

Equilibres chimiques et calcul du pH d'une solution

Guy Munhoven

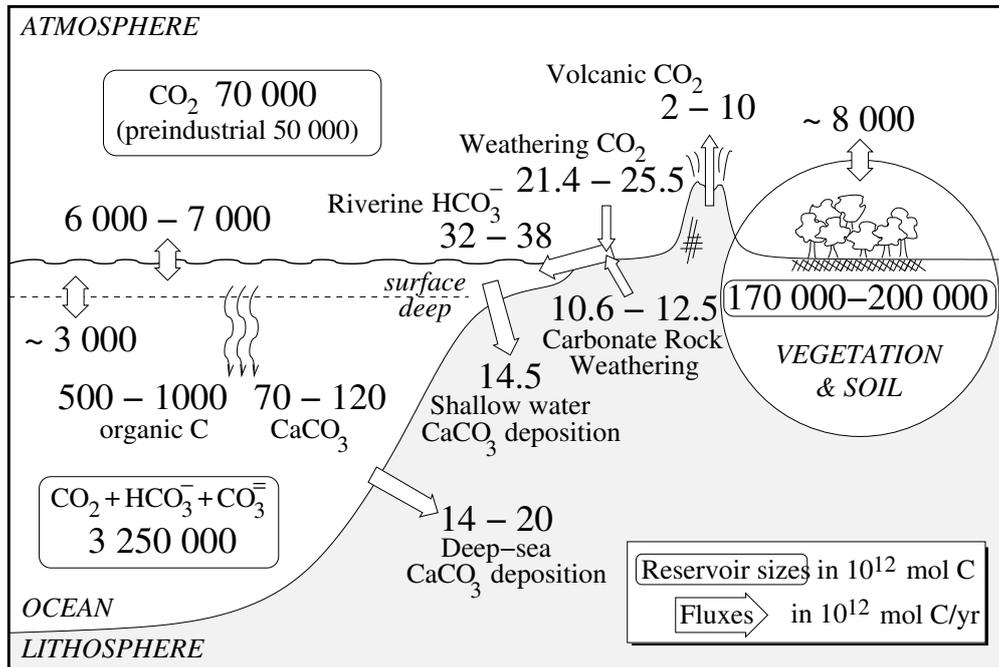
Institut d'Astrophysique et de Géophysique (Bât. B5c)
Bureau 0/13
eMail: Guy.Munhoven@ulg.ac.be
Tél.: 04-3669771

20 septembre 2022

Plan

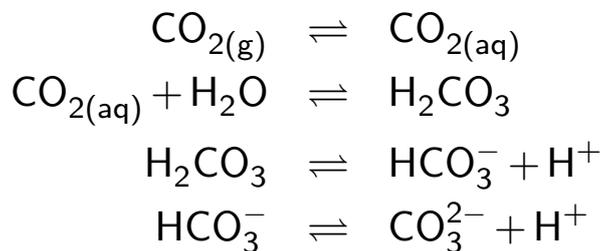
- Chimie du système du dioxyde de carbone
- Équilibres chimiques
- Échelles de pH
- Variables d'état conservatives:
carbone inorganique dissous et alcalinité
- Spéciation des carbonates: calcul

Processus et échanges



Chimie des carbonates

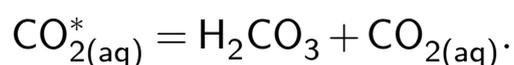
Dissolution de CO₂ atmosphérique dans l'océan



Or

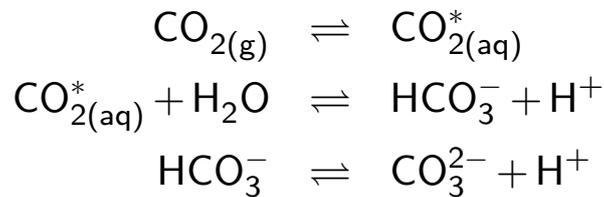
$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \lll$$

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 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 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

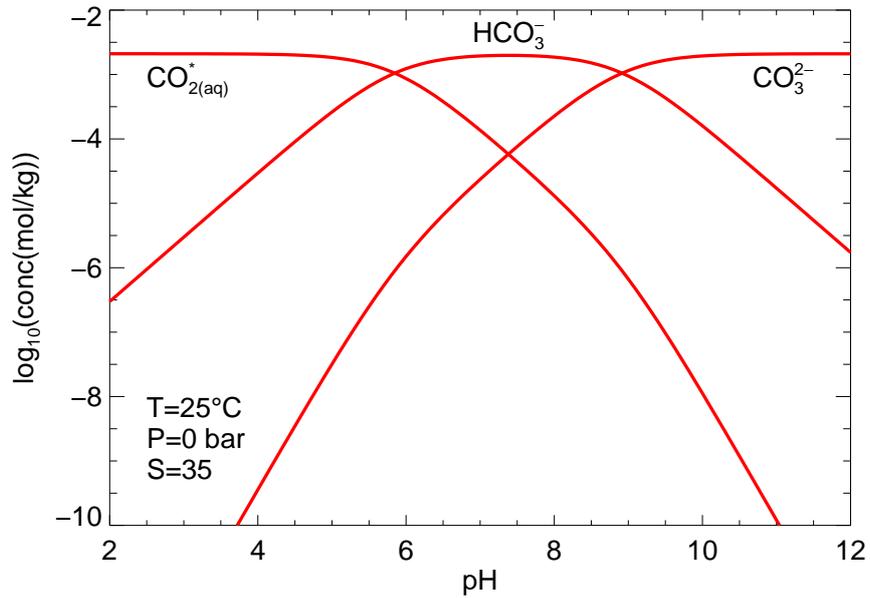
$$\frac{[CO_{2(aq)}^*]}{C_T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

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

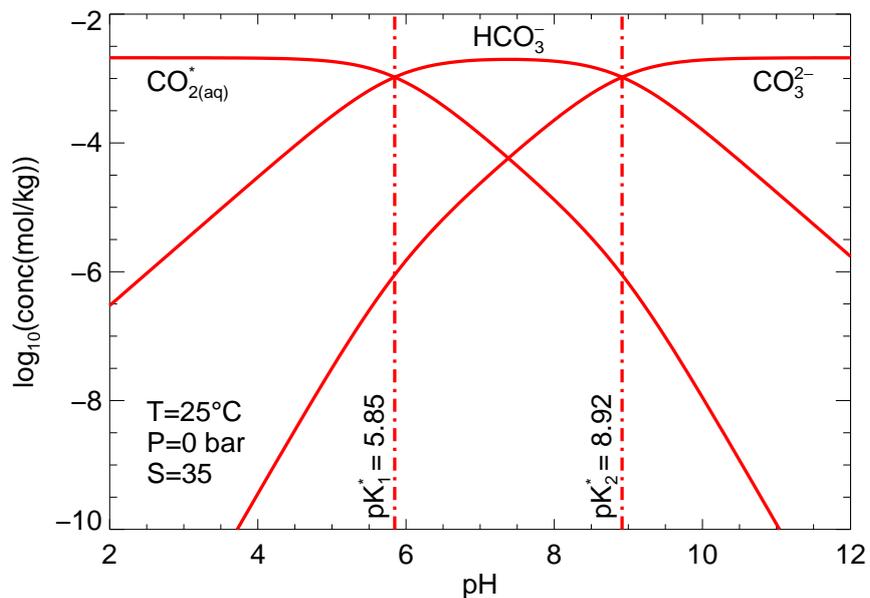
$$\frac{[CO_3^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1^*K_2^*}{[H^+]^2 + K_1^*[H^+] + K_1^*K_2^*}$$

\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*)

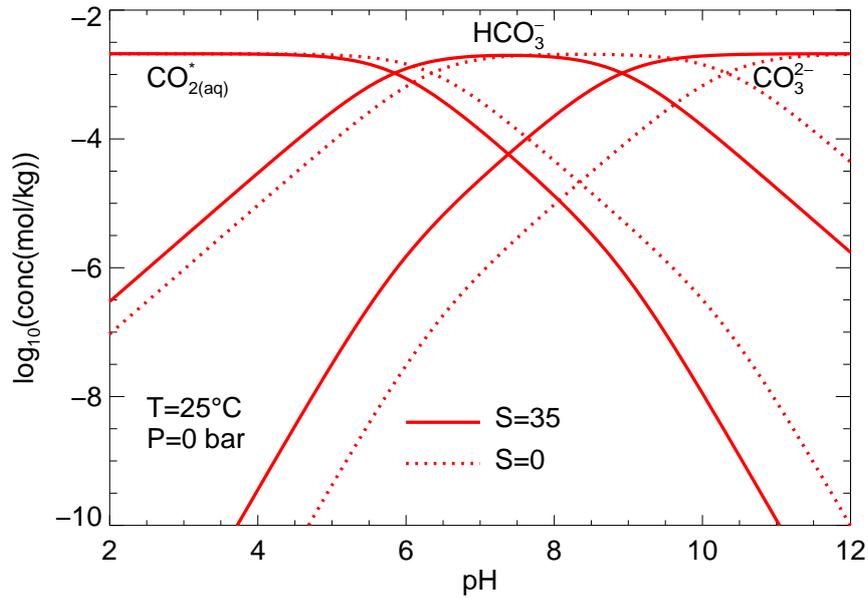


Spéciation: Diagramme de Bjerrum (*Bjerrum Plot*)



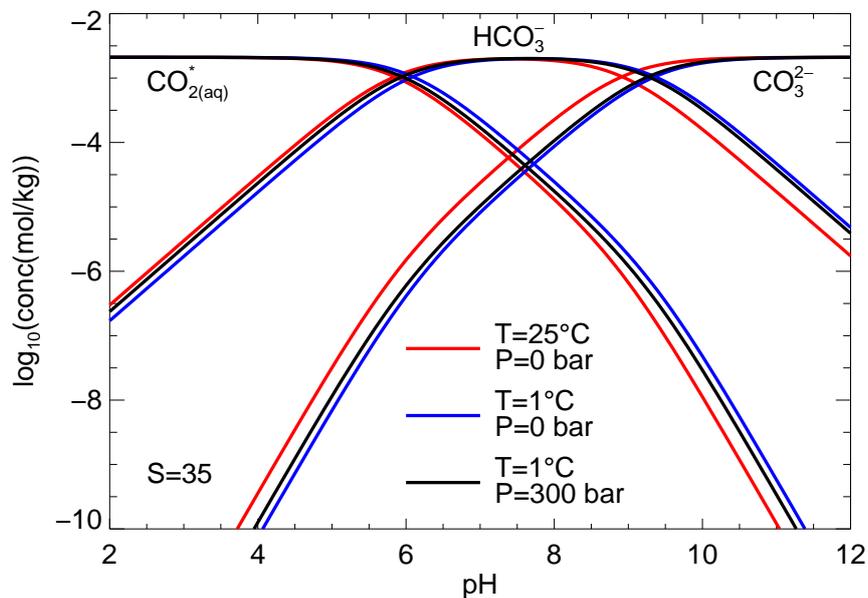
Points d'équivalence

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, ...

⇒

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

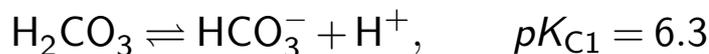
Alcalinité: définition exacte

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 $\text{p}K_{\text{A}} \geq 4.5$ 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 $\text{p}K_{\text{A}} < 4.5$ sous les mêmes conditions, par kilogramme d'échantillon.
(Dickson, 1981)

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

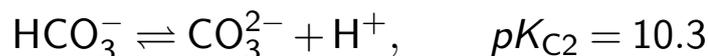
Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide carbonique

- Acide carbonique H_2CO_3



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

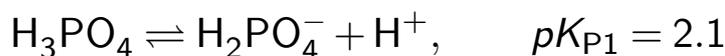
- Ion bicarbonate HCO_3^-



$pK_{C2} > 4.5 \Rightarrow$ 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.

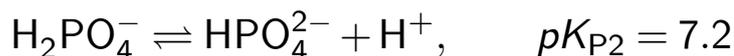
Contribution à l'alcalinité: exemple de l'acide phosphorique

- Acide orthophosphorique H_3PO_4



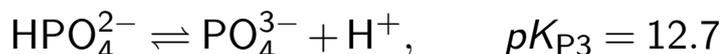
$pK_{P1} < 4.5 \Rightarrow$ acide est donneur et contribue $-[\text{H}_3\text{PO}_4]$

- 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

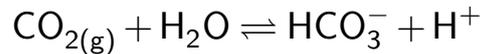
- L'alcalinité est un concept complexe, de définition opaque
- Dans la littérature, on trouve parfois des définitions alternatives, basées sur l'électroneutralité, qui définissent l'alcalinité comme étant égale à la différence de charge entre les cations et les anions conservatifs
- L'alcalinité ainsi 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



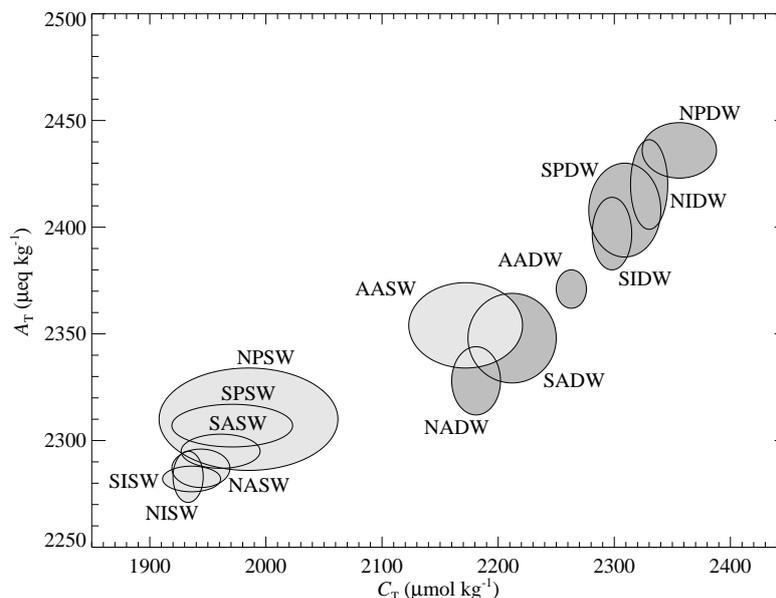
- n'est pas affectée par la dissolution de CO_2 gazeux dans l'eau



- 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*

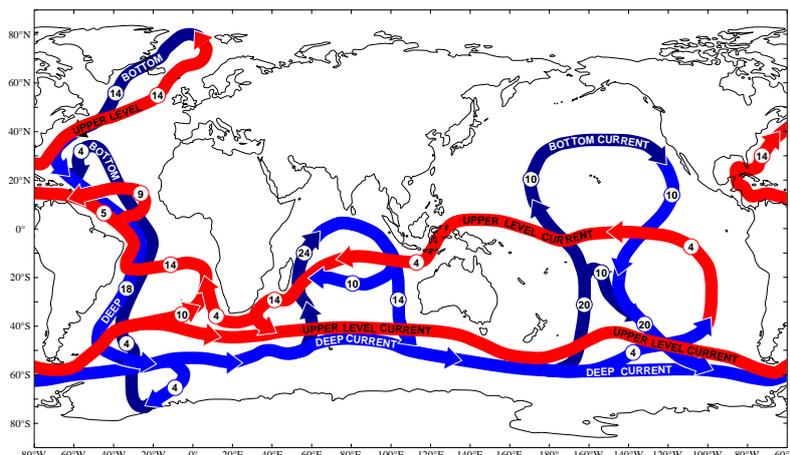
$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

C_T et de A_T dans l'océan

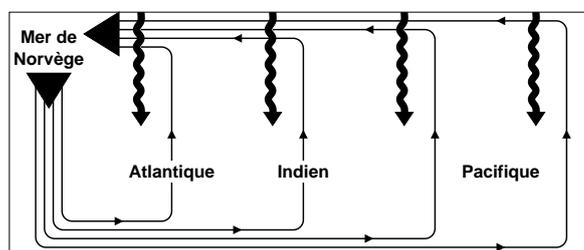


DIC: carbone inorganique dissous (*Dissolved Inorganic Carbon*)

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



Gradients
verticaux



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)

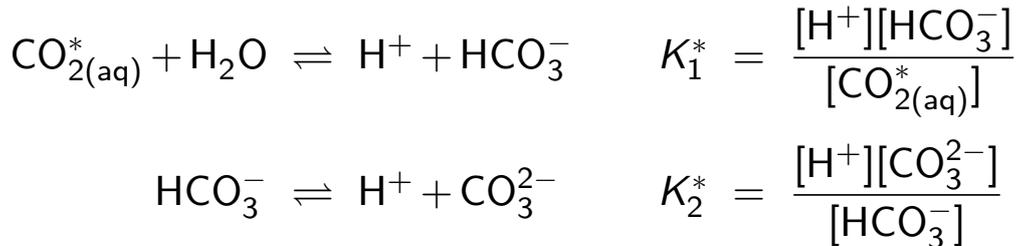
Choisir une approximation appropriée, comme, p. ex.,

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

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

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

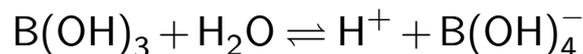
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1^*K_2^*}{[\text{H}^+]^2 + K_1^*[\text{H}^+] + K_1^*K_2^*} C_T$$

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

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

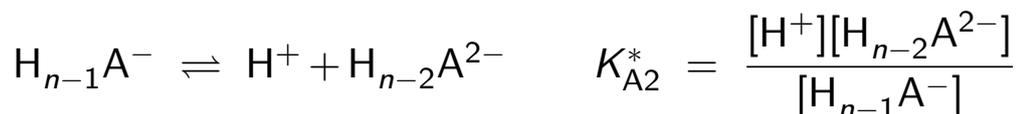
$$\begin{aligned} B_T &= [B(OH)_3] + \frac{K_B^*}{[H^+]} [B(OH)_3] \\ &= [B(OH)_3] \frac{[H^+] + K_B^*}{[H^+]} \end{aligned}$$

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

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

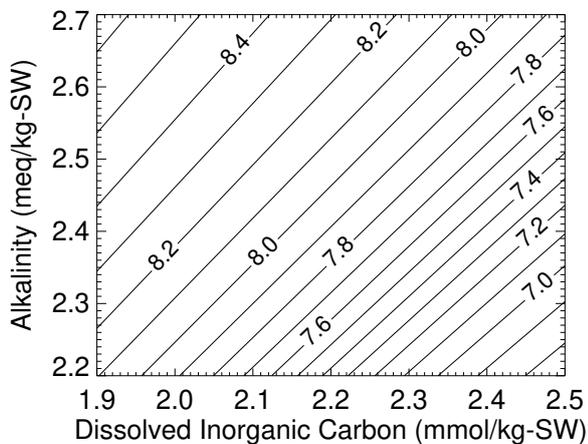
- Equation de la forme $f([\text{H}^+]) = 0$, où $[\text{H}^+] > 0$
 - f strictement décroissant avec $[\text{H}^+]$
 - f est non-borné: $\sup = +\infty$, $\inf = -\infty$
- ⇒ admet une et une seule racine positive pour tout A_T .
- Racine admet des bornes intrinsèques
- Equation peut être résolue de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

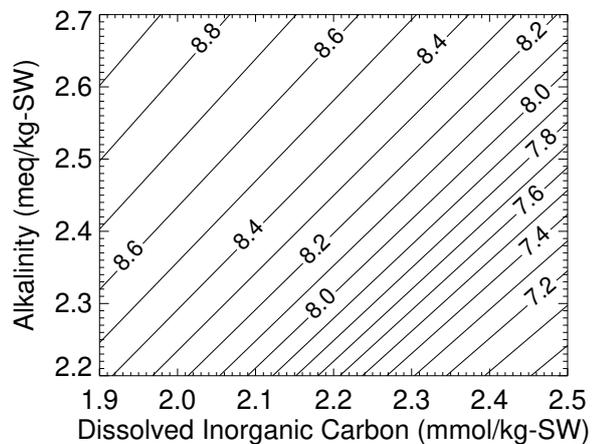
- Concentrations $[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ peuvent être calculées à l'aide des relations de spéciation à partir de $[\text{H}^+]$
- $p\text{CO}_2$ se calcule à partir de la loi de Henry

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

pH en fonction de C_T et A_T

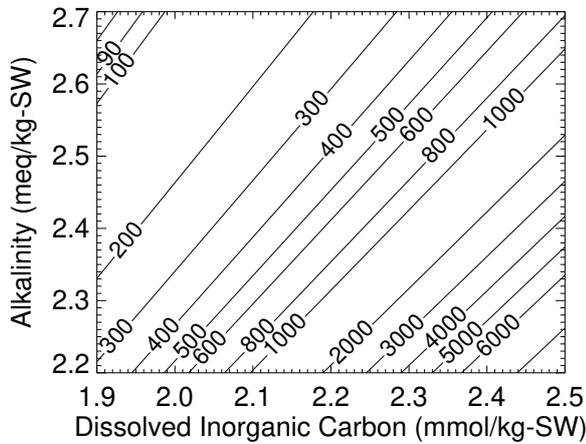


$t = 20^\circ\text{C}$, $P = 0$ bar, $S = 35$



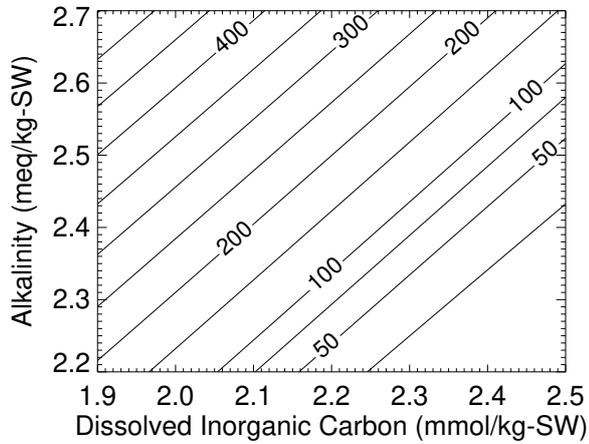
$t = 1^\circ\text{C}$, $P = 0$ bar, $S = 35$

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



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

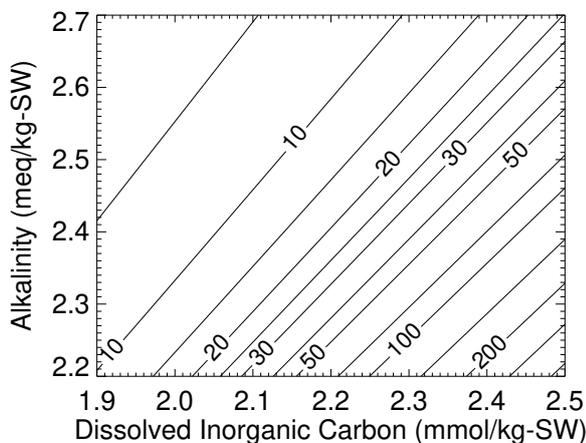
$p\text{CO}_2$ (μatm)



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

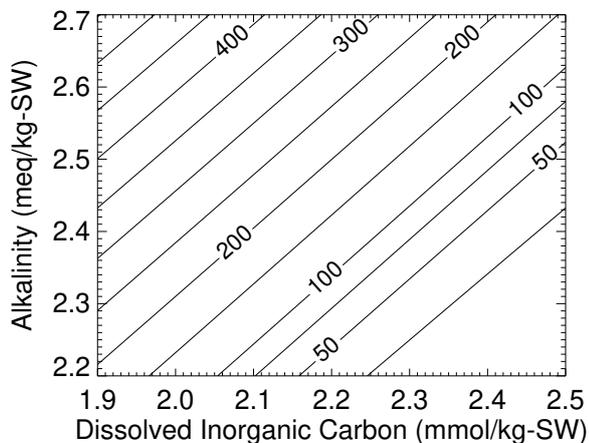
$[\text{CO}_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol/kg-SW}$)

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



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

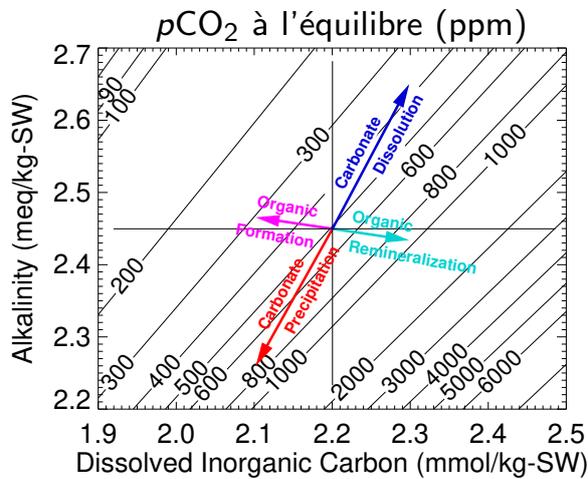
$[\text{CO}_2^*]$ ($\mu\text{mol/kg-SW}$)



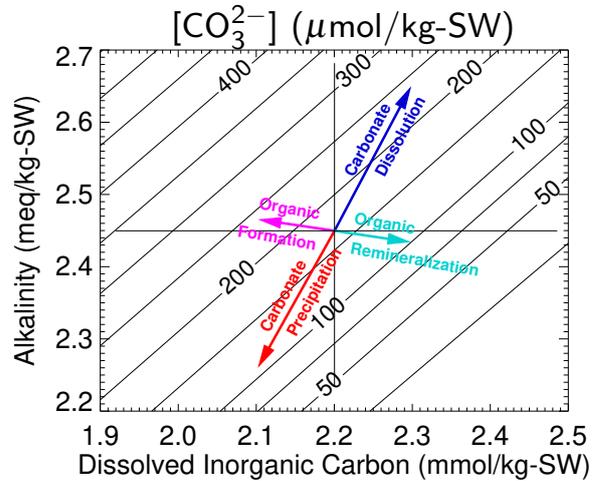
$t = 1^\circ\text{C}$, $P = 300$ bar, $S = 35$

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

CO₂ atmosphérique et CO₃²⁻ dans l'océan profond



Surface tempérée



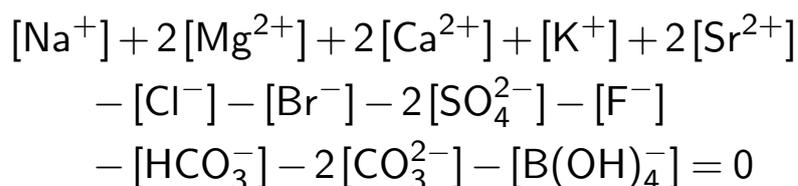
Océan profond (3000 m)

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

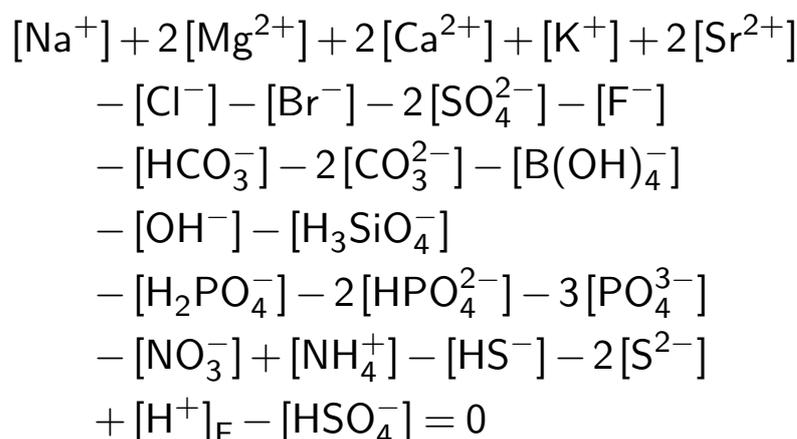
Alcalinité, grandeur conservative ? Un détour via l'électroneutralité...

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



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_{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 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.