

# Equilibres chimiques et calcul du pH d'une solution

Guy Munhoven

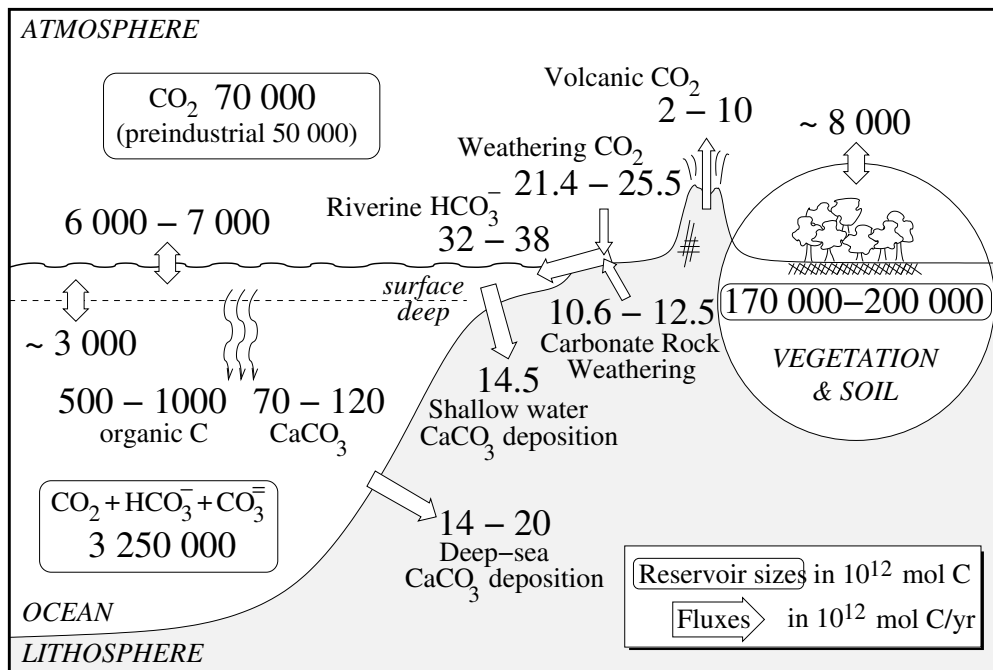
Institut d'Astrophysique et de Géophysique (Bât. B5c)  
Bureau 0/13  
eMail: Guy.Munhoven@ulg.ac.be  
Tél.: 04-3669771

20 septembre 2022

## Plan

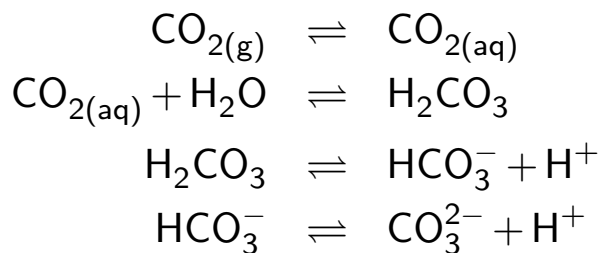
- Chimie du système du dioxyde de carbone
- Équilibres chimiques
- Échelles de pH
- Variables d'état conservatives:  
carbone inorganique dissous et alcalinité
- Spéciation des carbonates: calcul

## Processus et échanges



## Chimie des carbonates

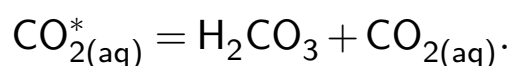
Dissolution de CO<sub>2</sub> atmosphérique dans l'océan



Or

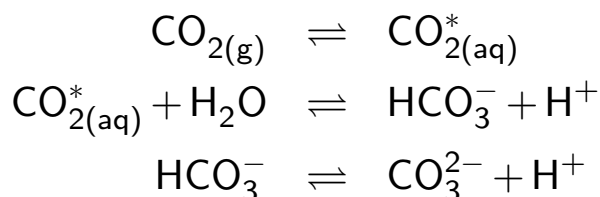
$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \lll$$

En pratique, on définit



## Chimie des carbonates

Système d'équilibres utiles



Conditions d'équilibre

$$\begin{aligned}K_H^* &= \frac{[\text{CO}_{2(aq)}^*]}{f_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Loi de Henry}) \\ K_1^* &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(aq)}^*]} \\ K_2^* &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\end{aligned}$$

## Valeurs $pK$ des constantes d'équilibre

- $pK := -\log_{10}(K)$ , par analogie avec  $pH := -\log_{10}([\text{H}^+])$
- Considérons, p. ex., dans une solution contenant du  $\text{CO}_2$  dissous, l'équilibre entre  $\text{CO}_{2(aq)}^*$  et  $\text{HCO}_3^-$ :

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

Lorsque  $[\text{CO}_{2(aq)}^*] = [\text{HCO}_3^-]$  ( $\rightarrow$  *point d'équivalence*) dans cette solution, nous avons

$$K_1^* = [\text{H}^+] \quad \Leftrightarrow \quad pK_1^* = pH$$

$\Rightarrow$  points d'équivalence situés aux  $pK$

## Constantes stoechiométriques vs. thermodynamiques

- $K_H^*$ ,  $K_1^*$  et  $K_2^*$  sont des *constantes stoechiométriques* car elles relient des concentrations
- Les *constantes d'équilibre thermodynamiques*  $K_H$ ,  $K_1$  et  $K_2$  correspondantes
  - relient des *activités* au lieu des concentrations
  - sont fonction de la température et de la pression uniquement
  - ont été établies pour beaucoup de réactions
- L'activité  $\{A\}$  et la concentration  $[A]$  d'une espèce chimique A sont liées par le coefficient d'activité  $\gamma_A$  par

$$\{A\} = \gamma_A[A]$$

- $\gamma_A$  dépend de la composition chimique de la solution

## Composition chimique de l'eau de mer

	Solute	mol
Composition d'un kilogramme d'eau de mer moyenne ( $S = 35$ )	$\text{Na}^+$	0.46900
	$\text{Mg}^{2+}$	0.05282
	$\text{Ca}^{2+}$	0.01028
	$\text{K}^+$	0.01021
	$\text{Sr}^{2+}$	0.00009
	$\text{Cl}^-$	0.54588
	$\text{SO}_4^{2-}$	0.02823
	$\text{HCO}_3^-$	0.00186
	$\text{Br}^-$	0.00084
	$\text{CO}_3^{2-}$	0.00019
	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	0.00008
	$\text{F}^-$	0.00007
	$\text{B}(\text{OH})_3$	0.00033

D'après Millero (1982)

## Coefficients d'activité

- Influence non-négligeable des coefficients d'activité

Ion	$\gamma$
Na <sup>+</sup>	0.666
Cl <sup>-</sup>	0.668
H <sup>+</sup>	0.590
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.570
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.039

Conditions:

Eau de mer à 25°C et  $S = 35$

D'après Zeebe et Wolf-Gladrow  
(2003, Tab. 1.1.3)

- Deux approches pour aborder ce problème
  - calcul des  $\gamma$  à l'aide de modèles d'interactions entre solutés  
⇒ difficile et fastidieux
  - détermination empirique de coefficients stoechiométriques incluant les effets des  $\gamma$ , en fonction de la température, de la pression et de la salinité  
⇒ adoptée en pratique

## Les échelles de pH

- Classiquement  $pH = -\log_{10}[H^+]$
- Cependant, même en eau douce, les ions H<sup>+</sup> libres n'existent qu'en quantités négligeables en solution: la plupart sont liés à des molécules d'eau
- En eau de mer, ce complexage s'étend à d'autres solutés
- En eau de mer, il faudrait plutôt adopter  $pH = -\log_{10}\{H^+\}$   
⇒ inutilisable car  $\{H^+\}$  ne peut être mesurée individuellement
- Définition d'échelles de pH opérationnelles tenant compte de la présence d'ions supplémentaires pouvant libérer des ions H<sup>+</sup>
- Motivations essentiellement expérimentales

## Les échelles de pH: libre, totale, ...

- Échelle libre (*Free Scale*)  
basée sur  $[H^+]_F$ , la concentration en ions  $H^+$  libres, y compris les formes hydratées
- Échelle totale (*Total Scale*)  
prend en compte le rôle de  $HSO_4^-$ :

$$\begin{aligned}pH_T &:= -\log_{10} [H^+]_T \\ [H^+]_T &:= [H^+]_F (1 + S_T/K_S)\end{aligned}$$

où

- $S_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$  est la concentration totale de sulfate
- $K_S = \frac{[H^+]_F [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$  est la constante de dissociation de  $HSO_4^-$
- $[H^+]_T \simeq [H^+]_F + [HSO_4^-]$

## Les échelles de pH: ... eau de mer

- Échelle de l'eau de mer (*Seawater Scale*)  
prend en compte les rôles de  $HSO_4^-$  et de HF:

$$\begin{aligned}pH_{SWS} &:= -\log_{10} [H^+]_{SWS} \\ [H^+]_{SWS} &:= [H^+]_F (1 + S_T/K_S + F_T/K_F)\end{aligned}$$

où

- $S_T$  et  $K_S$  comme pour l'échelle totale
- $F_T = [HF] + [F^-]$  est la concentration totale de fluor
- $K_F = \frac{[H^+]_F [F^-]}{[HF]}$  est la constante de dissociation de HF
- $[H^+]_{SWS} \simeq [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]$

## Spéciation des carbonates

Pourquoi est-ce que ces précisions sont importantes?

- Les constantes stoechiométriques de dissociation d'acides (comme  $K_1^*$  et  $K_2^*$ , p. ex.) ont les mêmes dimensions que  $[H^+]$   $\Rightarrow$  il faut donc savoir sur quelle échelle de pH ces constantes sont exprimées
- Dialogue modélisateurs-expérimentalistes se trouve facilité si l'on connaît et utilise les mêmes concepts

## Chimie des carbonates

Soit  $C_T = [CO_{2(aq)}^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ . Les relations d'équilibre conduisent aux *relations de spéciation* suivantes

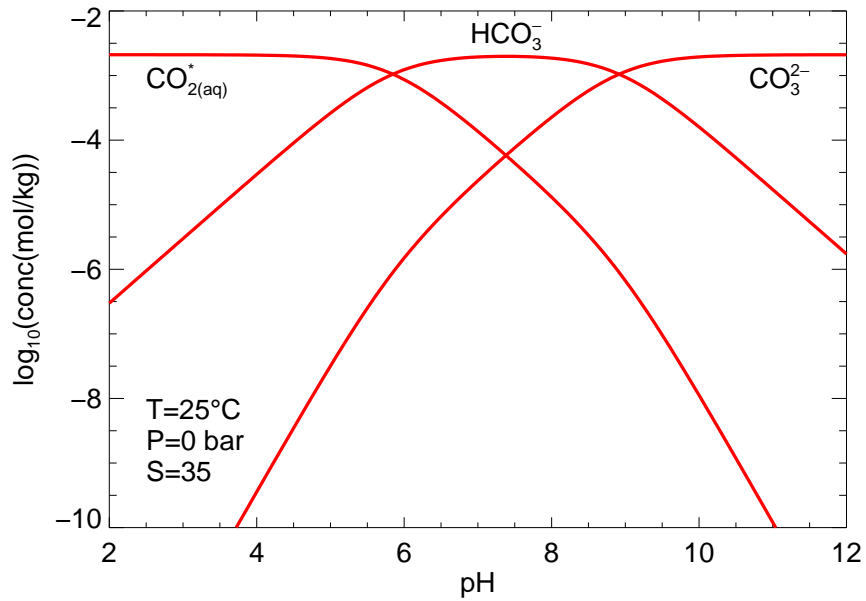
$$\frac{[CO_{2(aq)}^*]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

$$\frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \frac{K_1^*[H^+]}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

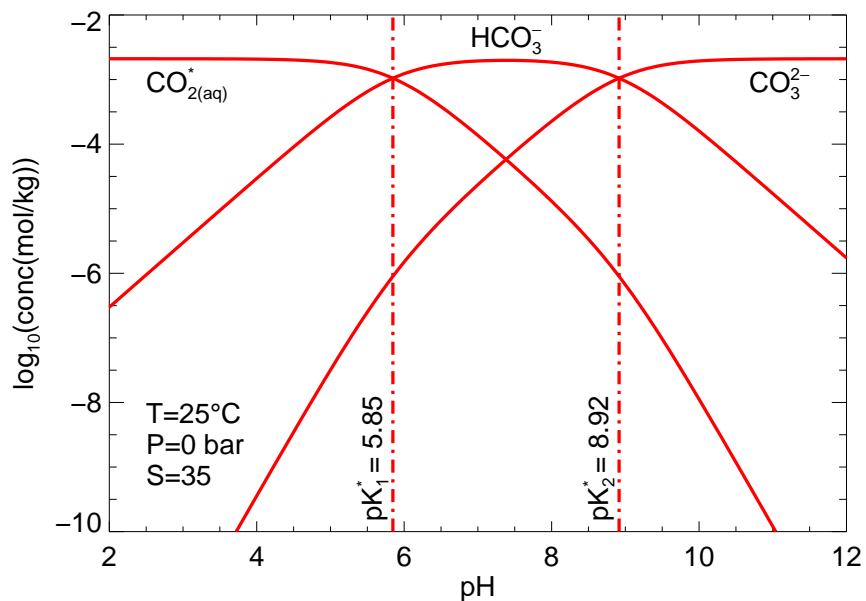
$$\frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1^*K_2^*}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

$\Rightarrow$  Le pH joue un rôle central pour la *spéciation* du système  $CO_2-HCO_3^-CO_3^{2-}$

## Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)



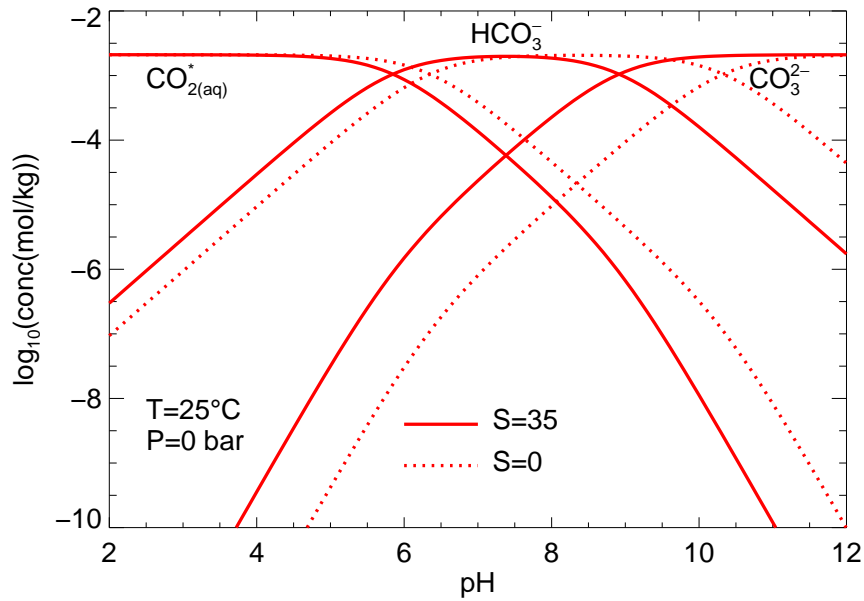
## Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)



Points d'équivalence

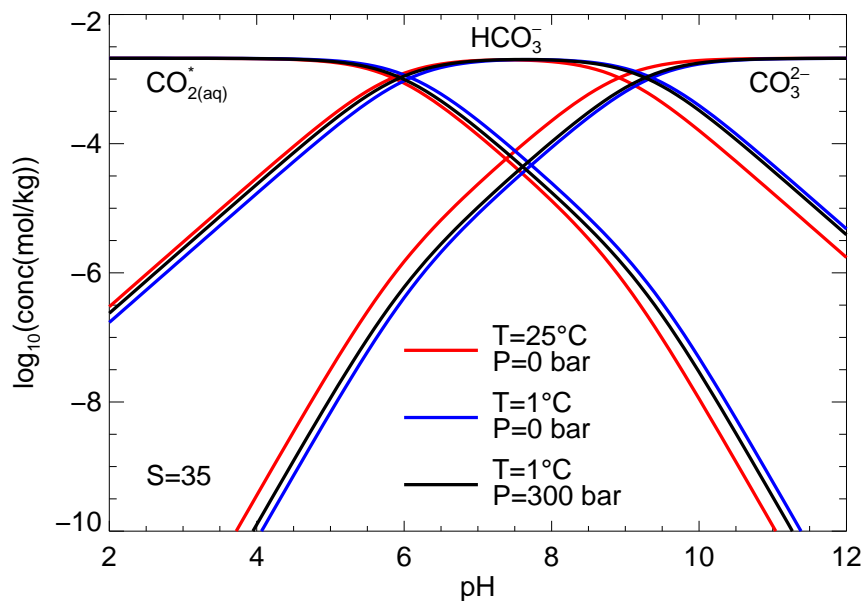


## Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)



Eau de mer – eau douce

## Spéciation: effets de la température et de la pression



Eaux de surface tempérée et froide, eau profonde (3000 m)

## Chimie des carbonates

### Rôles particuliers de différentes espèces

- $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ : échange air-mer
- $\text{CO}_3^{2-}$ : dissolution des carbonates

### Mesurables

- $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ : par absorption IR (dans des conditions favorables)
- pH: après avoir tenu compte de toutes les complications
- $C_T$ : par dégazage par acidification
- Alcalinité: titration par un acide fort (p. ex., HCl)

## Variables d'état du système carbonate

- $\text{H}^+$  (ou pH) et  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (ou  $\text{pCO}_2$ ) sont les seules espèces intervenant dans l'équilibre des carbonates qui soient directement mesurables
- Ni  $\text{H}^+$  ni  $\text{pCO}_2$  ne sont conservatifs:  
variations ne sont pas uniquement contrôlées par les sources et puits du système, mais aussi par d'autres variables d'état du système (température, pression) ou d'autres solutés, ...

⇒

pH et  $\text{pCO}_2$  ne sont pas des variables d'état appropriées pour la modélisation

- $C_T$  est conservatif et mesurable
- Pour 4 inconnues et 2 relations d'équilibre il faudrait une deuxième grandeur conservative et mesurable

## L'alcalinité: en grandes lignes

- Alcalinité mesure la capacité d'une solution à neutraliser de l'acide jusqu'au point d'équivalence du bicarbonate (où  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ ), encore appelé *deuxième point d'équivalence*
- Mesurée par titration d'un échantillon avec un acide fort (généralement HCl) jusqu'à ce que le point d'équivalence est atteint; la *courbe de titration* (évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée) présente un point d'inflexion à cet endroit, qu'il s'agit de déterminer avec précision
- L'alcalinité de l'échantillon est alors définie comme l'équivalent en moles d'acide ajouté jusqu'au point d'équivalence  
⇒ au point d'équivalence, l'alcalinité aura été réduite à zéro

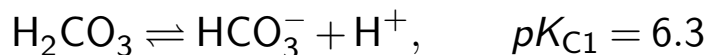
## Alcalinité: définition exacte

*L'alcalinité totale ou alcalinité de titration est définie comme étant égale au nombre de moles d'ions  $\text{H}^+$  équivalent à l'excès d'accepteurs/récepteurs de protons, c.-à-d., de bases formées à partir d'acides caractérisés par un  $\text{p}K_A \geq 4.5$  dans une solution de force ionique nulle (eau douce infiniment diluée) à 25°C, par rapport aux donneurs de protons, c.-à-d., les acides caractérisés par un  $\text{p}K_A < 4.5$  sous les mêmes conditions, par kilogramme d'échantillon.*  
(Dickson, 1981)

$$A_T := \sum_i [\text{accepteur}_i \text{ de protons}] - \sum_j [\text{donneur}_j \text{ de protons}]$$

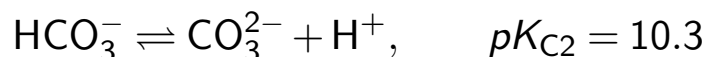
## Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide carbonique

- Acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$



$pK_{C1} > 4.5 \Rightarrow$  base est acceptrice et contribue  $+[\text{HCO}_3^-]$

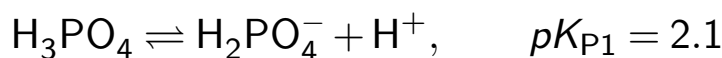
- Ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$



$pK_{C2} > 4.5 \Rightarrow$  base est acceptrice et contribue  $+2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$ :  
en acceptant un proton, la base  $\text{CO}_3^{2-}$  est transformée en  $\text{HCO}_3^-$ , un autre accepteur, qui doit être aussi comptabilisé.

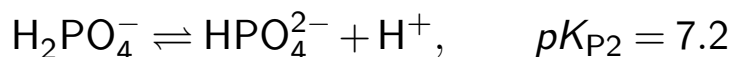
## Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide phosphorique

- Acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$



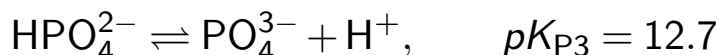
$pK_{P1} < 4.5 \Rightarrow$  acide est donneur et contribue  $-[\text{H}_3\text{PO}_4]$

- Dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$



$pK_{P2} > 4.5 \Rightarrow$  base est acceptrice et contribue  $+[\text{HPO}_4^{2-}]$

- Hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$



$pK_{P3} > 4.5 \Rightarrow$  base est acceptrice et contribue  $+2 \times [\text{PO}_4^{3-}]$

## L'alcalinité

Acide	$pK_A$	Type fourni	Espèce	$H^+$ eq/mol
$H_2O$	14.0	accepteur	$OH^-$	$[OH^-]$
$H_2CO_3$	6.3	accepteur	$HCO_3^-$	$[HCO_3^-]$
$HCO_3^-$	10.3	accepteur	$CO_3^{2-}$	$2 \times [CO_3^{2-}]$
$B(OH)_3$	9.2	accepteur	$B(OH)_4^-$	$[B(OH)_4^-]$
$HSO_4^-$	2.0	donneur	$HSO_4^-$	$-[HSO_4^-]$
$HF$	3.2	donneur	$HF$	$-[HF]$
$H^+$	—	donneur	$H^+$	$-[H^+]$
$H_3PO_4$	2.1	donneur	$H_3PO_4$	$-[H_3PO_4]$
$H_2PO_4^-$	7.2	accepteur	$HPO_4^{2-}$	$[HPO_4^{2-}]$
$HPO_4^{2-}$	12.7	accepteur	$PO_4^{3-}$	$2 \times [PO_4^{3-}]$
$H_4SiO_4$	9.7	accepteur	$H_3SiO_4^-$	$[H_3SiO_4^-]$
$H_2S$	7.0	accepteur	$HS^-$	$[HS^-]$
$HS^-$	12.0	accepteur	$S^{2-}$	$2 \times [S^{2-}]$
$NH_4^+$	9.3	accepteur	$NH_3$	$[NH_3]$

Compilé à partir de données rapportées par Dickson (1981)

## L'alcalinité en détail

Nous obtenons donc l'expression suivante pour l'alcalinité

$$\begin{aligned}
 A_T = & [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] \\
 & + [HPO_4^{2-}] + 2 \times [PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] \\
 & + [NH_3] + [HS^-] + 2 \times [S^{2-}] + \dots \\
 & - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots
 \end{aligned}$$

les ... représentant des concentrations de donneurs et accepteurs de protons supplémentaires négligeables.

## L'alcalinité en pratique

Généralement, l'alcalinité peut, avec excellente précision, être approchée par

$$A_T \simeq [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = A_{\text{CBW}}$$

Souvent, il suffit même d'adopter

$$A_T \simeq [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] = A_{\text{CB}}$$

Sous certaines conditions particulières, il peut cependant être nécessaire de prendre en considération des contributeurs supplémentaires, comme, p. ex., les bases conjuguées des acides phosphorique ou silicique

## L'alcalinité : quelques remarques

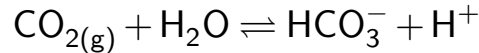
- L'alcalinité est un concept complexe, de définition opaque
- Dans la littérature, on trouve parfois des définitions alternatives, basées sur l'électroneutralité, qui définissent l'alcalinité comme étant égale à la différence de charge entre les cations et les anions conservatifs
- L'alcalinité ainsi définie
  - est aussi conservative (par construction);
  - néglige les contributions de bases non chargées, qui peuvent être importantes sous certaines conditions (p. ex.,  $\text{NH}_3$  dans des eaux anoxiques)
  - est égale à l'alcalinité de titration à une somme de concentrations totales près (phosphate, ammonium, sulfate totaux), qui sont souvent, mais pas toujours, négligeables
  - rend le concept plus confus encore

## L'alcalinité totale : propriétés

- L'alcalinité totale est conservative
  - affectée par la précipitation et la dissolution de minéraux



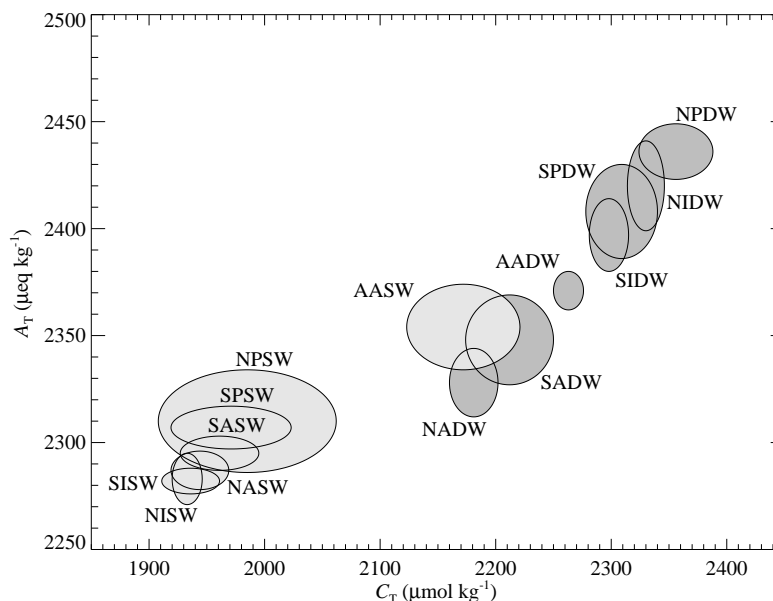
- n'est pas affectée par la dissolution de  $\text{CO}_2$  gazeux dans l'eau



- le mélange de deux échantillons d'eau, de masses  $M_1$  et  $M_2$ , et d'alcalinités totales  $A_1$  et  $A_2$ , resp., produit un échantillon d'eau de masse  $M = M_1 + M_2$  et d'alcalinité totale  $A$ , telle que  $MA = M_1A_1 + M_2A_2$
- La fraction dominante de l'alcalinité dans les eaux naturelles les plus courantes est l'*alcalinité carbonate*

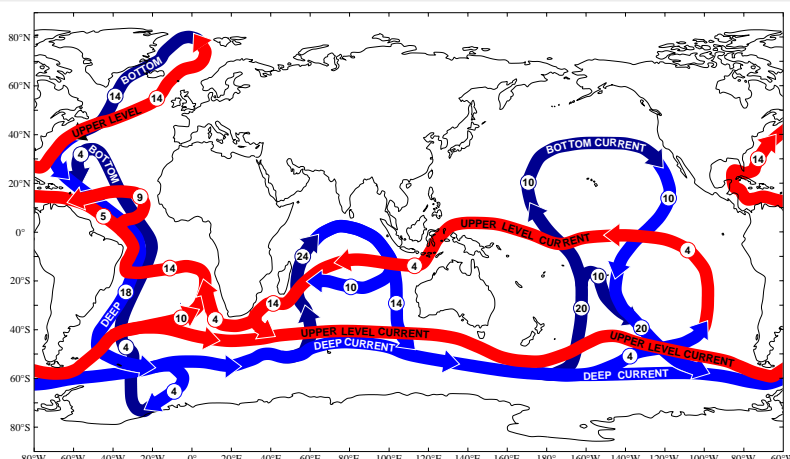
$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

## $C_T$ et de $A_T$ dans l'océan

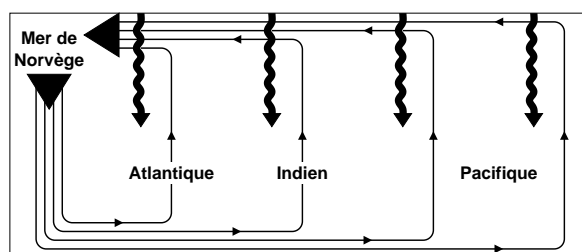


DIC: carbone inorganique dissous (*Dissolved Inorganic Carbon*)

## $C_T$ et de $A_T$ dans l'océan : origine des gradients



Gradients  
verticaux



Gradients  
inter-bassins

D'après Broecker et Peng (1982)

## Calcul du pH à partir de $C_T$ et de $A_T$

Position du problème

- $A_T$  et  $C_T$  connus;  $B_T$  supposé conservatif (proportionnel à  $S$ )
- température, salinité et pression données
- déterminer
  - le pH de la solution
  - $[CO_{2(aq)}^*]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  (spéciation)
  - la pression partielle de  $CO_2$  dans l'atmosphère en équilibre avec la solution ( $pCO_2$ )

Choisir une approximation appropriée, comme, p. ex.,

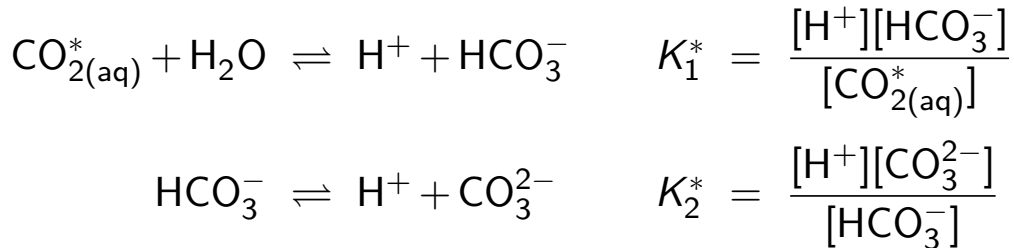
$$A_T \simeq [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]$$

Exprimer chaque concentration en fonction de  $[H^+]$  ...



## Spéciation du système des carbonates

$$C_T = [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



$K_1^*$  et  $K_2^*$  constantes d'équilibre (stoechiométriques)

## Spéciation du système des carbonates

$$K_1^* = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^*}{[\text{H}^+]} [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}]$$

$$K_2^* = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2^*}{[\text{H}^+]} [\text{HCO}_3^-]$$

$$= \frac{K_1^* K_2^*}{[\text{H}^+]^2} [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}]$$

D'où

$$C_T = [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}] + \frac{K_1^*}{[\text{H}^+]} [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}] + \frac{K_1^* K_2^*}{[\text{H}^+]^2} [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}]$$

$$= [\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}] \frac{[\text{H}^+]^2 + K_1^* [\text{H}^+] + K_1^* K_2^*}{[\text{H}^+]^2}$$

## Système des carbonates : relations de spéciation

Ainsi

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T.$$

Puisque

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^*}{[\text{H}^+]} [\text{CO}_2^*(\text{aq})] \quad \text{et} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2} [\text{CO}_2^*(\text{aq})]$$

nous obtenons aussi

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^*[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

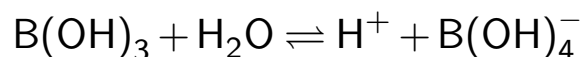
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

## Spéciation du système des borates

Borate total dissous

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

Équilibre acide-base



Relation d'équilibre

$$K_B^* = \frac{[\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{B}(\text{OH})_3]}$$

## Système des borates : relations de spéciation

$$K_B^* = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \Rightarrow [B(OH)_4^-] = \frac{K_B^*}{[H^+]} [B(OH)_3]$$

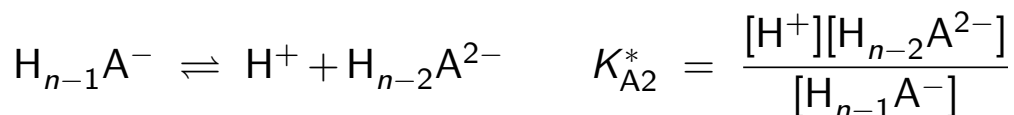
$$\begin{aligned} B_T &= [B(OH)_3] + \frac{K_B^*}{[H^+]} [B(OH)_3] \\ &= [B(OH)_3] \frac{[H^+] + K_B^*}{[H^+]} \end{aligned}$$

d'où

$$[B(OH)_3] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_B^*} B_T \quad \text{et} \quad [B(OH)_4^-] = \frac{K_B^*}{[H^+] + K_B^*} B_T$$

## Système acide-base général

- Réactions de dissociation d'un acide quelconque  $H_nA$



⋮

⋮



- $K_{A1}^*, K_{A2}^*, \dots, K_{An}^*$  constantes d'équilibre (stoechiométriques)

## Système acide-base général

$$\begin{aligned}
 K_{A1}^* &= \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]} \Rightarrow [H_{n-1}A^-] = \frac{K_{A1}^*}{[H^+]} [H_nA] \\
 K_{A2}^* &= \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]} \Rightarrow [H_{n-2}A^{2-}] = \frac{K_{A1}^* K_{A2}^*}{[H^+]^2} [H_nA] \\
 K_{A3}^* &= \frac{[H^+][H_{n-3}A^{3-}]}{[H_{n-2}A^{2-}]} \Rightarrow [H_{n-3}A^{3-}] = \frac{K_{A1}^* K_{A2}^* K_{A3}^*}{[H^+]^3} [H_nA] \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 K_{An}^* &= \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \Rightarrow [A^{n-}] = \frac{K_{A1}^* K_{A2}^* \cdots K_{An}^*}{[H^+]^n} [H_nA]
 \end{aligned}$$

## Digression: réactions acide-base générales

$$\begin{aligned}
 [H^+]^n &= \frac{[H^+]^n [H_nA]}{[H_nA]} \\
 K_{A1}^* [H^+]^{n-1} &= \frac{[H^+]^n [H_{n-1}A^-]}{[H_nA]} \\
 K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} &= \frac{[H^+]^n [H_{n-2}A^{2-}]}{[H_nA]} \\
 &\vdots \\
 K_{A1}^* K_{A2}^* \cdots K_{An}^* &= \frac{[H^+]^n [A^{n-}]}{[H_nA]}
 \end{aligned}$$

## Système acide-base général : relations de spéciation

Notons  $C_A = [H_nA] + \dots + [A^{n-}]$  la concentration en  $H_nA$  total dissous. Les équations précédentes permettent de la récrire

$$C_A = \left( 1 + \frac{K_{A1}^*}{[H^+]} + \frac{K_{A1}^* K_{A2}^*}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*}{[H^+]^n} \right) [H_nA]$$

$$C_A = \frac{[H^+]^n + K_{A1}^* [H^+]^{n-1} + K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} + \dots + K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*}{[H^+]^n} [H_nA]$$

et donc finalement

$$[H_nA] = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_{A1}^* [H^+]^{n-1} + K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} + \dots + K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*} C_A$$

## Système acide-base général : relations de spéciation

Les fractions d'acide non dissocié et des formes dissociées  $H_{n-1}A^-$ ,  $H_{n-2}A^{2-}$ , ...,  $A^{n-}$  s'écrivent alors tour à tour

$$\begin{aligned} \frac{[H_nA]}{C_A} &= \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_{A1}^* [H^+]^{n-1} + K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} + \dots + K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*} \\ \frac{[H_{n-1}A^-]}{C_A} &= \frac{K_{A1}^* [H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_{A1}^* [H^+]^{n-1} + K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} + \dots + K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*} \\ &\vdots \\ \frac{[A^{n-}]}{C_A} &= \frac{K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*}{[H^+]^n + K_{A1}^* [H^+]^{n-1} + K_{A1}^* K_{A2}^* [H^+]^{n-2} + \dots + K_{A1}^* K_{A2}^* \dots K_{An}^*} \end{aligned}$$

## Calcul du pH à partir de $C_T$ et de $A_T$

- Traitement des termes de  $A_T$  liés au système des carbonates

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1^*[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

$$2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

$$[\text{B(OH)}_4^-] = \frac{K_B^*}{[\text{H}^+] + K_B^*} B_T$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W^*}{[\text{H}^+]}$$

## Calcul du pH à partir de $C_T$ et de $A_T$

$$\frac{K_1^*[\text{H}^+] + 2K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T + \frac{K_B^*}{[\text{H}^+] + K_B^*} B_T + \frac{K_W^*}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] - A_T = 0$$

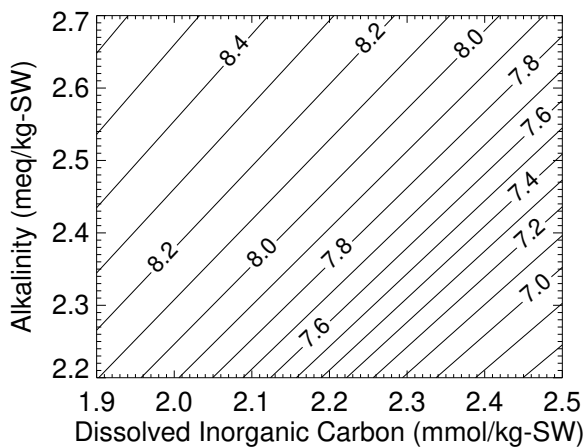
- Equation de la forme  $f([\text{H}^+]) = 0$ , où  $[\text{H}^+] > 0$ 
  - $f$  strictement décroissant avec  $[\text{H}^+]$
  - $f$  est non-borné:  $\sup = +\infty$ ,  $\inf = -\infty$
- ⇒ admet une et une seule racine positive pour tout  $A_T$ .
- Racine admet des bornes intrinsèques
- Equation peut être résolue de manière fiable pour  $[\text{H}^+]$  à l'aide de la méthode de Newton-Raphson, combinée avec une bisection (convergence assurée)
- Référence: Munhoven (2013)

## Calcul du pH à partir de $C_T$ et de $A_T$

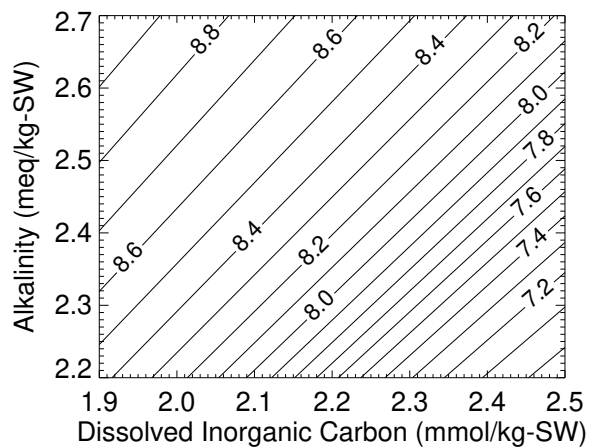
- Concentrations  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  peuvent être calculées à l'aide des relations de spéciation à partir de  $[\text{H}^+]$
- $p\text{CO}_2$  se calcule à partir de la loi de Henry

$$p\text{CO}_2 \simeq f_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]}{K_H^*}$$

## pH en fonction de $C_T$ et $A_T$

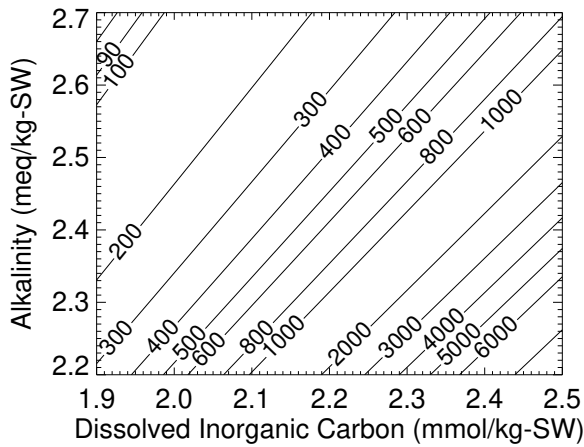


$t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0$  bar,  $S = 35$



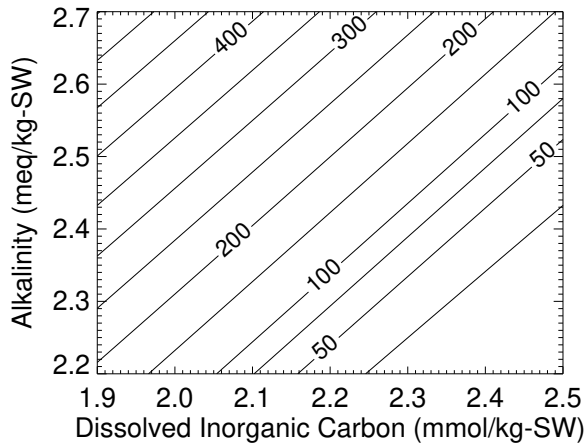
$t = 1^\circ\text{C}$ ,  $P = 0$  bar,  $S = 35$

## $p\text{CO}_2$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de $C_T$ et $A_T$



$t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0$  bar,  $S = 35$

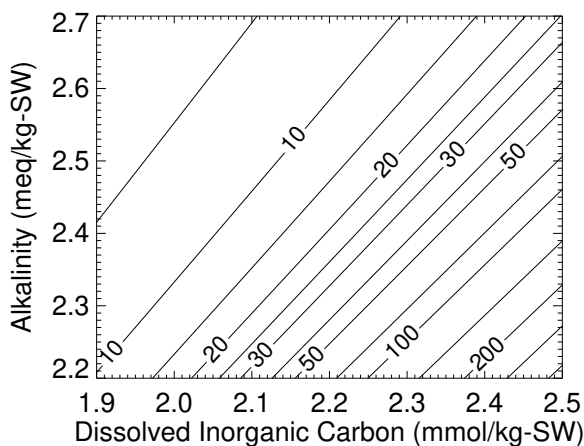
$p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ )



$t = 1^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  bar,  $S = 35$

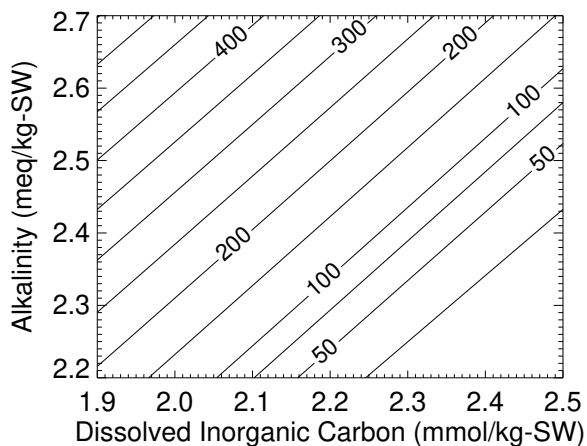
$[\text{CO}_3^{2-}]$  ( $\mu\text{mol/kg-SW}$ )

## $[\text{CO}_2^*]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ en fonction de $C_T$ et $A_T$



$t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 0$  bar,  $S = 35$

$[\text{CO}_2^*]$  ( $\mu\text{mol/kg-SW}$ )

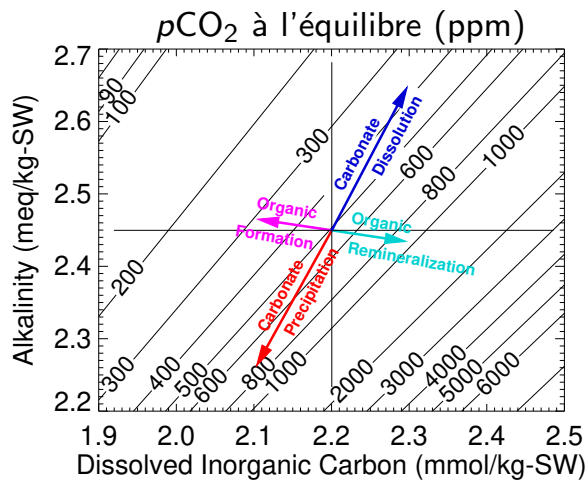


$t = 1^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  bar,  $S = 35$

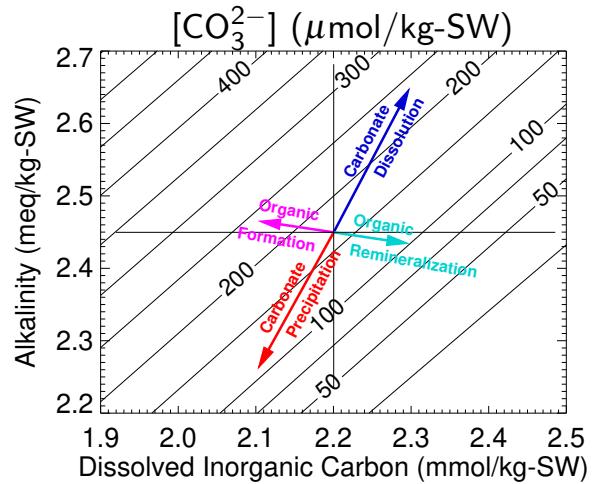
$[\text{CO}_3^{2-}]$  ( $\mu\text{mol/kg-SW}$ )



# CO<sub>2</sub> atmosphérique et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans l'océan profond



Surface tempérée



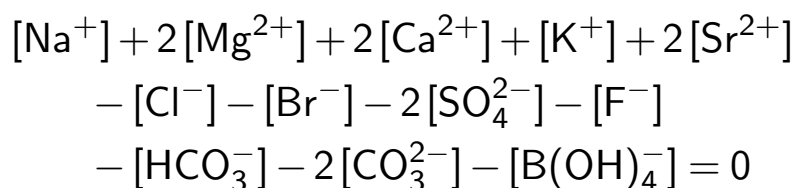
Océan profond (3000 m)

# Calcul du pH et spéciation chimique en toute généralité

- Déterminer les concentrations totales de tous les systèmes d'acide-base présents
- Choisir une approximation adéquate pour l'alcalinité totale
- Convertir l'expression pour  $A_T$  en une équation en  $[H^+]$  à l'aide des relations de spéciation
- Résoudre l'équation obtenue (pour les conditions et méthodes, voir Munhoven, 2013)
- Déterminer la spéciation des systèmes présents à l'aide des relations de spéciation

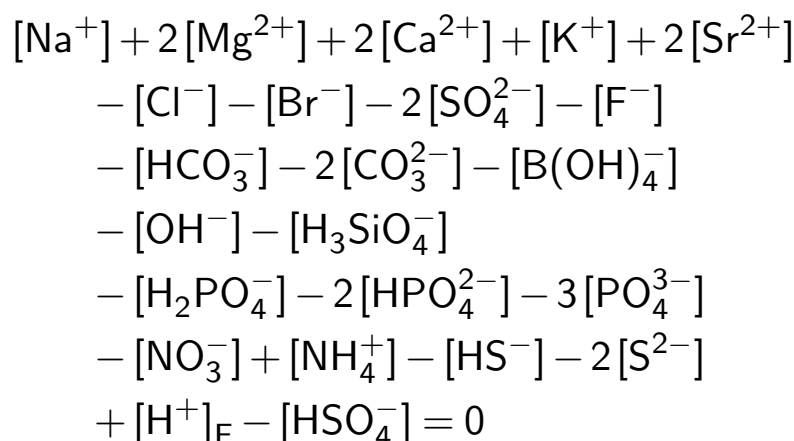
## Alcalinité, grandeur conservative ? Un détour via l'électroneutralité...

Condition d'électroneutralité pour les ions majeurs de l'eau de mer moyenne:



## De l'électroneutralité...

Condition d'électroneutralité pour les ions majeurs de l'eau de mer moyenne, complétée par les concentrations des ions manquants de l'alcalinité et des nutriments:



## ... à l'alcalinité

Rassemblons les contributions à l'alcalinité dans le membre de droite et complétons par les termes manquants sans charge :

$$\begin{aligned}
 & [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}] \\
 & - [\text{Cl}^-] - [\text{Br}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{F}^-] - [\text{HF}] \\
 & - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \\
 & - 2[\text{HSO}_4^-] - [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] - [\text{HNO}_3] \\
 = & \left. \begin{aligned}
 & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \\
 & + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \\
 & + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{NH}_3] \\
 & - [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HNO}_3]
 \end{aligned} \right\} = A_{\text{T}}
 \end{aligned}$$

$\text{HNO}_3:$ $\text{p}K_{\text{A}} = -1.55$
---

## Forme explicitement conservative de l'alcalinité

La forme *explicitement conservative de l'alcalinité*,  $A_{\text{EC}}$  (Wolf-Gladrow et al., 2007), découle alors du membre de gauche de l'équation précédente :

$$A_{\text{EC}} = [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{Br}^-] - 2\text{T}_{\text{SO}_4} - \text{T}_{\text{HF}} - \text{T}_{\text{PO}_4} + \text{T}_{\text{NO}_3} + \text{T}_{\text{NH}_3}$$

où

$$\text{T}_{\text{SO}_4} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (= S_{\text{T}})$$

$$\text{T}_{\text{HF}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (= F_{\text{T}})$$

$$\text{T}_{\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\text{T}_{\text{NO}_3} = [\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]$$

$$\text{T}_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

## Alcalinité explicitement conservative : corollaires

- $A_{EC}$  montre que  $A_T$  ne se réduit pas simplement à la différence de charge entre les cations et les anions conservatifs
  - “ion conservatif” concept équivoque (p. ex.,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )
  - gradients surface-profondeur d'alcalinité devraient être proportionnels à la salinité
  - rôle important des nutriments
- $A_{EC}$  permet quantifier l'effet de processus biogéochimiques sur l'alcalinité plus facilement
- $A_{EC}$  établit clairement le caractère conservatif de  $A_T$

## Références citées et recommandées

- Broecker W. S. et Peng T.-H. (1982) *Tracers in the Sea*, Eldigio Press, Palisades, NY. 690 pp.
- Dickson A. G. et al. (2007) *Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements*, PICES Special Publication 3, 191 pp.
- Dickson A. G. (1981) An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28A(6):609–623.
- Dickson A. G. (1984) pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:2299–2308.
- Gruber N. et J. Sarmiento (2006) *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press, Princeton, NJ. 503 pp.
- Munhoven G. (2013) Mathematics of the total alkalinity-pH equation – pathway to robust and universal solution algorithms: the SolveSAPHE package v1.0.1. *Geoscientif. Model Dev.* 6, 1367–1388.
- Wolf-Gladrow D. A. et al. (2007) Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Mar. Chem.* 106, 287–300.
- Zeebe R. et D. Wolf-Gladrow (2003) *CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier, Amsterdam. 346 pp.