

MINISTERE DE L'EDUACTION NATIONALE

12/93

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE D'EAUX AGRESSIVES MISES
AU CONTACT DU CARBONATE DE CALCIUM
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'ION
MAGNESIUM / MODELISATION**

Etudié par: OUAZENE Naïma

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente : Mme TILIOUINE
Promoteur : Mr DROUCHE
Examineurs : Melle HADDOUD
Mr MAZIGHI
Mr CHERGUI

PROMOTION 93

ENP, 10 Avenue Hacen Badi El-Harrachi - ALGER-

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

SUJET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'EAUX AGRESSIVES MISES
AU CONTACT DU CARBONATE DE CALCIUM
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'ION
MAGNESIUM / MODELISATION

Étudié par: OUAZENE Naïma

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente : Mme TILIOUINE
Promoteur : Mr DROUCHE
Examineurs : Melle HADDOUD
Mr MAZIGHI
Mr CHERGUI

PROMOTION 93

ENP, 10 Avenue Hacén Badi El-Harrach - ALGER-

Remerciements

Avant tout je tiens, à remercier
Madame Tiliouine pour avoir accepté
de présider ce jury. Messieurs Chergui
et Mazighi, Mademoiselle Haddoud, pour
avoir accepté d'examiner ce travail.
Enfin je remercie Monsieur Drouiche
pour avoir proposé ce sujet.

Sommaire

INTRODUCTION

CHAPITRE I : RAPPELS

I.1. AGRESSIVITE DES EAUX ASPECT THERMODYNAMIQUE

I.1.1. Le système $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$:

I.1.1.1. Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure.

I.1.1.2. Dissociation de l'acide carbonique

I.1.2. Le système $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

I.1.2.1. Dissolution du carbonate de calcium dans l'eau pure.

I.1.2.2. Eau agressive, à l'équilibre, incrustante

I.1.3. Associations d'ions : Ions complexes - paires d'ions.

I.1.4. Les coefficients d'activité.

I.1.4.1. les espèces ioniques.

I.1.4.2. les espèces neutres.

I.1.5. Influence de l'ion magnésium sur l'équilibre calcocarbonique.

I.1.6. Modes de représentation des équilibres calcocarboniques

I.1.6.1. Le diagramme de SCHMITT

I.1.6.2. le diagramme de Legrand et Poirier

I.2 AGRESSIVITE DES EAUX ASPECT CINETIQUE

I.2.1. vitesse d'évolution

I.2.2. mécanisme d'évolution

CHAPITRE II

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COURBES D'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

II.1. Mode Opératoire

II.1.1. Reacteur utilisé

II.1.2. Mesure du pH

II.1.3. système de filtration.

II.1.4. Dosage du calcium et du Magnésium.

II.1.5. Analyse des phases solides.

II.1.5.1. L'analyse chimique

II.1.5.2. Observation au microscope électronique

* Remarques

II.2. Résultats Expérimentaux.

CHAPITRE III

TRAITEMENT MATHEMATIQUE

- III. 1. Détermination de la composition d'une eau carboniquement pure à l'équilibre calcocarbonique
- III. 1.1. Equation de la courbe d'équilibre dans le système $(Ca^{2+})_T$, pH.
- III. 1.2. Résolution mathématique (programme EAUCA)
- III. 2. Détermination de la composition théorique d'une eau magnésienne à l'équilibre calcocarbonique.
- III. 2.1. Equation de la courbe d'équilibre dans le système $(Ca^{2+})_T$, pH.
- III. 2.2. Résolution mathématique (programme EAUMG).

CHAPITRE IV

CONFRONTATION DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

- IV. 1. Cas de l'eau carboniquement pure.
- IV. 2. Cas de l'eau magnésienne.

Conclusion

Annexe

Bibliographie.

INTRODUCTION

Durant leur parcours aérien et souterrain, les eaux naturelles dissolvent de très nombreux corps chimiques. En dehors des gaz dissous, des molécules de l'acide carbonique et des ions Ca^{++} , H^+ , OH^- , CO_3^- et HCO_3^- que l'on retrouve systématiquement, des quantités plus ou moins importantes d'autres espèces peuvent être présentes telles que: Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^- , Cl^- , NO_3^- ,...

Certaines eaux sont susceptibles par des phénomènes assez complexes, de développer des réactions conduisant à la dissolution du carbonate de calcium, ou à sa précipitation, ces phénomènes d'agressivité ou d'entartrage dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que: la température, le pH et la minéralisation.

En conséquence, avant l'utilisation d'une eau, il est nécessaire de lui faire subir un certain nombre de traitements, tant pour lui ôter son caractère agressif, corrosif, vis-à-vis du réseau public de distribution, incrustant, que pour la rendre conforme aux normes et recommandations des organismes internationaux (OMS, CEE,...)

La solution de ce problème qui nécessite la pratique du calcul des équilibres chimiques, fait partie des connaissances indispensables à quiconque se trouve confronté aux multiples problèmes de traitement des eaux.

De très nombreux auteurs se sont attachés à cette importante question. Il en est résulté la mise au point de procédés de calcul et de nombreux diagrammes ont été proposés pour juger de l'état d'une eau vis-à-vis du carbonate de calcium et de son évolution.

Ces diagrammes reposent sur la représentation des paramètres fondamentaux tels que: pH, Ca^{++} , CO_2 ,... dans un système de coordonnées rectangulaires.

Mais il faut préciser que de nombreuses inexactitudes s'attachent à ces graphiques, vues les approximations et simplifications préconisées pour l'étude mathématique de l'équilibre calcocarbonique.

A présent la complexité des opérations mathématiques liées au traitement général des équilibres chimiques n'est plus un facteur propre à décourager la recherche dans ce domaine, vu le développement prodigieux de l'instrumentation de calcul.

Pour tenter d'apporter une contribution à ce sujet, on se propose d'étudier la variation de la solubilité du carbonate de calcium en fonction du pH dans des eaux agressives bicarbonatées calciques, voir l'influence de l'ion magnésium et de la température sur cette solubilité.

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, ce mémoire a été divisé en quatre chapitres:

- le premier concerne la partie théorique
- le second est relatif à la détermination expérimentale des courbes d'équilibre calcocarbonique
- le troisième traite de l'aspect mathématique du problème et de sa résolution par informatique
- le quatrième consiste en une confrontation des résultats théoriques et expérimentaux.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

I.1- Agressivité des eaux - aspect thermodynamique:

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

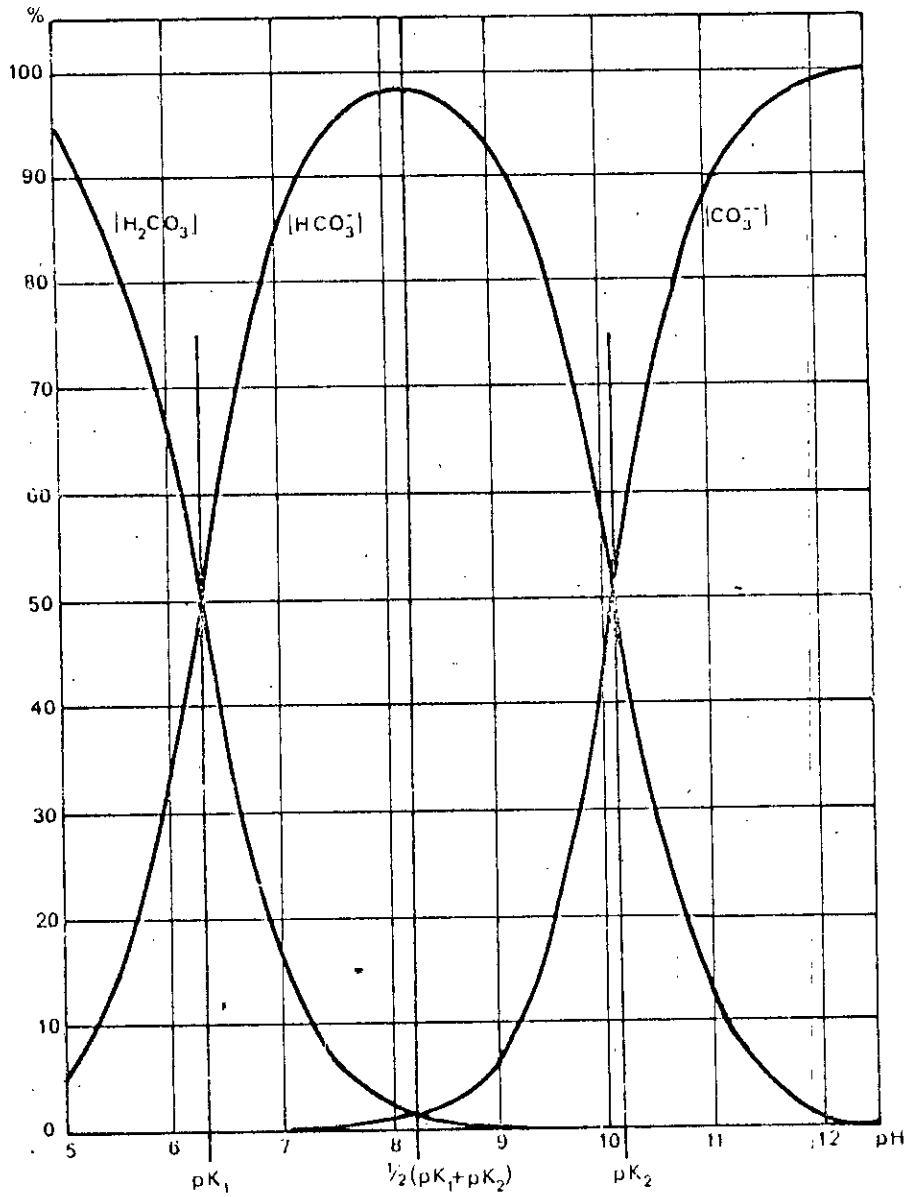
Les ions les plus fréquemment retrouvés dans les eaux naturelles sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ces ions peuvent s'associer en paires d'ions, le degré et la nature de cette association dépendent des espèces elles mêmes, du pH, de la température,...

En particulier, l'acide carbonique se répartit selon le pH (figure 0) et la nature des cations présents sous formes diverses telles que: $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$, ...

Notre domaine d'étude sera consacré aux eaux faiblement minéralisées ne dépassant pas 1000 mg/l en sels dissous.

Fig. (c)

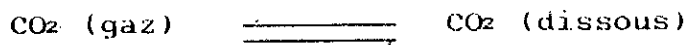
Pourcentages des Caractéristiques Carboniques



I.1.1- Le système CO₂- H₂O

I.1.1.1- Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure

L'échange du dioxyde de carbone entre l'eau et l'atmosphère s'effectue selon la réaction:



Tant que la pression totale régnant au dessus de la solution ne dépasse pas trois atmosphères (1), le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau pure suivant la loi d'Henri (2) qui établit à température donnée, un rapport constant entre sa pression partielle dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase liquide.

$$[\text{CO}_2] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

K_H est une constante qui, pour des températures comprises entre 0 et 350°C, peut être calculée à partir d'une formule empirique proposée par Plummer et Busemberg (3):

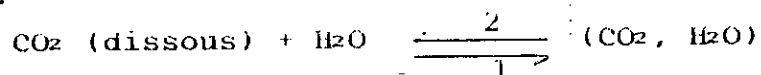
$$pK_H = -108,3865 - 0,01985076 T + \frac{6919,53}{T} + 40,45154 \text{ Log } T - \frac{669365}{T^2}$$

Log est un logarithme décimal, la température T en degré Kelvin

Tableau N°1: Variation de la constante d'Henry en fonction de la température

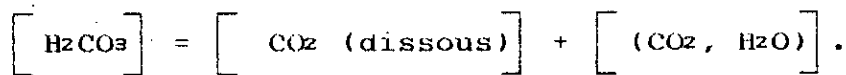
t°C	20	25	30
pK_H	1.40 697	1.46 626	1.52 442
K_H mole l ⁻¹ atm ⁻¹	0.039	0.034	0.030

Le gaz ainsi dissous s'hydrate partiellement selon la réaction réversible suivante:



Les études cinétiques de Kern et celles de Jones (4) ont montré que l'équilibre d'hydratation du CO₂ dans l'eau était nettement déplacé dans le sens 2, à la température ordinaire.

Mais comme le titrage d'une solution d'acide carbonique par une base déplace l'équilibre vers le sens 1, en sorte que les deux espèces CO₂ (dissous) et (CO₂, H₂O) soient pratiquement dosées simultanément, c'est la raison pour laquelle nous désignerons, comme la plupart des auteurs, sous l'écriture, H₂CO₃ la somme des concentrations molaires CO₂ (dissous) et (CO₂, H₂O).

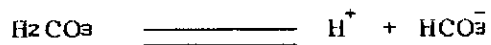


H₂CO₃ est appelé acide carbonique, ou CO₂ libre.

I.1.1.2- Dissociation de l'acide carbonique:

L'acide carbonique est un biacide faible susceptible de céder deux protons:

- Une première acidité où il se dissocie en ions hydrogénocarbonate et hydrogène suivant la réaction:



- Une seconde acidité où l'ion hydrogénocarbonate se dissocie en ions hydrogène et carbonate:



L'application de la loi d'action de masse définit les constantes d'équilibre des deux dissociations:

$$K_1 = \frac{a H^+ \cdot a HCO_3^-}{a H_2CO_3}$$

$$K_2 = \frac{a H^+ \cdot a CO_3^{2-}}{a HCO_3^-}$$

De nombreuses expressions empiriques tenant compte de ces constantes ont été proposées par différents auteurs. Parmi celles-ci nous avons retenu celles de Plummer et Buseberg (3) applicables selon ces auteurs entre 0 et 250°C.

$$pK_1 = 356,3094 + 0,06091964 T - \frac{21834,37}{T} - 126,8339 \log T + \frac{1684915}{T^2}$$

$$pK_2 = 107,8871 + 0,03252849 T - \frac{5151,79}{T} - 38,92561 \log T - \frac{563713,9}{T^2}$$

T désignant la température absolue, log est un logarithme décimal

Tableau N°2: Variation de pK₁ et de pK₂ en fonction de la température

t °C	20	25	30
pK ₁	6.38	6.35	6.33
pK ₂	10.38	10.33	10.29

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



La constante K_e d'équilibre peut être formulée comme suit:

$$K_e = a \text{H}^+ \cdot a \text{OH}^-$$

K_e constante d'ionisation de l'eau, sa valeur à différentes températures peut être tirée (5) de la relation

$$pK_e = -1,49 \cdot 10^{-6} t^3 + 270 \cdot 10^{-6} t^2 - 43,44 \cdot 10^{-3} t + 14,940$$

valable entre 0 et 80°C

t désignant la température en °C

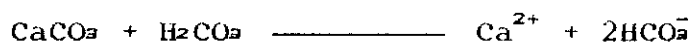
Tableau N°3: pK_e en fonction de la température *

$t^{\circ}C$	20	25	30
pK_e	14.17	14.00	13.84

1.1.2- Le système $Ca^{2+} - CO_2 - H_2O$

Le système $Ca^{2+} - CO_2 - H_2O$ couvre une grande importance pratique, puisqu'il détermine les caractéristiques d'une eau: agressivité, entartrage.

En présence de solution carbonique, il se produit la réaction réversible:



qui pour des conditions données de température et d'activité en espèces présentes, est caractérisée par une certaine valeur de la constante d'équilibre.

1.1.2.1- Dissolution du carbonate de calcium dans l'eau

$CaCO_3$ existe sous trois formes cristallines (6): la vaterite, l'aragonite et la calcite; cette dernière étant thermodynamiquement la plus stable à la température ambiante, à $20^{\circ}C$ et dans l'eau pure, sa solubilité varie selon les auteurs de 13,6 mg/l (6) à 17 mg/l (7).

L'étude de la dissolution du carbonate de calcium dans l'eau, revient à étudier la réaction réversible



qui est régie par la loi d'action de masse qui lie les activités $a_{Ca^{2+}}$, $a_{CO_3^{--}}$ par la relation

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

K_s : produit de solubilité

Des incertitudes ont subsisté pendant très longtemps quant à la valeur exacte du produit de solubilité K_s , en effet, les valeurs de cette constante oscillent dans un intervalle qui dépasse l'erreur expérimentale, il en résulte que l'hypothèse retenue, est trop simpliste, et il faut donc admettre qu'au sein de la solution, doivent se former d'autres espèces en plus que celles prises en considération (4).

En 1982, Plummer et Buseberg tenant compte de l'existence de paires d'ions ont établi une expression empirique donnant la variation du pK_s de la calcite en fonction de la température (3).

$$pK_s = 171,9065 + 0,077993 T - \frac{2839,319}{T} - 71,595 \log T$$

Cette relation est valable entre 0 et 90°C

Tableau N°4: Variation du pK_s de la calcite avec la température

t°C	20	25	30
pK_s	8.45	8.48	8.51

1.1.2.2- Eau agressive, à l'équilibre, incrustante

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



- qui pour des conditions données de température et d'activités en espèces dissoutes, est caractérisée par une certaine valeur de la constante d'équilibre.

Lorsque cette condition est réalisée, l'eau est sans action sur ce sel, elle est alors dite à l'équilibre calcocarbonique ou à l'équilibre calcaire.

- Si, par un effet quelconque, la teneur en H_2CO_3 augmente, la réaction évolue dans le sens 1 entraînant la dissolution du carbonate de calcium: l'eau est alors dite agressive.

- Dans le cas contraire, si la quantité en H_2CO_3 est inférieure à la teneur en H_2CO_3 équilibrant la réaction se déplace dans le sens 2 provoquant une précipitation de CaCO_3 : l'eau est alors dite incrustante ou entartante.

I.1.3- Associations d'ions: ions complexes-paires d'ions:

En réalité la dissolution d'un sel ne donne pas toujours uniquement les ions correspondants en présence du sel non dissocié, mais ces ions peuvent s'associer en ions complexes (8) cette association dépend de la nature de l'espèce considérée, de sa concentration et des autres espèces présentes (6).

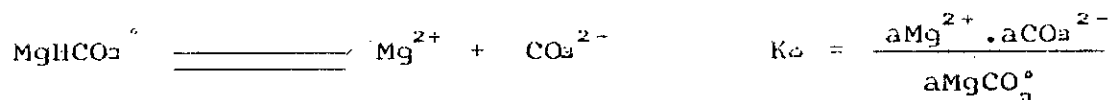
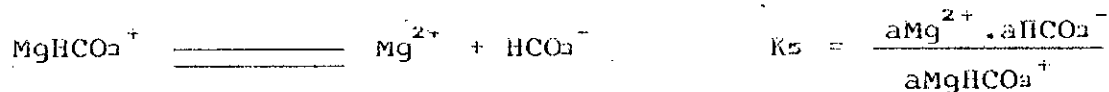
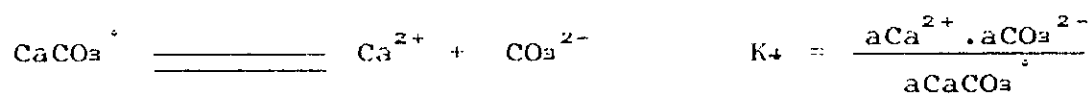
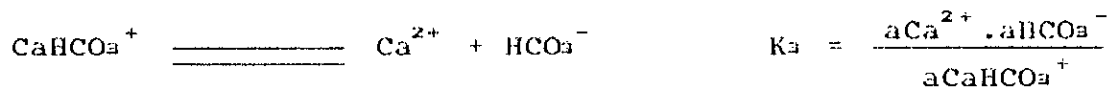
C'est ainsi qu'en 1932 la complexation des ions carbonates avec certains cations divalents a été admise par Greenberg et Moberg (9) puis confirmée par Greenwald (10), ce dernier a montré que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} formaient avec les anions HCO_3^- et CO_3^{2-} les complexes solubles CaHCO_3^+ , 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 en évidence l'existence d'associations entre tous les ions et particulièrement entre ceux qui constituent la majeure partie des substances dissoutes dans les eaux naturelles.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- et OH^- . Ces phénomènes s'interprètent, selon Garrels et Christ (11) comme des associations d'ions de charges opposées résultant uniquement d'interactions électrostatiques; Trusdell et Jones (12) quant à eux font la distinction entre les paires d'ions: espèces 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.

Les valeurs des constantes de dissociation des paires d'ions relevées dans la littérature varient souvent d'un auteur à l'autre, ces différences étant liées (6).

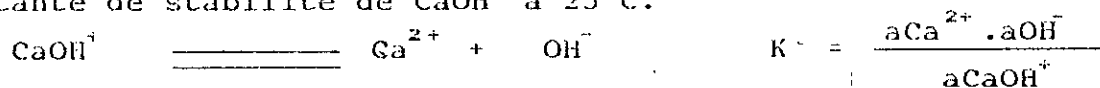
- à la méthode utilisée

- à la possibilité d'association d'ions dans les électrolytes de référence
 - au manque de précision dans la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution
 - à l'existence possible mais ignorée d'autres paires d'ions.
- Malgré ces imprécisions, la notion d'association d'ions permet d'expliquer certaines anomalies rencontrées dans l'étude des eaux naturelles. Le nombre d'ions complexes susceptible d'exister dans le cas de notre étude concernera les associations avec Ca^{2+} et Mg^{2+} :



En toute rigueur, il faut tenir compte de CaOH^+ et MgOH^+ , mais il est simple de démontrer que les rapports $a_{\text{CaOH}^+}/a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{MgOH}^+}/a_{\text{Mg}^{2+}}$ restent faibles au pH inférieur à 9 car aux faibles pH la concentration en OH^- est très faible et par suite la quantité de calcium ou de magnésium combinée peut être négligée.

En prenant la valeur 10^{-14} donnée par Sillen et Martell (13) pour constante de stabilité de CaOH^+ à 25°C.



$$\frac{a_{\text{CaOH}^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{a_{\text{OH}^-}}{K} = \frac{K_7}{K} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} < 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Si nous prenons la valeur $10^{-2,21}$ (14) comme constante de stabilité de MgOH^+ à 25°C , on peut démontrer que le rapport:

$\frac{a_{\text{MgOH}^+}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}$ demeure inférieur à 10^{-3} tant que le pH n'atteint pas 9

$$K' = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{MgOH}^+}}$$

$$\frac{a_{\text{MgOH}^+}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{a_{\text{OH}^-}}{K'} = \frac{K_0}{K'} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} < 10^{-3}$$

Les constantes K_3 , K_4 , K_5 et K_6 varient avec la température, parmi les expressions empiriques avancées par différents auteurs, nous avons retenu celles de Plummer et Basenberg (3).

$$\text{p}K_3 = 1209,120 + 0,31294 T - \frac{34765,05}{T} - 478,782 \log_{10} T$$

Cette expression est valable entre 0 et 90°C

$$\text{p}K_4 = -1228,732 + 0,299444 T - \frac{35512,75}{T} + 485,818 \log_{10} T$$

équation valable entre 5 et 80°C

$$\text{p}K_5 = 8,538 - 2268,83 T$$

$$\text{p}K_6 = 3,441 - 12,69 T$$

equations valables entre 5 et 90°C

Tableau N°5: Variation des constantes pK des paires d'ions en fonction de la température

t°C	20	25	30
pK ₃	1.12	1.10	1.06
pK ₄	3.27	3.22	3.18
pK ₅	0.79	0.92	1.05
pK ₆	3.3977	3.3984	3.3991

I.1.4- Les coefficients d'activité

I.1.4.1- Les espèces ioniques:

Les équations de Bebye-Huckel généralisées permet d'estimer les coefficients d'activité des ions:

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

- I et Z_i représentent respectivement la force ionique et la charge de l'ion i considéré
- a_i est un paramètre rendant compte de la dimension effective de la forme solvatée de l'ion i
- b_i est une constante qui tient compte de l'attraction entre ions et molécules de solvant, sa valeur étant égale selon Truesdell et Jones (12) à 0,165 dans le cas de Ca²⁺, à 0 dans celui de HCO₃⁻ et CO₃²⁻, et à 0,2 dans le cas de Mg²⁺. (14)
- A et B sont des constantes relatives au solvant dépendant essentiellement de la température et de la nature du solvant dans le cas de l'eau, elles peuvent être calculées selon les équations:

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

$$B = \frac{50,2916 \cdot 10^8}{(\xi T)^{1/2}}$$

T: température absolue ;

ξ : Constante dielectrique de l'eau

La variation de ξ en fonction de la température (exprimée en degré Celsius) est donnée par la relation de Malmberg et Maryott en 1966 (15)

$$\xi = 87,740 - 0,40008 t + 9,398 \cdot 10^{-4} t^2 - 1,4110 \cdot 10^{-6} t^3$$

Tableau N°6: Variation de A et B avec la température

t°C	20	25	30
A	0.5072	0.5109	0.5164
B	$0.3219 \cdot 10^B$	$0.3287 \cdot 10^B$	$0.3304 \cdot 10^B$

I.1.4.2- Les espèces neutres:

En ce qui concerne les paires d'ions neutres (CaCO_3 , MgCO_3 , ... nous admettrons comme l'ont suggéré Garrets et Christ (16) que leur coefficient d'activité est égal à l'unité, pour les molécules non dissociées en solution, nous avons retenu les relations empiriques (4)

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

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

I.1.5- Influence de l'ion magnésium sur l'équilibre calcocarbonique

Dans les eaux naturelles les ions Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} peuvent accompagner les ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- et par leur présence influencer sur la solubilité de la calcite et créer donc un déplacement de la courbe d'équilibre.

Cet équilibre se déplace dans le sens d'un accroissement de la teneur en ion calcium (14)

- Soit par une simple augmentation de la force ionique NaCl

- Soit par formation de paires d'ions complémentaires CaSO_4 , MgHCO_3^+ , MgCO_3 , MgSO_4 .
- Soit par formation de nouvelles phases solides qui en s'additionnant à la calcite de départ (calcite-aragonite, calcite-calcite magnésienne) modifient les caractéristiques thermodynamiques de la solution.

L'influence de l'ion magnésium sera particulièrement étudiée dans ce mémoire.

En solution les ions magnésium se retrouvent soit à l'état libre soit à l'état complexe sous la forme MgHCO_3^+ , MgCO_3 , MgOH^+ et MgSO_4 . A l'état libre le magnésium qui possède un pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la calcite (17) peut induire à la formation d'aragonite, ou s'incorporer dans les cristaux de carbonate de calcium et conduire à la formation de calcites magnésiennes de formule générale

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ et dont la solubilité est supérieure à celle de la calcite (17)

Le produit de solubilité de ces calcites magnésiennes est défini par la relation suivante utilisée par Plummer et Mac Kenzie (18) et De Boer (19)

$$K_s = a^{1-x} \text{Ca}^{2+} \cdot a^x \text{Mg}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}$$

$$\text{soit } pK_s = -\log a \text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-} - x \log \frac{a \text{Mg}^{2+}}{a \text{Ca}^{2+}}$$

Par ailleurs, selon Katz (20) et Benjamin et col (21) la fraction molaire x de MgCO_3 dans la phase solide dépend de la composition chimique de la solution.

Katz a établi une relation entre les rapports $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ dans le solide et en solution:

$$(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{solide}} = \lambda \frac{(\text{Mg})^{2+}}{(\text{Ca})^{2+}} \text{ solution}$$

λ est appelé coefficient de distribution ayant pour valeur 0.057 ± 0.017 à 25°C .

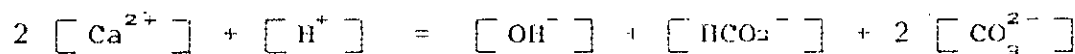
1.1.5- Mode de représentation des équilibres calcocarboniques:

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études relatives au système $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ont été effectuées, de nombreuses théories ont été avancées, et de nombreux diagrammes ont été établis afin de définir le caractère agressif, incrustant ou équilibrant d'une eau. Il existe actuellement plusieurs représentations des courbes d'équilibre calcocarbonique des eaux, le plus souvent ces diagrammes ont été conçus dans un but d'utilisation pratique.

- diagramme de Tillmans $(\text{H}_2\text{CO}_3) = f\left(-\frac{1}{2} (\text{HCO}_3^-)\right)$
- diagramme de Schmitt $(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{pH})$
- diagramme de Legrand et Poirier $\text{CO}_2 = f(\text{Ca}^{2+})$
- méthode de Langelier : calcul du pH de saturation

1.1.5.1- Le diagramme de Schmitt:

Schmitt a choisi comme variables de représentation de l'équilibre calcocarbonique $[\text{Ca}^{2+}]$ et pH. Par combinaison des constantes apparentes* d'équilibre K'_1 , K'_2 , K'_e et K'_a avec la relation d'électroneutralité d'une eau carboniquement pure



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

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K'_e - [\text{H}^+]^2}{4 [\text{H}^+]} \sqrt{([\text{H}^+]^2 - K'_e)^2 + 16 K'_2 [\text{H}^+]^2 + 8 \frac{K'_a}{K'_2} [\text{H}^+]^2}$$

Equation qui, pour des pH < 9 peut être simplifiée et prendre la forme :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{K'_a}{2 K'_2} [\text{H}^+]}$$

* Celles relatives aux concentrations molaires

La position de la courbe représentée (fig 1) dépend de la température et de la force ionique du milieu; cette courbe partage le plan en deux régions

- Celle située en dessous correspond au domaine des eaux agressives
- Celle située au dessus à celui des eaux incrustantes

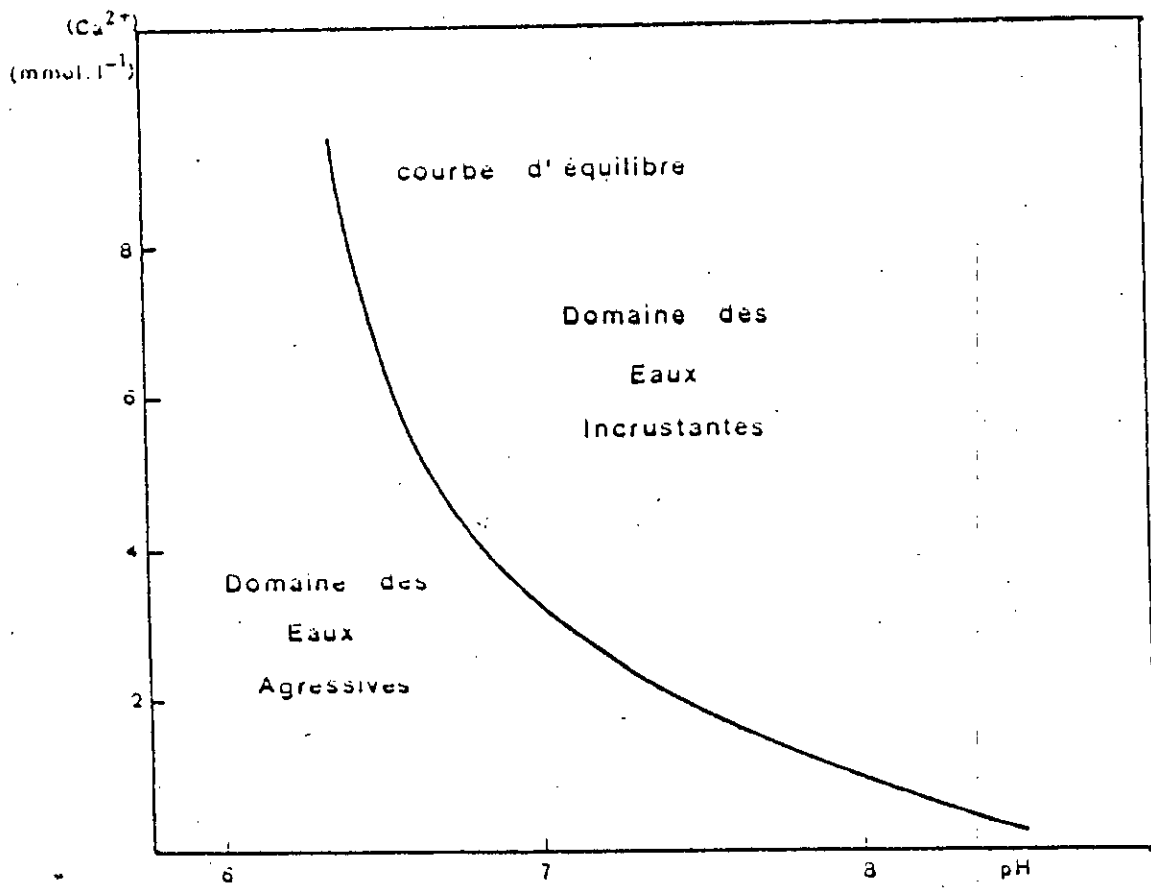


Fig.1: Diagramme de SCHMITT

I.1.6.2 Diagramme de Legrand et Poirier.

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

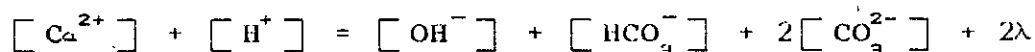
- Les "espèces fondamentales" qui existent dans toute eau naturelle (Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ et OH^-).

- Les "espèces caractéristiques" qui confèrent à l'eau sa particularité et qui dépendent de la nature des terrains traversés (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , ..., SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ...).

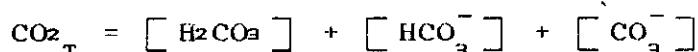
En désignant par N et P respectivement la somme d'anions et de cations caractéristiques et en posant

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

La combinaison de l'équation d'électroneutralité (établie sans tenir compte des paires d'ions):



avec celle relative au CO_2 total:



et aux constantes K_1 , K_2 , K_a , K_a :

conduit à une équation de la forme:

$$f(\text{CO}_2_T, [\text{Ca}^{2+}]) = 0$$

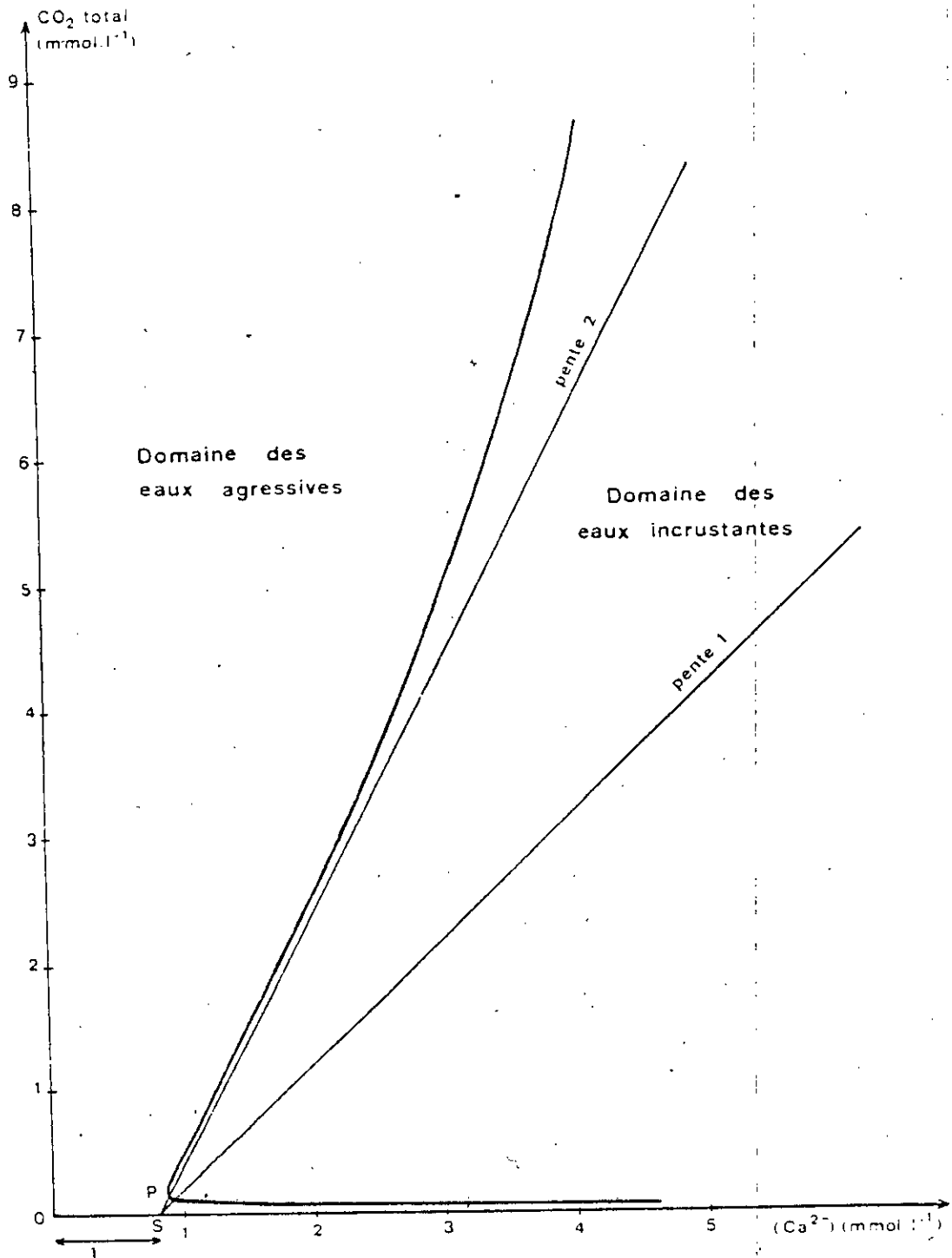


Fig. 2 : Diagramme de LEGRAND et POIRIER

I.2- Agressivité des eaux - aspect cinétique:

I.2.1- Vitesse d'évolution:

Les eaux naturelles sont rarement à l'équilibre car elles sont soumises à des variations permanentes des conditions de leur équilibre et aux quelles se superpose la lenteur des échanges aux interfaces liquide-solide et liquide-gaz.

Trois étapes cinétiques caractérisent leur vitesse d'évolution (22):

- Vitesse d'échange du CO₂ à l'interface gaz-liquide.

Le transfert de CO₂ de la phase gazeuse vers la phase liquide est contrôlé essentiellement par la vitesse de migration du CO₂ à travers la couche limite.

Compte tenu de la constante de diffusion du CO₂ dans l'eau, cette vitesse est faible lorsque l'eau est peu agitée.

- vitesse de réarrangement ionique au sein de la solution: ce réarrangement ionique est en général rapide.

Cette étape ne sera jamais cinétiquement limitante.

- vitesse d'échange du carbonate de calcium à l'interface liquide-solide.

La vitesse de transfert à l'interface liquide-solide fait intervenir la vitesse de diffusion des ions à travers la couche limite, ainsi que des réactions de surface mettant en jeu l'hydratation ou la déshydratation de ces ions et leur inclusion ou leur séparation du réseau cristallin.

Suivant le degré d'agitation du milieu, l'état de surface du matériau, le degré de sursaturation au sein de la solution et la température de travail, l'une et /ou l'autre de ces deux cinétiques pourront contrôler le transport de matière à l'interface liquide-solide.

I.2.2- Mécanisme d'évolution dans le cas de l'interaction eau-carbonate de calcium:

A la surface du carbonate de calcium solide mis en présence d'une eau agressive apparaissent toujours des charges électriques négatives, ces charges ne sont mises en évidence que si le carbonate de calcium est finement divisé. Leur existence peut s'expliquer selon Legrand et Leroy (5): l'agressivité de l'eau entraîne l'émission dans la solution d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , mais les ions Ca^{2+} apparemment plus mobiles que les ions CO_3^{2-} , s'échappent les premiers de sorte que la paroi du carbonate de calcium solide présente un excès d'ions CO_3^{2-} négatifs.

Il apparaît donc autour de chaque particule "une double couche électrique" d'une épaisseur de quelques dizaines d'Angströms, ainsi constituée

- Une couche négative sur la paroi de la particule, comprenant un excès d'ions CO_3^{2-}
- Une couche positive comprenant un excès de cations tels que les ions H^+ , attirés par la couche négative.

En conséquence, le pH au voisinage immédiat des parois des particules est inférieur au pH au sein de l'eau.

L'écart entre ces deux valeurs de pH pouvant être d'une unité ou même d'avantage si l'eau considérée est suffisamment agressive.

Au cours de la dissolution du carbonate de calcium:

- la charge électrique négative de chaque particule augmente et s'annule lorsque l'eau atteint l'équilibre calcocarbonique.
- Corrélativement, l'écart entre le pH de l'eau et celui *au*
voisinage immédiat (fig n°3) des particules diminue et s'annule lorsque l'eau atteint l'équilibre calcocarbonique.

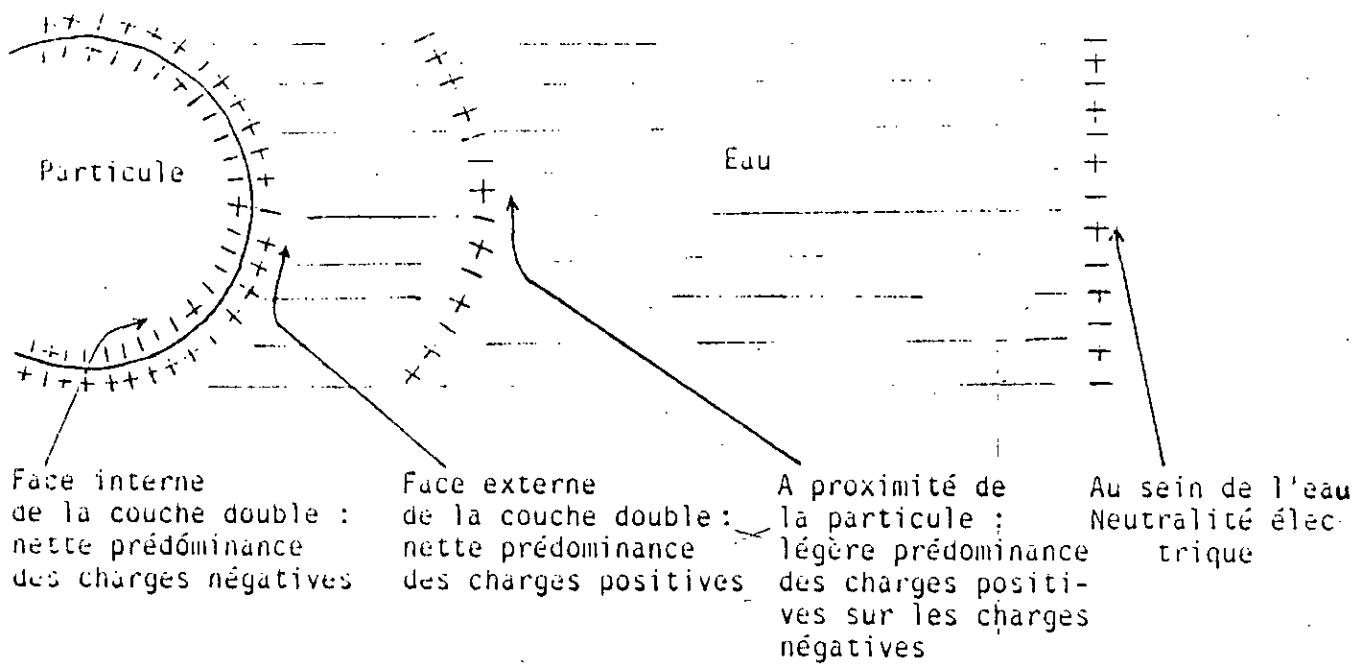


fig N° 3 mécanisme d'attaque d'une particule de CaCO_3 par une eau Agressive selon LEGRAND et LEROY (5).

CHAPITRE II

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES COURBES
D'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

La détermination expérimentale de la courbe d'équilibre calcaire à partir d'une eau agressive placée au contact du carbonate de calcium nécessite, à température et pression données, la connaissance d'au moins deux grandeurs telles que: Ca^{2+} , pH ou CO_2 , une fois l'équilibre calcocarbonique atteint.

Comme dans les eaux naturelles les ions Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , peuvent accompagner les ions Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} et par leur présence modifier la solubilité du CaCO_3 , nous en déterminerons les effets en construisant à 20 et 30°C, la courbe d'équilibre calcaire obtenue à partir d'une eau carboniquement pure (eau ne contenant que Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , et OH^-) et nous la comparerons à celle découlant d'une eau bicarbonatée calcique additionnée de chlorure de magnésium:

Les expériences que nous avons menées aux températures 20 et 30°C, ont eu pour objectif:

- D'étudier l'influence du magnésium sur la variation de la solubilité du carbonate de calcium en fonction du pH.
- de déterminer la répartition des espèces ioniques contenues dans les eaux carboniquement pures ou additionnées de chlorure de magnésium, (que nous désignerons dans ce mémoire par eaux magnésiennes).
- d'identifier la nature de la phase solide dans le cas d'une eau bicarbonatée calcique, contenant l'ion Mg^{2+} (eau magnésienne).

II.1- Mode opératoire:

L'étude a été réalisée en utilisant une solution d'hydrogencarbonate de calcium obtenue par dissolution d'oxyde de calcium dans l'eau distillée additionnée de dioxyde de carbone.

Après filtration, le pH de la solution est amené aux environs de 6,30 par barbotage de CO_2 ou par barbotage d'azote si la quantité de CO_2 est trop importante.

Cette même solution peut servir à la préparation d'une eau

magnésienne, par addition d'une quantité connue de chlorure de magnésium.

Les deux solutions obtenues ne contenant pas plus de 6 mmol /l de Ca^{2+} sont alors agressives, elles sont introduites dans deux récipients, pouvant être hermétiquement clos, placés dans un bain thermostaté réglé à la température d'étude.

Par addition d'un excès de calcite (1 g environ), maintenue en suspension par agitation magnétique, ces solutions sont amenées à l'équilibre calcocarbonique.

Il suffit alors, pour avoir un point de la courbe d'équilibre, d'arrêter l'agitation, de mesurer le pH des solutions surnageantes, de prélever et de filtrer quelques cm^3 des solutions pour le dosage du calcium et du magnésium dissous.

Les autres points d'équilibre 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 n'est effectué qu'après avoir noté durant un temps suffisamment long la stabilité du pH.

II.1.1- Réacteur utilisé:

Le réacteur utilisé est une cellule d'une capacité de 250 ml munie d'un bouchon.

II.1.2- Mesure du pH:

La mesure du pH a été réalisée en utilisant un pH mètre numérique de type tacussel PHN 81 muni d'une électrode double concentrique de type tacussel celle-ci permet d'opérer à des températures variant de 0 à 100°C, après avoir été calibrée à l'aide de tampons pH dont les valeurs sont connues à différentes températures.

II.1.3- Système de filtration:

Les échantillons destinés au dosage ont été filtrés dans le cas de l'eau carboniquement pure par le papier filtre et dans le cas de l'eau magnésienne par le verre fritté de porosité 3. Signalons que les filtres à papier utilisés, peuvent présenter l'inconvénient de relarguer du calcium, comme c'est le cas de ceux à papier (Durieux n°111) qui conduisent à des erreurs par excès d'autant plus importantes que la solution est plus diluée. Quant aux verres frittés de porosité 3, ils donnent de meilleurs résultats, mais comme la filtration risque de s'accompagner d'une perte de dioxyde de carbone, le procédé est difficilement applicable à la mesure du CO₂ total.

II.1.4- Dosage du calcium et du magnésium:

Le dosage du calcium et du magnésium dissous a été réalisé par absorption atomique à la longueur d'onde 422,7 nm pour le calcium et 285,4 nm pour le magnésium à l'aide d'un spectrophotomètre PYE UNICAM utilisé en flamme air-acétylène.

II.1.5- Analyse des phases solides:

Pour déterminer avec précision la composition et la nature des phases solides que nous avons recueillies, deux types d'analyses complémentaires ont été utilisées, à savoir: l'analyse chimique et l'observation au microscope électronique à balayage.

II.1.5.1- L'analyse chimique:

Pour déterminer la teneur en magnésium, contenue dans la phase solide, une masse connue de solide (environ 500 mg) est dissoute dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentré, après dilution convenable, la concentration en magnésium est dosée par absorption atomique.

II.1.5.2- Observation au microscope électronique:

La forme des cristaux observés est caractéristique du composé, nous pouvons ainsi vérifier la pureté des produits analysés, notamment par la détection de substances présentes en faibles quantités ou mal cristallisées et en prendre des photographies au grossissement souhaité.

cependant une telle technique ne conduit à une identification certaine que lorsque les composés ont des aspects nettement différents.

Ainsi, nous ne pouvons trancher entre des cristaux qui ont des formes assez semblables; par contre l'existence même en quantités négligeables, d'autres composés en présence d'une substance majeure, est facilement décelable.

Remarques :

- La température de l'expérience est maintenue constante à 0.1°C près.
- Le pH de l'électrode combinée a été calibré à l'aide de trois tampons 4.01, 7.00 et 9.18 portés à la température de la solution les mesures ont été considérées comme précises à 0,01 unité près. Cependant, on constate que pour certaines solutions de force ionique faible, la précision du pHmètre devient limitée.
- La cellule est remplie entièrement par la solution à étudier est fermée par un bouchon pour éviter ainsi l'apparition de phase gazeuse au dessus de la solution.
- Pour une analyse plus complète des phases solides, il aurait été utile de faire appel à la diffraction aux rayons X, permettant de rendre compte de la nature de ces phases solides. Mais comme on sait que c'est de la calcite qui est introduite au début de l'expérience, il est très probable que le produit reste de la calcite en majorité.

II.2- Résultats expérimentaux:

Les valeurs des couples $[(Ca^{2+})_r, pH]$ sont répertoriées dans les tableaux 7, 8, 9, 10 et 11 et illustrées respectivement par les figures 5, 6, 7 et 8.

Tableau n° 7 valeurs expérimentales des couples $(Ca^{2+})_T$, pH) pour une eau carboniquement pure à l'équilibre calcare à 20°C.

pH	6.45	6.53	6.65	6.73	6.87	7.33	7.42	7.51	7.65	7.81	8.07	8.18
$(Ca^{2+})_T$ mmol/l	5.85	5.45	4.51	4.27	3.33	2.05	1.78	1.65	1.31	1.09	0.91	0.78

Tableau 8 valeurs expérimentales des couples $(Ca^{2+})_T$, pH) pour une eau carboniquement pure à l'équilibre calcaire à 30°C.

pH	6.36	6.66	6.77	6.93	7.10	7.20	7.39	7.65	7.87	8.09	8.23
$(Ca^{2+})_T$ mmol/l	4.98	3.70	3.10	2.51	2.15	2.05	1.50	1.15	0.80	0.70	0.60

Tableau 9 valeurs expérimentales des couples $(Ca^{2+})_T$, pH) pour
une eau magnésienne à l'équilibre calcaire à 20°C

pH	6.41	6.48	6.59	6.64	6.69	6.88	6.97	7.09	7.22	7.33	7.39	7.63	7.80
$(Ca^{2+})_T$ mmol/l	7.76	7.26	6.25	6.05	5.50	5.20	4.75	4.51	4.00	3.95	3.86	3.34	3.25

tableau 10 valeurs expérimentales des couples (Ca^{2+} , pH) pour une eau magnésienne à l'équilibre calcare à 30°C.

pH	6.27	6.34	6.36	6.42	6.47	6.63	6.77	6.85	6.98	7.13	7.38	7.56	7.82	7.91
$(\text{Ca}^{2+})_T$ mmol/l	8.01	7.53	6.98	6.58	6.05	5.85	4.97	4.75	4.60	3.97	3.61	3.45	3.30	3.25

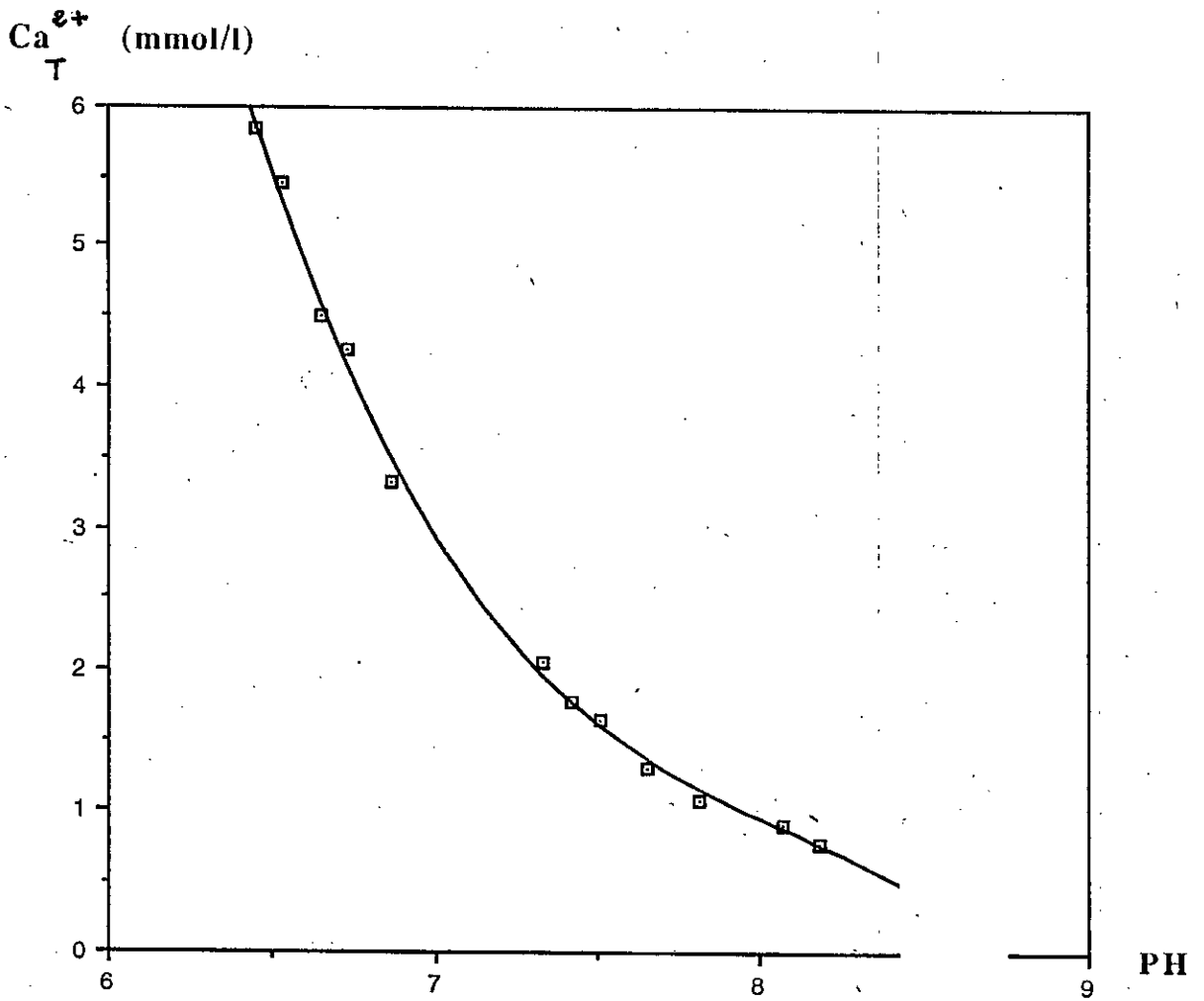


Figure N°4: Courbe de solubilité de la calcite dans une eau carboniquement pure à 20°C.

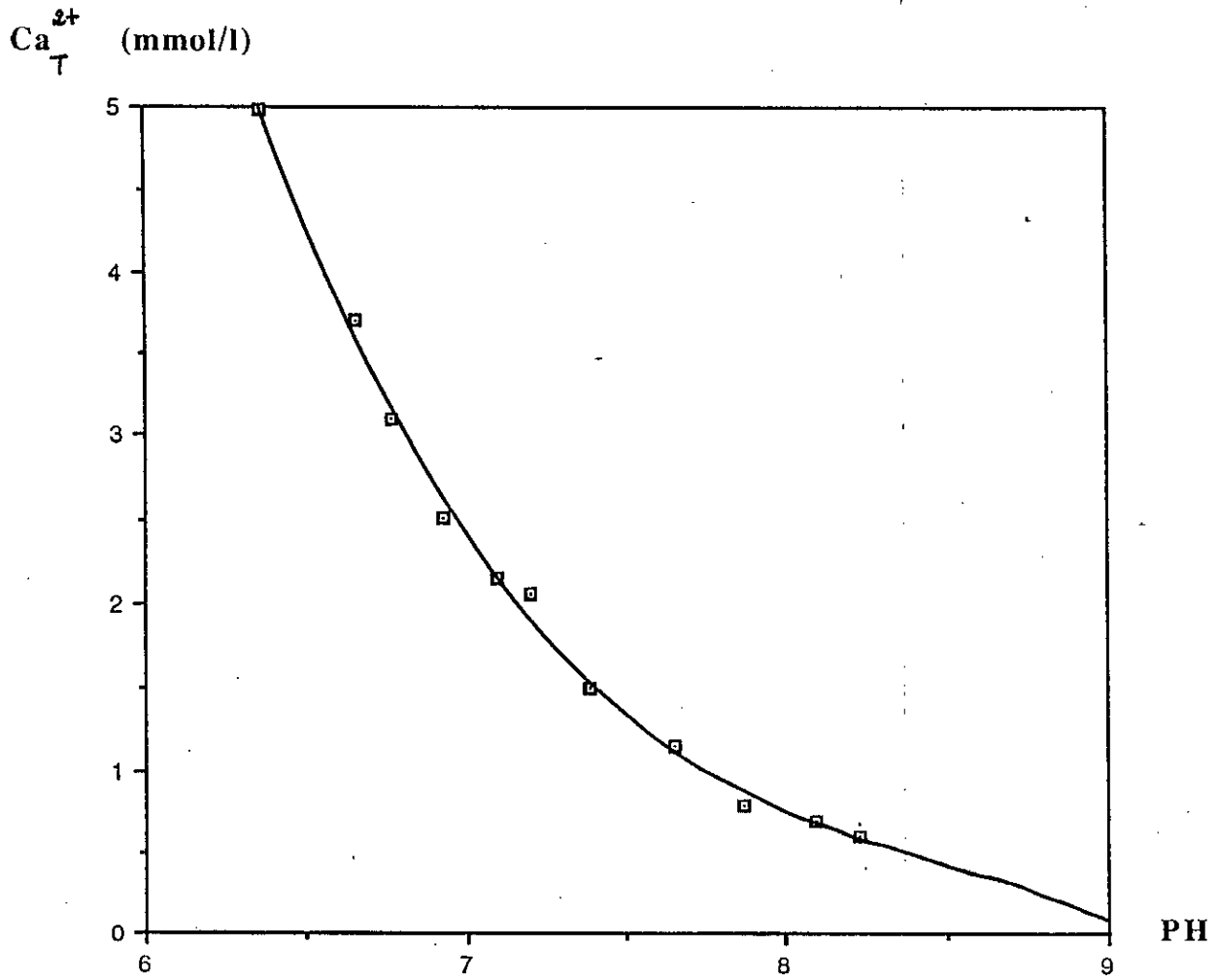


Figure N° 5 Courbe de solubilité de la calcite dans une eau carboniquement pure à 30°C.

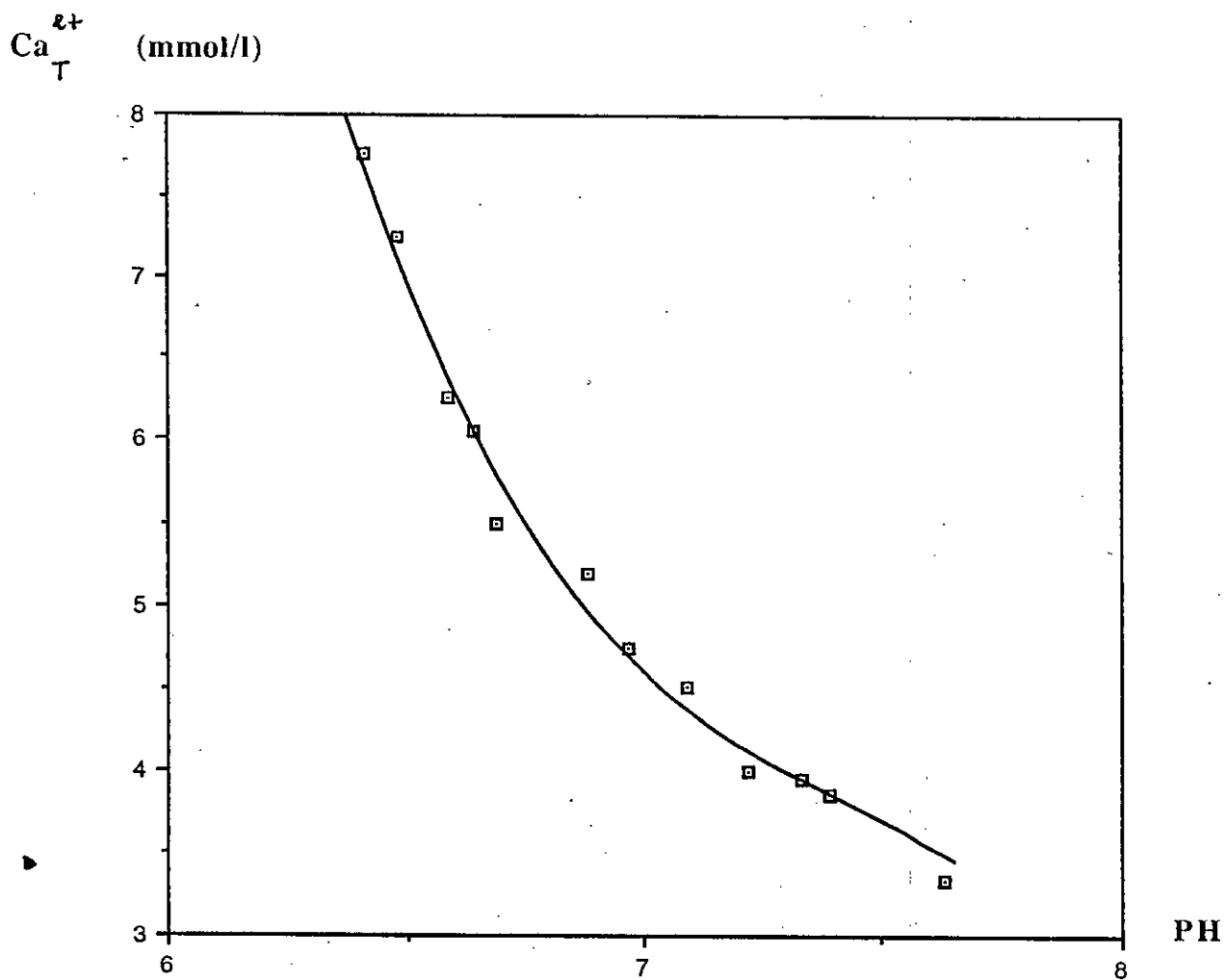


Figure N° 3 : Courbe de solubilité du carbonate de calcium dans une eau magnésienne à 20°C.

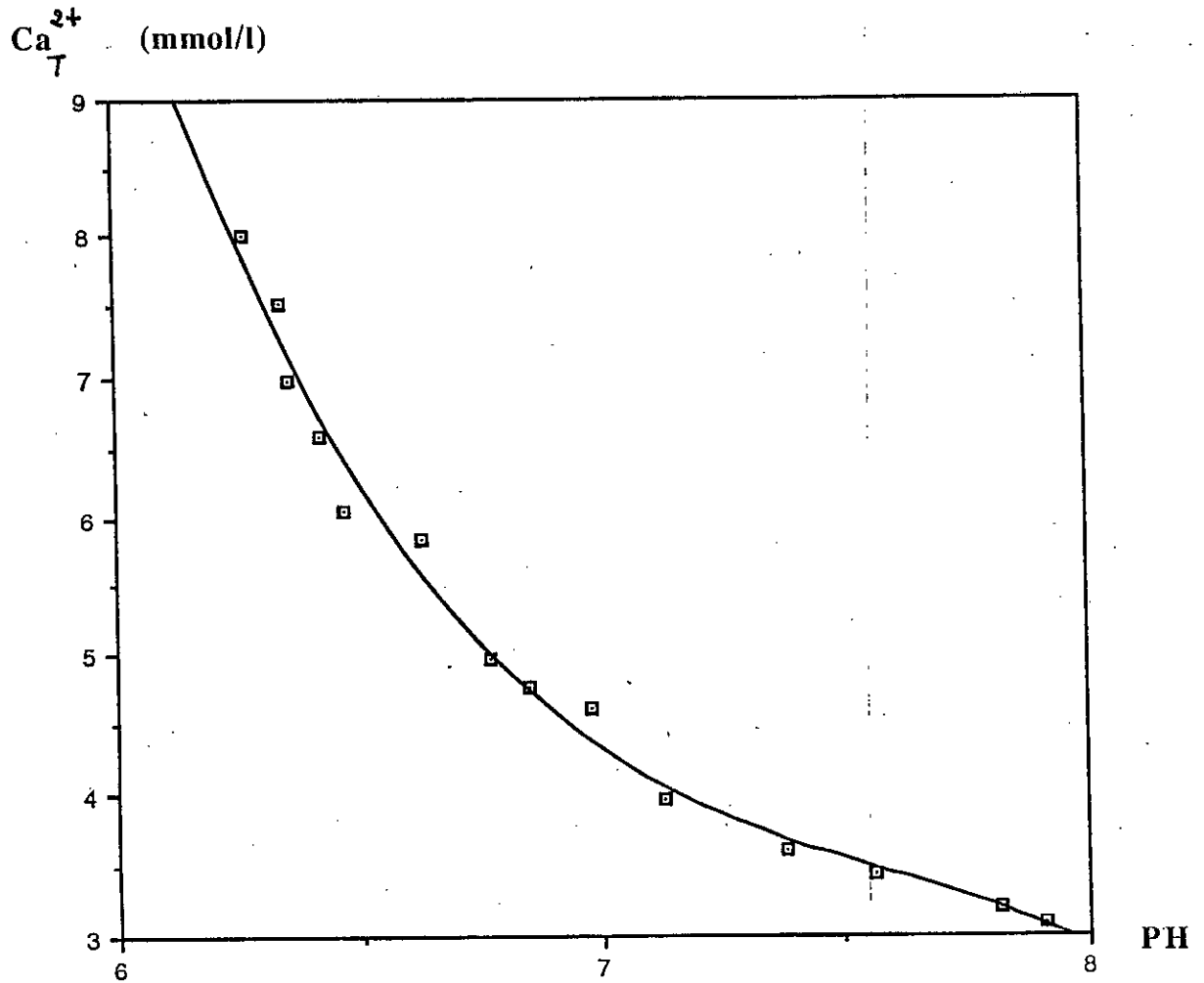


Figure N° 3: Solubilité du carbonate de calcium dans une eau magnésienne à 30°C.

CHAPITRE III

TRAITEMENT MATHÉMATIQUE

Si, antérieurement la résolution des systèmes d'équilibre chimique, se faisait par simplification des opérations mathématiques, par exemple en négligeant la concentration d'un constituant en face d'autres.

Actuellement grâce aux recherches effectuées par plusieurs auteurs (4), des systèmes très compliqués peuvent être résolus de façon complète en recourant à des méthodes itératives que l'informatique rend rapides et aisées, dans ce chapitre nous nous proposons d'adapter à cette étude un modèle mathématique, à partir duquel, il nous sera possible de tracer les courbes théoriques d'équilibre relatives à l'eau carboniquement pure et à l'eau magnésienne.

III.1- Détermination de la composition d'une eau carboniquement pure à l'équilibre calcocarbonique

III.1.1- Equation de la courbe d'équilibre dans le système

$$\underline{(Ca^{2+})_T - pH}$$

Lorsque l'eau est à l'équilibre calcocarbonique les concentrations des paires d'ions $CaCO_3^0$ et $CaHCO_3^+$ peuvent être obtenues par combinaison des équations donnant K_3 , K_4 , K_2 et K_3

$$[CaHCO_3^+] = \frac{K_3}{K_2 \cdot K_3 \cdot [CaHCO_3^+]} a H^+$$

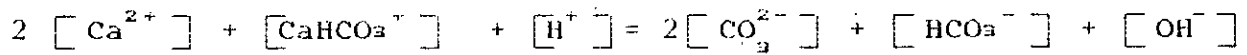
$$[CaCO_3^0] = \frac{K_2}{K_4}$$

Ces concentrations doivent être prises en considération puisque les espèces $CaCO_3^0$ et $CaHCO_3^+$ existent en quantités non négligeables et par leur présence influer sur la solubilité de la calcité.

- Dans ces conditions, on peut écrire:

$$[Ca^{2+}]_T = [Ca^{2+}] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0]$$

L'équation d'électronneutralité peut être exprimée



avec

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}}$$

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + \frac{K_s \cdot a \text{H}^+}{K_2 K_a \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + [\text{H}^+] - \frac{K_e}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} =$$

$$\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \left[\frac{2}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{a \text{H}^+}{K_2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} \right] \quad (\text{a})$$

Pour avoir $(\text{Ca}^{2+})_T$ en fonction du pH, on pose:

$$A = \frac{K_s}{K_2 K_a \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} a \text{H}^+ + \frac{K_s}{K_2}$$

$$B = \frac{K_s a \text{H}^+}{K_2 K_a \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + [\text{H}^+] - \frac{K_e}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}}$$

$$C = K_s \left[\frac{2}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{a \text{H}^+}{K_2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right]$$

Il vient :

$$2 \left[\text{Ca}_T^{2+} - A \right]^2 + B \left[\text{Ca}_T^{2+} - A \right] - C = 0$$

En remplaçant A, B et C par leurs expressions:

$$\begin{aligned}
& 2(\text{Ca}^{2+})_{\text{T}}^2 - \left(\frac{3 K_{\text{a}} a \text{H}^+}{K_2 K_3 \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + 4 \frac{K_{\text{a}}}{K_4} - [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{a}}}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} \right) (\text{Ca}^{2+})_{\text{T}} \\
& + \frac{3 K_{\text{a}}^2 a \text{H}^+}{K_2 K_3 K_4 \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \left(\frac{K_{\text{a}}}{K_3} \right)^2 \left(\frac{a \text{H}^+}{K_2 \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} \right)^2 + 2 \left(\frac{K_{\text{a}}}{K_4} \right)^2 \\
& - \frac{K_{\text{a}} a \text{H}^+}{K_2 K_3 \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} \left(\text{H}^+ - \frac{K_{\text{a}}}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} \right) - \frac{K_{\text{a}}}{K_4} \left(\text{H}^+ - \frac{K_{\text{a}}}{a \text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} \right) \\
& - K_{\text{a}} \left(\frac{2}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{a \text{H}^+}{K_2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \right) = 0
\end{aligned}$$

Equation du second degré traduisant la variation de la solubilité de la calcite en fonction du pH.

III.1.2- Résolution mathématique (programme EAUCA):

L'équation (I) du second degré permet de tracer la courbe d'équilibre dans un système $(\text{Ca}^{2+})_{\text{T}} - \text{pH}$.

Dans cette équation figurent, d'une part les constantes d'équilibre et d'autre part les coefficients d'activité qui sont eux mêmes fonction de la force ionique, or celle-ci ne peut être obtenue que si toutes les concentrations en ions complexes et ions libres sont connues.

L'équation proposée peut être résolue en faisant appel à une méthode itérative que l'informatique rend rapide.

Le programme de calcul utilisé et dont l'organigramme simplifié est représenté ci-dessous est basé sur le principe suivant:

Après avoir introduit la valeur de la température, des constantes d'équilibre, et choisi une valeur de pH, l'équation (a) est résolue une première fois en supposant tous les coefficients d'activité égaux à un. On obtient alors une valeur approchée de $[\text{Ca}^{2+}]$.

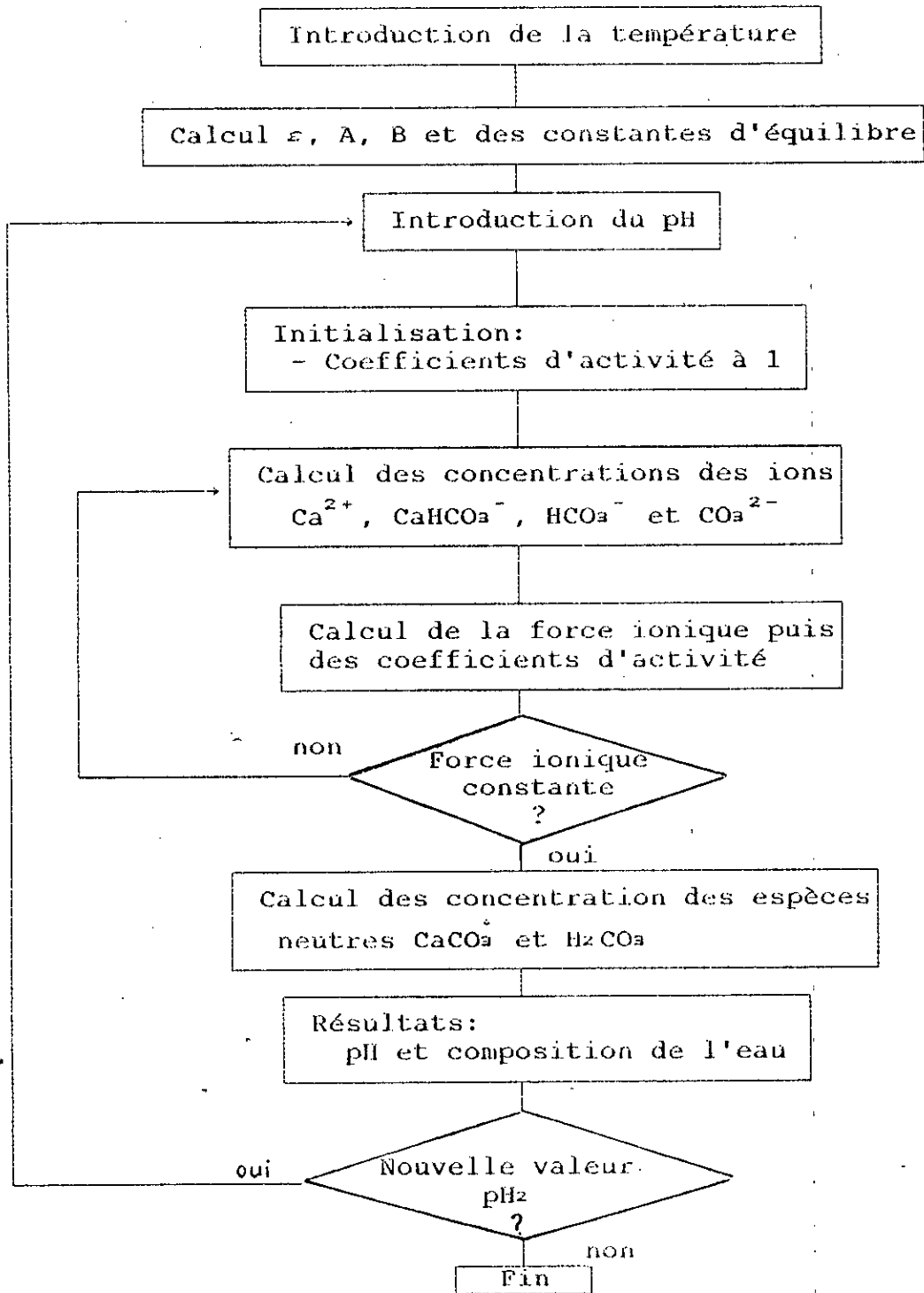
Les concentrations des autres espèces dissoutes sont ensuite obtenues, en utilisant leurs équations respectives.

$[\text{CaHCO}_3^+]$ à l'aide de l'équation de K_1 , $[\text{HCO}_3^-]$ à l'aide de l'expression de K_2 et $[\text{CO}_3^{2-}]$ à l'aide du produit de solubilité K_s .

De ces valeurs on déduit la force ionique, celle-ci est alors utilisée pour déterminer de nouveaux coefficients d'activité qui sont rapportés dans les différentes équations afin de recommencer la série de calculs. Le cycle est répété jusqu'à ce que les concentrations des différentes espèces restent constantes.

Des essais différents ont montré que cette condition était réalisée lorsque l'écart relatif entre deux valeurs de la force ionique devenait inférieur à 10^{-5} (23).

Organigramme simplifié du programme EAUCA



PH	Ca_T^{2+} mmol/l	PH	Ca_T^{2+} mmol/l
6.0	10.45	7.6	1.24
6.2	7.87	7.8	0.97
6.4	5.95	8.0	0.76
6.6	5.54	8.2	0.60
6.8	3.47	8.4	0.47
7.0	2.67	8.6	0.37
7.2	2.06	8.8	0.30
7.4	1.60	9.0	0.24

Tableau N° 11 Valeurs des couples (Ca_T^{2+} - PH) calculées par le programme EAUCA à 20°C.

PH	Ca_T^{2+} mmol/l	PH	Ca_T^{2+} mmol/l
6.0	8.53	7.6	1.03
6.2	6.44	7.8	0.81
6.4	4,88	8.0	0.63
6.6	3.74	8.2	0.50
6.8	2.86	8.4	0.39
7.0	2.20	8.6	0.31
7.2	1.70	8.8	0.25
7.4	1.34	9.0	0.20

Tableau N° 12 Valeurs des couples (Ca_T^{2+} - PH)
Calculées par le programme EAUCA à 30°C.

III.2- Détermination de la composition d'une eau magnésienne
à l'équilibre calcocarbonique

III.2.1- Equation de la courbe d'équilibre dans le système
(Ca²⁺)_T - pH

Mg²⁺ au même titre que Ca²⁺, donne naissance à des ions tels que MgHCO₃⁺ et MgCO₃[°]. Nous pouvons écrire:

$$[Mg^{2+}]_T = [Mg^{2+}] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^{\circ}]$$

et l'équation d'électroneutralité s'écrit:

$$2 [Ca^{2+}] + 2 [Mg^{2+}] + [CaHCO_3^+] + [MgHCO_3^+] + [H^+] =$$

$$[Cl^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

Or $[Cl^-] = 2 [Mg^{2+}]_T = 2 [MgHCO_3^+] + 2 [MgCO_3^{\circ}]$

Par suite

$$2 [Ca^{2+}] + [CaHCO_3^+] + [H^+] =$$

$$[MgHCO_3^+] + 2 [MgCO_3^{\circ}] + [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Soit :

$$2 [Ca^{2+}] + [Ca^{2+}] \left[\frac{K_s a H^+}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + [H^+] - \frac{K_e}{a H^+ \cdot \gamma_{OH^-}} \right] =$$

$$\frac{K_s}{\gamma_{CO_3^{2-}} \gamma_{Ca^{2+}}} \left[2 \left(1 + \frac{a Mg^{2+} \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_3} \right) + \frac{a H^+ \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{HCO_3^-}} \left(1 + \frac{a Mg^{2+}}{K_3} \right) \right] \quad (b)$$

Pour avoir $(Ca^{2+})_T$ en fonction du pH on pose:

$$A = \frac{K_2}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} a H^+ + \frac{K_2}{K_4}$$

$$B = \frac{K_2 a H^+}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} + [H^+] - \frac{K_e}{a H^+ \gamma_{OH^-}}$$

$$C' = \frac{K_2}{\gamma_{CO_3^{2-}} \gamma_{Ca^{2+}}} \left[2 \left(1 + \frac{a Mg^{2+} \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_5} \right) + \frac{a H^+ \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{HCO_3^-}} \left(1 + \frac{a Mg^{2+}}{K_5} \right) \right]$$

Ainsi:

$$2 [Ca_T^{2+} - A]^2 + B [Ca_T^{2+} - A] - C' = 0$$

En remplaçant A, B et C' par leurs expressions:

$$\begin{aligned} & 2 [Ca^{2+}]_T^2 - \left(4 \frac{K_2}{K_4} + 3 \frac{K_2 a H^+}{K_2 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} - [H^+] + \frac{K_e}{a H^+ \gamma_{OH^-}} \right) [Ca^{2+}]_T \\ & + \frac{3 K_2^2 a H^+}{K_2 K_3 K_4 \gamma_{CaHCO_3^+}} + \left(\frac{K_2}{K_3} \right)^2 \left(\frac{a H^+}{K_2 \gamma_{CaHCO_3^+}} \right)^2 + \left(\frac{K_2}{K_4} \right)^2 - \\ & \frac{K_2}{K_4} \left([H^+] - \frac{K_e}{a H^+ \gamma_{OH^-}} \right) - \frac{K_2 a H^+}{K_4 K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}} \left([H^+] - \frac{K_e}{a H^+ \gamma_{OH^-}} \right) \\ & - \frac{K_2}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}} \left[2 \left(1 + \frac{a Mg^{2+} \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_5} \right) + \frac{a H^+ \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{HCO_3^-}} \left(1 + \frac{a Mg^{2+}}{K_5} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

Equation du second degré traduisant la variation de la solubilité du "carbonate de calcium" en fonction du pH dans le cas d'une eau magnésienne.

III.2.2- Résolution mathématique (programme EAUMG)

Pour avoir les couples théoriques $[(Ca^{2+})_T - pH]$, il faut recourir à une méthode itérative en posant comme conditions initiales:

$$[Mg^{2+}] = [Mg^{2+}]_T \text{ et } \gamma_i = 1$$

On obtient alors une valeur approchée de $[Ca^{2+}]$ à l'aide de l'équation (b)

Les concentrations des autres espèces dissoutes sont obtenues en utilisant leurs équations respectives:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2}{Ca^{2+} \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [CO_3^{2-}] \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{HCO_3^-}}$$

$$[CaHCO_3^+] = \frac{[Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}} [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-}}{K_3 \gamma_{CaHCO_3^+}}$$

Pour les espèces magnésiennes:

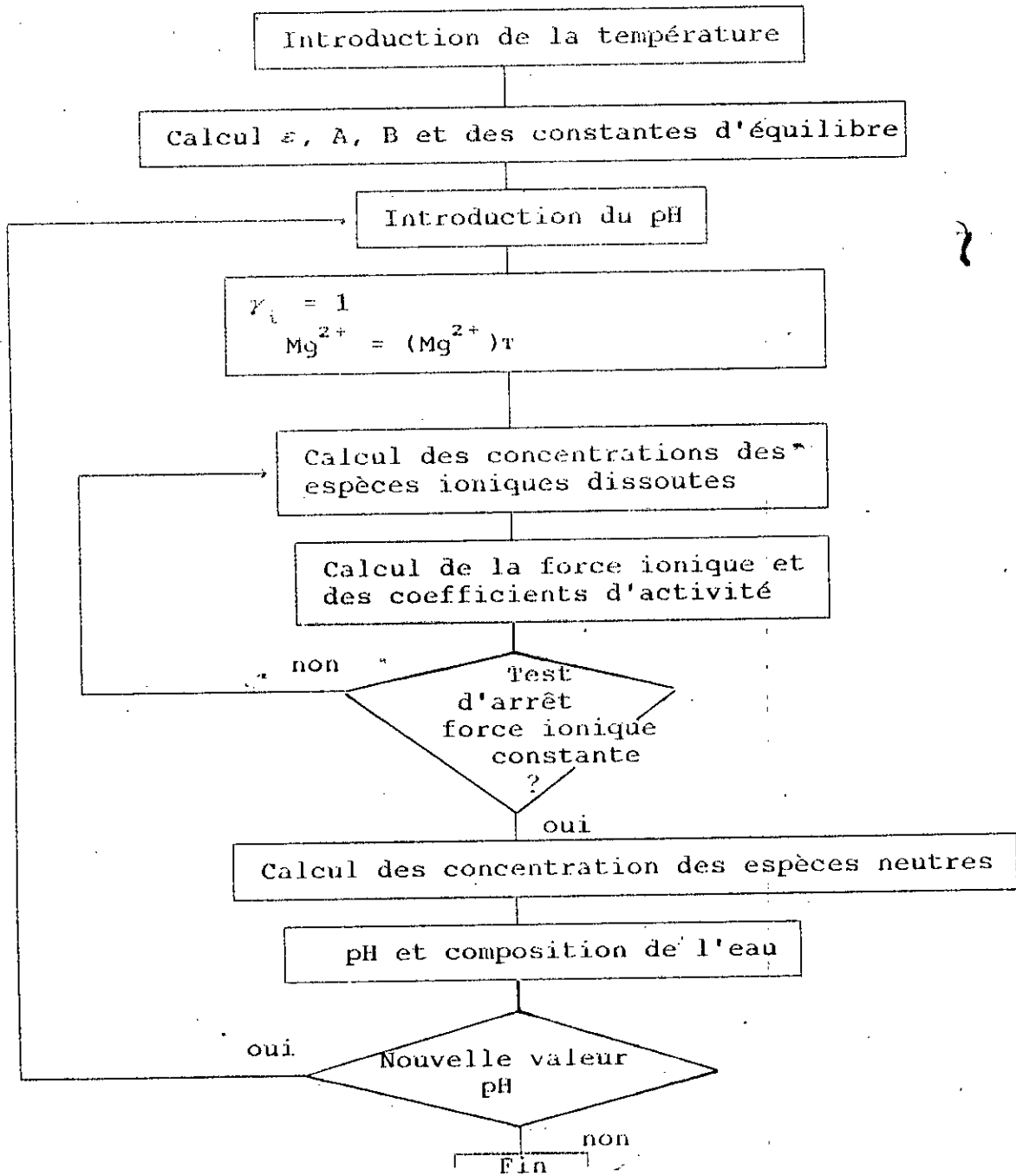
$$[Mg^{2+}] = [Mg^{2+}]_T \left[1 + \frac{\gamma_{Mg^{2+}} [HCO_3^-]}{K_5} + \frac{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} [CO_3^{2-}]}{K_6} \right]$$

$$MgHCO_3^+ = \frac{[Mg^{2+}] \gamma_{Mg^{2+}} [HCO_3^-]}{K_5}$$

Les valeurs des concentrations obtenues permettront le calcul de la force ionique, celle-ci servira au calcul de nouveaux coefficients d'activité qui seront 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 restent constantes.

Organigramme simplifié du programme EAUMG



PH	Ca_T^{2+} mmol/l	PH	Ca_T^{2+} mmol/l.
6.2	9.38	7.2	3.76
6.3	8.40	7.3	3.54
6.4	7.52	7.4	3.36
6.5	6.76	7.5	3.13
6.6	6.11	7.6	3.08
6.7	5.55	7.7	2.97
6.8	5.08	7.8	2.88
6.9	4.66	7.9	2.81
7.0	4.32	8.0	2.76.
7.1	4.02		

Tableau N° 13 Valeurs théoriques des couples
 $(Ca_T^{2+} - PH)$ calculées à partir
du programme EauMg à 20°C.
 $[MgCl_2] = 10.73$ (mmol/l)

PH	Ca_T^{2+} mmol/l	PH	Ca_T^{2+} mmol/l
6.2	8.07	7.2	3.47
6.3	7.25	7.3	3.30
6.4	6.53	7.4	3.16
6.5	5.91	7.5	3.04
6.6	5.38	7.6	2.94
6.7	4.92	7.7	2.86
6.8	4.53	7.8	2.79
6.9	4.20	7.9	2.74
7.0	3.92	8.0	2.69
7.1	3.68		

Tableau N° 14 valeurs théoriques des couples (Ca_T^{2+} - PH)
 Calculées à partir du programme EauMg
 à 30°C. $[MgCl_2] = 10.73$ (mmol/l)

IV. - Confrontation des courbes d'équilibre calcocarbonique théoriques et expérimentales

IV.1 - Cas de l'eau carboniquement pure:

Sur un même plan $[(Ca^{2+})_T, pH]$ sont reportées les courbes d'équilibre calcocarbonique découlant de la théorie et de l'expérience, ainsi la comparaison du modèle mathématique aux résultats expérimentaux révèle des écarts appréciables pouvant être attribués, soit au dosage du calcium, soit à la mesure du pH.

En effet les solutions à doser ont été filtrées à l'aide de filtres à papier qui peuvent présenter l'inconvénient de retenir du calcium, comme il a déjà été constaté lors de travaux effectués avec des filtres à papier de type Durieux n° 111 (6).

Les divergences observées peuvent aussi avoir pour origine la mesure du pH.

Le tableau illustre les écarts

$\Delta pH = |pH_{calculé} - pH_{mesuré}|$, il apparaît clairement que ces écarts augmentent lorsque diminue la concentration en calcium, en sorte que lorsqu'ils ne dépassent pas quelques centièmes d'unité pH pour les solutions relativement concentrées en calcium, peuvent atteindre plus d'un dixième d'unité pH, pour les solutions faiblement concentrées, ce résultat vient s'ajouter à celui

obtenu par des travaux antérieurs (6), (23).
ces anomalies attribuées à la pH-métrie ont
fait l'objet d'études ayant confirmé que le
problème se situe au niveau du choix
approprié d'électrodes (6).

L'électrode à jonction poreuse utilisée au
cours de nos expériences n'est pas spécifique
pour la mesure du pH des solutions de
faible force ionique.

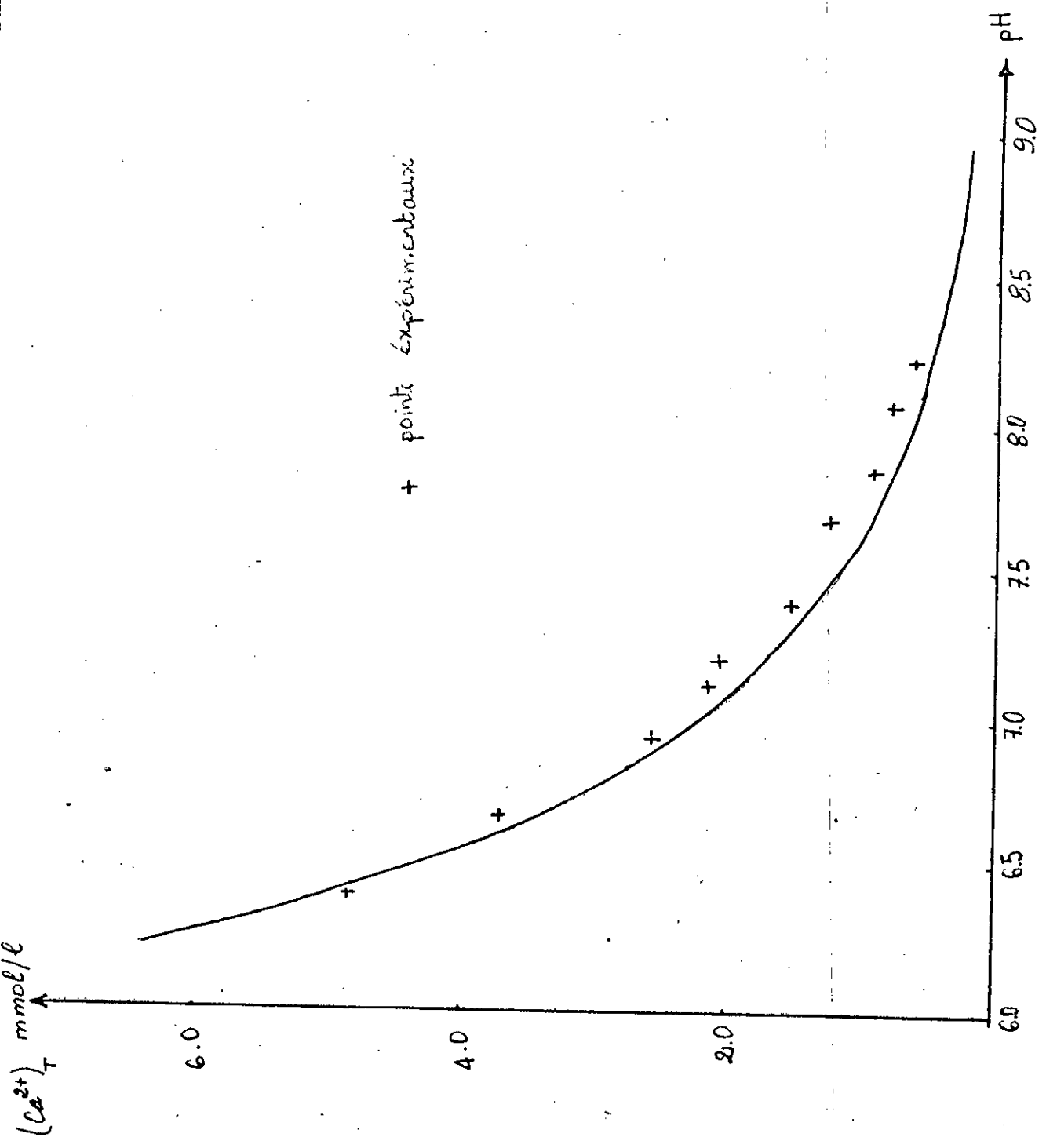


fig 8 - cas de l'eau carboniquement pure à 30°C.

Ca^{2+} (mmol/l)	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0
PH_{cal}	6.39	6.48	6.56	6.64	6.74	6.88	7.08	7.30	7.64
PH_{mes}	6.40	6.50	6.60	6.68	6.78	6.94	7.20	7.40	7.80
ΔPH	0.01	0.02	0.04	0.04	0.04	0.06	0.12	0.10	0.16

Tableau N° 45 écarte ΔPH ($PH_{calculé} - PH_{mesuré}$) dans le cas d'une eau carboniquement pure à $30^{\circ}C$.

IV. 2. Cas de l'eau magnésienne:

Dans ce second cas afin d'éliminer l'inconvénient du filtre à papier, les échantillons ont été filtrés à l'aide de verre fritté de porosité 3. La comparaison des deux courbes théorique et expérimentale montre une bonne concordance aux pH inférieurs à 6.50, au delà à partir de pH = 6.60 environs figure 9, la courbe expérimentale diverge de la courbe théorique et l'écart entre les deux s'accroît aux pH plus élevés, dépassant ainsi l'intervalle de l'erreur expérimentale et laissant supposer la présence d'un phénomène physico-chimique que le modèle théorique n'a pas pris en considération.

La prise en compte d'ions complexes autres que ceux déjà cités précédemment est exclue (*), nous avons alors pensé que ce phénomène pourrait être lié à la nature de la phase solide.

* les paires d'ions telles que CaCl^+ , CaCl_2^0 , ainsi que celles faisant intervenir plus de deux ions sont supposées négligeables.

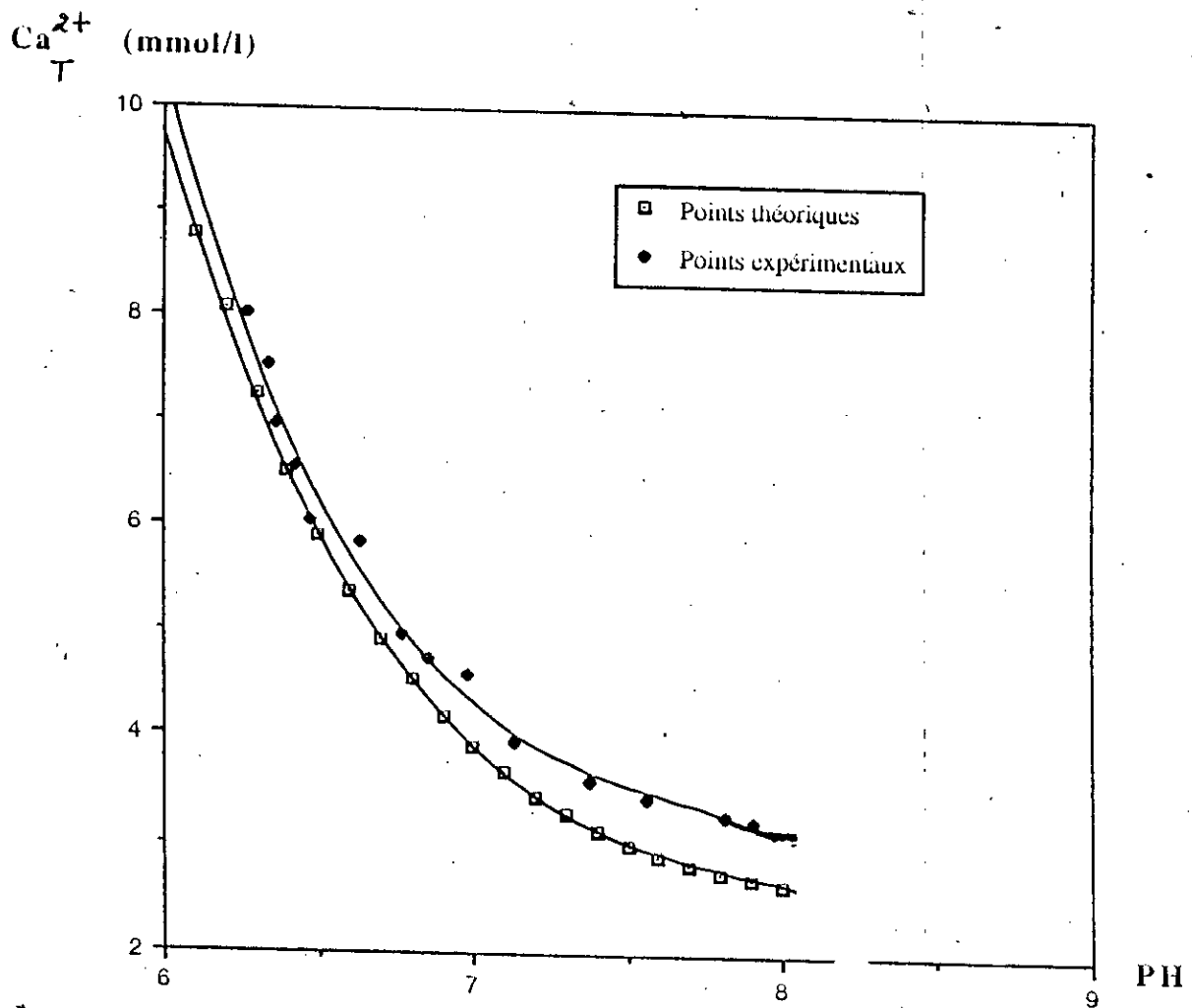


Figure N°9: Confrontation des courbes d'équilibre théorique et expérimentale dans le cas d'une eau magnésienne à 30°C.

pour tenter d'expliquer, l'écart théorie - expérience nous nous sommes proposés l'analyse chimique des phases solides recueillies à la fin de chaque expérience et l'observation au microscope électronique à balayage.

L'analyse chimique révèle la présence de magnésium dans les phases solides; ce qui explique la légère diminution dans la solution (Tableau 17).

Le résultat bien qu'insuffisant pour rendre compte de la nature des phases solides, constitue cependant un indice laissant supposer l'existence possible de calcites magnésiennes contenant entre 0.03% et 0.8% en masse de magnésium (Tableau 18).

Ces produits ont été également observés au microscope électronique à balayage, les photographies de la figure 10 montrent des cristaux de calcite.

Ces analyses doivent être complétées par d'autres investigations telles que l'analyse par diffraction aux rayons X, ainsi que la connaissance de la composition exacte du solide à sa surface, composition que nous ne pouvons atteindre avec nos moyens d'analyse.

Connaissant les teneurs en Ca^{2+} et Mg^{2+} , dans les phases solides, des formules approchées de calcites magnésiennes ont été proposées pour chaque p.t. d'équilibre (Tableau 18).

La formule générale des calcites magnésiennes est $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ dont le produit de solubilité est défini par la relation suivante:

$$K_s = a^{1-x} \text{Ca}^{2+} \cdot a^x \text{Mg}^{2+} \cdot a \text{CO}_3^{2-}$$

x étant la fraction molaire de Mg^{2+} remplaçant l'ion Ca^{2+} dans le solide.

$$\text{soit } pK_s = -\log a \text{Ca}^{2+} \cdot a \text{CO}_3^{2-} - x \log \left(\frac{a \text{Mg}^{2+}}{a \text{Ca}^{2+}} \right)$$

D'autre part, la fraction molaire de MgCO_3 dans la phase solide dépend de la composition chimique de la solution, (20); (21).

En particulier KATZ a établi une relation entre les rapports Mg/Ca dans la phase solide et en solution.

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}} \right)_{\text{solide}} = \bar{n} \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}} \right)_{\text{solution}}$$

\bar{n} est appelé coefficient de distribution ayant pour valeur 0.057 ± 0.017 à 25°C .

Dans ces conditions la composition de la calcite magnésienne serait $\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{CO}_3$ pour un rapport (Mg/Ca) en solution égal à 1.

et $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{CO}_3$ pour un rapport égal à 2.

Ces formules diffèrent de celles que nous avons établies pour les produits recueillis (Tableau 18), plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences.

- La valeur de \bar{n} donnée par KATZ est trop élevée (WINLAND (24) propose 0.02)

- La calcite que nous utilisons, ne se transforme pas en cours d'expérience, puisque l'observation au microscope électronique à balayage ne signale pas d'autres substances, autre que la calcite.

D'autres essais ont été effectués par d'autres auteurs (14), en déterminant par analyse chimique, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage, la nature du précipité formé en l'absence de phase solide pré-existante, c'est à dire à partir de solutions sursaturées en carbonate de calcium contenant une quantité connue de MgCl_2 à 25°C .

cette étude a été effectuée d'une part en partant de solutions dans lesquelles le rapport $(\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+})$ est inférieur à l'unité et qui

conduisent, après précipitation à des eaux de pH inférieurs à 7, et d'autre part en utilisant des solutions dans lesquelles ce même rapport est supérieur à 1, et qui donnent naissance à des précipités entre 7 et 8.50.

Les résultats obtenus ont montré :

- Dans la première série d'expériences, que la phase solide renfermait uniquement de la calcite.
- Dans la deuxième série d'essais, qu'il se formait des calcites magnésiennes dont le pourcentage molaire moyen en $MgCO_3$ était légèrement supérieur à 4%. que pour les rapports $(Mg^{2+}) / (Ca^{2+})$ en solution de 2 à 10 il apparaissait de l'aragonite.

Compte tenu de ces résultats, la courbe théorique la courbe théorique ne sera applicable qu'à des pH inférieurs à 7, c'est à dire à des milieux où la calcite demeure la seule phase solide, et qu'à des pH supérieurs, il serait nécessaire, pour résoudre mathématiquement le problème, de connaître le produit de solubilité de la calcite magnésienne, produit de solubilité variable selon la teneur en magnésium.

PH	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4	7.6	7.8	8.0
$(Ca^{2+})_{cal}$ (mmol/l)	6.53	5.38	4.53	3.97	3.47	3.16	2.94	2.79	2.69
Ca^{2+} mes (mmol/l)	6.75	5.70	4.90	4.30	3.85	3.60	3.40	3.30	3.24
ΔCa^{2+} (mmol/l)	0.22	0.32	0.37	0.33	0.38	0.44	0.46	0.51	0.55

Tableau 46 Ecart ΔCa^{2+} entre la théorie et l'expérience pour une eau Magnésienne à 30°C.

Tableau 17 Valeurs expérimentales des couples $[Mg^{2+}]$, pH à 30°C à l'équilibre calcare

pH	6.27	6.34	6.36	6.42	6.47	6.63	6.77	6.85	6.98	7.13	7.38	7.56	7.82	7.91
Mg^{2+} mmole/l	10.73	10.73	10.73	10.71	10.69	10.61	10.57	10.52	10.48	10.45	10.40	10.37	10.36	10.31

q solide	*	5	8	12	13
PH		6.63	6.98	7.82	7.91
% massique Ca^{2+}	39.90	38.95	38.87	38.41	38.39
% massique Mg^{2+}	0.024	0.257	0.311	0.598	0.871
α_{Mg}	0.001	0.011	0.015	0.025	0.036
formule proposée	$Ca_{0.9999}Mg_{0.001}CO_3$	$Ca_{0.99}Mg_{0.01}CO_3$	$Ca_{0.98}Mg_{0.02}CO_3$	$Ca_{0.97}Mg_{0.03}CO_3$	$Ca_{0.96}Mg_{0.04}CO_3$

Tableau 18 : présence de l'ion Mg^{2+} dans les phases solides recueillies à l'équilibre calcaire.

* Calcite avec laquelle ont été effectuées les expériences



photo 1 (x 5000)



photo 2 (x 5000).

(fig 10) Images électroniques

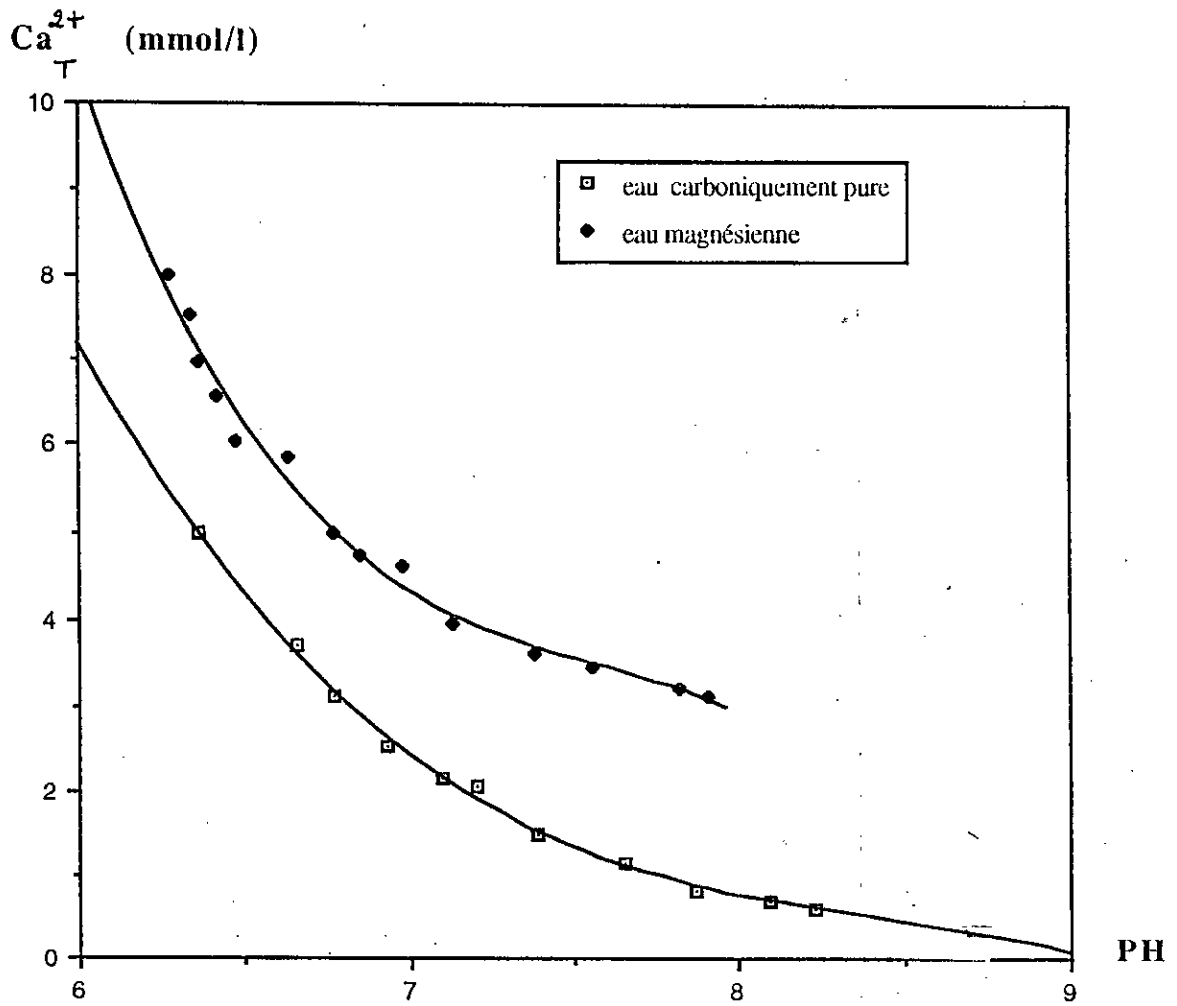


Figure N Influence de l'ion magnésium sur la position de la courbe d'équilibre.

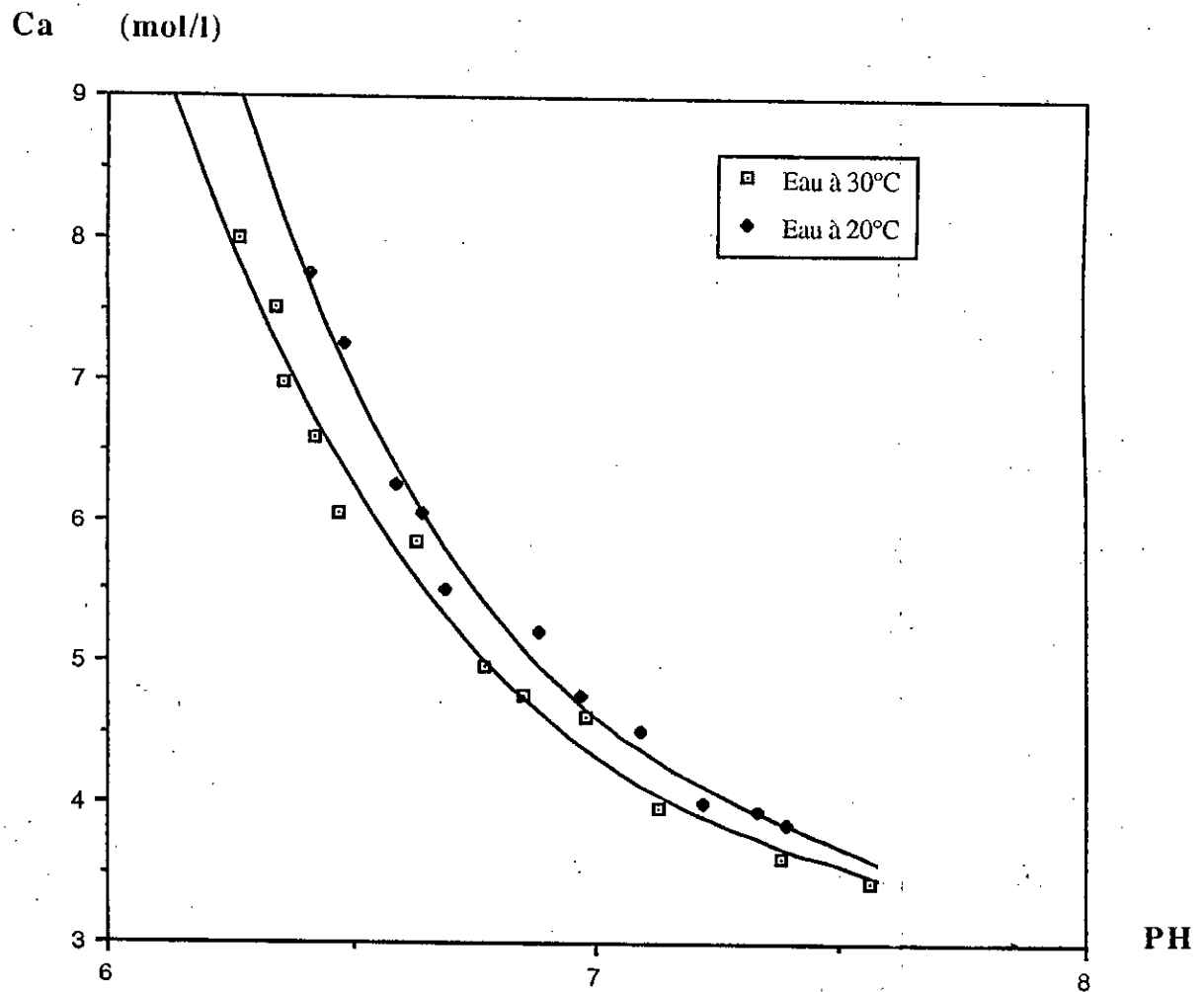


Figure N°. Influence de la température sur la position de la courbe d'équilibre dans le cas d'une eau magnésienne.

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail qui se veut être une contribution à l'étude d'eaux agressives mises au contact du carbonate de Calcium a eu pour objet l'établissement des courbes d'équilibre calcocarbonique d'une eau carboniquement pure et d'une eau bicarbonatée calcique additionnée de sel de chlorure de magnésium, à deux températures 20 et 30°C. Ces courbes ont été déterminées expérimentalement, et théoriquement par application d'un modèle mathématique, permettant la répartition en fonction du pH des différentes espèces carbonatées calciques et magnésiennes. La confrontation théorie - expérience montre une assez bonne concordance dans le cas de l'eau carboniquement pure, les écarts remarqués ont été attribués; aux mesures du pH avec l'électrode combinée à jonction poreuse, dans les milieux à faible force ionique, ainsi qu'au système de filtration.

Dans le cas de l'eau magnésienne, l'écart théorie - expérience dépasse l'erreur expérimentale laissant ainsi supposer la présence d'une nouvelle phase solide qui n'est ni de la calcite, ni de l'aragonite mais une calcite magnésienne de composition variable.

Ce qui explique qu'il ne soit pas possible de proposer une courbe d'équilibre théorique.

nos résultats expérimentaux confirment également des phénomènes reconnus par d'autres auteurs (14), à la température de 25°C , d'une part, par le déplacement de la courbe d'équilibre calcaire $(-\text{Ca}^{2+}) = f(\text{pH})$ dans le sens d'un accroissement de la teneur en ions calcium dans le cas de l'eau magnésienne par rapport à l'eau carboniquement pure (figure 11).

ce résultat s'explique par:

- L'augmentation de la force ionique de la solution ainsi que la formation de paires d'ions supplémentaires MgHCO_3^+ et MgCO_3^0 .
- La formation probable de nouvelles phases solides telles que les calcites magnésiennes, qui augmente nettement la solubilité du carbonate de calcium.

D'autre part l'augmentation de la température a pour effet de diminuer l'agressivité d'une eau (propriété caractérisant le $\text{Si}^2 \text{CaCO}_3$),

(figure 12).

Etant un modeste pas dans ce domaine, ce travail pourrait être poursuivi dans le futur en faisant varier le rapport $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ en solution, en étudiant l'influence d'autres sels à différentes températures ...

ANNEXE

PH	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4
Ca^{2+} (mmol/l)	10.45	7.87	5.95	4.54	3.47	2.67	2.06	1.60
CO_2T (mmol/l)	61.30	35.40	21.60	13.80	9.26	6.47	4.68	3.46
Ca^{2+} (mmol/l)	9.30	7.15	5.51	4.26	3.30	2.56	1.99	1.55
H_2CO_3 (mmol/l)	40.40	19.70	9.64	4.73	2.32	1.14	0.56	0.28
$\text{CO}_3^{2-} \cdot 10^{-3}$ (mmol/l)	1.31	1.50	1.74	2.04	2.40	2.85	3.39	4.07
HCO_3^- (mmol/l)	19.7	15.00	11.50	8.79	6.76	5.22	4.04	3.13
Ca HCO_3^+ (mmol/l)	1.14	0.72	0.44	0.27	0.17	0.11	0.07	0.04

Tableau No 19 Composition theorique à l'équilibre d'une eau carboniquement pure à 20°C.

PH	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0
Ca_T^{2+} (mmol/l)	1.24	0.97	0.76	0.60	0.47	0.37	0.30	0.24
CO_2T (mmol/l)	2.61	1.99	1.54	1.19	0.93	0.73	0.57	0.45
Ca^{2+} (mmol/l)	1.21	0.95	0.74	0.58	0.46	0.37	0.29	0.23
H_2CO_3 (mmol/l)	0.140	0.070	0.030	0.020	0.008	0.004	0.002	0.001
$CO_3^{2-} \cdot 10^{-3}$ (mmol/l)	4.90	5.94	7.21	8.78	10.70	13.10	16.00	19.40
HCO_3^- (mmol/l)	2.44	1.90	1.48	1.16	0.90	0.71	0.55	0.43
$CaHCO_3^+$ (mmol/l)	0.030	0.020	0.010	0.006	0.004	0.003	0.002	0.001

Suite du tableau N° 19

$$[CaCO_3] = 5.37 \cdot 10^{-3} \text{ (mmol/l)}$$

PH	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0	7.2	7.4
Ca^{2+} (mmol/l)	8.53	6.44	4.88	3.74	2.86	2.20	1.70	1.34
CO_2 (mmol/l)	46.88	27.43	16.90	10.96	7.44	5.25	3.82	2.85
Ca^{2+} (mmol/l)	7.61	5.86	4.52	3.51	2.72	2.11	1.65	1.30
H_2CO_3 (mmol/l)	29.82	14.55	7.13	3.50	1.72	0.85	0.42	0.21
HCO_3^- (mmol/l)	16.13	12.30	9.41	7.23	5.57	4.31	3.34	2.60
CO_3^{2-} (mmol/l)	1.27	1.47	1.71	2.01	2.38	2.83	3.39	4.08
CaHCO_3^+ (mmol/l)	0.92	0.57	0.36	0.22	0.14	0.09	0.05	0.03

Tableau N° 20 Composition théorique à l'équilibre d'une eau carboniquement pure à 30°C $[\text{CaCO}_3] = 5.62 \cdot 10^{-3}$ (mmol/l).

PH	7.6	7.8	8.0	8.2	8.4	8.6	8.8	9.0
Ca_T^{2+} (mmol/l)	1.03	0.81	0.63	0.50	0.39	0.31	0.25	0.20
CO_2 (mmol/l)	2.16	1.65	1.28	1.00	0.78	0.61	0.48	0.38
Ca^{2+} (mmol/l)	1.00	0.79	0.62	0.49	0.39	0.31	0.24	2.00
H_2CO_3 (mmol/l)	0.10	0.051	0.025	0.012	0.006	0.003	0.002	0.0007
HCO_3^- (mmol/l)	2.02	1.58	1.23	0.96	0.75	0.59	0.46	0.35
$CO_3^{2-} \cdot 10^{-3}$ (mmol/l)	4.93	5.98	7.28	8.89	10.90	13.33	16.20	19.70
$CaHCO_3^+$ (mmol/l)	0.020	0.013	0.008	0.005	0.003	0.002	0.001	0.0008

Suite du tableau N° 20

PH	Ca_T^{2+} (mmol/l)	$CO_{2,T}$ (mmol/l)	Ca^{2+} (mmol/l)	PH	Ca_T^{2+} (mmol/l)	$CO_{2,T}$ (mmol/l)	Ca^{2+} (mmol/l)
6.2	9.38	30.80	8.66	7.2	3.76	2.85	3.69
6.3	8.40	23.50	7.82	7.3	3.54	2.30	3.48
6.4	7.52	18.00	7.07	7.4	3.36	1.86	3.31
6.5	6.76	13.90	6.40	7.5	3.13	1.51	3.17
6.6	6.11	10.90	5.83	7.6	3.08	1.22	3.05
6.7	5.55	8.60	5.33	7.7	2.97	0.98	2.95
6.8	5.08	6.83	4.90	7.8	2.88	0.79	2.86
6.9	4.66	5.45	4.52	7.9	2.81	0.64	2.79
7.0	4.32	4.38	4.20	8.0	2.76	0.51	2.74

Tableau N° 21 Composition théorique à l'équilibre d'une eau Magnésienne à 20°C
 $[MgCl_2] = 10.73$ (mmol/l).

PH	Ca_T^{2+} (mmol/l)	CO_{2T} (mmol/l)	Ca^{2+} (mmol/l)	PH	Ca_T^{2+} (mmol/l)	CO_{2T} (mmol/l)	Ca^{2+} (mmol/l)
6.2	8.07	23.40	7.46	7.2	3.47	2.17	3.41
6.3	7.25	17.90	6.78	7.3	3.30	1.74	3.25
6.4	6.53	13.80	6.15	7.4	3.16	1.41	3.12
6.5	5.91	10.70	5.61	7.5	3.04	1.13	3.00
6.6	5.38	8.36	5.14	7.6	2.94	0.91	2.91
6.7	4.92	6.59	4.73	7.7	2.86	0.73	2.83
6.8	4.53	5.23	4.38	7.8	2.79	0.60	2.77
6.9	4.20	4.18	4.08	7.9	2.74	0.47	2.72
7.0	3.92	3.35	3.82	8.0	2.69	0.38	2.68

Tableau N° 22 Composition théorique d'une eau Magnésienne à l'équilibre calcare à 30°C. $[MgCl_2] = 10,73$ mmol/l.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. Girard , " étude physicochimique des eaux -douces salines " , Rapport du centre de recherches de Pont à Mousson , Mars 1970.
- 2 - M. Tardat - Henry et J-P Baudry , " chimie des eaux " 85.
- 3 - L.N. Plummer et E. Busemberg , Geochim. Cosmochim Acta , 1982 , 46 , 1011.
- 4 - M. LE Guyader , G. Dorange , A. Marchand et H. HANDUN
Bull. Soc. chim Fr , 1983 9-10 , 203
- 5 - L. Legrand , G. Poirier et P. leroy , " les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles " Eyrolles , Paris 1981.
- 6 - M. Drouiche , thèse Rennes 1 , 1987.
- 7 - M. Pourbaix , " leçons en corrosion électrochimique " centre belge d'étude de la corrosion , Cebelcor 2^e ed . 1975.
- 8 - P. Souchay , " thermodynamique chimique " Masson , Paris 1967
- 9 - D.M. Greenberg et E.G. Moberg , Nat Research Council Bull. , 1932 , 89 , 73.

- 10 - I. Greenwald, *J Biol Chem.*, 1941, 141, 789
11. R.M Garrels, M.E Thompson et R. Stever, *Am. J. Sci.*, 1961, 259, 24.
12. A.H. TRUESDELL et B.F Jones, *J. Research U.S Geol Survey*, 1974, 2, 233.
13. L.G Sillen et A.E. Martell, *Chem. Soc. (London) Spec. Pub.*, 1964, 17.
14. M. Leguyader, G Dorange et A Marchand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1985, 4, 636.
- 15 - G. Dorange, A. Marchand et M Leguyader, « *revue des sciences de l'eau* », 1990.
- 16 - R.M. Garrels et C.L CHRIST, « *équilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses* », Gauthier-Villars, Paris, 1967.
17. M. Drouiche DEA, Rennes 1. 1984.
18. L.N. Plummer, F.T. MACKENZIE, *Am. J. Sci* 1974, 274, 61
- 19 - R.B DE BOER, *Géochim. Cosmochim. Acta.* 1977, 41, 265
- 20 - A. KATZ, *Géochim, Cosmochim. Acta*, 1973, 37, 1563
21. L. BENJAMIN, R.E. LDWENTHAL et G.R MARAIS, *Water S.A.*, 1977, 3, 155.
22. A. Girou, R GARDENT, D. DRAGONE, G. LECOINTRE, J ROPARS, H. ROGUES, *tribune du CEBEDOC*, 1983, 36 - 409.
23. D. CHALAL, mémoire d'Ingénieur d'état « *contribution à l'étude d'eaux agressives mises au contact du carbonate de calcium, Modélisation* ». ENP ALGER 1989.
- 24 - H.D Winland, *J. Sed. Petrol.*, 1969, 39, 1579