

Université Abbes Laghrour – Khenchela
Faculté des Sciences et Technologie
Département des Sciences de la Matière

Polycopié de cours : Chimie de l'eau



Spécialité : Master Chimie Analytique

Dr. HEZIL Naouel



2022/2023

Avant Propos

La chimie de l'eau est une discipline fondamentale qui explore les propriétés et les réactions chimiques de l'eau, une molécule essentielle à la vie telle que nous la connaissons. En raison de sa composition unique et de sa capacité à se dissoudre de nombreuses substances, l'eau joue un rôle central dans une multitude de processus chimiques, biologiques et environnementaux.

Ce cours de chimie de l'eau vise à fournir une compréhension approfondie des principes fondamentaux qui régissent le comportement de l'eau. Nous explorerons les concepts clés tels que la structure moléculaire de l'eau, les forces intermoléculaires, les propriétés physiques et chimiques de l'eau, ainsi que les équilibres chimiques spécifiques liés à l'eau.

Une partie importante de ce cours se concentrera sur l'équilibre calco-carbonique de l'eau, qui est le système d'équilibre entre le dioxyde de carbone (CO_2), l'acide carbonique (H_2CO_3) et les ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}). Nous étudierons les réactions qui régissent cet équilibre, les facteurs qui l'influencent, et les conséquences environnementales et biologiques de cet équilibre.

Nous aborderons également les réactions redox impliquant l'eau, les notions de pH et d'acidité, les propriétés tampons de l'eau, et les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent dans les systèmes aqueux.

Ce cours mettra l'accent sur l'application des concepts théoriques à des exemples concrets, et fournira des outils essentiels pour comprendre les réactions chimiques qui se déroulent dans les solutions aqueuses, ainsi que les problématiques environnementales liées à l'eau.

Il est recommandé d'avoir des bases solides en chimie générale et en chimie des solutions pour tirer le meilleur parti de ce cours. La chimie de l'eau est une discipline passionnante et pertinente qui trouvera des applications dans de nombreux domaines, notamment la chimie, la biologie, la médecine, l'ingénierie environnementale et bien d'autres encore.

Préparez-vous à explorer le fascinant monde de la chimie de l'eau et à développer une compréhension approfondie de cette molécule cruciale qui soutient la vie sur notre planète.

Bonne lecture et bon apprentissage !

Sommaire

Avant propos

Chapitre I : Composition chimique des eaux naturelles	01
I-1. Introduction a la chimie de l'eau	01
I-2. Changements physiques et chimiques	01
I-3. Chimie de l'eau	02
I-3.1. Composés et mélanges	02
I-3.2. Structure de l'eau	03
I.4. Composition chimique des eaux naturelles	05
I.5. Les processus d'altération	06
I.5.1. Matières présentes dans l'eau	07
A. Matières insolubles :	07
B. Matières gazeuses :	08
C. Matières dissoutes	08
Chapitre II : Les équilibres chimiques dans l'eau	11
II. 1. Introduction	11
II.2. Loi de l'action de masse et des constantes d'équilibre	11
II.3. Conventions sur l'utilisation des mesures de concentration dans le droit de l'action de masse	12
II.4. Relations entre l'énergie de réaction de Gibbs, les constantes d'équilibre et les quotients de réaction	14
Chapitre III : Equilibres acide-bases dans les eaux naturelles	16
III.1. Dureté, titre hydrotimétrique, TH	18
III.2. Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH	18
Chapitre VI : Equilibre Calco-Carbonique	20
IV.1. Introduction	20
VI.2. Dioxyde de carbone en solution aqueuse	23
IV.2.1. Systèmes ouverts et fermés	23
a. Système ouvert	23
b. Système fermé	23

EXERCICES D'APPLICATION	25
Chapitre V: Equilibres d'oxydo-reduction dans les milieux aquatiques	29
V.1 Introduction	29
V.2. Concepts de base des processus redox	29
V.3. Transfert d'électrons et état d'oxydation	30
V.4. La chute de l'électron	35
EXERCICES D'APPLICATION	36
Chapitre VI : Cycles biogéochimiques des éléments dans les milieux aquatiques	37
VI.1 Cycle mondial de l'eau	
VI.2. Le cycle global de l'azote	37
VI.2.1.Effets des pluies acides	44
VI.3. Le cycle du carbone	47
VI.3.1. Le cycle du carbone terrestre	49
VI.3.2. Le cycle du carbone océanique	51
VI.3.3. Cycle du carbone atmosphérique	51
VI.3.4. Le cycle lent du carbone	51
VI.3.5. Photosynthèse et respiration	52
VI.3.6. La géographie du cycle du carbone et les bilans de carbone	53
	54
<hr/> REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	55

CHAPITRE I : COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX NATURELLES

I-1. Introduction a la chimie de l'eau

D'après les découvertes de nos satellites, il semble que l'eau soit une substance unique dans notre univers découvert. La présence de l'eau sur terre est en soi unique, car la planète terre possède peu de liquides naturels. L'eau est la ressource principale de l'alimentation de l'homme et son outil domestique et industriel le plus important. Mais le plus important est le fait que l'eau est un constituant majeur de toute matière vivante, constituant jusqu'à deux tiers du corps humain. Après l'air que nous respirons, l'eau est la substance la plus importante pour l'homme.

I-2. Changements physiques et chimiques

a- Changement physique : Un changement physique est un changement dans lequel il n'y a pas de changement dans les molécules qui composent une substance donnée. Transformer de l'eau en glace ou en vapeur ne constitue pas un changement chimique car ce sont les mêmes molécules qui composent les états liquides, solide et vapeur de l'eau. La seule différence entre la glace, la vapeur et l'eau est la suivante : les molécules de la glace n'ont essentiellement aucune liberté. Elles ne font que vibrer à l'intérieur du cristal. Les molécules dans l'eau sont libres de se déplacer dans les limites du récipient, limitées par la gravité. Les molécules dans le courant sont complètement libres de se déplacer dans le conteneur, s'il y en a un. Elles ne sont essentiellement pas affectées par la gravité.

b-Changement chimique : Un changement chimique se produit lorsque de nouvelles molécules sont formées à la suite du changement.

Lorsque l'eau se transforme en vapeur à 212°F, un changement physique se produit. Par contre, lorsque le gaz propane est enflammé, il se transforme en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau lors d'un changement chimique. Et le changement, bien sûr, se poursuit en permanence. Considérons brièvement les types de changement en examinant les composés et les mélanges.

1-3.Chimie de l'eau

1-3.1.Composés et mélanges

Comment distinguer les composés des mélanges ? Un composé a une composition définie et invariable.

L'eau est un composé typique. Elle est composée de deux éléments, l'hydrogène et l'oxygène, dans des proportions définies. Quel que soit l'endroit où l'on se procure de l'eau, elle est toujours composée de ces deux éléments et toujours dans la même proportion. Le sel est un autre composé courant. Qu'il provienne d'une mine de sel ou qu'il soit produit en laboratoire, le sel est un composé des deux éléments sodium et chlore dans une proportion invariable.

L'eau, en tant que composé typique, suggère également une autre caractéristique du composé, à savoir une "personnalité" unique qui lui est propre. Bien que composée d'hydrogène et d'oxygène, l'eau est très différente de ces deux éléments, tant sur le plan physique que chimique. Il faut donc ajouter à nos définitions qu'un composé possède des caractéristiques propres bien définies, généralement entièrement différentes de celles des éléments qui le composent.

De plus, l'eau gèle à 32°F et bout à 212°F. Cela indique une autre caractéristique du composé: la présence d'une substance chimique. Cela indique une autre caractéristique du composé : un composé pur a un point de congélation et un point d'ébullition bien définis.

Enfin, l'eau, en tant que composé typique, est une substance uniforme, que l'on considère une goutte, un verre ou un lac. Ainsi, un composé est homogène.

En revanche, un mélange varie en fonction du nombre d'ingrédients qu'il contient. Un mélange de sable et de sel, par exemple, peut contenir un peu de sel et une grande quantité de sable. Ou bien il peut être un mélange d'une grande quantité de sel et de sable. Aucun rapport exact entre les substances n'est nécessaire pour constituer un mélange. En même temps, les ingrédients d'un mélange conservent leurs propriétés essentielles. Le sel a toujours un goût salé ; le sable continue à être granuleux. Les propriétés du mélange sont simplement la somme des propriétés distinctes du sel et

du sable. Dans ce mélange de sel et de sable, les ingrédients d'origine pourraient être récupérés par un processus mécanique. Enfin, un mélange peut présenter des proportions variables de ses ingrédients dans différentes parties de l'échantillon. Il peut y avoir plus de sel que de sable au fond et moins au sommet d'un mélange. En un mot, les mélanges sont généralement hétérogènes.

I-3.2. Structure de l'eau

L'eau est une molécule simple constituée d'un atome d'oxygène lié à deux atomes d'hydrogène différents. En raison de la plus grande électronégativité de l'atome d'oxygène, les liaisons sont des liaisons polaires covalentes (liaisons polaires). L'atome d'oxygène attire les électrons partagés des liaisons covalentes de manière beaucoup plus importante que les atomes d'hydrogène. Par conséquent, l'atome d'oxygène acquiert une charge négative partielle (δ^-)

tandis que les atomes d'hydrogène acquièrent chacun une charge positive partielle (δ^+). La molécule adopte une structure coudée en raison des deux paires d'électrons solitaires sur l'atome d'oxygène. L'angle de liaison H-O-H est d'environ 105° , légèrement inférieur à l'angle idéal de $109,5^\circ$ d'une orbitale atomique hybridée sp^3 hybridée.

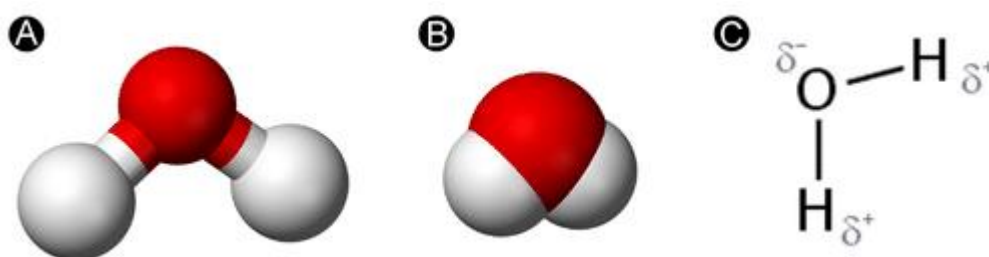


Figure-I.1: La molécule d'eau, visualisée de trois façons différentes : modèle à bille et bâton, modèle de remplissage de l'espace, et formule structurale avec charges partielles.

La forme courbée de la molécule d'eau est essentielle car les liaisons polaires O-H ne s'annulent pas mutuellement et la molécule dans son ensemble est polaire. La figure ci-dessous illustre la polarité nette de la molécule d'eau. L'oxygène est l'extrémité négative de la molécule, tandis que la zone située entre les atomes d'hydrogène est l'extrémité positive de la molécule.

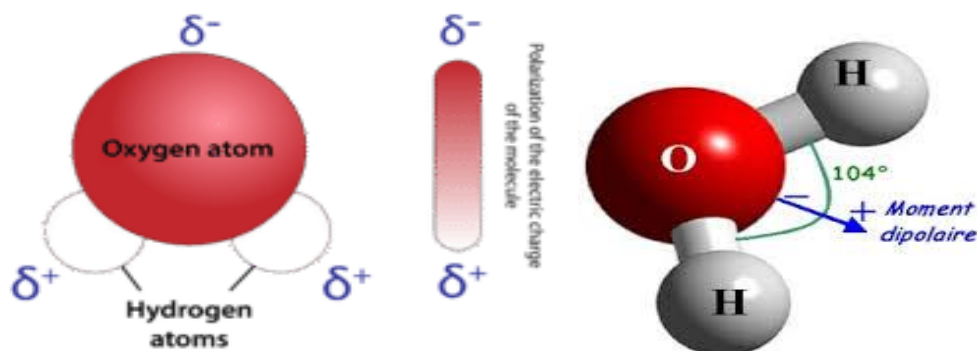


Figure-I.2: L'eau est une molécule polaire, car une plus grande densité électronique se trouve autour de l'atome d'oxygène, plus électronégatif.

Les molécules polaires s'attirent mutuellement par des forces dipôle-dipôle, l'extrémité positive d'une molécule étant attirée par l'extrémité négative de la molécule voisine. Dans le cas de l'eau, les liaisons hautement polaires O-H très polaires, la densité électronique autour des atomes d'hydrogène est très faible. Chaque atome d'hydrogène est fortement attiré par les électrons solitaires d'un atome d'oxygène adjacent. Ces liaisons sont appelées liaisons hydrogène et sont plus fortes que les forces dipôle-dipôle classiques.

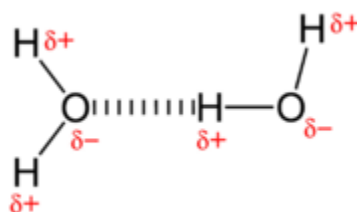


Figure-I.3: Une liaison hydrogène est l'attraction entre une paire d'électrons solitaires sur l'atome d'oxygène d'une molécule et l'atome d'hydrogène déficient en électrons d'une molécule voisine.

Comme chaque atome d'oxygène possède deux paires d'électrons solitaires, il peut établir des liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène de deux autres molécules distinctes. La figure ci-dessous montre le résultat : une géométrie approximativement tétraédrique autour de chaque atome d'oxygène, constituée de deux liaisons covalentes et de deux liaisons hydrogène.

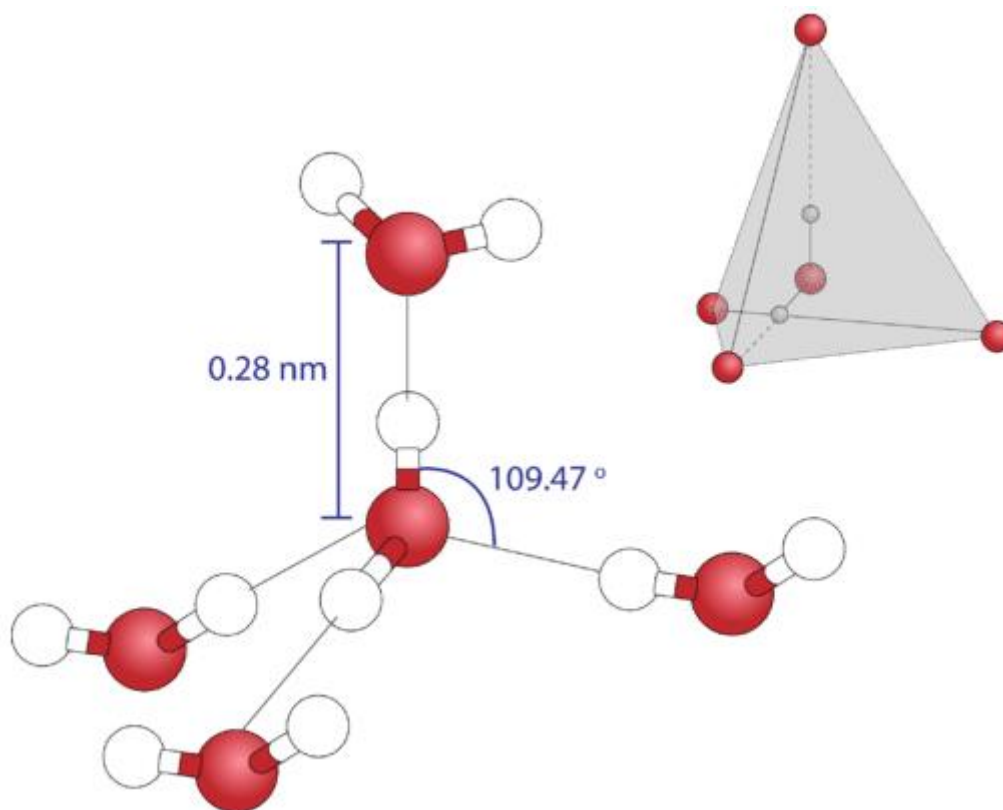


Figure-I.4: En raison des deux liaisons covalentes et des deux liaisons hydrogène, la géométrie autour de chaque atome d'oxygène est approximativement tétraédrique.

I.4. Composition chimique des eaux naturelles

La composition chimique de l'eau naturelle provient de nombreuses et différentes sources, y compris les gaz et les aérosols dans l'atmosphère, l'altération et l'érosion des roches et du sol, les réactions de solution ou de précipitation survenant sous la surface du sol, et les effets culturels découlant des activités humaines. De larges interrelations entre ces processus et leurs effets peuvent être discernées par l'application des principes de la thermodynamique chimique. Certains des processus de solution ou de précipitation des minéraux peuvent être évalués de près par des principes d'équilibre chimique, y compris la loi de l'action de masse et l'équation de Nernst.

D'autres processus sont irréversibles et nécessitent l'examen de mécanismes et de taux de réponse. La composition chimique des roches de la croûte terrestre et la

composition de l'océan et de l'atmosphère sont importantes pour évaluer les sources de solutés dans l'eau douce naturelle. la manière dont les solutés sont absorbés ou précipités et les quantités présentes en solution sont influencées par de nombreux facteurs environnementaux, en particulier le climat, la structure et la position des strates rocheuses, et les effets biochimiques associés aux cycles de vie des plantes et des animaux, à la fois microscopique et macroscopique.

Pris ensemble et en application avec l'influence supplémentaire de la circulation générale de toute l'eau dans le cycle hydrologique, les principes chimiques et les facteurs environnementaux forment une base pour le développement de la science de la chimie naturelle de l'eau. Les données de base utilisées pour déterminer la qualité de l'eau sont obtenues par analyse chimique d'échantillons d'eau de laboratoire ou par détection sur place des propriétés chimiques sur le terrain. L'échantillonnage est compliqué par les changements dans la composition de l'eau en mouvement et par les effets des particules en suspension.

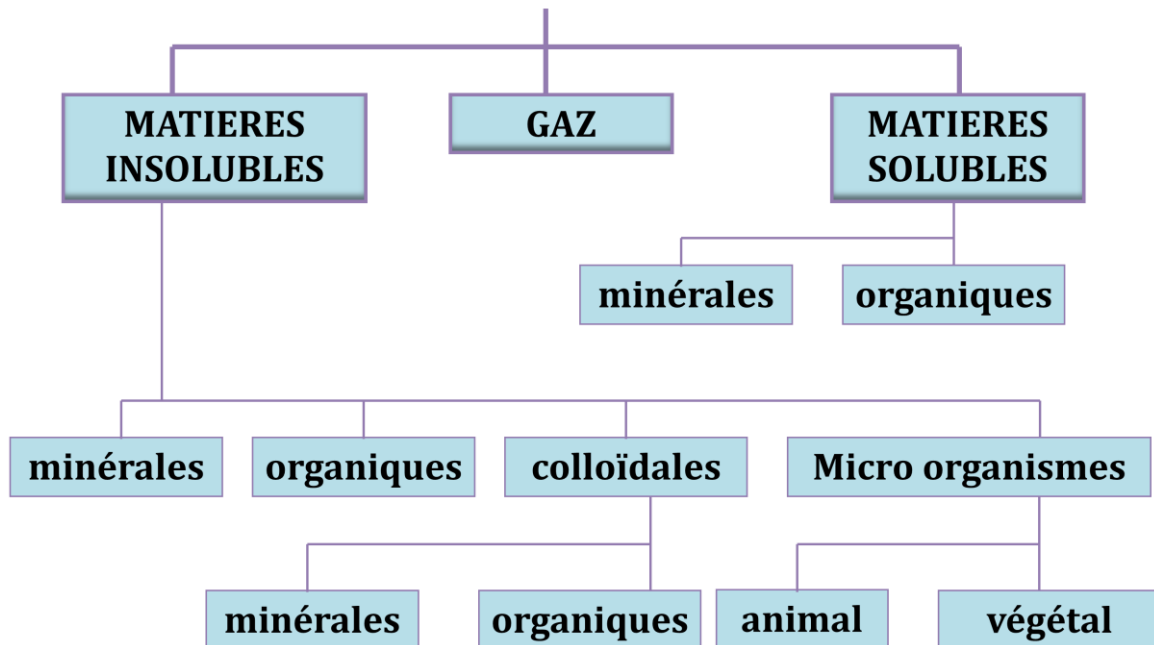
I.5. Les processus d'altération

La source ultime de la plupart des ions dissous est l'assemblage minéral dans les roches près de la surface terrestre. La pureté et la taille cristalline des minéraux, la texture et la porosité de la roche, la structure régionale, le degré de fissuration, la durée de la période d'exposition précédente et un bon nombre d'autres facteurs pourraient influencer sur la composition de l'eau qui traverse la roche. La température des roches augmente avec la profondeur sous la surface du sol.

Lorsque l'eau circule à une profondeur considérable, elle atteint une température beaucoup plus élevée que l'eau près de la surface terrestre. L'augmentation de la température augmente à la fois la solubilité et le taux de dissolution de la plupart des minéraux rocheux.

L'eau de pluie interagit avec les roches qu'elle rencontre par l'intermédiaire de réactions chimiques qui libèrent en solution les éléments les plus solubles et recombinent sur place les éléments insolubles pour former de nouveaux minéraux. Il s'agit du processus d'altération chimique des roches.

I.5.1. Matières présentes dans l'eau



5

A. Matières insolubles :

Il s'agit de l'ensemble des matières solides que l'eau rencontre au cours de son cheminement et qu'elle transporte sans dissolution jusqu'au point de soutirage.

Cette pollution va de la plus fine à la plus grossière et peut être classée ainsi :

- **Matières solides :**

Ces matières sont constituées de substances généralement visibles à l'œil nu et définissant la turbidité de l'eau.

Leurs origines et dimensions sont très variables (débris de roche, sable, boue, argile, matières végétales, « rouilles »...) et elles se rencontrent aussi bien dans les eaux de forage que sur les eaux de distribution publique. Dans ce dernier cas leur présence résulte généralement de travaux d'extension ou de réparation ou de vibrations transmises aux réseaux anciens. L'élimination de ces matières se fera soit par décantation soit par filtration.

- **Matières organiques :**

Ces matières proviennent de la décomposition des végétaux et de la pollution due aux rejets industriels.

Il s'agit de matières azotées, de produits de synthèse.

Ces matières sont à l'origine de la coloration et du mauvais goût de l'eau. Elles sont généralement inexistantes dans les eaux de distribution publique, celles-ci ayant subi un traitement d'épuration.

- **Matières colloïdales en suspension :**

Ces matières sont constituées d'huiles minérales, de suies, d'argile colloïdale... elles se présentent en émulsion sous une forme qui n'est ni dissoute, ni solide.

- **Matières vivantes :**

Il s'agit d'organismes vivants du règne végétal et animal tels que champignons, algues, bactéries...

Ces matières n'existent que très rarement dans les eaux de distribution publique mais sont souvent présentes dans les eaux de puits.

B. Matières gazeuses :

Les principaux gaz rencontrés dans l'eau sont

- l'azote N_2
- l'oxygène O_2
- le gaz carbonique CO_2

Ils sont présents dans l'eau sous deux formes :

- **libre** en tant que gaz dans l'eau
- **dissoute**

C. Matières dissoutes

L'ensemble des corps minéraux peut se dissoudre dans l'eau. Néanmoins la solubilité d'un corps donné est limitée à un seuil, appelé seuil de solubilité, variable en fonction de la température et de la pression du milieu.

Les quantités de produit rajoutées à l'eau au-delà du seuil de solubilité ne sont plus dissoutes mais précipitées sous forme solide. Pour les sels minéraux (sulfates, chlorures, oxydes...) cette destruction conduit à une véritable dissociation du sel qui se retrouve dans l'eau sous forme d'ions chargés électriquement.

La dissociation électrique d'un sel, ou ionisation, met en œuvre autant d'ions chargés positivement appelés cations que d'ions négatifs appelés anions.

❖ Exemple des sels de calcium

Sel	Cation	Anion
Carbonate de calcium Ca CO_3	Calcium Ca^{++}	Carbonate CO_3^{--}
Bicarbonate de calcium $\text{Ca (HCO}_3)_2$		Bicarbonate HCO_3^-
Sulfate de calcium Ca SO_4		Sulfate SO_4^{--}
Chlorure de calcium Ca Cl_2		Chlorure Cl^-
Chaux Ca O		Oxyde O^{--}

❖ Exemple des sels de magnésium

Sel	Cation	Anion
Carbonate de magnésium Mg CO_3	magnésium Mg^{++}	Carbonate CO_3^{--}
Bicarbonate de magnésium $\text{Mg(HCO}_3)_2$		Bicarbonate HCO_3^-
Sulfate de magnésium Mg SO_4		Sulfate SO_4^{--}
Chlorure de magnésium Mg Cl_2		Chlorure Cl^-
Magnésie Mg O		Oxyde O^{--}

❖ Exemple des sels de sodium

Sel	Cation	Anion
Carbonate de sodium $\text{Na}_2 \text{CO}_3$	sodium Na^+	Carbonate CO_3^{--}
Bicarbonate de sodium Na HCO_3		Bicarbonate HCO_3^-
Sulfate de sodium $\text{Na}_2 \text{SO}_4$		Sulfate SO_4^{--}
Chlorure de sodium Na Cl		Chlorure Cl^-

CHAPITRE II : LES EQUILIBRES CHIMIQUES DANS L'EAU

II. 1. Introduction

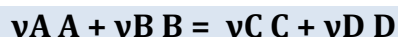
Le devenir des constituants de l'eau dans les systèmes aqueux est déterminé par différentes phases les processus de transfert et les réactions chimiques, comme le partage entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, les réactions acide/base, la précipitation/dissolution, les réactions redox, la formation complexe et la sorption. Ces processus seront discutés dans les chapitres suivants en mettant l'accent sur l'état d'équilibre, qui est le point final des processus où les composés impliqués ne changent plus leurs concentrations.

Avant de commencer la discussion sur les types les plus importants d'équilibres dans les systèmes aqueux, il est nécessaire de présenter quelques bases importantes de l'équilibre chimique et sa description mathématique. Ceci sera fait dans ce chapitre sous une forme compacte sans entrer dans les détails excessifs.

II.2. Loi de l'action de masse et des constantes d'équilibre

La loi de l'action de masse est la loi fondamentale de l'équilibre chimique. Sa pertinence tient au fait que la plupart des réactions chimiques ne sont pas terminées, ce qui signifie que les réactifs ne sont pas totalement convertis en produits. Au lieu de cela, ils se terminent dans un état d'équilibre caractérisé par un rapport spécifique des concentrations (ou plus exactement des activités) des produits chimiques impliqués dans la réaction. C'est également vrai pour les réactions qui se produisent dans les systèmes aqueux. Au moyen de la loi de l'action de masse, ce rapport de concentration (ou d'activité) peut être exprimé par un paramètre caractéristique, la constante d'équilibre. Les lois respectives de l'action de masse ainsi que les équations de bilan matériel fournissent la base pour les calculs hydrochimiques comme le montre les chapitres suivants.

Pour une équation de réaction générale avec les réactifs A et B et les produits C et D



où A, B, C et D sont des espèces chimiques particulières, et ν_A , ν_B , ν_C et ν_D sont les coefficients stœchiométriques correspondants indiquant les proportions molaires des réactifs et des produits.

La loi d'action de masse stipule que, à l'équilibre, le rapport des concentrations (ou des pressions partielles) des produits sur les concentrations (ou les pressions partielles) des réactifs est constant, à condition que la température reste constante. Ce rapport est également appelé la constante d'équilibre (K) de la réaction. La forme générale de la loi d'action de masse est la suivante :

$$K = (C^{\nu_C} * D^{\nu_D}) / (A^{\nu_A} * B^{\nu_B})$$

où K est la constante d'équilibre, et les termes en exposant représentent les coefficients stœchiométriques de chaque espèce.

La valeur de la constante d'équilibre dépend de la température et fournit des informations sur la position de l'équilibre. Si K est supérieur à 1, cela indique que la réaction est principalement orientée vers les produits à l'équilibre. Si K est inférieur à 1, cela indique que la réaction est principalement orientée vers les réactifs à l'équilibre. Et si K est approximativement égal à 1, cela suggère que les réactifs et les produits sont présents en quantités significatives à l'équilibre.

Il convient de noter que les concentrations peuvent être exprimées en molarité (mol/L) ou les pressions partielles en atmosphères (atm), selon que la réaction se déroule en phase liquide ou gazeuse. De plus, l'équation donnée ne spécifie pas la vitesse à laquelle la réaction se déroule, elle décrit simplement l'état d'équilibre.

II.3. Conventions sur l'utilisation des mesures de concentration dans le droit de l'action de masse

La concentration molaire ou l'activité connexe a été utilisée pour formuler la loi de l'action de masse. En principe, les lois de l'action de masse peuvent également être formulées avec d'autres types de mesures de concentration, telles que les molalités, les fractions molaires ou les pressions partielles (pour les composants gazeux). Il est également possible d'utiliser différentes mesures pour différentes espèces dans la même loi d'action de masse. Ceci souligne l'énoncé concernant le désavantage des activités sans dimension et des constantes d'équilibre donné dans la section précédente.

Bien qu'il n'existe pas de règle stricte quant aux mesures à prendre, les suivantes conventions sont généralement faites pour exprimer les lois de l'action de masse pour l'hydrochimie réactions et de définir les constantes d'équilibre connexes:

- Les concentrations d'espèces dissoutes sont données sous forme de concentration molaire en mol/L ou en tant qu'activités respectives.
- Pour les phases solides pures en contact avec l'eau, la fraction mole, x , ou activité, un x , est utilisé et supposé être 1. Par conséquent, les solides ne devraient pas être pris en compte dans la formulation de la loi de l'action de masse.
- Pour le solvant H_2O , qui est le composant principal dans les systèmes aqueux et existe en excès par rapport aux composants dissous, il y a deux possibilités qui sont équivalents : pour utiliser la fraction mol, x , ou l'activité connexe, a_x , et pour une valeur de 1 (composant pur) ou pour utiliser la concentration molaire et considérer cette concentration comme constante, parce qu'elle ne changera pas

La réaction avec les constituants de l'eau présente des concentrations beaucoup plus faibles.

Dans ce dernier cas, cette concentration constante de H_2O est incluse dans l'équilibre constante comme facteur constant. Dans les deux cas, la concentration ou l'activité de l'eau ne se produisent pas du côté droit de la loi de l'action de masse.

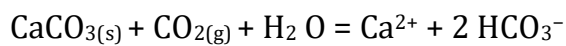
- Pour les composants gazeux, la pression partielle sur la phase liquide (en bar) est utilisée sauf indication contraire.

Afin d'éviter toute confusion au sujet de l'état global de l'espèce dans une équation de réaction donnée et de la convention connexe à utiliser, les formules d'espèces peuvent être étendues par les indices « (s) », « (g) » et « (aq) » pour indiquer l'état de l'espèce. (état solide, état gazeux, état dissous, respectivement). Dans des cas clairs (p. ex., ions) « (aq) » peut également être omis. Afin d'éviter toute confusion au sujet de l'état global de l'espèce dans une équation de réaction donnée et de la convention connexe à utiliser, les formules d'espèces peuvent être étendues par les indices « (s) », « (g) » et « (aq) » pour indiquer l'état de l'espèce. (état solide, état gazeux, état

dissous, respectivement). Dans des cas clairs (p. ex., ions) « (aq) » peut également être omis.

Exemple

Quelle est la loi de l'action de masse pour l'équation de réaction suivante qui comprend un gaz, un solide, et l'eau? Quelle est l'unité de la constante?



Solution :

La loi de l'action de masse peut être établie en utilisant les concentrations des espèces en solution et la pression partielle du CO_2 en gaz. Cependant, puisque CaCO_3 est un solide, sa concentration ne peut pas être directement utilisée dans l'expression de la constante d'équilibre.

La constante d'équilibre K peut être exprimée comme suit :

$$K = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{HCO}_3^-]^2 / (P(\text{CO}_2) * [\text{H}_2\text{O}])$$

Dans cette équation, $[\text{Ca}^{2+}]$ représente la concentration du cation calcium (Ca^{2+}), $[\text{HCO}_3^-]$ représente la concentration de l'ion bicarbonate (HCO_3^-), $P(\text{CO}_2)$ représente la pression partielle du dioxyde de carbone (CO_2) et $[\text{H}_2\text{O}]$ représente la concentration de l'eau.

L'unité de la constante d'équilibre K dépend des unités utilisées pour les concentrations et les pressions partielles. Par exemple, si les concentrations sont exprimées en mol/L et la pression partielle en atmosphères (atm), alors la constante d'équilibre K sera sans unité.

Il est important de noter que la valeur numérique de la constante d'équilibre dépendra de la température à laquelle la réaction se déroule.

II.4. Relations entre l'énergie de réaction de Gibbs, les constantes d'équilibre et les quotients de réaction

L'énergie de Gibbs, ΔG , est une fonction thermodynamique qui donne l'information dans quelle direction un processus procède spontanément sous température et pression constantes. Le changement de l'énergie de Gibbs comprend deux quantités,

le changement d'enthalpie et le changement d'entropie. Pour une réaction chimique, l'énergie de Gibbs peut être exprimée comme :

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$$

où $\Delta_R G$ est le changement de l'énergie Gibbs de la réaction, $\Delta_R H$ est le changement d'enthalpie de la réaction, $\Delta_R S$ est le changement d'entropie de la réaction, et T est la température absolue.

Le changement de l'enthalpie de réaction indique si de l'énergie est libérée (processus exothermique, $\Delta_R H$ négatif) ou consommée (processus endothermique, $\Delta_R H$ positif) pendant la réaction. Le changement d'entropie décrit le changement de l'état d'ordre du système pendant la réaction. Une valeur positive de $\Delta_R S$ indique une augmentation du trouble dans le système considéré. Inversement, une valeur négative est liée à une augmentation du degré d'ordre.

Selon les valeurs de l'enthalpie et du terme d'entropie, $\Delta_R G$ peut être positif ou négatif. Le signe indique si une réaction se produit spontanément dans la direction indiquée dans l'équation de réaction ou non. Une réaction se produit spontanément dans la direction considérée si $\Delta_R G$ est négatif (processus exergonique). Si $\Delta_R G$ est positif (processus endémique), le processus ne se déroule pas spontanément dans la direction considérée, mais dans le sens inverse. Si $\Delta_R G = 0$, aucune réaction ne se produit; le système est en état d'équilibre.

Le changement de l'énergie de réaction de Gibbs est lié au rapport des activités (ou concentrations) des composants impliqués dans la réaction par :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

où $\Delta_R G^0$ est l'énergie de Gibbs pour un état standard défini, R est la constante gazeuse, et Q est le quotient de réaction. Le quotient de réaction est défini formellement dans le même sens comme la constante d'équilibre, mais contrairement à la constante d'équilibre, il est plus général et ne se limite pas aux activités (ou concentrations) d'équilibre. Elle comprend plutôt les activités ou les concentrations réelles. Pour la réaction générale donnée dans l'équation (.....), le quotient de réaction est le suivant :

$$Q = \frac{(a_C)^{\nu_C} (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} (a_B)^{\nu_B}}$$

CHAPITRE III : EQUILIBRES ACIDE-BASES DANS LES EAUX NATURELLES

III.1. Introduction

Les équilibres acide-base dans les eaux naturelles sont d'une importance cruciale pour comprendre les propriétés chimiques de l'eau et son rôle dans divers processus géochimiques. Dans ce cours, nous allons explorer les concepts fondamentaux des équilibres acide-base dans les eaux naturelles, y compris les définitions des acides et des bases, les constantes d'acidité, les diagrammes de distribution des espèces acides et basiques, et les principaux systèmes tampons présents dans les eaux naturelles.

Les eaux naturelles contiennent une grande variété de solutés qui agissent ensemble pour déterminer le pH, qui varie généralement de 6 à 9. Certains des principaux processus qui affectent l'équilibre acide-base des systèmes naturels sont:

- ✓ Contact avec le dioxyde de carbone atmosphérique
- ✓ Apport de gaz acides provenant des émissions volcaniques et industrielles
- ✓ Contact avec les minéraux, les roches et les argiles
- ✓ Présence de systèmes tampons tels que carbonate, phosphate, silicate et borate
- ✓ Présence d'anions acides, tels que $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{+6}$
- ✓ Entrée et élimination du CO_2 par la respiration et la photosynthèse
- ✓ Processus biologiques, comme l'oxydation ($\text{O}_2 + \text{H} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), la nitrification, la dénitrification et la réduction des sulfates.

Dans ce chapitre et aussi dans le prochain qui traite spécifiquement du système carbonaté, nous examinerons les équilibres acide-base tels qu'ils s'appliquent aux eaux naturelles. Nous donneront un rappel sur les principes fondamentaux tels que les concepts d'acides et de bases Arrhenius et Brønsted et l'échelle de pH.

a) Définitions des acides et des bases :

- La théorie de Brønsted-Lowry : Un acide est une espèce chimique capable de donner un proton (H^+), tandis qu'une base est une espèce chimique capable de recevoir un proton.

- L'échelle de pH : Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution, défini comme le logarithme négatif de la concentration en ions H^+ dans la solution.

b) Constantes d'acidité :

- Constante d'acidité (K_a) : Elle mesure la tendance d'un acide à donner un proton dans une solution.
- Constante de dissociation basique (K_b) : Elle mesure la tendance d'une base à recevoir un proton dans une solution.

c) Diagrammes de distribution des espèces acides et basiques :

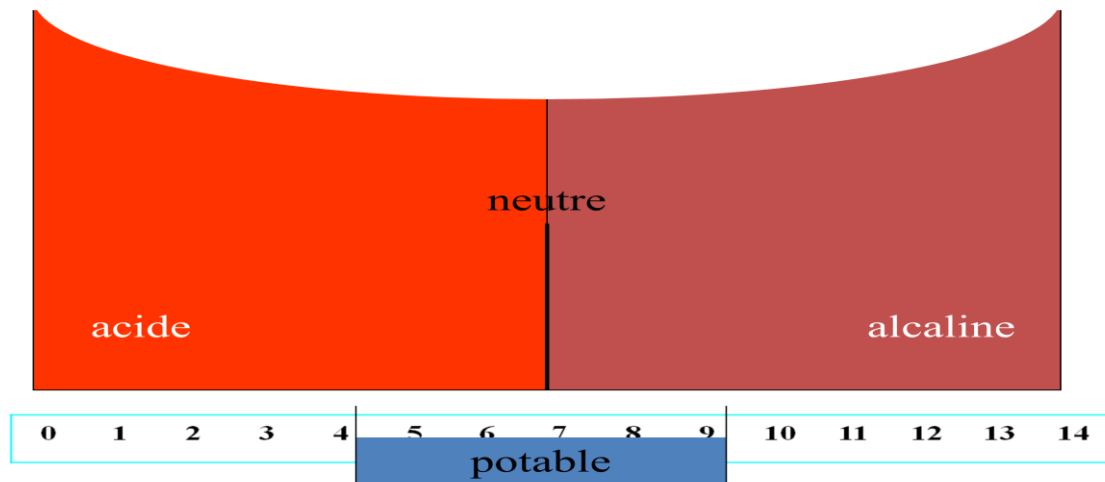
- Les diagrammes de distribution des espèces acides et basiques (aussi appelés diagrammes de distribution de spéciation) permettent de visualiser la distribution des différentes formes acides et basiques d'une espèce chimique en fonction du pH de la solution.

d) Systèmes tampons dans les eaux naturelles :

- Les systèmes tampons jouent un rôle crucial dans le maintien de la stabilité du pH dans les eaux naturelles. Les principaux systèmes tampons dans les eaux naturelles incluent le système bicarbonate/carbonate et le système acide carbonique/bicarbonate.

e) Équilibres acide-base dans les eaux naturelles :

- Les eaux naturelles, comme les lacs, les rivières et les océans, contiennent diverses espèces acides et basiques provenant de processus naturels tels que la dissolution des minéraux et l'activité biologique.
- Les réactions acide-base dans les eaux naturelles peuvent avoir un impact sur la solubilité des minéraux, la formation de précipités, l'acidification des écosystèmes aquatiques, etc.



III.2. Dureté, titre hydrotimétrique, TH

Le terme générique de dureté tient son origine dans l'utilisation de l'eau dans le lavage du linge. Une eau est « dure » pour la lessive si elle nécessite l'emploi de beaucoup de savon pour obtenir la mousse.

Une relation peut être réalisée entre la dureté de l'eau et la mousse formée par adjonction de savon. C'est la méthode BOUTRON-BOUTET qui mesure la dureté à l'aide d'une solution de savon étalon.

Si l'eau est « dure » il faudra beaucoup de savon pour faire mousser. Au contraire si l'eau est très « douce », il sera difficile de se rincer avec...

1 ° hydrotimétrique correspond à 10 mg/L de carbonate de calcium (tartre).

III.3. Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH

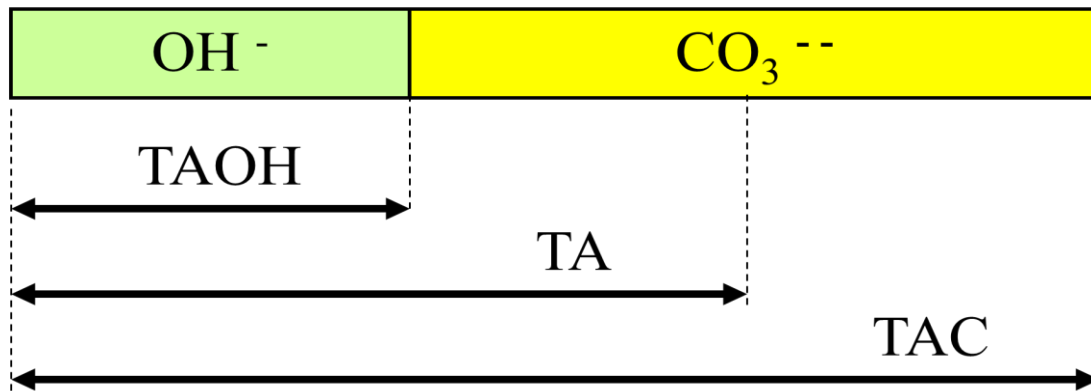
Cas général :

L'eau contient des hydroxydes et des carbonates.

Le titre alcalimétrique hydroxyde TAOH mesure les hydroxydes.

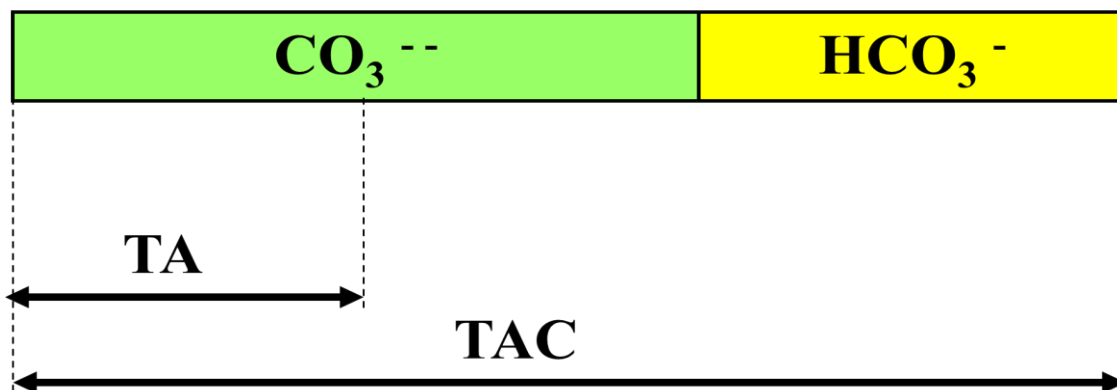
Le titre alcalimétrique TA, les hydroxydes et la moitié des carbonates.

Le titre alcalimétrique complet TAC la totalité des hydroxydes et des carbonates.



Si $\text{TAOH} = 0$:

L'eau ne contient pas d'hydroxyde



Teneur en hydroxydes = TAOH

Teneur en carbonates = $2 \text{ TA} - 2 \text{ TAOH}$

Teneur en bicarbonates = $\text{TAC} - 2 \text{ TA}$

CHAPITRE IV : EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE

IV.1. Introduction

Le système acide-base faible le plus important est celui du carbonate, car il est intimement impliqué dans le contrôle du pH, l'échange de CO_2 entre l'air et l'eau et les phénomènes de précipitation dans les eaux. La connaissance exacte de la solubilité des différents sels dans les eaux naturelles, saumâtres, marines et géothermiques est essentielle, car la solubilité détermine si l'eau est saturée ou non. de calcium, de magnésium et de baryum, de sulfate, d'hydroxyde et de carbonate. Le carbonate de calcium peut se précipiter de l'eau sous une ou plusieurs des trois formes suivantes : calcite, aragonite et vaterite.

Relations qui expriment les équilibres de dissociation de l'eau et de l'acide carbonique :



K_e , K_1 et K_2 sont des constantes pour une température donnée et pour une force ionique donnée (la force ionique est une fonction des concentrations et des valences des ions présents dans la solution donc de la minéralisation).

Si la solution est saturée en carbonate de calcium, l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre hétérogène,



Conduit à la relation (4) :



K_s étant une constante, à température donnée, et pour une force ionique donnée.

IV.2. Dioxyde de carbone en solution aqueuse

Le dioxyde de carbone est légèrement soluble dans l'eau pure; comme pour tous les gaz, la solubilité diminue avec la température.

À des pressions jusqu'à environ 5 atm, la solubilité suit la loi de Henry :

$$[\text{CO}_2] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2} \dots \dots \dots (5)$$

Loi du carbone totale :

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{mass balance})$$

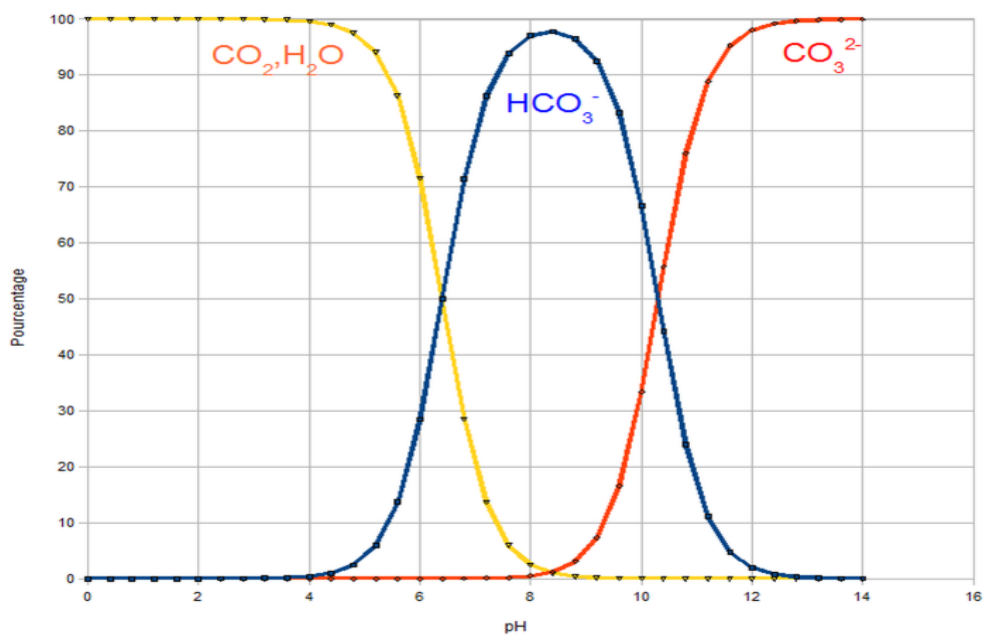


Diagramme de l'équilibre Calco-carbonique

Pour $\text{pH} < 6,4$ l'espèce prédominante est le dioxyde de carbone : c'est le cas des boissons gazeuses ; Pour $\text{pH} = 6,4$ ($\text{pH} = \text{p}K_1$) on a égalité des concentrations en dioxyde de carbone et en ions bicarbonates ; de même pour $\text{pH} = 10,4$ ($\text{pH} = \text{p}K_2$) on a égalité des concentrations en ions bicarbonates et en ions carbonates. Au dessus de

pH=10,3 l'espèce prédominante est l'ion carbonate. En dessous de pH=6,3 l'espèce carbonate se trouve en quantité négligeable.

***Solution de dioxyde de carbone dans l'eau pure**

En combinant les équilibres précédents, on obtient la relation suivante entre le C_T et la concentration d'ions hydrogène :

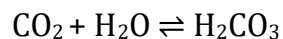
$$[H^+]^4 = [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 (C_T K_1 + K_1 K_2 + K_e) - [H^+] (C_T K_2 + K_e) K_1 - K_1 K_2 K_e = 0$$

Exemple

Calculer le pH d'une solution de 0,0250 M de CO_2 dans l'eau.

Solution :

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz qui réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3) selon l'équation suivante :



L'acide carbonique est un acide faible qui se dissocie partiellement en ions hydronium (H_3O^+) et en ions bicarbonate (HCO_3^-) selon l'équation suivante :



Pour calculer le pH d'une solution de CO_2 dans l'eau, il faut prendre en compte les équilibres chimiques impliqués.

Étape 1 : Calculer la concentration en acide carbonique (H_2CO_3) La concentration en acide carbonique est la même que celle du CO_2 , soit 0,0250 M.

Étape 2 : Calculer la concentration en ions hydronium (H_3O^+) L'acide carbonique se dissocie partiellement en ions hydronium (H_3O^+). La concentration en ions hydronium est égale à la concentration en acide carbonique, soit 0,0250 M.

Étape 3 : Calculer le pH. Le pH est défini comme le logarithme négatif de la concentration en ions hydronium. Donc, le pH de la solution de CO_2 dans l'eau est :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(0,0250) \approx 1,60$$

Donc, le pH de la solution de 0,0250 M de CO_2 dans l'eau est d'environ 1,60.

IV.3. Systèmes ouverts et fermés

Si une solution contenant du carbonate est rendue alcaline, l'équilibre sera déplacé vers la droite. $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$

Alors que $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$ M, lorsque l'eau pure atteint l'équilibre avec l'atmosphère, le carbonate total (C_T) dépassera celui de H_2CO_3 si le pH de la solution est suffisamment élevé pour favoriser la formation d'ions bicarbonate et carbonate. En d'autres termes, les solutions de carbonate alcalin continueront d'absorber le dioxyde de carbone jusqu'à ce que les limites de solubilité des sels de cations soient atteintes.

Ainsi, avant de pouvoir examiner comment les concentrations des différentes espèces de carbonate varient avec le pH, nous devons décider si la solution est susceptible d'être en équilibre avec l'atmosphère. Si c'est le cas, alors le C_T variera avec le pH et nous avons ce qu'on appelle un système ouvert. Sinon, si la C_T reste essentiellement constant, le système est dit fermé.

a/ Système ouvert

Un système ouvert est un système dans lequel PCO_2 est constant ; c'est le cas pour l'eau dans un récipient ouvert, pour les ruisseaux et les lacs peu profonds, et pour les régions supérieures, mélangées par vent des océans.

b/ Système fermé

Dans un système fermé, le transport de CO_2 entre l'atmosphère et le système est lent ou inexistant, de sorte que le PCO_2 changera à mesure que la distribution des diverses espèces de carbonates sera modifiée. Le titrage d'une solution de carbonate à base forte, s'il est effectué rapidement, se rapproche d'un système fermé, au moins

jusqu'à ce que le pH devienne très élevé. Les régions profondes de plans d'eau stratifiés et la composante atmosphérique des sols sont d'autres exemples de systèmes fermés.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1

On considère une eau en équilibre avec le $\text{CO}_2(\text{g})$ dont la concentration en calcium est déterminée par la solubilité de la calcite.

- 1) Quelles sont les espèces présentes en solution ?
- 2) Ecrivez les équilibres chimiques à prendre en compte dans ce système et les constantes d'équilibre relatives à ces équilibres.
- 3) Montrez qu'il existe une relation entre, la concentration en carbonate total (CT), la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) et la concentration en H^+ .
- 4) Simplifiez la relation précédente en considérant $\text{pK}_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$.
- 5) En considérant que la concentration en calcium est déterminée par la solubilité de la calcite, écrivez la relation entre, la concentration en calcium, la concentration en bicarbonates et le pH, toujours dans le cas où $\text{pK}_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$.

Données:

$$K_{\text{H}} = 0.034 \text{ M atm}^{-1} \quad \text{pK}_{\text{a}1} = 6.35 \quad \text{pK}_{\text{a}2} = 10.33 \quad \text{pK}_{\text{s}} = 8.42 \text{ (calcite)}$$

Remarques :

Ne pas considérer l'influence de la force ionique, ni la présence de formes complexées. Les constantes sont données pour la température T de cette eau.

Exercice 2

L'étiquette d'une eau minérale naturelle embouteillée indique la minéralisation caractéristique suivante (mg l^{-1}) :

Calcium	33.5	Sulfates	14
Magnésium	17.6	Fluor	1.3

Potassium	28.7	Chlorures	6.4
Sodium	192	Bicarbonates	734
		Nitrates	<1
		Phosphates	<0.05
		Nitrites	<0.01
Résidus secs à 180°	675		

- 1) A partir de la composition en éléments majeurs, vérifier l'électroneutralité.
- 2) Quel devrait être le pH de cette eau pour qu'elle soit en équilibre avec la calcite ?
Le pH mesuré est de 6.0, que pouvez vous en déduire ?
- 3) Avec quelle pression partielle de CO_2 cette eau est-elle en équilibre ?
- 4) Comment expliquer cette valeur ? Quelle sera l'évolution de cette eau au cours de son utilisation par le consommateur ?

Données :

PCO_2 dans l'atmosphère = $3 \cdot 10^{-4}$ atm $K_H = 0.032 \text{ atm}^{-1} \text{ M}$, $\text{pK}_{a1} = 6.3$; $\text{pK}_{a2} = 10.3$,
 $K_s = 5 \cdot 10^{-9}$
Masse molaire (g mol^{-1}) : Ca : 40,1 ; Mg : 24.3 ; K : 39.1 ; Na : 23.0 ; S : 32.1 ; F 19.0 ; Cl : 35.5 ; C : 12.0 ; H : 1.0 ; O : 16.0.

Exercice 3 :

L'eau qui s'infiltre dans une zone de sol a un pH de 5,7, $\text{K}^+ = 0,3$, $\text{Na}^+ = 0,5$, $\text{Ca}^{2+} = 0,6$, $\text{Mg}^{2+} = 0,4$, $\text{HCO}_3^- = 2,5$, $\text{Cl}^- = 0,2$, $\text{SO}_4^{2-} = 0,8$ (concentrations en mg/ℓ).

- Dans la zone du sol, l'eau s'équilibre avec l'air du sol qui a une pression partielle de CO_2 de 10^{-2} atm . Calculez les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- et le pH de l'eau. Supposons que l'eau ne réagisse pas avec les phases solides dans le sol.

Données $K_H = 0.032 \text{ atm}^{-1} \text{ M}$, $\text{pK}_{a1} = 6.3$; $\text{pK}_{a2} = 10.3$

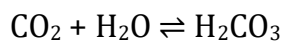
Exercice 4 :

Un échantillon d'eau d'un puits dans un aquifère calcaire a la composition suivante (concentrations en mg/ℓ) : $K^+ = 1,2$, $Na^+ = 5,4$, $Ca^{2+} = 121$, $Mg^{2+} = 5,2$, $HCO_3^- = 371$, $Cl^- = 8,4$, et $SO_4^{2-} = 19$; pH 8,1; température 10 °C.

- a. En supposant que ces données représentent la chimie réelle de l'eau du puits, déterminez si l'eau est sous-saturée, saturée ou sursaturée par rapport au calcaire.
- b. En supposant que les concentrations et la température indiquées dans la partie (a) sont représentatives des conditions *in situ*, calculez le pH et la P_{CO_2} que l'eau aurait si elle était en équilibre avec la calcite.

Exercice 5 :

L'équilibre calco-carbonique de l'eau peut être représenté par l'équation suivante :



- a) Écrivez l'expression de la constante d'équilibre, K_c , pour cette réaction.
- b) Si la concentration initiale de CO_2 est de 0,10 mol/L et la concentration initiale de H_2CO_3 est de 0,20 mol/L, calculez la concentration d'équilibre de CO_2 et de H_2CO_3 .

Exercice 6 :

Lorsqu'on ajoute du bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) solide à de l'eau, une réaction se produit pour former du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et de l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3(aq)$). L'équation de cette réaction est la suivante : $NaHCO_3(s) + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2O + NaHCO_3(aq)$

- a) Indiquez quel est l'acide et quel est la base présents dans cette réaction.
- b) Quel est l'effet sur l'équilibre calcocarbonique si la concentration de $NaHCO_3(s)$ est augmentée ?

c) Comment évolue la concentration de CO_2 si la pression partielle de CO_2 dans le système est augmentée ?

Exercice 7:

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique (HCl) à de l'eau contenant du dioxyde de carbone (CO_2), une réaction se produit pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3) et du chlorure de sodium (NaCl). L'équation de cette réaction est la suivante : $\text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$

a) Identifiez les espèces acide et base présentes dans cette réaction.

b) Comment évolue la concentration de H_2CO_3 si on ajoute de l'acide chlorhydrique ?

c) Quel est l'effet sur l'équilibre calcocarbonique si la concentration de NaCl est augmentée ?

CHAPITRE V: EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

V.1 Introduction

Les réactions redox sont parmi les réactions chimiques les plus importantes et les plus intéressantes qui se produisent dans les systèmes environnementaux aquatiques, y compris les sols, les sédiments, les aquifères, les rivières, les lacs et les systèmes de traitement de l'eau. Les réactions redox sont au cœur du cycle des éléments principaux, de nombreuses réactions de sorption de processus, de la mobilité et de la toxicité des oligo-éléments, de la plupart des programmes de remédiation et de la vie elle-même. Au cours des 20 dernières années, beaucoup de recherches ont été effectuées au niveau des processus pour comprendre la chimie redox aquatique, mais le domaine ne fait que commencer à converger vers un ensemble unifié de connaissances. Ce chapitre donne un aperçu très large de la convergence, y compris la clarification de la terminologie clé, quelques exemples relativement nouveaux de concepts thermodynamiques de base (impliquant des échelles redox et des diagrammes Eh-pH) et une certaine perspective historique sur les défis persistants de la caractérisent l'intensité redox et la capacité des matériaux réels, complexes. Enfin, le chapitre tente d'encourager une plus grande convergence entre les nombreuses facettes de la chimie redox aquatique, en passant brièvement en revue les principaux thèmes de ce volume et de plusieurs volumes antérieurs qui chevauchent partiellement cette portée.

V.2. Concepts de base des processus redox

Les réactions redox (oxydation-réduction) jouent un rôle très important dans notre vie. La production de chaleur, d'électricité, d'énergie ou de réactions dans les cellules électrochimiques est une classe de réactions redox. Conversion des contaminants dangereux en composés non dangereux et réactions dans les organismes vivants sont l'une ou l'autre forme de processus redox. Les oxydants couramment utilisés dans l'assainissement de l'eau sont l'hexacyanoferrate(III), la ferrate(VI), l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les hypochlorites, le chlore, le dioxyde de chlore, le permanganate de potassium et le réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène et fer). De

même, les réducteurs les plus couramment utilisés dans le traitement de l'eau sont Fe^{2+} , Fe^0 , polysulfure de calcium, dithionite de sodium, etc. Les principales formes d'arsenic dans les eaux naturelles sont l'arsenate [As(V)] et l'arsenite [As(III)]. L'arsenate existe sous forme d'oxyanions ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ ou HAsO_4^{2-}) dans une plage de pH de 2 à 12, tandis que l'arsenite demeure comme espèce neutre non dissociée (H_3AsO_3) en dessous d'un pH de 9,2. L'ion arsénite peut présenter différents degrés de protonation selon le pH de la solution.

Le degré de protonation des espèces As(III) et As(V) est le facteur déterminant pour prédire la mobilité de ces espèces. Dans la plage de pH (entre 6 et 8) des eaux souterraines, l'espèce As(III) est neutre, tandis que l'espèce As(V) est chargée négativement. La mobilité de la charge négative As(V) diminue en raison des forces électrostatiques d'attraction résultant de la présence de particules chargées positivement dans le système.

Toute réaction redox peut être formulée comme la somme des demi-réactions pour l'oxydation du réducteur et la réduction de l'oxydant. L'énergie libre globale d'une réaction redox est déterminée par les demi-réactions contribuant, et l'énergie libre de chaque demi-réaction dépend des réactifs, des produits et des conditions de solution. Dans un ensemble commun de conditions standard, les énergies libres — ou les potentiels redox correspondants — peuvent être utilisés pour comparer la force relative des oxydants et des réducteurs et ainsi déterminer la faveur thermodynamique de la réaction globale entre une combinaison particulière de demi-réactions. Ce type d'analyse est bien adapté à une variété de représentations graphiques, les deux plus communs sont les échelles redox et Eh-pH (ou Pourbaix) diagrammes. Les fondements de la construction de ces diagrammes sont présentés dans de nombreux textes sur la chimie aquatique, la géochimie, et d'autres domaines. Les. La figure 1 est une échelle redox qui résume une gamme diversifiée de couples redox qui sont importants dans la chimie redox aquatique. Le haut de la figure est délimité par plusieurs oxydants puissants (p. ex., hypochlorite, monochloramine et ozone) qui sont capables d'oxyder essentiellement tout composé présent dans les milieux aquatiques. De même, le bas de la figure est délimité par de forts réducteurs (métaux zérovalents) qui sont capables de réduire essentiellement tout composé trouvé dans les milieux aquatiques. Ces oxydants et réducteurs ne se trouvent pas

dans le champ de stabilité de l'eau, ce ne sont donc pas des espèces naturelles persistantes, mais ils forment souvent la base des systèmes de traitement de l'eau.

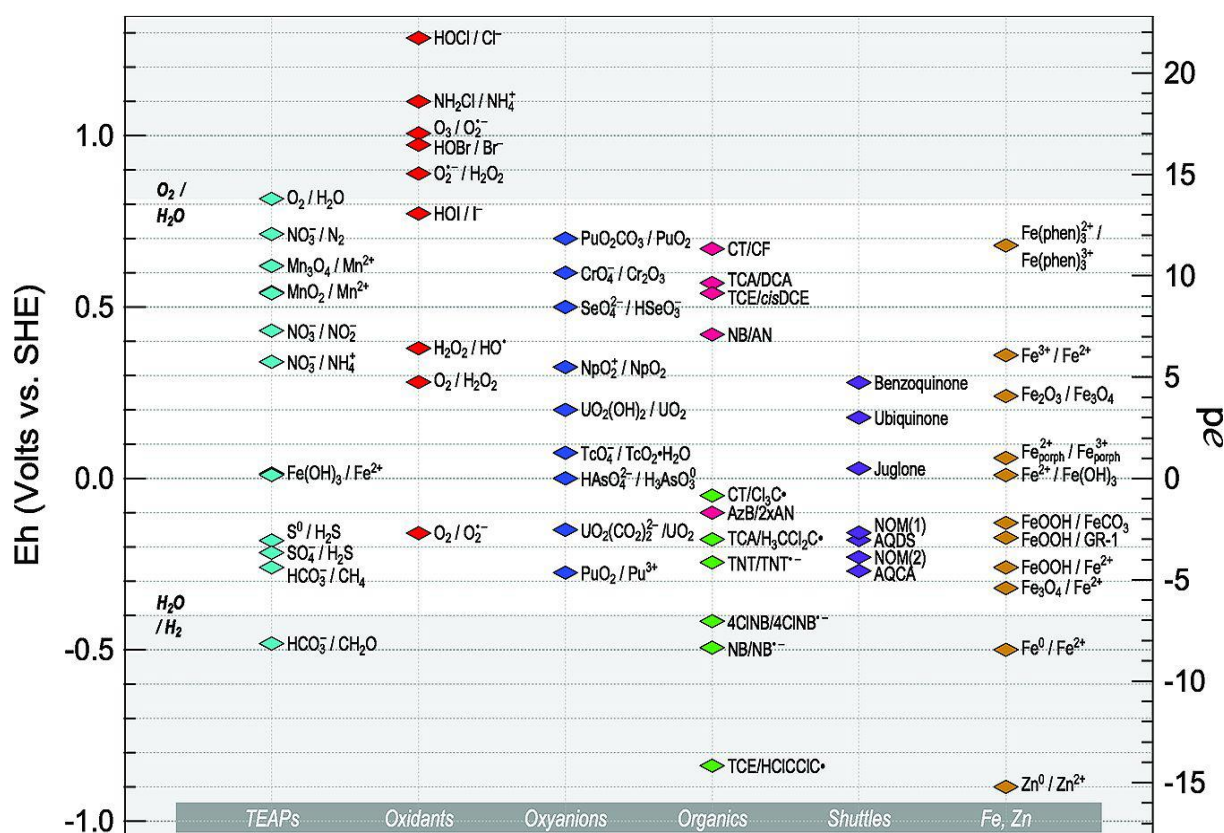


Figure V.1. Échelle redox résumant les couples redox représentatifs de six catégories d'espèces importantes en chimie aquatique. Les potentiels indiqués concernent les conditions aquatiques environnementales (pH 7, la plupart des autres solutés à 1 mM). Les PAET sont des processus terminaux acceptant les électrons qui définissent les régimes du métabolisme microbien. Pour la catégorie des contaminants organiques, le groupe supérieur des potentiels (symboles rouges) montre des couples multi-électrons à des espèces stables et l'ensemble inférieur (symboles verts) sont des potentiels de réduction pour le premier transfert d'électrons. Les contaminants organiques aliphatiques chlorés sont donnés par leurs abréviations habituelles; les nitroaromatiques comprennent le nitrobenzène (NB), le 4-chloro-nitrobenzène (4ClNB) et le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT). AzB est azobenzène et AN est aniline. La catégorie navette d'électrons comprend les quinones modèles (seules les formes oxydées sont énumérées), le disulfonate d'anthraquinone (AQDS) et l'acide carboxylique d'anthraquinone (AQCA). Les deux valeurs pour la matière organique naturelle (MON) sont décrites dans (7, 9, 11, 12).

La première colonne de la Figure.V.1 est consacrée aux couples redox qui forment les principaux processus terminaux acceptant les électrons (TEAPs) du métabolisme microbien.

Les conditions redox globales de la plupart des systèmes aquatiques sont en fin de compte déterminées par ces PAE. Le GETE qui assure la plus grande récupération d'énergie (ceux en haut de l'échelle redox) favorise les types de micro-organismes qui utilisent ce processus. Comme l'accepteur d'électrons le plus favorable est épuisé, le prochain TEAP sur l'échelle redox devient plus favorable.

Une fois les conditions environnementales établies, cependant, de nombreuses réactions redox importantes se produisent sans autre médiation par les organismes. Ces réactions sont considérées comme abiotiques lorsqu'il n'est plus pratique (ou possible) de les lier à une activité biologique particulière. Ainsi, bon nombre des demi-réactions représentées dans les deuxièmes et sixièmes colonnes de la figure.V.1 peuvent être plus ou moins a/biotiques — selon les conditions — et la faveur générale de ces processus n'est pas nécessairement affectée par la médiation microbiologique (c.-à-d. que l'échelle redox s'applique de toute façon).

Les deuxièmes et sixièmes colonnes de la figure.V.1 sont disposées de façon à représenter les familles des principales espèces actives redox, de sorte qu'elles sont relativement oxydées (et oxydantes) à relativement réduites (et réductrices). Ainsi, la deuxième colonne comprend les espèces réactives d'oxygène qui surviennent principalement par des processus photochimiques dans les eaux naturelles.

Les 3^{ème} et 4^{ème} colonnes de la figure.V.1 sont les principales classes de contaminants redox : les oxyanions métalliques, les hydrocarbures aliphatiques chlorés (PCA) et les composés aromatiques nitro (PCA). Pour les oxyanions métalliques, la forme oxydée est la plus mobile et la plus toxique, et la réduction entraîne la séquestration des produits insolubles et réduit le risque.

Les deux dernières colonnes de la Figure.V 1 montrent les médiateurs organiques de transfert d'électrons (navettes), en particulier ceux qui pourraient être associés à la matière organique naturelle (NOM), et certains des nombreux couples redox impliquant des espèces de fer. Ces deux groupes peuvent être considérés comme des donneurs d'électrons en vrac, ou comme des médiateurs de transfert d'électrons provenant d'autres donneurs en vrac.

Une des principales limites des échelles redox, comme celle illustrée à la figure 1, est que tous les potentiels sont indiqués pour un ensemble commun de conditions, habituellement des conditions environnementales « standard ». La plus importante de ces conditions est le pH, qui affecte fortement les réactions redox de certaines espèces. Ces effets sont représentés par des diagrammes Eh-pH (ou pe-pH, ou Pourbaix), comme l'exemple illustré à la figure V. 2. En plus des champs de stabilité familiers pour le fer, la figure V. 2 montre les champs de stabilité — peut-être moins familiaux — pour un composé organique, p. ex., modèle quinone, juglone.

Cette combinaison montre que les formes oxydées de la juglone (QH et Q⁻) seront réduites par toute espèce de FeII au-dessus du pH 5, le produit le plus commun étant l'hydroquinone partiellement déprotonnée (QH₂⁻) sur la gamme des pH les plus pertinents; alors que la juglone est stable en présence de FeII à un pH inférieur à 5.

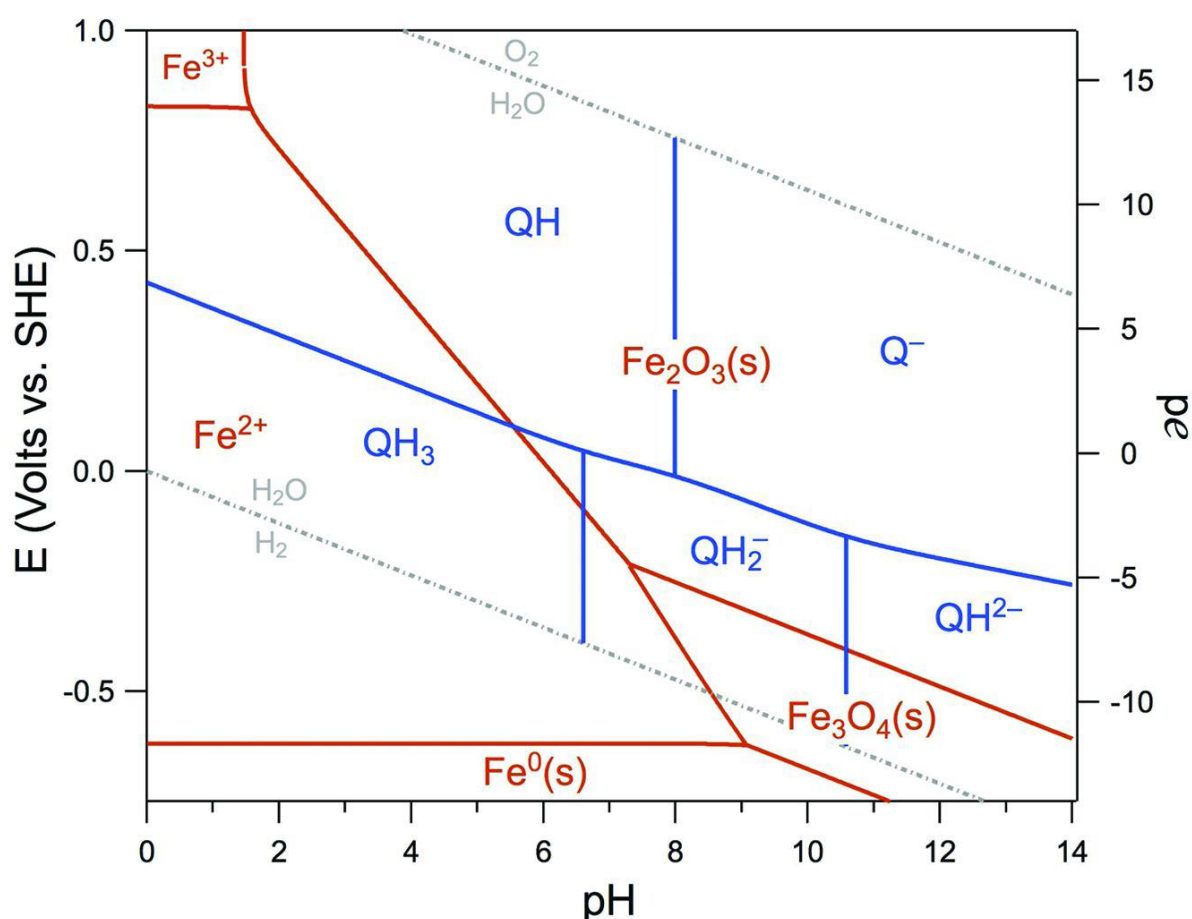


Figure. V.2. Comparaison des diagrammes de stabilité du pH Eh pour la juglone (un modèle de quinone et de navette d'électrons organiques, QH) par rapport au fer

(donneur d'électrons en vrac). Données thermodynamiques pour la juglone obtenues à partir de (1). Concentration totale en fer aqueux estimée à 10^{-6} M.

V.3. Transfert d'électrons et état d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un atome est une quantité quelque peu hypothétique mais utile, représentant essentiellement la charge électrique que l'atome posséderait s'il se dissociait de l'unité de formule, portant avec lui seulement ces électrons partagés avec d'autres atomes ayant une électronégativité plus petite.

L'utilité des nombres d'oxydation réside dans le fait que de nombreuses réactions chimiques peuvent être représentées comme impliquant le transfert du nombre d'électrons requis pour changer le nombre d'oxydation de l'élément d'une valeur caractéristique à une autre.

Le changement d'énergie libre G de Gibbs représente le travail maximum, autre que le travail PV, qu'un processus peut livrer à l'environnement à pression et température constantes. Dans le cas d'une réaction de transfert d'électrons, les étapes d'oxydation et de réduction peuvent en principe être effectuées dans des emplacements séparés, de sorte que les électrons produits par l'étape d'oxydation sont amenés à voyager à travers un circuit externe jusqu'au site de la réduction. La disposition expérimentale dans laquelle le procédé est effectué de cette manière est connue comme une cellule électrochimique. Dans ce cas, il s'agit de travaux électriques, qui sont le produit de la charge et de la différence potentielle par laquelle elle est transportée. Si le processus est effectué de façon réversible, le travail est donné par :

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots (1)$$

où F vaut 96500 C mol^{-1} , E est la différence potentielle et n est le nombre de moles de charge transporté¹.

L'équation ci-dessus peut également être écrite

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

Il s'agit de mettre en évidence l'importance physique des potentiels cellulaires en tant qu'unités intensives exprimant le nombre de joules de travail par mole d'électrons transférés. (C'est la raison pour laquelle les valeurs **E** des demi-réactions ne sont pas multipliées par des facteurs stœchiométriques au moment de déterminer E pour une réaction globale; la présence de n dans le dénominateur de l'équation 1 signifie que les valeurs E se réfèrent toujours au transfert d'un électron.)

V.4. La chute de l'électron

Un tableau des potentiels de demi-cellules standard, comme dans le tableau 1, résume une grande partie de la chimie, car il exprime les pouvoirs relatifs de diverses substances à donner des électrons en énumérant les demi-réactions de réduction dans l'ordre des valeurs croissantes de E^0 , et donc d'une spontanéité croissante. Plus la valeur de E^0 est grande, plus grande est la tendance de la substance de gauche à acquérir des électrons, et donc plus cette substance est un agent oxydant. On peut faire une analogie utile entre les réactions acide-base et oxydation-réduction. Les deux impliquent le transfert d'une espèce d'une source, le donneur, à un évier, l'accepteur. La nomenclature source et puits implique que la tendance du proton (dans le cas des acides) ou de l'électron (pour les agents réducteurs) à subir un transfert est proportionnelle à la chute de l'énergie libre.

De la relation $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$, vous pouvez voir que la constante de dissociation acide est une mesure de la chute d'énergie libre du proton lorsqu'il est transféré d'un HA donneur au solvant H_2O , qui représente le niveau d'énergie libre de référence (zéro) du proton en solution aqueuse.

De même, un potentiel de demi-cellule standard est une mesure de la baisse de l'énergie libre de l'électron lorsqu'il tombe de son niveau source à l'ion hydrogène, qui en vertu de la valeur définie de $E^0 = 0$ pour H^+/H_2 , peut également être considéré comme le niveau d'énergie libre zéro de l'électron.

EXERCICES D'APPLICATION

Exercice 1:

L'eau d'un lac contient une concentration de 0,02 M de fer (II) (Fe^{2+}) et une concentration de 0,03 M de fer (III) (Fe^{3+}). Équilibrez la réaction redox qui se produit entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'eau.

Exercice 2:

Dans une rivière, la concentration de manganèse (II) (Mn^{2+}) est de 0,015 M et la concentration de manganèse (IV) (Mn^{4+}) est de 0,010 M. Équilibrez la réaction redox qui se produit entre Mn^{2+} et Mn^{4+} dans l'eau.

Exercice 3:

Une source d'eau souterraine contient du soufre (IV) (S^{4+}) à une concentration de 0,025 M et du soufre (VI) (S^{6+}) à une concentration de 0,030 M. Équilibrez la réaction redox qui se produit entre S^{4+} et S^{6+} dans l'eau.

Exercice 4:

L'eau d'un étang contient à la fois de l'iodure (I^-) à une concentration de 0,012 M et de l'ion iodate (IO_3^-) à une concentration de 0,008 M. Équilibrez la réaction redox qui se produit entre I^- et IO_3^- dans l'eau.

Chapitre VI : CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DES ELEMENTS DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

VI.1 Cycle mondial de l'eau

Le cycle de l'eau contient le plus grand flux chimique sur terre. L'eau distribue la chaleur autour du globe et crée ainsi le climat, et l'eau est le facteur le plus important de régulation de la productivité des plantes terrestres dans le monde. Sans eau, la vie n'existerait pas (peut-être sur n'importe quelle planète), et malgré le fait que 70% de la surface de la terre est recouverte d'eau, cette eau est salée et ne peut pas être utilisée pour la consommation, l'agriculture ou l'industrie. Seulement environ 0,014% de l'eau à la surface de la terre est utilisable par les plantes, les humains et d'autres animaux.

En essayant de comprendre les cycles d'éléments dans le cadre du fonctionnement majeur des écosystèmes, il est utile de suivre une "approche" spécifique. Cette approche générale a été suivie dans la conférence précédente sur le cycle du carbone, et elle peut être utilisée pour aider à comprendre n'importe quel cycle d'élément. Il se compose de 3 parties et est formellement décrit ci-dessous :

- Comptabilité : La comptabilité vous dit "où les choses sont", ou la distribution de l'élément dans différents pools au sein de l'écosystème.
- Cyclisme : Le vélo vous dit "où vont les choses", et à quelle vitesse ils se déplacent à partir de différentes piscines dans l'écosystème.
- Contrôles : Déterminer les contrôles vous dit "comment fonctionne le système, et quels facteurs conduisent le vélo".

L'utilisation de cette approche d'acquisition de connaissances sur chacune de ces trois composantes vous permet de répondre à la question de "Comment les choses vont-elles changer?". Obtenir ce genre de compréhension prédictive des écosystèmes, ou des communautés ou des populations, est l'objectif le plus important de la recherche scientifique fondamentale. Commençons donc par la comptabilité dans notre examen du cycle mondial de l'eau.

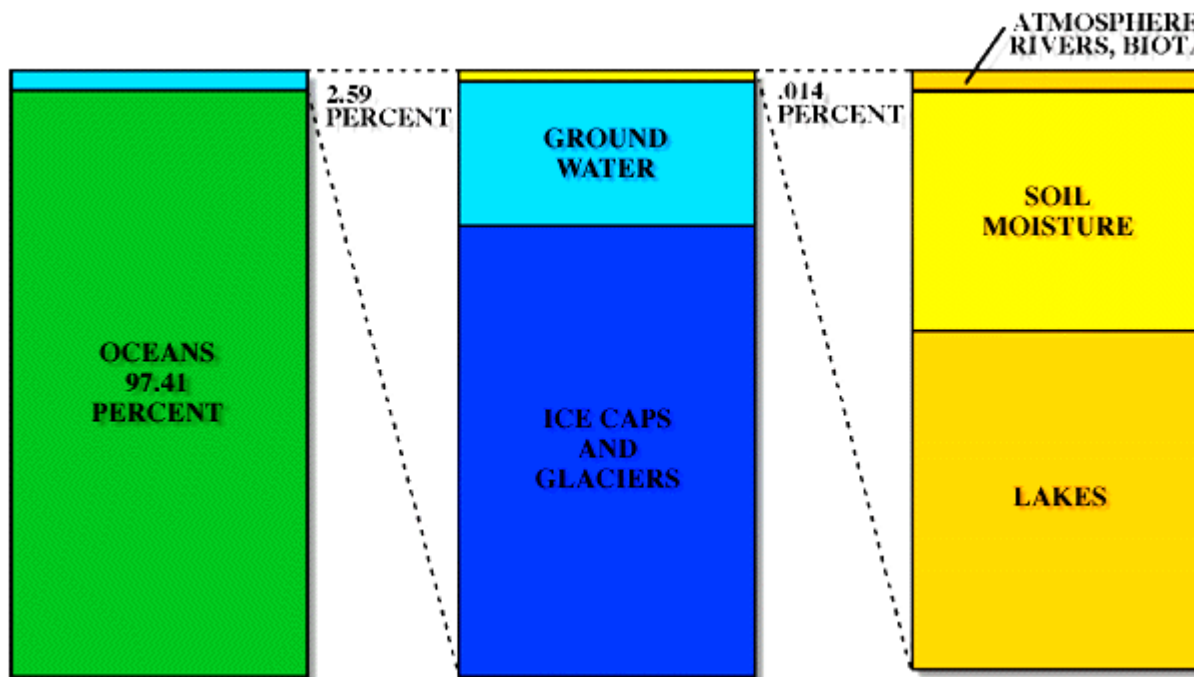


Figure.VI. 1. Répartition de l'eau à la surface de la terre.

Comme vous pouvez le voir sur le tableau et sur la figure.VI.1, la majeure partie de l'eau sur terre est bloquée dans des roches et indisponible. De l'eau qui est à la surface de la terre et disponible pour le cyclisme, seulement un très faible pourcentage est de l'eau douce. Environ 20 % de cette eau douce se trouve uniquement dans les Grands Lacs laurentiens en Amérique du Nord, et 20 % dans un seul lac en Sibérie, le lac Baïkal.

Cyclisme

Il y a quatre voies principales de cyclisme dans le cycle mondial de l'eau (figure 2) : les précipitations, l'évaporation, le transfert de vapeur de l'océan à la terre et le flux de retour dans les rivières et les eaux souterraines de la terre aux océans. Voici le flux de ces différentes voies :

1. Précipitations totales = $0,5 \times 10^6 \text{ km}^3/\text{an}$ ($\sim 0,385$ sur les océans, $0,111$ sur les terres)
2. Évaporation de l'océan = $0,425 \times 10^6 \text{ km}^3/\text{an}$
3. Temps de résidence en mer, $R_t = (1\,350\,106 \text{ km}^3) / (0,425\,106 \text{ km}^3/\text{an})$

= 3 176 ans

4. Temps de séjour dans l'eau atmosphérique (Dans le cadre de votre apprentissage du cycle de l'eau, veuillez prendre un moment pour calculer le temps de séjour dans l'eau atmosphérique.)

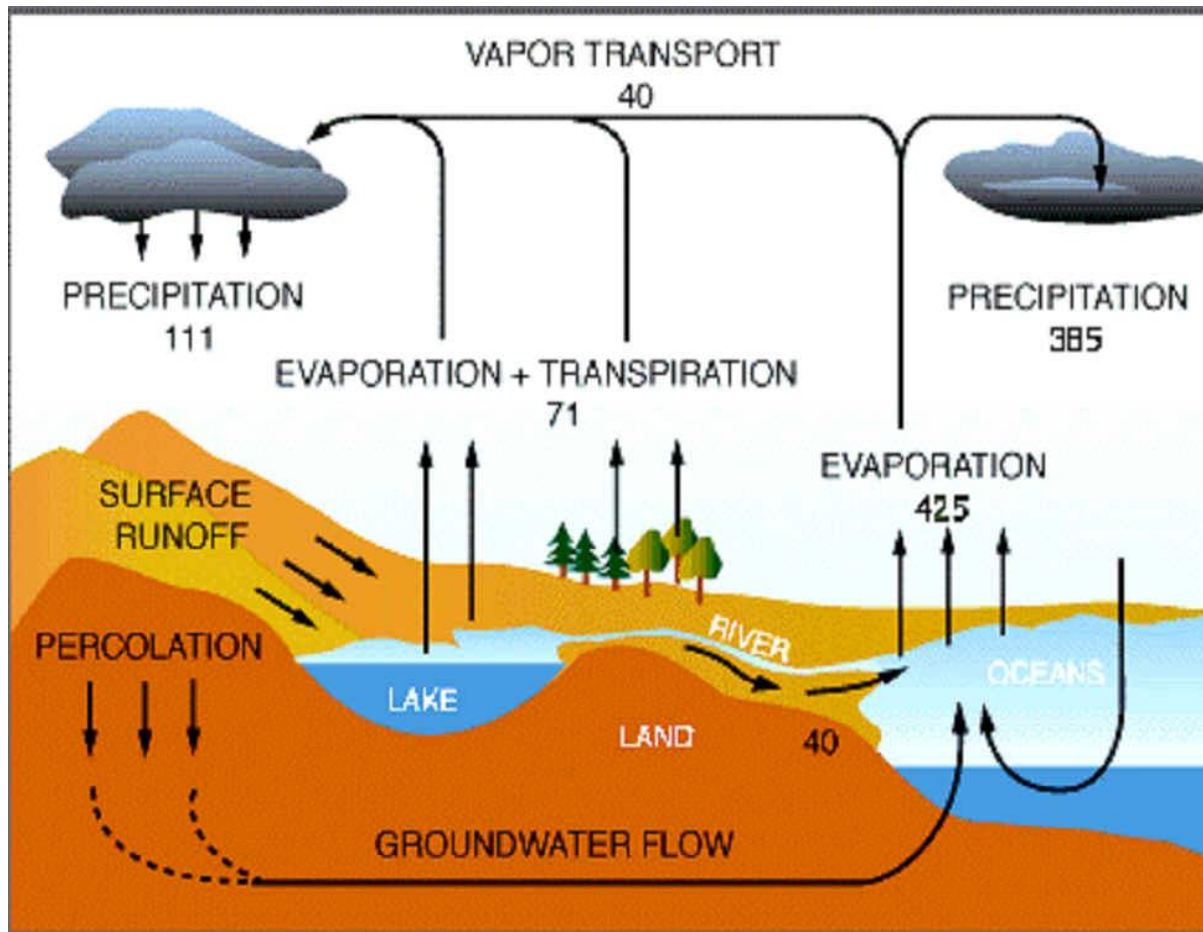


Figure. VI.2. Cycle mondial de l'eau - Voies et flux. (Valeurs en $10^3 \text{ km}^3/\text{an}$).
Contrôles

Le cycle de l'eau est soumis à plusieurs contrôles importants, notamment la consommation humaine, l'augmentation de la température et les changements dans l'utilisation des terres.

(A). Consommation humaine. La consommation d'eau par les humains a augmenté de façon spectaculaire depuis la révolution industrielle, et aujourd'hui l'eau est une ressource qui manque cruellement dans certaines régions comme les déserts et les semi-déserts. En plus de cette vulnérabilité locale, il est fort probable que des pénuries d'eau dues à la consommation humaine surviendront à l'échelle régionale dans un proche avenir. Par exemple, le sud-ouest des États-Unis (sérieusement) a proposé d'acheter de l'eau des États des Grands Lacs et de construire un pipeline à partir du lac Michigan -- jusqu'à présent, le Michigan, le Wisconsin et d'autres États voisins et les provinces canadiennes ont refusé de telles offres.

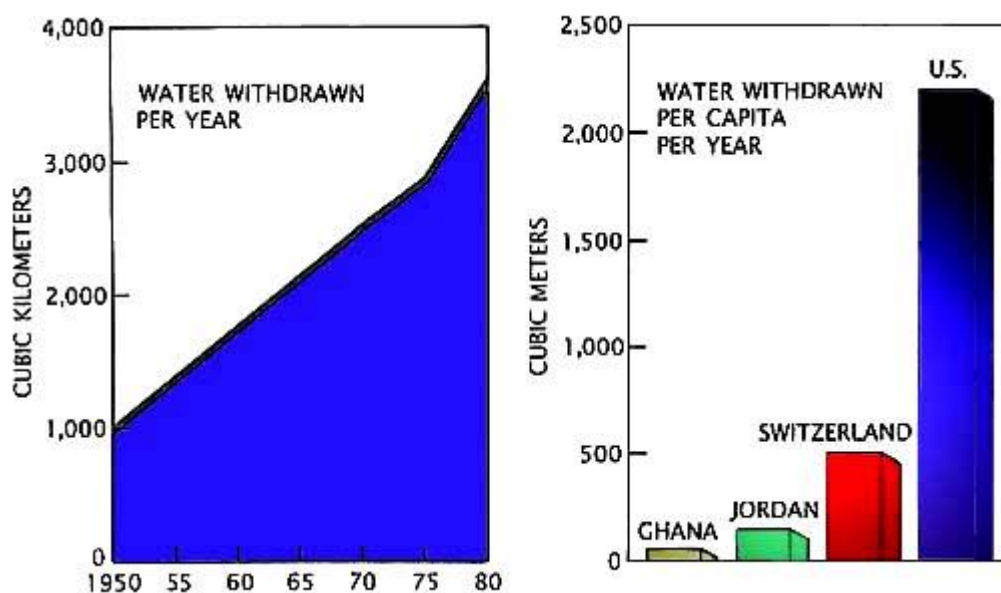


Figure.VI.3. Taux d'eau prélevée des sources de surface et d'eau souterraine, et consommation par personne pour les pays représentatifs.

(B). Température. Le deuxième grand contrôle du cycle de l'eau sur la terre est la température. L'augmentation de la température augmente les taux d'évaporation et de fonte de la glace, et fait monter le niveau de la mer. Les sécheresses sévères, comme au Sahel en Afrique, sont causées par de petits changements dans la distribution géographique de l'eau qui sont à leurs tours causés par des changements de température. La figure.VI.4 ci-dessous présente quelques exemples de l'effet de l'augmentation des températures mondiales sur les glaciers au cours des dernières

années.

1. Fonte des glaciers dans les Alpes françaises et en Alaska. La gravure en haut à gauche de 1848 montre un glacier remplissant une grande partie de la vallée, tandis que la photographie de droite de ~1965 montre l'énorme recul du glacier. Cette situation de retrait récent des inlandsis s'est produite et est documentée dans de nombreuses régions du monde. Par exemple, en Alaska, le glacier Exit (en bas à gauche) s'est retiré de l'endroit où se trouvait le photographe au cours des 100 dernières années, et un glacier côtier (à droite) a rempli toute la vallée jusqu'à la mer.



Figure.VI.4. Quelques exemples de l'effet de l'augmentation des températures mondiales sur les glaciers

2. Élévation du niveau de la mer. Le niveau de la mer a augmenté dans le monde ces dernières années. Les figures. VI.5 et VI.6 ci-dessous montrent d'abord l'ampleur de ces changements dans diverses parties du monde, et ensuite la part de cette augmentation est simplement due à l'expansion thermique de l'eau à mesure que la température augmente. La figure VI.7 montre l'effet d'une élévation de 4,7 m du niveau de la mer en Floride. Notez que si 4,7 m peut sembler une forte augmentation, pendant la dernière glaciation le niveau de la mer était de 100 m plus bas qu'aujourd'hui ; avec cette perspective temporelle, un changement de 4,7 m ne semble pas si grand.

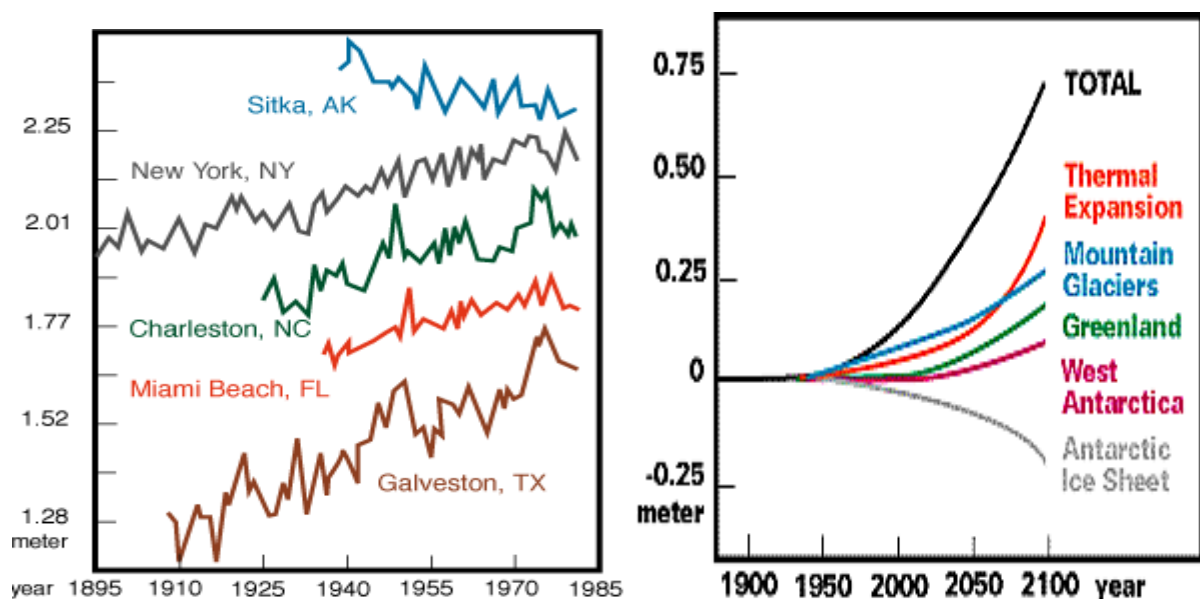


Figure VI.5 et VI.6. Élévation du niveau de la mer et répercussions de la température

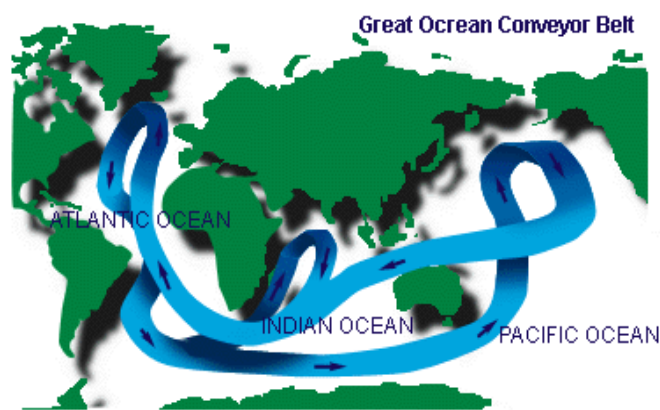


Figure VI.7. Impact de l'élévation du niveau de la mer sur les basses terres de la Floride (à gauche). La circulation des bandes transporteuses (à droite) de l'océan peut être modifiée en augmentant les apports d'eau douce dans l'océan arctique.

3. Débit de la rivière. Au fur et à mesure que les calottes glaciaires sur terre fondront, il y aura une augmentation du débit d'eau douce de la terre vers l'océan, et en particulier vers l'océan Arctique. Ce flux d'eau placera un « bouchon » d'eau douce moins dense sur les eaux de surface de l'océan, et pourrait empêcher le naufrage d'eau froide et salée (« formation d'eau profonde ») qui entraîne les courants océaniques (figure 8 ci-dessus; voir les conférences sur la circulation océanique pour un examen de ce sujet).

4. Interactions dans le cycle hydrologique. L'un des aspects importants du cycle hydrologique est la façon dont la température interagira avec d'autres facteurs. Par exemple, en 2000, le niveau des lacs des Grands Lacs laurentiens était extrêmement bas, et ces faibles niveaux ont eu une grande incidence sur la navigation et les loisirs (voir les photos ci-dessous). Cependant, cette année-là, les précipitations et la température étaient à peu près moyennes, et au début, on ne savait pas exactement pourquoi le niveau des lacs était si bas. En vous fondant sur vos connaissances des principaux facteurs impliqués dans le cycle hydrologique, pouvez-vous nous dire ce qui a pu causer la baisse du niveau des lacs?

(C). Changements dans l'utilisation des terres. À l'heure actuelle, la plupart des changements dans l'utilisation des terres sur terre, comme la déforestation, se produisent à l'échelle locale. Cependant, il pourrait bientôt devenir important à l'échelle régionale et pour le monde entier à l'avenir. Par exemple, dans une étude réalisée à Hubbard Brook dans le New Hampshire, le ruissellement a augmenté de 400 % après la déforestation. Les cycles des éléments nutritifs sont fortement liés au cycle hydrologique, de sorte que l'exportation des éléments nutritifs a également augmenté. Ces augmentations ne sont cependant que temporaires, et le résultat final probable de ces changements d'utilisation des terres est que les précipitations seront réduites (cela sera discuté plus en détail dans la prochaine conférence sur la forêt tropicale humide), et les sols deviendront moins fertiles. Cela illustre l'un des points clés sur les cycles d'éléments, à savoir qu'ils sont le plus souvent liés et qu'il est difficile de les étudier isolément. Dans cet exemple, nous avons constaté que le cycle de l'eau contrôle fortement le cycle des éléments nutritifs en raison du transport des

éléments nutritifs dans le ruissellement. Dans la prochaine section, nous examinerons le cycle de l'azote comme exemple d'un cycle global d'un nutriment important.

VI.2. Le cycle global de l'azote

Le cycle de l'azote est différent du cycle de l'eau dans au moins un domaine important, qui est que les "formes" de l'azote sont plus variées que la forme de l'eau, qui est toujours H_2O et sous forme liquide, gazeuse ou solide. Le cycle de l'azote est alors complexe en partie à cause des nombreuses formes chimiques de N telles que : Organique-N; NO_3 ; NH_4 ; et les gaz N_2 , N_2O , $NO + NO_2 (=NO_x)$.

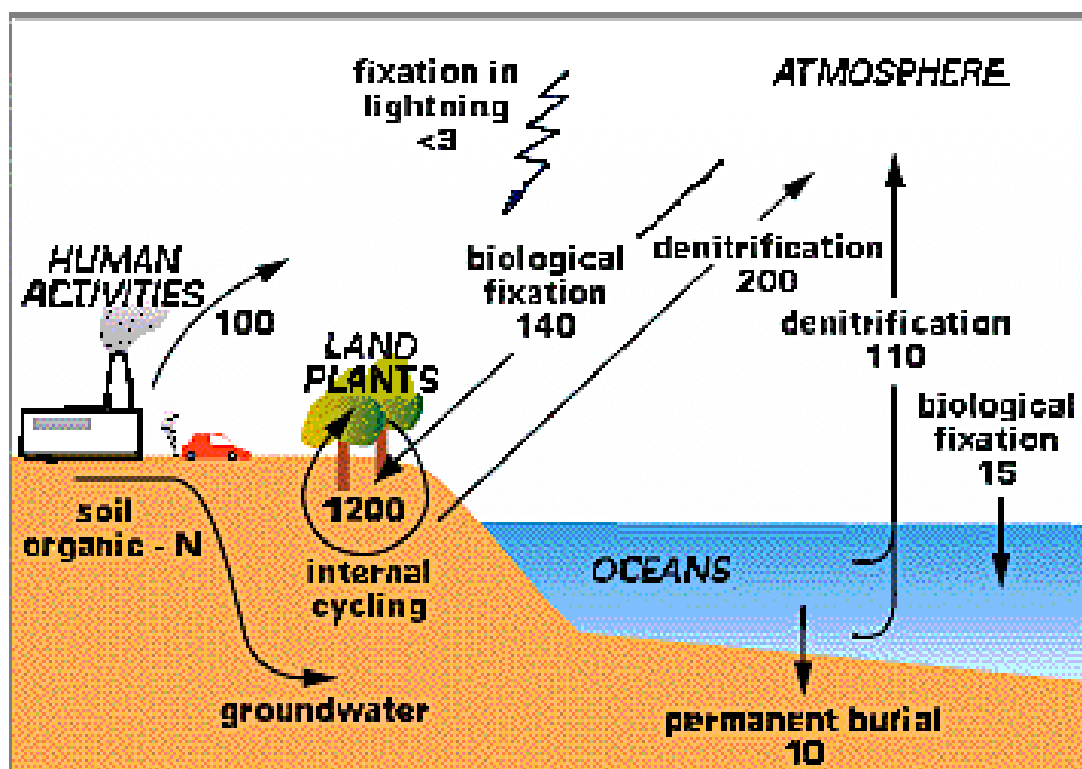


Figure VI.9. Cycle global de l'azote

La figure.VI.8 ci-dessous donne un aperçu du cycle global de l'azote comptable. Tout comme nous l'avons fait pour le cycle de l'eau, la première étape pour comprendre le cycle de l'azote consiste à examiner la distribution de l'azote sur la terre. Le tableau ci-dessous donne la distribution de N en $\times 10^{15}$ grammes. Notez que le plus grand réservoir de N disponible est dans l'atmosphère.

- Roches et sédiments 190,400,120 (profond, non disponible)
- Atmosphère 3 900 000

- Océan 23 348
- Sols 460
- Plantes terrestres 14
- animaux terrestres 0,2

Dans l'atmosphère :

- N_2 3 900 000
- N_2O 1,4

NO_x 0,0006 (moins de 1 milliardième %)

Cyclisme

Les voies et les réactions impliquées dans le cycle de l'azote sont également plus compliquées que dans le cycle de l'eau en raison, encore une fois, du fait qu'il existe différentes formes chimiques. Les principales voies sont présentées à la figure.VI.10, et ces voies peuvent être liées à des réactions chimiques particulières énumérées ci-dessous et illustrées à la figure.VI. 10.

1. N_2 à N organique; appelé « N-fixation » (plantes et humains)
2. Organique-N à NH_4^+ ; "minéralisation" (par bactéries et champignons)
3. NH_4^+ à NO_3^- produisant NO et N_2O ; "nitrification" (par bactéries)
4. NO_3^- à N_2 , produisant du N_2O ; "dénitrification" (par des bactéries)
- 5. NO_3^- et NH_4^+ à N organique; « photosynthèse » (absorption par les plantes)

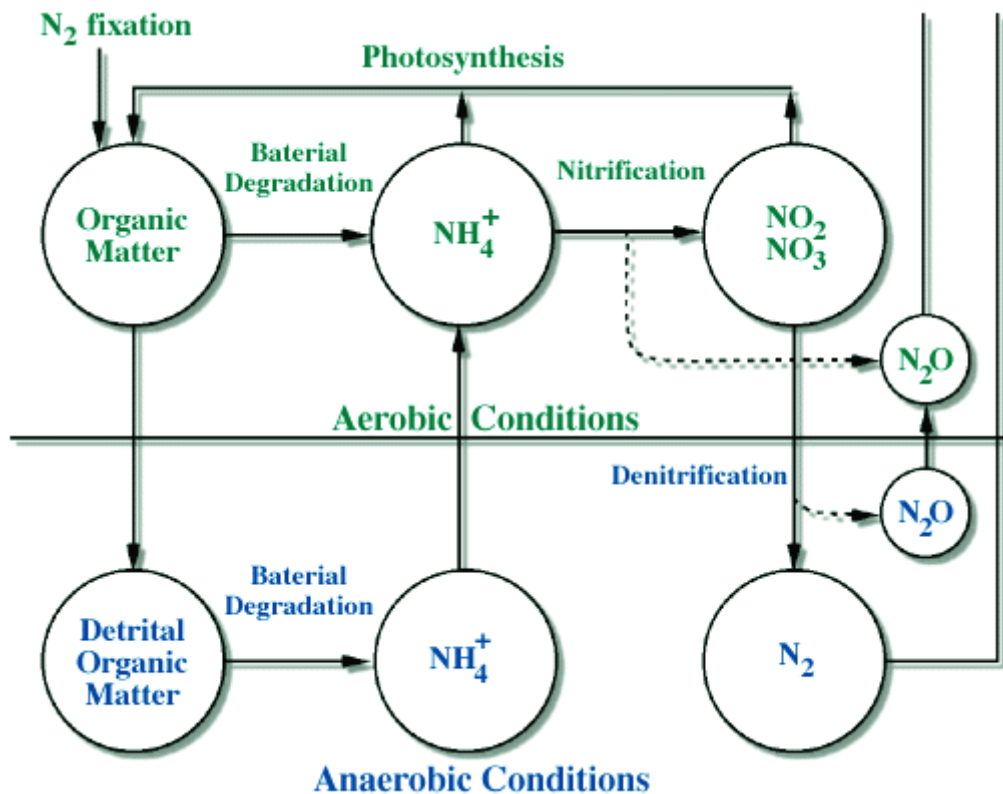


Figure.VI.10. Processus de conversion d'une forme d'azote en une autre forme. Il y a des processus aérobies (avec oxygène) en haut de la figure, et des processus anaérobies (avec oxygène) en bas de la figure. Notez que les conversions chimiques commencent par la fixation du gaz N₂ de l'atmosphère par N-fixation, et se terminent par le retour du gaz N₂ dans l'atmosphère par dénitrification.

Flux d'azote (par rapport à l'atmosphère). Compte tenu des informations ci-dessus, nous pouvons calculer certains flux de diverses espèces chimiques d'azote et leur résidence temps dans l'atmosphère.

1. Production de N₂ dans l'atmosphère = 158 x 10¹² g/an (fixation N)

* TR de N₂ = 24,68 millions d'années

2. Émissions atmosphériques de NO_x = 60 x 10¹² g/an

* TR de NO_x = 0,01 an = 3,6 jours

- Notez que les petites tailles de pool d'un élément signifient souvent que le composant est converti en autre chose rapidement, ou qu'il est très "réactif". Les grandes piscines sont difficiles à "perturber"; un exemple est le réservoir de gaz N₂ dans l'atmosphère.

Contrôles

Il y a beaucoup de "contrôles" sur le cycle global de l'azote, mais dans cette conférence nous nous concentrerons sur les contrôles qui sont directement liés à un

problème environnemental majeur sur terre, qui est les pluies acides. La figure VI.11 ci-dessous présente la façon générale dont les pluies acides se forment.

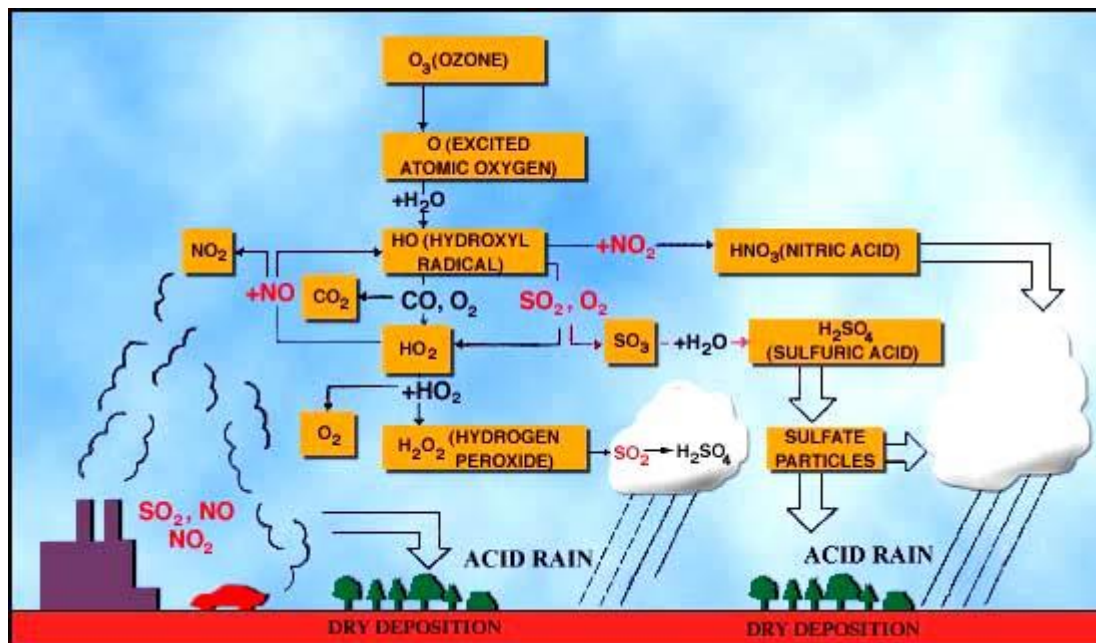


Figure VI.11. Diagramme des voies et réactions menant à la formation de pluies acides dans notre atmosphère.

- NO_x - produit par la combustion de combustibles fossiles et par l'industrie. Important dans la formation des pluies acides.

1. $\text{NO} + \text{O}_3$ (ozone) = NO_2

2. $\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{HNO}_3$ = "acide nitrique"

3. Dans l'eau, HNO_3 se dissocie (se sépare) pour donner H^+ et NO_3^- (notez que les charges doivent s'équilibrer, donc il y a un ion chargé positif et un négatif après la dissociation.)

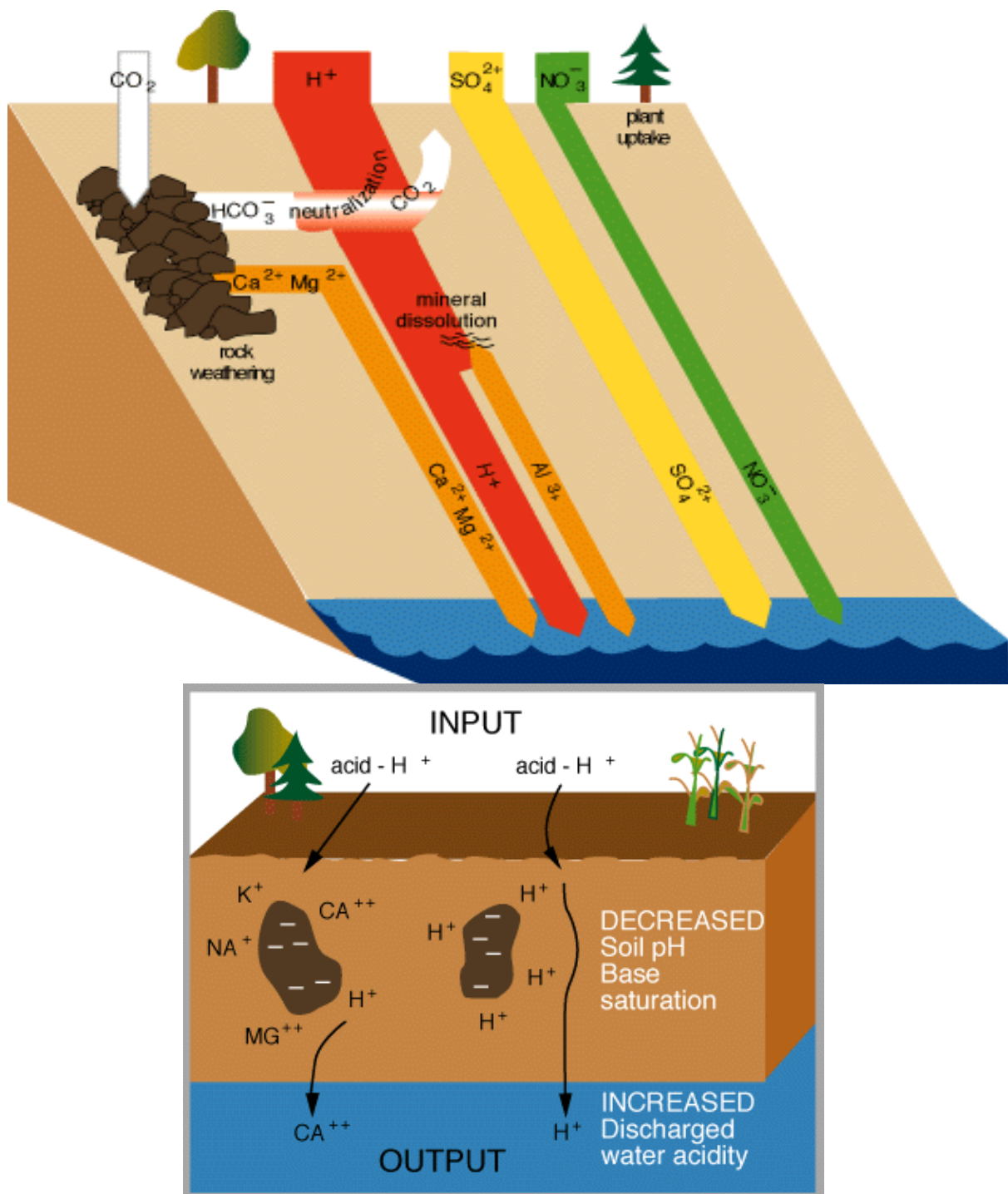
- La deuxième réaction importante liée aux pluies acides est la formation d'acide sulfurique dans l'atmosphère.

1. H_2SO_4 se dissocie dans l'eau pour donner 2H^+ et SO_4^{2-} .

VI.2.1.Effets des pluies acides

Il est important d'apprendre et de comprendre que la plupart des questions biogéochimiques doivent être résolues en combinant des informations sur plusieurs cycles d'éléments. C'est parce que la plupart des cycles d'éléments interagissent fortement avec les éléments environnants, et par exemple pour aider à résoudre les problèmes des pluies acides, nous devons d'abord comprendre les contrôles sur les

éléments qui interagissent. Les deux figures ci-dessous (VI.12 et VI.13) illustrent certaines de ces interactions.



Figures VI.12 et VI.13. Réactions chimiques des composants des pluies acides dans les sols.

Les aspects importants de ces chiffres peuvent être résumés comme suit :

- La capacité tampon des sols est limitée par la quantité de "saturation de base"

dans les sols. La saturation de base reflète la quantité de cations de base comme le calcium et le magnésium (chargé positivement) qui sont attachés aux grains minéraux dans les sols. Plus la saturation de base est élevée, plus le sol a une capacité tampon pour adsorber les ions H^+ . H^+ est neutralisé par les réactions aux intempéries dans le sol et dans les plantes. H^+ est un petit ion très réactif qui déplace d'autres éléments chargés positivement, comme les cations de base sur les argiles qui forment des grains minéraux dans le sol. Ainsi l'acide est neutralisé dans le sol, et les cations de base qui ont été échangés sont emportés hors du sol et dans les ruisseaux et les lacs.

Résumé

- •Le cycle des éléments est un aspect important du fonctionnement des écosystèmes. La plupart de nos problèmes environnementaux majeurs d'aujourd'hui impliquent des perturbations des cycles d'éléments critiques tels que l'eau, l'azote ou le carbone.
- Le cycle hydrologique est influencé ou contrôlé par la température, les changements dans l'utilisation des terres et la consommation humaine.
- Les pluies acides sont une conséquence importante des cycles de l'azote et du soufre. Les pluies acides sont produites par les interactions d'autres éléments dans l'atmosphère, et les impacts des pluies acides sont contrôlés par de nombreux autres cycles d'éléments sur terre et dans l'eau.

VI.3. Le cycle du carbone

Le cycle de l'élément carbone est intimement lié à la vie sur terre. Le carbone est présent dans les molécules à base de carbone qui font partie intégrante de toutes les créatures vivantes, comme le dioxyde de carbone et le méthane dans l'atmosphère, dans les roches carbonatées dans la lithosphère et comme molécules organiques dans les sols et les sédiments qui sont dérivés de matériaux autrefois vivants. Les principaux réservoirs de carbone comprennent l'océan, les sédiments océaniques, les sols, le substrat rocheux, la végétation et l'atmosphère. Le carbone atmosphérique est devenu une priorité stratégique majeure en raison du rôle du dioxyde de carbone et du méthane comme gaz à effet de serre. La figure.VI.14, tirée du Groupe d'experts

intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), illustre l'importance des grands magasins et la façon dont ils sont reliés par des processus clés. Ce diagramme indique d'importantes perturbations anthropiques du cycle du carbone depuis 1750.

Environ 90 % des rejets anthropiques de carbone proviennent de la combustion de combustibles fossiles, le reste étant attribuable aux changements dans l'utilisation des terres. Environ 24 % du CO₂ anthropique rejeté dans l'atmosphère est absorbé par les océans et 26 % par les plantes. Les concentrations mondiales de CO₂ sont passées de moins de 320 ppm en 1960 à environ 400 ppm à l'heure actuelle

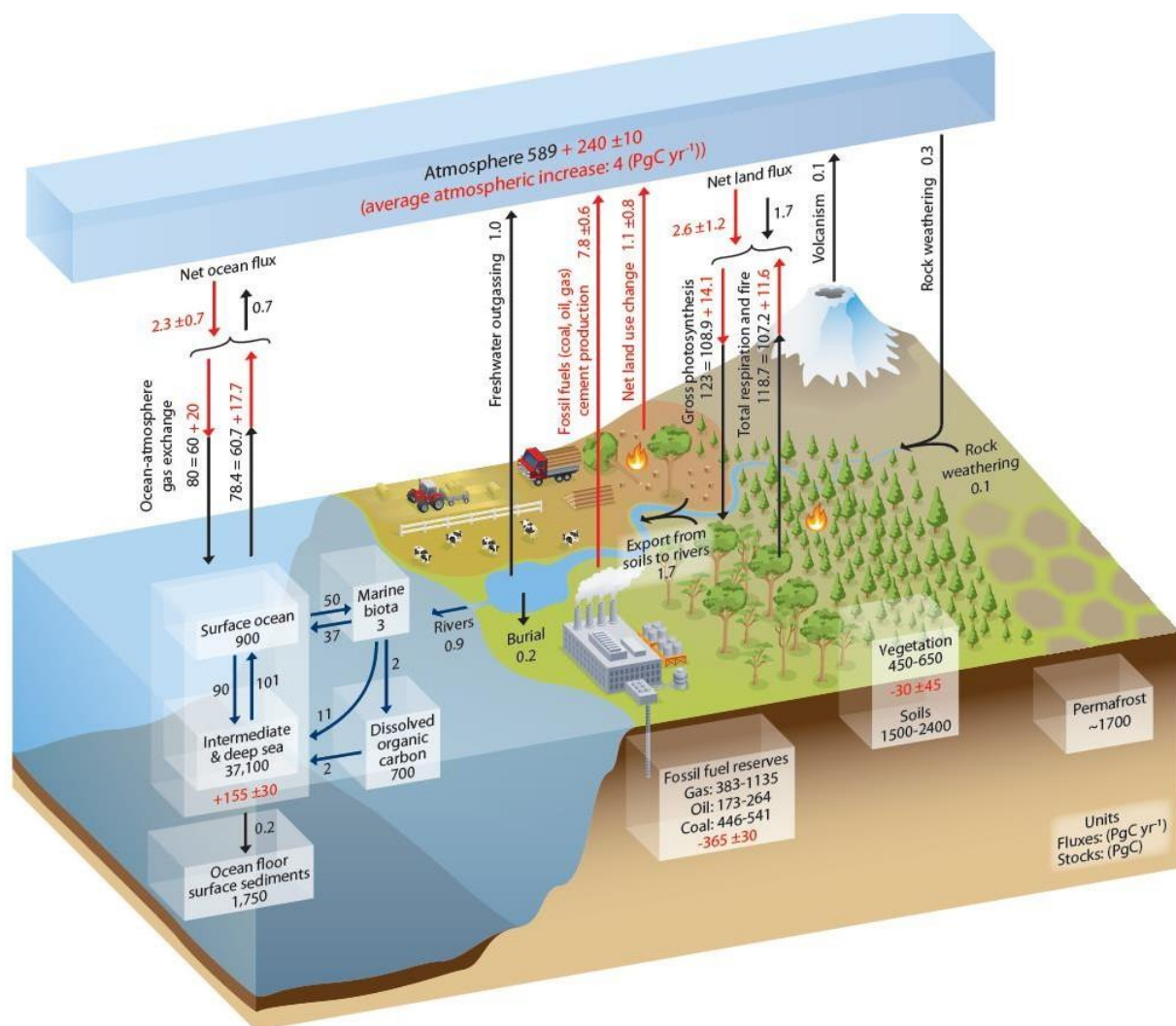


Figure.VI.14 : Le cycle mondial du carbone © GIEC. Les boîtes sont des réserves de carbone et les flèches indiquent les flux et les processus qui les conduisent. Les chiffres en noir sont des estimations des réserves naturelles et des flux et les chiffres en rouge indiquent les impacts anthropiques sur le cycle du carbone dans la période après 1750 AD. Pour plus de détails sur les estimations qui sous-tendent cette figure, voir : <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>

VI.3.1. Le cycle du carbone terrestre

Le cycle du carbone terrestre est dominé par l'absorption de CO_2 de l'atmosphère par la photosynthèse des plantes. Le CO_2 est rejeté dans l'atmosphère en raison de la respiration des plantes et des animaux et le CO_2 et le méthane sont libérés en raison de la décomposition des matières organiques mortes. Le carbone est recyclé relativement rapidement entre le sol, la végétation et l'atmosphère. Ce cycle du carbone dans les systèmes vivants est parfois appelé cycle du carbone rapide par opposition au cycle du carbone lent (voir ci-dessous). Le cycle du carbone terrestre se produit dans des écosystèmes qui, dans le monde moderne, sont presque tous soumis à des impacts humains intensifs. Les changements dans l'utilisation des terres et les autres impacts humains sur les écosystèmes peuvent modifier l'équilibre entre l'absorption et le rejet de carbone dans le système terrestre.

VI.3.2. Le cycle du carbone océanique

Les océans constituent un réservoir de carbone très important. Le carbone est contenu sous forme dissoute dans les eaux et dans les tissus des organismes marins. Les principaux apports et extrants de carbone des océans sont l'échange de gaz avec l'atmosphère, mais il y a aussi un apport important de carbone organique et d'ions carbonatés provenant du ruissellement continental. Le flux de carbone dans les océans est contrôlé par des processus physiques, chimiques et biologiques (voir ci-dessous). En raison de la taille du réservoir de carbone océanique, de petits changements dans le cycle du carbone peuvent avoir des répercussions importantes à l'échelle mondiale. Seule une petite proportion de ce carbone est finalement enfouie dans les sédiments océaniques, mais ces sédiments constituent d'importants réservoirs de carbone à long terme.

VI.3.3. Cycle du carbone atmosphérique

Le carbone atmosphérique se présente sous deux formes principales, le dioxyde de carbone et le méthane CH_4 . Ce sont deux gaz à effet de serre, mais leur interaction dans l'atmosphère est différente. Le méthane est 23 fois plus puissant en tant que gaz à effet de serre que le CO_2 , mais en tant que produit chimique relativement réactif, il est de courte durée dans l'atmosphère (durée d'environ 12 ans, comparativement à environ 50 ans pour le dioxyde de carbone). Le dioxyde de carbone est relativement inactif et est habituellement éliminé de l'atmosphère par

des interactions avec les cycles du carbone terrestre ou océanique (p. ex., par photosynthèse ou absorbé dans les eaux de surface).

VI.3.4. Le cycle lent du carbone

L'expression cycle lent du carbone est parfois utilisée pour désigner le cycle du carbone entre les réserves rocheuses et l'atmosphère et l'océan par des processus d'altération sur de longues périodes (millions d'années). Au cours de ces longues périodes, l'altération des roches sur les continents crée un puits net de carbone dans les océans. L'altération chimique des roches par l'acide carbonique (produite par la réaction du CO_2 atmosphérique avec l'eau) produit du carbonate dans l'eau de ruissellement qui est transférée à l'océan. Dans les océans, le carbonate est utilisé par les organismes pour créer des coquilles. Lorsque les organismes meurent, ces coquilles de carbonate sont déposées sous forme de sédiments riches en carbonate et finalement lithifiées pour former du calcaire. Le carbone de ce stockage à long terme est retourné dans l'atmosphère par le volcanisme où le CO_2 est libéré par les roches fondues qui ont été subdivisées aux limites des plaques.

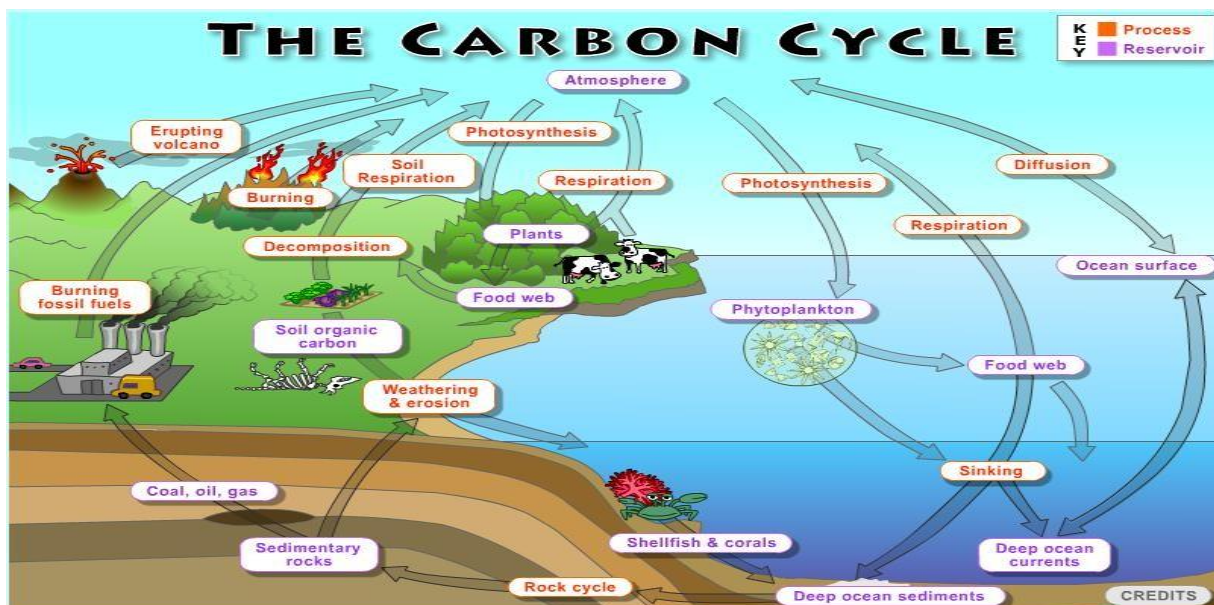


Figure.VI.15 Cycle de carbone

VI.3.5. Photosynthèse et respiration

Les processus de photosynthèse et de respiration sont essentiels au cycle du carbone terrestre. La photosynthèse est le processus de production de molécules de glucides à partir du dioxyde de carbone et de l'eau en utilisant l'énergie de la lumière. Les plantes et certaines algues et bactéries photosynthétisent et fixent ainsi le dioxyde de carbone gazeux de l'atmosphère sous forme solide dans leurs tissus. Le CO_2 est libéré dans l'atmosphère par les êtres vivants par le processus de respiration. La vie tire son énergie de la combinaison des sucres et de l'oxygène et le CO_2 est un sous-produit de cette réaction.

a) Décomposition

Le CO_2 des plantes et des animaux est également retourné dans l'atmosphère par des processus de décomposition des tissus morts. Ces processus de décomposition se produisent par l'action des champignons et les bactéries. Le carbone est libéré sous forme gazeuse, mais la décomposition peut également produire des composés organiques solubles, de sorte que le carbone peut aussi être dissous en mouvement dans le ruissellement à partir de la surface terrestre.

b) Méthanogénès

Le méthane est un sous-produit de la respiration des bactéries méthanogènes qui se trouvent dans les milieux anaérobies (à faible teneur en oxygène). Les émissions de méthane provenant des milieux humides comme les tourbières ou le riz paddy sont importantes en raison du potentiel élevé de réchauffement planétaire que représente le méthane.

c) Séquestration du carbone dans les océans

Le dioxyde de carbone passe de l'atmosphère à l'océan par diffusion. Le CO_2 dissous dans la surface de l'océan peut être transféré dans l'océan profond dans les zones où les eaux de surface froides et denses coulent. C'est un processus physique parfois appelé la pompe physique. Le phytoplancton dans l'océan fixe également le dioxyde de carbone par photosynthèse et ces organismes forment le fond du réseau trophique marin. Le carbone provenant de cette source peut être transféré dans les océans profonds, soit lorsque des organismes morts coulent ou sont transportés dans les eaux de puits. L'élimination du carbonate de l'eau de mer par les organismes

de construction de coquillages est un autre mécanisme important de contrôle du transfert de carbone dans les sédiments océaniques profonds.

d) Combustibles fossiles

Les réserves de combustibles fossiles sont des réserves importantes de carbone fossile. Le charbon, par exemple, est un gisement tourbeux lithifié. La combustion de combustibles fossiles comme le charbon et le gaz libère du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Il s'agit du carbone libéré par le stockage à long terme dans les profondeurs de la terre et d'une accélération induite par l'homme du cycle de ce carbone.

VI.3.6. La géographie du cycle du carbone et les bilans de carbone

Le cycle du carbone, comme le cycle de l'eau, peut être étudié à différentes échelles spatiales. Par exemple, les processus clés du cycle du carbone terrestre peuvent être pris en compte par l'étude du bilan carbone d'un champ, d'un bassin versant ou d'un écosystème local. La figure 5 montre un exemple de bilan carbone pour une zone de forêt tropicale montrant que la déforestation entraîne un déplacement de l'écosystème d'un puits de carbone vers une source de carbone. Le cycle du carbone étant fortement contrôlé par des facteurs biologiques, la variation spatiale est étroitement liée à la biogéographie et à la distribution des principaux types d'écosystèmes. Dans le monde moderne, l'activité humaine est un important contrôle de la répartition des espèces et du fonctionnement de l'écosystème.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. François M. M. Morel and Janet G. Hering « Principles and Applications of Aquatic Chemistry », 1993, John Wiley & Sons.
2. Garrison Sposito « Chemical Equilibria and Kinetics in Soils », 2008, Oxford University Press.
3. Gaston Bachelard « L'eau et les rêves : Essai sur l'imagination de la matière », 1942, Les Presses Universitaires de France.
4. Jean-Paul Ghestem « Chimie des solutions aquatiques », 2010, Éditions Dunod,
5. Mark M. Benjamin « Water Chemistry », 2002, Waveland Press.
6. Michard Gil « Chimie Des Eaux Naturelles : Principes De Géochimie Des Eaux », 2002, Publisud.
7. Monique Tardat-Henry « Chimie Des Eaux », 1992, Modulo Inc, 2ème Edition
8. Patrick Drogui et Bruno Coulomb « Chimie de l'eau et de l'assainissement », 2015, Presses de l'Université du Québec.
9. Philippe Marion « Équilibres chimiques dans les eaux naturelles », 2001, Éditions Lavoisier,
10. Pierre Le Cloirec, Jean-Marc Choubert, and Jean-François Blais « Chimie de l'eau et de l'environnement », 2012, Éditions Dunod.
11. Saida Semsari Chimie Et Ecologie - Les Eaux Naturelles - Chimie, Equilibres Fondamentaux, Pollutions, 2016, Ellips
12. Stanley E. Manahan « Chimie de l'environnement - Principes, réactions, applications », 2013, Éditions De Boeck Supérieur.
13. Vernon L. Snoeyink, David Jonkins « Water Chemistry », 1980, John Wiley & Sons
14. Werner Stumm and James J. Morgan « Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters », 2012, John Wiley & Sons.