

Equilibres chimiques et calcul du pH d'une solution

Guy Munhoven

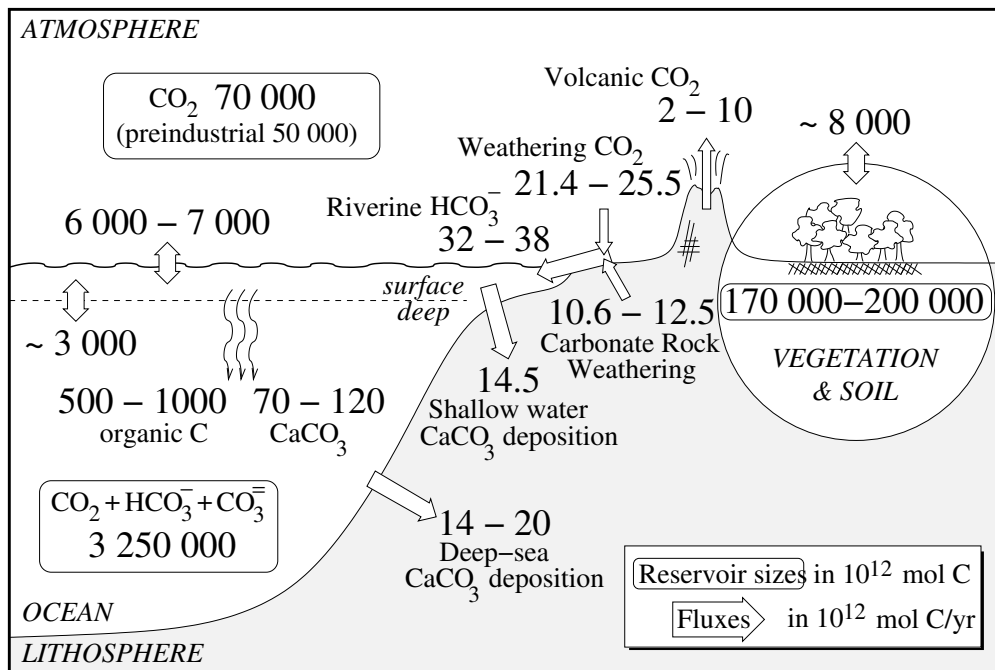
Institut d'Astrophysique et de Géophysique (Bât. B5c)
Bureau 0/13
eMail: Guy.Munhoven@ulg.ac.be
Tél.: 04-3669771

20 septembre 2022

Plan

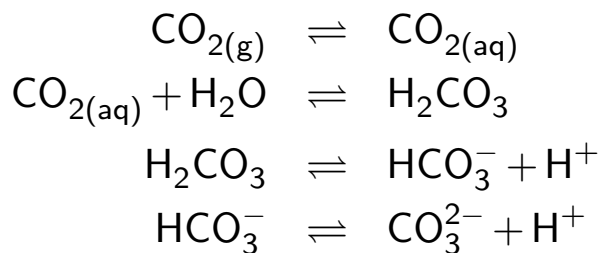
- Chimie du système du dioxyde de carbone
- Équilibres chimiques
- Échelles de pH
- Variables d'état conservatives:
carbone inorganique dissous et alcalinité
- Spéciation des carbonates: calcul

Processus et échanges



Chimie des carbonates

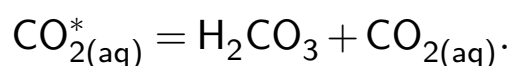
Dissolution de CO₂ atmosphérique dans l'océan



Or

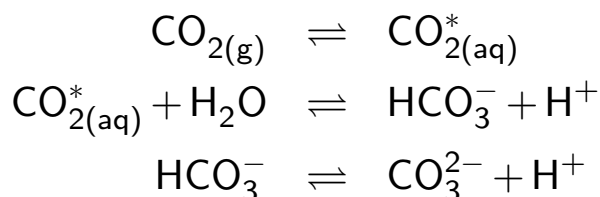
$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \lll$$

En pratique, on définit



Chimie des carbonates

Système d'équilibres utiles



Conditions d'équilibre

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

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 CO_2 dissous, l'équilibre entre $\text{CO}_{2(\text{aq})}^*$ et HCO_3^- :

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

Lorsque $[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*] = [\text{HCO}_3^-]$ (\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 correspondent
 - 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 γ_A par

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

- γ_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 ($S = 35$) | Na^+ | 0.46900 |
| | Mg^{2+} | 0.05282 |
| | Ca^{2+} | 0.01028 |
| | K^+ | 0.01021 |
| | Sr^{2+} | 0.00009 |
| | Cl^- | 0.54588 |
| | SO_4^{2-} | 0.02823 |
| | HCO_3^- | 0.00186 |
| | Br^- | 0.00084 |
| | CO_3^{2-} | 0.00019 |
| | $\text{B}(\text{OH})_4^-$ | 0.00008 |
| | 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 | γ |
|-------------------------------|----------|
| Na ⁺ | 0.666 |
| Cl ⁻ | 0.668 |
| H ⁺ | 0.590 |
| HCO ₃ ⁻ | 0.570 |
| CO ₃ ²⁻ | 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 γ à l'aide de modèles d'interactions entre solutés
⇒ difficile et fastidieux
 - détermination empirique de coefficients stoechiométriques incluant les effets des γ , 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⁺ 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⁺
- 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^- :

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

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:

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

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

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

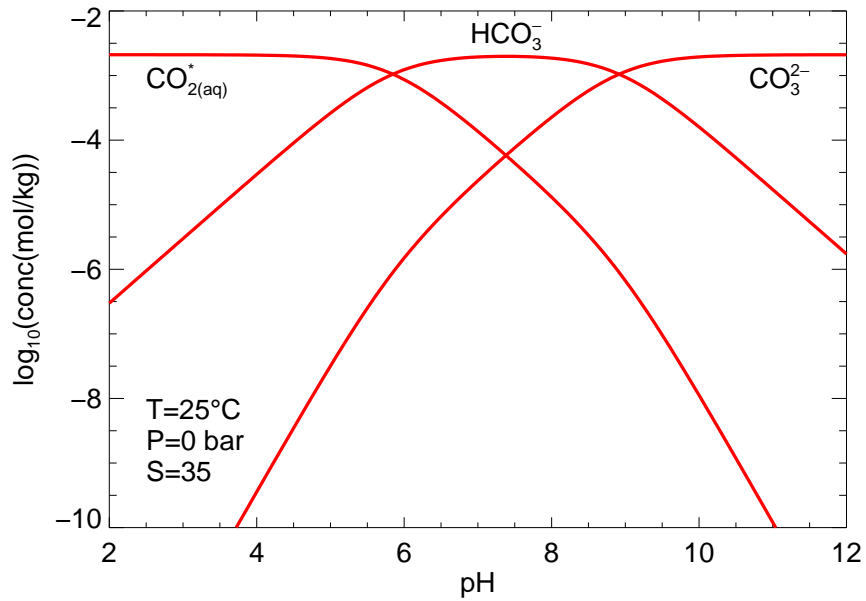
$$\frac{[HCO_3^-]}{C_T} = \frac{K_1^*[H^+]}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

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

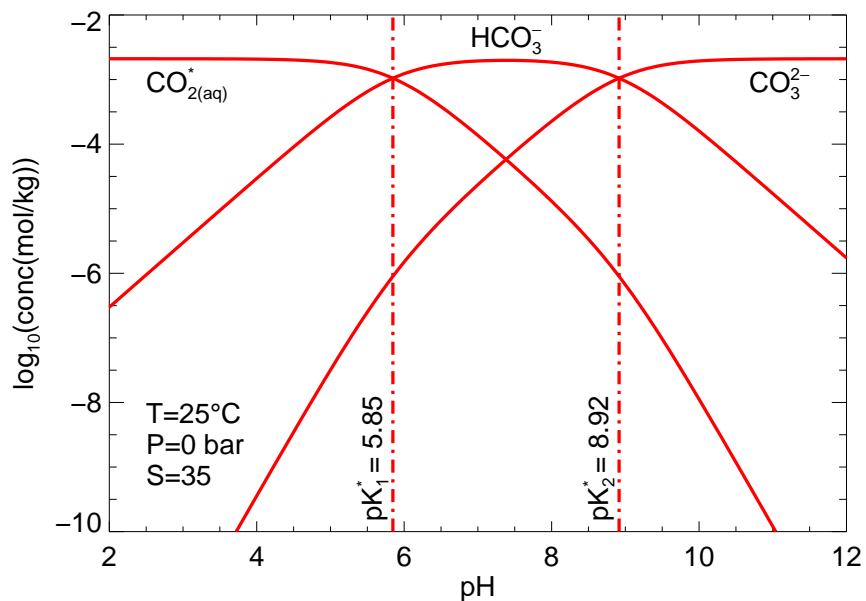
\Rightarrow

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

Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)

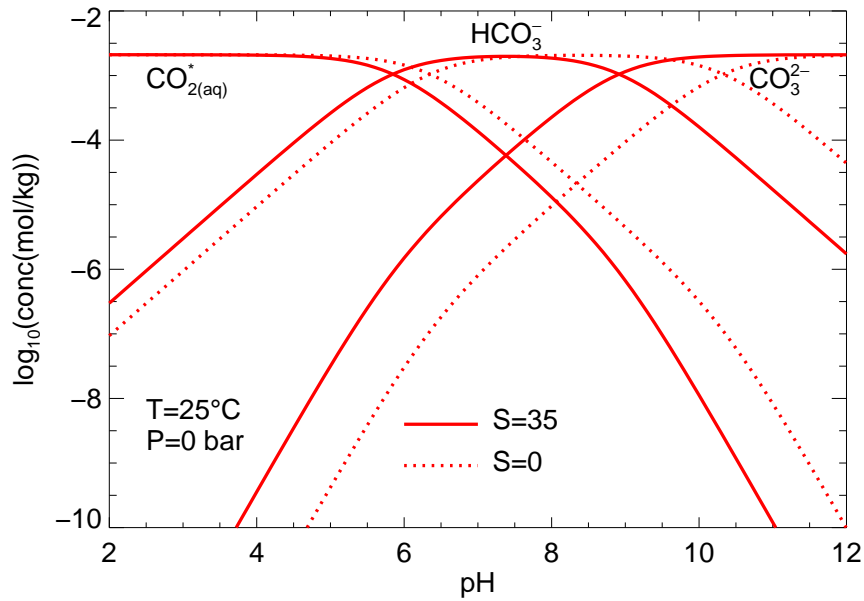


Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)



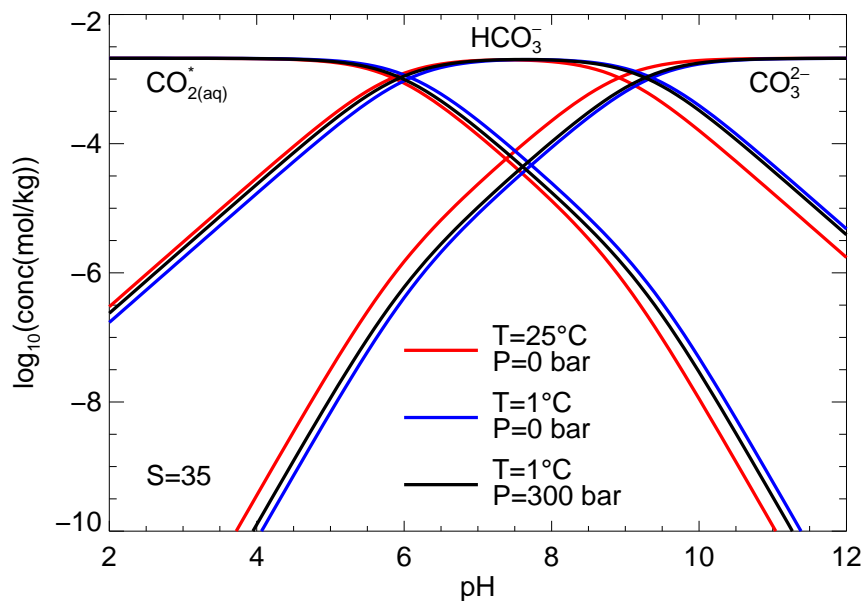
Points d'équivalence

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
- 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

- H^+ (ou pH) et $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ (ou pCO_2) sont les seules espèces intervenant dans l'équilibre des carbonates qui soient directement mesurables
- Ni H^+ ni 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, ...

 \Rightarrow

pH et 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

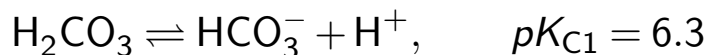
Alcalinité: définition exacte

L'alcalinité totale ou alcalinité de titration est définie comme étant égale au nombre de moles d'ions 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)

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

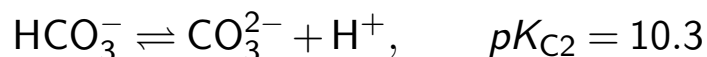
Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide carbonique

- Acide carbonique H_2CO_3



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

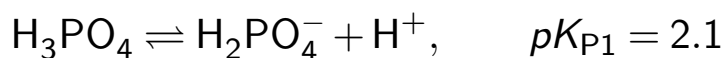
- Ion bicarbonate HCO_3^-



$pK_{C2} > 4.5 \Rightarrow$ base est acceptrice et contribue $+2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$:
en acceptant un proton, la base CO_3^{2-} est transformée en HCO_3^- , un autre accepteur, qui doit être aussi comptabilisé.

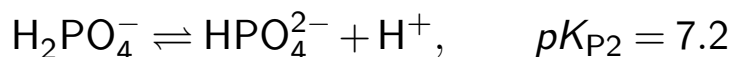
Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide phosphorique

- Acide orthophosphorique H_3PO_4



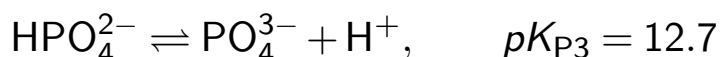
$pK_{P1} < 4.5 \Rightarrow$ acide est donneur et contribue $-[\text{H}_3\text{PO}_4]$

- Dihydrogénophosphate H_2PO_4^-



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

- Hydrogénophosphate 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

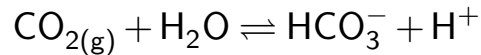
- L'alcalinité est un concept complexe, de définition opaque
- Dans la littérature, on trouve parfois des définitions alternatives, basées sur l'électroneutralité, qui définissent l'alcalinité comme étant égale à la différence de charge entre les cations et les anions conservatifs
- L'alcalinité ainsi définie
 - est aussi conservative (par construction);
 - néglige les contributions de bases non chargées, qui peuvent être importantes sous certaines conditions (p. ex., 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



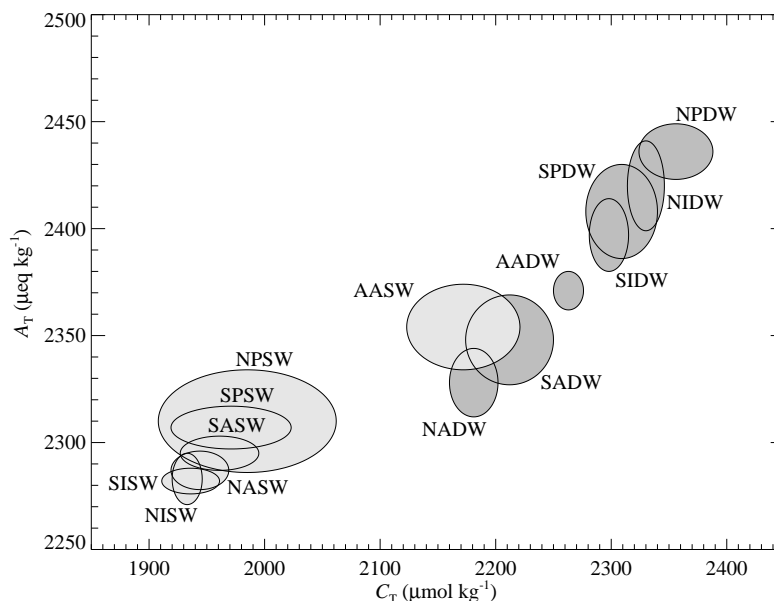
- n'est pas affectée par la dissolution de CO_2 gazeux dans l'eau



- 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*

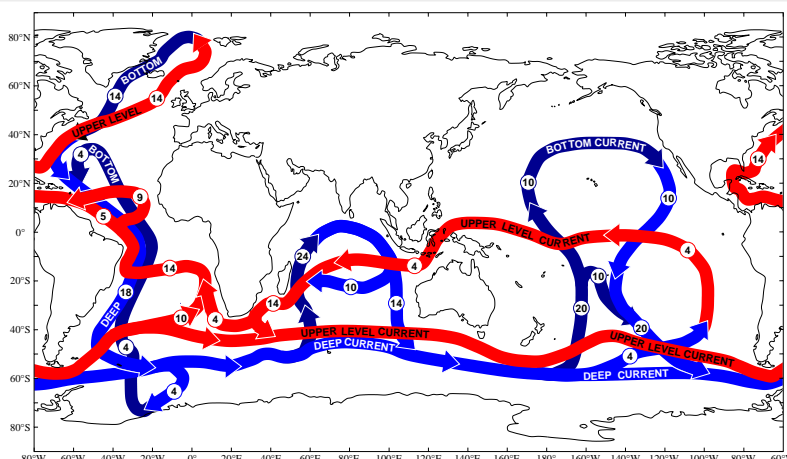
$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

C_T et de A_T dans l'océan

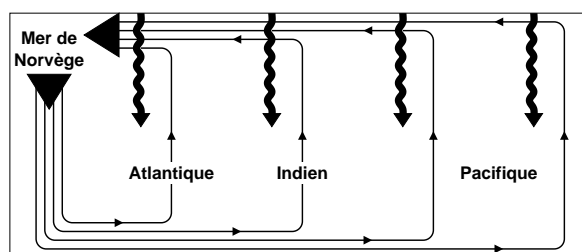


DIC: carbone inorganique dissous (*Dissolved Inorganic Carbon*)

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



Gradients
verticaux



D'après Broecker et Peng (1982)

Gradients
inter-bassins

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)

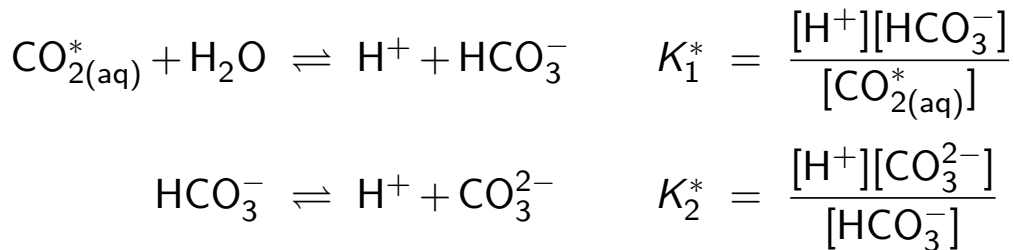
Choisir une approximation appropriée, comme, p. ex.,

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

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

Spéciation du système des carbonates

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



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

Spéciation du système des carbonates

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

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

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

D'où

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

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

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

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

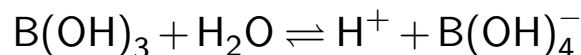
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

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

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

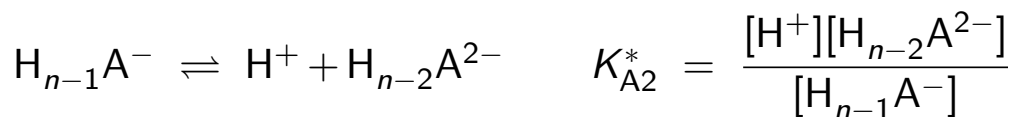
$$\begin{aligned} B_T &= [B(OH)_3] + \frac{K_B^*}{[H^+]} [B(OH)_3] \\ &= [B(OH)_3] \frac{[H^+] + K_B^*}{[H^+]} \end{aligned}$$

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

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

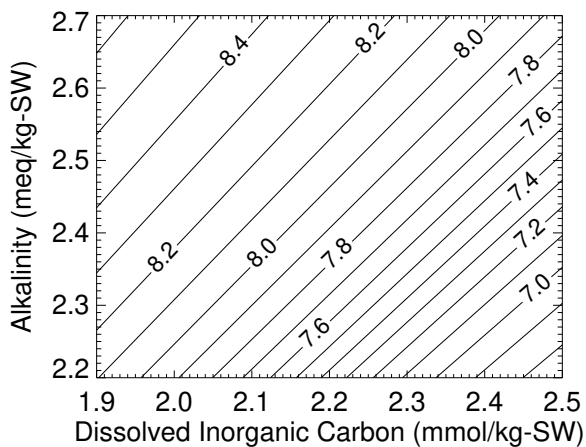
- Equation de la forme $f([\text{H}^+]) = 0$, où $[\text{H}^+] > 0$
 - f strictement décroissant avec $[\text{H}^+]$
 - f est non-borné: $\sup = +\infty$, $\inf = -\infty$
- ⇒ admet une et une seule racine positive pour tout A_T .
- Racine admet des bornes intrinsèques
- Equation peut être résolue de 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

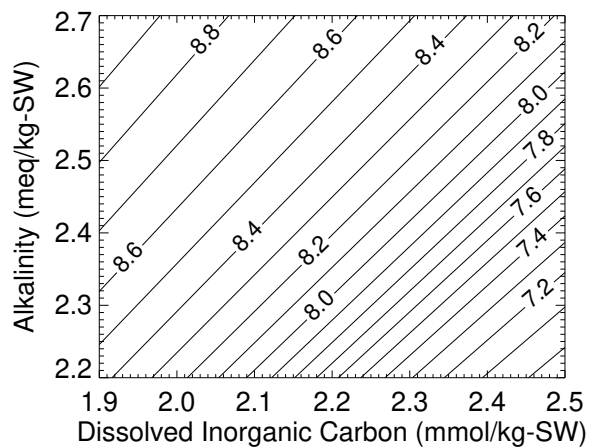
- Concentrations $[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ peuvent être calculées à l'aide des relations de spéciation à partir de $[\text{H}^+]$
- $p\text{CO}_2$ se calcule à partir de la loi de Henry

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

pH en fonction de C_T et A_T

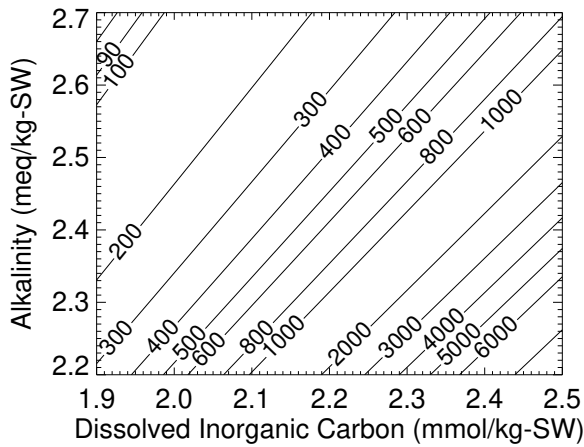


$t = 20^\circ\text{C}$, $P = 0$ bar, $S = 35$



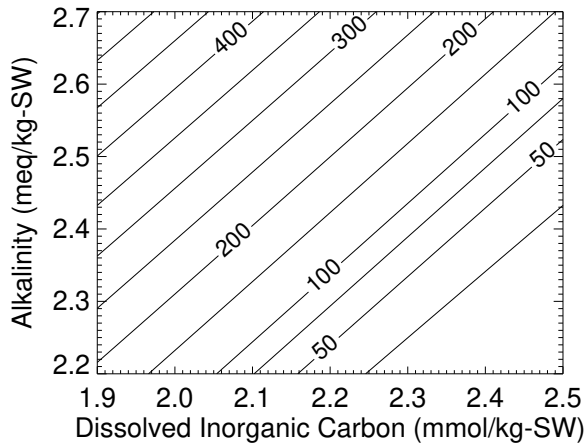
$t = 1^\circ\text{C}$, $P = 0$ bar, $S = 35$

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



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

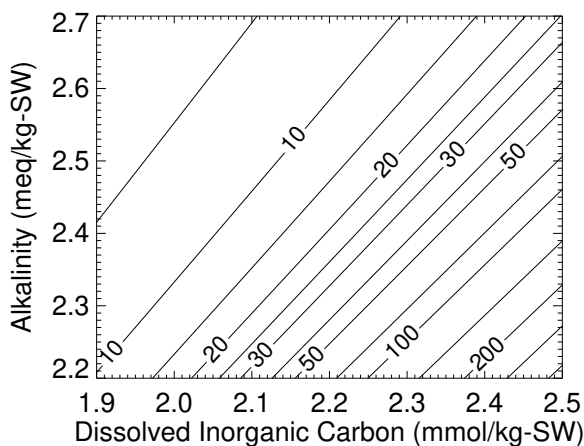
$p\text{CO}_2$ (μatm)



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

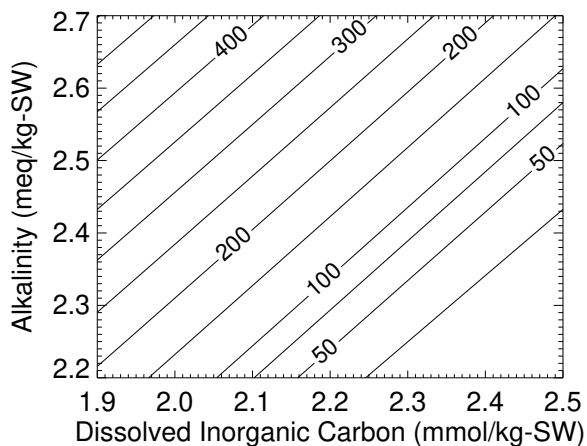
$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol/kg-SW}$)

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



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

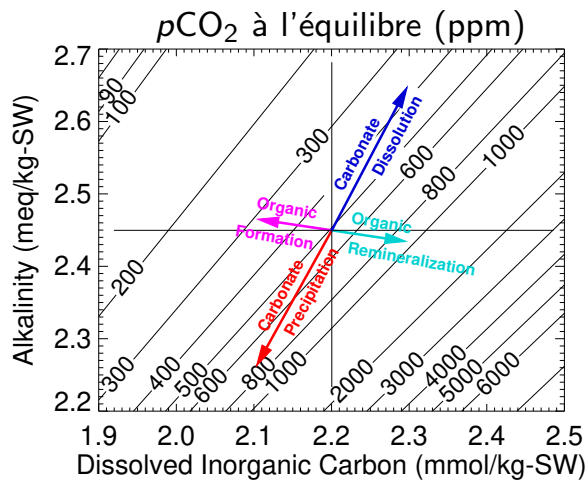
$[\text{CO}_2^*]$ ($\mu\text{mol/kg-SW}$)



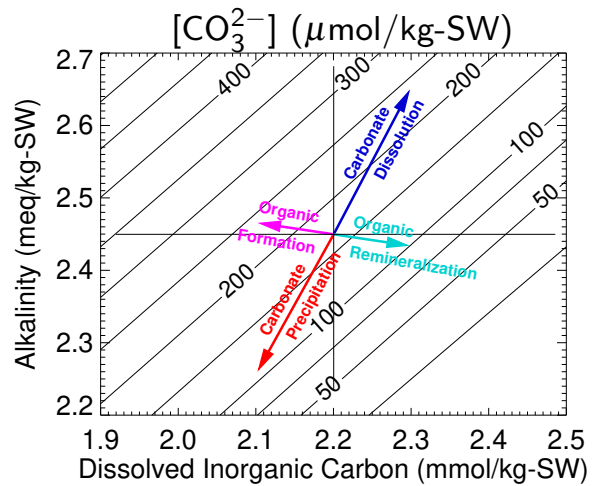
$t = 1^\circ\text{C}$, $P = 300$ bar, $S = 35$

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

CO₂ atmosphérique et CO₃²⁻ 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:

$$\begin{aligned} & [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}] \\ & - [\text{Cl}^-] - [\text{Br}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{F}^-] \\ & - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] = 0 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} & [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}] \\ & - [\text{Cl}^-] - [\text{Br}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{F}^-] \\ & - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] \\ & - [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \\ & - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 2[\text{HPO}_4^{2-}] - 3[\text{PO}_4^{3-}] \\ & - [\text{NO}_3^-] + [\text{NH}_4^+] - [\text{HS}^-] - 2[\text{S}^{2-}] \\ & + [\text{H}^+]_{\text{F}} - [\text{HSO}_4^-] = 0 \end{aligned}$$

... 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_{EC} (Wolf-Gladrow et al., 2007), découle alors du membre de gauche de l'équation précédente :

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

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 CO₂ 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) *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier, Amsterdam. 346 pp.