
Polytechnique — 2001

Physique II — MP

Le traitement des eaux

Première partie Purification par décantation en bassin

1. – Les particules en suspension se décantent sous l'effet de la gravité; il faut prendre en compte la poussée d'Archimède et la viscosité pour mesurer la vitesse de décantation.

1.a. – La poussée d'Archimède s'écrit $f_A = -\mu V g$. le solide étant en outre soumis à son poids, la force qu'il subit (lorsqu'il est au repos) est $f = (\mu_{\text{sol}} - \mu)V g$; la décantation aura lieu si f est dirigée vers le fond du bassin, donc si $\mu_{\text{sol}} > \mu$.

1.b. – En écrivant la force de Stokes sous forme d'une équation aux dimensions, on aura

$$\text{MLT}^{-2} = \text{ML}^{-3} \cdot [\nu] \cdot \text{L} \cdot \text{LT}^{-1} \quad \text{soit} \quad [\nu] = \text{L}^2 \text{T}^{-1}.$$

Sous l'effet du poids, de la poussée d'Archimède et du frottement visqueux, l'équation du mouvement de la particule est

$$\mu_{\text{sol}} V \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (\mu_{\text{sol}} - \mu)V \mathbf{g} - 6\pi\mu\nu R \mathbf{v}.$$

La solution générale de cette équation, somme d'une solution générale sans second membre ($\mathbf{g} \equiv \mathbf{0}$) et d'une solution particulière est

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \exp\left(-\frac{6\pi\mu\nu R}{\mu_{\text{sol}} V} t\right) + \frac{\mu_{\text{sol}} - \mu}{6\pi\mu\nu R} V \mathbf{g}.$$

Le premier terme tendant rapidement vers 0, la particule atteint donc une vitesse limite

$$\mathbf{v}_d = \frac{\mu_{\text{sol}} - \mu}{6\pi\mu\nu R} V \mathbf{g} = \frac{2}{9} \left(\frac{\mu_{\text{sol}}}{\mu} - 1\right) \frac{R^2}{\nu} \mathbf{g}.$$

1.c. – *Application numérique :*

R	50 μm	5 μm	0,5 μm
v_d	6,9 mm/s	69 $\mu\text{m/s}$	0,69 $\mu\text{m/s}$
1 m/ v_d	2,4 min	4 h	16,9 jours

La décantation ne peut servir qu'à éliminer les plus grosses de ces particules.

2. – Pour les particules plus petites, la méthode de décantation nécessite un préalable : la coagulation.

2.a. – Le champ électrique dû à une densité $\sigma > 0$ est dirigé dans le sens de Ox , soit $\mathbf{E}(x) = E(x)\mathbf{u}_x$, avec $E(x) > 0$.

Puisque $E(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$ et que $\text{div } \mathbf{E} = \frac{dE(x)}{dx}$, on aura

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}.$$

2.b. – Le nombre volumique d'ions positifs est $n_+(x) = A \exp\left(-\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right)$ et le nombre volumique d'ions négatifs est $n_-(x) = A' \exp\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right)$, où A et A' sont deux constantes. Loin de la particule, $V \rightarrow 0$ et n_+ et n_- tendent vers n . On en déduit que $A = A' = n$ et que la densité de charge de la solution est $\rho(x) = Ze(n_+ - n_-)$, soit

$$\rho(x) = -2n Ze \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right).$$

Il s'ensuit que

$$V''(x) = \frac{2n Ze}{\varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right). \quad (1)$$

3. – L'énergie potentielle des ions est ici supposée faible devant l'énergie d'agitation thermique.

3.a. – Si le potentiel au voisinage de la surface vérifie $V(x) \ll k_B T/e$, alors on pourra écrire, au premier ordre en $eV/k_B T$,

$$V''(x) = \frac{2n (Ze)^2}{k_B T \varepsilon} V(x) = \frac{V(x)}{\lambda^2},$$

donc, puisque $V(\infty) = 0$,

$$V(x) = V_0 e^{-x/\lambda}.$$

λ représente la distance caractéristique d'atténuation du champ électrostatique.

3.b. – On peut donc calculer le champ à la surface, puisqu'alors $E(x) = (V_0/\lambda)e^{-x/\lambda}$, et $E_0 = V_0/\lambda$. On devra donc prendre

$$V_0 = \frac{\sigma \lambda}{\varepsilon};$$

V_0 représente donc la différence de potentiel aux bornes d'un condensateur plan plongé dans un milieu de permittivité ε et dont l'épaisseur serait λ .

3.c. – Numériquement $\lambda = 3,1$ nm. Cette longueur est nettement plus petite que la taille caractéristique de la particule, et l'hypothèse d'une particule plane est acceptable.

4. – L'énergie potentielle des ions ne plus être négligée devant l'énergie d'agitation thermique.

4.a. – En multipliant (1) par $V'(x)$ on peut intégrer l'équation de Poisson entre l'infini et x pour obtenir

$$\frac{1}{2} V'^2(x) = \int_{\infty}^x \frac{2n Ze}{\varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right) V'(x) dx = \frac{2nk_B T}{\varepsilon} \left[\operatorname{ch}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right) - 1 \right].$$

Mais $V'(x) = -E(x)$ donc, puisque $E(x) > 0$,

$$E(x) = \sqrt{\frac{8nk_{\text{B}}T}{\varepsilon}} \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{2k_{\text{B}}T}\right). \quad (2)$$

À la surface, on aura donc

$$\sigma = \sqrt{8n\varepsilon k_{\text{B}}T} \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV_0}{2k_{\text{B}}T}\right).$$

4.b. – Si $V_0 = 0,1$ V, alors $eV_0/k_{\text{B}}T \simeq 3,9$. On ne peut plus faire l'approximation proposée au 3.

La charge surfacique vaut alors $\sigma = 4 \cdot 10^{-2}$ C.m⁻², correspondant à une charge $Q = 0,13$ pC = $7,9 \cdot 10^5 e$.

5. – Intégrons l'équation (2)

5.a. – On a

$$\frac{dV}{\operatorname{sh}(ZeV/2k_{\text{B}}T)} = -\sqrt{\frac{8nk_{\text{B}}T}{\varepsilon}} dx.$$

On peut intégrer cette équation entre $x = 0$ et x pour obtenir

$$\frac{2k_{\text{B}}T}{Ze} \left[\ln \left| \operatorname{th}\left(\frac{ZeV(x)}{4k_{\text{B}}T}\right) \right| - \ln \left| \operatorname{th}\left(\frac{ZeV_0}{4k_{\text{B}}T}\right) \right| \right] = -\sqrt{\frac{8nk_{\text{B}}T}{\varepsilon}} x.$$

De ceci, on tire que $V(x) = 0$ seulement en $x = \infty$, donc $V(x) > 0$ pour tout x . Dès lors

$$\ln \operatorname{th}\left(\frac{ZeV(x)}{4k_{\text{B}}T}\right) - \ln \operatorname{th}\left(\frac{ZeV_0}{4k_{\text{B}}T}\right) = -\sqrt{\frac{2n(Ze)^2}{\varepsilon k_{\text{B}}T}} x = -\frac{x}{\lambda},$$

et, finalement,

$$V(x) = \operatorname{argth} \left[\frac{4k_{\text{B}}T}{Ze} \operatorname{th}\left(\frac{ZeV_0}{4k_{\text{B}}T}\right) e^{-x/\lambda} \right].$$

Si $eV_0 \ll k_{\text{B}}T$, on peut développer le second membre au premier ordre pour trouver $V(x) = V_0 e^{-x/\lambda}$.

5.b. – $n\lambda^3$ est un nombre sans dimension, donc la dimension de B est la même que celle de $k_{\text{B}}T$; B représente une énergie.

Le phénomène d'écrantage de la charge de la particule par les ions de la solution induit la dépendance en $e^{-l/\lambda}$.

6. – L'énergie totale d'interaction entre les particules est $W(l) = -\frac{A}{l^2} + \frac{B}{\lambda^2} e^{-l/\lambda}$.

6.a. – Les extrema de W vérifient $\frac{2A}{l^3} - \frac{B}{\lambda^3} e^{-l/\lambda} = 0$, donc $\frac{A}{B} = \frac{l^3}{2\lambda^3} e^{-l/\lambda}$.

La fonction $f(x) = x^3 e^{-x}$ est positive et elle s'annule en $x = 0$ et $x = \infty$. Elle présente donc un maximum pour une valeur donnée de $x = x_0$ telle que $(3x^2 - x^3)e^{-x} = 0$, soit $x_0 = 3$; alors $f(3) = 27e^{-3}$ et $\forall x > 0$, $f(x) < 27e^{-3}$.

On en déduit que W présentera un extremum si

$$0 \leq \frac{A}{B} \leq a_0 = \frac{27}{2} e^{-3} \simeq 0,672.$$

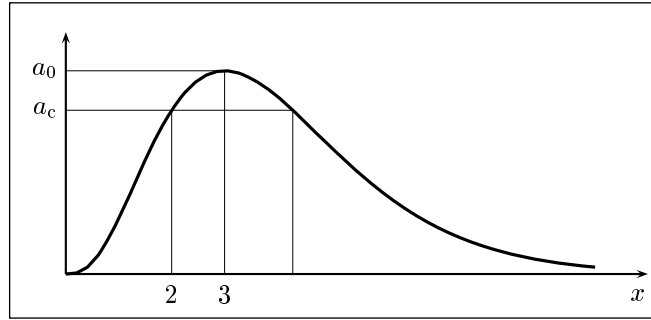


fig. 1 : Représentation de $\frac{1}{2} x^3 e^{-x}$

Lorsque $a = \frac{A}{B} < a_0$, W présente deux extrema pour deux valeurs distinctes de $x = l/\lambda$. Lorsque $a = a_0$, W présente un point d'inflexion en $l = 3\lambda$, avec $W_0(3\lambda) = -\frac{B}{2e^3\lambda^2} < 0$.

Pour $a < a_0$, puisque $W(l=0) = -\infty$, le premier extremum, obtenu pour la plus petite racine de $2a = x^3 e^{-x}$, est un maximum ; le second est un minimum. Puisque $W(\infty) = 0$, ce minimum est forcément négatif.

Le maximum peut être positif ou négatif selon la valeur de a . Cherchons la valeur $a_c = \left(\frac{A}{B}\right)_c$ telle que le maximum de W soit nul. Il faudra à cet effet avoir en même temps $2a_c = x^3 e^{-x}$ et $a_c = x^2 e^{-x}$; ce maximum se produit pour $l = 2\lambda$ et $a_c = 4e^{-2} \simeq 0,541$. Alors

$$W_c(l) = \frac{B}{\lambda^2} \left(e^{-l/\lambda} - \frac{4\lambda^2}{e^{2l^2}} \right).$$

En règle générale, la position de l'extremum est $l/\lambda = x_m$ tel que $\frac{A}{B} = a = \frac{x_m^3}{2} e^{-x_m}$ est sa valeur est

$$W_m = \frac{B}{\lambda^2} \left(-a \frac{\lambda^2}{l^2} + e^{-l/\lambda} \right) = \frac{B}{\lambda^2} \left(-\frac{a}{x_m^2} + e^{-x_m} \right) = \frac{B}{\lambda^2} \left(-\frac{a}{x_m^2} + \frac{2a}{x_m^3} \right) = \frac{aB}{\lambda^2 x_m^2} \left(-1 + \frac{2}{x_m} \right).$$

Ainsi un extremum avec $x_m < 2$ sera positif et un extremum avec $x_m > 2$ sera négatif. Ainsi, en se référant à la fig. 1, si $a < a_c$ le maximum de W est positif et si $a > a_c$ ce maximum est négatif.

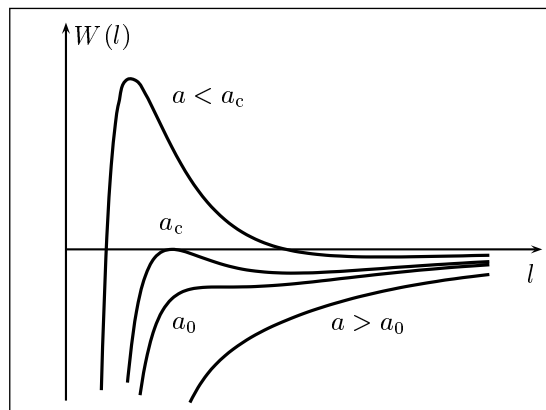


fig. 2 : $W(l)$ pour différentes valeurs de $a = A/B$

6.b. – Si les particules sont initialement très éloignées, leur énergie mutuelle est nulle. L'attraction les met en mouvement l'une vers l'autre, mais la conservation de l'énergie impose que jamais W ne devienne supérieur à 0 (si $W < 0$, cela signifie que les particules ont acquis de l'énergie cinétique). Ainsi, si $A/B < a_c$, les particules ne coaguleront jamais : le colloïde est stable.

Pour assurer la coagulation d'un colloïde (instable), il faudra prendre $A/B > a_c = 0,541$.

6.c. – Quand $n = n_c$, on a $A = Ba_c$, donc A (qui est constante) vaut

$$A = 64a_c n_c k_B T \lambda_c^3 \operatorname{th}^2 \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right),$$

où on remarquera que $\lambda \propto n^{-1/2}$. Dès lors,

$$a = \frac{A}{B} = a_c \frac{n_c \lambda_c^3}{n \lambda^3} = a_c \sqrt{\frac{n}{n_c}}.$$

La coagulation aura lieu si $n > n_c$.

On a

$$n_c \lambda_c^3 \operatorname{th}^2 \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right) = \frac{A}{64a_c k_B T} = \text{cste.}$$

Si $eV_0/k_B T \ll 1$, on a $Zn_c \lambda_c^3 = \text{cste}$, soit $Z^2 \sqrt{n_c} = \text{cste}$. n_c varie donc en $1/Z^4$.

Si $eV_0/k_B T \gg 1$, on a $n_c \lambda_c^3 = \text{cste}$, soit $Z^3 \sqrt{n_c} = \text{cste}$. n_c varie donc en $1/Z^6$.

6.d. – Les données expérimentales permettent de construire le tableau suivant.

Z	$\alpha = Z^4 n_c$ (mol/l)	$\beta = Z^6 n_c$ (mol/l)
1	$25 \cdot 10^{-3} < \alpha < 150 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3} < \beta < 150 \cdot 10^{-3}$
2	$8 \cdot 10^{-3} < \alpha < 32 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-3} < \beta < 128 \cdot 10^{-3}$
3	$4 \cdot 10^{-3} < \alpha < 12 \cdot 10^{-3}$	$36 \cdot 10^{-3} < \beta < 110 \cdot 10^{-3}$

Les résultats semblent compatibles avec l'hypothèse $eV_0/k_B T \gg 1$.

L'eau de mer contient entre 15 et 30 g de sel par litre, donc entre 0,25 et 0,5 mol/l d'ions monovalents. Elle se trouve donc bien au-delà de la limite de stabilité colloïdale et les particules en suspension se coagulent spontanément : l'eau de mer est donc limpide.

Deuxième partie Purification par adsorption moléculaire

1. – Les vitesses d'adsorption et de désorption sont

$$v_1 = k_1[A][S] \quad \text{et} \quad v_2 = k_2[A_{\text{ad}}].$$

2. – Chaque site n'étant occupable que par une unique molécule, on aura $N = [S] + [A_{\text{ad}}] = \text{cste}$. À l'équilibre, lorsque $v_1 = v_2$, on a en outre $k_1[A][S] = k_2[A_{\text{ad}}]$, donc $k_1[A]N = (k_1[A] + k_2)[A_{\text{ad}}]$ et

$$\eta = \frac{[A_{\text{ad}}]}{N} = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_2} = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (3)$$

Pour une concentration importante, tous les sites seront occupés par une molécule adsorbée.

3. – La loi cinétique (3) permet aussi d'écrire

$$\frac{N}{[A_{\text{ad}}]} = \frac{1}{K[A]} + 1 \Rightarrow \frac{[A]}{[A_{\text{ad}}]} = \frac{1}{KN} + \frac{[A]}{N}.$$

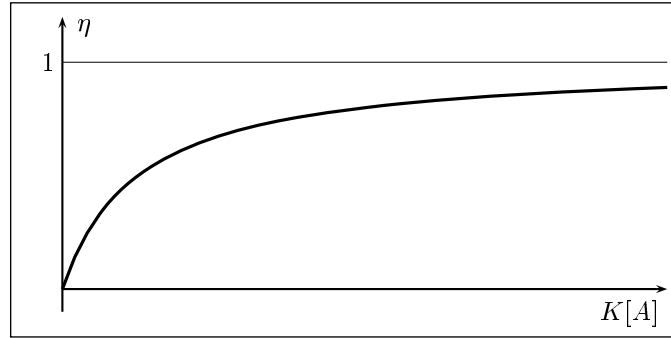


fig. 3

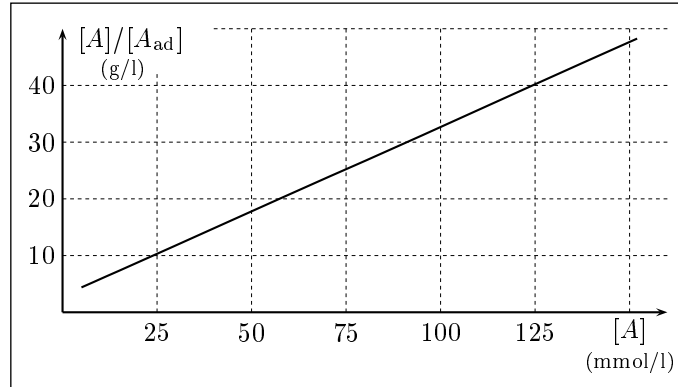


fig. 4

Le rapport $[A]/[A_{\text{ad}}]$ doit donc varier linéairement avec $[A]$.

La courbe (représentée sur la fig. 4) est bien rectiligne et $N = 3,35 \text{ mmol/g}$.

Lorsque tous les sites sont occupés, les molécules adsorbées occupent une surface de 867 m^2 par gramme de charbon. Si on imagine que cette surface est inférieure à celle du charbon pulvérulent, il faudra supposer que la surface atteinte par division est supérieure au $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela excède largement les possibilités actuelles ; l'hypothèse de l'occupation d'un site par une unique molécule adsorbée est donc à abandonner.

4. – Plusieurs molécules peuvent se fixer à un site unique.

4.a. – Lorsque l'équilibre de la réaction (i) est atteint, on a $v_{1i} = v_{2i}$, soit

$$[S_{i+1}] = K_i [A][S_i],$$

où $K_i = k_{1i}/k_{2i}$.

On a donc, si $i > 1$, $[S_i] = K'[A][S_{i-1}] = (K'[A])^{i-1}[S_1]$, et $[S_1] = K[A][S_0]$, donc

$$[S_i] = K K'^{i-1} [A]^i [S_0] = \frac{K}{K'} [S_0] (K'[A])^i.$$

Cette formule reste valable pour $i = 1$ mais elle ne peut s'appliquer à $i = 0$.

4.b. – Le nombre total de site est $N = \sum_{i=0}^{\infty} [S_i]$; ce résultat n'a de sens que si $x = K'[A] < 1$.
Alors

$$N = [S_0] + \frac{K}{K'} [S_0] \sum_{i=1}^{\infty} x^i = [S_0] + \frac{K}{K'} [S_0] x \sum_{k=0}^{\infty} x^k = [S_0] + \frac{K}{K'} \frac{[S_0] x}{1-x}$$

et

$$N = [S_0] \frac{1 + (K - K')[A]}{1 - K'[A]}.$$

4.c. – Le nombre de molécules adsorbées sur un site S_i est i , donc, puisque les sites S_0 ne participent pas à cette somme,

$$[A_{\text{ad}}] = \sum_{i=1}^{\infty} i[S_i] = \frac{K}{K'} [S_0] \sum_{i=0}^{\infty} i x^i = \frac{K}{K'} [S_0] x \frac{d}{dx} \sum_i x^i = [S_0] \frac{K[A]}{(1 - K'[A])^2}.$$

4.d. – Dès lors

$$\eta = \frac{K[A]}{(1 - K'[A])(1 + (K - K')[A])} = \frac{cx}{(1 - x)(1 + (c - 1)x)}.$$

Lorsque $K' \rightarrow 0$, on retrouve l'équation (3)

$$\eta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}.$$

Lorsque $K'[A] \rightarrow 1$ la formule donnant N diverge si $[S_0] \neq 0$. Mais même si $[S_0] \rightarrow 0$, les valeurs de $[A_{\text{ad}}]$ et η divergent, signifiant ainsi que le nombre de particules adsorbées est infiniment plus grand que le nombre de sites. L'interprétation que l'on peut donner de ce résultat est que toutes les molécules de A sont adsorbées sur le solide.

Troisième partie Traitement chimique de minéralisation

1. – On notera $[H_2CO_3] = a$, $[HCO_3^-] = b$, $[CO_3^{2-}] = b'$ et $[Ca^{2+}] = x$; alors $y = [CO_2]_{\text{tot}} = a + b + b'$. On notera aussi $[H^+] = h$ et $[OH^-] = \omega$.

- 1.a. – Les équations du système sont
- la neutralité électrique : $P + h + 2x = \omega + b + 2b' + N$, soit $h + 2x = \omega + b + 2b' + 2\lambda$;
 - les constantes $K_1 = \frac{hb}{a}$, $K_2 = \frac{hb'}{b}$ et $K_e = h\omega$.

On dispose donc de 4 équations pour déterminer a , b , b' , x , h et ω (6 inconnues), λ étant fixé. Pour les déterminer les 6, il faudra imposer 2 contraintes supplémentaires, à savoir, par exemple, la valeur de x et de y .

1.b. – Dans l'équation de neutralité, on écrit $b = y - a - b'$, donc

$$y = 2(x - \lambda) + (a - b') + (h - \omega). \quad (4)$$

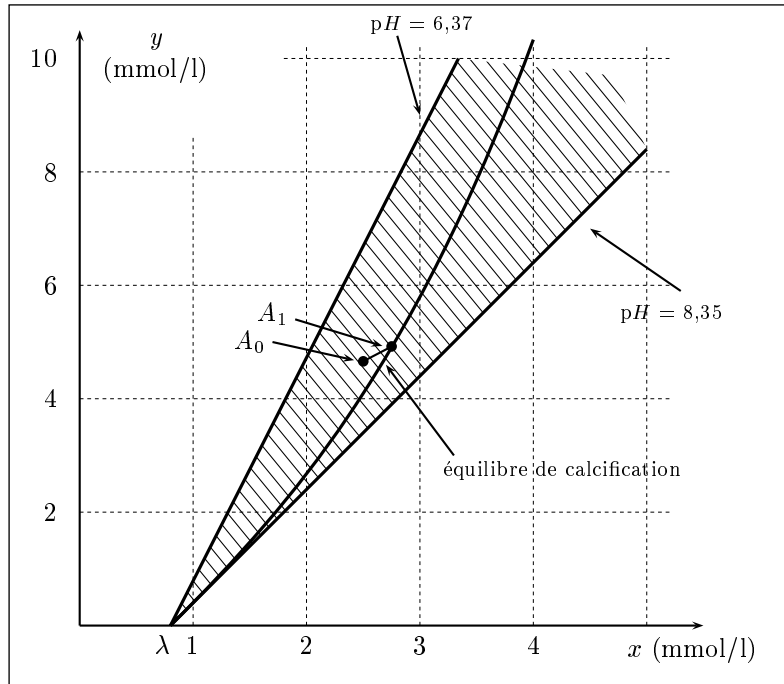
1.c. – Si $2 \text{pH} = \text{p}K_1 + \text{p}K_2$, alors $h^2 = K_1 K_2 = h^2 b' / a$, d'où $b' = a$. On a $\text{pH} = 8,35$, donc $h - \omega = -2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l et $y = 2x - 2\lambda - 2,2 \cdot 10^{-6}$.

Si $\text{pH} = \text{p}K_1$, alors $b = a$ et $b' = K_2 a / h \ll a$, donc $y \simeq 2a$; en outre $h - \omega = 4 \cdot 10^{-7}$ mol/l et l'équation (4) devient $y = 4x - 4\lambda + 8 \cdot 10^{-7}$.

Pour les courbes (cf. fig. 5), on prendra $\lambda = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Les termes $h - \omega$ sont alors négligeables dans les deux cas étudiés.

1.d. – a et b' sont reliés linéairement à y , avec $a - b' = k(h)y$, où $k(h)$ est une fonction du seul pH . Pour $\text{pH} = \text{p}K_1$, $k(h) \simeq 1/2$ et pour $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$, $k(h) \simeq 0$. Entre ces deux valeurs, on peut négliger $h - \omega$ devant λ et $(1 - k(h))y = 2(x - \lambda)$. y varie donc linéairement avec x avec une pente $2 < 2/(1 - k(h)) < 4$, donc comprise entre les deux courbes représentées sur la fig. 5.

1.e. – La température influe sur la valeur des constantes d'équilibre et pas sur l'équation de neutralité. Les variations de température ne modifient donc pas les résultats précédents.


 fig. 5 : La zone hachurée représente le domaine $pK_1 < pH < \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$

2. – On a maintenant $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \leq K_s$.

2.a. – Pour x de l'ordre de quelques mmol/l, on aura $x \gg h, \omega$; si, de plus, $h \gg K_2$, on aura $b' \ll b$ et la neutralité s'écrit

$$h + 2x = 2\lambda + b + 2b' + \omega \Rightarrow b \simeq 2(x - \lambda).$$

Maintenant, si $h \gg K_2$, on aura aussi $a \gg b'$ de sorte que (4) devient $y = 2(x - \lambda) + a$. Enfin, on a, à l'équilibre de solubilité, $K_s = xb'$, donc

$$b' = \frac{K_s}{x} = \frac{bK_2}{h} \Rightarrow h = \frac{xbK_2}{K_s}$$

Mais on a aussi

$$a = \frac{hb}{K_1} = \frac{K_2}{K_1 K_s} xb^2 \simeq \frac{4K_2}{K_1 K_s} x(x - \lambda)^2$$

et, finalement,

$$y = 2(x - \lambda) + \frac{4K_2}{K_1 K_s} x(x - \lambda)^2.$$

L'expression est valable tant que h et ω sont négligeables devant les concentrations y et $(x - \lambda)$ et tant que $h \gg K_2$ ($pH > 9$).

2.b. – La courbe de calcification est représentée sur la fig. 5 (courbe parabolique). Les eaux calcifiantes sont celles qui, à x et y fixé sont suffisamment basique pour que la concentration en carbonate soit assez grande pour que la précipitation ait lieu. Elles sont donc caractérisées par les points à droite de la courbe de calcification.

2.c. – Une eau agressive se trouve entre la droite représentant $pH = pK_1$ et la courbe de calcification. Tout le carbonate qu'elle contient s'y trouve sous forme dissoute.

Si on y ajoute de la chaux, la quantité de carbonate dissout reste constante ($y = cste$) mais x augmente. On se déplace donc vers la droite à y fixée, jusqu'à atteindre la courbe de calcification.

Si on y ajoute une base autre que la chaux, x et y restent constants tous deux. Le point ne se déplace pas. Mais on ajoute un ion positif qui modifie la valeur de λ ; λ va donc décroître et c'est la courbe de calcification qui se déplace vers la gauche jusqu'à ce qu'elle passe par le point représentatif de l'eau.

Si on ajoute du calcaire, celui-ci se dissout et x et y augmentent tous deux de la même valeur. Le point représentatif se déplace sur une droite à 45° jusqu'à qu'il coupe la courbe de calcification.

2.d. – *Application numérique :*

On a, au départ, $h = 1,58 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $x = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et $b = 3,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. On peut donc évaluer les autres concentrations.

$$\omega = \frac{K_e}{h} = 6,31 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}, \quad a = \frac{hb}{K_1} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, \quad b' = \frac{K_2 b}{h} = 10^{-6} \text{ mol/l}.$$

On en déduit $y = 4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Le point représentatif est noté A_0 sur la fig. 5. On a bien $xb' = 10^{-8,6} < K_s$.

En ajoutant 25,3 mg de calcaire dont la masse molaire est 100 g/mol, on augmente les concentration de calcium et de dioxyde de carbone dissout de $2,53 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Les nouvelles valeurs de y et x sont alors

$$y = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, \quad x = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Le nouveau point représentatif A_1 se situe bien sur la courbe de calcification (cf. fig. 5).

On sait que $b' = K_s/x = 1,66 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Alors $b = hb'/K_2 \ll b'$ et $a = hb/K_1$, donc, de $a+b+b' = y$, on tire

$$y \simeq a + b = \left(1 + \frac{h}{K_1}\right) b = \left(1 + \frac{h}{K_1}\right) \frac{hb'}{K_2}.$$

C'est une équation du second degré en h dont la solution est

$$h^2 + K_1 h - \frac{K_1 K_2 y}{b'} = 0 \Rightarrow h = \frac{K_1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_2 y}{K_1 b'}} - 1 \right) = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

d'où $\text{pH} = 6,96$.