

**CHAMPREDONDE Renaud**

**DAUNIS Mélanie**

## **TP III**

**Caractérisation de l'équilibre de la calcite dans une solution aqueuse**

*Module de géochimie*

*Responsable : J.-L. DANDURAND*

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### I / Etude théorique des deux systèmes

#### 1) *Système ouvert*

a- caractéristiques théoriques

b- protocole de préparation

#### 2) *Système fermé*

a- caractéristiques théoriques

b- protocole de préparation

### II / Méthodes de mesure

#### 1) *Mesure du pH*

#### 2) *Mesure de l'alcalinité*

a- méthode de la courbe dérivée

b- méthode de Gran

#### 3) *Mesure de la concentration en ions $\text{Ca}^{2+}$*

### III / Résultats et discussion

#### 1) *Résultats des manipulations*

a- pH

b- alcalinité

c- concentration en calcium

#### 2) *Interprétation et discussion*

## CONCLUSION

## BIBLIOGRAPHIE

## ANNEXES

# INTRODUCTION

Au cours de ces quatre séances de travaux pratiques nous avons pour objectif de caractériser l'équilibre de la calcite avec une solution aqueuse. Deux milieux sont étudiés : l'un composé d'eau déminéralisée soumis à la pression atmosphérique, l'autre simulant une eau de pluie ayant traversé un sol où la décomposition de la matière organique conduit à une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar.

Nous avons caractérisé l'équilibre à l'aide de trois paramètres : le pH, l'alcalinité et la concentration en calcium.

Dans un premier temps nous définirons les deux milieux étudiés ainsi que le matériel utilisé pour mettre en place les deux expériences. Puis nous décrirons les méthodes mises en œuvre pour caractériser les équilibres. Enfin nous présenterons les résultats obtenus accompagnés d'une discussion sur leur validité.

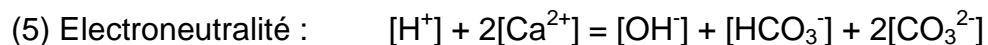
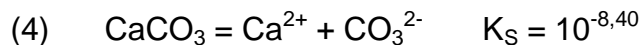
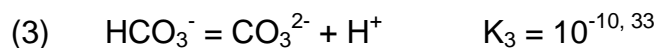
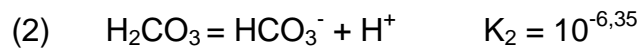
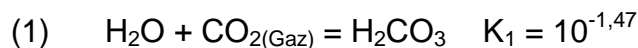
# I / Etude théorique des deux systèmes

Pour chacun des systèmes étudiés nous donnerons les équations des réactions mises en jeu, ainsi que les valeurs théoriques du pH et de la concentration en calcium à l'équilibre.

## 1) Système ouvert

### a- caractéristiques théoriques

Le système ouvert est soumis à la pression atmosphérique et donc à une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-3,5}$  bar. Le pH de la solution est fixé par cette pression. On a les équilibres suivants :



Les espèces en solution sont considérées comme diluées, on assimile donc les concentrations et les activités (dans le calcul des différentes constantes d'équilibre).

A l'équilibre sous une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-3,5}$  bar, on trouve :

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol/L, soit pH} = 8 \text{ (annexe 1)}$$

D'où  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Pour un litre de solution nous devons donc peser au moins 0,177g de calcite (masse molaire du calcium = 40g/mol).

Pour être à saturation de façon certaine, on pèse 1,5g de calcite.

### b- protocole de préparation

Dans un réacteur, on met un litre d'eau distillée, 1,5g de calcite et un agitateur magnétique. La calcite est sous forme de bloc que l'on a réduit en poudre très fine de façon à augmenter la surface de réaction avec l'eau. Le réacteur est muni d'un dispositif de fermeture qui permet de faire buller de l'air dans la solution et d'être en équilibre avec la pression atmosphérique.

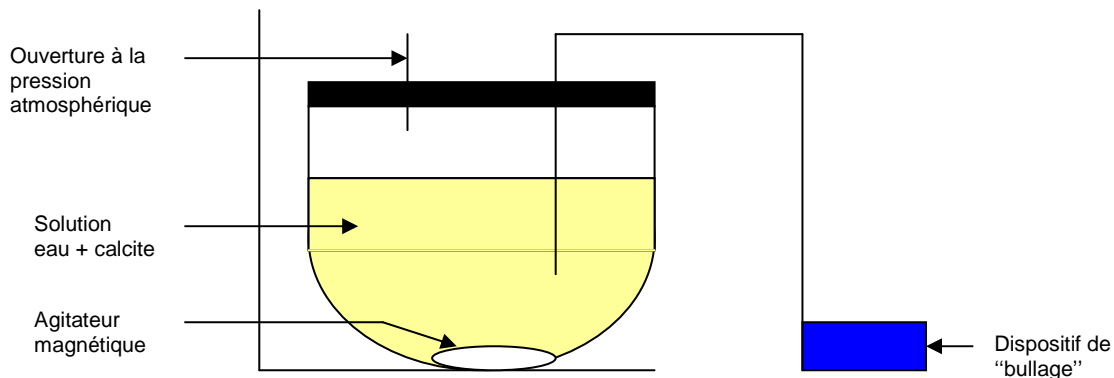


Figure 1 : Dispositif expérimental du système ouvert

Pour chaque mesure, on prélève de la solution avec un système de filtration de 0,45microns. Ainsi les plus grosses particules de calcite restent dans le milieu réactionnel.

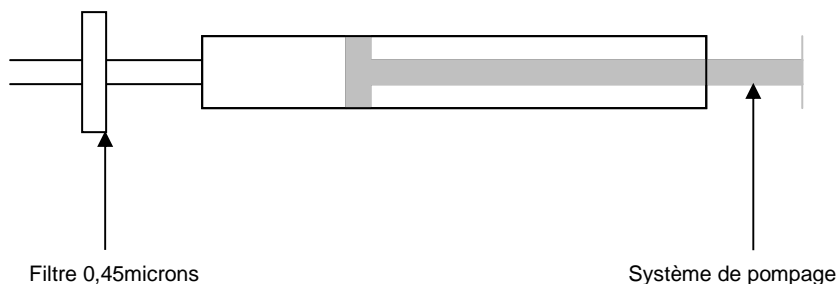


Figure 2 : Système de filtration

## 2) *Système fermé*

Le système fermé doit simuler une eau de pluie ayant traversé un sol où la décomposition de la matière organique conduit à une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar. On doit, à partir d'eau distillée, recréer les conditions qui règneraient dans cette eau de pluie. Pour cela il faut d'abord déterminer ces caractéristiques en terme de pH et de concentration en éléments carbonatés.

### a- caractéristiques théoriques

On considère le pH de la solution d'eau de pluie comme acide. Les relation 1 et 2 sont valables pour ce milieu, et on néglige la présence des espèces  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'équation d'électroneutralité devient alors :  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$  avant l'ajout de la calcite. En combinant toutes ces équations, on obtient une relation entre le pH et les constantes d'équilibre et le  $P_{\text{CO}_2}$

$$(7) \quad 2\text{pH} = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + 2$$

D'où  $\text{pH} = 4,91$ .

Le pH de cette solution est en réalité contrôlé par les protons libérés par dissociation de l'acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Or  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . On doit donc ajouter à l'eau distillée une quantité de protons égale à deux fois la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (deux protons

libérés pour une mole d'acide). On va donc apporter à la solution des protons de la part de l'hydrogénocarbonate, et d'un monoacide, le chlorure d'hydrogène.

Pour le calcul du pH à l'équilibre on utilise la même fonction que pour le système ouvert (annexe 1), qui s'annule pour  $[H^+] = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ , d'où un pH à l'équilibre de 8,82.

En milieu acide, dans l'eau de pluie à pH = 4,91, la dissolution de la calcite s'effectue selon l'équation :



D'après l'expression de la constante d'équilibre, on a la relation suivante :

$$\text{Log} [\text{Ca}^{2+}] = 1,93 - \text{pH} - \text{Log} [\text{HCO}_3^-]$$

On trouve :  $[\text{Ca}^{2+}] = 3,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ , ce qui correspond à une masse de 0,0734g de calcite.

### **b- protocole de préparation**

On prépare deux litres de solution « d'eau de pluie ».

Dans une fiole jaugée de 2L, on verse environ un litre d'eau distillée. On ajoute une masse d'hydrogénocarbonate de sodium telle que  $[\text{HCO}_3^-] = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ , soit  $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,057 \text{ g}$  (masse molaire du produit = 84,01g/mol).

On a pesé réellement 0,059g de produit, donc  $n_{\text{HCO}_3} = 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

On ajoute à ce mélange un volume de HCl 0,01N tel que  $n_{\text{HCl}} = n_{\text{HCO}_3}$ , soit  $V_{\text{HCl}} = 70 \text{ mL}$ .

Lorsque la solution est bien homogénéisée, on remplit la fiole jusqu'au trait de jauge, puis on ferme le système pour minimiser les échanges avec l'atmosphère.

On pèse alors la quantité de calcite nécessaire à la saturation de la solution

$m_{\text{CaCO}_3} = 0,0734 \text{ g}$ . On mesure une masse de 4g pour assurer la saturation.

On place un agitateur magnétique et la masse de calcite mesurée dans un bidon plastique très malléable, de sorte que l'on puisse faire le vide à l'intérieur après avoir versé l'eau de pluie.

### **Dessin système fermé**

## **II / Méthodes de mesure**

### **1) Mesure du pH**

La mesure du pH est réalisée avec un pHmètre composé d'une électrode et d'un millivoltmètre. Elle nécessite un étalonnage préalable, qui se fait en plusieurs étapes, en prenant soin de bien rincer et nettoyer la sonde entre chaque mesure :

- On place l'électrode dans une solution tampon à pH = 7. Il faut attendre l'équilibre électrode-solution avant de toucher aux réglages.
- On mesure la température de la solution pour déterminer quel pH devrait indiquer l'appareil. Puis on ajuste l'affichage de l'instrument à la valeur théorique. Ce réglage est en réalité l'ajustement à l'origine de la droite

d'étalonnage incluse dans le dispositif, qui mesure une différence de potentiel et affiche un pH.

- On mesure ensuite le pH d'une solution tampon à  $\text{pH} = 4$ . Cette solution est très stable par rapport aux variations de température. La mesure réalisée permet de faire varier la pente de la droite d'étalonnage du dispositif. Si un réglage est nécessaire à ce stade de l'étalonnage, il faut reprendre le protocole du début et ainsi de suite jusqu'à ce que les valeurs affichées concordent sans réglages.

On peut ensuite réaliser les mesures de pH sur les prélèvements issus des deux systèmes expérimentaux. Chaque mesure est assez longue, l'équilibre entre la solution et l'électrode étant difficile à atteindre.

## 2) Mesure de l'alcalinité

La mesure de l'alcalinité peut s'effectuer avec deux méthodes de calcul différentes. Cependant, la partie expérimentale est identique dans les deux cas.

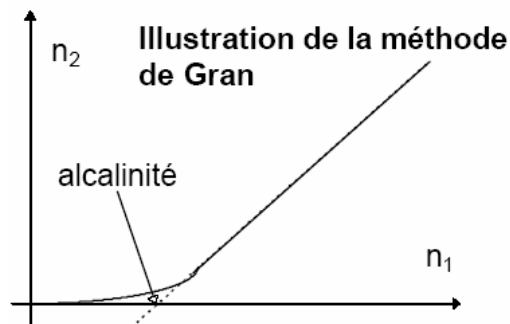
Le principe de cette mesure est d'effectuer un dosage de la solution étudiée par de l'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol/L}$ .

### a- méthode de la courbe dérivée

On introduit dans un bécher  $20 \text{ mL}$  de la solution aqueuse à doser. On place au dessus du bécher une burette remplie d'acide chlorhydrique. On lit le pH à chaque ajout de  $0,5 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$  et après avoir laissé suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre. Pour chaque point on calcule la variation  $\Delta \text{pH} / \Delta v$  qui représente la dérivée de la fonction  $\text{pH} = f(v)$  (les effets de bords seront négliger). Le maximum de cette courbe dérivée correspond au point équivalent.

### b- méthode de Gran

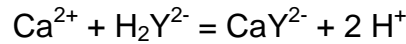
La mesure de l'alcalinité carbonatée peut se faire aussi de manière précise suivant la méthode de Gran (méthode potentiométrique). On trace un graphe avec en abscisse la quantité d'ions  $\text{H}^+$  ajoutés et en ordonnée la quantité d'ions  $\text{H}^+$  mesurés par le pH-mètre. On trace la fonction de Gran  $G(v_a)$  en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé. On obtient alors deux portions de droites affines : la première partie reste horizontale, et la seconde avec une pente non nulle, coupe la droite des ordonnées au point du volume équivalent.



### **3) Mesure de la concentration en ions $\text{Ca}^{2+}$**

La concentration en calcium de la solution est déterminée par dosage direct avec une solution d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA à 0,001 mol/L).

L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est dosé par une solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) symbolisé par  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  dans les équilibres suivants:



La fin du dosage est repérée grâce au noir d'ériochrome T (NET) qui donne une coloration violette en présence de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et reprend sa teinte bleue lorsque la totalité de ces ions sont sous la forme  $\text{CaY}^{2-}$ . Pour que ce dosage se fasse dans de bonnes conditions, il faut se placer en milieu basique afin que l'EDTA ne soit pas protoné. Pour cela on utilisera un tampon de  $\text{pH} = 9$ ,  
??  
valeur optimale pour l'utilisation du NET. On vérifie la valeur du pH à l'aide de papier pH.

Afin de repérer le changement de couleur, on préparera une solution témoin.  
Solution à doser : dans un bécher, on mélange 10 mL de la solution, prélevés à la pipette, et 10 gouttes d'indicateur coloré NET. On ajoute l'EDTA goûte à goûte. On lit le volume équivalent quand se produit le changement de couleur.

## **III / Résultats et discussion**

### **1) Résultats des manipulations**

#### **a- pH (annexe 2)**

On dispose des mesures de pH en fonction du temps pour le système ouvert. On considère que les deux mesures (23 et 25 novembre) ne font qu'une, compte tenu du faible intervalle de temps qui les sépare.

On peut observer sur ce graphe une augmentation du pH d'une unité en deux semaines.

#### **b- alcalinité (annexe 2)**

#### **c- concentration en calcium (annexe 3)**



## **2) Interprétation et discussion**

- L'augmentation du pH observée sur deux semaines est due à l'évolution des espèces carbonatées au cours du temps.  
La première mesure de pH dans chaque système donne des valeurs très proches des valeurs calculées pour l'équilibre. On peut donc considérer l'équilibre comme établi à partir du 23 novembre.

## CONCLUSION

# BIBLIOGRAPHIE

## **ANNEXE 1**

## **ANNEXE 2**