

# Produit de solubilité de la calcite et constantes de dissociation de $\text{CaHCO}_3^+$ et $\text{CaCO}_3^0$ entre 5 et 75 °C

Calcite solubility product  
and dissociation constants of  $\text{CaHCO}_3^+$   
and  $\text{CaCO}_3^0$  between 5 and 75 °C

G. DORANGE<sup>1</sup>, A. MARCHAND<sup>1</sup>, M. LE GUYADER<sup>1</sup>

Collaboration technique, J. Cabon

## RÉSUMÉ

Les valeurs du produit de solubilité de la calcite et des constantes de dissociation de  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaCO}_3^0$ , notées  $K_3$  et  $K_4$ , ont été déterminées à différentes températures comprises entre 5 et 75 °C (la calcite est instable aux températures plus élevées) à partir des mesures  $[(\text{Ca}^{2+})_T, \text{pH}]$  de solubilité de ce sel dans l'eau carboniquement pure. Les résultats obtenus ont permis d'établir les relations empiriques suivantes :

$$\text{p}K_5 = 7,8156 + 0,03111 T + \frac{1\,502}{T} - 5,518 \log T$$

$$\text{p}K_3 = 6,2447 - 0,00437 T - \frac{864,479}{T} - 0,363 \log T$$

$$\text{p}K_4 = 2,89636 + 0,00707 T + \frac{102,87}{T} - 0,44176 \log T$$

expressions dans lesquelles T désigne la température absolue (K) et log le logarithme décimal.

Des variations de  $\text{p}K_5$  avec la température nous avons déduit, à 25 °C, les grandeurs thermodynamiques relatives à la dissolution de la calcite :

$$\Delta H^0 = -2\,510 \text{ cal. mol}^{-1}, \Delta S^0 = -47,2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta C_p^0 = -73,9 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**Mots clés :** *Système  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , solubilité de la calcite, dissociation de paires d'ions.*

1. Laboratoire de chimie des eaux, École nationale supérieure de chimie, Avenue du Général Leclerc, F-35700 Rennes.

## SUMMARY

The values of the solubility product of calcite and dissociation constants of  $\text{CaHCO}_3^+$  and  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $K_3$  and  $K_4$  respectively, were determined at several temperatures between 5 and 75 °C (calcite becomes unstable at higher temperatures) from measurements  $[(\text{Ca}^{2+})_T, \text{pH}]$  of calcite solubility using carbonically pure water. The results obtained lead to the following empirical expressions for the dependence of equilibrium constants on the temperature :

$$\text{p}K_S = 7.8156 + 0.03111 T + \frac{1502}{T} - 5.518 \log T$$

$$\text{p}K_3 = 6.2447 - 0.00437 T - \frac{864.479}{T} - 0.363 \log T$$

$$\text{p}K_4 = 2.89636 + 0.00707 T + \frac{102.87}{T} - 0.44176 \log T$$

where  $\log T$  is the common logarithm of the absolute temperature  $T(\text{K})$ .

Using this expression of  $\text{p}K_S$ , the calculated thermodynamic properties of the calcite dissolution reaction at 25 °C are :

$$\Delta H^0 = -2510 \text{ cal. mol}^{-1}, \Delta S^0 = -47.2 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta C_p^0 = -73.9 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**Key words :** *System  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , calcite solubility, ion pairs dissociation.*

## INTRODUCTION

Si la littérature est riche en études relatives au système  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  tant sous l'aspect théorique (valeurs de constantes thermodynamiques, mise en évidence de paires d'ions,...) que sous l'aspect appliqué (la connaissance de ce système étant à la base de tous les travaux concernant les phénomènes d'agressivité et d'entartrage), les exemples sont moins nombreux lorsqu'il s'agit de définir le comportement de ces espèces en fonction de la température, la plupart des recherches effectuées sur ce sujet ayant été conduites à 25 °C. Or la température est un paramètre dont la maîtrise est fondamentale dans la connaissance du comportement d'une eau, qu'elle soit destinée à l'alimentation ou à un usage industriel (eau de chaudière, eau de refroidissement,...).

L'évolution de la constante  $K$  d'un équilibre donné en fonction de la température absolue  $T$  peut s'exprimer sous la forme :

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T$$

expression dans laquelle  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  désignent des constantes dont une ou plusieurs peuvent être égales à zéro (TRUEDELL et JONES, 1974).

L'étude du système  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  nécessite, outre la prise en compte des constantes de dissociation  $K_1$  et  $K_2$  de l'acide carbonique, la connaissance du produit de solubilité du carbonate de calcium (calcite, vaterite ou aragonite) et des constantes de dissociation des principales paires d'ions :  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^0$  et  $\text{CaOH}^+$ .

Les variations en fonction de la température des constantes  $K_1$  (NÄSÄNEN, 1947 ; NÄSÄNEN *et al.*, 1961 ; HARNED et BONNER, 1945 ; READ, 1975 ; RYSHENKO, 1963) et  $K_2$  (RYSHENKO, 1963 ; NÄSÄNEN, 1946 ; HARNED et SCHOLLES, 1941 ; ČUTA et STRAFELDA, 1954) sont bien connues et les écarts sont faibles lorsque l'on compare entre elles les différentes études qui s'y rapportent.

En ce qui concerne le produit de solubilité de la calcite  $K_S$  et les constantes de dissociation des paires d'ions  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaCO}_3^0$  (notées respectivement  $K_3$  et  $K_4$  par la suite) des divergences non négligeables (cf. *tableau 1*) apparaissent si on compare les travaux de MARTYNOVA *et al.* (1971, 1972), de LANGMUIR *et al.* (JACOBSON et LANGMUIR, 1974 ; REARDON et LANGMUIR, 1974) et de PLUMMER et BUSENBERG (1982), rendant le choix difficile lorsque l'on veut modéliser un traitement à une température donnée. Ces raisons nous ont conduits à nous intéresser à la dissolution de la calcite à différentes températures comprises entre 5 et 75 °C afin de déterminer dans cet intervalle son produit de solubilité ainsi que les constantes de dissociation des paires d'ions  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaCO}_3^0$  susceptibles d'intervenir en quantité non négligeable dans le domaine de pH 5,5-8,5, correspondant à celui des eaux naturelles.

**Tableau 1** Valeurs des pK dérivées des différentes corrélations.

**Table 1** *pK values from various correlations.*

	T °C	5	15	25	35	45	55	65	75
pK <sub>S</sub>	M	7,94	8,20	8,44	8,67	8,88	9,08	9,27	9,44
	L	8,35	8,37	8,42	8,49	8,58	8,69	8,82	8,96
	P	8,39	8,43	8,47	8,54	8,61	8,71	8,81	8,92
	D	8,39	8,41	8,48	8,54	8,62	8,74	8,82	8,93
pK <sub>3</sub>	M	1,00	1,14	1,26	1,38	1,49	1,59	1,68	1,78
	L	0,75	0,88	1,01	1,15	1,28	1,41	1,55	1,68
	P	0,90	1,02	1,10	1,16	1,19	1,22	1,24	1,26
	D	1,03	1,10	1,14	1,19	1,23	1,26	1,29	1,32
pK <sub>4</sub>	M	3,90	4,19	4,45	4,71	4,93	5,15	5,35	5,55
	L	3,00	3,10	3,20	3,30	3,40	3,50	3,60	3,70
	P	3,13	3,15	3,22	3,32	3,45	3,58	3,72	3,86
	D	4,15	4,19	4,31	4,27	4,35	4,45	4,45	4,53

M : MARTYNOVA *et al.* (1971, 1972).

L : JACOBSON et LANGMUIR, (1974) ; REARDON et LANGMUIR, (1974).

P : PLUMMER et BUSENBERG, (1982).

D : Ce travail.

## 1 - MATÉRIEL ET MÉTHODE

### 1.1 Conditions expérimentales

L'étude a été réalisée dans le domaine de température 5-75 °C par intervalle de 10 °C, en partant de solutions agressives d'hydrogénocarbonate de calcium obtenues par dissolution d'oxyde de calcium dans de l'eau bidistillée additionnée de dioxyde de carbone.

Après filtration, la solution de départ est introduite dans une cellule de 1 litre environ fermée afin d'éviter tout échange de CO<sub>2</sub> avec l'air ambiant et placée dans un bain thermostaté à 0,1 °C près. Après 24 heures, un excès de calcite en poudre (5 g) est ajouté à la solution et l'ensemble est maintenu en suspension par agitation magnétique. La dissolution de la calcite se traduit par une élévation du pH et de la teneur en calcium qui cessent lorsque les conditions de l'équilibre sont atteintes. Un point peut alors être déterminé en mesurant le pH et en déterminant la teneur en calcium dissous.

Le pH est déterminé à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur ORION 811 équipé d'une électrode ROSS permettant des mesures entre 0 et 100 °C et calibrée à l'aide de tampons BECKMAN portés à la température désirée. La variation du pH de ces tampons en fonction de la température est parfaitement connue. Des difficultés existent pour cette détermination, en particulier pour les solutions de faible force ionique ; nous avons dans un autre travail (MARCHAND *et al.*, 1990) comparé le pH mesuré à celui déduit des mesures du calcium total et du dioxyde de carbone total dissous. Le domaine de la présente étude a été volontairement limité à un intervalle où les différences observées sont négligeables.

Le dosage du calcium total dissous est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (spectrophotomètre VARIAN 1275, flamme air-acétylène,  $\lambda = 422,7$  nm). L'échantillon à analyser est directement prélevé dans la cellule à l'aide d'une seringue munie d'un élément filtrant MILLIPORE HVLP 02500 équipé d'une membrane 0,45  $\mu$ m. Toute perte de dioxyde de carbone est ainsi évitée et donc toute possibilité de précipitation de CaCO<sub>3</sub> est exclue.

Les résultats de 122 expériences sont rassemblés dans le tableau 2.

**Remarque :** A la fin de chaque essai la phase solide est analysée par diffraction des rayons X et observée au microscope électronique à balayage. Ce contrôle a permis de mettre en évidence l'apparition de cristaux d'aragonite dans une série d'expériences conduites à 80 °C, rendant illusoire la détermination du produit de solubilité de la calcite à cette température ou au-delà. C'est pour cette raison que nous avons volontairement limité notre étude au domaine 5-75 °C.

### 1.2 Méthodes de calcul

En admettant que pour le système CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O les seules paires d'ions existant dans le domaine de pH 5,5-8,5 soient CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> et CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> (le calcium combiné sous forme CaOH<sup>+</sup> pouvant être négligé pour des pH < 9),

**Tableau 2** Valeurs expérimentales pH,  $(Ca^{2+})_T$  à l'équilibre à partir de solutions de  $Ca(HCO_3)_2$  [ $(Ca^{2+})_T$  en  $mmol.l^{-1}$ ].  
**Table 2** Experimental values of pH and  $(Ca^{2+})_T$  at equilibrium from  $Ca(HCO_3)_2$  solutions [ $(Ca^{2+})_T$  in  $mmol.l^{-1}$ ]

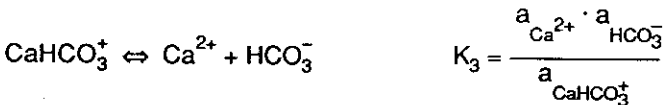
pH	5 °C		15 °C		25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C		75 °C	
	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	pH
6,66	5,56	6,54	5,61	6,28	6,70	6,37	4,70	6,20	5,12	6,26	3,76	6,18	3,71	6,39	2,39	6,39
6,68	5,42	6,67	4,67	6,30	6,49	6,39	4,64	6,25	4,76	6,35	3,32	6,21	3,58	6,42	2,32	6,42
6,84	4,15	6,73	4,39	6,42	5,5	6,44	4,33	6,34	4,15	6,38	3,22	6,44	2,65	6,45	2,29	6,45
6,88	3,56	6,83	3,81	6,48	5,0	6,54	3,81	6,36	4,14	6,40	3,19	6,46	2,63	6,50	2,12	6,50
6,90	3,95	6,92	3,34	6,65	3,92	6,62	3,40	6,45	3,70	6,49	2,78	6,53	2,32	7,16	0,93	7,16
7,03	3,50	7,09	2,70	6,81	3,26	6,63	3,33	6,55	3,14	6,51	2,70	6,61	2,08	7,18	0,88	7,18
7,05	3,36	7,19	2,37	7,16	2,04	6,64	3,27	6,57	3,06	6,55	2,62	6,63	2,04	7,44	0,66	7,44
7,22	2,78	7,31	2,05	7,25	1,85	6,65	3,27	7,66	2,78	6,58	2,46	6,87	1,48	7,45	0,64	7,45
7,25	2,60	7,37	1,91	7,32	1,66	6,78	2,75	7,62	0,81	6,65	2,27	7,00	1,26	7,59	0,58	7,59
7,26	2,58	7,45	1,72	7,67	1,06	6,86	2,46	7,70	0,75	6,71	2,14	7,15	1,10	7,53	0,57	7,53
7,32	2,36	7,52	1,58	7,85	0,86	6,88	2,12	7,76	0,69	6,80	1,89	7,79	0,50	7,63	0,56	7,63
7,34	2,24	7,77	1,20	8,34	0,72	7,42	1,22	7,94	0,56	6,91	1,66	7,80	0,46	7,65	0,51	7,65
7,35	2,24	7,85	1,07			7,43	1,20	7,95	0,56	6,98	1,53	7,83	0,44	8,08	0,30	8,08
7,43	2,06	8,01	0,90			7,75	0,83	7,10	0,48	7,00	1,42	8,11	0,46			
7,50	1,90	8,21	0,72					8,12	0,47	7,06	1,39		0,34			
								8,32	0,38	7,18	1,17					
										7,25	1,03					

(SILLEN et MARTELL, 1964), l'équation traduisant la solubilité de la calcite dans le système de coordonnées  $(Ca^{2+})_T - pH$  s'écrit, en admettant le coefficient d'activité de  $CaCO_3^0$  égal à l'unité (LE GUYADER *et al.*, 1983) :

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

Dans cette expression figurent :

– les constantes  $K_2$ ,  $K_S$ ,  $K_3$  et  $K_4$  relatives aux équilibres suivants :



– les coefficients d'activité eux-mêmes dépendant de la force ionique de la solution, grandeur qui ne peut être obtenue que si toutes les concentrations sont connues.

Pour résoudre ce problème nous avons appliqué, à chaque température étudiée, le principe de calcul retenu dans un précédent travail (LE GUYADER *et al.*, 1983) et dont les grandes lignes sont les suivantes :

- fixation d'un ensemble de valeurs arbitraires de  $K_S$ ,  $K_3$  et  $K_4$ ,
- pour chaque pH expérimental, calcul, à l'aide de ces valeurs, du calcium total dissous par une méthode itérative puis comparaison à la valeur expérimentale,
- détermination de l'écart-type sur le calcium,
- les calculs sont recommencés pour un nouvel ensemble de valeurs de  $K_S$ ,  $K_3$  et  $K_4$  obtenu en faisant varier successivement chacune de ces constantes.

La solution retenue à chaque température est l'ensemble pour lequel l'écart-type sur le calcium est minimum.

Pour chaque calcul, il est par ailleurs nécessaire de connaître l'influence de la température tant sur la constante  $K_2$  que sur les coefficients d'activité.

Des différentes expressions répertoriées dans la littérature nous avons retenu pour  $K_2$  la relation obtenue par PLUMMER et BUSENBERG (1982) en compilant les résultats de plusieurs auteurs (NÄSÄNEN, 1946 ; HARNED et SCHOLDS, 1941 ; CÛTA et STRAFELDA, 1954) :

$$\log K_2 = -107,8871 - 0,03252849 T + \frac{5\,151,79}{T} + 38,92571 \log T - \frac{563\,713,9}{T^2}$$

Quant aux coefficients d'activité, ils sont calculés à l'aide de l'équation généralisée de DEBYE-HÜCKEL proposée par TRUEDELL et JONES (1974) :

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

dans laquelle les constantes A et B relatives au solvant dépendent de la température et sont obtenues par les relations suivantes où d représente la masse volumique de l'eau :

$$A = \frac{1,82483 \cdot 10^6 d^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} (\text{Kg H}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon T)^2}$$

$$B = \frac{50,2916 \cdot 10^8 d^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-1} (\text{Kg H}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon T)^2}$$

L'influence de la température sur la constante diélectrique du solvant étant prise en compte à l'aide de l'équation de MALMBERG et MARIOTT (1956) où t est en °C :

$$\epsilon = 87,74 - 0,40008 t + 9,398 \cdot 10^{-4} t^2 - 1,4110 \cdot 10^{-6} t^3$$

Les termes  $a_i$  et  $b_i$  étant respectivement égaux à  $5 \cdot 10^{-8}$  cm et 0,165 mol.  $(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$  pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $5,4 \cdot 10^{-8}$  cm et 0 pour  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  (TRUEDELL et JONES, 1974).

**Remarque :** Les solutions étudiées étant peu concentrées, nous avons confondu molarité et molalité.

## 2 - EXPLOITATION DES RÉSULTATS

### 2.1. Comparaison avec les études antérieures

Les valeurs moyennes de  $pK_S$ ,  $pK_3$  et  $pK_4$  découlant des calculs sont également rassemblées dans le tableau 1. Leur comparaison à celles de la littérature montre que :

– pour  $pK_S$  (fig. 1), nos valeurs sont en parfait accord avec celles déduites des corrélations proposées par PLUMMER et BUSENBERG (1982) entraînant par voie de conséquence des valeurs légèrement supérieures à celles publiées par JACOBSON et LANGMUIR (1974) mais très différentes de celles obtenues en appliquant les équations de MARTYNOVA *et al.* (1971). Remarquons par ailleurs que pour l'ensemble de ces études, les valeurs à 25 °C demeurent relativement proches : 8,42 pour JACOBSON et LANGMUIR (1974) ; 8,44 pour MARTYNOVA *et al.* (1971) ; 8,47 pour PLUMMER et BUSENBERG (1982) et 8,48 pour nous-mêmes,

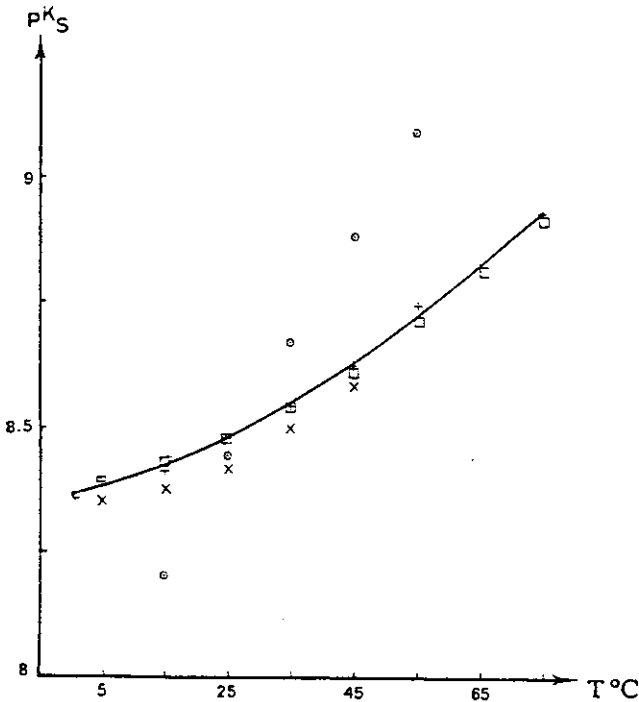


Figure 1 Variation de  $pK_S$  avec la température.

Temperature dependence of  $pK_S$ .

- MARTYNOVA *et al.*, 1971.
- x JACOBSON et LANGMUIR, 1974.
- PLUMMER et BUSENBERG, 1982.
- + Ce travail (valeurs calculées).
- Ce travail (courbe déduite de notre corrélation).



— pour  $pK_3$  (fig. 2), nos résultats, très différents de ceux de JACOBSON et LANGMUIR (1974) et de MARTYNOVA *et al.* (1972), sont légèrement plus élevés que ceux de PLUMMER et BUSENBERG (1982), l'écart entre les deux séries de valeurs allant de 0,13 unité à 5 °C à 0,006 unité à 75 °C en passant par un minimum de 0,004 unité aux températures intermédiaires,

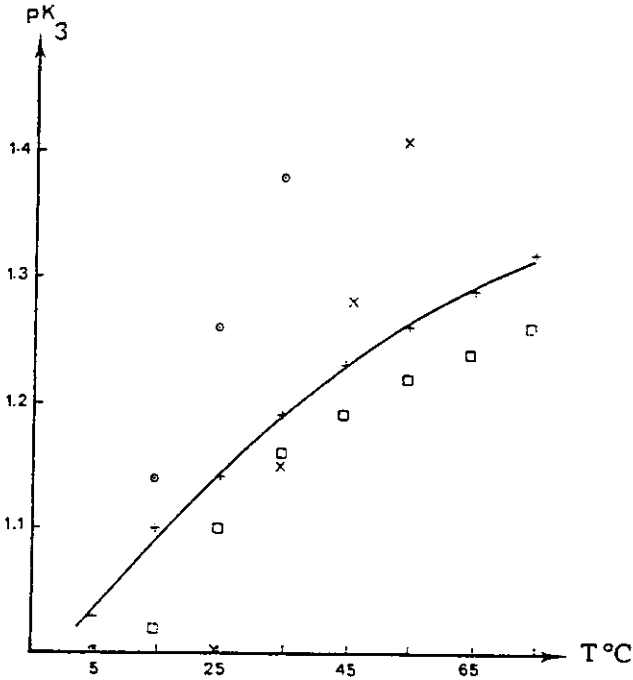


Figure 2 Variation de  $pK_3$  avec la température.

*Temperature dependence of  $pK_3$ .*

- MARTYNOVA *et al.*, 1971.
- x JACOBSON et LANGMUIR, 1974.
- PLUMMER et BUSENBERG, 1982.
- + Ce travail (valeurs calculées).
- Ce travail (courbe déduite de notre corrélation).

— en ce qui concerne  $pK_4$  (fig. 3), les constantes obtenues diffèrent de celles de la littérature, mais demeurent comprises entre celles déduites des corrélations de MARTYNOVA *et al.* (1972) d'une part, de PLUMMER et BUSENBERG (1982) et de REARDON et LANGMUIR (1974) d'autre part. Bien que la prise en compte de l'ion associé  $\text{CaCO}_3^0$  soit nécessaire au calcul de  $K_S$  et  $K_3$ , remarquons qu'il n'est présent qu'en faible quantité dans les solutions étudiées ; sa teneur, constante à une température donnée le long de la courbe d'équilibre, est égale au rapport  $K_S$  sur  $K_4$ . Une variation importante de  $K_4$  se traduit donc par une faible variation du calcium total dissous calculé. Ainsi, à 25 °C,  $K_S$  et  $K_3$  étant fixées, la concentration d'équilibre en calcium total dissous calculée à un pH donné lorsqu'on fait varier  $pK_4$  de 3 (valeur proche de celle de PLUM-

MER et BUSENBERG, 1982) à 4 (valeur voisine de celle que nous avons obtenue) n'augmente que de 0,03 mmol.l<sup>-1</sup>, variation sensiblement égale à l'erreur commise lors du dosage du calcium par spectrophotométrie d'absorption atomique. Cette faible contribution explique en partie les fortes déviations standards relatives observées dans notre étude (DSR ≈ 0,15), déviations qui sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles publiées par PLUMMER et BUSENBERG, 1982.

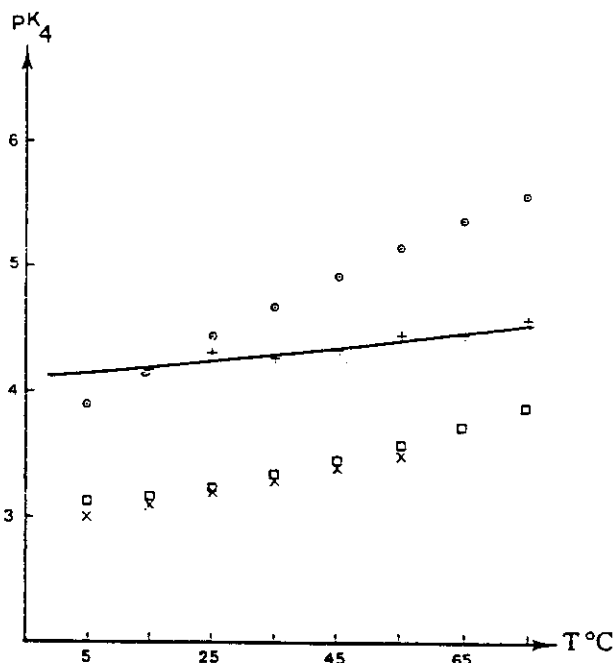


Figure 3 Variation de pK<sub>4</sub> avec la température.

*Temperature dependence of pK<sub>4</sub>.*

- MARYNOVA *et al.*, 1971.
- x JACOBSON et LANGMUIR, 1974.
- PLUMMER et BUSENBERG, 1982.
- + Ce travail (valeurs calculées).
- Ce travail (courbe déduite de notre corrélation).

## 2.2. Etablissement des corrélations $pK = f(T)$ – Tracé des courbes d'équilibre

Connaissant les valeurs de pK<sub>S</sub>, pK<sub>3</sub> et pK<sub>4</sub> à différentes températures comprises entre 5 et 75 °C, il est possible d'exprimer leurs variations à partir d'une équation du type :

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T$$

les coefficients A, B, C et D s'obtenant en effectuant la régression de cette fonction pour les couples  $pK-T$ .

Les calculs ont été effectués en utilisant un programme informatique appliquant la méthode de Gauss-Jordan. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau 3.

**Tableau 3** Comparaison des valeurs A, B, C et D des corrélations :  $pK = A + B T + C/T + D \log T$ .

**Table 3** Comparison of the values A, B, C and D in the correlations :  $pK = A + B T + C/T + D \log T$ .

		M	L	P	D
$pK_S$	A	15,43	-13,543	171,9065	7,8156
	B	0	0,0401	0,077993	0,03111
	C	-2083	3 000	-2 839,319	1 502
	D	0	0	-71,595	-5,518
$pK_3$	A	4,85	-2,95	1 209,120	6,2447
	B	0	0,0133	0,31294	-0,00437
	C	-1 070	0	-34 765,05	-864,479
	D	0	0	-478,782	-0,363
$pK_4$	A	12,1	-27,393	-1 228,732	2,89636
	B	0	0,05617	-0,299444	0,00707
	C	-2 280	4 114	35 512,75	102,87
	D	0	0	485,818	-0,44176

M: MARTYNOVA *et al.* (1971, 1972) (22-98 °C).

L: JACOBSON et LANGMUIR, (1974); REARDON et LANGMUIR, (1974) (0-50 °C).

P: PLUMMER et BUSENBERG, (1982) (0-98 °C).

D: Ce travail (5-75 °C).

Notons que les coefficients de corrélation relatifs à  $pK_S$  et  $pK_3$  sont respectivement égaux à 99,96 % et 99,99 %, tandis que pour  $pK_4$  les écarts importants observés se traduisent par un faible coefficient : 97 %.

Les valeurs obtenues pour les paramètres A, B, C et D sont différentes de celles répertoriées dans la littérature. Si ce résultat est logique pour ce qui concerne  $pK_3$  et  $pK_4$ , ces valeurs étant – comme signalé précédemment – différentes suivant les auteurs, il l'est moins pour  $pK_S$  puisque nous avons noté que nos valeurs étaient très voisines de celles de PLUMMER et BUSENBERG, 1982.

Deux raisons peuvent expliquer ces écarts :

– la première est relative au programme de calcul proprement dit, le but étant de trouver la fonction passant au plus près de l'ensemble des points expérimentaux ; un faible écart sur ces derniers se traduit par des fluctuations importantes sur les paramètres A, B, C et D recherchés,

– la seconde concerne la méthodologie utilisée pour calculer A, B, C et D. Ainsi, PLUMMER et BUSENBERG (1982) ont mené leur étude sur les trois variétés cristallines du carbonate de calcium (calcite, vaterite et aragonite) et effectué leurs régressions en supposant les paramètres B et D identiques pour les trois formes dans le domaine de température 0-90 °C (c'est-à-dire en admettant que ces trois variétés ont la même chaleur molaire). Pour notre part, nous n'avons considéré dans cette étude que la solubilité de la calcite, ce qui implique une limitation de la validité des corrélations obtenues à 75 °C, la phase stable n'étant plus au-delà de cette température la calcite puisque de l'aragonite apparaît à 80 °C.

Dans ces conditions il est difficile de trancher entre les différentes corrélations proposées dans la littérature, seule la comparaison des courbes calculées avec les points expérimentaux et les calculs des grandeurs thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta C_p^0$ ,  $\Delta S^0$ ) déduites de A, B, C et D permettent d'opter pour l'une ou l'autre des valeurs.

Sur la figure 4 nous avons tracé les courbes  $(Ca^{2+})_T$  équilibre = f (pH équilibre) obtenues à 15, 35 et 75 °C en partant soit de nos corrélations soit de celles publiées par PLUMMER et BUSENBERG (1982) ainsi que les points expérimentaux correspondants. Comme nous le constatons, l'accord entre le calcul et la mesure est bon, il faut également noter que les courbes déduites des expressions de PLUMMER et BUSENBERG (1982) demeurent voisines de celles qui correspondent à nos valeurs. Les faibles écarts observés peuvent s'expliquer par les différences de protocoles expérimentaux. Dans le cas des travaux de PLUMMER et BUSENBERG, la solution est soumise à un barbotage de gaz dont la pression partielle de dioxyde de carbone est contrôlée et la valeur du pH est déduite de cette mesure. Dans notre étude, la solution évolue dans une cellule fermée dans laquelle le pH est mesuré. Comme nous l'avons signalé plus haut, le pH calculé à partir des mesures du  $CO_2$  total et de  $(Ca^{2+})_T$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans la gamme étudiée.

Connaissant l'évolution de  $pK_S$  avec la température, il est possible de calculer les variations d'enthalpie  $\Delta H^0$ , de chaleur molaire  $\Delta C_p^0$  et d'entropie  $\Delta S^0$  correspondant à la réaction de dissolution de la calcite afin de comparer les valeurs obtenues aux résultats de la littérature.

L'application des relations :

$$\Delta H^0 = R T^2 \frac{d}{dT} (\ln K) = 2,302585 R \left[ B T^2 - C + \frac{D T}{2,302585} \right]$$

$$\Delta C_p^0 = \frac{d}{dT} (\Delta H^0) = 2,302585 R \left[ 2 B T + \frac{D}{2,302585} \right]$$

$$\Delta S^0 = - \frac{d}{dT} (\Delta G^0) = 2,302585 R \left[ A + 2 B T + \frac{D}{2,302585} (1 + \ln T) \right]$$

dans lesquelles R représente la constante des gaz parfaits ( $R = 1,987165$  ca.  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et A, B, C et D les coefficients déduits des régressions conduites aux résultats du tableau 4.

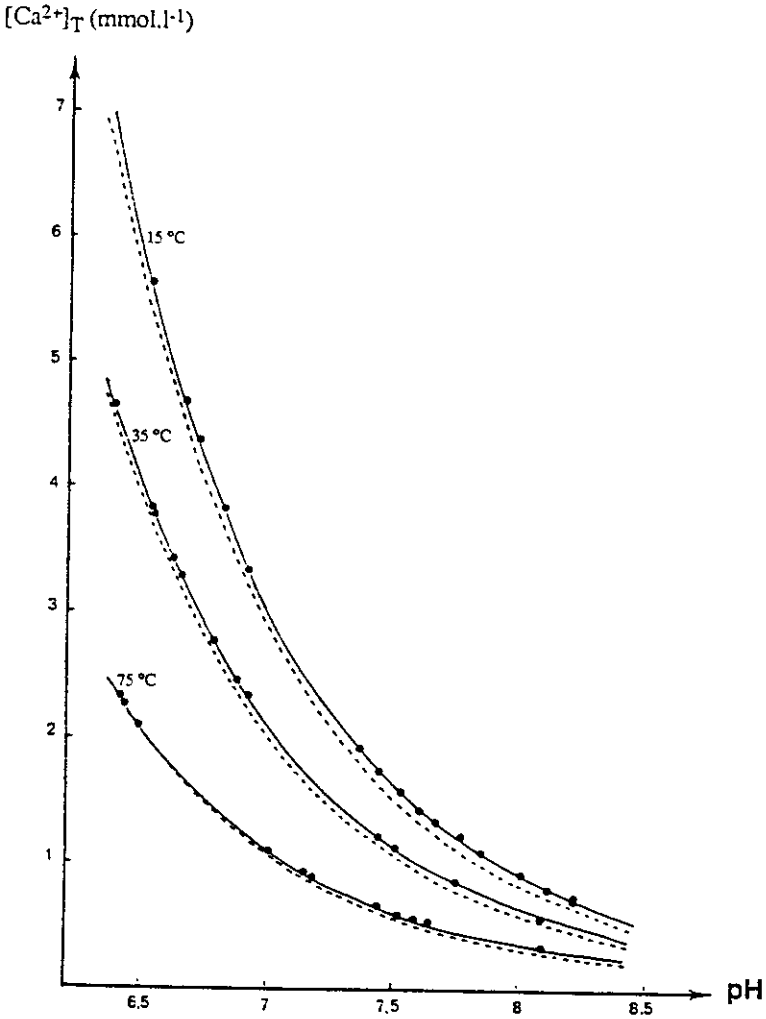


Figure 4 Courbes de solubilité de la calcite.

*Solubility curves of calcite.*

- PLUMMER et BUSENBERG, 1982.
- Ce travail (courbe déduite de notre corrélation).
- Ce travail (points expérimentaux).

En ce qui concerne  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$ , les valeurs obtenues sont proches de celles publiées par JACOBSON et LANGMUIR (1974), par contre les résultats relatifs aux  $\Delta C_p^0$  sont nettement plus faibles que ceux de ces auteurs mais se rapprochent des valeurs de PLUMMER et BUSENBERG (1982).

**Tableau 4** Grandeurs thermodynamiques à 25°C relatives à la dissolution de la calcite déduites des différentes corrélations de  $pK_S$ .

**Table 4** *Thermodynamic properties at 25 °C of the dissolution reaction of calcite from various correlations of  $pK_S$ .*

	$\Delta H^0$ cal mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta C_p^0$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
L	-2 585	-47,4	-109
P	-2 297	-46,5	-70,5
D	-2 510	-47,2	-73,9

L: JACOBSON et LANGMUIR, (1974).

P: PLUMMER et BUSENBERG, (1982).

D: Ce travail.

## CONCLUSION

Dans cette étude nous avons pu déterminer, dans l'intervalle de température 5-75 °C, le produit de solubilité de la calcite et les constantes de dissociation des paires d'ions  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaCO}_3^0$ . Si les valeurs numériques obtenues pour le  $pK_S$  confirment les résultats de PLUMMER et BUSENBERG (1982), en revanche des divergences existent en ce qui concerne  $\text{CaHCO}_3^+$  et  $\text{CaCO}_3^0$ .

Les corrélations déduites des données expérimentales  $pK = f(T)$  permettent de calculer, à différentes températures, des courbes d'équilibre calco-carbonique en bon accord avec les points mesurés et des grandeurs thermodynamiques proches de celles répertoriées dans la littérature. Bien que les paramètres des corrélations obtenus diffèrent de ceux publiés par les autres auteurs, sans qu'il soit possible de trancher en faveur de l'une ou l'autre des études, l'application de nos résultats à l'étude des phénomènes d'agressivité ou d'entartrage devrait améliorer sensiblement l'utilisation des diagrammes représentatifs d'une eau à traiter tant dans le domaine des eaux potables dont la température demeure dans nos régions inférieure à 15 °C que dans celui des eaux chaudes à condition, nous l'avons vu, que leur température reste inférieure à 75 °C.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CŪTA F., STRAFELDA F., 1954. The second dissociation constant of carbonic acid between 60 and 90 °C. *Chem. Listy*, 48 : 1308-1313.
- HARNED H.S., SCHOLLES S.R., 1941; The ionization constant of  $\text{HCO}_3^-$  from 0 to 50 °C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 : 1706-1709.
- HARNED H.S., BONNER F.T., 1945. The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride. *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 : 1026-1031.
- JACOBSON R.L., LANGMUIR D., 1974. Dissociation constants of calcite and  $\text{CaHCO}_3^+$  from 0 to 50 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 38 : 301-318.
- LE GUYADER M., DORANGE G., MARCHAND A., HANOUN H., 1983. Solubilité de la calcite et constantes de stabilité d'ions complexes. I. Cas des eaux carboniquement pures. *Bull. Soc. Chim.*, 9-10 : 203-209.
- MALMBERG C.G., MARYOTT A.A., 1956. Dielectric constant of water from 0 to 100 °C. *US Nat. Bur. Standard J. Res.*, 56 : 1-8.
- MARCHAND A., DORANGE G., LE GUYADER M., 1990. Dosage du dioxyde de carbone total. Application à la détermination de la répartition des espèces carboniques dans les eaux. *Analisis*, 18 (1), 32-7.
- MARTYNOVA O.I., VASINA L.G., POZDNYAKOVA S.A., 1971. Determination of the solubility product of calcium carbonate in the temperature range from 22 to 98 °C. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 201 : 1110-1112.
- MARTYNOVA O.I., VASINA L.G., POZDNYAKOVA S.A., 1972. Determination of the dissociation constants of the ion pairs  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  and  $\text{CaCO}_3^0$  over the temperature range from 22 to 98 °C. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 202 : 1337-1340.
- NÄSÄNEN R., 1946. Zur Einwirkung der Saure- und Basenzusätze auf die Fallungskurve von Bariumcarbonat. *Suomen Kemistilehti*, B19, 90 : 24-26.
- NÄSÄNEN R., 1947. Potentiometric study on the first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride. *Acta Chem. Scand.*, 1 : 204-209.
- NÄSÄNEN R., MERILAINEN P., LEPPANEN K., 1961. Potentiometric determination of the solubility product of lead carbonate. *Acta Chem. Scand.*, 15 : 913-918.
- PLUMMER L.N., BUSENBERG E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 to 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 46 : 1011-1040.
- READ A.J., 1975. The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 250 °C and to 2000 bars. *J. Solution Chem.*, 4 : 53-70.
- REARDON E.J., LANGMUIR D., 1974. Thermodynamic properties of the ion pairs  $\text{MgCO}_3^0$  and  $\text{CaCO}_3^0$  from 10 to 50 °C. *Amer. J. Sci.*, 274 : 599-612.
- RYSHENKO B.N., 1963. Determination of dissociation constants of carbonic acid and the degree of hydrolysis of the  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions in solutions of alkali carbonates and bicarbonates at elevated temperatures. *Geochemistry*, 2 : 151-164.
- SILLEN L.G., MARTELL A.E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. *Chem. Soc. (London) Spec. Pub.* 17.
- TRUESDELL A.H., JONES B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *U.S. Geol. Survey J. Res.*, 2 : 233-248