ÉDITORIAL

LA CHIMIE DES EAUX est une science qui possède des bases solides comme la chimie, en général, c'est-à-dire que les principes de la thermodynamique lui sont applicables. Il ne s'agit cependant pas de chimie pure, mais plutôt de chimie appliquée aux phénomènes de l'Eau. L'actualité des problèmes d'énergie amène un regain d'intérêt envers les eaux géothermales et les eaux réchauffées. Une réflexion sur les conditions d'application des principes physico-chimiques nous a semblé intéressante de ce point de vue.

En effet si la chimie des eaux prétend se fonder sur de solides considérations thermodynamiques, il semble bien que dans la pratique les données nécessaires font souvent défaut. Prenons l'exemple d'une eau chaude dont la composition ionique est supposée connue. Pour discerner les processus gouvernant la répartition des éléments dissous, il faut connaître les valeurs des enthalpies libres de ces éléments à la température de l'eau. La relation fondamentale et générale permettant d'y arriver est la relation de GIBBS - HELMHOLTZ :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{Q - H}{T}$$

où Q est la chaleur réactionnelle et H est l'enthalpie libre (énergie d'échange avec l'extérieur), à la température de référence (298 °K) ; on en déduit la valeur de H à la température T de l'eau ; ceci suppose, bien entendu, que la relation liant l'enthalpie H à la température est connue. Ce qui revient donc à connaître les variations en fonction de la température des capacités calorifiques partielles des ions en solution. En général ces grandeurs ne sont pas connues. Lorsqu'on peut en donner une estimation, celle-ci reste très grossière. Les meilleures approximations sont celles de CRISS et COBBLE (J. Am. Chem. Soc., t. 86, p. 5385, 1964.) A partir de considérations sur l'entropie absolue :

$$S = \int \frac{dQ}{T}$$

des ions à 298 °K, soit $S_{\text{abs}}^{298}(i)$ pour l'ion i , ces auteurs proposent d'adopter des capacités calorifiques moyennes des ions entre 298 °K et T ; ce qui conduit à écrire :

$$C_p^{\circ}(i) \big|_{298}^T = \alpha + \beta \cdot S_{\text{abs}}^{298}(i),$$

α et β étant des fonctions de la température calculées par CRISS et COBBLE eux-mêmes. On voit donc que l'application d'une des relations fondamentales de la thermodynamique est limitée par la méconnaissance des grandeurs thermodynamiques des ions en phase aqueuse.

ÉDITORIAL

Actuellement de nombreux physico-chimistes tentent de décrire les phénomènes résultant des changements de température dans les eaux naturelles. Ces efforts font appel à des calculs de répartition des espèces dissoutes en ions simples ou complexes et des calculs d'équilibre de saturation avec des espèces minérales. Ces problèmes de grande dimension sont traités sur ordinateur. Souvent les données thermodynamiques adoptées ne sont pas cohérentes entre elles et les variations des grandeurs significatives avec la température y sont simplifiées à l'extrême. Dans ces conditions les résultats obtenus correspondent à une description de ce qui se passerait à une température T supérieure à 298 °K et qui serait affectée d'une incertitude sur sa valeur, d'autant plus grande qu'elle sera plus éloignée de 298 °K. De tels résultats doivent être manipulés avec beaucoup de précautions si on veut les utiliser pour des prédictions à une température donnée.

Cet exemple simple d'application de principes thermodynamiques dans le cadre de la chimie de l'eau nous montre qu'un gros effort de connaissance fondamentale est actuellement nécessaire. Cet effort est d'autant plus nécessaire que le raffinement des techniques physico-chimiques appliquées aux sciences de l'eau fournit des résultats qui ne sont pas sérieusement interprétables faute d'une base théorique solide et de données thermodynamiques cohérentes.

Jacques BOULÈGUE