HAL
open science

Utilisation d'un modele d'association ionique

C. Brondino

To cite this version:

C. Brondino. Utilisation d'un modele d'association ionique. [Stage] Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCPB), Montpellier, FRA. 1991, 30 p. hal-02852042

HAL Id: hal-02852042

https://hal.inrae.fr/hal-02852042v1

Submitted on 7 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INRA
STATION DE SCIENCE DU SOL
26. AOUT 1991
Domaine St-Paul - B.P. 91
84140 MONTFAVET

Utilisation d'un modèle d'association ionique

Ch. BRONDINO

Juillet 1991

IH - DA1 CD5
HC25

I.N.R.A, Centre d'Avignon
Science du Sol
84143 Montfavet cedex

E.N.S.C.
34000 Montpellier

Rapport de 1ière année

Utilisation d'un modèle d'association ionique

Christine BRONDINO

Juillet 1991

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1- Courbes d'étalonnage pour le potassium avec et sans ISA.
FIGURE 2- Courbes d'étalonnage pour le calcium avec et sans ISA.
FIGURE 3- Influence du sodium sur le potassium
FIGURE 4- Influence du sodium sur le potassium entre 2300 et 4000 mgNa/l.
FIGURE 5- Influence du sodium et du magnésium sur le calcium.
FIGURE 6- Influence du sodium et du magnésium avec ajusteur de force ionique (NaCl, KCl, $Mg(NO_3)_2$).
FIGURE 7- Evolution des concentrations de Na et Cl lors de la précipitation de NaCl.
FIGURE 8- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985).
FIGURE 9- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique EQUIL (GUEDDARY, 1980).
FIGURE 10- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985) modifié.
FIGURE 11- Evolution du gypse en solution. Modèle basé sur les équations de Pitzer.
FIGURE 12- Evolution de la halite en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985) modifié.
FIGURE 13- Evolution de la halite en solution. Modèle basé sur les équations de Pitzer.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1- Fichier d'entrée du modèle d'association ionique.
TABLEAU 2- Fichier de sortie du modèle d'association ionique.
TABLEAU 3- Activité des gammes étalons.
TABLEAU 4- Ions interférents pour K.
TABLEAU 5- Ions interférents pour Ca.
TABLEAU 6- Le T de Student calculé par le test de conformité de la droite de régression.
TABLEAU 7- Valeur limite au-delà de laquelle l'interférence est significative.

RESUME

Le modèle d'association ionique (**VALLES, 1985**) basé sur les lois générales de thermodynamique, permet de calculer l'activité de l'eau et celle des différentes espèces présentes en solution.

Dans un premier temps, nous l'avons appliqué à des solutions synthétiques (**OLEGGINI, 1991**), résultats obtenus à partir de mesures à l'électrode spécifique pour les ions potassium et calcium.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des eaux naturelles du Chott El Jerid, en Tunisie, afin de tester les performances du modèle pour des solutions de force ionique supérieure à 1.

INTRODUCTION

Dans les milieux naturels, et plus précisément à la surface du globe, se produisent de nombreuses réactions chimiques entre minéraux, solutions et gaz de l'atmosphère. L'étude des équilibres entre ces différents éléments est très complexe, et nécessite, pour sa réalisation, la création de modèles mathématiques. Ces modèles sont de fait la représentation simplifiée des phénomènes qui ont lieu dans la nature.

L'équipe à laquelle j'ai été affectée, travaille sur la mise au point de modèles de calcul d'équilibre entre minéraux et solutions.

Mon travail a donc consisté à appliquer un de ces modèles à deux séries de données, afin d'une part de compléter une étude sur le dosage du potassium et du calcium à l'électrode spécifique, et d'autre part, de tester la validité de ce modèle pour les saumures.

L'INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE AGRONOMIQUE

A-) Statut.

L'I.N.R.A fondé en 1946, est devenu depuis 1984 un Etablissement Public National à caractère Scientifique et Technique (E.P.S.T.). Il est placé sous la double tutelle du:
-Ministère chargé de la Recherche et de la Technologie.
-Ministère chargé de l'Agriculture et des Forêts.

B-) Organisation de l'institut.

L'I.N.R.A est organisé en départements (28), qui sont sous la responsabilité d'un chef de Département assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion. Ces départements sont regroupés en secteurs (6) sous l'autorité d'un directeur scientifique.

Les centres de Recherche, au nombre de 22 sur le territoire national, sont placés sous la direction d'un président de centre, assisté du conseil scientifique et du conseil de gestion.

Le centre I.N.R.A. d'Avignon est l'un des plus importants. Il comprend les domaines St Paul et St Maurice à Montfavet (partie de l'agglomération avignonnaise), et un domaine en Avignon. Ses stations visent à améliorer les facteurs de production maraîchère et fruitière, ainsi que la gestion des forêts méditerranéennes.

C-) Le département de Science du Sol.

I- <u>Sa mission</u>.

-Accroissement des connaissances;
-Contribution à la solution des problèmes posés par l'utilisation des sols, notamment dans le domaine de la production agricole.

II- <u>Les différentes stations ou laboratoires et leurs objectifs</u>

Laboratoire d'analyse des sols d'Arras : Programme analytique.

Station de Science du Sol de Dijon : Etude du fonctionnement microbiodynamique du sol, notamment l'activité de la microflore dans le cycle de l'azote et du carbone.

Laboratoire du Sol I.N.A.P.G (Grignon) : Physico-chimie et biophysique des substances à caractère polluant. Hydratation des sols, pédologie.

Laboratoire des Sciences du Sol à Montpellier (E.N.S.A.M) : Problème de fonctionnement du sol.

Services d'étude des sols et des cartes pédologiques de France Orléans.

Laboratoire de Science du Sol à Rennes (E.N.S.A.R) : Etude des relations entre les constituants et l'organisation des sols, leurs fonctions hydriques et géochimiques, intégrées à l'échelle du Bassin versant.

Station de Science du Sol de Versailles : Fonctionnement physico-chimique du sol de surface.

Laboratoire de Biogéochimie Isotopique à Paris VI.

Laboratoire associé Isotopes Stables.

Station Agro-Pédo-Climatique des zones Caraïbes : Etude des sols tropicaux, fonctionnements hydriques.

Station de Science du Sol d'Avignon :

Objectif général

La compréhension des processus et des phénomènes physiques qui ont lieu dans le sol ou dont le sol est l'objet.

Axes de recherche

-Etude du transfert de masse et d'énergie sur sol nu et sous couvert végétal;

-Variation de l'organisation du milieu poreux à différente échelle d'espace et de temps sous l'effet de facteurs physiques;

-Interactions physiques entre le sol et les organismes vivants souterrains;

-Télédétection.

CHAPITRE 1

MODELE DE CALCUL D'EQUILIBRE ENTRE MINERAUX ET SOLUTIONS. MODELE D'ASSOCIATION IONIQUE.

L'état d'équilibre d'une eau ou d'une saumure naturelle peut être décrit en calculant l'activité de l'eau et celle des espèces aqueuses présentes en solution. Connaissant les valeurs d'activité, nous pouvons alors tester l'état de saturation de la solution par rapport à tout minéral susceptible de se former ou de se dissoudre, et pour lequel un produit de solubilité est connu.

Un modèle de calcul de type association ionique a été mis au point dans le laboratoire (**VALLES, 1985**) sera appliqué à deux types de données :

1-) Solutions synthétiques, résultants de la mise au point à l'électrode spécifique du dosage du calcium et du potassium, présents dans la solution du sol ou l'eau;

2-) Solutions et saumures prélevées dans la contexte naturel Chott El Jerid (Tunisie).

Pour calculer l'activité des différentes espèces aqueuses en solution, le modèle utilise les lois que nous présentons ci-après.

I-) ASPECT THEORIQUE DU MODELE.

A-) *Constante thermodynamique d'équilibre.*

Tout minéral constitutif d'une roche peut se dissoudre dans une eau, tant qu'il n'a pas atteint l'équilibre correspondant à la saturation.

$$\alpha A + \beta B \longleftrightarrow \Gamma C + \delta D \qquad (1)$$

Cet équilibre se traduit par la loi d'action de masse :

$$K(T,P) = \frac{Ac^{\Gamma}\ Ad^{\delta}}{Aa^{\alpha}\ Ab^{\beta}} \qquad (2)$$

Il fait intervenir l'activité des ions en solution et des espèces dissoutes.

B-) *Théorie des solutions.*

B_1-) L'activité ionique.

a) *Définition.*

L'activité ionique est la possibilité pour une solution saline que le sel dissous se trouve dissocié. Ce phénomène traduit le fait que les ions en solution ne sont pas totalement indépendants. Il existe entre eux des interactions qui sont d'autant plus importantes que les ions sont plus proches, autrement dit que la concentration est plus élevée.

b) *Relation activité ionique-concentration.*

L'activité ionique d'un ion i est proportionnelle à sa concentration.

$$A_i = \Gamma_i \; C_i \qquad (3)$$

Γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i (sans dimension). Il est dans la grande majorité des cas inférieur à 1. Lorsque la solution devient très diluée, il se rapproche de l'unité et l'activité devient alors égale à la concentration réelle.

B_2-) La force ionique.

La force ionique d'une solution caractérise la quantité totale d'ions de concentration C_i et de charge Z_i, présente dans la solution. Elle s'exprime par la relation :

$$I = 0.50 \; \Sigma \; C_i \; Z_i^2 \qquad (4)$$

B_3-) Calcul du coefficient d'activité.

DEBYE et HUCKEL (1923) ont établi une théorie permettant de calculer les coefficients d'activité des ions. Cette dernière suppose que l'écart à l'état idéal d'une solution donnée, est dû entièrement aux forces électrostatiques produites entre deux ions de charges opposées. L'équation qui permet le calcul du coefficient d'activité est la suivante:

$$\log \Gamma_i = - \frac{A \; Z_i^2 \; \sqrt{I}}{1 + a_i \; B \; \sqrt{I}} \qquad (5)$$

a_i est le diamètre de l'ion i hydraté;
A et B sont des constantes caractéristiques du solvant, variant avec la pression et la température.

Cette équation est vraie seulement pour des solutions de force ionique I inférieure à 0.1.

Lorsque la dilution est infinie, l'expression de Γ_i tend vers la loi limite :

$$\log \Gamma_i = - A \; Z_i^2 \; \sqrt{I} \qquad (6)$$

Pour des solutions concentrées, **SCATCHARD (1936)** a proposé l'équation suivante :

$$\log \Gamma_i = - \frac{A\ Z_i^2\ \sqrt{I}}{1 + a_i\ B\ \sqrt{I}} + C\ I \qquad (7)$$

où C représente l'écart à la loi de Debye-Hückel.

B4-) L'activité de l'eau.

Lorsqu'une équation de dissociation ou une équation exprimant le produit de solubilité d'un minéral fait intervenir l'eau, l'activité de cette dernière doit être prise en considération dans les calculs.

Pour des solutions diluées, où le nombre de moles de solvant H_2O est largement supérieur au nombre de moles de sels dissous, l'activité de l'eau est très voisine de 1. Tout se passe alors, comme si l'eau n'intervenait pas dans l'expression de la loi d'action de masse.

Par contre, si la solution devient plus concentrée, l'activité de l'eau diminue sensiblement. L'eau n'a plus les caractéristiques d'une phase pure. A ce moment-là, il faut tenir compte de cette variation dans les calculs de solubilité des minéraux et des sels.

L'activité de l'eau est calculée à partir du coefficient osmotique Φ d'une solution de chlorure de sodium, ayant la même force ionique que la solution considérée :

$$\sigma = (1 + b_1\ \sqrt{I} - 2\ \mathrm{Ln}(1 + b_1\ \sqrt{I}) - \frac{1}{1 + b_1\ \sqrt{I}}$$

$$\Phi = 1 - \frac{2.303\ A}{b_1^3\ I}\ \sigma + \frac{b_2\ I}{2} + \frac{2\ b_3\ I^2}{3} + \frac{3\ b_4\ I^3}{4} \qquad (7)$$

A est la constantes de la loi de Debye-Hückel;
b_1, b_2, b_3, b_4 sont des coefficients dépendant de la température.

L'activité de l'eau s'exprime alors :

$$\mathrm{Ln}\ A(H_2O) = -\ 0.036\ m\ \Phi \qquad (8)$$

m et Φ sont respectivement la molalité et le coefficient osmotique de l'électrolyte présent dans la solution.

II-) AUTRES POSSIBILITES DU MODELE.

Outre la possibilité de calcul des forces ioniques des solutions, des activités des espèces ioniques simples et complexes et des concentrations (molalité), on détermine également l'alcalinité totale, l'alcalinité carbonatée et, en fonction de l'option d'entrée, le pH ou la pression de CO_2.

Au tableau 1, nous donnons un exemple du fichier d'entrée. Compte tenu de l'aspect simplifié du modèle, nous ne considérons que 7 espèces exprimées en moles/Kg d'eau.

FICHIER D'ENTREE

résultat	Nom du fichier de sortie
001	Nombre d'analyses
saumure	Nom de la première analyse
+298.15	Température (°K)
3/1.3/1 Utilisation pH/logpCO_2	.Impression complète/résumée
+08.2 -3.5	pH/logpCO_2
+000.420e-03	K^+
+168.820e-02	Na^+
+012.600e-03	Ca^{++}
+068.400e-03	Mg^{++} en moles par
+874.000e-03	Cl^- kilogramme d'eau
+505.800e-03	SO_4^{--}
+001.000e-03	Si

Au tableau 2, nous donnons un exemple du fichier de sortie.

CHAPITRE 2

PRESENTATION DES RESULTATS

I-) ETUDE SUR SOLUTIONS SYNTHETIQUES.

Une méthode de dosage des ions calcium et potassium a été mise au point à partir d'électrodes spécifiques ou ionométrie.

Cette étude a permis, d'une part, de tester les possibilités des électrodes calcium et potassium et, d'autre part, d'évaluer l'influence d'autres espèces ioniques sur ces éléments. L'analyse de ces résultats a été faite à partir des concentrations (**OLEGGINI, 1991**), alors que l'électrode spécifique donne une réponse en activité. En effet, elle répond à la loi de Nernst :

$$E = E_o + \frac{R\,T}{n\,F}\,Ln\,\frac{A_{ox}}{A_{red}} \qquad (9)$$

A_{ox} et A_{red} : activités de l'oxydant et du réducteur;
E_o : potentiel normal d'oxydoréduction.

Notre travail a donc consisté à reprendre ces résultats et à les exprimer en activité, par utilisation du modèle d'association ionique (**VALLES, 1985**)

A-) *Etalonnage.*

Comme toute méthode physico-chimique, celle-ci nécessite un étalonnage, présentement, il a été utilisé l'étalonnage direct (référence à une droite d'étalonnage). Le potentiel électrochimique (mV) mesuré entre les deux électrode plongeant dans une solution, est mis en relation avec la concentration de l'élément étudié, ou plus exactement avec l'activité de celui-ci. Le domaine d'étude en concentration pour le Calcium et le Potassium s'étend de 10^{-1} M à 10^{-6} M.

Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux et à une droite d'étalonnage, il est important que la force ionique soit semblable. Ceci est en partie réalisé en ajoutant un électrolyte tampon de concentration importante, appelé ajusteur de force ionique. Cependant, sa quantité ne doit pas excéder 50 fois la quantité de l'ion à doser.

Les ajusteurs de force ionique sont respectivement pour Ca^{2+} et K^+, du KCl 4 M et du NaCl 5 M.

A1 -) Courbes d'étalonnage

Pour les concentrations utilisées (**OLEGGINI, 1991**), les activités calculées avec et sans ajusteur de force ionique (ISA) sont données au tableau 3.

Espèce chimique	Concentration en mol/l	Activité sans ISA	Activité avec ISA
K^+	10^{-1}	$0.7604\ 10^{-1}$	$0.6906\ 10^{-1}$
	10^{-2}	$0.8994\ 10^{-2}$	$0.7246\ 10^{-2}$
	10^{-3}	$0.9646\ 10^{-3}$	$0.7293\ 10^{-3}$
	10^{-4}	$0.9879\ 10^{-4}$	$0.7290\ 10^{-4}$
	5.10^{-5}	$0.4974\ 10^{-5}$	$0.3648\ 10^{-5}$
	10^{-5}	$0.9947\ 10^{-5}$	$0.7296\ 10^{-5}$
	10^{-6}	$0.9950\ 10^{-6}$	$0.7296\ 10^{-6}$
Ca^{2+}	10^{-1}	$0.2988\ 10^{-1}$	$0.2808\ 10^{-1}$
	10^{-2}	$0.5471\ 10^{-2}$	$0.3942\ 10^{-2}$
	10^{-3}	$0.7931\ 10^{-3}$	$0.4255\ 10^{-3}$
	10^{-4}	$0.9241\ 10^{-4}$	$0.4293\ 10^{-4}$
	10^{-5}	$0.9738\ 10^{-5}$	$0.4296\ 10^{-5}$
	10^{-6}	$0.9889\ 10^{-6}$	$0.4297\ 10^{-6}$

Tableau 3 - Activités des gammes étalons.

Nous donnons un exemple aux figures 1 et 2 de courbes d'étalonnage avec et sans ajusteur de force ionique, suivant la relation :

$$\log A = f(E)$$

A : activité avec ou sans ISA
E : potentiel électrochimique, exprimé en mV

En activité la relation est linéaire de 10^{-1} à 10^{-4} M et répond à l'équation générale :

$$Y = a X + b$$

Dans ces conditions, nous procédons à un ajustement statistique par la méthode des moindres carrés sur cette partie linéaire. Les expressions numériques des droites (figures 1 et 2) sont :

a) *Potassium*

Sans ISA

a = 0.01450+0.00015
Tstudent = 101.68
b = -1.649+0.0014
Tstudent = 119.61
r^2 = 0.9997

Avec ISA

a = 0.0171+0.0002
Tstudent = 80.55
b = -1.81+0.02
Tstudent = 104.96
r^2 = 0.9998

b) *Calcium*

Sans ISA	**Avec ISA**
a = 0.0324+0.0003	a = 0.0337+0.0006
Tstudent = 98.54	Tstudent = 57.05
b = -3.50+0.01	b = -3.55+0.02
Tstudent = 284.28	Tstudent = 165.40
r^2 = 0.9998	r^2 = 0.9994

Où a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite.

Pour 3 degrés de liberté, le T student théorique est pour une probabilité de p= 0.999 de 10.22. En conséquence, dans tout les cas, l'ordonnée à l'origine et la pente sont significatives.

Par ailleurs, lorsqu'on a des échantillons situés entre 10^{-4} et 10^{-6} M, la loi de Nernst n'étant plus vérifiée, on réalise une lecture graphique.

A2 -) Analyse des figures 1 et 2.

Quelque soit l'élément considéré, l'analyse montre que:

-La pente de la droite d'étalonnage diffère suivant que l'on est en présence ou non de l'ajusteur de force ionique;

-L'écart entre les deux droites, pour un élément donné, est d'autant plus important que les solutions sont plus diluées;

Lorsqu'on compare les droites d'étalonnages du potassium à celle du calcium (figures 1 et 2), on note que dans le cas du potassium la différence entre les deux droites (avec et sans ajusteur de force ionique), est très nette, alors que pour le calcium cet écart est plus réduit. En fait, ceci est lié à l'intervention de la valence de l'élément dans le coefficient de Nernst ou pente de la droite d'étalonnage (équation 9).

Pour le potassium nous avons une valence de 1, soit une pente de 59.16 mV à 25°C, alors que pour le calcium la valence étant de 2, la pente est de 29.58 mV à 25°C.

B-) *Spécificité de l'électrode*

Une électrode spécifique est, en théorie, uniquement sensible à l'espèce chimique pour laquelle elle a été conçue. Dans la pratique, elle est également sensible, dans une moindre mesure, aux espèces ayant des comportements voisins. Pour l'électrode potassium, il s'agira des métaux alcalins, dont le plus courant, dans la solution du sol et les eaux, est le sodium. Pour le calcium il s'agira des métaux alcalino-terreux, dont le plus courant, est le magnésium.

B1-) Mode opératoire.

L'étude de la spécificité de l'électrode, est basée sur le principe suivant:

a) *Potassium.*

On considère une solution de chlorure de potassium 10^{-2} M en K et Cl, dans laquelle on remplace progressivement l'ion K^+ par l'ion Na^+, la concentration totale restant toujours de 10-2 (Cl=10^{-2} M et (K + Na = 10^{-2} M)). L'étude a été réalisée sans et avec ajusteur de force ionique, qui dans ce cas a été une solution de $CaCl_2$ 2.5 M.

b) *Calcium.*

On a procédé comme précédemment, le calcium a été remplacé progressivement par du magnésium, l'anion commun étant le nitrate.

B2-) Analyse des résultats.

A partir des résultats obtenus, nous avons établi les relations suivantes et calculé leur expression numérique :

$$A_{cal} = f(A_{th})$$

A_{cal} : activité calculée de l'élément à doser, obtenue à partir des droites d'étalonnage;
A_{th} : activité théorique, obtenue à partir du modèle.

Cette relation est de la forme :

$$Y = a X + b$$

Les expressions numériques sont pour :

a) *Potassium*

Sans ajusteur de force ionique :

$$A_{cal} = 0.990 \pm 0.01\ A_{th} + 0.00052 \pm 0.00006 \qquad r^2 = 0.9993$$

Pour un degré de liberté de 6 et une probabilité de 0.999, le T de Student théorique est de 5.21;

Les T de Student observés sont pour :

- La pente -> 86.61
- L'ordonnée à l'origine -> 8.63

L'analyse statistique montre que la pente n'est pas différente de 1 et que l'ordonnée à l'origine est statistiquement différente de 0. Ce qui signifie que, dans ce cas, l'électrode n'est pas totalement spécifique de l'ion potassium.

Avec ajusteur de force ionique :

$$A_{cal} = 1.006 \pm 0.005\ A_{th} - 2.0\ 10^{-5} \pm 2.0\ 10^{-5} \quad r^2 = 0.9998$$

Les T de Student observés sont pour :

- La pente -> 190.78
- L'ordonnée à l'origine -> 0.97

L'ordonnée à l'origine n'est pas statistiquement différente de 0, et la pente est significative. Par la suite nous avons testé que la pente n'était statistiquement différente de 1 (annexe 1). Pour un degré de liberté de 5 et une probabilité de 0.999, le T de Student théorique est de 5.89, alors que le T de Student calculé est de 1.14, donc l'hypothèse que la pente n'est statistiquement pas différente de 1 est vérifiée.

b) *Calcium.*

Sans ajusteur de force ionique :

$$A_{cal} = 1.066 \pm 0.002\ A_{th} + 2.0\ 10^{-5} \pm 5.0\ 10^{-5} \quad r^2 = 0.9989$$

Les T de Student observés sont pour :

- La pente -> 67.91
- L'ordonnée à l'origine -> 0.37

Avec ajusteur de force ionique :

$$A_{cal} = 1.07 \pm +0.01\ A_{th} - 7.0\ 10^{-5} \pm 3.0\ 10^{-5} \quad r^2 = 0.9993$$

Les T de Student observés sont pour :

- La pente -> 83.02
- l'ordonnée à l'origine -> 2.27

L'analyse statistique montre que :

- en présence ou non d'ajusteur de force ionique, l'ordonnée à l'origine n'est pas différente de 0;

- la pente significative;

- le test d'égalité entre les deux coefficients de régression, implique qu'ils ne sont pas statistiquement différent l'un de l'autre (annexe 2) et de 1 (annexe 1).

C-) *Interférences.*

Certains cations présents dans la solution, peuvent interférer ce qui est peut être une cause d'erreur lors de la mesure. **ORION (1986)** donne à ce propos les interférence

suivants :

On observe une erreur de 10 % sur la mesure si nous nous trouvons dans les conditions suivantes :

Le **Potassium**, dans une solution dont le bruit de fond de force ionique est 0.12 en NaCl.

Cations interférents (ci)	Cci/Ck
Césium	0.102
NH_4^+	0.276
Lithium	35.500
Sodium	117.600

Tableau 4 - Ions interférents pour K.

Le **Calcium**.

Cations interférents (ci)	Cci/Cca
Magnésium	0.4860
Strontium	1.7500
Baryum	10.3000
Fe^{2+}	0.0097
Zn^{2+}	0.0005
Cu^{2+}	0.0110
Pb^{2+}	0.0013
Ni^{2+}	7.3400

Tableau 5 - Ions interférents pour Ca.

La perturbation du sodium varie avec la concentration en Ca^{2+} et le rapport Cci/Cca décroît lorsque la concentration en Ca^{2+} augmente.

C1-) <u>Influence du sodium sur le potassium (figure 3).</u>

Une quantité croissante de Na^+ a été ajoutée à une solution de potassium, de concentration constante (10^{-3} M). L'activité du potassium pour chacune des solutions a été déterminée à partir une droite d'étalonnage avec et sans ajusteur de force ionique (NaCl 5 M).

A la figure 3 sont données les différentes courbes. La présence de sodium, dans une solution ne contenant pas d'ajusteur de force ionique, nous fait surestimer l'activité du potassium lorsqu'on se réfère à une droite d'étalonnage sans ISA. Cette influence est partiellement corrigée lorsqu'on utilise une droite d'étalonnage contenant l'ISA (figure 3B), elle l'est totalement lorsque étalons et échantillons ont reçu l'ajusteur de force ionique (figure 3C). De fait, l'influence du sodium peut être considérée comme nulle entre 2300 à 4000

mg/l, car dans cette zone l'activité du K^+ est peu ou pas différente de la valeur théorique (figure 4).

C2-) Influence du sodium et du magnésium sur le calcium.

Une quantité croissante de sodium et de magnésium ont été ajoutées à une solution de concentration constante en calcium. L'étude de l'influence de ces deux éléments a été menée de façon séparée. Par ailleurs, plusieurs ajusteurs de force ionique ont été testés : NaCl 5 M, KCl 4 M, $Mg(NO_3)_2$ 2.5 M.

Nous avons établi la relation entre l'activité de l'ion calcium et le logarithme de la concentration de l'ion interférent. Nous avons considéré d'une part l'activité théorique obtenue à partir du modèle d'association ionique (**VALLES, 1985**) et d'autre part l'activité calculé à partir de la droite d'étalonnage (figure 5).

Pour les 2 ions interférents étudiés, que l'on considère l'activité théorique ou estimée, les interférences apparaissent aux environs de :

-5 mg/l, pour une solution sans ajusteur de force ionique (dans l'eau);

-100 mg/l, pour une solution avec ajusteur de force ionique (KCl, NaCl, $Mg(NO_3)_2$).

Cependant, en l'absence d'ajusteur de force ionique, dans la zone où l'interférence est significative, les activités calculées sont surestimées par rapport aux valeurs théoriques.

Pour chaque ajusteur de force ionique et chaque élément interférent, nous avons calculé l'expression numérique de la relation $A_{cal} = f(A_{th})$, et effectué le test nous permettant de dire si la pente de cette relation est statistiquement différente de 1 (annexe 1). Au tableau sont donnés les résultats de ce test.

ISA	Na	Mg
H_2O	15.6	3.8
NaCl	16.4	4.5
KCl	17.2	5.0
$Mg(NO_3)_2$	9.0	0.04

Tableau 6 - Le T de Student calculé par le test de conformité de la droite de régression.

Le T de Student théorique, pour un degré de liberté de 7 et une probabilité de 0.999, est de 4.8. En conséquence, l'interférence du magnésium sur le calcium n'est pas significative lors de l'emploi de KCl ou $Mg(NO_3)_2$ comme

ajusteur de force ionique.

En fait pour effectuer plus complètement cette analyse, on aurait pu ne considérer que les échantillons contenant au plus 100 mg/l d'ions interférents, puisque la figure 5 semble indiquer que le problème n'apparaît qu'au-delà de cette valeur. Ce traitement statistique a bien été réalisé mais étant donné qu'il a été considéré qu'une seule concentration (10^{-3} M), cela rend difficile l'application de la régression linéaire, compte tenu des faibles écarts obtenus entre activités (figure 6). Ce travail sera donc prolongé en considérant un domaine de concentration plus étendu, car dans l'état actuel des résultats il est difficile de les extrapoler.

D-) *Conclusion partielle.*

L'électrode spécifique de part la théorie répond à l'activité de l'ion en solution. L'analyse des résultats montre que :

- la loi de Nernst est vérifiée entre 10^{-1} M et 10^{-4} M, lorsqu'on travaille en activité;

- si l'électrode de calcium semble totalement spécifique de l'ion pour lequel elle a été conçue, celle du potassium répond à ce critère qu'en présence d'un ajusteur de force ionique;
- l'ion sodium interfère pour le potassium. Cette interférence, en présence d'ajusteur de force ionique (NaCl), devient significative qu'au delà de 4000 mgNa/l;

- l'ion sodium et magnésium interfèrent pour le calcium. Ces interférences, semblent devenir significatives qu'au delà d'une valeur limite dépendant de la nature de l'ajusteur de force ionique (tableau 7). Mais en l'absence de plus de résultats, il est difficile d'aller plus avant dans l'interprétation.

ISA	Na mg/l	Mg mg/l
NaCl	2400	100
KCl	100	100
$Mg(NO_3)_2$	100	1315

Tableau 7- Valeur limite au-delà de laquelle l'interférence est significative.

II-) DONNEES DE LA REGION TUNISIENNE DU CHOTT EL JERID.

Les analyses d'eaux et de saumures prélevées dans le bassin du Chott El Jerid, en Tunisie, sont données dans la thèse de **GUEDDARI, 1980**. Il s'agit de 126 échantillons.

Ces analyses chimiques se composent de la concentration totale de chaque ion simple (chlorure, sulfate, silice, potassium, sodium,, calcium, magnésium), présent dans ces eaux naturelles, de l'alcalinité totale et du pH. La plupart de ces

solutions ont des forces ioniques élevées supérieure à celle de l'eau de mer (force ionique de l'eau de mer ≈ 0.7).

Les géochimistes utilisent des modèles, leur permettant de calculer les activités des différentes espèces aqueuses à partir de la composition globale en éléments majeurs de la solution, afin de décrire les différents états de saturation par rapport aux divers minéraux susceptibles de se former dans la nature.

A-) ***Evolution d'un sel en solution.***

Pour traiter cette évolution nous nous sommes appuyés sur un exemple : le chlorure de sodium -> la halite.

Nous envisageons les trois possibilités suivantes :

A_1-) <u>Solution de NaCl à pH=7, avec $A_{Na}=A_{Cl}$</u>.

Supposons qu'une solution à pH = 7 contienne autant de Na^+ que de Cl^- ; le rapport des activités A_{Na}/A_{Cl} est égal à 1. Celui-ci est le même dans la solution et dans le sel qui doit précipiter. Lorsqu'après évaporation NaCl précipite, la composition de la solution ne varie plus et, le point représentatif de la solution sur le diagramme de la figure reste fixe. Cependant, dans la plupart des cas naturels, l'activité du Na ne sera pas égale à l'activité du Cl.

A_2-) <u>Solution de NaCl à pH=7, avec $A_{Na}<A_{Cl}$</u>.

Dans une solution à pH = 7, si les activités en Na et Cl ne sont pas égales, plus précisément $A_{Na}<A_{Cl}$, l'excédent de chlore est ici compensé par du potassium (voie n°1, figure 7). Tant que NaCl ne précipite pas, le rapport A_{Na}/A_{Cl} dans la solution reste constant. A partir du seuil de saturation, ce rapport va varier, A_{Cl} augmente encore, mais moins vite, tandis que A_{Na} diminue. Le système continue d'évoluer jusqu'à la précipitation d'un autre sel, dans notre exemple le KCl. Ce n'est qu'après ce second événement que les activités ne varieront plus.

Ce phénomène est dû au fait que le rapport A_{Na}/A_{Cl} est plus petit dans la solution initiale qu'il ne l'est dans l'halite (NaCl), et qu'au moment de la précipitation, il faut respecter la condition d'équilibre :

$$A_{Na}\ A_{Cl} = K_{halite} \text{ (constante de solubilité)} \qquad (10)$$

Donc si A_{Cl} augmente, A_{Na} diminue.

A_3-) <u>Solution de NaCl à pH=7, avec $A_{Na}>A_{Cl}$</u>.

Lorsqu'en revanche, dans la solution initiale $A_{Na}>A_{Cl}$, un autre anion est présent. Après la précipitation de la halite, A_{Na} continue d'augmenter et A_{Cl} diminue (voie n°2, figure 7) pour respecter la condition d'équilibre (10).

B-) *Présentation des résultats.*

Le modèle réalisé par **VALLES (1985)** est fait pour traiter des solutions de force ionique d'une valeur maximale d'environ 1, l'objectif étant de porter cette limite aux environs de 6. En concéquence, l'étude que nous avons faite a eu pour but de tester les limites exactes du modèle, dans son état initial, et après modifications.

Par ailleurs, nous avons comparé les résultats obtenus à ceux de **GUEDDARI (1980)** qui a utilisé un modèle d'association ionique et un modèle basé sur les équations de Pitzer.
Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de deux minéraux:

- ***la halite -> NaCl.***

$NaCl \longleftrightarrow Na^+ + Cl^-$
log K = 1.609 à 25°C **(FRITZ ,1975)**

- ***le gypse -> $CaSO_4,2H_2O$.***

$CaSO_4,2H_2O \longleftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H_2O$
log K = -4.84 à 25°C **(FRITZ ,1975)**

B_1-) Evolution du gypse en solution.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8. Celle-ci a une allure identique à celle obtenue par **GUEDDARI (1980)**, à partir du modèle d'association ionique EQUIL (figure 9).

Ces deux figures montrent que les points représentatifs des eaux et des saumures sont dispersés et ne donnent aucune tendance marquée vers l'équilibre avec le gypse.

Ce résultat implique que les modèles sont mal adaptés pour des solutions de force ionique élevées.

Des modifications ont été apportées au modèle d'association ionique **(VALLES ,1985)**, afin que les résultats obtenus répondent à la loi du T. Ces modifications ont portées sur l'introduction d'un nouveau paramètre dans la loi de Debye-Hückel (7), et sur une modification du produit de solubilité des complexes $NaSO_4^-$ et Na_2SO_4 (valeurs données dans la littérature, **TRUSDELL et JONES, 1974**).

Ces changements effectués ont donnés de meilleurs résultats (figure 10). Cependant, contrairement à ce que présente **GUEDDARY (1984)** (figure 11), une seule partie du T est dessinée. Les points situés sur la droite d'équilibre sont regroupés vers le bas, ceci signifie qu'après précipitation du gypse, l'activité de Ca^{2+} continue de diminuer alors que celle de SO_4^{2-} d'augmenter, d'où la présence d'un autre cation.

B2 -) Evolution de la halite en solution.

Au cours de la concentration des eaux du Chott El Jerid, l'activité de Na évolue linéairement en fonction de celle de Cl (figure 12). Ceci signifie que le rapport Na/Cl, voisin de 1 dans les solutions diluées, reste constant jusqu'à la précipitation de la halite.

Nos résultats sont accord avec ceux de **GUEDDARI (1984)** lorsqu'il utilise le modèle basé sur les équations de Pitzer (figure 13). Par contre, un écart apparait avec ceux obtenus par son modèle d'association ionique EQUIL, principalement aux environs de la droite d'équilibre.

C-) *Conclusion partielle.*

Au vu des résultats obtenus, le modèle d'association ionique (**VALLES ,1985**) modifié, paraît applicable à des eaux diluées et concentrées (0.03≤force ionique ≥ 6).

Par ailleurs, l'application de ce modèle aux eaux du Chott El Jerid a donné des résultats qui sont en accord avec le modèle basé sur les équations de Pitzer (**GUEDDARI, 1984**).

CONCLUSION

L'analyse des résultats a montré que le modèle d'association ionique dans sa configuration initiale permet de calculer avec précision les activités de solutions dont la force ionique est égale ou inférieure à 1.

La modification apportée, tant au niveau de la loi de Debye-Hückel, que de la valeur des constantes de dissociation des éléments NA_2SO4 et $NaSO4^-$, conduit à des résultats interprétables suivant la loi du T. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **GUEDDARI (1984)** lorsqu'il utilise le modèle basé sur les équations de Pitzer.

BIBLIOGRAPHIE

FRITZ B. (1975) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Sci. Géol, Mém.

GUEDDARI M. (1980) - Géochimie des sels et des saumures du Chott El Jerid (sud tunisien). Thèse de 3ème cycle, Toulouse.

GUEDDARI M. (1984) - Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Etude du lac Natron (Tanzanie) et du Chott El Jerid (Tunisie), thèse, Strasbourg.

OLEGGINI C. (1991) - Ionométrie. Potassium-Calcium. Rapport de fin d'étude, IUT Lyon.

ORION (1986) - Electrodes spécifiques.

TRUSDELL A.H et JONES B.F (1974) - WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S.

VALLES V. (1985) - Etude et modélisation des transferts d'eau et des sels dans un sol argileux. Application au calcul des doses d'irrigation. Thèse, Toulouse.

FIGURES et TABLEAUX

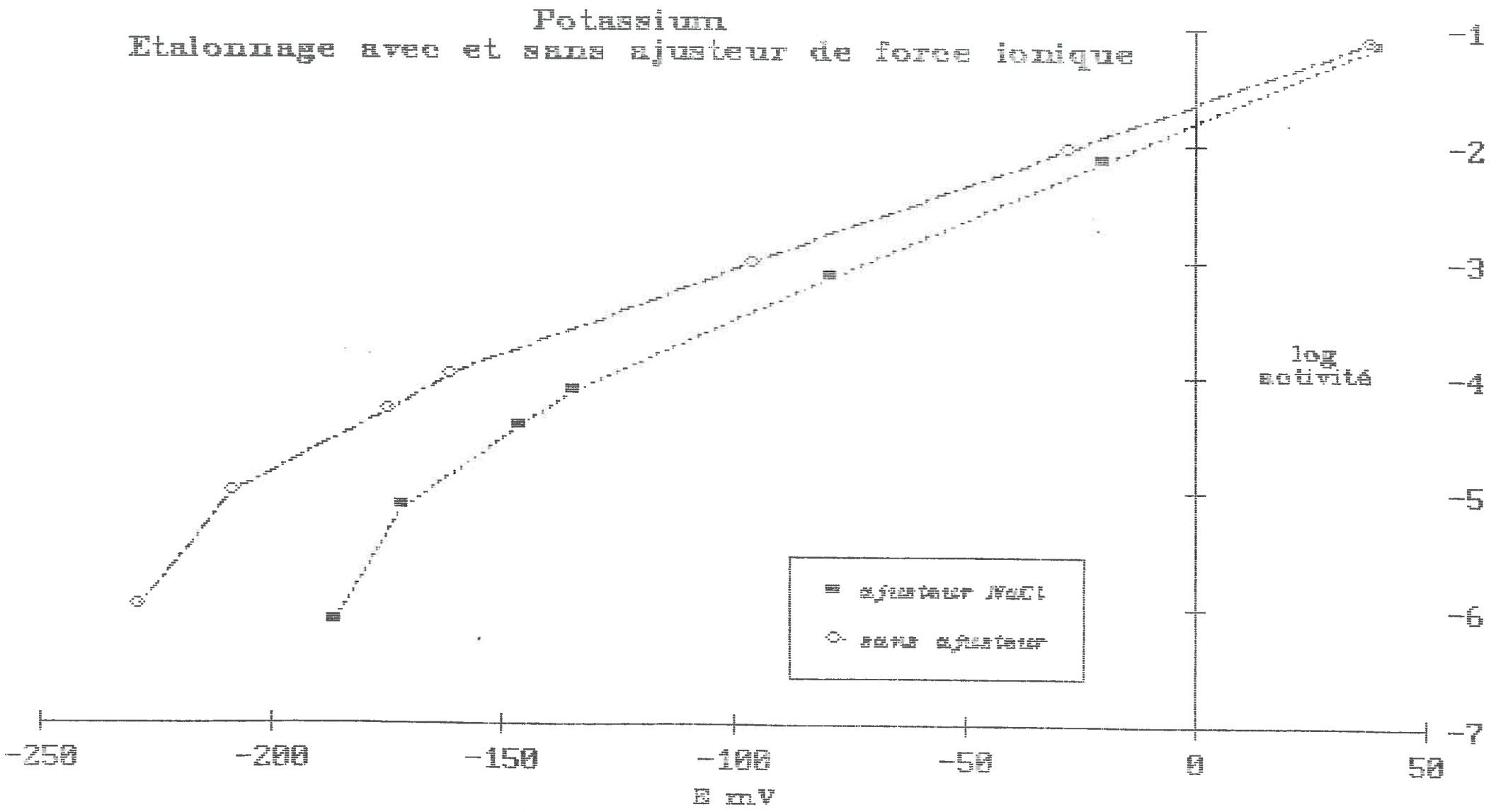


FIGURE 1- Courbes d'étalonnage pour le potassium avec et sans ISA.

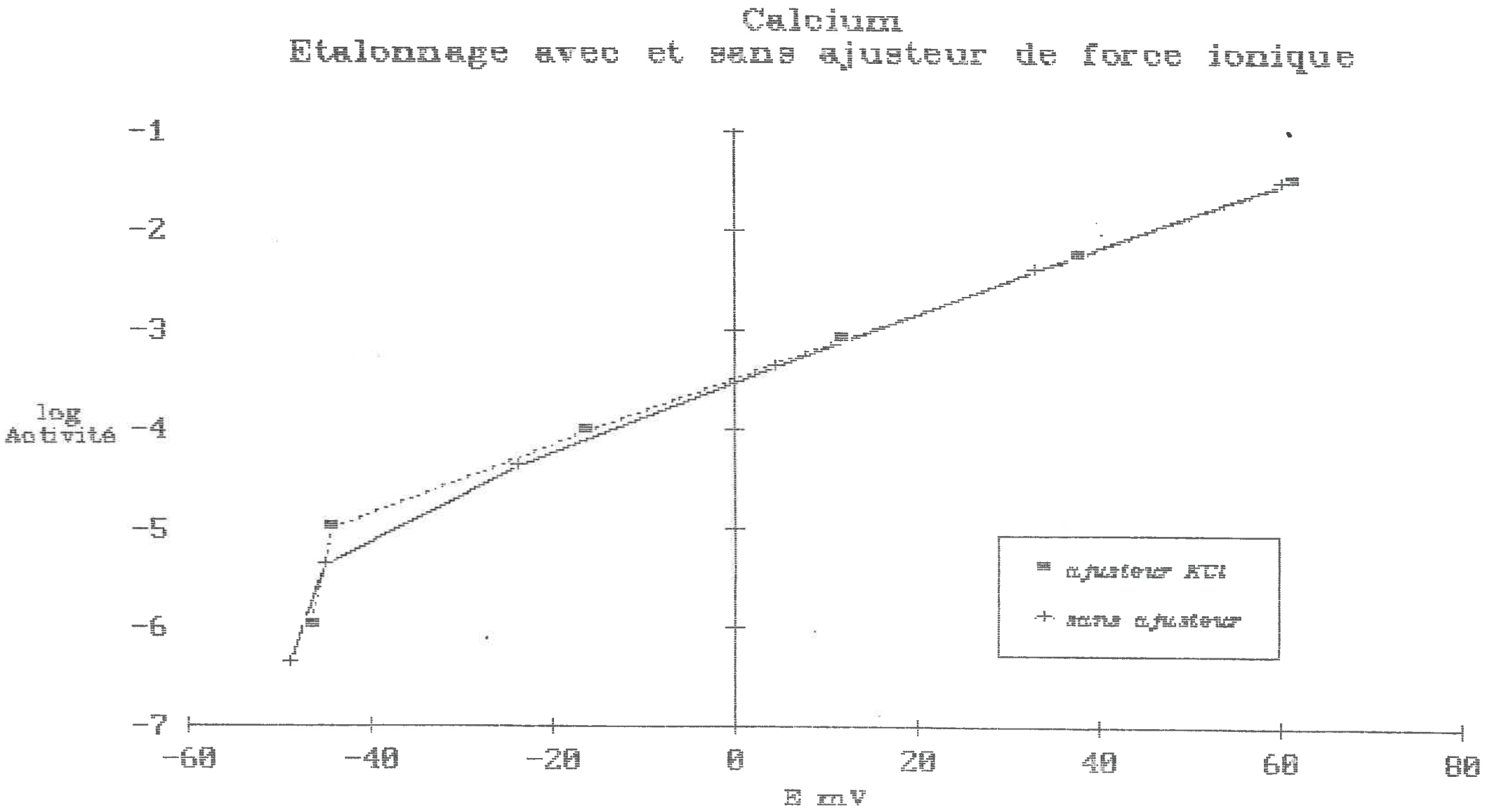


FIGURE 2- Courbes d'étalonnage pour le calcium avec et sans ISA.

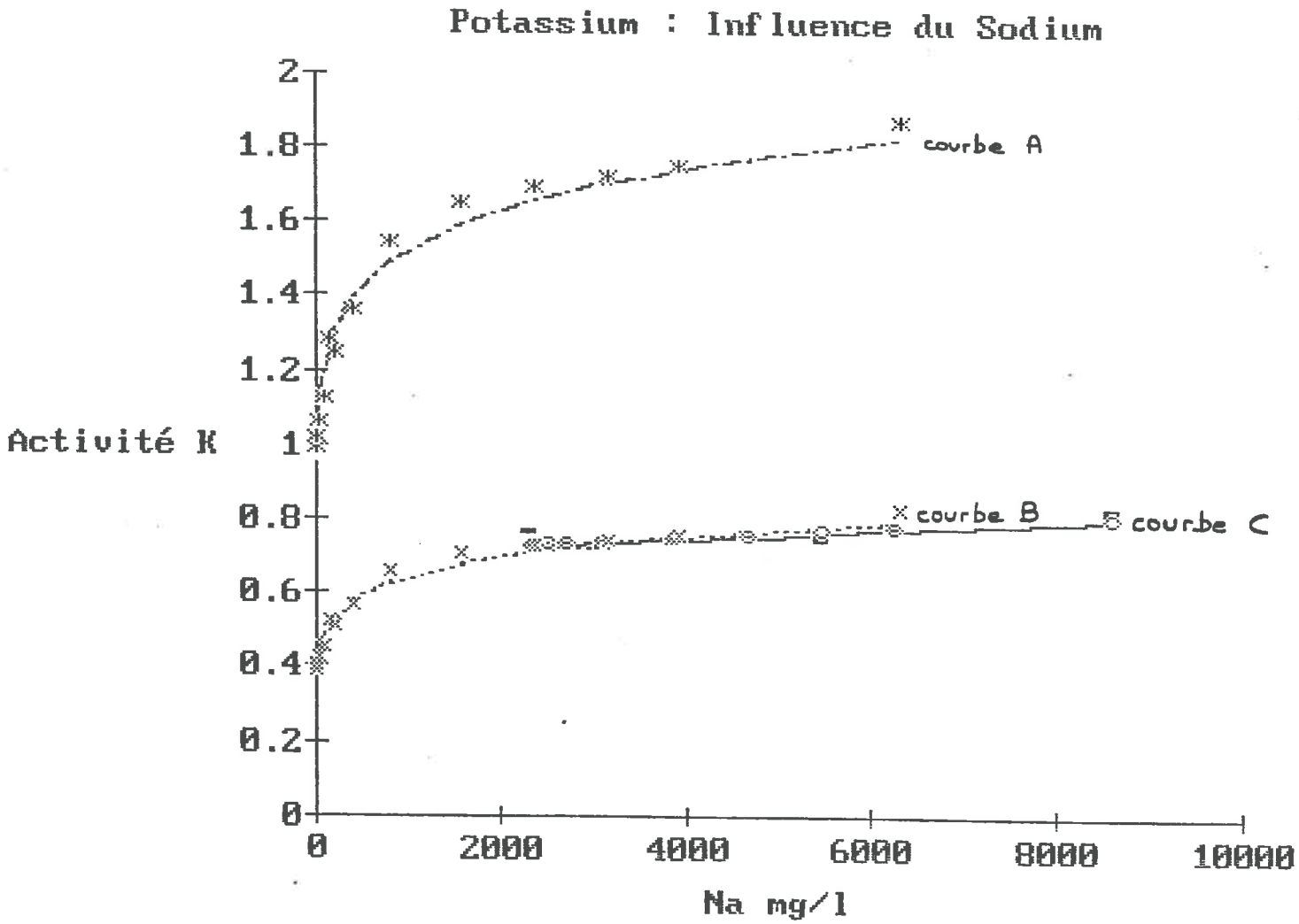


FIGURE 3- Influence du sodium sur le potassium

Courbe A : Solution de KCl sans ISA. Gamme étalon sans ISA.

Courbe B : Solution de KCl sans ISA. Gamme étalon avec ISA.

Courbe C : Solution de KCl avec ISA.

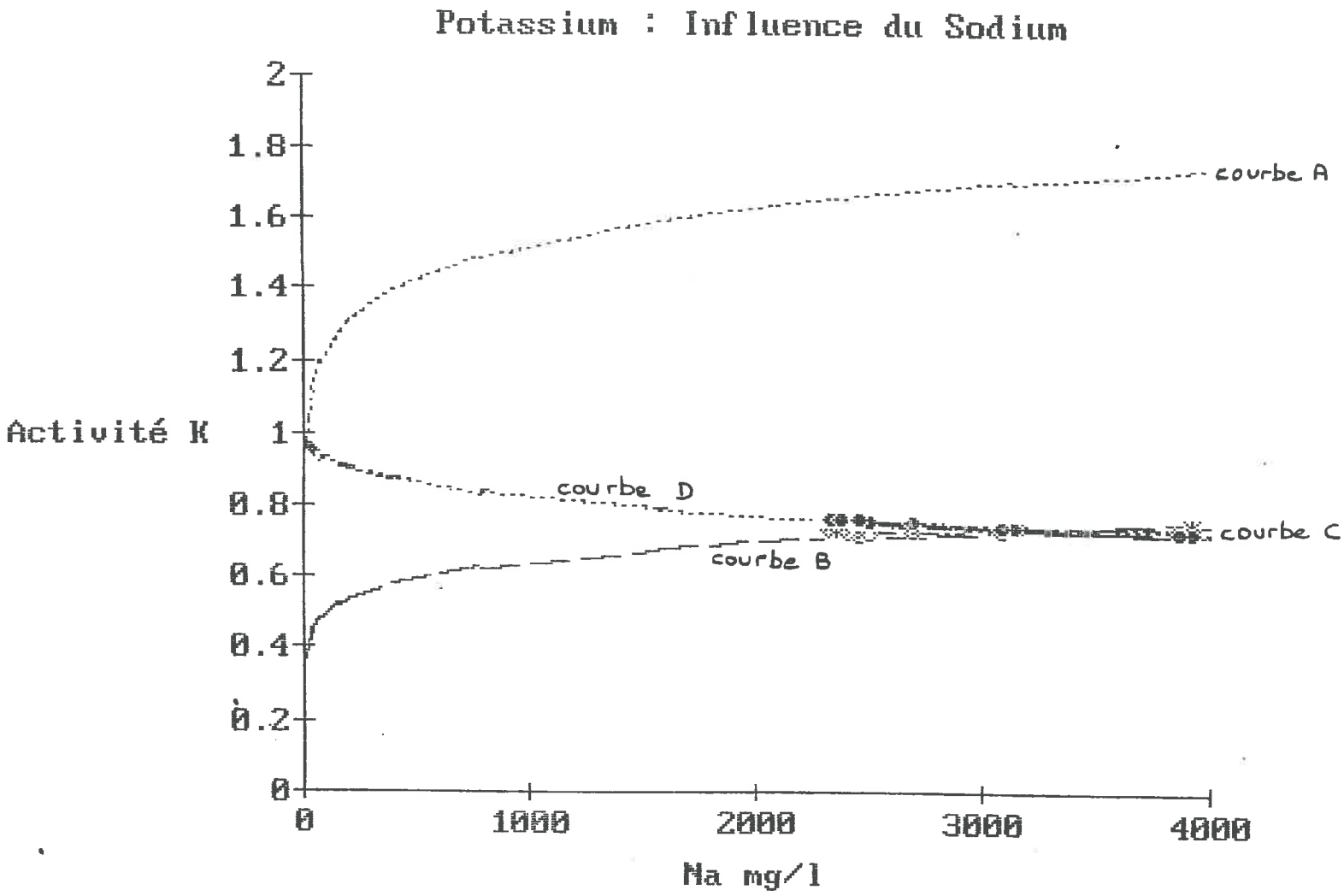
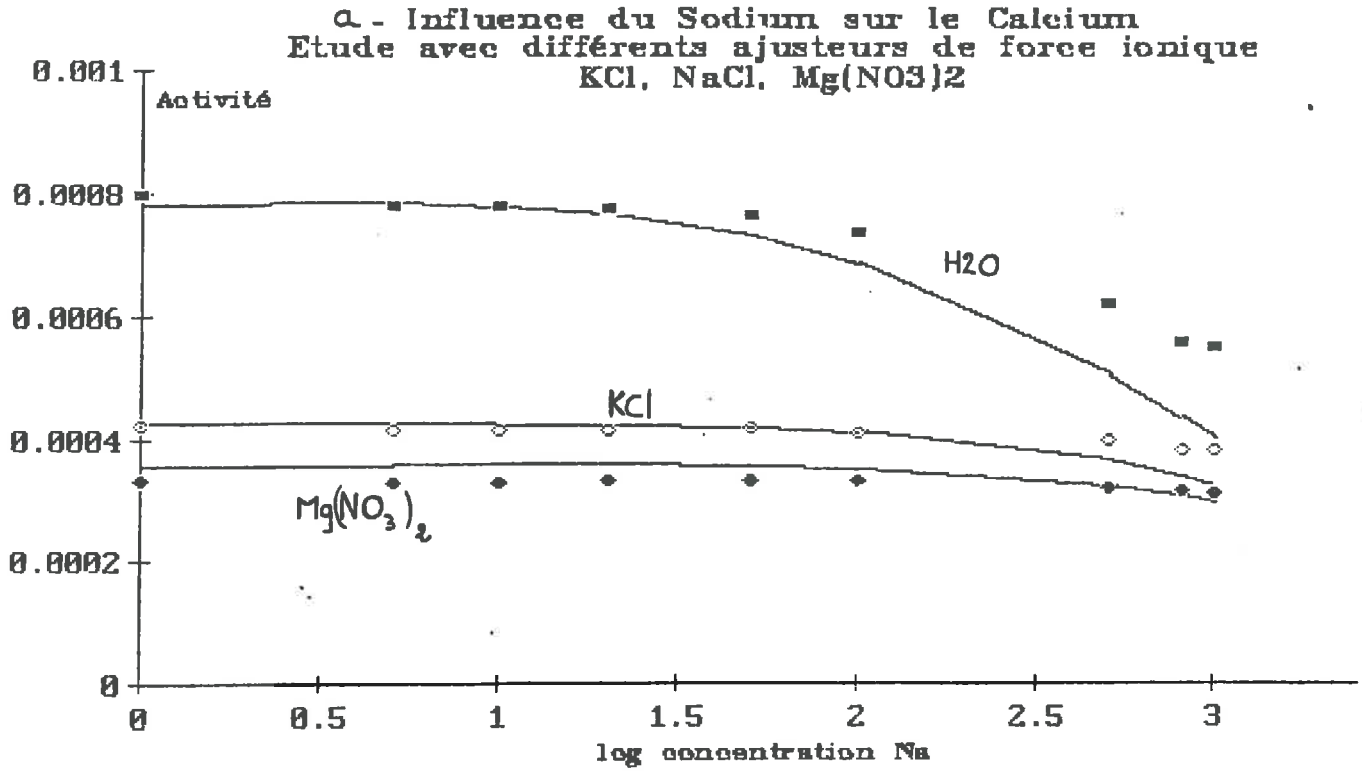
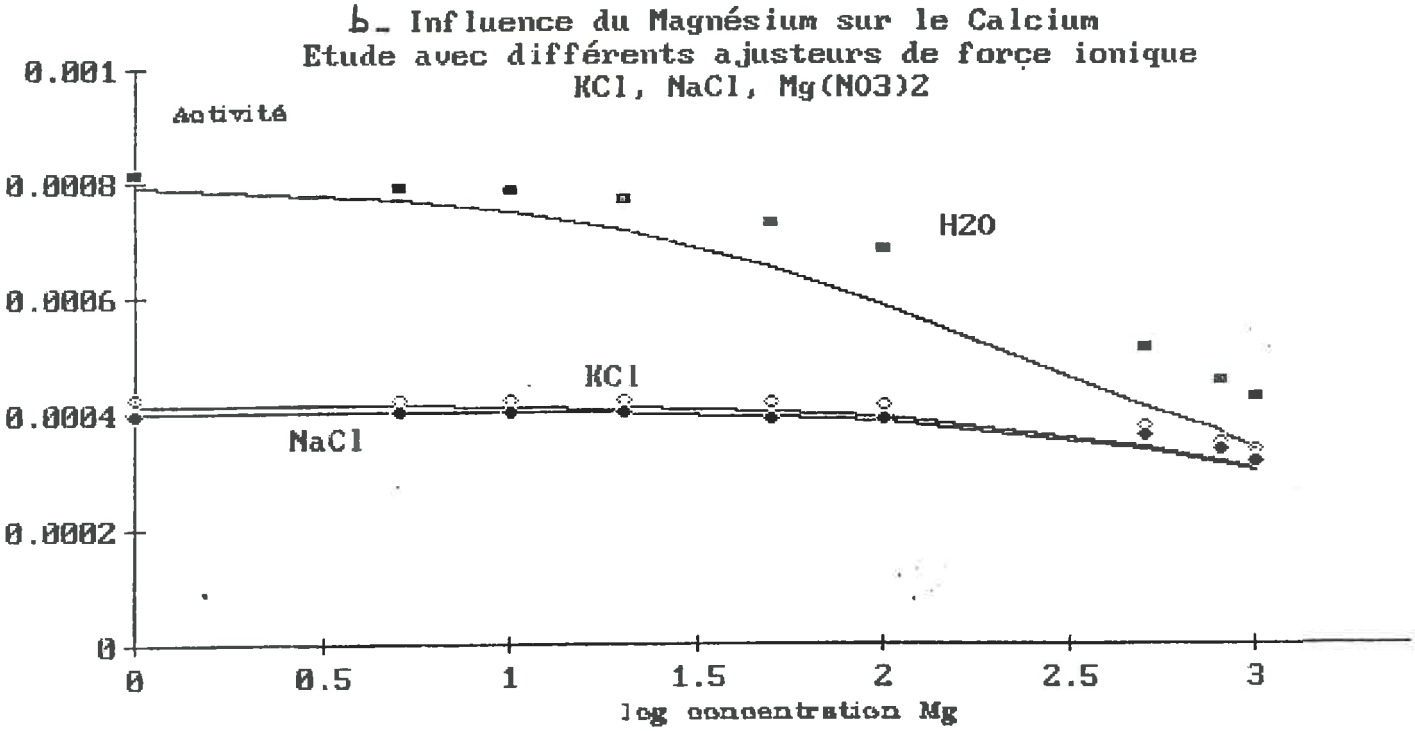


FIGURE 4- Influence du sodium sur le potassium entre 2300 et 4000 mgNa/l.

Courbe D : Solution de KCl sans ISA - Activité théorique





'IGURE 5- Influence du sodium et du magnésium sur le calcium.

Traits pleins → Activité théorique

Points → Activité calculée

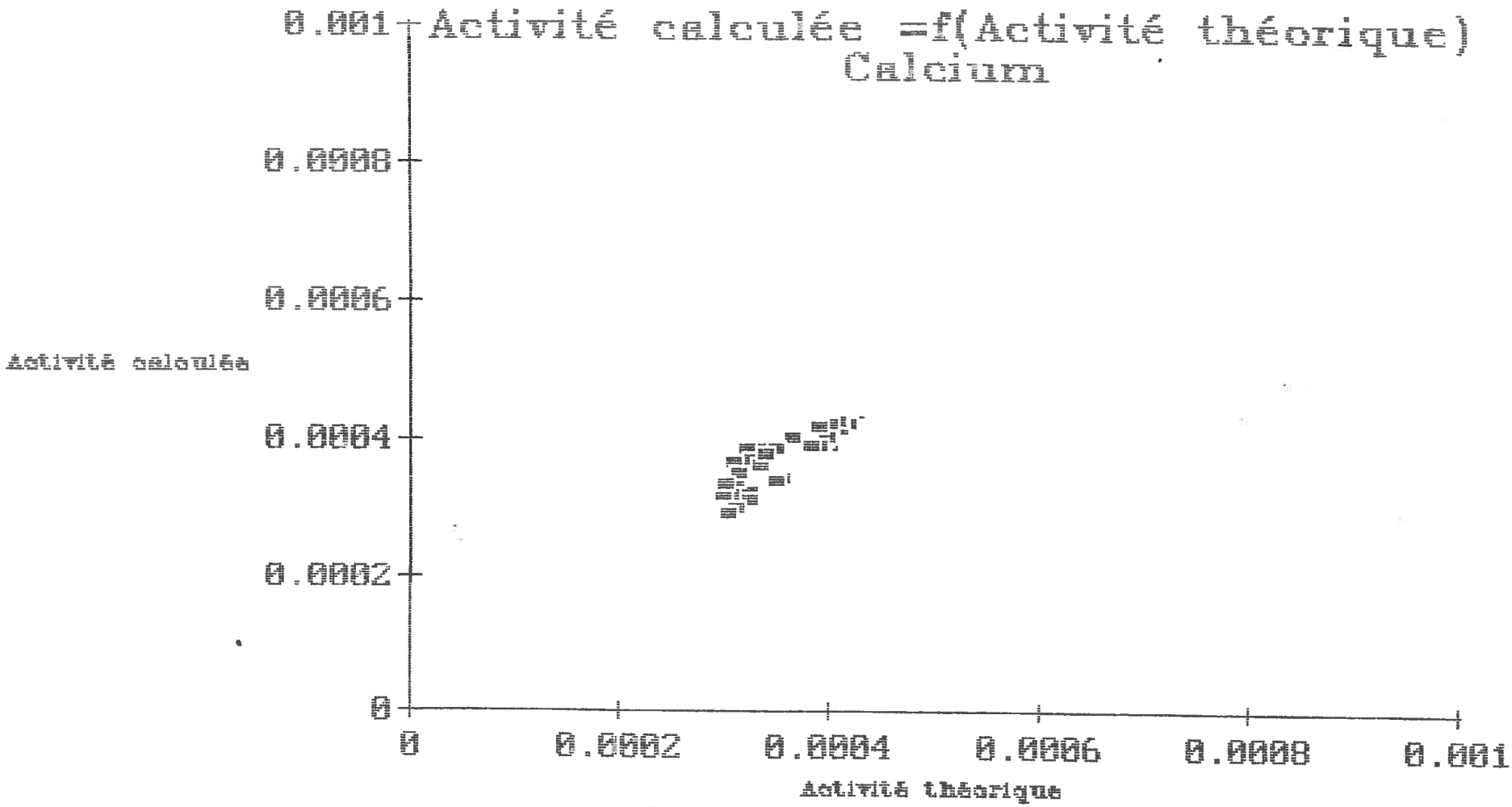


FIGURE 6- Influence du sodium et du magnésium avec ajusteur de force ionique (NaCl, KCl, $Mg(NO_3)_2$).

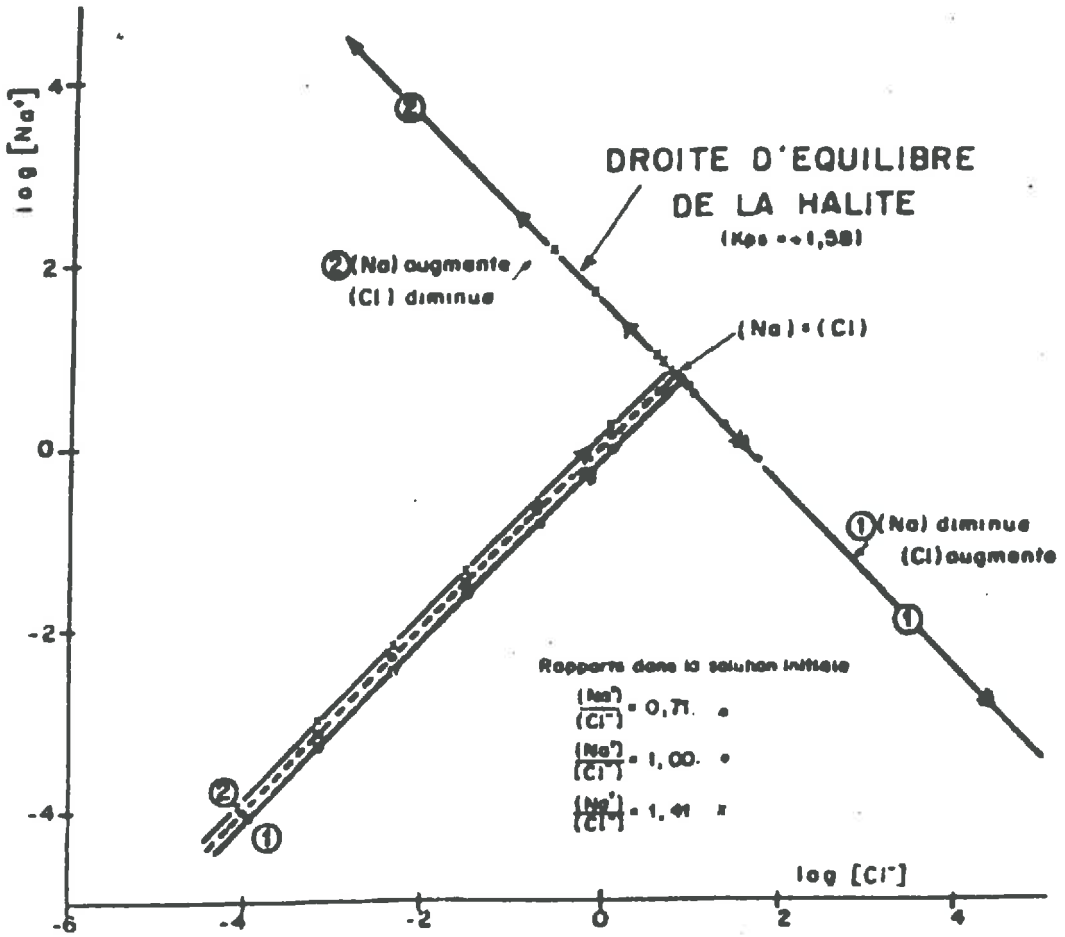


FIGURE 7- Evolution des concentrations de Na et Cl lors de la précipitation de NaCl.

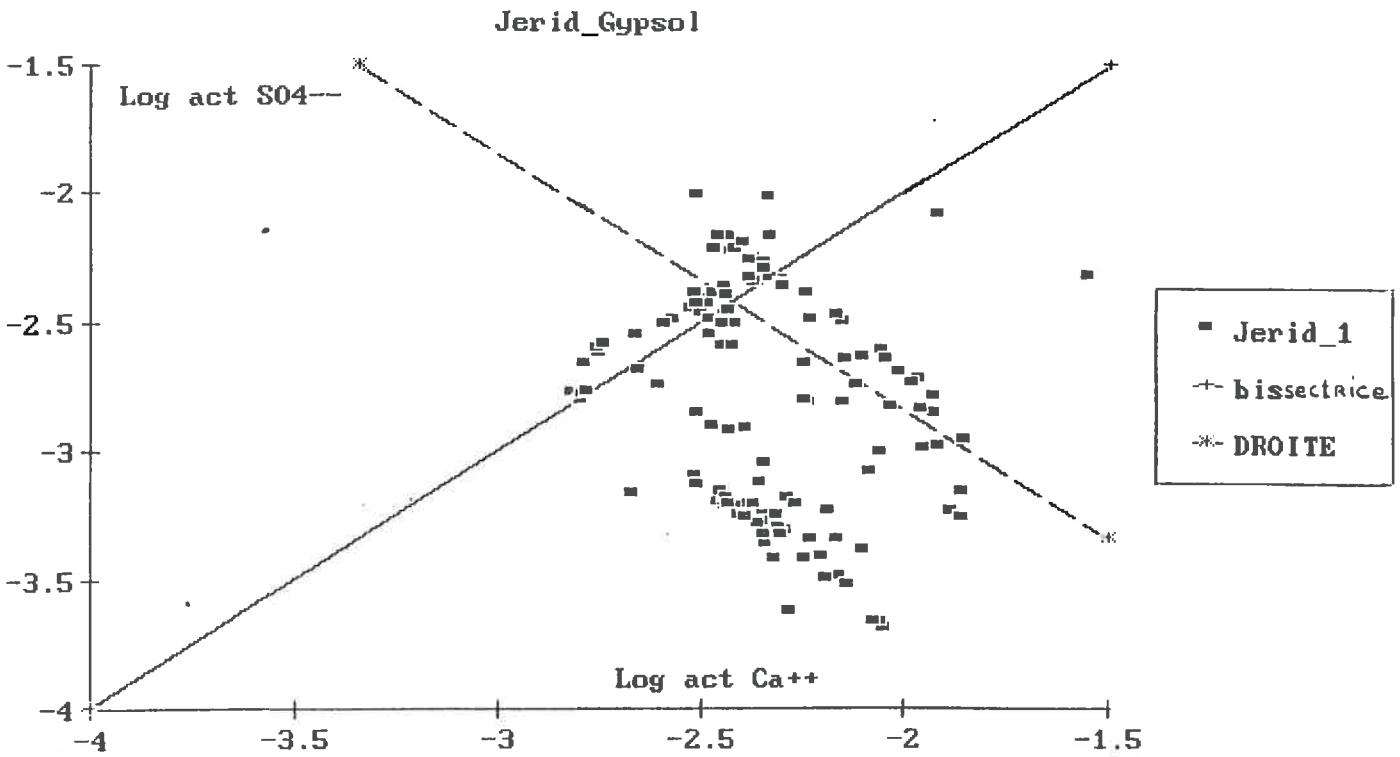


FIGURE 8- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985).

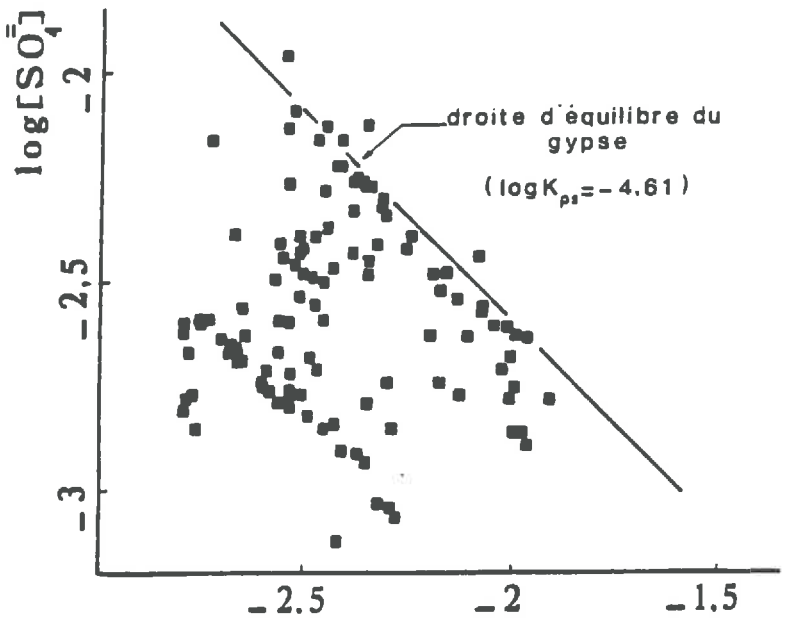


FIGURE 9- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique EQUIL (GUEDDARY, 1980).

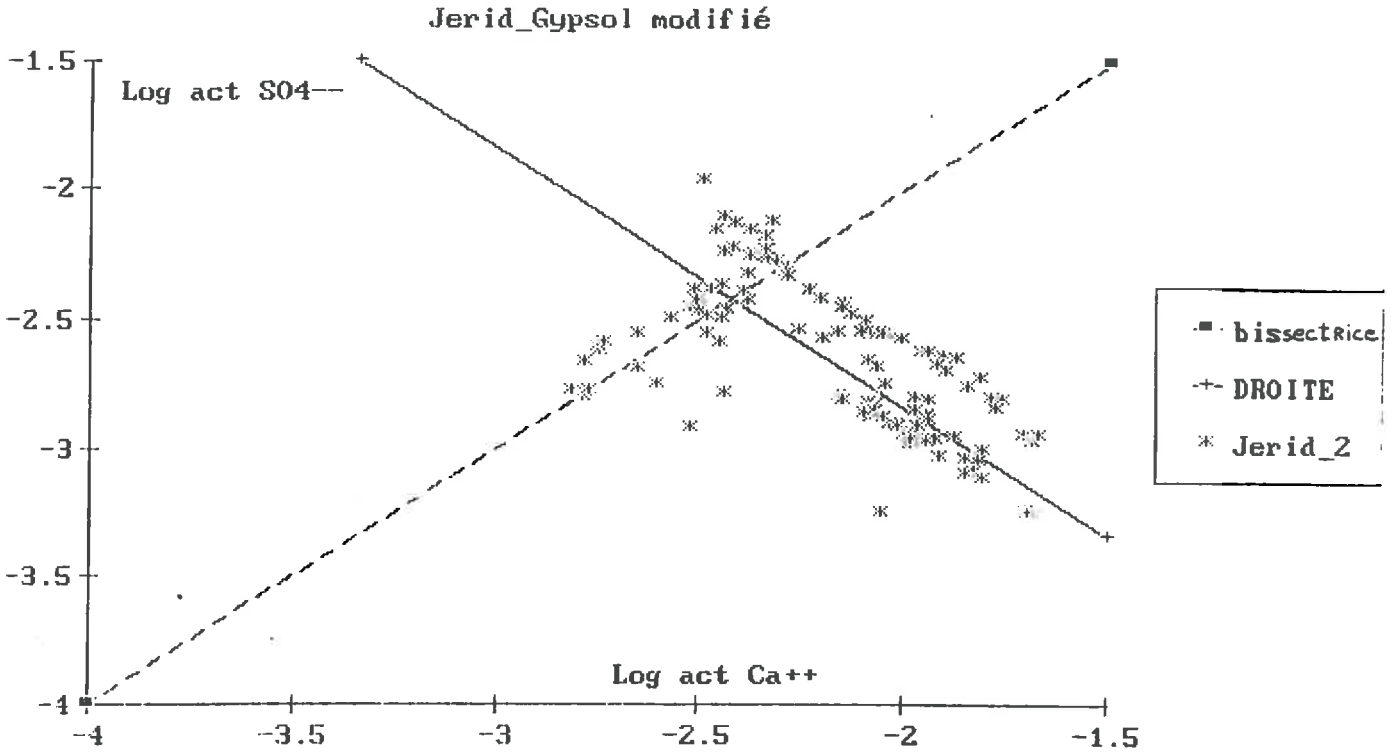


FIGURE 10- Evolution du gypse en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985) modifié.

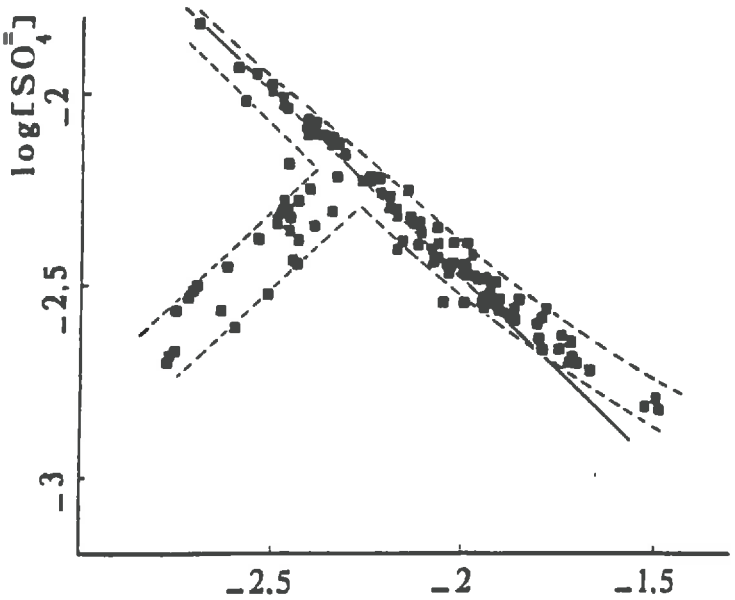


FIGURE 11- Evolution du gypse en solution. Modèle basé sur les équations de Pitzer.

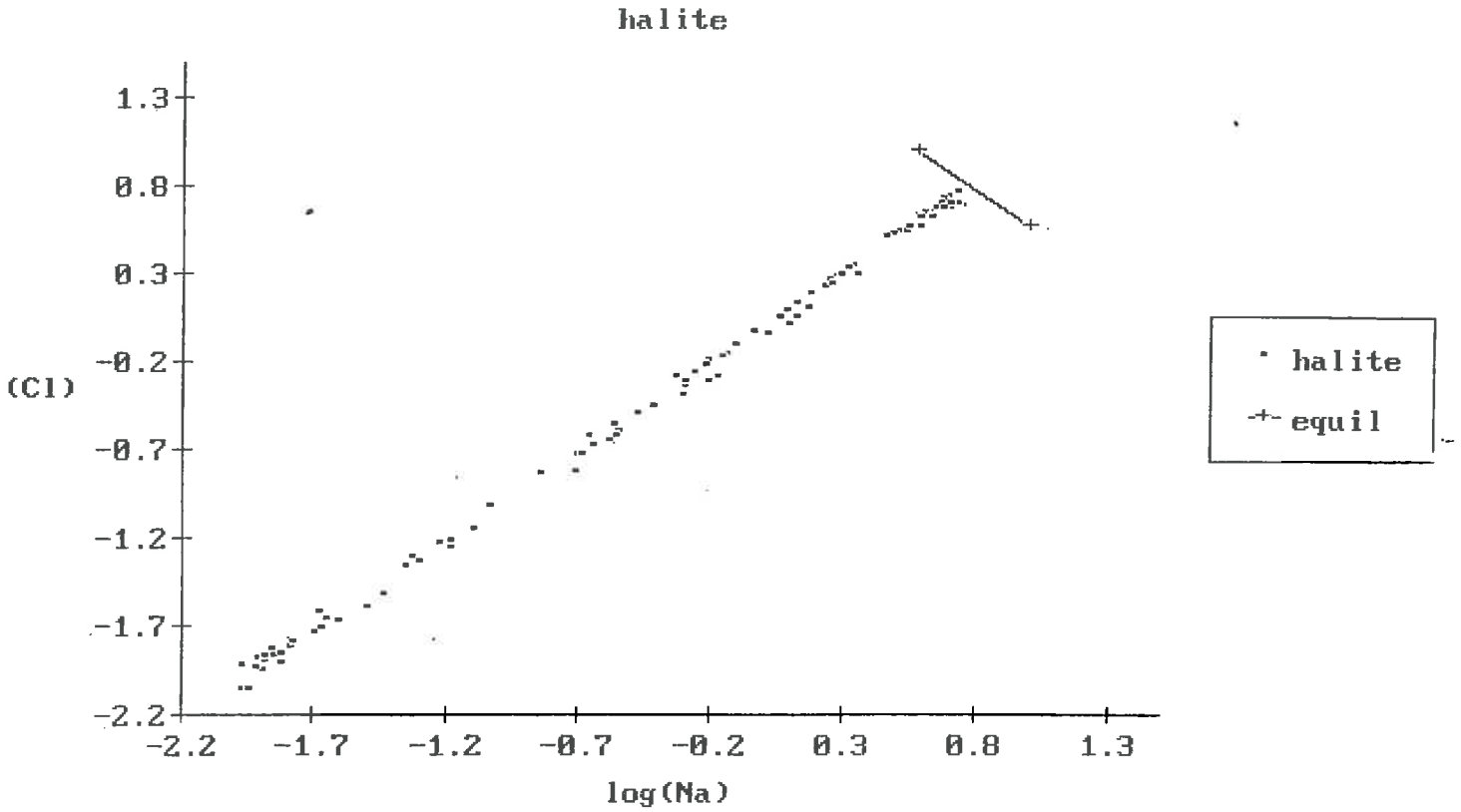


FIGURE 12- Evolution de la halite en solution. Modèle d'association ionique (VALLES, 1985) modifié.

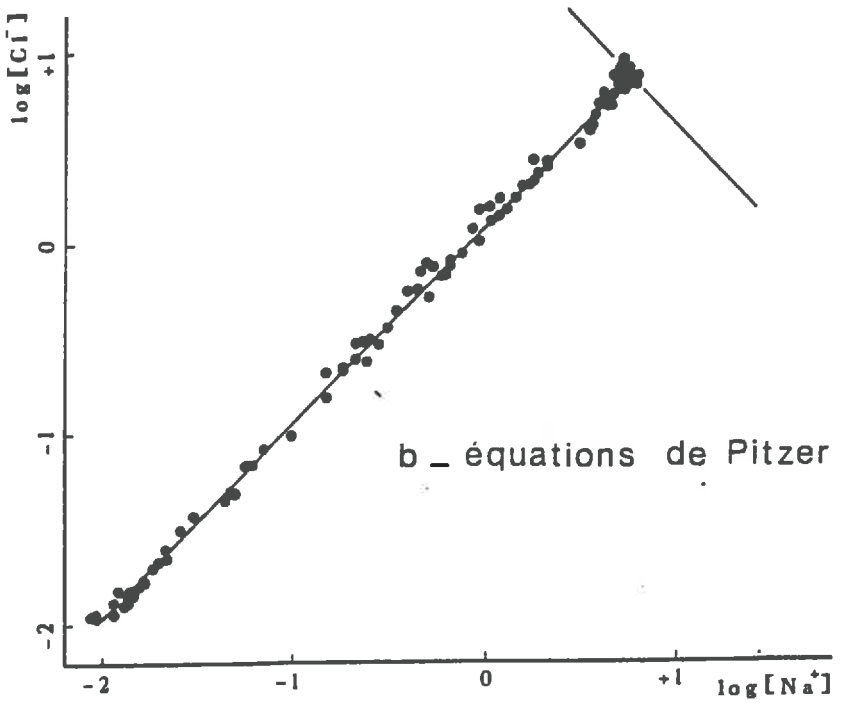


FIGURE 13- Evolution de la halite en solution. Modèle basé sur les équations de Pitzer.

ANNEXES

ANNEXE 1

Test de conformité d'un coefficient de régression

Régression linéaire : $Y = a X + b$

Test sous hypothèse nulle :
$a_{calculé} = a_{théorique} = 1$

Somme des écarts des Y au carré :

$$\Sigma y^2 - \frac{1}{n} (\Sigma y)^2 = B$$

Somme des écarts des X au carré :

$$\Sigma x^2 - \frac{1}{n} (\Sigma x)^2 = C$$

Somme des écarts du produit XY au carré :

$$\Sigma xy - \frac{1}{n} (\Sigma x \, \Sigma y) = A$$

Coefficient de Student T calculé

$$T \text{ obs} = \frac{| C - B | \sqrt{(n - 2)}}{2 \sqrt{(B C - A^2)}}$$

L'hypothèse nulle doit être acceptée lorsque

$$T_{obs} < T_{student}$$

ANNEXE 2

Test d'égalité de deux coefficients de régression (a).

Calcul des nouveaux coefficients de régression pour les deux séries de mesures :

$$b = \frac{\Sigma\, xy}{\Sigma\, x^2}$$

On calcule les valeurs de A, B, C (annexe 1) pour les deux séries de mesures, ayant respectivement n_1 et n_2 éléments.

Coefficient de Student observé :

$$t_{obs} = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{(\sigma^2\ (1/C_1 + 1/C_2))}}$$

avec

$$\sigma^2 = \frac{B_1 - \frac{A_1{}^2}{C_1} + B_2 - \frac{A_2{}^2}{C_2}}{n_1 + n_2 - 4}$$

On rejette l'hypothèse d'égalité des deux coefficients de régression lorsque le $t_{obs} < t_{student}$.