

Équilibre de l'eau

A – Introduction :

1°) Position du problème

Dans une eau contenant d'autres ions, la confusion entre la concentration molaire d'un ion et son activité peut devenir gênante quant à la précision des résultats.

On peut continuer, cependant, à utiliser les concentrations molaires à condition de tenir compte de la force ionique de l'eau ; ceci est effectué en remplaçant les différentes constantes d'équilibre (K_2 , K_1 et K_S) par des constantes « apparentes » (K'_2 , K'_1 et K'_S).

Dans ce qui suit, les activités sont notées (γ), les concentrations molaires sont notées [$\]$.

L'activité d'un ion est, alors, notée : $(\text{ion}) = \gamma_{\text{ion}} [\text{ion}]$

γ_{ion} est le coefficient d'activité de l'ion considéré.

On a, alors :

$$\square K_S = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$$

$$\text{On pose : } K'_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

Soit :

$$K'_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_S}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

$$\square K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)}$$

$$\text{On pose : } K'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

$$K'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} K_2}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

$$\square K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_{2\text{aq}})}$$

$$\text{On pose : } K'_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)} \frac{1}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^{2-}}}$$

Remarque : L'activité du dioxyde de carbone est très proche de 1 puisque la concentration en dioxyde de carbone de la solution est très faible.

$$K'_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} = \frac{K_2}{\gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3^-}}$$

2°) Expressions des coefficients d'activité des ions et des constantes « apparentes » :

Hypothèse : Nous admettons que nous sommes dans un milieu faiblement minéralisé (minéralisation totale inférieure à 0,5 mol / L) ; dans ce cas, la théorie élaborée par Debye et Hückel permet de donner aux coefficients d'activité des expressions relativement simples.

Cette théorie fournit, à partir d'un modèle approché, une expression du coefficient d'activité $\gamma_{ion i}$ d'un ion i en solution aqueuse diluée.

- Si la solution étudiée comporte des ions de charge électronique z_i et de concentration molaire c_i , on définit la force ionique I_c de la solution par la somme (étendue à tous les ions de la solution) :

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Pour $I_c \ll 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le coefficient d'activité d'un ion i est donné par : $\log \gamma_{ion i} = -A z_i^2 \sqrt{I_c}$

A dépend de la température mais si celle-ci ne dépasse pas 60°C, on peut admettre que A reste assez proche de 0,5.

Tableau donnant la valeur numérique de A à différentes températures :

Température θ (en °C)	0	10	15	25	35	50	60
A	0,4883	0,4960	0,5002	0,5091	0,5189	0,5357	0,5470

On en déduit, en posant : $\varepsilon = \sqrt{I_c}$:

$$\log \gamma_{H^+} = \log \gamma_{HCO_3^-} = -\frac{\varepsilon}{2} \quad \text{et} : \quad \log \gamma_{Ca^{2+}} = \log \gamma_{CO_3^{2-}} = -2\varepsilon$$

Dans ce cas, les constantes « apparentes » (K'_2 , K'_1 et K'_s) sont telles que :

$$pK'_2 = pK_2 - 2\varepsilon \quad \text{relation (a)}$$

$$pK'_1 = pK_1 - \varepsilon \quad \text{relation (b)}$$

$$pK'_s = pK_s - 4\varepsilon \quad \text{relation (c)}$$

DEBYE Petrus : 1884 – 1966

Physicien néerlandais, installé aux USA, en 1940, prix Nobel en 1936. Il élaborait, en 1923, avec Hückel (1896 – 1980 - Physicochimiste allemand) une théorie des électrolytes forts prenant en compte les interactions entre les ions et les molécules de solvant.

B - Calculs :

1°) Relations :

La solution est électriquement neutre.

Les anions et les cations autres que les ions carbonate, hydrogénocarbonate, hydroxyde, calcium et hydronium sont regroupés à part (la somme des concentrations molaires de ces ions est notée [Y]) de façon à faire intervenir le titre alcalimétrique total, le pH, le titre en calcium dans les relations qui nous intéressent.

Exemple : L'équation d'électroneutralité qui suit :

$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + \dots = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + \dots$
sera notée :

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

Si on néglige la concentration molaire des ions hydronium et des ions hydroxyde devant les autres concentrations, on obtient :

$$2[\text{Ca}^{2+}] \cong 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{Y}] \quad \text{relation (1)}$$

On admet que l'on se trouve à la limite de précipitation du carbonate de calcium (le pH correspondant est appelé pH de saturation et sera désigné par pH_s) de sorte que les concentrations en ions carbonate et en ions calcium sont liées par la relation :

$$K'_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{relation (2)}$$

L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase faible :

$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2\text{aq}]} \quad \text{et} \quad K'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{relations (3) et (4)}$$

On pose : $[\text{Alc}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

[Alc] correspond au titre alcalimétrique complet (TAC) mais **exprimé en mol / L**.

Si on néglige la concentration en ions hydroxyde devant les autres concentrations, on obtient :

$$[\text{Alc}] \cong 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad \text{relation (5)}$$

2°) Expression du pH de saturation pH_s :

La relation (4) s'écrit : $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K'_2}{[\text{H}^+]} [\text{HCO}_3^-]$

La relation (5) devient : $[\text{Alc}] \cong 2 \frac{K'_2}{[\text{H}^+]} [\text{HCO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-]$ soit :

$$[\text{Alc}] \cong [\text{HCO}_3^-] \left(\frac{2K'_2}{[\text{H}^+]} + 1 \right) \quad \text{relation (5')}$$

En utilisant cette relation et la relation (4) dans l'expression du produit de solubilité, on obtient :

$$K'_S = K'_2 \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]} \frac{[Alc]}{1 + \frac{2 K'_2}{[H^+]}}$$

Soit, en passant à l'expression logarithmique :

$$pK'_S = pK'_2 + pCa - pH_S - \log Alc - \log \left(1 + 2 \frac{K'_2}{[H^+]_S} \right)$$

ce qui conduit à :

$$pH_S = pK'_2 - pK'_S + pCa - \log Alc - \log \left(1 + 2 \frac{K'_2}{[H^+]_S} \right)$$

Remarque : Le plus souvent, la concentration en ions carbonate est très faible devant la concentration en ions hydrogénocarbonate de sorte que le dernier terme peut, en première approximation, être négligé quitte à procéder à un calcul par itérations successives...

En effet, si $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \ll 1$, la relation (4) entraîne : $\frac{K'_2}{[H^+]} \ll 1$ et $[Alc] \cong [HCO_3^-]$

Les calculs étant fastidieux, certains auteurs proposent des résolutions graphiques...(voir ci-après).

3°) Exemple de calcul :

L'analyse chimique d'une eau donne le titre alcalimétrique complet, la teneur en ions calcium, les éléments de calcul de la force ionique I_c , et, bien entendu, la température à laquelle l'analyse a été faite.

Le pH de la solution nous permettra de vérifier rapidement que la non-prise en compte des ions hydroxyde et hydronium est légitime.

L'écart entre le pH de la solution et le pH_S nous permet d'affiner notre connaissance de l'eau étudiée.

Si l'on se trouve dans le domaine de prédominance des ions carbonate (cas le plus fréquent) on écrit :

$$pH_S \cong pK'_2 - pK'_S + pCa + pAlc$$

Résultat de l'analyse d'une eau :

Température 25 °C pH = 7,2 Dureté : 136,0 mg / L Alc : 78,0 mg / L (en CaCO₃) (7,8°F)

Matières totales dissoutes : 180,0 mg / L

$[Ca^{2+}] = 43$ mg / L (appelée aussi « dureté calcique »)

$[Mg^{2+}] = 6,9$ mg / L

$[Na^+] = 13,0$ mg / L

$[Cl^-] = 29,0$ mg / L

$[SO_4^{2-}] = 34,0$ mg / L

- Calculons les concentrations molaires des ions et de la force ionique de l'eau :

	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Na ⁺]	[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]*	[SO ₄ ²⁻]
Masse molaire (g / mol)	40	24	23	35,5	61	96
Concentration c _i (mmol / L)	1,08	0,29	0,57	0,82	1,56	0,35
c _i z _i ² (mmol / L)	4,30	1,15	0,57	0,82	1,56	1,42

Compte tenu du pH de la solution, on observe que :

- les ions carbonate sont très minoritaires devant les ions hydrogénocarbonate.
- on a bien : [H⁺] et [OH⁻] << autres concentrations

Conclusion : La force ionique de l'eau I_c est égale : I_c ≅ 4,9 × 10⁻³ mol / L

- Calcul des « constantes apparentes », à la température de 25 °C :

On trouve : ε ≅ 6,8 × 10⁻² ce qui nous donne :

$$pK'_2 \cong 10,19 \quad \text{et} \quad pK'_S \cong 8,06 \quad (\text{on applique les relations (a) et (c)})$$

Les valeurs des constantes pK₂ et pK_S sont choisies, à 25 °C

Remarque : On vérifie bien que l'on a : $1 + 2 \frac{K'_2}{[H^+]} \ll 1$.

- -log[Ca²⁺] = pCa ≅ 2,97
- Le terme [Alc] est un peu plus délicat à trouver car on se rapporte à une dissolution 'fictive' de carbonate de calcium !

C'est ainsi que la dissolution « fictive » de 78 mg de carbonate de calcium donnerait une concentration molaire en ions carbonate égale à 0,78 mmol / L ce qui donnerait enfin :

$$[Alc] = 2 [CO_3^{2-}] \cong 1,56 \text{ mmol / L} \quad \text{soit : } pAlc \cong 2,81$$

Attention ! Ce calcul est bien fictif puisque les ions carbonate sont, ici, très minoritaires devant les ions hydrogénocarbonate ; on a, en réalité : [Alc] ≅ [HCO₃⁻] ≅ 1,56 mmol / L !...

- Conclusion : pH_S ≅ 7,93

4°) Indices d'appréciation d'une eau :

- L'indice le plus utilisé pour apprécier le caractère agressif ou incrustant d'une eau est **l'indice de Langelier** : I_L = pH - pH_S

➤ Si I_L > 0, l'eau est incrustante et fait précipiter le carbonate de calcium.

➤ Si I_L < 0, l'eau est agressive et dissout le carbonate de calcium. C'est le cas dans l'exemple choisi.

- **L'indice de Riznar** est, lui aussi, fréquemment utilisé : I_R = 2 pH_S - pH

Si I_R < 7, l'eau est incrustante.

Si I_R > 7, l'eau est agressive. C'est le cas dans l'exemple ci-dessus.

C – Diagramme de Langelier :

Il existe de nombreux diagrammes permettant d'éviter les calculs fastidieux... Le diagramme de Langelier-Hoover est le plus souvent cité. Ce diagramme s'écarte un peu, quant aux données produit de solubilité, calcul de la force ionique, ...) mais le principe du calcul reste le même.

1°) Le diagramme et son utilisation :

Reprenons le même exemple d'eau que précédemment.

Toutes les entrées se font par l'axe des abscisses (gradué en mg / L de sel dissous).

La masse totale de résidu sec (soit 180 mg / L) et la température permet d'apprécier la « constante » $C = pK'_2 - pK'_S$ qui vaut, environ : 2,16.

L'alcalinité (en mg / L de CaCO_3) est « convertie » en pAlc grâce à la droite (D).

On obtient, environ : $pAlc \cong 2,80$.

La concentration en ions calcium correspond à une dissolution 'fictive' de 108 mg / L de CaCO_3 .

La droite (D') permet de « convertir » 108 mg / L de CaCO_3 en pCa. On obtient : $pCa \cong 3,0$

Conclusion : Le pH de « saturation » vaut : $pH_S \cong 2,16 + 2,80 + 3,0$ soit : $pH_S \cong 7,96$.

On peut apprécier, bien entendu, le caractère agressif ou incrustant de l'eau étudiée avec une précision qui reste médiocre. Ce diagramme ne permet pas de déterminer le traitement à appliquer à cette eau pour la rendre équilibrée.

2°) Remarques :

- Équation de la droite (D') :

Soit m la masse (en mg de CaCO_3) qu'il faudrait dissoudre (fictivement) dans un litre d'eau pour obtenir la concentration en ions calcium indiquée.

La masse molaire du carbonate de calcium est égale à 100 g / mol.

La concentration molaire en ions calcium s'écrit : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{mol/L}} = \frac{m(\text{en mg}) \times 10^{-3}}{100 \text{ g / mol}} \times \frac{1}{1 \text{ L}}$

Soit : $pCa \cong 5,00 - \log m$ avec m exprimée en mg de CaCO_3 / L

- Équation de la droite (D) :

Soit toujours m la masse (en mg de CaCO_3) dissoute (fictivement) dans un litre d'eau.

La concentration molaire en ions carbonate serait (fictivement toujours) égale à :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{mol/L}} = \frac{m(\text{en mg}) \times 10^{-3}}{100 \text{ g / mol}} \times \frac{1}{1 \text{ L}}$$

La définition du titre alcalimétrique complet nous donnerait (dissolution fictive) : $[Alc] = 2[\text{CO}_3^{2-}]$

Soit : $[Alc]_{\text{mol/L}} \cong 2 \frac{m(\text{en mg})}{10^5}$ en passant à une application numérique partielle.

Et, enfin : $pAlc \cong 4,70 - \log m$ avec m exprimée en mg de CaCO_3 / L

Les deux droites **ont la même pente** et des ordonnées à l'origine (qui correspond à $m = 1 \text{ g / mol}$ en échelle logarithmique) respectivement égales à 5,00 et 4,70.

Résultat de l'analyse d'une eau :

Température 25 °C pH = 7,2 Dureté : 136,0 mg / L Alc : 78,0 mg / L (en CaCO₃)

Matières totales dissoutes : 180,0 mg / L

[Ca²⁺] = 43 mg / L (appelée aussi « dureté calcique »)

□ La masse totale de résidu sec (soit 180 mg / L) et la température permet d'apprécier la « constante » $C = pK'_2 - pK'_S$ qui vaut, environ : 2,16.

□ L'alcalinité (en mg / L de CaCO₃) est « convertie » en pAlc grâce à la droite (D).

On obtient, environ : pAlc \cong 2,80.

□ La concentration en ions calcium correspond à une dissolution 'fictive' de 108 mg / L de CaCO₃.

La droite (D') permet de « convertir » 108 mg / L de CaCO₃ en pCa. On obtient : pCa \cong 3,0

Conclusion : Le pH de « saturation » vaut : pH_S \cong 2,16 + 2,80 + 3,0 soit : pH_S \cong 7,96 .

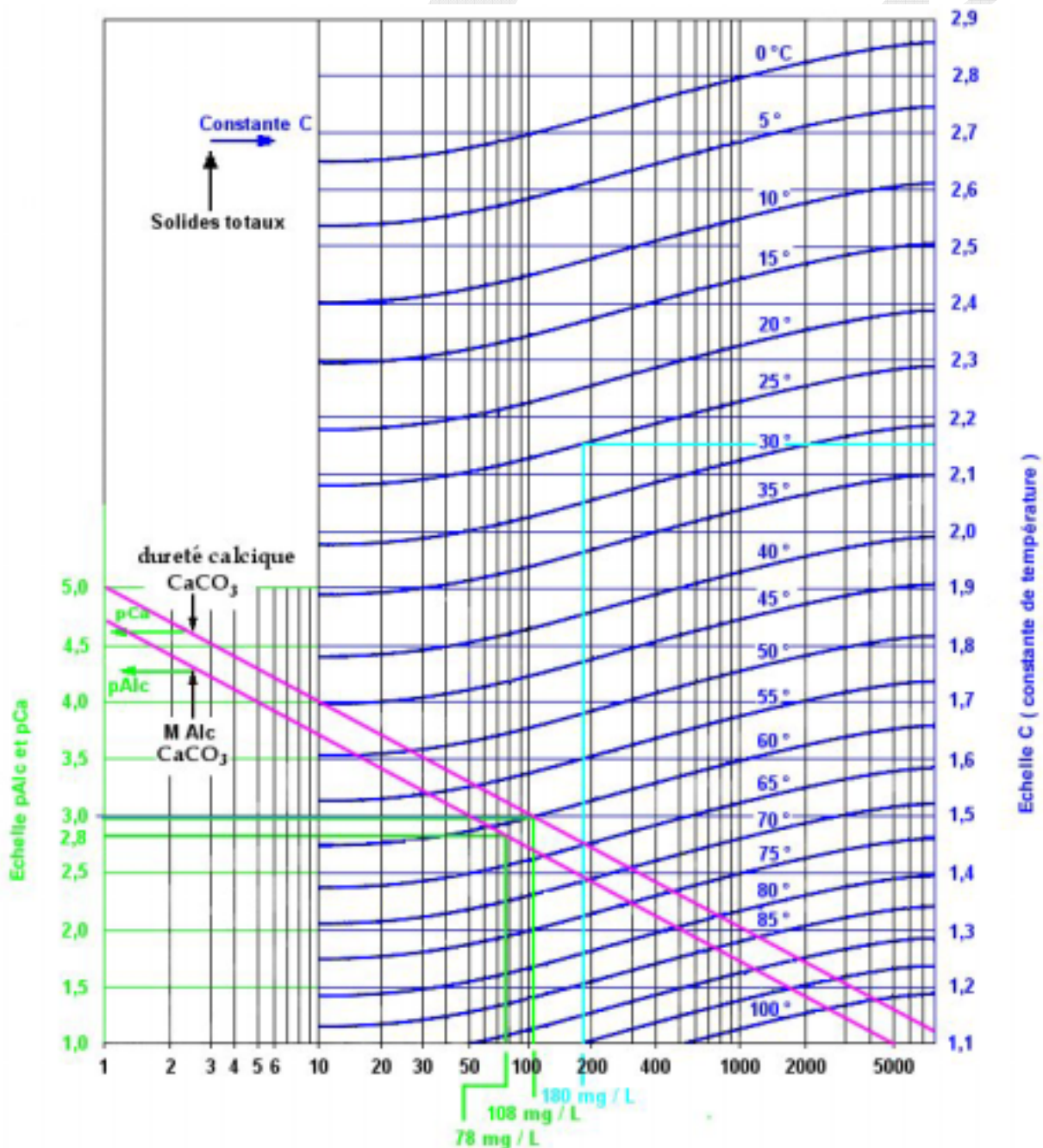


Diagramme de Langelier