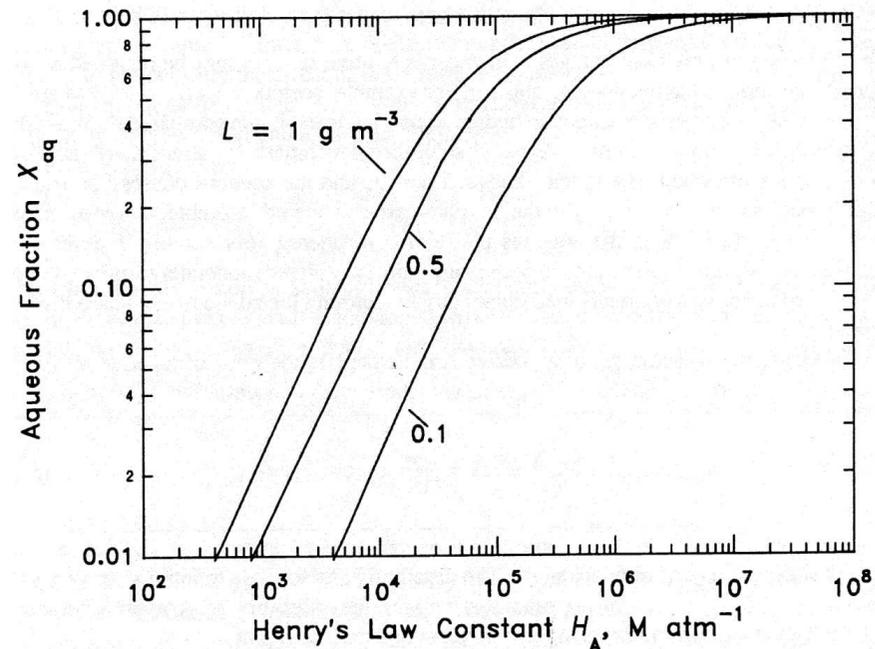
$$w_L \text{ (vol water/vol air) } = 10^{-6} L \text{ (g m}^{-3}\text{)}$$

X_g^A – fraction en phase gazeuse

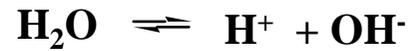
X_{aq}^A – fraction en phase aqueuse

$$X_g^A = \frac{1}{1 + f_A} \quad X_{aq}^A = \frac{f_A}{1 + f_A}$$

$$X_{aq}^A = \frac{10^{-6} H_A R T L}{1 + 10^{-6} H_A R T L} = \frac{H_A R T w_L}{1 + H_A R T w_L}$$



Équilibre de dissociation de l'eau



H^+ – ion hydrogène
 OH^- – ion hydroxide

$$K'_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$K'_w = 1.82 \times 10^{-16} \text{ M}$ à 298K
 $[\text{H}_2\text{O}]$ – conc. de l'eau = 55.5 M

$$K_w = K'_w[\text{H}_2\text{O}]$$

$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ à 298K
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

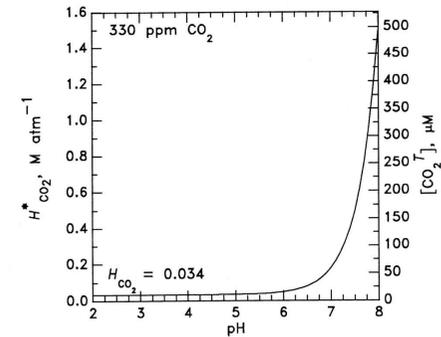
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

$\text{pH} = 7.0$ pour l'eau pure à 298 K

La phase aqueuse atmosphérique



$$H = 3,4 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$$



Équation d'électroneutralité de la solution aqueuse :

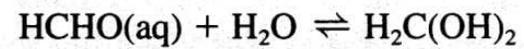
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

La phase aqueuse atmosphérique

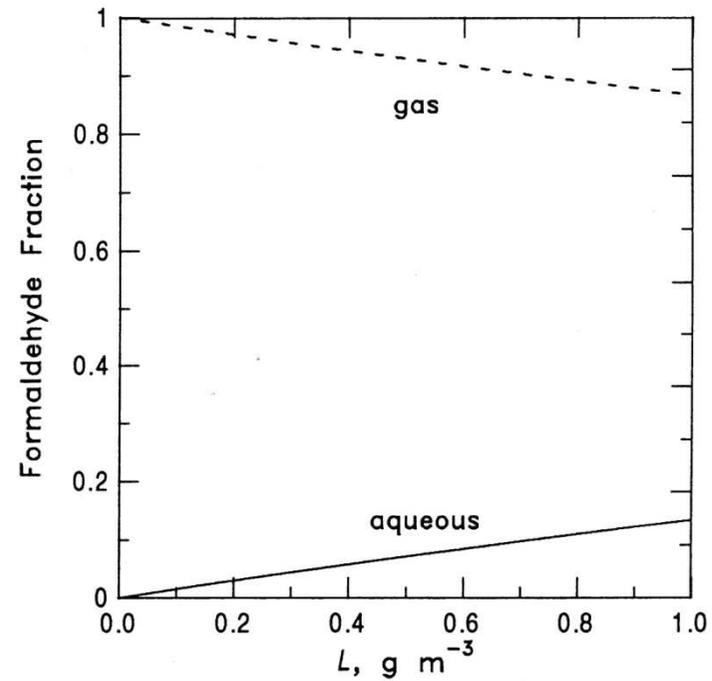
La concentration du dioxyde de carbone est actuellement environ 370 ppm

Le pH de l'eau des nuages peut être calculé à partir de la concentration atmosphérique du CO_2 : environ 5,6

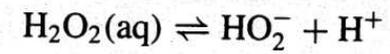
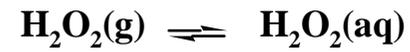
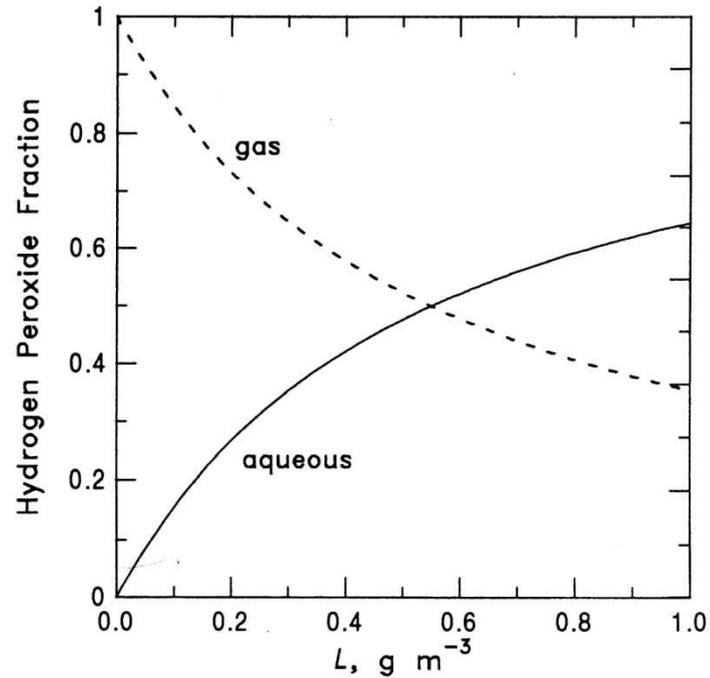
Équilibre du formaldéhyde



$$H^*_{\text{HCHO}} = 6.3 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$



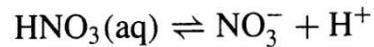
Équilibre du peroxyde d'hydrogène



Équilibre de dissociation de l'acide nitrique



$$[\text{HNO}_3(\text{aq})] = H_{\text{HNO}_3} p_{\text{HNO}_3}$$

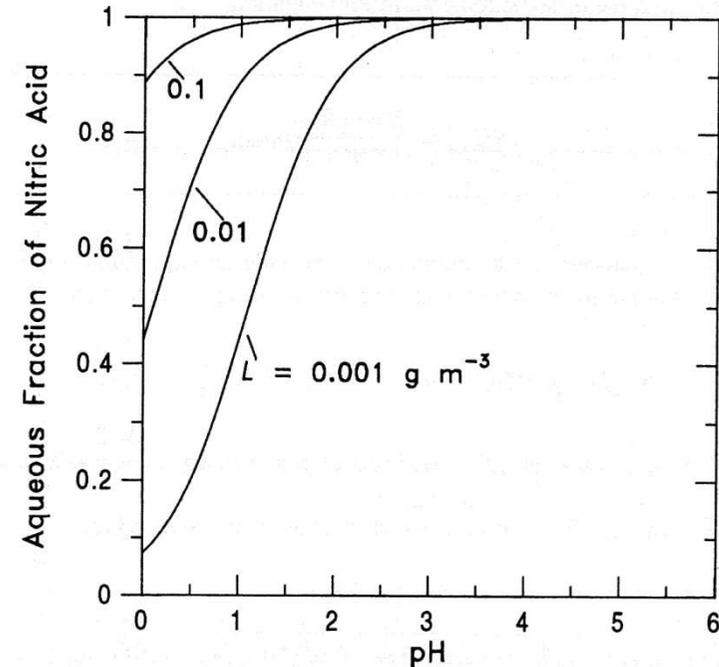


$$K_{n1} = \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{HNO}_3(\text{aq})]}$$

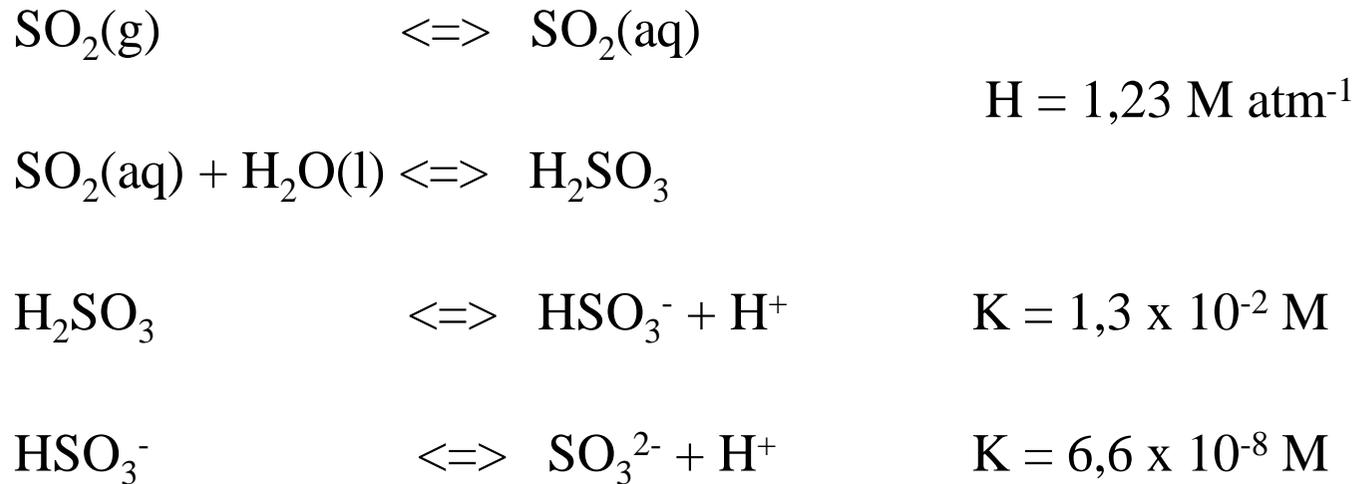
$$H_{\text{HNO}_3}^* \simeq H_{\text{HNO}_3} \frac{K_{n1}}{[\text{H}^+]} = \frac{3.2 \times 10^6}{[\text{H}^+]}$$

$$x_{\text{aq}} = \frac{H_{\text{HNO}_3}^* RTW_L}{1 + H_{\text{HNO}_3}^* RTW_L}$$

Pour $L > 0.1 \text{ g m}^{-3}$ et $\text{pH} > 2$,
 HNO_3 est présent en phase aqueuse
 en tant que ions nitrates : NO_3^-



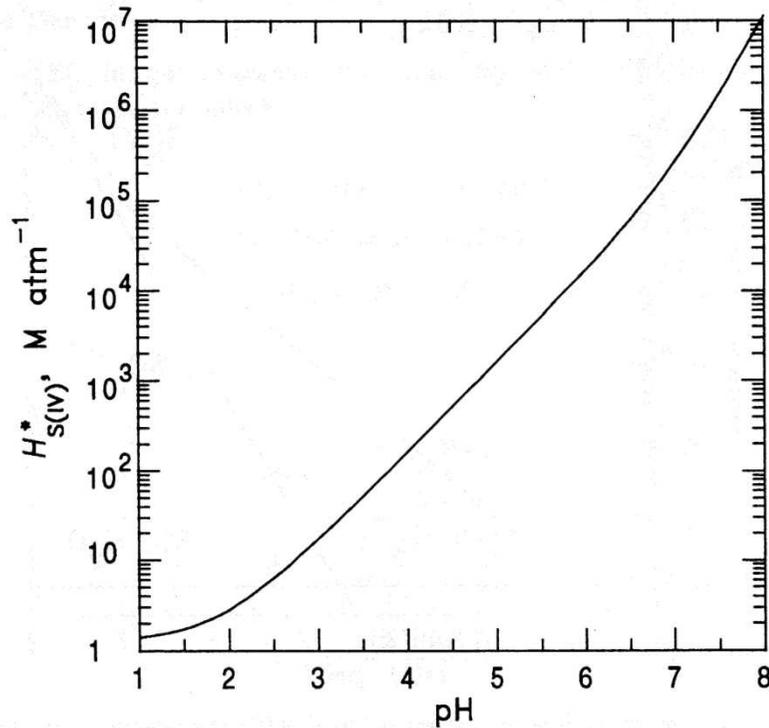
Dissolution de SO₂ en milieu aqueux



SO₂ est un acide faible : il n'est pas totalement dissocié en solution aqueuse

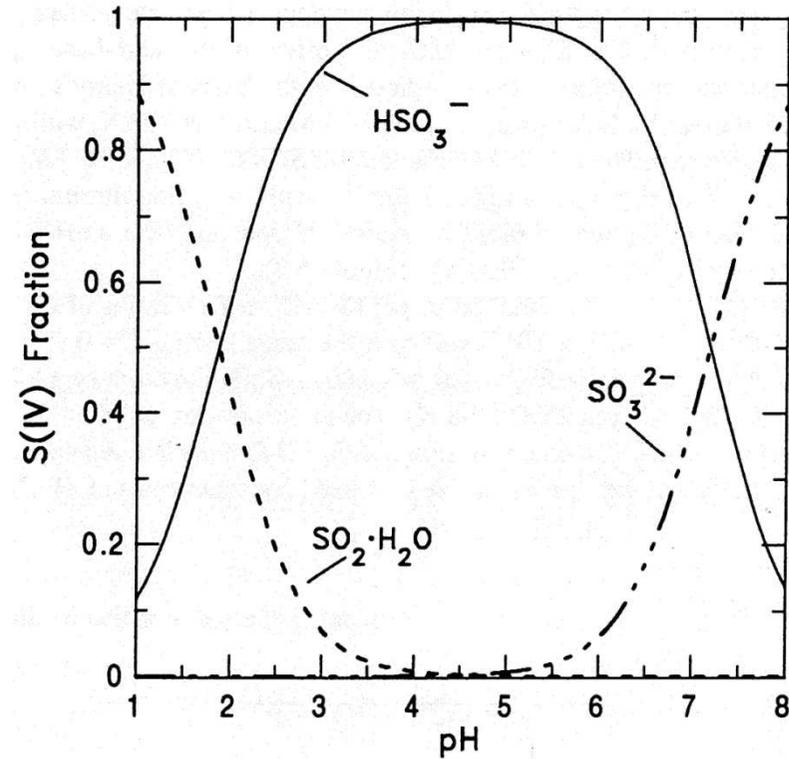
$$[\text{S(IV)}] = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

Dissolution de SO₂ en milieu aqueux



$$[S(IV)] = H_{S(IV)}^* p_{\text{SO}_2}$$

$$H_{S(IV)}^* = H_{\text{SO}_2} \left[1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2} \right]$$

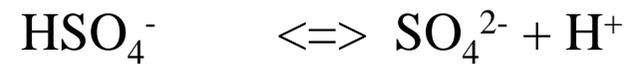
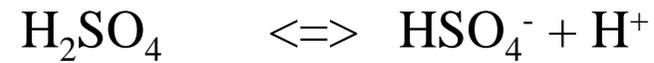


$$x_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{[H^+]^2} \right)^{-1}$$

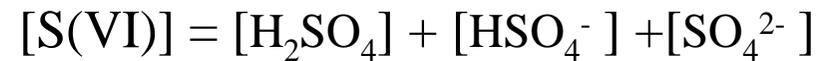
$$x_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s1}} + \frac{K_{s2}}{[H^+]} \right)^{-1}$$

$$x_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[S(IV)]} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{s2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{s1}K_{s2}} \right)^{-1}$$

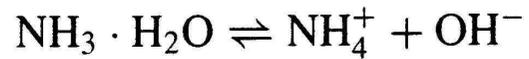
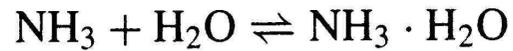
Dissolution de H₂SO₄ en milieu aqueux



H₂SO₄ est un acide fort : il se dissocie facilement en solution aqueuse



Équilibre de dissociation de l'ammoniac

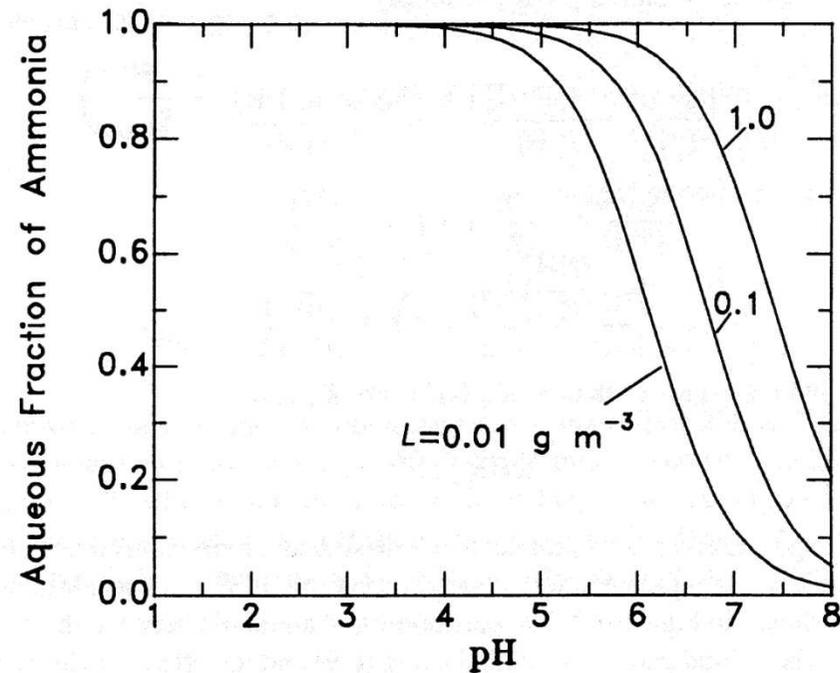


$$H_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{p_{\text{NH}_3}}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

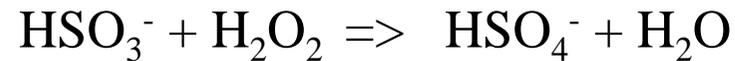
Pour $\text{pH} < 8$, l'ammoniac aqueux est présent principalement en tant que NH_4^+

Pour $\text{pH} < 5$, NH_3 est présent principalement en phase aqueuse



Formation de l'acide sulfurique

Phase aqueuse : H₂O₂



Cette réaction dépend assez peu du pH

La cinétique de cette réaction est rapide et la durée de vie du SO₂ est de l'ordre de quelques minutes seulement

$$H = 7,4 \times 10^4 \text{ M /atm pour H}_2\text{O}_2$$

$$d[\text{HSO}_4^-] / dt = (7,5 \times 10^7 [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HSO}_3^-]) / (1 + 13 [\text{H}^+]) \text{ M s}^{-1}$$

Formation de l'acide sulfurique

Phase aqueuse : H₂O₂



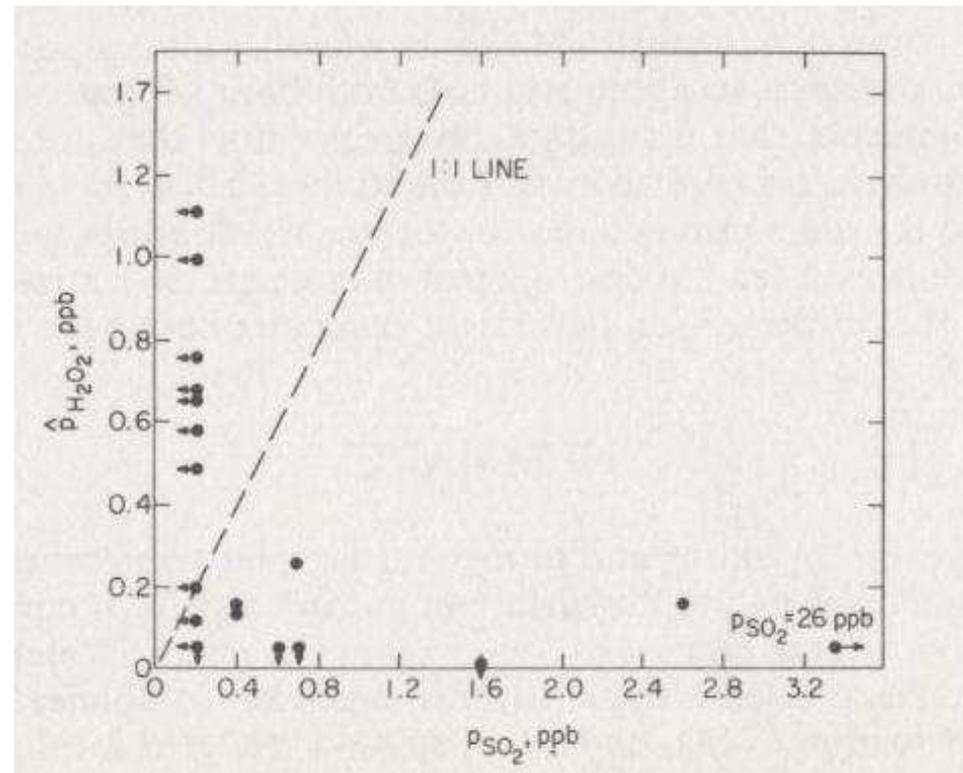
Si $[\text{SO}_2] < [\text{H}_2\text{O}_2]$: un changement de x% en SO₂ mène à un changement de x% en acide sulfurique et le système est donc linéaire

Si $[\text{SO}_2] > [\text{H}_2\text{O}_2]$: un changement de x% en SO₂ mène à un changement de 0% en acide sulfurique tant que $[\text{SO}_2] > [\text{H}_2\text{O}_2]$ et le système est donc non-linéaire ; si $\Delta[\text{SO}_2] > [\text{H}_2\text{O}_2]$, la réaction s'arrête quand tout H₂O₂ a été consommé : on dit que le système est limité par la quantité d'oxydant

Chimie de la phase aqueuse

SO₂ versus H₂O₂

- Les mesures effectuées dans des atmosphères nuageuses montrent que SO₂ et H₂O₂ ne sont pas présents simultanément. Cette observation suggère que la réaction entre SO₂ et H₂O₂ est rapide et que seule l'espèce qui avait la plus grande concentration initiale subsiste.



Schwartz, *Ann. NY Acad. Sci.*, **502**, 83-144 (1987)

Formation de l'acide sulfurique

Phase aqueuse : O₃



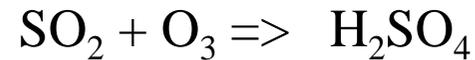
$$H_{\text{O}_3} = 9,4 \times 10^{-3} \text{ M/atm}$$

Cette réaction dépend fortement du pH

La cinétique de ces réactions est rapide mais la durée de vie du SO₂ est de l'ordre de quelques dizaines de minutes et est donc plus lente que l'oxydation par H₂O₂

Formation de l'acide sulfurique

Phase aqueuse : O₃



Lorsque H₂SO₄ se forme, le pH décroît (milieu plus acide), la cinétique ralentit et la formation de H₂SO₄ diminue => cette réaction s'autolimite.

Par conséquent, une diminution de x% en SO₂ ne mène pas à un changement de x% en acide sulfurique, mais à une diminution moindre

Formation de l'acide sulfurique

Phase aqueuse : O₂



Cette réaction est catalysée par des ions métalliques tels que Fe³⁺ et Mn²⁺.

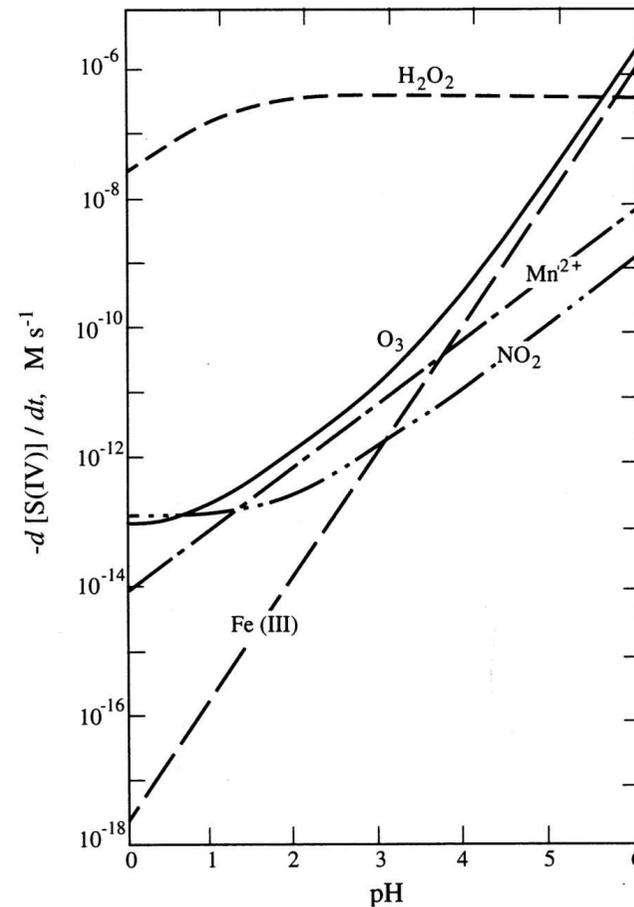
La cinétique de ces réactions est rapide seulement quand le pH environ > 4, donc en milieu basique; la cinétique ralentit fortement quand le pH baisse et, par conséquent, cette réaction s'autolimite.

Par conséquent, une diminution de x% en SO₂ ne mène pas à un changement de x% en acide sulfurique, mais à une diminution moindre

Chimie de la phase aqueuse

Cinétiques d'oxydation de SO_2

- En milieu acide, seul l'oxydation par H_2O_2 est importante.
- L'oxydation par l'ozone et l'oxygène s'autolimitent puisque la formation de l'acide sulfurique fait diminuer le pH et, par conséquent, ralentit la cinétique.

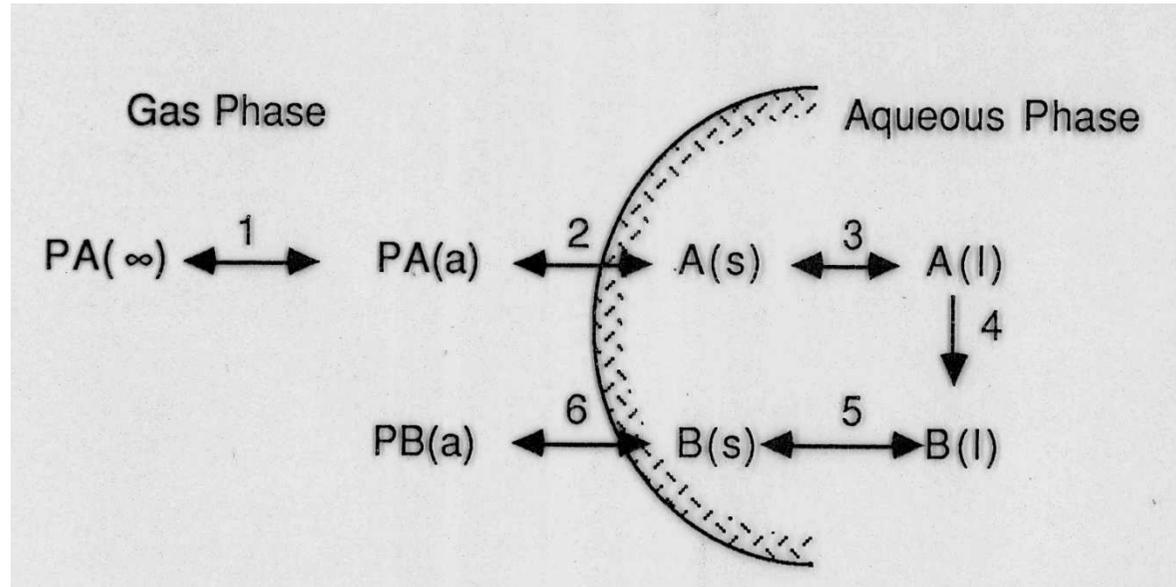


Source : Martin.

$[\text{SO}_2(\text{g})] = 5 \text{ ppb}$ $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})] = 1 \text{ ppb}$
 $[\text{NO}_2(\text{g})] = 1 \text{ ppb}$ $[\text{O}_3(\text{g})] = 50 \text{ ppb}$
 $[\text{Fe(III)}(\text{aq})] = 0.3 \mu\text{M}$ $[\text{Mn(II)}(\text{aq})] = 0.03 \mu\text{M}$

Chimie hétérogène

Transfert de masse



- Les différentes étapes sont :
 - 1. Diffusion dans la phase gazeuse
 - 2. Accommodation et absorption dans la goutte (ou adsorption sur une particule)
 - 3 et 5. Diffusion dans la goutte
 - 4. Réaction
 - 6. Volatilisation

Chimie hétérogène

Transfert de masse

Cinétique d'absorption dans la goutte :

$$R_{\text{in}} = \left(\frac{a}{D_g} + \frac{4}{v\alpha} \right)^{-1} A n_X$$

a : rayon de la goutte (cm)

D_g : coefficient de diffusion dans le gaz (cm^2 / s)

v : vitesse moléculaire dans la phase gazeuse (cm / s)

α : coefficient d'accommodation

A : surface de la goutte ($\text{cm}^2 / \text{cm}^3$)

n_X : concentration dans la phase gazeuse (molécules / cm^3)

- La diffusion domine pour les grosses gouttes (ou particules) alors que le transfert à la surface domine pour les petites gouttes (ou particules)

Chimie hétérogène

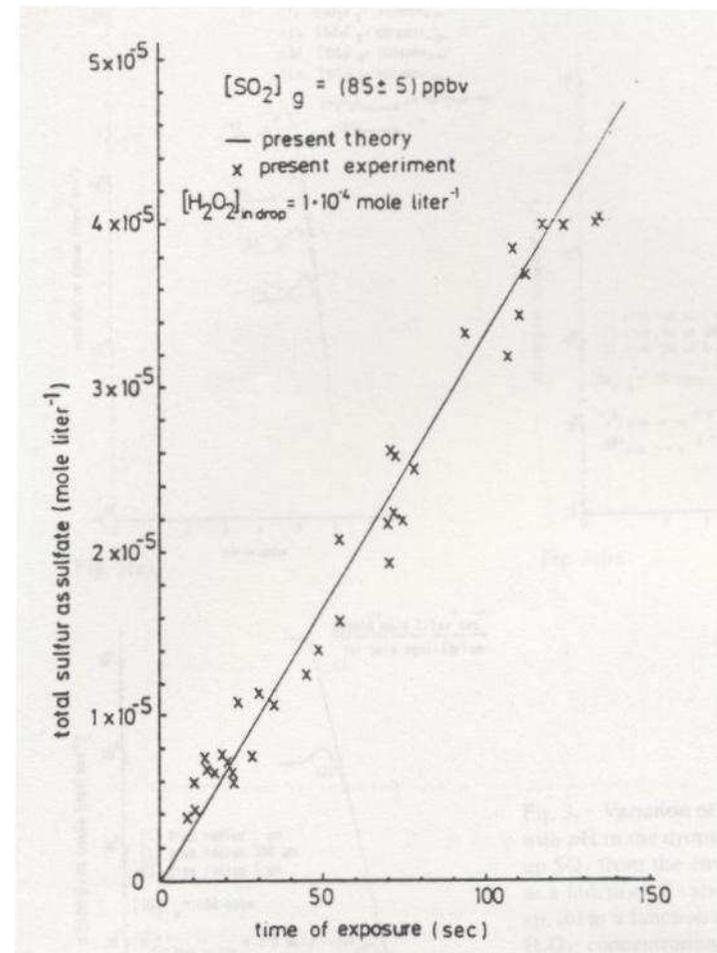
Coefficients d'acomodation

Species	α
SO ₂	0.11 ± 0.02 (3 ± 1)E-3
NO ₃	≥0.0025 ^d
N ₂ O ₅	≥0.005 ^c
HNO ₃	0.071–0.167 0.05 ± 0.01 0.11 ± 0.01 >2.4E-3
OH	>5E-4 >4E-3 >0.07
HO ₂	>0.02 >0.2 0.02
H ₂ O ₂	0.18 >8E-4
O ₃	>2E-3 >5.3E-4

Données
expérimentales de
différents laboratoires

Oxydation de SO₂ par H₂O₂

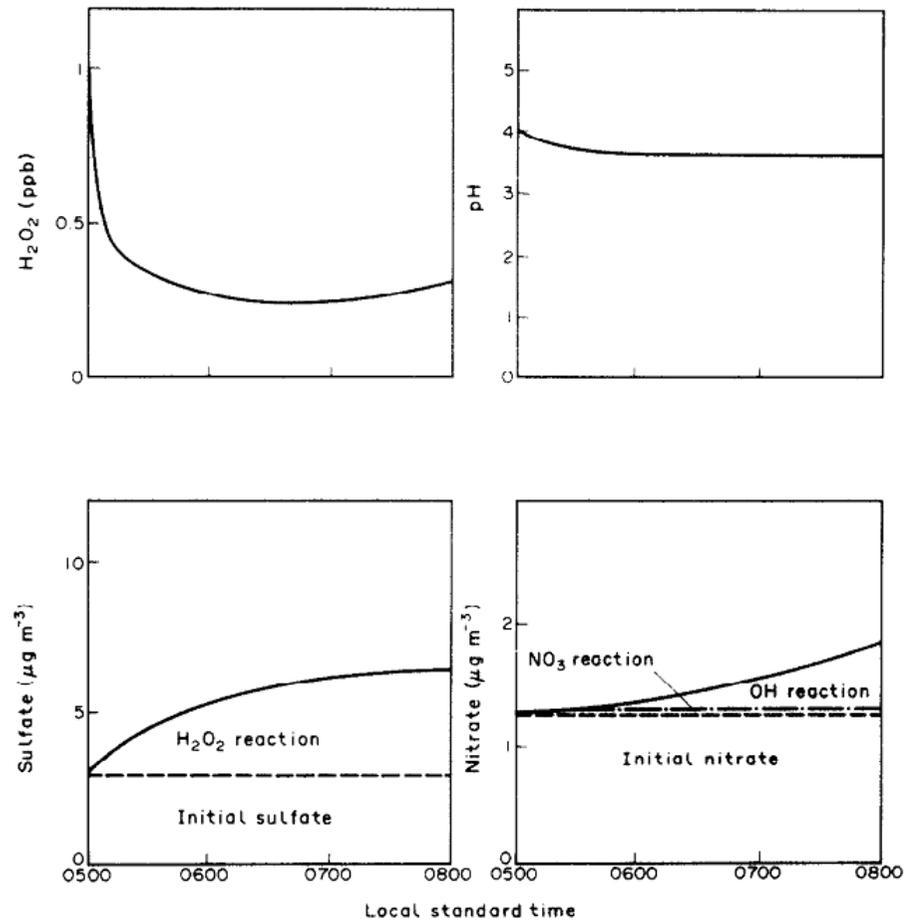
Expérience en laboratoire d'absorption et de réaction de SO₂ avec H₂O₂ et formation d'acide sulfurique



Waltrop et al., *J. Atmos. Chem.*, **12**, 1-17 (1991)

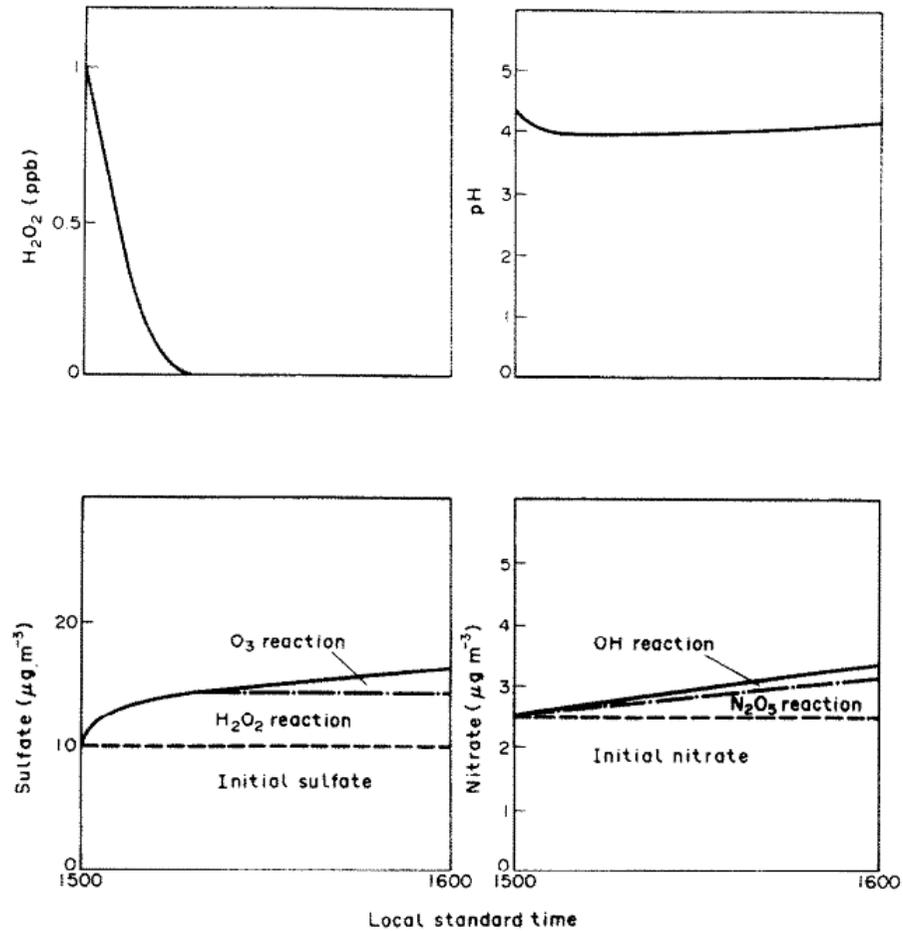
Oxydation de SO_2 en sulfate et de NO_x en nitrate

Simulation d'un nuage non-précipitant dans les montagnes de l'Adirondack



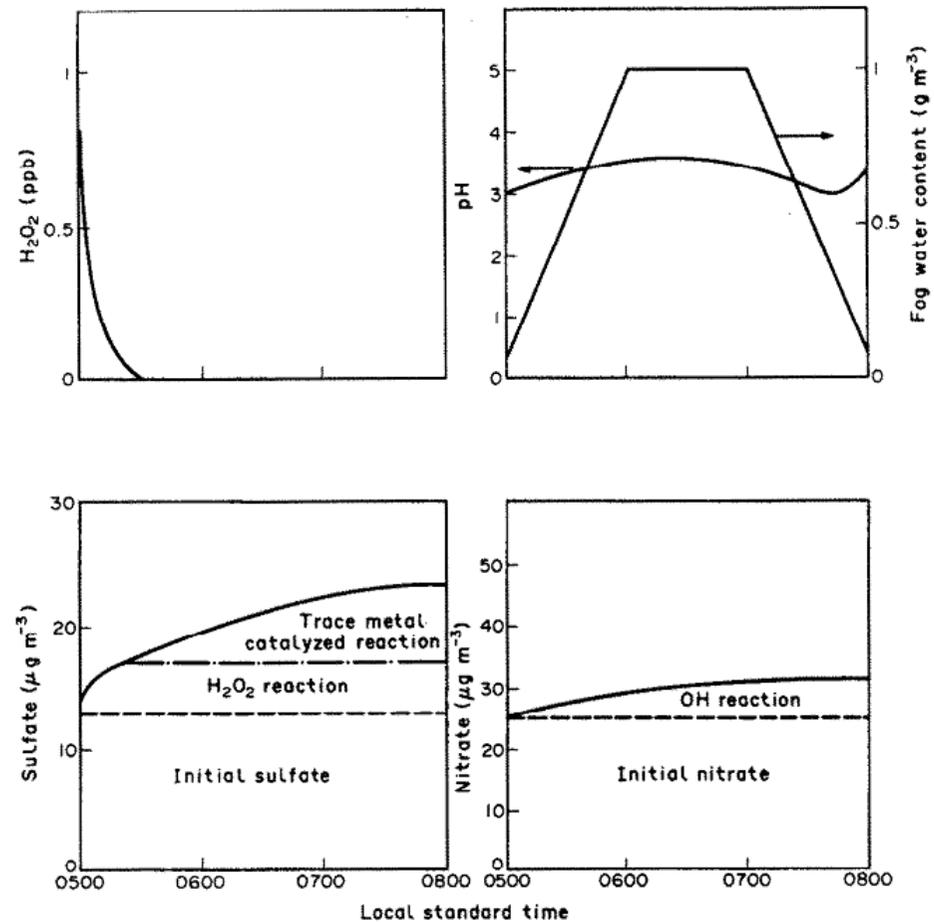
Oxydation de SO_2 en sulfate et de NO_x en nitrate

Simulation d'un nuage
précipitant dans la vallée
de l'Ohio



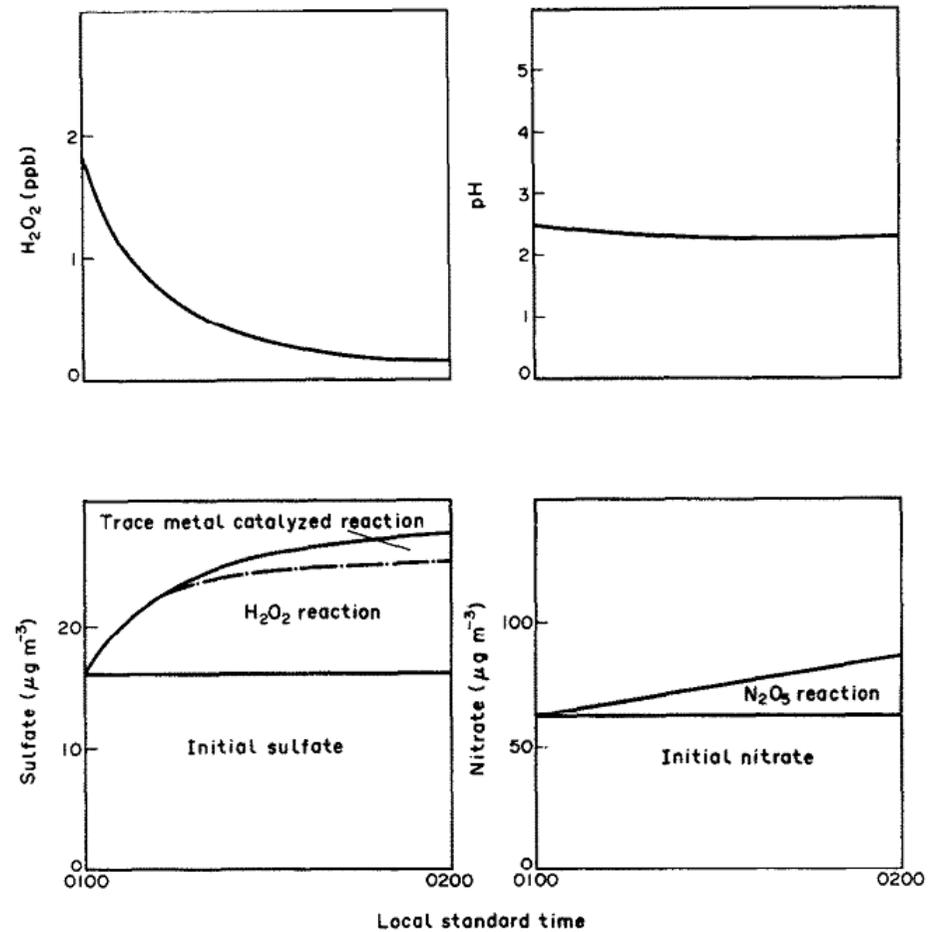
Oxydation de SO_2 en sulfate et de NO_x en nitrate

Simulation d'un brouillard urbain à Los Angeles, Californie



Oxydation de SO_2 en sulfate et de NO_x en nitrate

Simulation d'un stratus urbain à Los Angeles, Californie, période nocturne



Oxydation de SO_2 en sulfate et de NO_x en nitrate

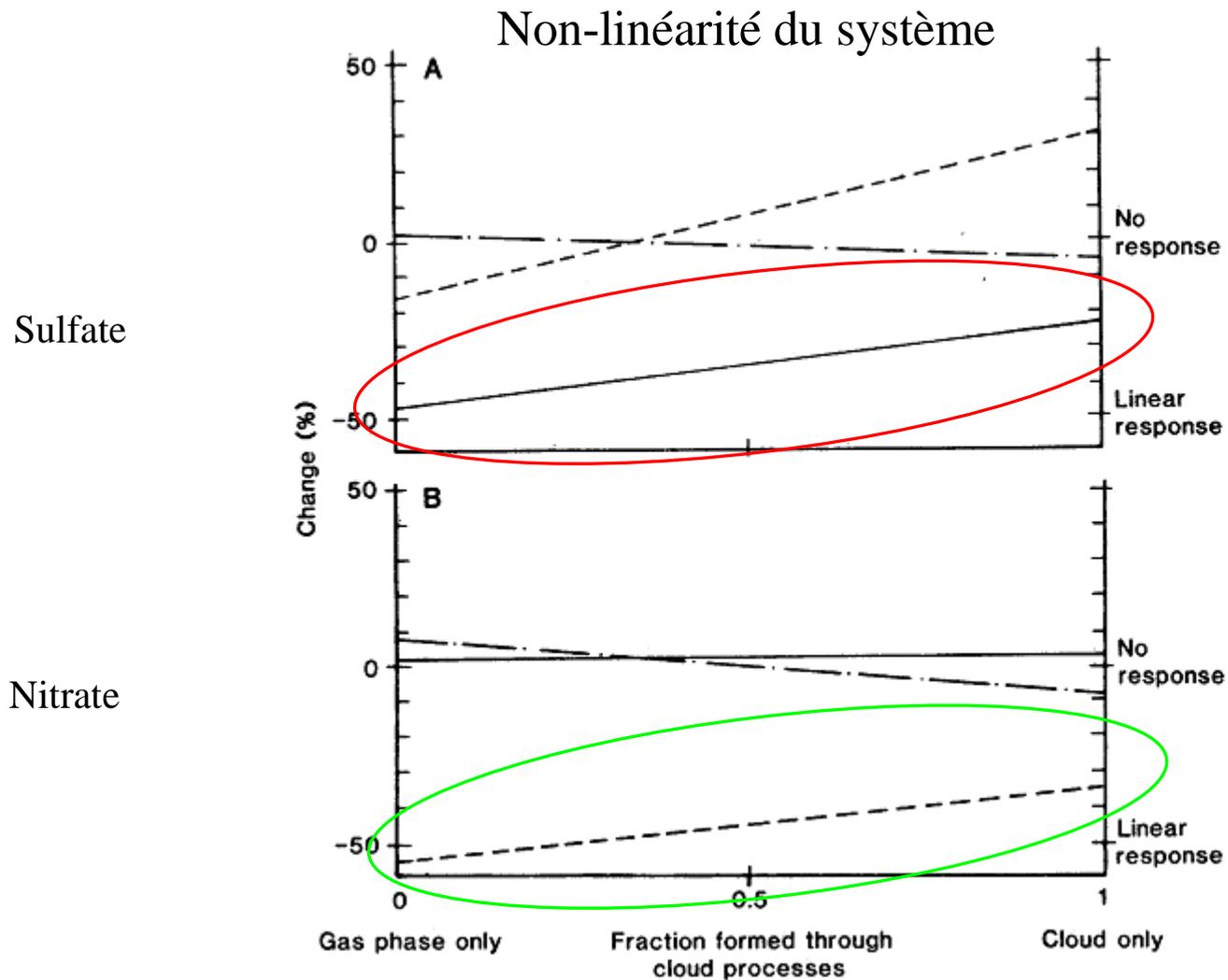


Fig. 1. (A) Percentage change in sulfate formation due to a 50 percent reduction in the SO_2 (—), NO_x (---), or reactive hydrocarbon (RHC) (- · -) concentration. (B) Percentage change in nitrate formation due to a 50 percent reduction in the SO_2 (—), NO_x (---), or RHC (- · -) concentration.