

8/89

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

1Ex
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Génie de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

SUJET

Etude Analytique des Eaux Agressives
Mises au Contact du Carbonate
de Calcium. Modélisation

Proposé par :

N. MAMERI

M. DROUCHE

Etudié par :

D. CHALAL

Dirigé par :

M. DROUCHE

N. MAMERI

PROMOTION Juin 1989

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Génie de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

SUJET

Etude Analytique des Eaux Agressives Mises au Contact du Carbonate de Calcium. Modélisation

Proposé par :

N. MAMERI

M. DROUCHE

Etudié par :

D. CHALAL

Dirigé par :

M. DROUCHE

N. MAMERI

PROMOTION Juin 1989

DEDICACES

A :

- mon père
- ma mère
- toute ma famille
- tous mes amis

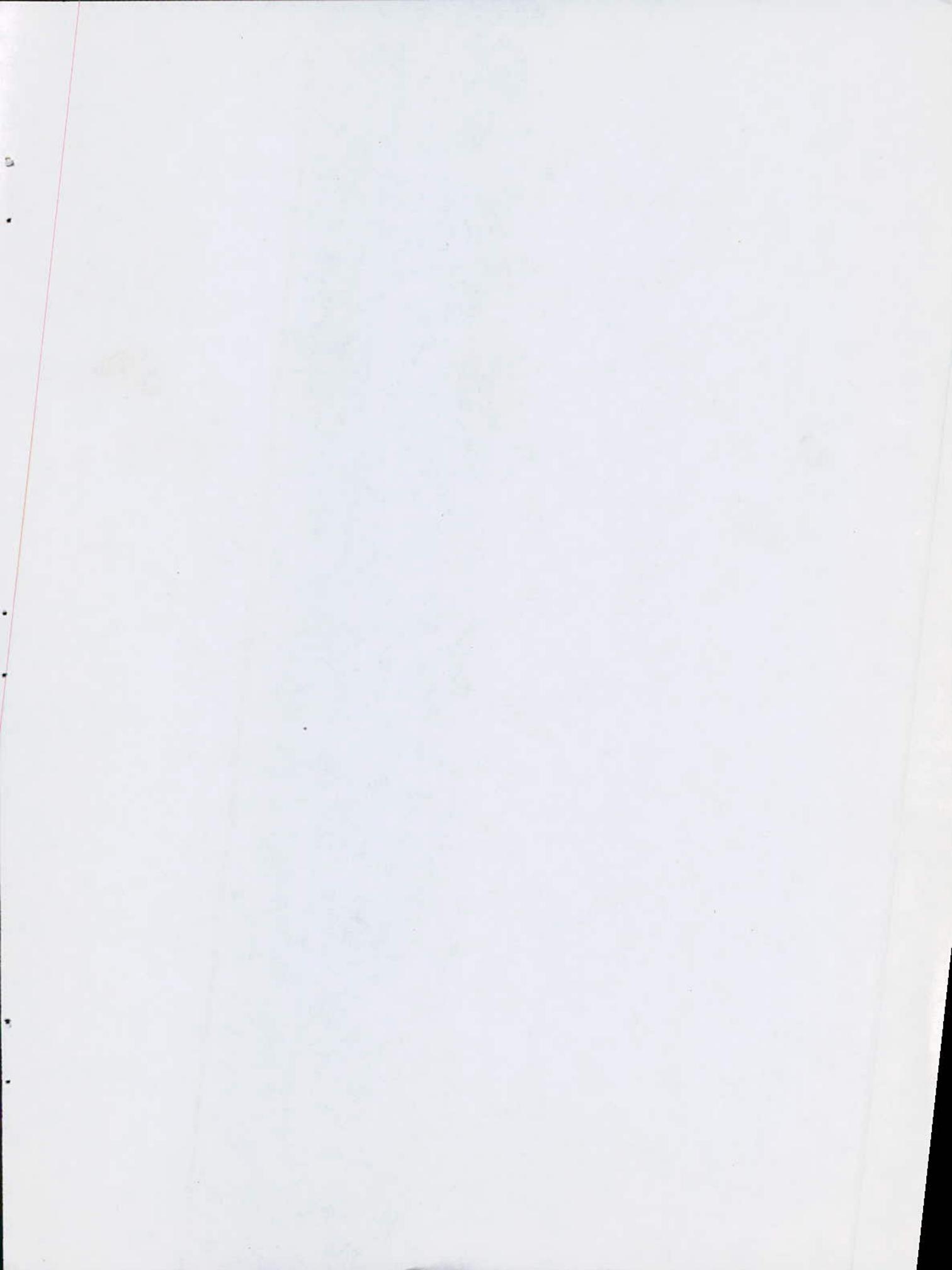
R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été réalisé au laboratoire du département du Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique , sous la direction de Monsieur N.MAMERI Docteur Ingénieur et responsable du Laboratoire de Biotechnologie et de Monsieur M.DROUICHE Docteur Ingénieur et chargé de Cours au département des Sciences fondamentales auxquels j'exprime ici toutes mes gratitudees et les assure de mes profondes reconnaissances pour l'aide précieuse et les conseils qu'ils m'ont prodigué .

Je suis aussi très reconnaissant à Monsieur R.AMMAMRIA Docteur d'Etat , d'avoir accepté de présidé ce jury .

Je remercie également N.NAKIB et R.BENAZOUZ d'avoir accepté d'examiner ce travail .

Enfin, je remercie tout le personnel enseignant et technique du département du Génie de l'Environnement sans oublier tous mes camarades de la promotion .



S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N

C H A P I T R E I : R A P P E L S

I.1- A G R E S S I V I T E D E S E A U X - A S P E C T T H E R M O D Y N A M I Q U E

I.1.1- A P E R C U G E N E R A L D U C O N T E N U D E S E A U X N A T U R E L L E S

I.1.2- S Y S T E M E $C O_2 - H_2O$

I.1.2.1- S O L U B I L I T E D U D I O X Y D E D E C A R B O N E D A N S L ' E A U

I.1.2.2- D I S S O C I A T I O N D E L ' A C I D E C A R B O N I Q U E

I.1.3- S Y S T E M E $C a^{2+} - C O_2 - H_2O$

I.1.3.1- L ' E Q U I L I B R E D E D I S S O C I A T I O N D U C A R B O N A T E
D E C A L C I U M D A N S L ' E A U

I.1.4- A S S O C I A T I O N D ' I O N S : I O N S C O M P L E X E S --- P A I R E S D ' I O N S

I.1.5- L E S C O E F F I C I E N T S D ' A C T I V I T E

I.1.5.1- L E S E S P E C E S I O N I Q U E S

I.1.5.2- L E S E S P E C E S N E U T R E S

I.1.6- P O U R C E N T A G E D E S C A R A C T E R I S T I Q U E S C A R B O N I Q U E S D A N S L ' E A U

I.1.7- C A R A C T E R E S A G R E S S I F E T I N C R U S T A N T D ' U N E E A U

I.1.8- C O M P O R T E M E N T D E S S U S P E N S I O N S A Q U E U S E S D E $C a C O_3$
D A N S L ' E A U

I.1.9- M O D E D E R E P R E S E N T A T I O N D E S E Q U I L I B R E S C A L C O C A R B O N I Q U E S

I.1.9.1- L E D I A G R A M M E D E S C H I T T

I.1.9.2- L E D I A G R A M M E D E L E G R A N D E T P O I R I E R

C H A P I T R E II : DETERMINATION EXPERIMENTALE
DE LA COURBE D'EQUILIBRE
CALCOCARBONIQUE

II.1- PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

II.1.1- DOSAGE DU CALCIUM

II.1.2- DETERMINATION DU pH

II.1.3- RESULTATS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E III : TRAITEMENT MATHEMATIQUE

III.1- DETERMINATION DE LA COURBE D'EQUILIBRE THEORIQUE ET DE LA
COMPOSITION D'UNE EAU CARBONIQUEMENT PURE

III.1.1- EQUATION DE LA COURBE D'EQUILIBRE DANS LE
SYSTEME Ca^{2+} - pH SANS TENIR COMPTE DE
L'EXISTANCE DE PAIRES D'IONS

III.1.1.2- TRAITEMENT INFORMATIQUE

III.1.2- EQUATION DE LA COURBE D'EQUILIBRE DANS
LE SYSTEME $(Ca^{2+})_T$ - pH EN TENANT COMPTE
DE L'EXISTANCE DE PAIRES D'IONS

III.1.2.1- TRAITEMENT INFORMATIQUE

C H A P I T R E IV : CONFRONTATION DES RESULTATS
EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES

IV.1- CONFRONTATION DES COURBES D'EQUILIBRE THEORIQUES ET EXPERIMENTALES

C O N C L U S I O N

B I B L I O G R A P H I E

* I N T R O D U C T I O N *

Les eaux naturelles contiennent toujours de très nombreuses substances en solution et en suspension : gaz provenant de l'atmosphère ou de l'activité biologique, sels dissous et matières organiques. Il en résulte donc que ces eaux répondent très rarement aux critères dévolus aux usages domestiques ou industriels ou aux impératifs d'un bon fonctionnement d'une chaudière à vapeur .

En conséquence, avant d'utiliser une eau , il est indispensable de lui faire subir un certain nombre de traitements tant pour lui faire ôter son caractère incrustant, agressif ou corrosif vis-à-vis des matériaux ou de produits en présence desquels elle se trouve que pour la rendre conforme aux normes édictées par les états ou aux recommandations des organismes internationaux (O.N.S.S , C.E.E ; ...) .

Parmi toutes les propriétés qui doivent être prises en considération , signalons celles relatives à leur comportement vis-à-vis du carbonate de calcium qui traduit leur caractère agressif, incrustant ou équilibrant .

A cet effet depuis plus d'un siècle de nombreuses études relatives aux interactions eau-carbonate de calcium ont été et sont encore effectuées dans le but de déterminer le comportement de l'eau vis-à-vis du CaCO_3 et de préciser, en particulier dans le cas des eaux destinées à l'alimentation, le type de traitement auquel elles doivent être soumises afin de les rendre propres à l'usage auquel on les destine .

Ces études reposent essentiellement sur la représentation des paramètres fondamentaux : pH , (Ca^{2+}) , CO_2 , ... dans un système de coordonnées rectangulaires. Différents diagrammes, représentatifs des équilibres calcocarboniques ont été alors proposés.

Précisons dès à présent que de nombreuses insuffisances, voir inexactitudes s'attachent à ces graphiques . En effet, l'équilibre calcocarbonique des eaux naturelles est un phénomène extrêmement complexe, depuis fort longtemps on en connaissait les lois qui relèvent de la chimie traditionnelle, mais leur expression mathématique avait rebuté d'illustres précidésseurs, qui avait alors préconisé diverses approximations. Or, toute approximation, toute simplification entraîne nécessairement des erreurs .

Nous nous proposons dans ce mémoire d'étudier la variation de la solubilité du carbonate de calcium en fonction du pH, à 20°C, en présence d'eaux agressives bicarbonatées calciques, les résultats expérimentaux obtenus seront comparés à un modèle mathématique et selon que l'accord sera satisfaisant ou non des interprétations diverses pourront être proposées .

A cet effet nous avons dévisé ce mémoire en quatre chapitres :

- le premier est relatif à des généralités et des rappels de définitions,
- le deuxième concernera la détermination expérimentales de la courbe d'équilibre, .
- le troisième traitera l'aspect mathématique du problème ,
- le quatrième enfin consiste à une confrontation des résultats expérimentaux et théoriques .

I. 1- A G R E S S I V I T E D E S E A U X - A S P E C T

T H E R M O D Y N A M I Q U E

I.1.1- A P E R C U G E N E R A L D U C O N T E N U

D E S E A U X N A T U R E L L E S

L'eau absolument pure n'existe pas dans la nature. L'eau de pluie peut être considérée comme l'eau naturelle la plus pure, du moins avant qu'elle ne traverse les couches atmosphériques proches des sources de pollution.

Grace à son pouvoir dissolvant et ionisant, l'eau de pluie se charge d'abord en gaz (N_2 , O_2 , CO_2) puis, lors de son ruissellement sur le sol, son infiltration et son cheminement dans les sous-sol, dissout un grand nombre de composés organiques et minéraux.

On peut classer ces éléments que l'on rencontre dans les eaux naturelles en deux catégories (1) :

- a - Les éléments majeurs: ce sont les gaz atmosphériques et les ions susceptibles de peser dans la balance ionique. Leur concentration est au minimum de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes par litre, elle est le plus souvent de quelques centaines de milligrammes par litre et peut par fois dépasser un gramme par litre. Ces éléments sont :

- CO_2 , O_2 , N_2 , pour les gaz ,
- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ pour les cations ,
- HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , pour les anions ,

Enfin, les ions H^+ et OH^- , dont les concentrations sont toujours faibles dans les eaux naturelles.

- b - Les éléments mineurs : ce sont tous les éléments présents dans les eaux naturelles autres que ceux cités ci-dessus, parmi eux on peut citer: les ions métalliques comme le fer, manganèse, les composés organiques .⁻¹

Sous réserve de solution peu minéralisée (moins de 1000 mg. L^{-1}) les ions Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , lorsqu'ils existent, restent totalement ionisés, contrairement à l'acide carbonique qui lui se trouve selon le pH et la nature des cations présents, sous forme diverses, les plus courantes sont : (CO_2, H_2O) .

HCO_3^- et CO_3^{2-} , cette répartition entre acide, hydrogénocarbonate et carbonate est régie par la loi d'action de masse, nous allons très brièvement en rappeler les conséquences .

I.1.2- S Y S T E M E C O ₂ - H ₂ O

I.1.2.1- S O L U B I L I T E D U D I O X Y D E D E
C A R B O N E D A N S L' E A U

Comparativement à l'oxygene et l'azote le dioxyde de carbone est très soluble dans l'eau. Cette dissolution est influencée aussi bien par la température que la pression, si toute élévation de température diminue la solubilité des gaz, l'augmentation de pression par contre favorise la dissolution des gaz dans l'eau .

En effet, d'après la loi d'Henry (2) la quantité de gaz qui se dissout dans un certain volume de liquide, à température constante, est proportionnelle à la pression P_x exercée par ce gaz au dessus de la solution. Ainsi pour le cas du CO_2 , on aura :

$$(\text{CO}_2) = K_H P_{\text{CO}_2}$$

K_H est une constante qui varie en fonction de la température, à 20°C :

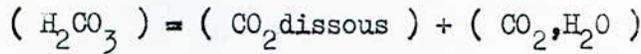
$$K_H = 0,039 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

Dans l'eau, le gaz carbonique dissous s'hydrate en acide carbonique selon la réaction réversible suivante :



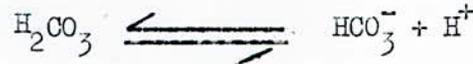
Les études cinétiques de Kern puis celles de Jones (3) ont montré que l'équilibre de cette hydratation atteint en quelques minutes ~~était~~ nettement déplacé dans le sens $\xleftarrow{2}$ à la température ordinaire, (à 25°C le pourcentage de CO_2 hydraté est inférieur à 0,1 %) .

Cependant, comme le titrage d'une solution d'acide carbonique par une base déplace l'équilibre dans le sens $\xrightarrow{1}$ il en résulte que les deux especes CO_2 dissous, $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ sont pratiquement dosées simultanément. C'est la raison pour laquelle nous désignerons comme la plupart des auteurs sous l'écriture H_2CO_3 la somme des concentrations CO_2 dissous et $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$:



I.1.2.2- DISSOCIATION DE L'ACIDE
CARBONIQUE

L'acide carbonique est un **biacide faible** caractérisé par deux acidités :
-une première acidité où il se dissocie en ions hydrogénocarbonaté et hydrogène selon la réaction :



Cet équilibre est régi par la loi d'action de masse, qui définit la constante K_1 , dite constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

--une deuxième acidité où il y a dissociation de l'ion hydrogénocarbonaté en ions carbonate et hydrogène :



avec une constante d'équilibre K_2 définie par :

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

Les deux constantes K_1 et K_2 varient en fonction de la température, de nombreuses expressions empiriques tenant compte de cette variable ont été proposées par différents auteurs. Parmi celles-ci nous avons retenu celles citées dernièrement par Plummer et Busenberg (4) applicables entre 0 et 250°C. :

$$pK_1 = 356,3094 + 0,06091964 T - 126,8339 \log T + \frac{1684915}{T}$$

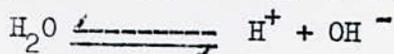
$$pK_2 = 107,8671 + 0,03252849 T - \frac{5151,79}{T} - 38,92561 \log T + \frac{563713,90}{T^2}$$

T désignant la température absolue et le \log est un logarithme décimal.

A 20°C leurs valeurs respectives sont alors :

$$\begin{aligned} PK_1 &= 6,37 \\ PK_2 &= 10,37 \end{aligned}$$

Il faut également tenir compte de la dissociation de l'eau :



dont la constante d'équilibre $K_e = a_{H^+} a_{OH^-}$, est définie par la relation empirique (4) ci-dessus valable entre 0 et 80°C

$$pK_e = -4,49 \cdot 10^{-6} t^3 + 270 \cdot 10^{-6} t^2 - 43,44 \cdot 10^{-3} t + 14,94$$

t désignant la température en degrés Celsius.

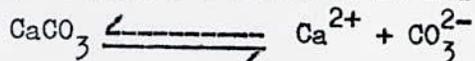
I. 3- S Y S T E M E Ca²⁺ - CO₂ - H₂O

Le système $Ca^{2+} - CO_2 - H_2O$ revêt d'une grande importance du fait de la présence systématique et en concentration non négligeable de l'ion Ca^{2+} dans les eaux naturelles. Cette concentration est accrue par la présence dans l'eau du CO_2 (dissolution de $CaCO_3$) notamment dans les zones à prédominance des roches calcaires et dolométiques.

I. 1.3.1- L' E Q U I L I B R E D E D I S S O L U T I O N D U C A R B O N A T E D E C A L C I U M D A N S L' E A U.

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallines : la vaterite, l'aragonite et la calcite. Cette dernière est la forme la plus stable de $CaCO_3$, à la température ambiante et dans l'eau pure sa solubilité varie selon les auteurs de 13,6 mg. l⁻¹ à 17 mg. l⁻¹ (5), nous conviendrons par la suite de ne tenir compte que de cette variété.

L'étude de l'équilibre de dissociation de $CaCO_3$ dans l'eau, dit équilibre calcocarbonique, revient à l'étude de la réaction réversible :



Cet équilibre est régi par la loi d'action de masse, qui établie entre les activités de Ca^{2+} et CO_3^{2-} la relation :

$$K_s = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$$

Des incertitudes ont subsisté pendant très longtemps quant à la valeur exacte du produit de solubilité K_S , c'est ainsi que, jusqu'à ces vingt dernières années, la valeur la plus communément admise, à 25°C, était $PK_S = 8,34$ (3). Depuis, d'autres valeurs ont été avancées : 8,40, 8,48 voire même 8,52 (3).

Cette différence trouve son origine dans le manque de précision dans la détermination de K_S et l'influence de certains facteurs comme la formation de paires d'ions (comme nous le verrons plus loin). Dernièrement Plummer et Busenberg ont établi une expression empirique donnant la variation du pK_S de la calcite avec la température :

$$PK_S = 171,9065 + 0,077993 T - \frac{2839,319}{T} - 71,595 \text{ Log } T$$

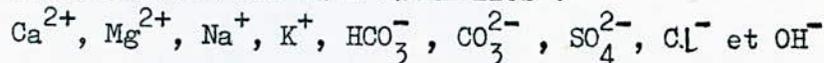
Cette relation valable entre 0 et 90°C conduit à $PK_S = 8,45$ à la température de 20°C.

I.1.4- ASSOCIATION D'IONS : IONS COMPLEXES - PAIRES D'IONS

En solution les espèces dissoutes peuvent exister à l'état libre (sous forme d'ion) ou associées avec d'autres espèces. Cette association dépend de la nature de l'espèce i considérée : anion, cation, de sa concentration et des autres espèces présentes.

C'est ainsi, qu'en 1932 Greenberg et Moberg (3) ont pu mettre en évidence la complexation dans l'eau de mer des ions carbonates par certains cations divalents. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par Greenwald (3), qui a pu montrer que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} formaient avec les anions HCO_3^- , CO_3^{2-} des complexes solubles : $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, et $MgCO_3^0$, et a déterminé les constantes de stabilité de ces ions associés.

Depuis, de nombreux travaux relatifs à ce sujet ont été publiés mettant ainsi en évidence l'existence d'association entre tous ces ions, particulièrement entre ceux qui constituent la majeure partie des substances dissoutes dans les eaux naturelles :



Ces phénomènes s'interprètent, selon Garrel et Christ (3) comme des associations d'ions de charges opposées résultant uniquement d'interactions électrostatiques alors que Truesdell et Jones (3) font quant à eux dans leur étude la

distinction entre les paires d'ions, especes dans lesquelles l'anion et le cation sont reliés par un pont de molécules d'eau et les ions complexes dans lesquels aucune molécule de solvant n'intervient.

En ce qui nous concerne, nous ne nous arrêterons pas sur cette distinction du fait que notre étude ne fait intervenir que les constantes relatives aux équilibres entre ions libres et ions complexes et ne tient donc pas compte du type d'association.

Sans entrer dans le detail des différentes méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les valeurs des constantes de dissociation des paires d'ions, précisons seulement que ces valeurs varient d'un auteur a un autre ces différences étant liées notamment :

- Au manque de précision dans la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution,
- A l'existence possible d'autres paires d'ions mais cependant ignorées

Reconnaissons cependant que, malgré ces insuffisances et ces lacunes la notion d'association d'ion permet d'expliquer certaines anomalies rencontrées dans l'études des eaux naturelles.

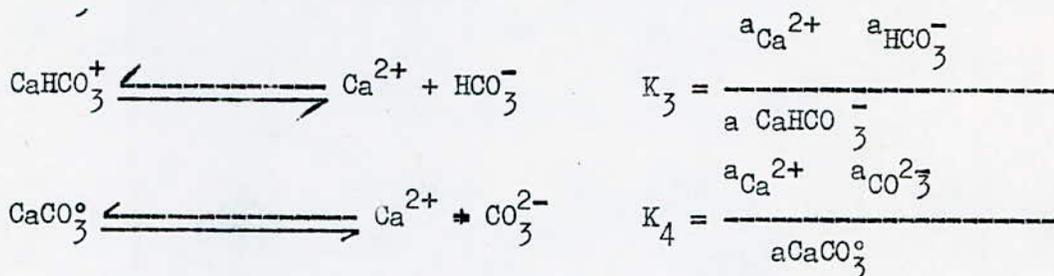
C'est ainsi que la prise en considération des différentes constantes de dissociation des ions apparées permet, par exemple, de calculer le produit de solubilité vrai (*) de certains composés, apportant des corrections par fois importantes aux valeurs couramment rapportées dans la littérature (3), (6).

En nous limitant au domaine de H le plus fréquement rencontré dans les eaux naturelles ($6 < \text{PH} < 8,5$) et en ne considerant que les eaux carboniquement pures (c'est à dire des eaux ne contenant que Ca^{2+} , H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3 ; et HCO_3^-) ;

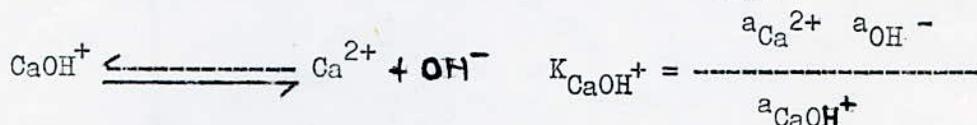
Le nombre de paires d'ions susceptibles d'exister sera alors faible et ne concernera que trois associations avec Ca^{2+} à savoir CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 et CaOH^+ .

La loi d'action de masse définie alors les constantes d'équilibre de CaHCO_3^+ et CaCO_3^0 comme suit :

(*) Par le produit de solubilité vrai nous entendons celui relatif aux activités.



Nous ne tiendrons pas compte dans ce qui suivra de CaOH^+ , vu que dans notre étude le pH restera inférieur à 8,5 la concentration de OH^- sera alors très faible, par la suite, la quantité de calcium combiné sous la forme CaOH^+ peut être négligée ainsi que le montre le calcul simple suivant effectué en prenant valeur 10^{-14} donné par Sillen et Martell (3) pour K_{CaOH^+} :



$$\frac{a_{\text{CaOH}^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{a_{\text{OH}^-}}{K} = \frac{K_e}{K} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} < 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Les deux constantes K_3 et K_4 varient avec le température, parmi les expressions empiriques avancées par différents auteurs nous avons retenu celles données par Plummer et Busenberg (4) :

$$pK_3 = 1209,120 + 0,31294 T - \frac{34765,05}{T} - 478,782 \log T$$

Cette expression est valable entre 0 et 90°C

$$pK_4 = -1228,732 - 0,29944 T + \frac{35512,75}{T} + 485,818 \log T$$

Equation valable entre 5 et 80°C

A 20°C, on a alors

$$pK_3 = 1,06$$

$$pK_4 = 3,18$$

I.1.5- LES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

I.5.1- LES ESPECES IONIQUES

Comme nous l'avons déjà signalé, les anions et cations peuvent réagir partiellement entre eux pour former des ions associés (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ ...) l'ensemble ions libres et ions associés non neutres permet de définir la force ionique du milieu à partir de laquelle il est possible de calculer, par application de la formule de Debye-Hückel généralisée le coefficient

d'activité de chaque espèce non neutre :

$$\log \gamma_i = \frac{- A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + b_i I$$

Dans cette expression :

- I et Z_i représentent respectivement la force ionique de la solution et la charge de l'ion i considéré
- a_i est un paramètre rendant compte de la dimension effective et de la forme solvaté de l'ion (Cf. tableau 1)
- b_i est une constante empirique qui tient compte de l'attraction entre ion et molécules de solvant; sa valeur étant égale à 0,165 pour le cas de Ca^{2+} , zéro pour HCO_3^- et CO_3^{2-} (3) à 0,2 dans le cas de Mg^{2+} (8) ,
- A et B sont des constantes relatives au solvant dépendant essentiellement de la température et pouvant être calculées à l'aide des équations de Hamer (9) :

$$A = \frac{1,82483 \cdot 10^{+6}}{(\epsilon_T)^{3/2}}$$

$$B = \frac{50,2916 \cdot 10^{+8}}{(\epsilon_T)^{\frac{1}{2}}}$$

T et ϵ représentent respectivement la température absolue et la constante diélectrique de l'eau dans la variation en fonction de la température, exprimée en degrés Celsius est donnée par la relation de Malmberg et Maryott (9) :

$$\epsilon = 87,740 - 0,040008 t + 9,398 \cdot 10^{-4} t^2 - 1,410 \cdot 10^{-6} t^3$$

dans l'eau et à 20°C leurs valeurs sont alors

$$A = 0,5072 \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{l}^{\frac{1}{2}}$$

$$B = 3,28 \cdot 10^{+7} \text{ cm}^{-1} ; \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+\frac{1}{2}}$$

Tableau 1 - Valeur du coefficient a_i pour différents ions

Ion	$a_{i_{cm}} 10^8$	Ref	Ion	$a_{i_{cm}} 10^8$	Ref
H ⁺	9,0	(3)	CO ₃ ²⁻	5,4	(3)
OH ⁻	3,5	(3)	Ca ²⁺	5,0	(3)
CaOH ⁺	6,0	(3)	CaHCO ₃ ⁺	5,5	(3)
HCO ₃ ⁻	5,4	(3)	Mg ²⁺	5,5	(8)

I.1.5.2- LES ESPECES NEUTRES

En ce qui concerne les paires d'ions neutres (CaCO₃⁰, MgCO₃⁰ ...) nous admettrons, comme l'ont suggéré Garrels et Christ (10) que leur coefficient d'activité est égal à l'unité. En effet, peu d'études ont été consacrées à la détermination des coefficients d'activité de ces espèces.

Pour les molécules non dissociées en solution, nous avons retenu la relation empirique (3)

$$\text{Log } \gamma_i = K_i \cdot I$$

K_i est appelé coefficient de salinité, pour l'acide carbonique H₂CO₃ sa valeur est égale à 0,060

I.1.6- POURCENTAGE DES CARACTERISTIQUES CARBONIQUES DANS L'EAU

Les eaux naturelles ont en général un pH assez stable (6 < pH < 8,5) car elles contiennent à la fois de l'acide carbonique (H₂CO₃), du bicarbonate (HCO₃⁻) et carbonates (CO₃²⁻) la repartition en concentration de ces différentes espèces dans l'eau, dépend essentiellement du pH.

En posant : $\{CO_2\}_{total} = \{H_2CO_3\} + \{HCO_3^-\} + \{CO_3^{2-}\}$, il est alors possible en combinant cette équation avec celles des constantes d'équilibre K_1 et K_2 d'exprimer H₂CO₃, par exemple, en fonction de a_{H^+} et $a_{CO_2}_{total}$.

$$\begin{aligned}
 a_{\text{CO}_2}^{\text{total}} &= a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a_{\text{HCO}_3^-} + a_{\text{CO}_3^{2-}} \\
 &= a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{K_1 a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{K_2 a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \\
 &= a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \left(1 + \frac{K_1 \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2 \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + 1 \right)
 \end{aligned}$$

ou encore :

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{CO}_2}^{\text{total}}}{D} a_{\text{H}^+}^2$$

de même :

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{CO}_2}^{\text{total}}}{D} a_{\text{H}^+} K_1$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{a_{\text{CO}_2}^{\text{total}}}{D} K_1 K_2$$

Avec : $D = a_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + a_{\text{H}^+} K_1 \gamma_{\text{HCO}_3^-} + K_1 K_2 \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}$

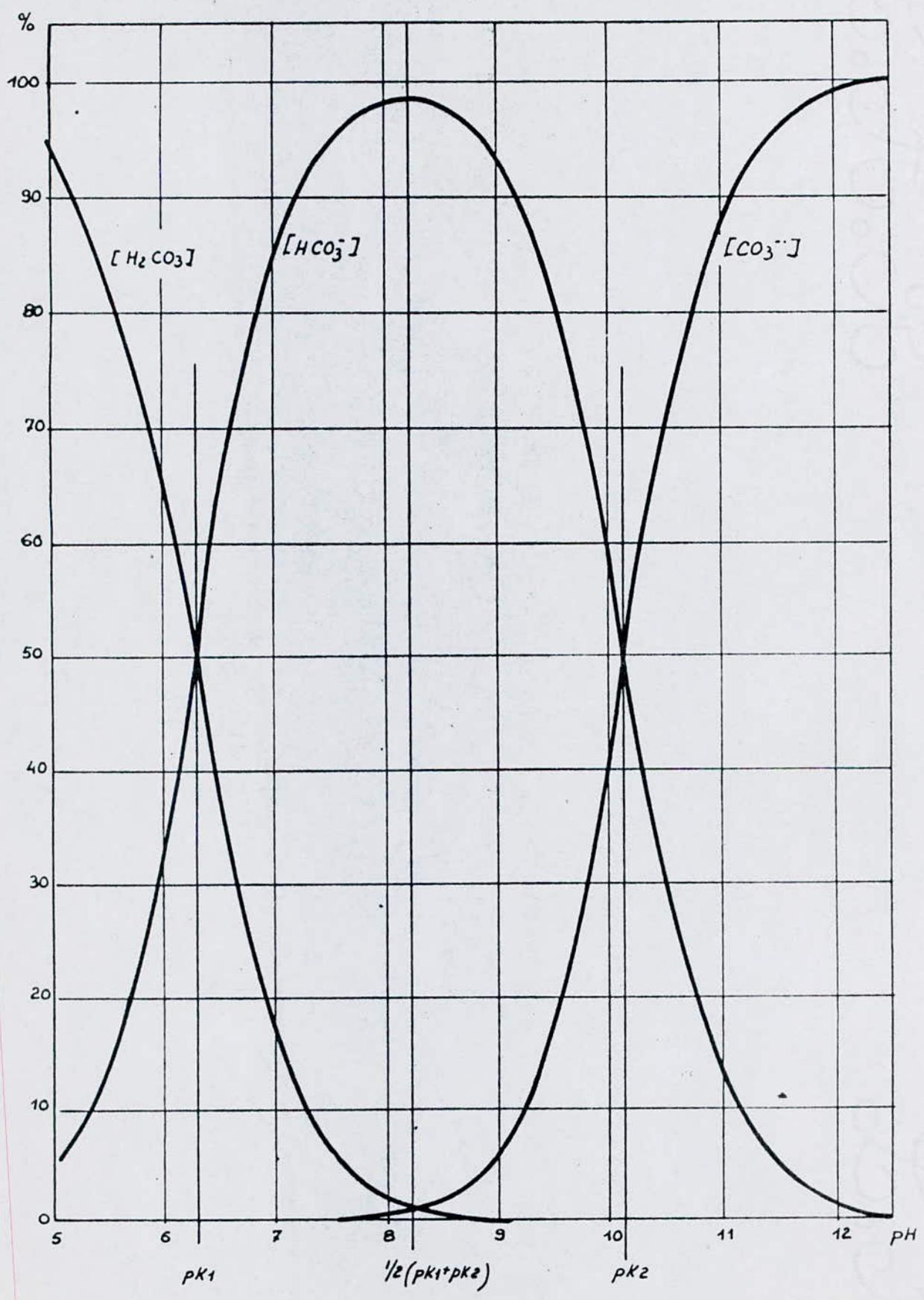
Ces équations montrent que lorsqu'on connaît le pH, la concentration en $\text{CO}_2^{\text{total}}$ et les constantes d'équilibre on peut déterminer la répartition des concentrations entre H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (voir fig.1) en fonction du pH

Cette courbe montre que :

- pour des $\text{pH} < 8,1$ ce qui est le cas fréquent des eaux naturelles, on a pratiquement un mélange d'acide carbonique et bicarbonates, la concentration en ions carbonates est négligeable,

- pour des $\text{pH} > 8,5$ la concentration en H_2CO_3 peut être négligée .

Fig.1 : POURCENTAGES DES CARACTERISTIQUES CARBONIQUES
COURBES DE REPARTITION (12)

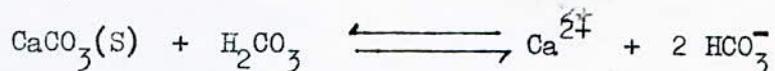


I.1.7- CARACTERES AGRESSIF ET INCRUSTANT D'UNE EAU

On distingue trois sortes d'eaux :

- eaux agressives qui attaquent le calcaire (CaCO_3),
- eaux équilibrées qui sont sans action sur le calcaire,
- eaux incrustantes (entartrantes) qui déposent du calcaire.

Le caractère agressif, équilibrant ou incrustant d'une eau est conditionné par la réaction réversible suivante :



dont le sens de déplacement, à une température donnée, dépend de la teneur en acide carbonique libre et de celle en ions hydrogencarbonatés .

La quantité d'acide carbonique nécessaire pour le maintien de cet équilibre est appelée acide carbonique équilibrant ou gaz carbonique équilibrant que l'on symbolise par CO_2eq .

Trois cas peuvent alors se présenter :

1- $\text{CO}_2\text{eq} < \text{CO}_2\text{disponible}$ l'eau sera alors riche en CO_2 et l'équilibre précédent sera de ce fait déplacé vers la droite provoquant ainsi la dissolution de CaCO_3 l'eau est alors dite agressive,

2- $\text{CO}_2\text{eq} = \text{CO}_2\text{disponible}$; l'eau sera alors sans action sur le calcaire et elle dite en équilibre,

3- $\text{CO}_2\text{eq} > \text{CO}_2\text{disponible}$: l'eau sera déficitaire en CO_2 et la réaction se déplace vers la gauche entraînant le dépôt de CaCO_3 : l'eau est alors dite incrustante

I.1.8- COMPORTEMENT DES SUSPENSIONS AQUEUSES DE CaCO_3 DANS LES EAUX AGRESSIVES

Le CaCO_3 peut se trouver en suspension dans une eau, soit qu'on l'y ait introduit soit qu'il apparaisse naturellement si l'eau est calcifiante .

Dans les eaux agressives, par contre les particules de CaCO_3 tendent à se dissoudre; c'est-à-dire que les ions calcium et carbonates passent en solution .

Dans les eaux agressives les particules de CaCO_3 présentent une charge

négative (12), et une double couche électrique, constituée comme le montre la figure 2 de quelques dizaines d'Angstroms apparait autour de chaque particules. Selon la théorie de Helmholtz, exposée par Souchay (13), la double couche résulte de l'attraction entre ions de charges opposées .

En conséquence le pH (14) au voisinage immédiat des parois des particules est inférieur au pH au sein de l'eau, l'écart entre les deux valeurs de pH pouvant être d'une unité ou même d'avantage si l'eau considérée est suffisamment agressive . Ce phénomène tend à accroître la vitesse de dissolution de CaCO_3 .

Au cours de la dissolution du carbonate de calcium, la charge négative de chaque particule augmente et s'annule lorsque l'eau atteint l'équilibre .

Corrélativement l'écart entre le pH de l'eau et le pH au droit de la couche positive externe des particules diminue et s'annule lorsque l'eau atteint l'équilibre calcocarbonique .

Enfin l'agressivité de l'eau diminue et disparaît lorsque l'équilibre calcocarbonique est obtenu, la vitesse peut d'ailleurs devenir extrêmement lente et l'équilibre n'être atteint qu'après un temps considérable .

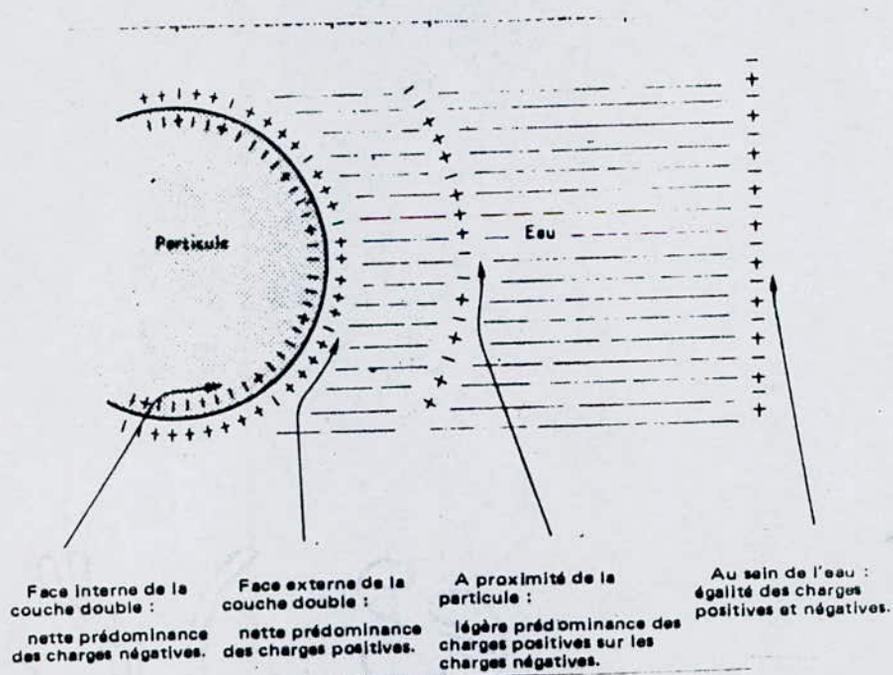


Fig.2 : Mécanisme d'attaque d'une particule de CaCO_3 par une eau agressive (15)

I.1.9- MODE DE REPRESENTATION DES
EQUILIBRES. CALCOCARBONIQUE

Il existe actuellement plusieurs représentations des courbes d'équilibre des eaux, selon les paramètres retenus pour leur établissement .

Parmi cet ensemble, citons :

- diagramme de Tillmans $(H_2CO_3) = f (\frac{1}{2} (HCO_3^-))$,
- diagramme de Schmitt $(Ca^{2+}) = f (pH)$,
- diagramme de Langelier,
- diagramme de Legrand et Poirier $CO_2T = f (Ca^{2+})$.

Pour notre étude nous avons choisi comme système de représentation le diagramme de Schmitt. Ce choix s'explique par l'importance de l'influence de la valeur du pH sur l'établissement de la courbe d'équilibre et par aussi le fait que ces grandeurs sont facilement accessibles expérimentalement : la concentration du calcium par spectrophotométrie de flamme ou par le dosage et l'acidité par la mesure du pH .

Nous allons donner ici un aperçu général sur ce modèle ainsi que sur celui de Legrand et Poirier qui est de nos jours le plus utilisé .

I.1.9.1- LE DIAGRAMME DE SCHMITT (3)

C'est l'un des des plus anciens diagrammes proposés. L'étude a d'abord été faite par Schmitt en 1955 puis reprise par Girard en 1970 .

Schmitt travailla à la température du laboratoire et choisit comme variables (Ca^{2+}) et le pH. Par combinaison des constantes apparentes d'équilibre, relatives aux concentrations molaires, K_1' , K_2' , K_e' et K_s' avec la relation d'électroneutralité d'une eau carboniquement pure écrite sous la forme :

$$2 (Ca^{2+}) + (H^+) = (OH^-) + (HCO_3^-) + 2 (CO_3^{2-})$$

Schmitt obtient comme expression de la courbe d'équilibre l'équation :

$$Ca^{2+} = \frac{K_e' - (H^+)^2 + \sqrt{[(H^+)^2 - K_e']^2 + 8 K_s' / K_2' \cdot (H^+)^3}}{4 (H^+)}$$

équation qui pour des pH inférieurs à 9, peut être simplifiée et s'écrire :

$$(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{\frac{K'_s (\text{H}^+)}{2 K'_2}}$$

A température constante, il est possible de tracer la courbe d'équilibre représentative $(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{pH})$ (fig.3), à condition :

- de connaître avec précision les valeurs des constantes K'_2 et K'_s ,
- de déterminer la force ionique du milieu qui dépend de la concentration molaire des espèces dissoutes.

Cette courbe partage le plan en deux régions correspondant respectivement au domaine des eaux agressives (en-dessous de la courbe) et à celui des eaux incrustantes (au-dessus de la courbe) .

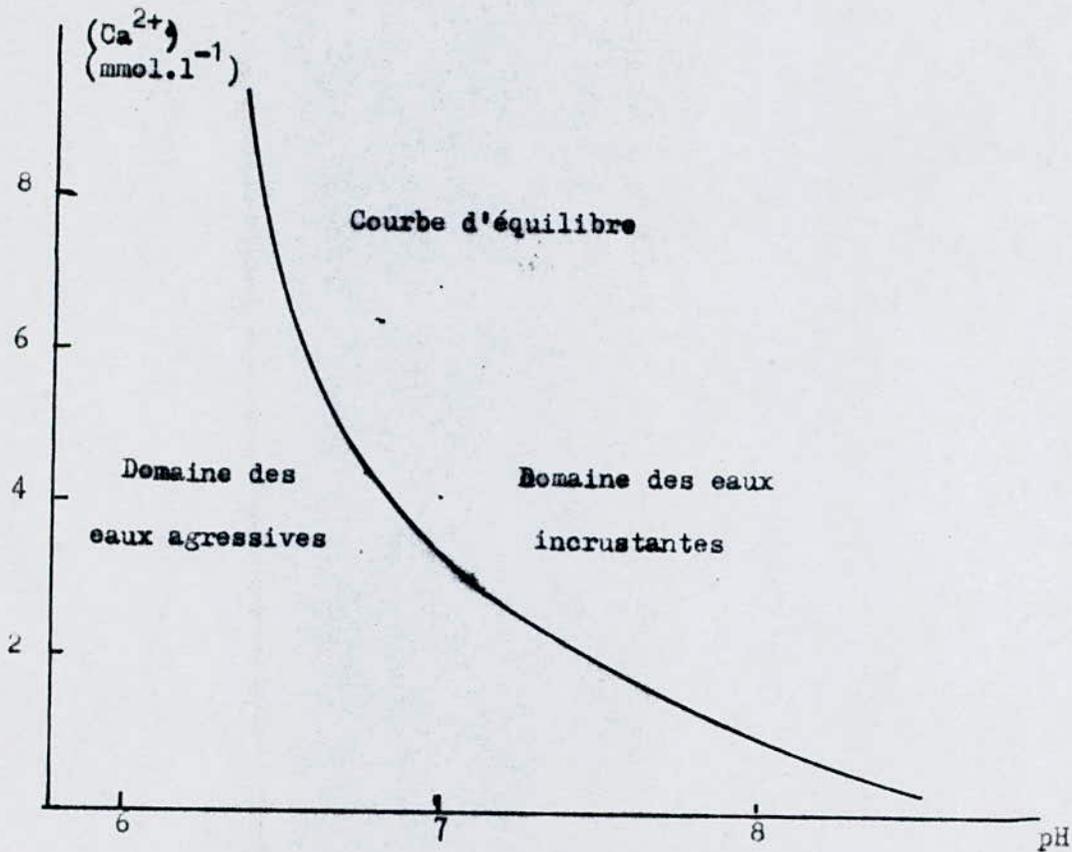


Fig.3 : Diagramme de Schmitt

I.1.9.2- LE DIAGRAMME DE LEGRAND
ET POIRIER (9)

Pour établir ce diagramme Legrand et Poirier font la distinction entre :

- les espèces participant aux équilibres calcocarboniques qu'ils nomment : éléments fondamentaux (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ et Ca^{2+}) ,
- celles qui confèrent à l'eau sa particularité et sont appelées éléments caractéristiques (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ) .

En désignant par N et P respectivement la somme des équivalents d'anions et des cations caractéristiques et en posant :

$$\lambda = \frac{N - P}{2}$$

et par combinant de l'équation d'électroneutralité avec celle relative au CO_2 total et celles des constantes d'équilibre : K_1' , K_2' , K_e' et K_s' , Legrand et Poirier ont obtenu une équation du type :

$$f (CO_2T, (Ca^{2+})) = 0$$

Cette relation traduisant la variation de CO_2 Total d'équilibre en fonction de la concentration molaire en calcium permet de tracer la courbe d'équilibre correspondante (fig.4) .

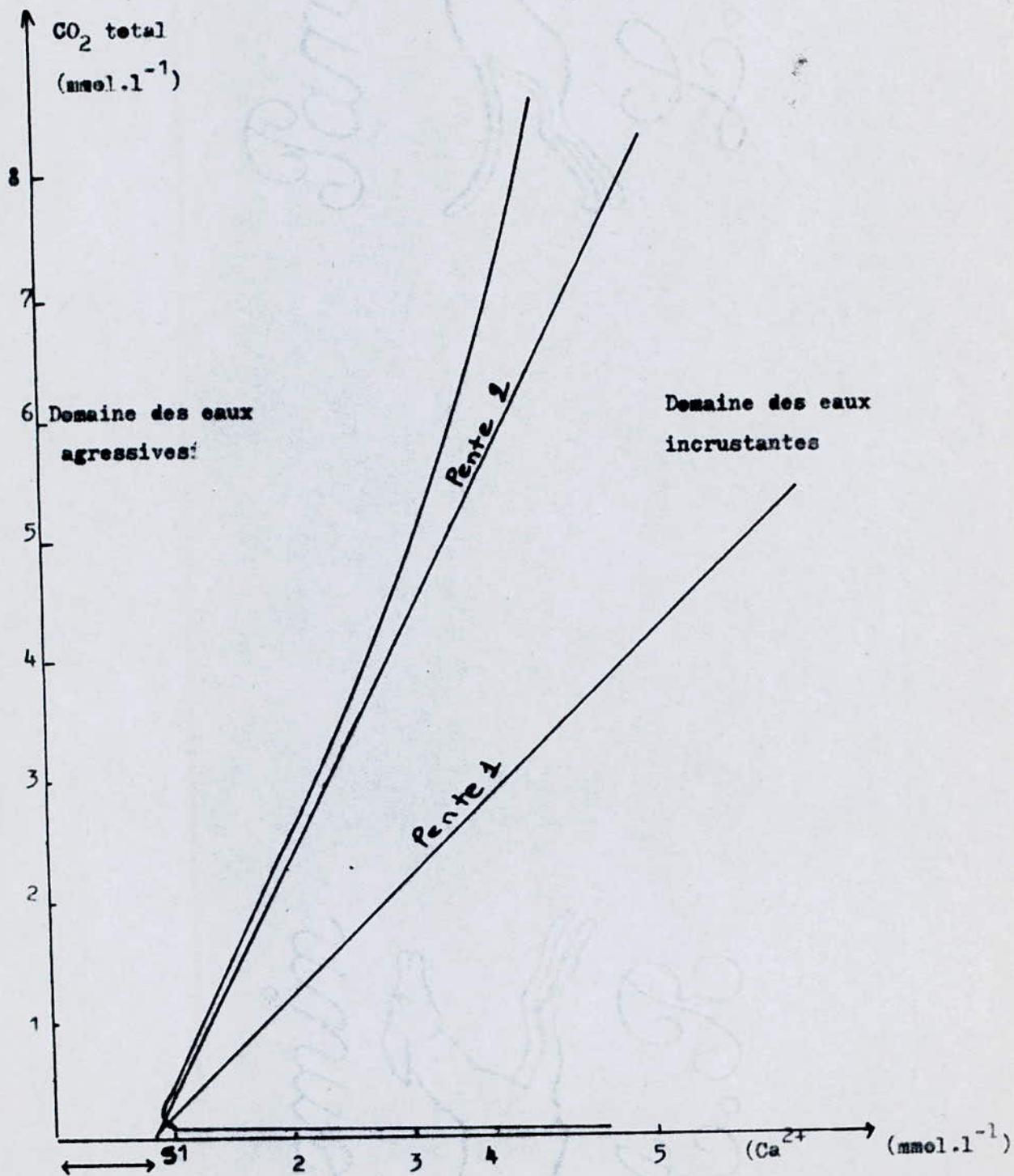


Fig.4 : Diagramme de Legrand et Peirier

II. 1- P R I N C I P E D E L' E X P E R I E N C E :

L'étude a été réalisée à la température de 20°C, en utilisant des solutions d'hydrogencarbonate de calcium : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ de concentrations connues obtenues par dissolution d'oxyde de calcium : CaO dans l'eau distillée additionnée de dioxyde de carbone

Le principe de l'expérience consiste à barboter du CO_2 dans de l'eau distillée, dans laquelle on a introduit préalablement une quantité connue d'oxyde de calcium.

La solution qui présente un aspect trouble au début devient de plus en plus limpide. On filtre alors cette solution à l'aide de filtre à papier afin d'éliminer les particules solides, puis on ajuste son pH aux environs de 6,30 par barbotage de CO_2 ou par barbotage d'azote si la quantité d'acide carbonique est trop importante.

Cette solution qui contient moins de 6 millimoles par litre d'hydrogencarbonate de calcium est alors agressive. On l'introduit alors dans une cellule de capacité 1,2 litre placée dans un bain thermo-régulé à 20°C et on ajoute un excès de calcite (0,5 g environ) après avoir amené la solution à la température voulue. La calcite est maintenue en suspension par agitation magnétique, on réalise ainsi un contact intime avec l'eau et une homogénéisation de la solution en cours d'étude.

Il en résulte dès les premières minutes, une élévation du pH est une augmentation simultanée de la teneur en calcium dissous (conséquence de l'attaque de ce sel par l'acide carbonique excédentaire) l'évolution cesse lorsque les conditions d'équilibre et d'égalité suivantes sont réalisées.



Il suffit alors, pour obtenir un point de la courbe d'équilibre, d'arrêter l'agitation, de mesurer le pH de la solution surnageante, de prélever et de filtrer quelques cm³ d'échantillon pour le dosage du calcium dissous.

Les autres points sont obtenus, soit en partant d'une autre solution de concentration initiale en calcium différente ou de pH différent. Pour s'assurer que la solution est effectivement à l'équilibre calcaire, chaque prélèvement destiné au dosage de calcium dissous n'est effectué qu'après avoir noté durant un temps suffisamment long la stabilité du pH

II-1.1 - D O S A G E D U C A L C I U M

Le dosage du calcium dissous a été réalisé par complexométrie à L'E.D.T.A, méthode utilisée pour le dosage du calcium dans les eaux souterraines, eaux de surface et eaux de boisson.

II.1.2- DETERMINATION DU pH

La mesure du pH a été réalisée en utilisant un pH mètre Philips digital munis d'une électrode en verre combinée. Le pH de l'électrode a été calibré à l'aide de trois solutionstampons de pH connu : 7,00 , 4,00 et 9,00.

Notons dès à présent que, suivant que la solution soit agitée ou non, des valeurs différentes de pH sont obtenues. Les écarts de quelques centièmes d'unité pH aux forces ioniques élevées augmentent avec les solutions de forces ioniques faibles (plus de 1/10 d'unité pH) .

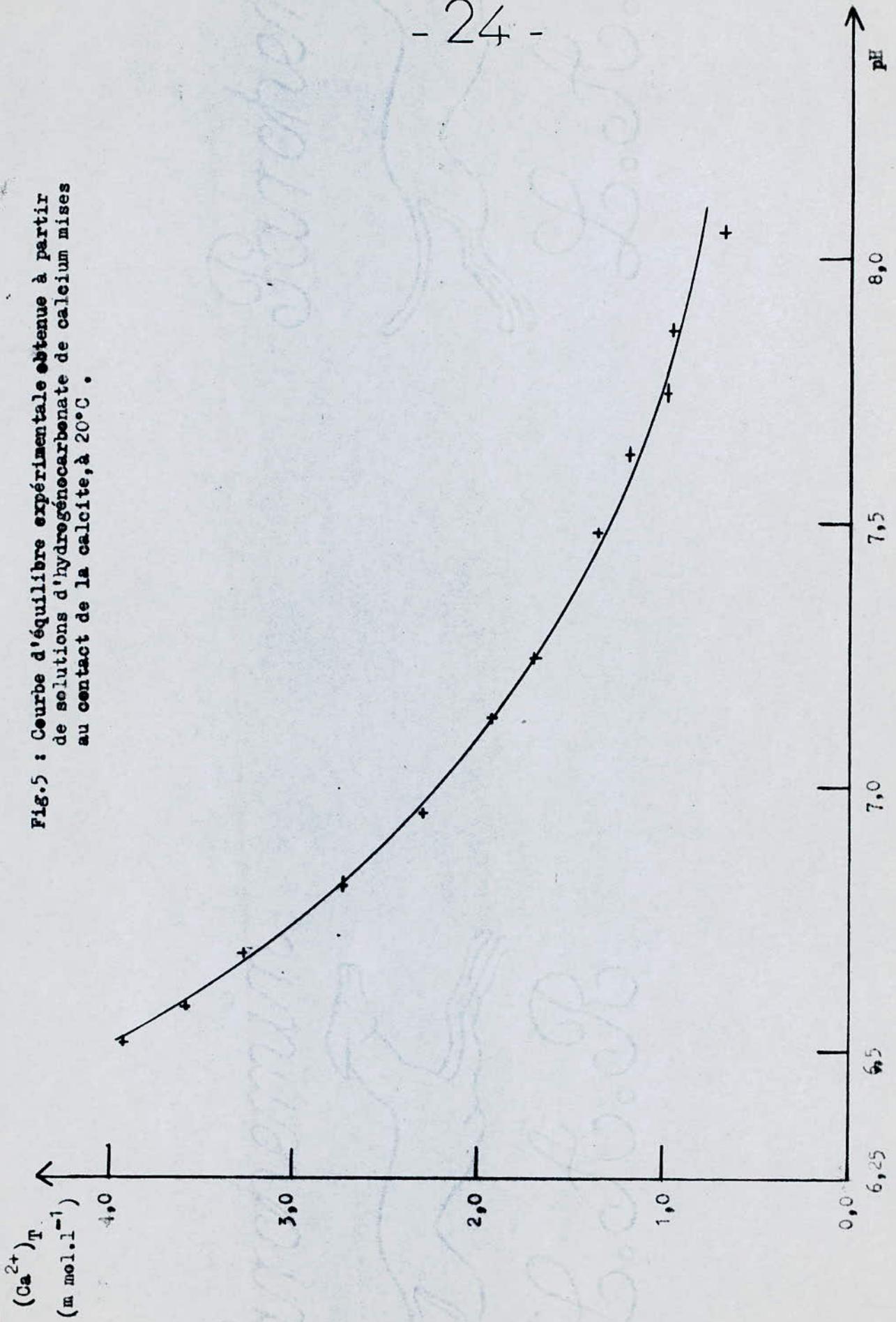
II.1.3- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous rapportons dans le tableau 2 ci-dessous un certain nombres de couples Ca^{2+} - pH extraits des valeurs expérimentales obtenues et illustrées par la fig.5 .

pH	$(Ca^{2+})_{mmol.l^{-1}}$	pH	$(Ca^{2+})_{mmol.l^{-1}}$
6,51	3,94	7,24	1,73
6,58	3,60	7,48	1,57
6,68	3,29	7,63	1,20
6,81	2,75	7,75	1,02
6,95	2,33	7,86	0,97
7,13	1,96	8,05	0,70

Tableau N°2 : Variation de la solubilité de la calcite en fonction du pH, à 20°C .

Fig.5 : Courbe d'équilibre expérimentale obtenue à partir de solutions d'hydrogénécarbonate de calcium mises au contact de la calcite, à 20°C .



Résoudre les problèmes des équilibres calcocarboniques des eaux naturelles par une approche mathématique en utilisant l'informatique est l'un des domaines les plus développés ces dernières années par les traiteurs d'eau .

Ce que l'on aurait pu qualifier d'utopie, il y a de cela seulement une décennie, est devenu aujourd'hui réalité grâce aux recherches effectuées par plusieurs auteurs : (3), (9) .

Ces auteurs se sont efforcés, en faisant appel à l'informatique de proposer des modèles mathématiques à partir desquels sont développés des algorithmes et programmes structurés, permettant aussi bien de se prononcer sur le caractère agressif qu'incrustant de l'eau, tracer la courbe d'équilibre et d'obtenir les renseignements nécessaires pour déterminer le traitement éventuel à envisager .

Dans ce chapitre nous nous proposons d'adapter à notre étude un modèle mathématique à partir duquel il nous sera possible de tracer la courbe d'équilibre théorique d'une eau agressive mise au contact de la calcite et de déterminer la composition de l'eau ainsi amenée à l'équilibre .

Cette méthode de calcul nécessite quelque soit les relations déterminées, l'utilisation d'une méthode itérative que l'informatique rend rapide et aisée .

Le principe de ces différents calculs tenant compte ou non de l'existence de paires d'ions est sommairement décrit dans ce chapitre .

III.1- DETERMINATION DE LA COURBE D'EQUILIBRE THEORIQUE ET DE LA COMPOSITION D'UNE EAU CARBONIQUEMENT PURE

III.1.1- EQUATION DE LA COURBE D'EQUILIBRE DANS LE SYSTEME Ca²⁺-pH SANS TENIR COMPTE DE L'EXISTANCE DE PAIRES D'IONS

Schmitt a développé son équation en utilisant les constantes d'équilibre apparentes. En ce qui nous concerne, nous considérerons les constantes d'équilibre vrai : K_1 , K_2 et K_s .

En combinant leurs équations respectives avec la relation d'électroneutralité, nous pouvons écrire :

$$2 (\text{Ca}^{2+}) + (\text{H}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{HCO}_3^-) + 2 (\text{CO}_3^{2-})$$

Or :

$$(\text{OH}^-) = \frac{K_e}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{a_{\text{H}^+} K_s}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_s}{a_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

Dans ces conditions, le deuxième membre de la relation d'électroneutralité peut se mettre sous la forme :

$$(\text{OH}^-) + (\text{HCO}_3^-) + 2 (\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_e}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} + \frac{a_{\text{H}^+} K_s}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{Ca}^{2+}}} + 2 \frac{K_s}{a_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

La relation de neutralité électrique devient en posant : $a_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} (\text{Ca}^{2+})$

$$2 (\text{Ca}^{2+})^2 + (\text{Ca}^{2+}) \left((\text{H}^+) - \frac{K_e}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} \right) - \frac{K_s}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \left(2 + \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right) = 0 \quad (a)$$

équation du second degré qui traduit la variation de la teneur en calcium libre dans une eau carboniquement pure et sans tenir compte de l'existence de paires d'ions. Pour un pH donné, la racine positive de cette équation donne la concentration en calcium dissous, à condition de connaître :

- la valeur des constantes d'équilibre à la température considérée,
- les coefficients d'activité des différentes espèces dissoutes, qui dépendent de la force ionique du milieu .

III.1.1.2- T R A I T E M E N T I N F O R M A T I Q U E

Dans l'équation de la courbe d'équilibre $f((Ca^{2+}), a_{H^+})$ figure d'une part les constantes K_s et K_e et d'autre part les coefficients d'activité qui eux même sont fonction de la force ionique, or, celle-ci ne peut être obtenue que si .. toutes les concentrations des espèces dissoutes sont connues.

La ~~détermination~~ de la teneur en Ca^{2+} , à un pH donné, nécessite donc au minimum un système à deux équations .

L'équation (a) peut cependant être résolue en faisant appel à une méthode itérative que, l'utilisation de l'informatique rend rapide et relativement aisée.

Le programme de calcul que nous avons utilisé et dont l'organigramme simplifié est représenté dans le tableau 3, ressemble à celui utilisé par Marchand et Coll. (9), est basé sur le principe suivant :

après avoir introduit la ~~valeur de la~~ température et choisi une valeur de pH, l'équation (a) est résolue une première fois en supposant tous les coefficients d'activité égaux à 1. On obtient alors une valeur approchée de (Ca^{2+}) , (H^+) , (OH^-) , (HCO_3^-) et (CO_3^{2-}) ainsi que de la force ionique; celle-ci est alors utilisée pour déterminer de nouveaux coefficients d'activité qui sont reportés dans les différentes équations afin de recommencer la série de calculs .

Le cycle est répété jusqu'à ce que les concentrations des différentes espèces demeurent constantes. Différents essais ont montré que cette condition était réalisée lorsque l'écart relatif entre deux valeurs de la force ionique devenait inférieur à 10^{-5} , tout calcul supplémentaire n'entraîne alors aucune modification notable des résultats .

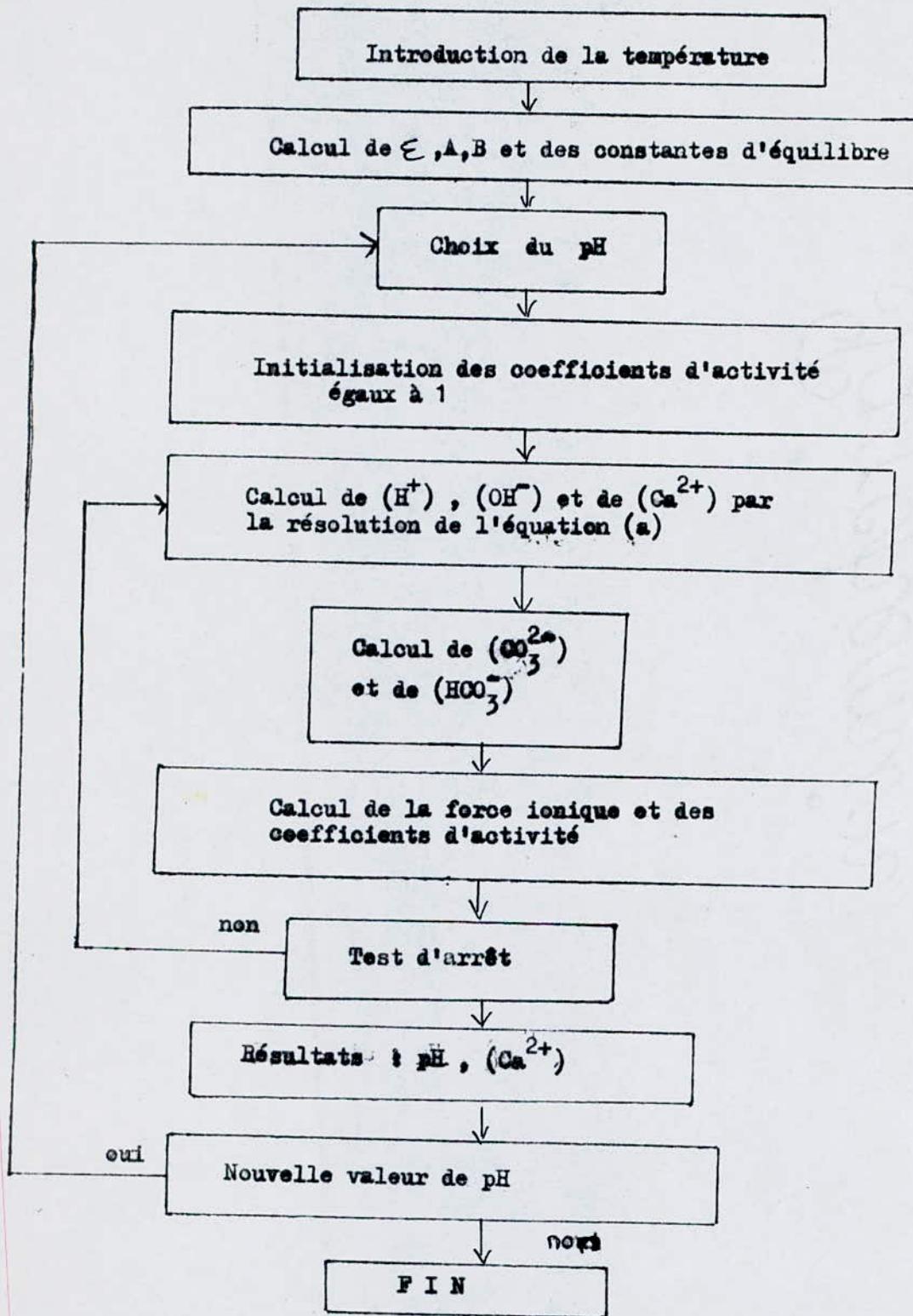


Tableau N°3 : Organigramme simplifié du programme de calcul de (Ca^{2+}) sans tenir compte des paires d'ions

III.1.2- EQUATION DE LA COURBE
D'EQUILIBRE DANS LE SYSTEME
(Ca²⁺)_T - pH EN TENANT COMPTE
DE L'EXISTANCE DE PAIRES D'IONS

Dans les calculs précédents nous avons simplifié le problème en supposant que tout le calcium dissous se trouvait sous forme d'ions libres Ca²⁺.

En réalité, le calcium (Ca²⁺)_T dosé ne fait aucune distinction entre le calcium libre Ca²⁺ et celui qui se trouve sous la forme associée.

En effet, nous devons prendre en considération les espèces CaHCO₃⁺ et CaCO₃⁰, car celle-ci peuvent exister en quantité non négligeable et par leur présence influencer sur la teneur en Ca²⁺ libre.

Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$(Ca^{2+})_T = (Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (CaCO_3^0)$$

$$2(Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (H^+) = (OH^-) + (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-})$$

Lorsque la solution est à l'équilibre calcocarbonique, les activités de CaHCO₃⁺ et CaCO₃⁰ peuvent être obtenues par combinaison des équations donnant K₃, K₄, K₂ et K_S (Cf. I.1.4) :

$$a_{CaHCO_3^+} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{K_3} = \frac{K_S}{K_2 K_3}$$

$$a_{CaCO_3^0} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_4} = \frac{K_S}{K_4}$$

En remplaçant CaHCO₃⁺ et CaCO₃⁰ par leurs valeurs respectives et en posant $\gamma_{CaCO_3^0} = 1$ pour les raisons précisées au début de mémoire, l'équation d'électroneutralité devient :

$$2(Ca^{2+}) + \frac{K_S a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + (H^+) - \frac{K_e}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} =$$

$$\frac{K_S}{(Ca^{2+})} \left(\frac{2}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} + \frac{a_{H^+}}{K_2 \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{HCO_3^-}} \right)$$

Soit encore :

$$2 (Ca^{2+})^2 + (Ca^{2+}) \left(\frac{K_s a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + (H^+) - \frac{K_e}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} \right) - K_s \left(\frac{2}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} + \frac{a_{H^+}}{K_2 \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} \right) = 0 \quad (b)$$

équation du second degré qui traduit la variation de la teneur en Ca^{2+} libre en fonction du pH.

On peut également exprimer la variation de la teneur en calcium total dissous $(Ca^{2+})_T$ en fonction du pH :

$$(Ca^{2+})_T = (Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (CaCO_3^{\circ})$$

remplaçant $CaHCO_3^+$ et $CaCO_3^{\circ}$ par leurs expressions respectives :

$$(Ca^{2+})_T = (Ca^{2+}) + \frac{K_s a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + \frac{K_s}{K_4}$$

ou encore

$$(Ca^{2+}) = (Ca^{2+})_T - \frac{K_s a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} - \frac{K_s}{K_4} \quad (I)$$

Dans ces conditions, le premier membre de la relation d'électroneutralité devient :

$$2 (Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (H^+) = 2 (Ca^{2+})_T - \frac{K_s a_{H^+}}{K_2 K_3} -$$

$$\frac{2 K_s}{K_4} + (H^+) \quad (II)$$

Quant au second membre, par application de K_2 , K_e et k_s il s'écrit :

$$2 (CO_3^{2-}) + (HCO_3^-) + (OH^-) = \frac{K_s}{(Ca^{2+})} \left(\frac{K_e}{2} + \right.$$

$$\left. \frac{a_{H^+}}{K_2 \gamma_{HCO_3^-} \gamma_{Ca^{2+}}} \right) + \frac{K_e}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} \quad (III)$$

Egalons (II) et (III) et remplaçant (Ca^{2+}) par sa valeur donnée en (I), il vient alors :

$$\begin{aligned}
 & 2 (Ca^{2+})_T^2 - (Ca^{2+})_T \left(\frac{3 K_s a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + 4 \frac{K_s}{K_4} - (H^+) + \frac{K_e}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} \right) \\
 & + \frac{3 K_s^2 a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + \left(\frac{K_s}{K_3} \right)^2 \left(\frac{a_{H^+}}{K_2 \gamma_{CaHCO_3^+}} \right)^2 + 2 \left(\frac{K_s}{K_4} \right)^2 \\
 & - \frac{K_s a_{H^+}}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + (H^+) - \frac{K_s}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} - \frac{K_s}{K_4} \left((H^+) - \frac{K_e}{a_{H^+} \gamma_{OH^-}} \right) \\
 & - K_s \left(\frac{2}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} + \frac{a_{H^+}}{K_2 \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{HCO_3^-}} \right) = 0 \quad (IV)
 \end{aligned}$$

III.1.2.1 - T R A I T E M E N T I N F O R M A T I Q U E

L'équation (IV) du second d° permet de tracer la courbe d'équilibre dans le système $(Ca^{2+})_T$ -pH à condition de connaître outre la valeur des constantes d'équilibre, celles des coefficients d'activité qui dépendent de la force ionique du milieu et qui ne peuvent être atteintes comme précédemment que par une méthode itérative .

On détermine d'abord la concentration en Ca^{2+} libre par résolution de l'équation (b), puis celles des autres espèces dissoutes : (H^+) , (OH^-) , (HCO_3^-) , $(CaHCO_3^+)$ et (CO_3^{2-}) en utilisant leurs équations respectives : $(CaHCO_3^+)$ à l'aide de l'équation de K_3 , (HCO_3^-) à l'aide de l'expression de K_2 et (CO_3^{2-}) à l'aide du produit de solubilité K_s . On déduit alors de ces valeurs celles des forces ioniques puis on détermine celles des espèces neutres dissoutes : $(CaCO_3^0)$ qui est constante et égale à $\frac{K_s}{K_4}$ et H_2CO_3 à l'aide de l'expression de k_1

Tous ces calculs permettent d'accéder au pH considéré à la valeur de $(Ca^{2+})_T$ dans une ^{eau}carboniquement pure. Dans le tableau N°4 nous donnons l'organigramme simplifié du programme utilisé .

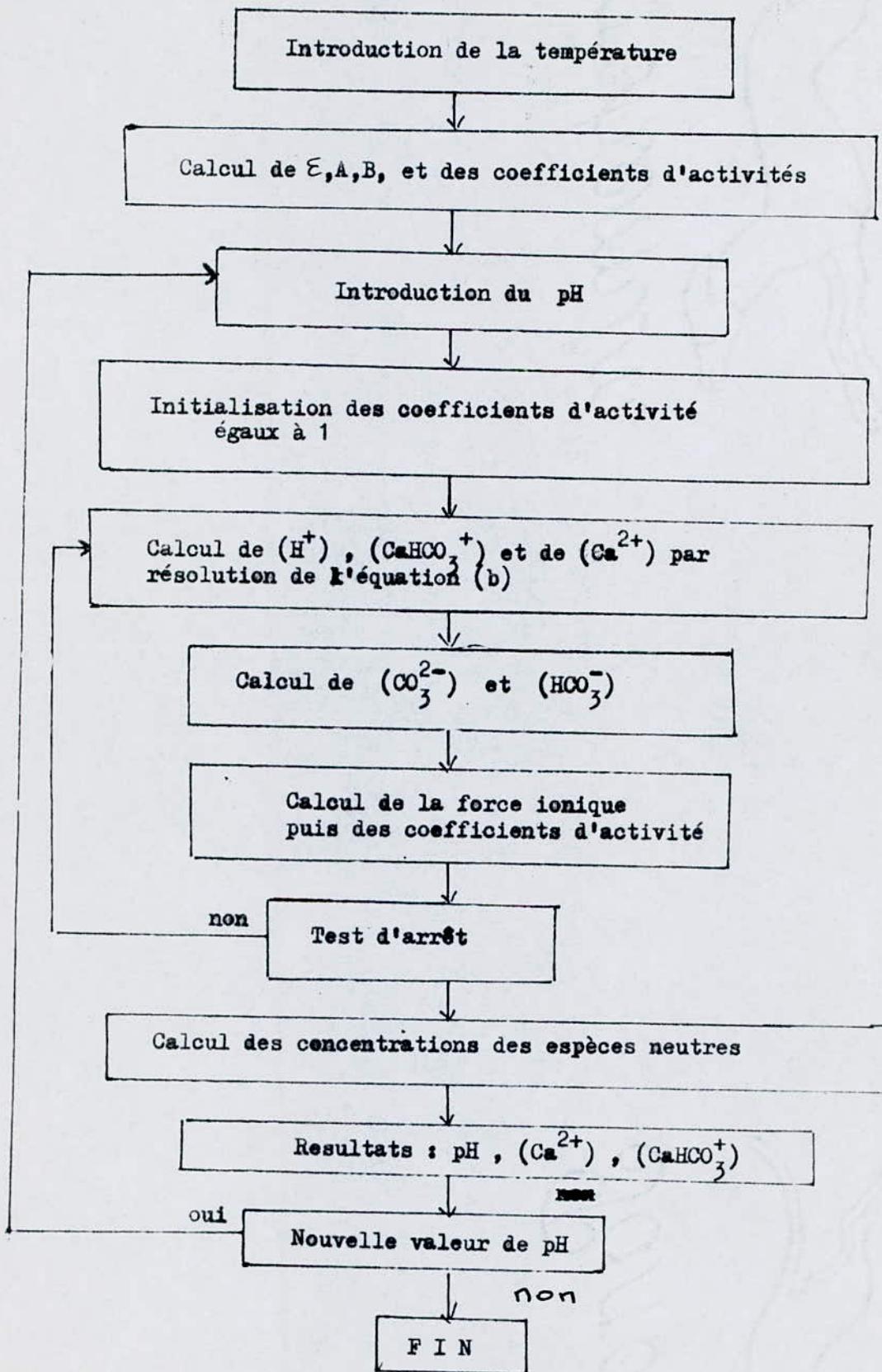


Tableau N°4 : Organigramme simplifié du programme de calcul de (Ca^{2+}) en présence de paires d'ions

IV.1- CONFRONTATION DES COURBES D'EQUILIBRE THEORIQUES ET EXPERIMENTALES

En partant de conditions initiales identiques: température, nature des solutions, on peut représenter dans un même plan Ca^{2+} - pH les courbes d'équilibre expérimentales et théoriques.

Le tracé de ces courbes d'équilibre montre que l'accord n'est pas toujours satisfaisant entre la théorie et l'expérience et que des divergences existent.

Dans un premier temps nous avons représenté sur un même graphe (Fig.6) la courbe d'équilibre expérimentale et la courbe d'équilibre théorique obtenue en supposant le calcium dissous sous forme libre.

Ce tracé nous conduit aux comparaisons suivantes:

- La courbe d'équilibre s'écarte de la courbe expérimentale. Cette dernière montre en effet que la solubilité du solide en équilibre avec la solution est nettement plus grande que celle de la calcite.

- Les écarts observés sont beaucoup plus importants pour les faibles forces ioniques.

Nous avons alors pensé que cet écart provenait du fait qu'on ait pas pris en considération la formation de paires d'ions.

La figure (7) sur laquelle nous avons rapporté la courbe d'équilibre expérimentale et théorique obtenue en présence de paires d'ions montre qu'il y a une amélioration, en effet:

- l'écart entre les deux courbes se minimise vers les forces ioniques élevées alors que pour les faibles forces ioniques, la divergence entre les deux courbes persiste.

Afin d'illustrer l'importance de l'effet de ces paires d'ions sur l'établissement de la courbe d'équilibre nous avons rapporter sur la même figure (7) la courbe d'équilibre théorique obtenue en absence de paires d'ions, nous constatons alors que pour les solutions à forces ioniques élevées ($I > 3,9 \text{ mmol.l}^{-1}$) cette courbe s'écarte de la courbe d'équilibre théorique obtenue en présence de paires d'ions, alors que pour les solutions peu minéralisées ($I < 3,9 \text{ mmol.l}^{-1}$) qui correspondent à des pH supérieurs à 8 les deux courbes se confondent.

Fig.6 : Confrontation des courbes d'équilibre théoriques et expérimentales .

- (1) Courbe d'équilibre théorique obtenue en absence de paires d'ions .
- (2) Courbe d'équilibre expérimentale .

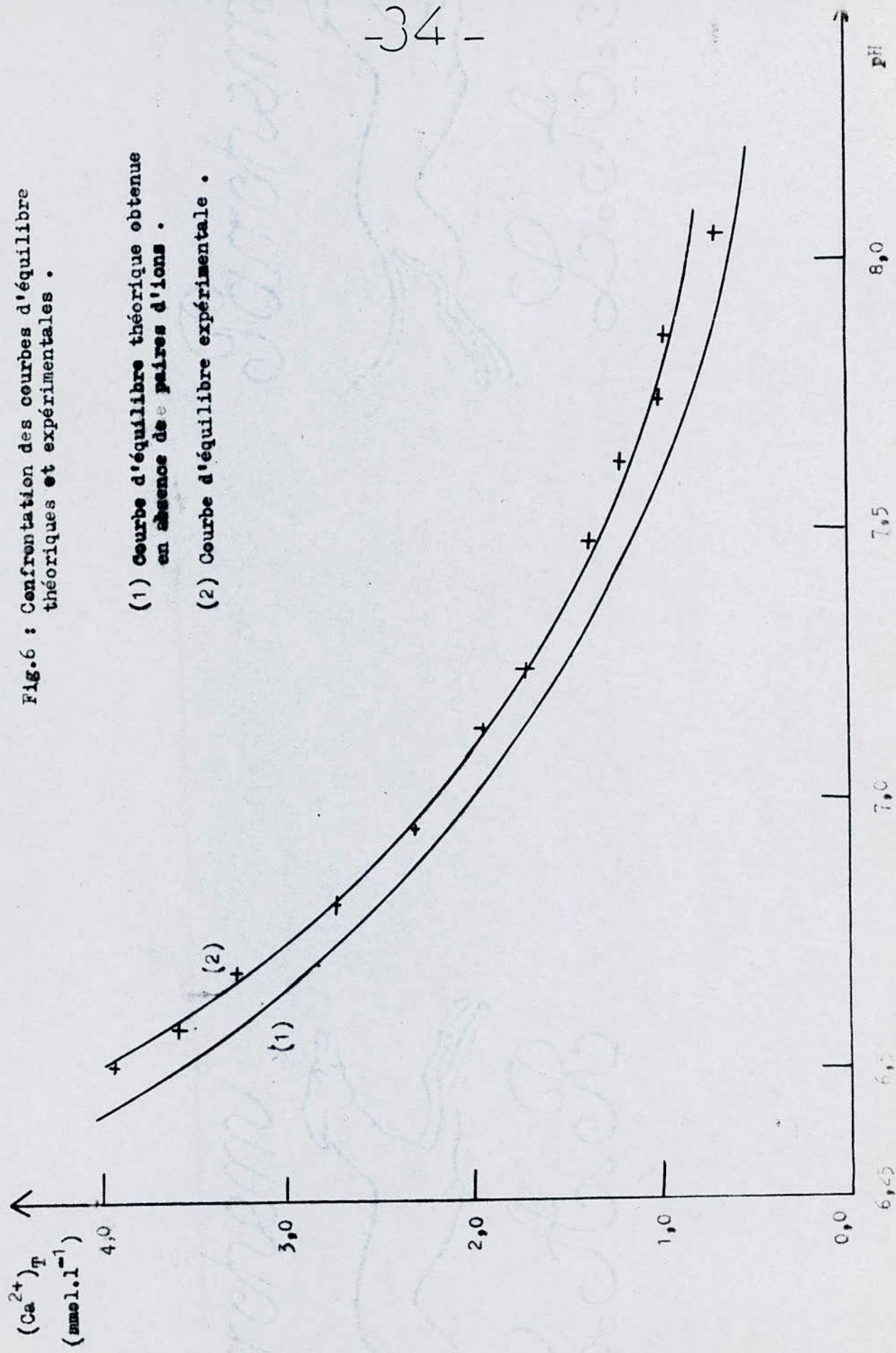
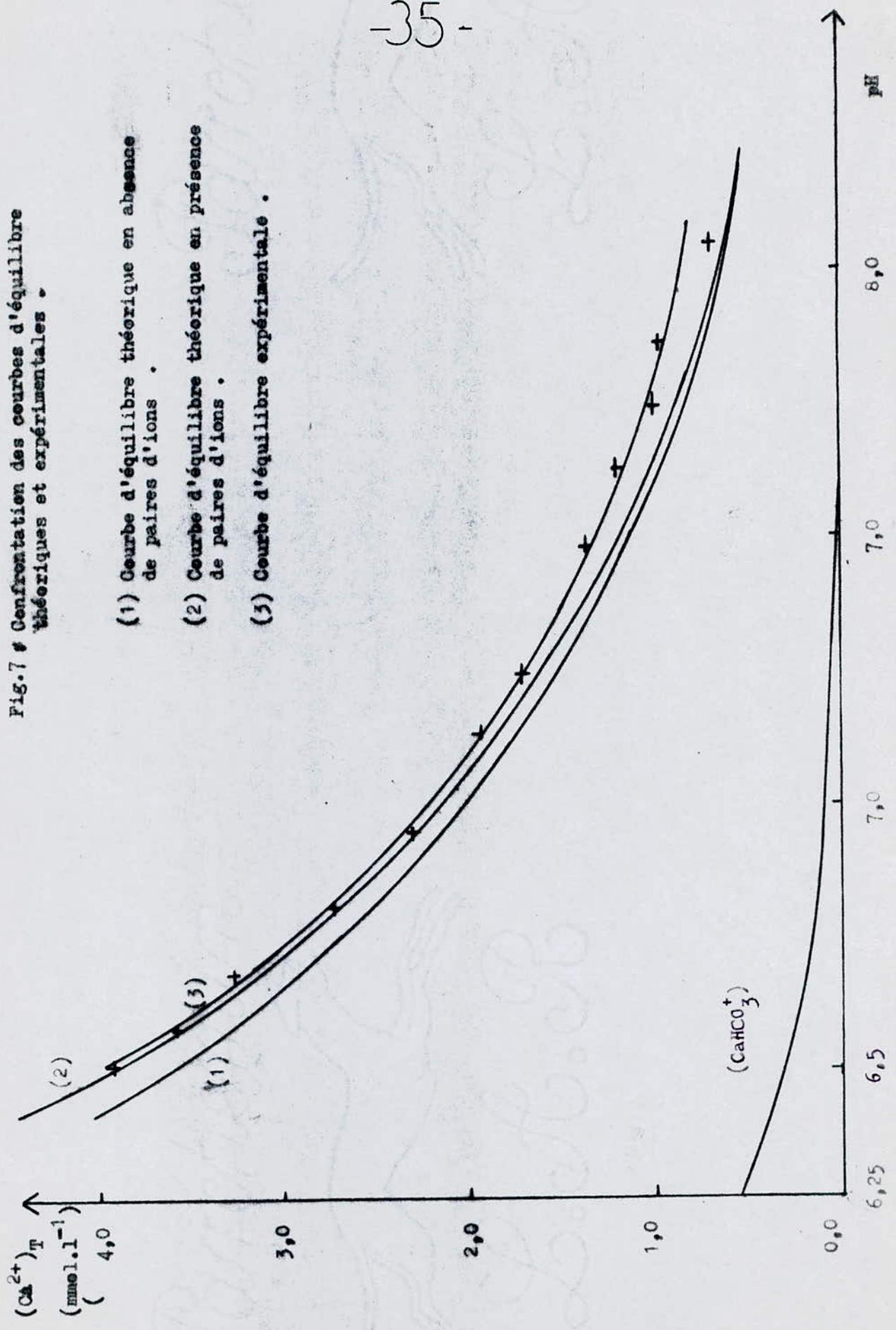


Fig.7 # Confrontation des courbes d'équilibre théoriques et expérimentales .

- (1) Courbe d'équilibre théorique en absence de paires d'ions .
- (2) Courbe d'équilibre théorique en présence de paires d'ions .
- (3) Courbe d'équilibre expérimentale .



A titre indicatif nous avons rapporté sur la même figure la variation de CaHCO_3^+ en fonction du pH, quant à CaCO_3^0 sa faible valeur :

$$a_{\text{CaCO}_3^0} = \left(\text{CaCO}_3^0 \right) = \frac{K_s}{K_4} = 5,39 \text{ mmol. l}^{-1}$$

explique à la fois qu'il nous a ~~pas~~ été possible de faire apparaître ce composé sur la figure (7), et que certains auteurs l'aient négligée dans leurs études. Dans le tableau (5) nous avons rassemblé les valeurs des différentes espèces du système $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

En tenant compte des paires d'ions, on arrive donc à avoir une meilleur concordance théorie - expérience, notamment pour des pH inférieurs à 7,3, comme le montre la figure (7), mais l'écart persiste pour des pH supérieurs à 7,3.

On est donc tenté de relier cette différence entre les deux courbes à soit:

- 1°) Le modèle mathématique qui n'intègre pas tous les paramètres.
- 2°) Les résultats expérimentaux qui comportaient des erreurs. Erreurs pouvant provenir soit de la mesure du pH soit du dosage du calcium.

Mais c'est cette dernière hypothèse qui a retenu notre attention. En effet, les divergences observées se manifestent pour les solutions faiblement concentrées caractérisées par de faibles concentrations en calcium. Des erreurs peuvent donc surgir dans la détermination exacte en calcium. Mais l'erreur expérimentale essentielle ne peut être attribuée qu'à la mesure du pH, d'autant plus que comme nous l'avons déjà signalé des difficultés apparaissent dans la détermination des pH, entre autres dans la mesure du pH des solutions faiblement concentrées où nous avons constaté des écarts pouvant aller jusqu'à plus de 2/10 d'unité pH selon que la solution est agitée ou non, contrairement aux solutions concentrées où l'écart ne dépasse pas quelques centièmes d'unité pH. De plus les coordonnées des points à l'équilibre accusent des pH nettement supérieurs à ceux des eaux de départ pour le cas de solutions faiblement concentrées contrairement à ce que l'on remarque pour les solutions dont la teneur initiales en calcium est forte et pour lesquelles les valeurs du pH, même à l'équilibre, demeurent voisine de ceux des eaux de départ.

Nous pouvons donc conclure que, malgré les soins apportés aux conditions opératoires, des anomalies persistent au niveau de la pH métrie, des études effectuées récemment (4) ont d'ailleurs confirmé cette hypothèse, il a en effet été démontré que le problème se situe au niveau du choix appropriés d'électrodes, les électrodes à manchon donnaient des résultats très satisfaisant contrairement aux électrodes combinées à jonction poreuse qui elles conduisaient à des fluctuations dans les lectures de pH.

Tableau N° 5 - Répartition, en fonction du pH des différentes espèces du système Ca^{2+} - CO_2 - HCO_3^- dans une eau carboniquement pure à 20° C

pH	(Ca^{2+}) mmol/l.	$(\text{Ca}^{2+})_T$ mmol/l.	(Ca HCO_3^+) mmol/l.
6,2	5,12	5,74	$6,17 \cdot 10^{-1}$
6,4	4,06	4,46	$3,89 \cdot 10^{-1}$
6,6	3,23	3,48	$2,146 \cdot 10^{-1}$
6,8	2,57	2,73	$1,55 \cdot 10^{-1}$
7,0	2,04	2,14	$9,79 \cdot 10^{-2}$
7,4	1,29	1,33	$3,89 \cdot 10^{-2}$
7,8	0,81	0,83	$1,55 \cdot 10^{-2}$
8,00	0,64	0,66	$9,79 \cdot 10^{-3}$
8,20	0,51	0,52	$6,17 \cdot 10^{-3}$

La concentration de Ca CO_3 est constante et égale à $5,39 \cdot 10^{-3}$ mmol.l⁻¹

CONCLUSION

Ce travail a eu pour objet l'étude critique de quelques méthodes analytiques, notamment la pH métrie couramment utilisée dans l'analyse des eaux. L'application d'un modèle mathématique déjà établi a permis de mettre en évidence ces difficultés ainsi que d'apporter des corrections lors de la prise en compte ou non des paires d'ions principalement CaHCO_3^+ et CaCO_3^0 .

Pour cela nous avons utilisé comme support d'investigation le tracé de la courbe d'équilibre de Schmitt dans le système Ca^{2+} - pH dans le cas d'une eau carboniquement pure.

Dans ce but nous avons :

1- déterminé expérimentalement, à la température de 20°C, la courbe d'équilibre d'eau agressives mises au contact de la calcite.

2- appliqué un modèle mathématique déjà établi rendant compte des résultats expérimentaux.

D'après les écarts constatés lors de la comparaison théorie-expérience, il ressort que pour :

- Les eaux de forces ioniques relativement élevées, la divergence entre la courbe d'équilibre théorique et expérimentale est imputable à la négligence des paires d'ions déjà signalés.

- Les eaux de faibles forces ioniques font apparaître des imprécisions au niveau de la mesure du pH ou les écarts peuvent dépasser le 1/10 d'unité.

Ces observations ont d'ailleurs été confirmées par des travaux antérieurs, ce qui laisse suggérer que pour une meilleure précision des résultats, de travailler avec deux méthodes analytiques parallèles.

En Conclusion, nous retiendrons que :

- bien que cette étude ait portée sur des eaux synthétiques, à la température de 20°C, on conçoit aisément qu'elle puisse être élargie à d'autres milieux et d'autre température.

- La modélisation de système plus complexes que ceux étudiés ici doit être possible

BIBLIOGRAPHIE

- 1- L.LEGRAND , G.POIRIER ,et P.LEROY , "les equilibres carboniques et l'equilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles" , Eyrols , Paris, 1981
- 2- L.LEGRAND et G.POIRIER , "Chimie des eaux" , Eyrols , 1976 .
- 2- M.TARDAT-HENRY et J.P.BAUDRY , "Chimie des eaux" , Le Griffon d'Argile , INC , 1985 .
- 3- M.LE GUYADER , G.DORANGE , A.MARCHAND et H.HANOUN , Bull.Soc.Chim. , Fr , 1983 , 9-10 , I-203 .
- 4- M.DROUICHE , Thèse , 1987 .
- 5- M.POURBAIX , "Lecon de corrosion électrochimique" , Centre Belge d'Etude de la Corrosion , Cebelcor , 2é Ed , 1975 .
- 6- M.LE GUYADER , G.DORANGE et A.MARCHAND , Bull.Soc.Chim. , Fr , 1984 , 4 , 636 .
- 7- Document Norme AFNOR , 1984 .
- 8- A.MARCHAND , G.DORANGE , C.R.Acad.Sci , 1984 7299 .
- 9- A.MARCHAND , G.DORANGE et M.LE GUYADER , Tribune du Cebedeau , 1985 , 38 , 99.
- 10- R.MGARRELS et C.L.CHRIST , "Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses" , Gauthier-Villars , Paris , 1967
- 11- J.PERIERES , La technique de l'eau , 1976 .
- 12- L.LEGRAND et P.LEROY , La technique de l'eau et de l'assainissement , 1979 , 394 , 19 .
- 13- P.SOUCRAY , "Chimie-Physique Thermodynamique-Chimique" , Masson , 1967 .

