



**HAL**  
open science

## Modélisation en géochimie.

Pierre Renault

► **To cite this version:**

Pierre Renault. Modélisation en géochimie.. Master. Avignon-Université, France. 2022, pp.16. hal-04236074

**HAL Id: hal-04236074**

**<https://hal.inrae.fr/hal-04236074v1>**

Submitted on 10 Oct 2023

**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.

# Master 2 HSE - TD de modélisation en géochimie

(Pierre Renault, INRA, UMR 1114 EMMAH ; [pierre.renault@inra.fr](mailto:pierre.renault@inra.fr))

(27 Octobre (13h-16h) ; 3 & 13 Novembre 2020 (13h-16h))

## Objectifs du TD :

L'objectif du TD est de vous familiariser avec les équations utilisées en géochimie et avec leur mise en œuvre pour des calculs relatifs aux équilibres acidobasiques :

- en solution (eau faiblement ou fortement chargée en sels), en présence éventuellement de bases ou d'acides faibles, en absence de précipitation ou de dissolution de phases solides ;
- en solution avec la prise en compte d'une phase solide (calcite) en équilibre avec la solution (on évoquera sans faire de calcul comment traiter de dissolutions/précipitations hors équilibre) ;
- en solution avec une réaction d'oxydoréduction biologique s'effectuant sur un mode cinétique avec "ses règles biologiques" mais sans aucune contradiction avec les lois fondamentales de la thermodynamique.

A la sortie du TD, vous devez :

- être plus à l'aise avec certaines notions de base classiquement utilisées en géochimie des solutions ;
- être capables de mener à bien, et de manière autonome, des calculs relatifs aux équilibres acido-basiques de solutions pures ou chargées en sels et exposées à différentes pressions partielles de CO<sub>2</sub>-gaz, en présence éventuellement d'une base ou d'un acide faible et/ou d'une phase solide pouvant tamponner les variations de pH dans le milieu ;
- avoir acquis quelques réflexes relatifs aux ordres de grandeurs, vous permettant de hiérarchiser les phénomènes (impact d'un apport exogène sur le pH, effets tampons divers, alcalinité et acidité ...).

Le TD repose sur des **articles d'auteurs ayant apporté pour la plupart des contributions majeures au domaine de la géochimie des solutions en présence de CO<sub>2</sub>**. Gardez-le comme l'équivalent d'un support de (premier) cours sur la géochimie acido-basique des solutions en présence de CO<sub>2</sub>.

Le TD sera noté sur 3 critères : (1) efficacité de chaque binôme, (2) lisibilité des feuilles EXCEL et pratique fiable, (3) capacité d'analyse critique.

L'organisation du polycopié était un peu délicate : (option 1) vous faire un cours magistral de 10 pages dès le début OU (option 2) vous impliquer directement dans une démarche active de calcul en faisant des renvois à ce cours. Une option intermédiaire a été choisie avec 3 pages de rappel de base (pp. 2-4) qui peuvent être ignorées en 1<sup>ère</sup> lecture. En fonction de vos retours, l'organisation (et le contenu) de ce TD sera modifiée pour ceux qui vous suivront.

## 0. Rappels et notations

En géochimie, ce sont les activités des espèces en solution (et non leurs concentrations), et les fugacités des gaz (et non leurs pressions partielles) qui affectent les énergies en jeu dans les réactions et les équilibres. Il n'est bien sûr pas possible de faire ici un cours sur leurs significations et leurs calculs. Nous ne faisons ici que quelques rappels généraux.

### 0.1. Pression partielle, fugacité et coefficient d'activité en phase gazeuse

La pression partielle  $p_i$  d'un gaz  $i$  est souvent exprimée en atm pour les géochimistes. Pour un mélange de gaz parfaits, il est aisé de passer de cette pression partielle à une concentration  $[i]$  :

$$[i] = \frac{p_i}{R \times T} \quad (0.1)$$

où  $[i]$  est une concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $p_i$  une pression partielle (atm),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R=0.082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  une température (K). Dans le système international, l'équation (0.1) peut être utilisée avec  $[i]$  en  $\text{mol.m}^{-3}$ ,  $p_i$  en Pa (1 atm=101325 Pa),  $R$  en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ( $R=8.31441 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), et  $T$  en K.

On parle parfois de fugacité pour les gaz (au même titre que d'activité pour les espèces en solution), la fugacité différant de la pression partielle d'un gaz  $i$  lorsque ce gaz a un comportement non idéal :

$$f_i = \gamma_{i,g} \times \frac{p_i}{p_{i=0}} \quad (0.2a)$$

où  $f_i$  est la fugacité du gaz  $i$  (adimensionnel),  $p_{i=0}=1 \text{ atm}$  permet de rendre la fugacité adimensionnelle, et  $\gamma_{i,g}$  est un coefficient d'activité du gaz  $i$  (adimensionnel). Si, à strictement parler, une fugacité est un nombre sans dimension, par simplicité on l'assimile très souvent à une pression (exprimée en atm) :

$$f_i = \gamma_{i,g} \times p_i \quad (0.2b)$$

De manière générale et pour les conditions prévalant en surface de la Terre, on peut assimiler la fugacité d'un gaz (ici du  $\text{CO}_2$ ) à sa pression partielle, i.e.  $f_i = p_i$ , sans tenir compte d'un coefficient d'activité.

### 0.2. Force ionique $I$ , salinité $S$ , et molalité $m$ en solution

La salinité est la quantité de sels dissous dans de l'eau. Les sels sont des composés tels  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  ... La salinité  $S$  peut être exprimée sous forme d'une fraction massique ( $\text{kg.kg}^{-1}$ ) ou dans d'autres unités similaires (notamment en  $\text{g.kg}^{-1}$ ). Nous utiliserons cette dernière unité ( $\text{g.kg}^{-1}$ ) pour  $S$  en l'assimilant à des  $\text{g.L}^{-1}$ . On distingue parfois eau douce ( $S < 0.5 \text{ g.kg}^{-1}$ ), eau saumâtre ( $0.5 < S < 30 \text{ g.kg}^{-1}$ ), eau salée ( $30 < S < 50 \text{ g.kg}^{-1}$ ) et saumure ( $S > 50 \text{ g.kg}^{-1}$ ). Un exemple de composition d'eau de mer de salinité  $35 \text{ g.kg}^{-1}$  est donné ci-dessous :

Anions	$\text{g.kg}^{-1}$	Cations	$\text{g.kg}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	18.9799	$\text{Na}^+$	10.5561
$\text{SO}_4^{2-}$	2.6486	$\text{Mg}^{2+}$	1.2720
$\text{HCO}_3^-$	0.1397	$\text{Ca}^{2+}$	0.4001
$\text{Br}^-$	0.0646	$\text{K}^+$	0.3800
$\text{F}^-$	0.0013	$\text{Sr}^{2+}$	0.0135

On appelle force ionique  $I$  d'une solution contenant différentes espèces :

$$I = \frac{1}{2} \times \sum_i m_i \times z_i^2 \quad (0.3)$$

Où  $m_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$  que nous assimilerons à une concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$ ), et  $z_i$  sa charge (en nombre).

### 0.3. Concentration, activité et coefficient d'activité en solution

La concentration  $[i]$  d'une espèce  $i$  en solution est très généralement exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  ou en  $\text{mol.kg}^{-1}$ . Nous ne considérerons ici que des concentrations en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

L'activité  $a_i$ , encore notée  $\{i\}$  ou  $(i)$ , d'une espèce  $i$  en solution (nous utiliserons la notation  $(i)$ ) peut s'écrire :

$$(i) = \gamma_{i,aq} \times \frac{[i]}{[i]^0} \quad (0.4)$$

où  $\gamma_{i,aq}$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  en solution (adimensionnel), et  $[i]^0$  prend la valeur 1 et a les mêmes dimensions que  $[i]$  pour rendre  $(i)$  adimensionnel.

Les coefficients d'activités des espèces ionisées sont généralement inférieurs à 1 (ou égaux à 1 en solution très diluée). Ils dépendent notamment de la charge des ions et de la salinité du milieu.

Les coefficients d'activité des espèces non chargées sont généralement très proches de 1 ; ils peuvent être supérieurs à 1.

### 0.4. Equilibre entre phase gazeuse et solution ; la loi de Henry et ses variantes

La loi de Henry est exprimée de diverses manières. Elle exprime parfois la fugacité d'un gaz en fonction de l'activité en solution de la même espèce :

$$f_i = \gamma_{i,g} \times p_i = H_i \times (i) = H_i \times \gamma_{i,aq} \times [i] \quad (0.5a)$$

où  $H_i$  est la constante de Henry ( $\text{atm.mol}^{-1}$ ) qui dépend notamment du composé  $i$  lui-même, de la température, de la composition de la solution et de la pression totale de gaz au-dessus de la solution. La pression partielle du gaz  $i$  peut être en fonction de la concentration de  $i$  en solution :

$$p_i = \left( H_i \times \frac{\gamma_{i,aq}}{\gamma_{i,g}} \right) \times [i] \quad (0.5b)$$

On peut passer ainsi d'une constante  $H_i$  reliant activité à fugacité, à une constante  $H_i'$  reliant concentration en solution à pression partielle en phase gazeuse :

$$H_i' = H_i \times \frac{\gamma_{i,aq}}{\gamma_{i,g}} \quad (0.6)$$

La loi de Henry exprime parfois l'activité ou la concentration en solution d'une espèce en fonction de sa fugacité ou de sa pression partielle en phase gazeuse. On parle encore de constantes de Henry pour  $K_{Hi}$  et  $K_{Hi}'$  ( $\text{mol.atm}^{-1}$ ) pour des constantes égales à l'inverse des constantes précédentes (il faut donc **faire très attention à la définition de la constante de Henry** issue d'un article ou d'un livre avant de l'exploiter) :

$$K_{Hi} = 1/H_i \quad (0.7a)$$

$$K_{H_i}' = 1/H_i' \quad (0.7b)$$

### 0.5. Réactions acides base, produit de réaction et constante d'équilibre

La réaction d'un acide faible dans une solution aqueuse (contenant donc  $H_3O^+$  et  $HO^-$ ) peut être écrite :



A l'équilibre, les activités des espèces en solution vérifient :

$$K_a = \frac{(H_3O^+) \times (A^-)}{(H_2O) \times (AH)} = \frac{(H_3O^+) \times (A^-)}{(AH)} = \frac{(H_3O^+) \times \gamma_{A^-,aq} \times [A^-]}{\gamma_{AH,aq} \times [AH]} = \frac{\gamma_{H_3O^+,aq} \times [H_3O^+] \times \gamma_{A^-,aq} \times [A^-]}{\gamma_{AH,aq} \times [AH]} \quad (0.9)$$

où  $K_a$  est une constante d'équilibre (parfois encore appelée constante d'acidité ou constante de dissociation). Cette constante peut éventuellement être remplacée par d'autres constantes selon que l'on travaille avec des activités ou des concentrations :

- une constant  $K_a'$  lorsqu'on travaille avec l'activité du proton et les concentrations des autres espèces en solution :

$$K_a' = K_a \times \frac{\gamma_{AH,aq}}{\gamma_{A^-,aq}} = \frac{(H_3O^+) \times [A^-]}{[AH]} \quad (0.10)$$

- Une constante  $K_a^*$  lorsqu'on ne travaille qu'avec les concentrations en solutions :

$$K_a^* = K_a \times \frac{\gamma_{AH,aq}}{\gamma_{H_3O^+,aq} \times \gamma_{A^-,aq}} = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]} \quad (0.11)$$

L'utilisation des constantes  $K_a'$  et  $K_a^*$  est particulièrement intéressante en géochimie pour exprimer simplement la conservation de la masse (par exemple le caractère constant de la somme  $[AH] + [A^-]$ ) et l'équilibre des charges (par exemple, l'égalité ici entre somme  $[HO^-] + [A^-]$  et  $[H_3O^+]$ ). L'utilisation de ces constante est d'autant plus aisée que les coefficients d'activités ne varient pas trop ; ce peut être le cas de solutions très diluées (dans ce cas,  $K_a \approx K_a' \approx K_a^*$ ), ou à l'inverse de solutions "chargées", par exemple très salées où la salinité ne risque pas de varier avec l'avancement d'une réaction.

### 0.6. pH, (pe,) et pK<sub>a</sub>

On est parfois amené à utiliser les logarithmes décimaux de certaines variables. L'utilisation la mieux connue de tous est le pH :

$$pH = -\log_{10}((H_3O^+)) \quad (0.12)$$

On a alors :

$$(H_3O^+) = 10^{-pH} \quad (0.13)$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+,aq}} \quad (0.14)$$

(Un exemple moins connu et pourtant très utile en géochimie redox est le potentiel de l'électron  $pe$  avec  $pe = -\log_{10}((e^-))$  ; le  $pe$  est proportionnel au  $E_H$ .

# 1. Relations entre $p(\text{CO}_2)$ et pH de solutions en absence de précipitation/dissolution

## 1.1. Relations entre $p(\text{CO}_2)$ et pH pour de l'eau pure

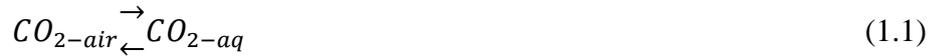
On suppose de l'eau pure à T égale à 298.15 K en équilibre avec de l'air à une pression totale P égale à 1 atm ou 101325 Pa ; la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  dans l'air,  $x_{\text{CO}_2}$ , est faible ( $x_{\text{CO}_2} \ll 1$ ).

Entre l'air et la solution, on ne considère que la dissolution de  $\text{CO}_2$ . En solution, on ne considère que la dissociation de l'eau en "proton" ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et en ion hydroxyle ( $\text{HO}^-$ ), ainsi que les dissociations acides de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ( $=\text{CO}_{2\text{-aq}}+\text{H}_2\text{CO}_3$ ) en bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) puis éventuellement en carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

On suppose que l'activité  $a_w$  de l'eau est égale à 1. Pour de l'eau pure et pour des pressions partielles en  $\text{CO}_2$  faibles, les concentrations en solutions de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) sont suffisamment faibles pour que l'on considère qu'elles sont égales aux activités des mêmes espèces en solution) (et leurs coefficients d'activités égaux à 1).

**On se propose de calculer, pour des pH compris entre 4.5 et (presque) 7, les fractions molaires de  $\text{CO}_2$  dans l'air permettant d'atteindre ces pH.**

Il existe un équilibre entre pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'air et concentration de  $\text{CO}_2$  aqueux en solution.



En solution, le  $\text{CO}_2$  aqueux ( $\text{CO}_{2\text{-aq}}$ ) est en équilibre avec l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), lui aussi non chargé :



Dans cet équilibre, la forme  $\text{CO}_{2\text{-aq}}$  est largement prépondérante. En permutant les termes de départ et d'arrivée de l'équation (1.2), on peut définir la constante de déshydratation  $K$  de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en solution :

$$K = \frac{(\text{CO}_2)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (1.3)$$

Cette constante est égale à environ 650 à  $T=25^\circ\text{C}$  et  $P=1$  atm (Pankow, 1991) ;  $\text{CO}_{2\text{-aq}}$  est environ 650 fois plus abondant que  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . En pratique, on considère comme acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  la somme des espèces  $\text{CO}_{2\text{-aq}}$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_{2\text{-aq}}$  étant susceptible de se transformer en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en fonction des déplacements d'équilibre. Si l'on assimile les activités aux concentrations, on peut alors écrire :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_{2\text{-aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \times (K + 1) = [\text{CO}_{2\text{-aq}}] \times \left(1 + \frac{1}{K}\right) \quad (1.4)$$

De la même façon, on parle d'activité ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ) de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , pour la somme des activités des 2 espèces en solution. A partir du moment où il y a équilibre entre ces 2 dernières formes, les équilibres avec le  $\text{CO}_2$  dans l'air d'une part et avec  $\text{HCO}_3^-$  en solution d'autre part peuvent être évalués en ne tenant compte que de la variable  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  ou ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ). C'est ce qui est très généralement fait dans la littérature et dans ce TD.

En tenant compte de l'équilibre entre  $\text{CO}_{2\text{-aq}}$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , l'équilibre avec le  $\text{CO}_2$  de l'air peut être réécrit :



La loi de Henry décrit les équilibres entre  $CO_{2-air}$  et  $H_2CO_3^*$  :

$$p(CO_{2-air}) = (1/K_H'(CO_2)) \times [H_2CO_3^*] \quad (1.6)$$

où  $p(CO_{2-air})$  est la pression de  $CO_2$  dans l'air (en atm),  $(H_2CO_3^*)$  l'activité équivalente de l'acide carbonique ( $CO_{2-aq}$  et  $H_2CO_3$ ), et  $K_H(CO_2)$  "notre" constante de Henry.

Pour une eau pure, la constante  $K_H'(CO_2)$  équivaut à la constante  $K_H(CO_2)$  ; elle peut être évaluée à partir du travail de [Harned et Davis \(1943\)](#) :

$$1/K_H(CO_2) = 10^{-\left(\left(-\frac{2385.73}{T}\right)+(-0.0152642 \times T)+14.0184\right)} \quad (1.7)$$

La loi de Henry proposée dans l'équation (1.7) peut être réécrite pour l'équilibre existant entre concentration dans l'air ( $mol.L^{-1}$ ) et concentration en milieu aqueux :

$$[CO_{2-air}] = K_H'(CO_2) \times [H_2CO_3^*] \quad (1.8)$$

Avec cette dernière écriture, l'équation (1.7) se réécrit alors :

$$1/K_H(CO_2) = 10^{-\left(\left(-\frac{2385.73}{T}\right)+(-0.0152642 \times T)+14.0184\right)} \times \left(\frac{1000 \times R \times T}{P}\right) \quad (1.9)$$

avec P en Pa (101325 Pa) et  $R = 8.31441 J.mol^{-1}.K^{-1}$ .

La dissociation de l'eau s'écrit :



Pour une eau pure, les constantes d'équilibres  $K_w$ ,  $K_w^*$  et  $K_w'$  sont identiques. Elles

$$pK_w = -\log_{10}(K_w) = \frac{4470.99}{T} - 6.0875 + 0.01706 \times T \quad (1.11)$$

Les deux dissociations acides successives de l'acide carbonique peuvent être décrites :



On définit des constantes de dissociation acide  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  associées aux activités des espèces en jeu :

$$K_{a1} = \frac{(H_3O^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} \quad (1.14a)$$

$$K_{a2} = \frac{(H_3O^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \quad (1.14b)$$

(Lorsque, exceptionnellement, on préfère substituer à  $H_2CO_3^*$  le seul acide carbonique  $H_2CO_3$ , on ne parle pas de constante de dissociation  $K_{a1}$  mais de constante de dissociation  $K_{H_2CO_3}$ ).

Pour une eau pure, les constantes  $K_{a1}$ ,  $K_{a1}^*$  et  $K_{a1}'$  sont identiques ; de la même façon, les constantes  $K_{a2}$ ,  $K_{a2}^*$  et  $K_{a2}'$  sont identiques.

On peut utiliser les équations proposées par [Peiper and Pitzer \(1982\)](#) et citées par [Millero et al. \(2007\)](#) pour évaluer  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$  :

$$pK_{a1} = -\log_{10}(K_{a1}) = -114.3106 + \left(\frac{5773.67}{T}\right) + (17.779524 \times \ln(T)) \quad (1.15a)$$

$$pK_{a2} = -\log_{10}(K_{a2}) = -83.2997 + \left(\frac{4821.38}{T}\right) + (13.5962 \times \ln(T)) \quad (1.15b)$$

Pour établir une relation entre pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'air et pH de l'eau en équilibre avec l'air, on suppose la neutralité des charges en solution :

$$[H_3O^+] - [HO^-] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] \quad (1.16)$$

En supposant l'équilibre sur la dissociation de l'eau (équation (1.10)) d'une part, et les équilibres sur les dissociations acides de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  et de  $\text{HCO}_3^-$  (équations (1.12) et (1.13)), on peut substituer aux concentrations de l'équation (1.16), des expressions ne dépendant que du pH, voire de la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (1.17)$$

$$[HO^-] = 10^{pH-pK_w} \quad (1.18)$$

$$[HCO_3^-] = [H_2CO_3^*] \times 10^{pH-pK_{a1}} \quad (1.19)$$

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \times 10^{pH-pK_{a2}} = [H_2CO_3^*] \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1} + pK_{a2})} \quad (1.20)$$

On arrive ainsi à l'équation :

$$10^{-pH} - 10^{pH-pK_w} = [H_2CO_3^*] \times (10^{pH-pK_{a1}} + 2 \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1} + pK_{a2})}) \quad (1.21)$$

qui nous permet de calculer la valeur de  $[H_2CO_3^*]$  correspondant au pH en solution :

$$[H_2CO_3^*] = \frac{10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}}{(10^{pH-pK_{a1}} + 2 \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1} + pK_{a2})})} \quad (1.22)$$

En utilisant la loi de Henry pour décrire les équilibres entre  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse et  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  en solution, on peut déduire la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ou la concentration de  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse :

$$[CO_2] = \frac{1}{k_H(CO_2)} \times [H_2CO_3^*] \quad (1.23)$$

en utilisant alors l'expression de  $K_H(\text{CO}_2)$  adaptée aux unités adoptées pour la  $p\text{CO}_2$  (atm, Pa ...) ou  $[CO_2]$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\text{mol.m}^{-3}$ ) dans l'air. Nous exprimerons ici  $[CO_2]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  (ce qui suppose d'utiliser l'équation (1.9)), puis nous parlerons de fraction molaire  $x_{CO_2}$  ou de % molaire de  $\text{CO}_2$ .

Pour la question en cours et sous le tableur EXCEL :

1. Laissez environ 20-25 lignes pour pouvoir faire ultérieurement 3 graphiques ;
2. Utilisez environ 6 lignes pour placer en premier lieu les constantes P (=101325 Pa), R (=8.31441 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), et T (=298.15 K mais que vous pourrez faire varier, tout comme P) ;
3. Utilisez environ 6 lignes pour calculer les "constantes"  $pK_w$ ,  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$  et  $k_H$  ;
4. Initiez alors un tableau avec successivement en colonnes :
  - a. A : le pH ;
  - b. B :  $[H_2CO_3^*]$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
  - c. C :  $[CO_2]_{\text{gaz}}$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
  - d. D :  $[CO_2]_{\text{gaz}}$  (en % molaire) ;
  - e. E :  $[HCO_3^-]$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
  - f. F :  $[CO_3^{2-}]$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
  - g. G :  $[CO_2\text{-total}]_{\text{aq}}$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) ; et

- h.  $H$  : le rapport  $[CO_2\text{-total}]_{aq.} / [CO_2]_{gaz}$  que nous appellerons solubilité apparente du  $CO_2$  pour des concentrations en  $CO_2$  exprimées dans les mêmes unités et du  $CO_2$  ne provenant que de l'air ;
5. Menez à bien le calcul en faisant varier, dans la colonne A, les pH entre 4 et 10 par pas de 0.1. (**Dans ce 1<sup>er</sup> exemple, vous ne tiendrez compte de vos résultats que pour les pH entre 4.5 et presque 7**) ;
  6. Tracer les 3 graphiques en haut de votre feuille :
    - a. le premier exprimant le pH en fonction du % de  $CO_2$  dans l'air ;
    - b. le second exprimant le % de  $CO_2$  dans l'air en fonction du pH ; et
    - c. le 3<sup>ème</sup> exprimant la solubilité apparente du  $CO_2$  en fonction du pH (i.e. la quantité totale de  $CO_2$  en solution sous toutes ses formes en provenance du  $CO_2$  atmosphérique rapportée à la quantité de  $CO_2$  dans le même volume d'air

### Remarques :

- Il est normal que ce soit un non-sens de chercher une pression de  $CO_2$  permettant d'avoir un pH supérieur à presque 7, l'eau pure sans  $CO_2$  ayant un pH égal à  $pK_w/2$ , et l'acide carbonique  $H_2CO_3^*$  ne pouvant qu'acidifier le milieu ;
- Pour les  $pH < 4.5$ , la fraction molaire de  $CO_2$  dans l'air devient supérieure à 10% et la molalité de  $H_2CO_3^*$  en solution est supérieure à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est préférable de tenir compte d'une réduction d'activité sur les espèces ioniques, donc d'ignorer les calculs actuels ;
- Il serait possible dans ce cas de calculer le pH pour une pression partielle en  $CO_2$  donnée, mais ce calcul suppose soit de résoudre un polynôme d'ordre 3, soit d'utiliser une méthode itérative (ou le solveur d'EXCEL) pour ajuster le pH qui permet de retrouver la pression partielle de  $CO_2$  donnée. De la même façon (et pour des enceintes closes), il serait possible d'ajuster par méthode itérative un pH et une pression partielle de  $CO_2$  correspondant à l'équilibre de distribution d'une quantité donnée de  $CO_2$ .

## 1.2. Relations entre $p(CO_2)$ et pH pour une solution saline avec une alcalinité non nulle

On suppose de l'eau plus ou moins chargée en  $Na^+$  et  $Cl^-$ , sans qu'il y ait forcément égalité en concentration des 2 ions (avec alors un excédent de  $H_3O^+$  ou de  $HO^-$  pour assurer la neutralité des charges), à T égale à 298.15 K et en équilibre avec de l'air à une pression totale P égale à 1 atm ou 101325 Pa ; la fraction molaire de  $CO_2$  dans l'air,  $x_{CO_2}$ , est faible ( $x_{CO_2} \ll 1$ ).

Entre l'air et la solution, on ne considère que la dissolution de  $CO_2$ . En solution, on ne considère encore que la dissociation de l'eau en "proton" ( $H_3O^+$ ) et en ion hydroxyle ( $HO^-$ ), ainsi que les dissociations acides de l'acide carbonique  $H_2CO_3^*$  ( $=CO_2\text{-aq}+H_2CO_3$ ) en bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) puis éventuellement en carbonate ( $CO_3^{2-}$ ).

Malgré la présence de sels, on pose que l'activité  $a_w$  de l'eau est encore égale à 1.

Dans ce contexte,

- D'une part, la neutralité des charges en solution ne satisfait plus l'équation (1.16) dès que  $[Na^+]$  diffère de  $[Cl^-]$ . L'alcalinité, Alc. (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), se réduit ici à l'expression :

$$[Alc.] = [Na^+] - [Cl^-] \quad (1.24)$$

La neutralité des charges en solutions s'écrit alors :

$$[H_3O^+] - [HO^-] + [Alc.] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] \quad (1.25)$$

- d'autre part, on ne peut souvent plus admettre que les concentrations en  $H_3O^+$ ,  $HO^-$ ,  $H_2CO_3^*$  ( $CO_{2-aq} + H_2CO_3$ ),  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  sont égales à leurs activités respectives (et leurs coefficients d'activités égaux à 1). Pratiquement, il faut tenir compte d'activités plus petites que les concentrations pour les ions, et d'une activité de  $H_2CO_3^*$  supérieure à sa concentration (les activités des molécules neutres reste souvent très proches de leurs concentrations, ce qui n'est pas tout à fait le cas de  $H_2CO_3^*$ ). Cette prise en compte se fait soit par le calcul de coefficients d'activités, soit par l'utilisation de constantes d'équilibres tenant compte de ces coefficients d'activité (constantes  $K^*$  et  $K'$ ).

**Pour des salinité et alcalinité non nulles,  
on se propose de calculer, pour des pH comprise entre 4 et 10,  
les fractions molaires de  $CO_2$  dans l'air permettant d'atteindre ces pH.**

La constante  $K_H'(CO_2)$  définie dans l'équation (1.8) n'est plus égale à la constante  $K_H(CO_2)$  pour laquelle différentes expressions avait été proposées (équations (1.7) et (1.9)). On retient l'expression proposée par [Weiss \(1974\)](#) et adaptée à l'expression de la quantité de  $CO_2$  dans l'air en  $mol.L^{-1}$  :

$$1/K_H'(CO_2) = \exp \left( \frac{9345.17}{T} + 23.3585 \times \ln \left( \frac{T}{100} \right) - 60.2409 + S \times \left( 0.023517 + 0.00470356 \times \left( \frac{T}{100} \right)^2 - 0.023656 \times \left( \frac{T}{100} \right) \right) \right) \times \left( \frac{1000 \times R \times T}{P} \right) \quad (1.26)$$

où  $S$  est la salinité (exprimée en g NaCl.L<sup>-1</sup> eau).

Le rapport entre  $K_H'(CO_2)$  pour une solution saline (équation (1.26)) et  $K_H(CO_2)$  (équation (1.9)) pour de l'eau pure est quasiment égal au coefficient d'activité pour  $H_2CO_3^*$  proposé indépendamment par [Pytkowicz \(1975\)](#) :

$$\gamma_{H_2CO_3^*} = 10^{(0.00035863 + (0.00196297 \times S))} \quad (1.27)$$

Il est supérieur à 1 indiquant que l'activité de  $H_2CO_3^*$  est supérieure à sa concentration.

De la même façon, on est amené à travailler avec les constantes d'équilibre  $K_{a1}^*$  et  $K_{a2}^*$ , qui diffèrent des constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  :

$$K_{a1}^* = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1.28a)$$

$$K_{a2}^* = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.28b)$$

Pour des solutions de NaCl de molalité  $m$ , on a d'après [Millero et al. \(2007\)](#) :

$$pK_{a1}^* = -\log_{10}(K_{a1}^*) = pK_{a1} + A_1 + \frac{B_1}{T} + (C_1 \times \ln(T)) \quad (1.29a)$$

avec  $A_1 = 35.2911 \times m^{0.5} + 0.8491 \times m - 0.32 \times m^{1.5} + 0.055 \times m^2$

$$B_1 = -1583.09 \times m^{0.5}$$

$$C_1 = -5.4366 \times m^{0.5}$$

et  $pK_{a2}^* = -\log_{10}(K_{a2}^*) = pK_{a2} + A_2 + \frac{B_2}{T} + (C_2 \times \ln(T)) \quad (1.29b)$

avec 
$$A_2 = 38.2746 \times m^{0.5} + 1.6057 \times m - 0.647 \times m^{1.5} + 0.113 \times m^2$$

$$B_2 = -1738.16 \times m^{0.5}$$

$$C_2 = -6.0346 \times m^{0.5}$$

Le fait d'avoir accès aux constantes d'équilibre  $K_{a1}^*$  et  $K_{a2}^*$  nous affranchit ici du besoin des coefficients  $\gamma_{H_2CO_3^*}$  de  $H_2CO_3^*$ ,  $\gamma_{HCO_3^-}$  de  $H_2CO_3^*$  et  $\gamma_{CO_3^{2-}}$  de  $CO_3^{2-}$ . Par contre, il est nécessaire d'avoir accès aux coefficients d'activités  $\gamma_{H_3O^+}$  de  $H_3O^+$ , et  $\gamma_{HO^-}$  de  $HO^-$  (i) pour passer aux constantes  $K_{a1}'$  et  $K_{a2}'$  se fait en tenant compte du coefficient d'activité  $\gamma_{H_3O^+}$  de  $H_3O^+$ , (ii) pour faire le lien entre le pH et les concentrations de  $H_3O^+$  et de  $HO^-$ . En fonction de la force ionique, plusieurs modèles sont disponibles (Pankow, 1991), notamment :

- Le modèle de Debye-Huckel étendu valable pour des forces ioniques  $I < 0.1$  :

$$\log(\gamma_i) = -A \times z_i^2 \times \left( \frac{\sqrt{I}}{1+B \times a \times \sqrt{I}} \right) \quad (1.30)$$

- Le modèle de Davies pour valable pour des forces ioniques  $I < 0.5$  :

$$\log(\gamma_i) = -A \times z_i^2 \times \left( \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right) - 0.2 \times \sqrt{I} \right) \quad (1.31)$$

où  $z_i$  est le nombre de charges de l'ion,  $I$  la force ionique de la solution,  $A$  et  $B$  sont des paramètres dépendant de la température  $T$  (K), et  $a$  est un paramètre de taille des ions :

$$A = 1.82 \times 10^6 \times (\varepsilon \times T)^{-3/2}$$

$$B = 50.3 \times (\varepsilon \times T)^{-1/2}$$

$\varepsilon$  étant la permittivité diélectrique de l'eau, elle-même dépendante de  $T$  (K) (Wheast, 1979) :

$$\varepsilon = \left( 8.851 \times (1 - 0.4536 \times 10^{-2} \times (T - 298.15) + 0.9319 \times 10^{-7} \times (T - 298.15)^2) \right)^2$$

Paramètre  $a$  de taille des ions utilisé dans l'équation de Debye-Hückel étendue (d'après Kielland (1937) cité par Pankow (1991)).

Ion	$a$	Ion	$a$	Ion	$a$
$Ca^{2+}$	6	$HCO_3^-$	4	$Mg^{2+}$	8
$CH_3COO^-$	4	$HO^-$	3	$Na^+$	4
$Cl^-$	3	$HPO_4^{2-}$	4	$NH_4^+$	3
$CO_3^{2-}$	5	$H_2PO_4^-$	4	$PO_4^{3-}$	4
$H_3O^+$	9	$K^+$	3		

Pour établir une relation entre pression partielle de  $CO_2$  dans l'air et pH de l'eau en équilibre avec l'air, on suppose la neutralité des charges en solution en tenant compte de l'alcalinité :

$$[H_3O^+] - [HO^-] + [Alc.] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] \quad (1.25)$$

Comme en 1.1., on peut substituer aux concentrations de l'équation (1.25), des expressions ne dépendant que du pH, voire de la concentration en  $H_2CO_3^*$  et/ou des coefficients d'activité  $\gamma_{H_3O^+}$  de  $H_3O^+$ , et  $\gamma_{HO^-}$  de  $HO^-$  :

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}} \quad (1.32)$$

$$[HO^-] = \frac{10^{pH-pK_w'}}{\gamma_{HO^-}} = 10^{pH-pK_w'} \quad (1.33)$$

avec  $K_w' = (H_3O^+) \times [HO^-] = \frac{K_w}{\gamma_{HO^-}}$  soit  $pK_w' = pK_w + \log_{10}(\gamma_{HO^-})$

$$[HCO_3^-] = [H_2CO_3^*] \times 10^{pH-pK_{a1}'} = [H_2CO_3^*] \times 10^{pH-(pK_{a1}'+\log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} \quad (1.34)$$

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \times 10^{pH-pK_{a2}'} = [H_2CO_3^*] \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1}'+pK_{a2}'+2 \times \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} \quad (1.35)$$

L'équation (1.25) peut ainsi être réécrite :

$$\frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}} - \frac{10^{pH-pK_w'}}{\gamma_{HO^-}} + [Alc.] = [H_2CO_3^*] \times \left( 10^{pH-(pK_{a1}'+\log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} + 2 \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1}'+pK_{a2}'+2 \times \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} \right) \quad (1.36)$$

On en déduit alors la valeur de  $[H_2CO_3^*]$  dont l'expression est proche de celle proposée dans l'équation (1.22) :

$$[H_2CO_3^*] = \frac{\frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}} - \frac{10^{pH-pK_w'}}{\gamma_{HO^-}} + [Alc.]}{\left( 10^{pH-(pK_{a1}'+\log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} + 2 \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1}'+pK_{a2}'+2 \times \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))} \right)} \quad (1.37)$$

En utilisant la loi de Henry pour décrire les équilibres entre  $CO_2$  en phase gazeuse et  $H_2CO_3^*$  en solution, on peut déduire la pression partielle de  $CO_2$  ou la concentration de  $CO_2$  en phase gazeuse, voire sa fraction (en %).

Pour la question en cours, une suggestion est de faire une copie de la page utilisée pour traiter de la question (1.1), et de l'adapter à cette question (une autre solution est de tout faire sur la même feuille en copiant les 1<sup>ères</sup> colonnes à droite).

On vous propose le fil conducteur complet qui suit sans tenir compte de ce que vous pouvez adapter :

1. Laissez environ 20-25 lignes pour pouvoir faire ultérieurement 3 graphiques ;
2. Utilisez environ 6 lignes pour placer en premier lieu les constantes P (=101325 Pa), R (=8.31441 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), et T (=298.15 K mais que vous pourrez faire varier, tout comme P) ;
3. Utilisez environ 6 lignes pour tout ce qui a trait à la salinité et à la force ionique de la solution, avec M(NaCl) (=58.4425 g.Mol<sup>-1</sup>), la salinité S (=0.1 g NaCl.kg<sup>-1</sup> solution ou en g NaCl.L<sup>-1</sup> solution en abusant un peu (on testera l'impact de différentes valeurs de salinité)), la molalité m de NaCl (calcul en mol.L<sup>-1</sup>) et la force ionique de la solution I (calcul en mol.kg<sup>-1</sup> que nous assimilerons à des mol.L<sup>-1</sup>) ;
4. Utilisez environ 3 lignes pour insérer une alcalinité [Alc.] en mol.L<sup>-1</sup> de charges + ou - ([Alc.] = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> (on testera l'impact de différentes valeurs d'alcalinité (y compris des négatives)) ;
5. Utilisez environ 10 lignes pour calculer les coefficients d'activité  $\gamma_{H_3O^+}$  et  $\gamma_{HO^-}$  respectivement de  $H_3O^+$ ,  $HO^-$  (sans unité) en utilisant ici pour les ions le modèle de Debye-Huckel étendu valable pour des forces ioniques  $I < 0.1$ ) ;

6. Utilisez environ 20 lignes pour calculer les "constantes"  $pK_w$ ,  $pK_{a1}^*$ ,  $pK_{a2}^*$  et  $K_H'$ .  
Attention : vous devez toujours calculer  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$  pour pouvoir calculer  $pK_{a1}^*$  et  $pK_{a2}^*$  ;
7. Initiez alors un tableau avec successivement en colonnes :
- A : le pH ;
  - B :  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  (en mol.L<sup>-1</sup>) ;
  - C :  $[\text{CO}_2]_{\text{gaz}}$  (en mol.L<sup>-1</sup>) ;
  - D :  $[\text{CO}_2]_{\text{gaz}}$  (en % molaire) ;
  - E :  $[\text{HCO}_3^-]$  (en mol.L<sup>-1</sup>) ;
  - F :  $[\text{CO}_3^{2-}]$  (en mol.L<sup>-1</sup>) ;
  - G :  $[\text{CO}_2\text{-total}]_{\text{aq}}$  (en mol.L<sup>-1</sup>) ; et
  - H : le rapport  $[\text{CO}_2\text{-total}]_{\text{aq}} / [\text{CO}_2]_{\text{gaz}}$  que nous appellerons solubilité apparente du CO<sub>2</sub> pour des concentrations en CO<sub>2</sub> exprimées dans les mêmes unités et du CO<sub>2</sub> ne provenant que de l'air ;
8. Menez à bien le calcul en faisant varier, dans la colonne A, les pH entre 4 et 10 par pas de 0.1. (Dans ce 1<sup>er</sup> exemple abordé, vous serez amenés à ne pas tenir compte de vos résultats pour les pH inférieurs à 4.5 et pour les pH supérieurs à presque 7).
9. Superposez vos nouveaux résultats dans les 3 graphiques déjà établis dans la question (1.1).

Faites varier la salinité  $S$ , et l'alcalinité  $[Alc.]$  en vous autorisant des valeurs négatives qui correspondent en fait à des milieux acides. Qu'observez-vous ?

#### Remarques :

- En présence d'une alcalinité positive, le pH peut dépasser aisément 7. A l'inverse pour des alcalinités négatives, le milieu sera naturellement acide (même en absence de CO<sub>2</sub>) et l'influence du CO<sub>2</sub> sera moindre ;
- Il est aisé de vérifier que la solubilité apparente du CO<sub>2</sub> ne dépend que du pH (et dans une certaine mesure, très faiblement de la salinité qui modifie les activités par rapport au concentrations).

### 1.3. Impact de la présence d'un acide ou d'une base faible sur la relation pH~p(CO<sub>2</sub>)

On suppose être dans les conditions déjà définies dans la question (1.2).

On ajoute un acide faible HB conjugué d'une base faible B<sup>-</sup>, en supposant que cet ajout ne modifie pas significativement les activités des autres composés présents en solution.

**Pour un sol de salinité et d'alcalinité non nulles, on se propose de voir l'impact d'un acide faible sur la relation entre pH et % de CO<sub>2</sub> atmosphérique**

Soit  $[\text{HB-total}]$  la somme des concentrations  $[\text{HB}]+[\text{B}^-]$  et  $K_{af}'$  sa constante d'équilibre utilisant les concentrations de HB et B<sup>-</sup>, ainsi que l'activité de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Pour un pH donné, il est aisé de calculer les concentrations  $[\text{HB}]$  et  $[\text{B}^-]$  :

$$[HB] = [HB - total] \frac{1}{1+10^{pH-pK_{af}'}} \quad (1.38a)$$

$$[B^-] = [HB - total] \frac{10^{pH-pK_{af}'}}{1+10^{pH-pK_{af}'}} \quad (1.38b)$$

On suppose la neutralité des charges en solution en tenant compte de l'alcalinité  $Alc.$  avant l'ajout d'acide faible et en tenant compte de la concentration  $[B^-]$  de base conjuguée à l'acide faible à un pH donné :

$$[H_3O^+] - [HO^-] + [Alc.] - [B^-] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] \quad (1.39)$$

On en déduit alors la valeur de  $[H_2CO_3^*]$  dont l'expression est proche de celle proposée dans l'équation (1.22) :

$$[H_2CO_3^*] = \frac{\frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}} - \frac{10^{pH-pK_w'}}{\gamma_{HO^-}} + [Alc.] - [B^-]}{\left( \frac{10^{pH-(pK_{a1}^* + \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))}}{+2 \times 10^{2 \times pH - (pK_{a1}^* + pK_{a2}^* + 2 \times \log_{10}(\gamma_{H_3O^+}))}} \right)} \quad (1.40)$$

Il est aisé de reprendre le travail fait dans la question (1.2) en travaillant sur une copie de la feuille utilisée pour la question (1.2) avec :

- l'ajout de  $[HB-total]$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de  $pK_{af}'$  (6 par exemple) ;
- l'ajout dans le tableau final de 2 colonnes pour calculer  $[HB]$  et  $[B^-]$  ;
- le remplacement de l'équation (1.37) pour le calcul de  $[H_2CO_3^*]$  par l'équation (1.41).

On vous demande de superposer vos nouveaux résultats dans les 3 graphiques déjà établis dans la question (1.1).

Faites varier  $pK_{af}'$ . Qu'observez-vous ?

### Remarques :

- Très peu d'acides faibles ont des  $pK_a$  proches de na neutralité (cas par exemple pour la 1<sup>ère</sup> dissociation de  $H_2S$  en  $HS^-$  et  $H_3O^+$ ). On a plus généralement des  $pK_a$  proches de 4-5.5 ou de 9-9.5 ;
- Des composés très divers auraient pu être évoqués avec parfois plusieurs fonctions acide et/ou base.

## **2. Impact de la présence de calcite sur les relations entre $p(CO_2)$ et pH de solutions sous hypothèse d'équilibre de précipitation/dissolution**

On suppose, comme dans la question 1.3., une eau plus ou moins chargée en  $Na^+$  et  $Cl^-$  (sans qu'il y ait forcément égalité des concentrations des 2 ions) à T égale à 298.15 K et en équilibre avec de l'air à une pression totale P égale à 1 atm ou 101325 Pa. La fraction molaire de  $CO_2$  dans l'air,  $x_{CO_2}$ , est faible  $x_{CO_2}$  ( $x_{CO_2} \ll 1$ ). Cette solution a été enrichie dans un acide faible HB (caractérisé par  $[HB-total]$  et  $K_{af}'$ ).

Entre l'air et la solution, on ne considère que la dissolution de  $\text{CO}_2$ . En solution, on ne considère encore que la dissociation de l'eau en "proton" ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et en ion hydroxyle ( $\text{HO}^-$ ), ainsi que les dissociations acides de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ( $=\text{CO}_{2\text{-aq}}+\text{H}_2\text{CO}_3$ ) en bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) puis éventuellement en carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). On suppose que la composition de la solution est en équilibre avec la dissolution/précipitation de calcite. Malgré la présence de sels, on pose que l'activité  $a_w$  de l'eau est encore égale à 1.

**Pour un sol de salinité et d'alcalinité non nulles, on se propose de voir l'impact d'un équilibre entre calcite et solution sur la relation entre pH et % de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, ainsi que sur la contribution du  $\text{CO}_2$  initialement gazeux au  $\text{CO}_2$  total en solution**

Dans ce contexte,

- La dissolution/précipitation de calcite amène à considérer l'équilibre suivant :

$$K_s' = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.1)$$

- La neutralité des charges doit encore être vérifiée :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HO}^-] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Alc.}] - [\text{B}^-] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.2)$$

Mais l'équation (2.2) ne peut plus être transformée pour aboutir à une expression directe de  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  en fonction notamment du pH (cf. par exemple l'équation (1.41)).

Pour chaque pH considéré, il devient nécessaire d'ajuster par méthode itérative  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  de manière à rendre nulle la somme des charges.

Pour la question en cours, une suggestion est de faire une copie de la page utilisée pour traiter de la question (1.3.), et de l'adapter à cette question.

Chaque ligne (donc chaque pH fixé) donnera lieu à un ajustement itératif séparé de  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ .

En pratique, il vous faut :

1. D'abord ajouter une colonne pour les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et une colonne pour la somme des charges [SdC] (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) avec :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s'}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (2.3)$$

$$[\text{SdC}] = ([\text{H}_3\text{O}^+] + 2 \times [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Alc.}]) - ([\text{HO}^-] + [\text{B}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]) \quad (2.4)$$

2. Ajuster à l'aide du solveur d'EXCEL et séparément pour chaque ligne la valeur de  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  de manière à annuler (ou presque ...) la somme des charges.

ATTENTION : pour ce travail, (i) la colonne d'EXCEL correspondant à  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  ne contient plus de formule mais des valeurs ajustées, et (ii) le solveur peut avoir du mal à trouver la bonne solution si vous partez trop loin de la vraie solution.

**Le solveur d'EXCEL se trouve normalement dans l'onglet "Données" tout à droite. Très souvent, il n'est pas activé. Il faut alors aller dans l'onglet "Fichier", sélectionner "Options", puis "Compléments"**

et dans la rubrique "Gérer" choisir "Compléments EXCEL" et cliquer sur "Atteindre. Il suffit alors de cocher la case "Complément Solver".

3. Pour le calcul de la solubilité apparente, il est important de retrancher à la quantité totale de CO<sub>2</sub> en solution sous toutes ses formes, la quantité de Ca<sup>2+</sup> en solution correspondant à la quantité de CO<sub>2</sub> provenant de la dissolution de calcite ;
4. Reportez vos résultats sur les mêmes figures qu'utilisées initialement ;

### 3. Impact de la nitrification (transformation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) par voie microbienne.

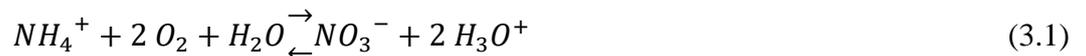
On suppose, comme dans la question 2., une eau plus ou moins chargée en Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> (sans qu'il y ait forcément égalité des concentrations des 2 ions) à T égale à 298.15 K et en équilibre avec de l'air à une pression totale P égale à 1 atm ou 101325 Pa. La fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans l'air, x<sub>CO2</sub>, est faible x<sub>CO2</sub> (x<sub>CO2</sub> << 1).

On considère un apport de fertilisant sous forme de NH<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub> peut être considérée comme une base faible (presque forte !) en équilibre avec NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (L'apport initial de NH<sub>3</sub> peut aboutir à l'élévation initiale du pH). Il n'y a plus d'apport d'acide faible HB. Les équilibres entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub> peuvent être abordés comme avant entre HB et B<sup>-</sup> mais ici c'est la forme acide qui est chargée '+' et la base conjuguée qui n'est pas chargée.

Entre l'air et la solution, on ne considère que la dissolution de CO<sub>2</sub>. En solution, on ne considère encore que la dissociation de l'eau en "proton" (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) et en ion hydroxyle (HO<sup>-</sup>), ainsi que les dissociations acides de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> (=CO<sub>2-aq</sub>+H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) puis éventuellement en carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

On suppose que la composition de la solution est en équilibre avec la dissolution/précipitation de calcite. Malgré la présence de sels, on pose que l'activité a<sub>w</sub> de l'eau est encore égale à 1.

On suppose que le pool NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NH<sub>3</sub> est progressivement nitrifié suivant la réaction :



(On pourrait écrire aussi  $NH_3 + 2 O_2 + H_2O \xrightarrow{\quad} NO_3^- + H_3O^+$  ; on ne se soucie pas de la forme utilisée pour la nitrification)?

La disparition de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub> suit une cinétique exponentielle :

$$[NH_4^+ + NH_3]_t = [NH_4^+ + NH_3]_{t=0} \times (e^{-k \times t}) \quad (3.2a)$$

$$[NO_3^-]_t = [NH_4^+ + NH_3]_{t=0} \times (1 - e^{-k \times t}) \quad (3.2a)$$

Où t est le temps écoulé depuis l'apport initial de NH<sub>3</sub>.

La neutralité des charges doit encore être vérifiée :

$$[H_3O^+] - [HO^-] + 2 \times [Ca^{2+}] + [Alc.] + [NH_4^+] - [NO_3^-] = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] \quad (3.3)$$

Tout comme l'équation (2.2), l'équation (3.3.) ne peut pas être transformée pour aboutir à une expression directe de [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>] en fonction notamment du pH.

Pour chaque date  $t$  considérée, il est nécessaire d'ajuster par méthode itérative non plus  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  qui est fixe, mais le pH (qui varie dans le temps) de manière à rendre nulle la somme des charges.

Au niveau de la présentation, il faut remplacer (dans une nouvelle page !) les colonnes HB par  $\text{NH}_4^+$  et B<sup>-</sup> par  $\text{NH}_3$ , créer une colonne  $[\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3]_t$ , ainsi qu'une colonne  $[\text{NO}_3^-]_t$ . Pour un pH fixé, les charges associées à  $\text{H}_4^+$  et à  $\text{NO}_3^-$  doivent être prises en compte dans les bilans de charge. Il faut créer à gauche une colonne pour les dates (en h) avec un incrément de 0.5 h entre lignes successives.

On vous propose de partir avec :

- $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (ce qui correspond plus ou moins à un équilibre avec 0.5% de  $\text{CO}_2$  dans l'air  $\approx 0.5\%$  ( $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ )) ;
- $[\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3]_{t=0} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (ce qui pourrait correspondre à un apport d'environ 80kg N- $\text{NH}_3$  si  $\text{NH}_3$  se distribue dans l'eau des 20 premiers cm de sol avec une humidité volumique de 20% ;
- $k = 0.2$  ;
- $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) \approx 9.25$ .

On vous demande de faire un graphique avec en abscisse la date (entre 0 et 24 h), en ordonnée sur un 1<sup>er</sup> axe vertical le pH ajusté, et en ordonnée sur un 2<sup>ème</sup> axe vertical d'une part la concentration  $[\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3]_t$ , d'autre part la concentration  $[\text{NO}_3^-]_t$ . Faites varier  $\text{pK}_a'$ . Qu'observez-vous ?

## Références

- Harned, H.S., Davis Jr., R.D., 1943. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50 °C. *Journal of the American Chemical Society* **65**, 2030–2037.
- Millero, F., Huang, F., Graham, T., Pierrot, D., 2007. The dissociation of carbonic acid in NaCl solutions as a function of concentration and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 46–55.
- Pankow, J.F., 1991. Thermodynamic principles. Aquatic Chemistry Concepts. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, pp. 17–50.
- Pytkowicz, R.M., 1975. Activity coefficients of bicarbonates and carbonates in seawater. *Limnology and Oceanography* **20**, 971–975.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* **2**, 203–215.
- Wheast R.C. (ed.) 1979. CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA.