

Influence des écarts à la loi de DITTMAR
sur la masse volumique de l'eau de mer :
détermination des volumes molaires partiels
de quelques constituants majeurs

par

J. CHANU et A. POISSON

Laboratoire de Thermodynamique des milieux ioniques et biologiques de l'Université
de Paris VII (France)

Laboratoire d'Océanographie physique de l'Université Pierre et Marie Curie.

Résumé

Des mesures systématiques du volume molaire partiel de quelques constituants majeurs de l'eau de mer ont été obtenues par une méthode densimétrique. Pour un certain nombre d'électrolytes des écarts notables vis-à-vis des valeurs admises jusqu'ici ont été mis en évidence.

Abstract

Partial molal volumes of some major constituents in sea-water have been measured by a densimetric method. For some of these electrolytes the values reported in this paper show a slight disagreement with previously published data.

* * *

Introduction

En thermodynamique, le volume d'un mélange homogène quelconque est une grandeur extensive. Si l'on admet que l'eau de mer est, en première approximation, un mélange d'électrolytes en solution aqueuse, l'application des idées de G.N. LEWIS [1907] permet de définir le volume molaire partiel \bar{V}_i d'un de ses constituants i par

$$(1) \quad \bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}, n_{\text{eau}}}$$

où n_i est le nombre de moles du constituant i présent dans le volume V d'eau de mer.

\bar{V}_i est, par définition, une grandeur intensive, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de la masse totale de chaque constituant mais de leur concentration relative dans le mélange. A température, pression et salinité données \bar{V}_i est donc parfaitement défini.

A notre connaissance, aucune détermination expérimentale directe des volumes molaires partiels dans l'eau de mer n'a été effectuée en dehors de celle de I.W. DUEBALL et P.K. WEYL [1967]. Toutefois le domaine étudié par ces auteurs ($0^\circ \text{C} \leq T \leq 25^\circ \text{C}$, $30 \text{‰} \leq S \leq 40 \text{‰}$) n'a pas été couvert en totalité par les mesures, la plupart des déterminations pour l'ensemble des salinités n'ayant été faites qu'à $24,5^\circ \text{C}$, et l'effet de la température n'ayant été mesuré entièrement qu'à 35‰ . Etant donné l'importance que revêt la connaissance précise de ces quantités partielles dans les problèmes posés par l'équation d'état

de l'eau de mer, il était essentiel de vérifier et de compléter ces résultats dans le domaine de température et de salinité de l'océan mondial.

Le présent travail rend compte des déterminations faites sur les chlorures de sodium, potassium, calcium, magnésium et sur le sulfate de sodium dans des eaux de mer de salinité 30 ‰, 35 ‰, et 38,4 ‰ à des températures de 5°, 15° et 25° C.

Méthode

Elle consiste à déterminer par des mesures densimétriques la variation de volume due à l'addition de quantités très bien connues du sel étudié. Cette technique ne pouvait pas être appliquée de la même manière à tous les sels utilisés car certains étaient hydratés, et parfois hydratés et hygroscopiques. Il a été nécessaire d'ajouter ces derniers sous forme de solution concentrée et de mettre en œuvre une technique de dosage chimique précise pour connaître la quantité de sel introduit. Dans le cas des sels anhydres, non hygroscopiques, des calculs élémentaires montrent que le volume molaire partiel peut s'écrire

$$(2) \quad \bar{V}_i = \frac{1}{\rho} \left[M_i - V \left(\frac{\theta}{\theta_1} \frac{\rho}{n_i} \right) P, T, n_{j \neq i}, n_{\text{eau}} \right]$$

où ρ est la masse volumique de l'eau de mer et V son volume, M_i est la masse molaire du sel i .

Pour les sels hydratés on obtient

$$(3) \quad \bar{V}_i = \frac{M_i}{\rho} + \frac{1000}{(m_i)} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{\bar{V}_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right] - \frac{V}{\rho} \left(\frac{\theta}{\theta_1} \frac{\rho}{n_i} \right) P, T, n_{j \neq i}$$

où (m_i) est la molarité de la solution concentrée du sel i que l'on utilise. Contrairement au cas précédent, ce second type de détermination implique l'évaluation du volume molaire partiel de l'eau dans l'eau de mer, \bar{V} , à partir des tables de KNUDSEN [1901], par une relation du type (2).

Résultats

Ils sont consignés dans le tableau ci-dessous. Chaque valeur figurant dans le tableau a été obtenue par interpolation graphique des points expérimentaux correspondant à des températures différant très peu de 5,00° C 15,00° C et 25,00° C.

Discussion

Le travail présenté ici est basé sur l'emploi d'une technique densimétrique alors que I. W. DUEBALL et P.K. WEYL avaient effectué leurs mesures à l'aide d'un dilatomètre en quartz. Un certain nombre de leurs résultats ont été confirmés, principalement pour les sels simples, mais des écarts plus importants ont été mis en évidence pour les sels hygroscopiques. De plus le coefficient de dilatation thermique des volumes partiels est parfois assez notablement différent de celui de ces auteurs.

Tableau
Volumes molaires partiels dans l'eau de mer. (ml/mole)

S (‰)	30,00			35,00			38,40		
	5,00	15,00	25,00	5,00	15,00	25,00	5,00	15,00	25,00
Na Cl	16,62	17,88	18,76	16,76	18,06	18,96	16,87	18,19	19,10
K Cl	27,20	28,36	29,12	27,31	28,53	29,30	27,38	28,66	29,45
Na ₂ SO ₄	15,28	18,12	19,94	16,12	19,00	20,84	16,60	19,48	21,36
Mg Cl ₂	17,86	18,54	18,92	18,16	19,04	19,64	18,42	19,48	20,26
Ca Cl ₂	21,64	23,00	23,98	22,14	23,54	24,58	22,58	24,02	25,10

L'erreur relative maximale sur ces valeurs se situe entre 0,3 % pour Na Cl et Mg Cl₂ et 0,8 % pour K Cl — Elle est de 0,4 % pour Ca Cl₂ et de 0,7 % pour Na₂ SO₄.

Le but principal de ce travail était de dresser un réseau complet d'isothermes et d'isohalines du volume molaire partiel d'un certain nombre de constituants majeurs de l'eau de mer, de manière à ce que, contrairement aux travaux précédents, les volumes avancés soient entièrement de nature expérimentale.

Références bibliographiques

- DUEDALL (I.W.) & WEYL (P.K.), 1965. — Apparatus for determining the partial equivalent volumes of salts in aqueous solutions. *Rev. of Scient. Instr.*, **36**, 4, pp. 528-531.
- DUEDALL (I.W.) & WEYL (P.K.), 1967. — The partial equivalent volumes of salts in seawater. *Limnol. and Oceano.*, **12**, 1, pp. 52-59.
- DUEDALL (I.W.), 1968. — Partial molal volumes of 16 salts in sea water. *Environ. Sc. Technol.*, **2**, 9, pp. 706-707.
- LEWIS (G.N.) & RANDALL (M.), 1961. — *Thermodynamics*. Second edition New York, Mc Graw-Hill. 723 p.

