

E.N.S.A.M.  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER

U.S.T.L.  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DU LANGUEDOC

DIPLOME D'ÉTUDES APPROFONDIES  
AGRONOMIE : OPTION PÉDOLOGIE

**ESSAIS DE CORRELATION  
ENTRE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE  
ET LA  
COMPOSITION IONIQUE DES SOLUTIONS  
DU SOL**

PAR JEAN-OLIVIER JOB

Mémoire de D.E.A. présenté en Juillet 1985 devant le jury d'examen :

MM.	E. SERVAT	ENSAM
	G. BOUTEYRE	CNABRL
	P. HERRMANN	ENSAM



- AVANT PROPOS -

Je voudrais remercier Monsieur E. SERVAT, Professeur à la Chaire de Sciences du sol à l'ENSA Montpellier, qui a bien voulu m'accepter dans son service.

Merci également à Monsieur P. HERMANN, Maître assistant à l'ENSAM et Monsieur G. BOUTEYRE, Responsable du Service des Etudes de Sols à la COMPAGNIE NATIONALE D'AMENAGEMENT DU BAS RHONE LANGUEDOC, Monsieur B. JAILLARD, Chargé de Recherche à l'INRA, Monsieur G. COCHONNEAU, Hydrologue et informaticien de l'ORSTOM, qui ont suivi et conseillé ce travail.

Un grand merci à Mesdames Siham ABDOU et Jeannette BERNAGOU, qui ont assuré la frappe, particulièrement ingrate de ce document.

Monsieur B. POUYAUD, Responsable du Laboratoire d'Hydrologie de l'ORSTOM à Montpellier a bien voulu m'accorder l'usage du matériel informatique nécessaire aux calculs. Je lui suis particulièrement reconnaissant.

-----

ESSAIS DE CORRELATION ENTRE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE  
ET LA COMPOSITION IONIQUE DES SOLUTIONS DU SOL.

- PRESENTATION -

Ce travail comporte deux parties distinctes et éventuellement séparables.

- La première fait le point théorique et pratique de la mesure de la conductivité électrique des solutions. Des appendices donnent les valeurs numériques utiles à un laboratoire des sols.
- Dans la deuxième partie nous avons essayé de trouver une formule permettant, quelle que soit la composition de la solution de sol envisagée, de vérifier la concentration ionique globale ( $Co$ ) à partir de la mesure de EC. Nous avons ensuite tenté d'écrire un programme de vérification de  $Co$  à partir de EC. Si  $C$  est la valeur estimée par calcul, il permet de trouver le signe de  $Co-C$ , et la valeur de  $(Co-C)/Co$  à 5% près. C'est sur cette valeur, que nous appellerons DC, que nous allons raisonner par la suite.
- Les résultats de la deuxième partie conduisent à l'élaboration d'un programme de calcul, utilisable sur Micral-30, IBM PC et compatibles, qui permet de vérifier les analyses des extraits de sol.

## Première partie : Données de base

- I - Rappel Théorique :
- a- Mobilité des ions.
  - b- Conductivité ionique équivalente.
  - c- Conductivité équivalente limite.
  - d- Conductivité équivalente pour une concentration C.
  - e- Conductivité électrique d'une solution, définition et mesure.
  - f- Unités.
  - g- Effet de la température.
  - h- Effet de la concentration :
    - conductivité
    - mobilité.

## II - Calcul de la Conductivité Electrique :

- a- Définitions fondamentales :
- 1 Activité ionique
  - 2 Force ionique
- b- Calcul de la conductivité à partir des données expérimentales :
- 1 Méthode empirique.
  - 2 Méthode de Kohlraush.
  - 3 Méthode de Mac Neal
    - . 3.1. Formules de type  $L = Kc^b$
    - . 3.2. Relations polynomiales
  - 4 Méthode d'Onsager-Fuoss.
    - . 4.1. effet électrophoretique.
    - . 4.2. effet de nuage ionique
  - 5 Méthode faisant intervenir la force ionique réelle du milieu

## III - Mesure et Utilisation de la Conductivité Electrique en Milieux Aqueux Naturels.

- a- Mesure de la conductivité :
- 1 Principe de la mesure.
  - 2 Pratique de la mesure.
- b- Utilisation de la conductivité électrique dans la vérification des bilans ioniques.
- 1 Mesure de la conductivité en solutions diluées.
  - 2 Essai de corrélation entre  $C_0$  et  $E_c$ .

## Appendices de la première partie

### I - Données fondamentales.

- a - Terminologie.
- b - Solution de référence KCl
- c - Données numériques concernant KCl.

### II - Ions appariés : calcul.

### III - Effet des ions $H^+$ et $OH^-$ sur la conductivité des solutions aqueuses.

## Deuxième partie : Essai de généralisation des formules $Co = f(EC)$

### I - Généralisation des formules de type $LnC = ALnE + B$

- a - Principe de la démarche : le paramètre d.
- b - Champ d'application des formules classiques.
- c - Moyens utilisés.
- d - Nombre de résultats consultés.
- e - Caractéristiques des résultats.
  - 1 Conductivité électrique.
  - 2 Proportion d'ions bivalents.

### II - Le traitement des données expérimentales :

- a - Classement par valeurs de d.
- b - Homogénéisation des données.
- c - Résultats.
- d - Conclusions.

### III - Calcul de la composition en sels :

- a - Introduction.
- b - Calcul de la composition des solutions.
- c - Vérification expérimentale.
- d - Commentaires.
- e - Vérification.
- f - Conclusion.

### IV - Considérations thermodynamiques.

- a - Introduction.
- b - Utilisation des activités pour le calcul des conductivités.
- c - Application au calcul de EC.
- d - Résultats.
- e - Discussion.
- f - Application aux échantillons naturels.

V - Conclusions :

- a - Limites de confiance des formules.
- b - Conclusions.

Appendices de la deuxième partie.

I - Inventaire des programmes dBaseIII.

II - Détail de quelques programmes PRG.

- a - Regression entre deux valeurs X et Y quelconques.
- b - Utilisation du tableau des valeurs de Co par intervalle de d.
- c - Emploi des formules B, C, D, sur échantillons de référence.
- d - Comptage du nombre de formules applicables.
- e - Calcul des valeurs de Co par les formules de RICHARDS, CAMPBELL, BOUTEYRE, LOYER, MACNEAL et MARION-BABCOCK.

III - Programmes réalisés en Basic pour cette étude.

- a - Programme DEA1
- b - Programme ADAMS2

IV - Exemple de fichier DBF : ENTIERO6.DBF

V - Vérification des analyses par le calcul.

- a - Programme de vérification : PRONOSTIC.BAS.
- b - Exemple de calcul et d'édition des résultats.

- ABREVIATIONS -

{ }	Concentrations en me/l
( )	activités
e	charge de l'électron
E	champs électrique
z <sub>i</sub>	valence
η	viscosité
μ <sub>o</sub>	mobilité ionique
λ <sub>o</sub> , λ <sub>o</sub>	conductivité équivalente limite (solution idéale) pour un ion
λ <sub>c</sub> , λ <sub>c</sub>	conductivité équivalente à la concentration C pour un ion
L <sub>MA</sub>	= conductivité électrique du sel MA
LoMA	= conductivité équivalente limite du sel MA
f <sub>t</sub>	facteur de correction de température
f <sub>2</sub>	fugacité d'un soluté
γ	coefficient d'activité
ε	constante diélectrique d'un solvant
T	température absolue
I	force ionique
R, R <sub>k</sub>	résistance (Ω), résistance spécifique
ρ	résistivité (Ω x cm)
ΔG	énergie libre
SC, SA	somme des cations, anions d'une solution (mc/l)
E <sub>c</sub> , E <sub>C</sub>	conductivité électrique calculée
Co	valeur expérimentale de (SC + SA)/2
C	valeur de Co estimée
ΔC, DC	écart (Co - C) x 100/Co
ΔE <sub>C</sub> , DEC	écart (E <sub>c</sub> - E <sub>m</sub> ) x 100/E <sub>c</sub>
E <sub>m</sub>	conductivité électrique mesurée.
Na <sup>+</sup>	équivalent de l'ion Sodium
1/2 Mg <sup>++</sup>	équivalent de l'ion Magnesium.

PREMIERE PARTIE

ERRATUM

p.3	1.21 22	lire :	courant rapportée	au lieu de courant au lieu de rapporté
p.4	1. 7	lire	interactions	interractions
p.6	1.1 1.22	lire	équivalentes plongeant	équivalente plongant
p.8	1.30	lire	au moins	Au moins
p.9	1.16	lire	locl	au lieu de locl <sup>-</sup>
p.10	1.24	"	$l_K^{n_K} l_{KCl} / (1-n_K)$	
p.13	1.26	"	= (a)/ c	= c / (a)
p.16	1.10	"	10 mScm <sup>-1</sup>	10 Scm <sup>-1</sup>
p.17	1.24	"	50 me/l	50 meq/l
p.18	1.16 1.24 1.27	lire " "	connait concentrations puis l <sub>Na</sub> , l <sub>K</sub> , l <sub>Cl</sub>	au lieu de connait, concentration puis l <sub>Na</sub> l <sub>K</sub> l <sub>Cl</sub>
p.21	1.9	"	suivante (me/l):	suivante :
p.23	1.1,2 1.2 1.12 1.29	" " " "	ion i lorsque aqueuse type	ion I l'orsque acqueuse type.
p.33	1.32 1.33	" "	µScm <sup>-1</sup> me/l	mScm <sup>-1</sup> e/l
p.34	1.4 1.46	lire "	me/l Ec(NaCl)=	au lieu de mε/L Ec NaCl
p.37	1.12 1.23,25	" "	p75 mmol/l	p. ) mm/l
p.39	1 3,6	"	Ca <sub>1</sub> , Ca	CA1, CA
p.40	1.6,13,16,17 19	"	CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , HCO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> , So <sub>4</sub> , HCo <sub>3</sub>
p.42	1.6	"	lbl	b
p.47			intervertir les légendes des figures 3 et 4	
p.49	1.19 1.27	lire "	existence erronnée	au lieu de existence erronnée
p.50	1.27		Colonne 6 ligne tableau 25 au lieu de tableau	

- Chapitre I -

I. Rappel Théorique

a. Mobilité des ions:

Au sein d'un liquide, un ion de charge  $q$  soumis à un champ électrique  $E$  sera soumis à une force  $F$  telle que:

$$(1) \quad F_1 = q \cdot E = Ze \cdot E \quad \text{avec: } q = \text{charge de l'ion.}$$
$$z = \text{valence.}$$
$$e = \text{charge de l'électron.}$$
$$E = \text{champ électrique.}$$

On démontre qu'une force de friction  $F_2$  s'oppose à  $F_1$  de manière à communiquer à l'ion une vitesse limite  $v_0$  atteinte lorsque  $F_2 = F_1$ , telle que:

$$(2) \quad F_2 = 6\pi\eta r v_0 \quad \text{avec: } \eta = \text{viscosité du milieu.}$$
$$r = \text{rayon hydraté de l'ion.}$$
$$v_0 = \text{vitesse limite.}$$

de (1) et (2) on tire :

$$v_0 = \frac{Ze \cdot E}{6\pi\eta r}$$

La quantité  $Ze/6\pi\eta r$  est appelée la mobilité de l'ion donnée (soit  $\mu_0$ ). On l'exprime en  $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  pour un gradient de potentiel égal à 1. C'est de la mobilité des ions que dépend le passage du courant électrique à travers une solution. Les mobilités de quelques ions en micron/sec. sont données dans le tableau 1.

Tableau 1: Mobilité de quelques ions (25°C en micron sec.<sup>-1</sup> volt<sup>-1</sup> cm<sup>+1</sup>).

Cations :	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup> <sup>1/2</sup>	Ca <sup>++</sup> <sup>1/2</sup>	Fe <sup>++</sup> <sup>1/2</sup>
	: 34.97	: 3.87	: 5.01	: 7.35	: 5.30	: 5.95	: 5.35
Anions :	OH <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> <sup>1/2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> <sup>1/2</sup>	
	: 20.0	: 4.45	: 7.63	: 7.14	: 7.2	: 7.98	:

Indépendamment du rayon ionique à l'état hydraté et de la charge de l'ion, la mobilité diminue avec la force ionique du milieu (à température constante).

b. Conductivité ionique équivalente:

Si on raisonne sur une espèce ionique  $i$ , existant dans un liquide où un champ électrique est appliqué entre deux électrodes planes et parallèles de surface  $S$ , les ions balayent pendant 1 seconde un volume égal à:

$$\vartheta = v_0 \cdot S$$

Si  $c$  est la concentration en équivalent-gramme par unité de volume, la quantité d'ion transportée en 1 seconde sera:

$$q = \vartheta \cdot c = v_0 \cdot S \cdot c = \mu_0 E \cdot S \cdot c$$

et l'intensité du courant ainsi produit sera (si on appelle  $F = 1$  Faraday):

$$i = \mu_0 E \cdot S \cdot c \cdot F$$

Le courant produit par unité de surface et par unité de champ, soit:  $i/ES$  sera égal à  $\mu_0 c F$ . Cette grandeur fondamentale est appelée conductivité électrique de la solution. Elle mesure l'aptitude d'une solution d'un sel donné comprenant deux ou plusieurs ions à transporter un courant  $i$  lorsqu'elle est soumise à un champ  $E$  appliqué entre deux électrodes de surface  $S$ . On la note  $L_c$ . Elle est souvent rapportée à l'unité de concentration soit:

$$i/ESc = \mu_0 F$$

on l'appelle alors conductivité équivalente et on la note  $L$  ou  $\lambda$

- Dans le cas d'un électrolyte fort, comme NaCl en solution diluée :

$$L_{\text{NaCl}} = F (\mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Cl}}) = l_{\text{Na}^+} + l_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

La formule (3) n'est valable que lorsque peuvent être considérées comme additives les conductivités spécifiques de chacun des ions, c'est-à-dire en milieu infiniment dilué, lorsque chaque ion en solution possède son indépendance thermodynamique et électrique, c'est-à-dire lorsque les interactions sont négligeables. Dès que les concentrations deviennent différentes des activités, la mobilité des ions, donc leur conductivité électrique n'est plus proportionnelle à la concentration.

c) Conductivité équivalente limite:

Il est donc nécessaire de définir un état de référence pour lequel la conductivité de chacun des ions a une valeur définie.

C'est la conductivité équivalente limite qui est, pour un ion ou pour un sel donné, la conductivité extrapolée pour une dilution infinie, d'une solution contenant 1 équivalent gramme de corps/litre. On la note  $\lambda_0$  (lambda, ou ici  $L_0$ ).

La température de référence est 25°C et le solvant est l'eau :

$$\text{exemple } L_0(\text{Ag NO}_3) = 133.26 \text{ (en microSiemens cm}^{-1} \text{ meq}^{-1}\text{)}$$

Par définition on a aussi :

$$L_0(\text{Ag NO}_3) = l_0 \text{ Ag}^+ + l_0 \text{ NO}_3^-$$

On peut calculer les conductivités de chacun des ions, à partir des combinaisons salines. Ceci est vrai pour les solutions à n'importe quelle concentration, pourvu qu'il y ait dissociation totale en ions: ( voir tables 2 et 3) .

Table 2: Conductivités équivalentes limites de quelques ions: (à 25°,  $l_0$  est donné en  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1} \cdot \text{meq}^{-1}$ )

Ion	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)
H <sup>+</sup>	-	-	350	350	349,8
K <sup>+</sup>	73,5	73,5	74,5	-	73,5
Ca <sup>++</sup>	59,5	59	60	-	59,5
Mg <sup>++</sup>	53,05	53,1	-	-	-
Na <sup>+</sup>	50,1	50,1	50,9	-	50,1
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	37,1	-
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	35,5	-
OH <sup>-</sup>	-	198	192	-	197,6
Cl <sup>-</sup>	76,3	76,3	75,5	-	76,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5	71,5	70,6	-	71,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	44,5	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	80	-	-	-	80,0
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	69,3	-	-	-	-

Références:

- |                                     |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 0. ROBINSON et STOKES (1970)        | 3. MARION et BABCOCK (1975) |
| 1. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR (1962) | 4. LANTROPOV (1972)         |
| 2. SMITHONIAN PHYS. TABLES (1963)   |                             |

d) Conductivité équivalente à la concentration c : On peut mesurer, ou calculer la conductivité d'une solution contenant n moles d'un composé donné i et la rapporter à une mole. On obtient une valeur appelée conductivité équivalente à la concentration c notée  $L_c$  ou  $\lambda_c$  \*

\* On notera  $L_c$  la conductivité équivalente d'un sel électrolyte, soit NaCl par exemple, et  $l_c$  la conductivité équivalente pour une concentration c d'un ion seul, soit Na<sup>+</sup> par exemple.

Table 3.: Conductivités équivalentes de quelques sels simples à 25° C

( $L_c$  en  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1} . \text{meq}^{-1} . \text{l}^{+1}$ )

Sel	$L_0$	$L_{0,1}$	$L_1$	$L_{10}$	$L_{100}$	$L_{1000}$	$L_{2000}$	$L_{3000}$	$L_{5000}$
CaCl <sub>2</sub>	135,8	134	130	120,3	9,7102,5	1178,5	127 67,4	-	47,4
KCl	149,7	148,5	146,6	140,9	84128,9	81113	8,8 106	101,6	-
KHCO <sub>3</sub>	118	-	115	110,1	-	-	-	-	-
KNO <sub>3</sub>	147	145,8	143,6	137,3	8,2121,7	109 93,5	10,1 80,6	71,2	-
MgCl <sub>2</sub>	129,4	127,3	123,6	114	10,3 97	1211 71,4	14 -	-	-
NaCl	126,4	125,4	123,5	118,2	9,4106	1311 86,2	11,6 75,1	65,5	49,5 ✓
1/2Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	129,9	128,4	124	112,4	11,090,5	169 59,0	46,5	-	-
1/2MgSO <sub>4</sub>	133,05	127,53	115,9	88,47	12,357,8	311 33,62	29,7 24,9	18,7	10,2 ✓
1/2CaSO <sub>4</sub>	-	133,6	121,3	99,5	-	-	-	-	- ✓
1/2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	130	111,8	11,884,9	189 52,8	40	31,5	-
1/2K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	154,5	134,2	9,2109,3	12,2 82,1	72,4	64,6	49,8

note: Les indices 0 ,0,1 etc. représentent la concentration en sel en me /l.

e) Conductivité électrique d'une solution: définition et mesure.

Compte tenu de ce qui précède, on appellera conductivité électrique d'une solution complexe la valeur  $L_m$  définie par :

$$L_m = \sum l_i C_i \quad (5)$$

Comme dans la pratique on ne peut pas considérer les conductivités de chaque composants séparément, on mesure simplement la conductivité d'un milieu complexe en l'assimilant à un conducteur de section  $S$  plongeant dans le liquide et en appliquant la loi d'Ohm, on aura donc :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \rho \times k$$

$k$  ( en  $\text{cm}^{-1}$  ) est la constante de cellule dépendant de la géométrie des électrodes utilisées .

f) Unités:

On emploie les définitions et unités suivantes:

Conductivité équivalente : (notée  $L_c$ ) conductivité électrique d'une solution contenant  $c$  équivalent-grammes de cet électrolyte rapportée à 1 équivalent.

$$\text{exemple : } L_{0,1} (\text{MgSO}_4) = 127.5 \text{ S} \times \text{cm}^{-1} \text{ (} c = 0,1 \text{ me /l)}$$

$$L_{5000} (\text{MgSO}_4) = 10.2 \text{ S} \times \text{cm}^{-1} \text{ (} c = 5000 \text{ me /l)}$$

Conductivité équivalente limite: c'est la valeur de  $L_c$  extrapolée pour une concentration nulle. Dans un solvant donné, en général l'eau c'est une constante pour un ion donné (ou électrolyte donné).

g) Variation de la conductivité en fonction de la température.

La température modifie l'agitation, le degré d'hydratation des ions et la viscosité du milieu. Il en résulte que la mobilité des ions, et par suite la conductivité électrique du milieu varie considérablement avec la température. La loi générale (KOHLEAUSCH) est de la forme:

$$L_T = L_{T_0} (1 + a (T - T_0) + b (T - T_0)^2 + \dots)$$

avec  $a = 0.0164$  pour les acides forts.

$a = 0.0190$  pour les bases fortes.

$a = 0.022$  pour les sels.

Les valeurs de a permettent de connaître la variation de  $L$  en première approximation. Le coefficient b obéit à une loi de variation plus complexe, dépendant de celle de a. Suivant la nature de l'électrolyte, le gradient de température varie de 2 à 6%. On utilise en pratique<sup>+</sup> un coefficient de correction  $f_t$  défini par :

$$L_{25^\circ} = f_t \times l_t$$

Table 4: (d'après RICHARDS : Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali soils. Handbook No. 60, USDA 1954).

$t^\circ\text{C}$	$f_t$	$t^\circ\text{C}$	$f_t$	$t^\circ\text{C}$	$f_t$
15	1.247	-	-	-	-
16	1.218	21	1.087	26	0.979
17	1.189	22	1.064	27	0.960
18	1.163	23	1.043	28	0.943
19	1.136	24	1.020	29	0.925
20	1.112	25	1.000	30	0.907

+ pour les solutions de sol.

On peut d'ailleurs, pour une température comprise entre 18° et 25°C et lorsque les calculs doivent être traités automatiquement calculer  $f_t$  par:

$$f_t = 0.0232 T^\circ + 1.577 \quad (r=0.9991)$$

On obtient ainsi les valeurs de  $f_t$  avec une approximation meilleure que 0.3% ce qui est largement suffisant dans la plupart des cas.

h) Effet de la concentration du milieu:

- Ce problème peut être abordé de plusieurs manières, en étudiant soit:

1. La variation de la conductivité équivalente avec la concentration.
2. La variation de la mobilité des ions avec la concentration.

1- Variation de la conductivité ionique avec la concentration:

La conductivité propre d'un milliéquivalent d'électrolyte à température constante, diminue lorsque la concentration totale du milieu augmente. (voir table 5).

Table 5: Variation de la conductivité équivalente avec la concentration (exemple KCl 25°C : C en meq/l et  $L_0 = 149.7$ ).

C	:	0.1	:	0.2	:	0.5	:	1.0	:	2.0	:	5.0	:	10.0
$L_c$	:	148.6	:	148.2	:	147.4	:	146.6	:	145.4	:	143.2	:	140.9
$(L_0 - L_c)C^{-1/2}$	:	3.	:	3.4	:	3.2	:	3.1	:	3.0	:	2.9	:	2.8
C	:	20.0	:	50	:	100	:	200	:	500	:	1000	:	2000
$L_c$	:	138.0	:	133.2	:	129.0	:	124.8	:	117.8	:	113.1	:	101.6
$(L_0 - L_c)C^{-1/2}$	:	2.6	:	2.3	:	2.1	:	1.8	:	1.4	:	1.2	:	0.9

La conductivité équivalente varie comme:

$$L_c = L_0 - AC^{1/2}$$

$L_c$  = Cond. équivalente à la concentration C.

$L_0$  = Cond. équiv. limite (dilution infinie).

↳ Au moins aux faibles concentrations (KOHLEAUSCH).

La variation de  $L_c$  avec la concentration est donnée pour quelques ions dans la table 6:

C (meq/l)	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20	50
H <sup>+</sup>	350	-	-	347,6	341,6	-	341,7	340	336,8	331,2
K <sup>+</sup>	73,5	72,8	72,7	72,3	71,9	71,3	70,2	69	67,6	65,1
Ca <sup>++</sup>	59,5	58,5	57,8	56,8	55,6	54,0	51,2	48,5	45,3	40,7
Mg <sup>++</sup>	53,1	51,5	51,0	50	48,9	47,4	44,7	42,2	39,0	34,9
Na <sup>+</sup>	50,1	49,8	49,5	49,2	49	48	47,4	46,4	45,1	43,1
=====										
OH <sup>-</sup>	198	-	-	196,4	195,7	192,8	181,7	177,4	168,6	-
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	80	76,03	74,6	71	67	61,84	53,4	46,27	39,52	38,6
Cl <sup>-</sup>	76,3	75,6	75,5	75,1	74,7	74,1	73	71,8	70,4	67,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5	-	-	70,4	69,94	-	68,28	63,8	-	61,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5	44,23	44,0	43,8	43,4	43,1	42,0	41,08	39,6	-

Tableau 6 : variation de la conductivité équivalente avec la concentration.

$$L_{oCl} = L_{oK} + 2,80$$

Note : Ce tableau a été établi en supposant que  $L_{oCl} = L_{oK} + 2,80$  quelle que soit la concentration, puis par calcul de proche en proche à partir des conductivités équivalentes des sels simples (MASSON : Guide du Chimiste) .

2- Variation de la mobilité des ions avec la concentration :

Lorsque un sel est mis en solution, la mobilité de chacun de ses ions étant différente chacun transportera un part différente de courant d'une électrode à l'autre.

Pour caractériser la part que chacun des ions prend au transport d'électricité, on définit un nombre de transport  $n_I$  tel que si un électrolyte se présente sous la forme  $M^+ A^-$  on ait :

$$\frac{U_M}{U_A} = \frac{n_M}{n_A} \quad \text{et} \quad n_A + n_M = 1$$

En fait on mesure les nombres de transport en faisant le rapport entre la masse ionique libérée à une électrode et la masse totale des ions mis en liberté par électrolyse ( d'où la relation  $n_A + n_M = 1$  ) .

Table 7 : Nombre de transport de quelques ions à 18°C, pour diverses concentrations (me /l).

ion	5	10	20	50	100	200	500	sel
H <sup>+</sup>	0.832	0.833	0.833	0.834	0.835	0.837	0.840	HCl
Na <sup>+</sup>	0.396	0.396	0.396	0.395	0.393	0.390	0.382	NaCl
K <sup>+</sup>	0.496	0.496	0.496	0.495	0.494	-	-	KCl

ion	1000	2000	2500	3000	4000	5000	-	sel
H <sup>+</sup>	0.844	-	0.824	-	-	-	-	HCl
Na <sup>+</sup>	0.369	-	-	0.350	-	-	-	NaCl
K <sup>+</sup>	-	-	0.473	-	-	-	-	KCl

Réf.: LANTROPOV : Théorique Electrochemistry.

Utilisation des nombres de transport pour le calcul de conductivités équivalentes limites :

exemple : KCl

On connaît  $L_{KCl}$  à différentes concentrations, on connaît  $n_K = 0.496$  on en déduit  $l_{Cl}$  et  $l_K$  par le calcul suivant :

$$L_{KCl} = l_K + l_{Cl} \quad (6)$$

$$L_{KCl} = n_K l_K + (1-n_K) l_{Cl} \quad (7)$$

de (6) et (7) on tire :

$$l_{Cl} = L_{KCl} / (1-n_K) \text{ et } l_K = n_K L_{KCl} / (n_K + 1) \quad (1-2)$$

Ce qui donne les valeurs trouvées dans le tableau 8.

Table 8 : Calcul de la conductivité équivalente d'ions séparés à partir de la conductivité équivalente du sel.(C en meq/l).

C	$L_{KCL}$	$l_K$	$l_{CL}$	$l_{CL} - l_K$
0	149,8	74,3	75,5	1,2
0,1	148,5	73,6	74,8	1,2
0,2	148,2	73,5	74,7	1,2
0,5	147,4	73,1	74,7	1,2
1,0	146,6	72,7	73,9	1,2
1,5	145,7	72,3	73,4	1,1
2,0	145,4	72,11	73,3	1,2
2,5	144,4	71,6	72,8	1,2
3,0	143,4	71,2	72,3	1,1
5,0	143,1	71,0	72,1	1,2
10	140,9	69,9	71,0	1,1
20	138,0	68,4	69,5	1,1
25	135,2	67,0	68,1	1,1
50	133,2	65,9	67,2	1,3
100	129	63,7	65,3	1,6
200	124	61,2	62,7	1,5
500	118	57,0	60,9	3,9
1000	113	53,4	59,5	6,1
2000	106	50,1	55,8	5,7
3000	101	48,0	53,4	5,4

On voit qu'en calculant de cette manière, on trouve que  $L_{oCl} - L_{oK} = 1,2$  à peu près jusqu'à  $C=25$  meq/l puis cette différence augmente progressivement.

Ces deux manières d'opérer par la formule de KOHLRAUSCH et par l'intermédiaire des nombres de transport conduisent à des résultats numériques légèrement différents.

- Conclusions du chapitre I -

Nous avons vu dans ce premier chapitre les définitions fondamentales. Il en ressort que seules sont connues avec précision les valeurs de la conductivité électrique pour un équivalent d'un ion donné à une concentration très faible. Toutes les autres valeurs, conductivité équivalente d'un ion ou d'un sel à concentration plus élevée sont sujettes à des erreurs dues au mode même de leur calcul. Ce mode de calcul sera précisé dans le chapitre suivant.

- Chapitre II -

LES METHODES DE CALCUL DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

a) Définitions fondamentales :

- 1- L'activité ionique.
- 2- Force ionique.

b) Calcul de la conductivité à partir des données expérimentales :

- 1- Méthodes empiriques.
- 2- Méthodes de MacNeal.
- 3- Méthode à partir des conductivités équivalentes.
- 4- Méthode d'Onsäger-Füoss.
- 5- Méthodes faisant intervenir la force ionique réelle du milieu.

a - Définitions Fondamentales.

1- Activité ionique:

Les lois thermodynamiques et en particulier la loi d'action de masse sont basées sur les activités et non les concentrations. Il faut donc définir en premier lieu ce qu'est l'activité. La démarche théorique est la suivante :

On sait que pour un gaz parfait on définit une fonction énergie libre G (dont on ne peut déterminer que les variations entre deux états 1 et 2) par la formule :

$$\Delta G = RT \text{ Ln } P_2/P_1$$

on : R = Constante des gaz parfaits.

$P_2$  = Pression molaire partielle dans l'état 2.

T = Température absolue.

$P_1$  = Pression molaire partielle du même gaz dans l'état 1.

Par analogie on introduit pour les solutions liquides la fonction G telle que :

$$\Delta G = RT \text{ Ln } f_2/f_1$$

f étant une fonction appelée fugacité, telle que , p étant la tension de vapeur du liquide, le rapport f/p tend vers 1 si p tend vers 0.

Par définition l'activité d'un soluté sera prise comme étant le rapport de sa fugacité en l'état considéré à sa fugacité dans un état de référence.

L'activité d'un soluté est donc un nombre sans dimension. On note les activités entre parenthèses soit: (a), et les concentrations entre crochets soit: {c} .

La détermination des activités se fait par la mesure de la variation de l'énergie libre d'une réaction. Si K est la constante d'équilibre d'une réaction,  $\Delta G = - RT \text{ Ln } K$ , la mesure de K permet celle de  $\Delta G$  et par suite celle de  $f_2/f_1$ .

Pour permettre le calcul des coefficients d'activité, définis par  $\gamma = \{c\}/(a)$  on convient que pour un ion en solution la valeur de l'activité tend vers celle de la concentration si, et seulement si, la concentration de tous les solutés tend vers 0.

$\gamma = \{c\}/(a)$

L'approche des activités par ce moyen est laborieux, car on ne peut déterminer que des rapports ou des produits d'activité (par l'intermédiaire de K).

## 2- Force Ionique:

Une approche plus simple et d'utilisation plus générale consiste à définir une force ionique, notée I, pour chaque milieu. Cette force ionique est par définition :

$$I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$$

avec  $c_i$  = concentration de chaque ion de charge Z.

On effectue pour chaque milieu le calcul de I par sommation et on obtient un nombre (généralement en  $\text{mL}^{-1}$  ou  $\text{mmL}^{-1}$ ) proportionnel à la teneur globale en ions. Debye-Hückel ont proposé une formule qui permet de calculer le coefficient d'activité  $\gamma$  d'un ion à partir de la force ionique du milieu, c'est à dire dès que l'on connaît les concentrations de chaque ion.

$$\log \gamma_i = - AZ_i^2 I^{1/2} \quad \text{avec } I = \text{force ionique du milieu.}$$

$$A = 1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{2/3} \approx 0,51$$

(eau 25°C).

$\epsilon$  = constante diélectrique  
du solvant.

T = température absolue.(°K)

On obtient une valeur pour les ions monovalents et une autre pour les ions bivalents dans une même solution.

Cette formule a été remaniée par Debye-Hückel eux-mêmes puis par GÜNTELBERG et par DAVIES pour couvrir la gamme de concentration la plus large possible, et tenir compte de la différence de comportement de chaque ion.

DEBYE - HÜCKEL	$\log \gamma = - AZ^2 I^{1/2}$	si $I < 0,5 \text{ mmL}^{-1}$
	$\log \gamma = - AZ^2 I^{1/2} / (1 + Ba I^{1/2})$	si $I < 100 \text{ mmL}^{-1}$
GÜNTELBERG	$\log \gamma = - AZ^2 I^{1/2} / (1 + I^{1/2})$	si $I > 100 \text{ mmL}^{-1}$
DAVIES	$\log \gamma = - AZ^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0,3I \right)$	si $I < 500 \text{ mmL}^{-1}$

$\underline{a}$  étant un paramètre dépendant des degrés d'hydratation de chaque ion appelé rayon ionique effectif, c'est à dire de sa taille ionique et de la concentration du milieu, (voir Kielland, Journal of American Chemical Society 59, 1675 (1937). Pour les valeurs " $\underline{a}$ " de chaque ion, B étant égal à 0.329 pour une solution aqueuse à 25°C.

Pour les ions intéressant principalement l'analyste des sols, les valeurs de  $\underline{a}$  sont données dans la table 9: ( $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$ ).

Table 9 : de Stumm & Morgan "Aquatic Chemistry" à partir des données de Kielland op.cit.

Ion	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>
a(A°)	9	3	9	8	6	5	4	4	4	3
$\gamma(I=1\text{mmol}^{-1})$	0.97	0.96	0.74	0.87	0.87	0.87	0.93	0.93	0.87	0.9
$\gamma(I=100\text{mmol}^{-1})$	0.83	0.76	0.18	0.45	0.40	0.38	0.77	0.77	0.36	0.76

On voit clairement, à partir de ces données, que les ions Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> auront une activité très différente de leur concentration dès que la force ionique augmente. On reviendra sur la signification chimique, et sur l'existence d'ions appariés plus loin. Par contre Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ont des coefficients d'activité variant moins, ce qui rend plus facile l'étude des solutions de ce sel simple.

Les coefficients  $\underline{a}$  sont également utilisables, dans la formule d'Onsager-Füoss, qui permet le calcul de la conductivité équivalente à des concentrations diverses, à partir de la conductivité limite:

On retiendra 1) que si:  $I < 20 \text{ mmol}^{-1}$  la solution est dite diluée, le coefficient d'activité des ions monovalents est à peu près égal à 1 et celui des ions bivalents à 0.85.\*

2) que si:  $20 < I < 200 \text{ mmol}^{-1}$  il y a appariement des ions, le coefficient d'activité des ions diminue. On notera que les formules de Debye-Hückel et de Guntelberg ne prennent pas en compte les paires d'ions.

3) que si:  $I > 200$  la solution est dite concentrée.

\* Voir GARREL R.M., CHRIST C.L. 1967. Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars, p. 62 et suivantes.

b - Calcul de la conductivité à partir des données expérimentales :

1. Méthodes empiriques :

De nombreuses mesures de conductivité électrique ont été faites sur des solutions salées de concentrations variées et des régressions ont été calculées entre les valeurs de la conductivité expérimentale et celles de la concentration équivalente. Parmi les différentes relations proposées on peut retenir :

1. Bouteyre	:	(1981)	$C_o = 7.17 E_c^{1.15}$	pour $E_c$ inf. à 100 m Scm <sup>-1</sup>
2. Campbell	:	(1948)	$C_o = 10.37 E_c^{1.065}$	pour $E_c$ inf. à 70 m Scm <sup>-1</sup>
3. Le Brusq Loyer	:	(1982)	$C_o = 8.9 E_c^{1.075}$	pour $E_c$ inf. à 60 m Scm <sup>-1</sup>
4. Mac Neal	:	(1970)	$C_o = 12.88 E_c^{1.00} - 3.61$	pour $E_c$ inf. à 10 m Scm <sup>-1</sup>
5. Marion-Babcock	:	(1975)	$C_o = 9.76 E_c^{1.055}$	pour $E_c$ inf. à 4 m Scm <sup>-1</sup>
6. Richards (1)	:	(1954)	$C_o = 9.924 E_c^{1.091}$	pour $E_c$ inf. à 50 m Scm <sup>-1</sup>
7. Richards (2)	:	(1954)	$C_o = 10.1 E_c^{1.00}$	pour $E_c$ inf. à 4 m Scm <sup>-1</sup>

Formules dans lesquelles  $E_c$  est la conductivité électrique mesurée en mS et C la concentration ionique totale en me/l.

L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne donnent des coefficients de corrélation  $C_o/E_c$  proches de 1 que si l'on opère sur des solutions de composition relative constante, à force ionique variable, ou bien si on opère sur une plage de concentration limitée, avec des solutions de compositions diverses.

Il y a donc deux paramètres à prendre en considération lorsque l'on veut établir une relation entre la concentration  $C_o$  et la conductivité électrique  $E_c$  : d'une part la force ionique d'autre part la composition relative des solutions. Ainsi si l'on compare les valeurs de  $C/E_c$  pour différentes valeurs de  $E_c$  (Tab.10) on s'aperçoit qu'il y a d'importants écarts, ceci parce que les solutions utilisées pour établir les relations  $C = f(E_c)$  ont des compositions relatives en ions très différentes. C'est la raison pour laquelle ces formules sont inutilisables dans la pratique et que d'autres approches ont été cherchées. Ce sont ces approches plus rationnelles que nous allons examiner maintenant.

Table 10: Valeurs de  $C/E_C$  pour différentes valeurs de  $E_C$  ( $mScm^{-1}$ ).

Co/Ec	Ec	0,1	0,2	0,5	1,0	5,0	10	20	50
Campbell		8,9	9,3	9,9	10,3	11,5	-	-	-
Richards		-	-	-	9,9	11,5	12,2	13	14,1
Marion/Babcock		8,6	8,9	9,4	9,7	10,6	11,1	11,5	12,1
Mac Neal		-	-	-	9,3	12,2	12,5	-	-
Le Brusq-Loyer		7,5	7,9	8,5	8,9	10,0	10,6	11,1	11,9
Moyenne		8,3	8,7	9,3	9,6	11,1	11,6	11,9	12,7

2. Calcul de la conductivité à partir de sels simples:(formule de Kohlraush).

De la conductivité équivalente des sels simples on déduit celle des ions en supposant que les nombres de transport ne varient pas avec la concentration, on en déduit pour chaque ion la variation de  $l_C$  suivant la formule de Kohlraush. On obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 l_{Ca} &= - 2,742 \times c^{1/2} + 58,494 & r &= - 0,987 \\
 l_{Mg} &= - 2,717 \times c^{1/2} + 51,819 & r &= - 0,987 \\
 l_{Na} &= - 0,971 \times c^{1/2} + 49,63 & r &= - 0,988 \\
 l_{Cl} &= - 1,187 \times c^{1/2} + 75,9 & r &= + 0,995 \\
 l_{SO_4} &= - 6,363 \times c^{1/2} + 74,05 & r &= - 0,926 \text{ de } 0 \text{ à } 50 \text{ meq/l} \\
 l_{SO_4} &= - 10,872 \times c^{1/2} + 78,83 & r &= - 0,994 \text{ de } 0 \text{ à } 10 \text{ meq/l} \\
 l_{SO_4} &= - 12,035 \times c^{1/2} + 79,44 & r &= - 0,997 \text{ de } 0 \text{ à } 5 \text{ meq/l} \\
 l_{HCO_3} &= - 1,079 \times c^{1/2} + 44,42 & r &= - 0,997
 \end{aligned}$$

formules utilisables de 0 à 50 meq/l

On emploie ces formules en prenant pour valeur de  $c$  la concentration ionique totale et non pas la concentration ionique libre égale à  $c$  moins la somme des ions appariés.

On calcule la conductivité d'une solution de la manière suivante :

- pour chaque ion on calcule :  $l_i = a c_i^{1/2} + b$
- puis ..... :  $L_i = c_i l_i$
- puis ..... :  $E_{cal} = \sum L_i$

Note: Les calculs sont basés sur les données de la littérature pour des sels simples et pour  $l_{Cl} = l_K + 2.80$  pour obtenir les conductivités élémentaires des ions simples. On suppose dans ce calcul que chaque ion se comporte en solution complexe de la même manière qu'en solution de sel simple ce qui est une approximation très grossière.

Exemple d'application pour deux échantillons No.1388 et 1244 (concentration en meq/l, E en mScm<sup>-1</sup>)

No.	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	E exp.:	E cal.
1388	14.6	2.0	1.0	2.3	1.4	6.6	11.9	1.74	1.77
1244	4.7	13.3	32.2	0.3	0.3	45.7	4.3	4.11	4.01

3. Méthodes à partir des solutions salées simples:(Méthodes de Mac Neal).

Le principe est le suivant: On connaît les valeurs de conductivité équivalente  $L_{Na}$  de solutions salines simples en fonction de leur concentration. On choisit des sels combinants les ions  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{=}$ .

- On connaît expérimentalement:  $L_{NaCl} = f(NaCl)$  (8)

- et.....:  $L_{KCl} = f(KCl)$  (9)

- d'autre part .....:  $l_{NaCl} = l_{Na} + l_{Cl}$

- on suppose que .....:  $L_{KCl} = l_K + l_{Cl} = 2l_K = 2l_{Cl}$  (10)

à toutes les concentration/(ce qui n'est qu'une approximation, comme nous l'avons vu plus haut).

Ces trois équations permettent de calculer une conductivité ionique  $l_{Na}$ ,  $l_K$  et  $l_{Cl}$  puis  $L_{Na}$ ,  $L_K$  et  $L_{Cl}$  et enfin  $E_{cal} = \sum L_i$ . Il faut noter qu'il y a une infinité de manières de faire ce calcul, ainsi par exemple si on part de:

$$L_{1/2K_2SO_4} = b$$

d'où l'on déduit:

$$1/2 L_{SO_4} = b - l_K \quad (1)$$

mais on peut prendre un autre chemin, par exemple on part de:

$$\begin{aligned} L_{CaCl_2} &= c \text{ d'où } l_{Ca} = c - l_{Cl} \\ \text{et de } L_{CaSO_4} &= d \text{ d'où } l_{SO_4} = d - (c - l_{Cl}) \end{aligned} \quad (2)$$

Les valeurs trouvées en (1) et (2) n'étant pas forcément les mêmes .

On peut d'ailleurs prendre leur valeur moyenne .

Note : On pourrait assurer plus précisément que  $l_K = l_{Cl} + b$  en prenant comme référence les nombres de transport de ces éléments.

Ensuite connaissant par exemple  $l_{SO_4}$  en fonction de la concentration, on cherche la loi de variation :

$$l_{SO_4} = k_o c^b$$

On peut avoir suivant les approximations choisies des lois de la forme:

$$l_c = k_o c^b$$

$$\text{ou bien: } l_c = k_1 + k_2 c + k_3 c^2 + k_4 c^3 .$$

Cette deuxième équation donne des résultats excellents, lorsqu'on la teste sur des solutions dont on connaît les concentrations ioniques individuelles . Mac Neal donne pour chaque ion la valeur des coefficients utilisés . Il y a 28 coefficients pour une solution contenant seulement Ca, Mg, Na, K,  $SO_4$ , Cl ,  $HCO_3$ .

### 3-1 - Relation de la forme $L = kc^b$ :

La première approche consiste à calculer les conductivités électriques limites de chacun des ions, en prenant comme référence  $l_{oK^+} = l_{oCl}$  et de faire la régression linéaire entre  $\text{Log } l_c$  et  $\text{Log } c$ .

Table 11: Valeurs de k et b pour différents ions (d'après Mac Neal op.cit);  
(utilisation: c en me /l, Ec en mS.cm<sup>-1</sup>).

Ion	k	b
Ca	0,05641	0,9202
Mg	0,05099	0,9102
Na	0,04748	0,9495
K	0,07263	0,9706
SO <sub>4</sub>	0,06900	0,8973
CO <sub>3</sub>	0,07330	0,8719
HCO <sub>3</sub>	0,04143	0,9501
Cl	0,07206	0,9671
NO <sub>3</sub>	0,06538	0,9586
(Ca,Mg)SO <sub>4</sub>	0,1133	0,8463

Les coefficients k et b sont fixés une fois pour toutes par les courbes

$\text{Log } L_c = f(\text{Log } c)$  rapportées à chaque élément et sont données dans l'exemple choisi.

Il y a une correction à faire pour les ions appariés. On opère de la manière suivante :

- soit a, b, c, les concentrations respectives en Ca, Mg, SO<sub>4</sub> .

On forme:  $\text{CaSO}_4 = |a - c|$  puis si  $(a - c) > 0$

$\text{MgSO}_4 = b$  si  $b < |a - c|$

ou:  $\text{MgSO}_4 = b - |a - c|$  si  $b > |a - c|$

- S'il reste Ca, Mg, SO<sub>4</sub> on leur attribue la conductivité électrique élémentaire des ions .

- On attribue à  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$  la conductivité commune dite d'appariement  $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{SO}_4$  avec  $k = 0,1133$  et  $b = 0,8463$  ( le calcul, n'est pas fait dans l'exemple ci-dessous) .

L'erreur moyenne faite en calculant  $l_c$  par cette méthode, entre 0,3 et 75 mS/cm est de 6% seulement.

Il est difficile cependant de savoir d'où vient l'erreur éventuelle si on utilise  $L_c$  pour vérifier les concentrations individuelles.

Exemple d'application:

Pour une solution de composition suivante: (me/l)

No.	Ca	Mg	Na	K	$\text{SO}_4$	$\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3$	Cl	Co	Ec
12401	17,8	16,6	105	1,5	50,5	0,1	2,3	88	141	13,1

On trouve par ce calcul 13,4 ce qui donne une approximation de 2%.

3-2 -Relation de la forme:  $l_c = k_1 + k_2 C + k_3 C^2 + k_4 C^3$

Cette deuxième démarche plus précise décompose en série la conductivité résultante. On calcule les conductivités ioniques de chacun des ions en tenant compte de la concentration totale C dans le calcul. Si C est inférieur à 50 me/l, on néglige les termes en  $C^3$ , si C est inférieur à 10 me/l on néglige les termes en  $C^2$  et  $C^3$ , si C est inférieur à 0,2 me/l on néglige les termes en C,  $C^2$  et  $C^3$ .

Table 12: Calcul de la conductivité électrique par Mac Neal

- Valeurs des coefficients  $k_1, k_2, k_3, k_4$

	$k_1 \times 10^2$	$k_2 \times 10^2$	$k_3 \times 10^4$	$k_4 \times 10^7$
Ca	1,608	4,834	- 1,323	3,762
Mg	1,208	5,065	- 2,749	9,106
Na	1,155	4,718	- 0,448	0,383
K	0,825	6,973	- 0,722	1,664
Cl	1,919	6,760	- 0,357	0,353
SO <sub>4</sub>	3,09	5,984	- 1,716	3,408
HCO <sub>3</sub>	1,071	3,755	- 1,192	-3,401
(Ca, Mg)SO <sub>4</sub>	7,459	7,84	- 2,88	7,176
CO <sub>3</sub>	5,281	5,268	- 1,202	2,026

4. Méthode utilisant les relations de Kohlraush et Onsäger - Füoss:

Cette méthode calcule la variation de L (Conductivité équivalente) à partir de la théorie de Debye-Hückel. La méthode est précise mais extrêmement longue et complexe et son emploi et ne se justifie que lorsqu'il est impossible de mesurer la conductivité électrique et que néanmoins sa connaissance est nécessaire .

Nous avons vu que  $L = \sum C l_c$ . Si donc on arrive à connaître pour un ion donné  $l_c$  en fonction de  $l_o$ , qui est une constante connue, on pourra calculer la conductivité électrique de la solution entière à partir des concentrations. Pour ce faire, on suppose que chaque ion est entouré d'un nuage d'autre ions de charges opposées.

Pour un ion de concentration  $c$  on peut écrire:

$$l_c = l_o - \sum \Delta l_i \quad \begin{array}{l} l_o = \text{Cond. équivalente limite} \\ l_c = \text{Cond. équivalente à la concentration } C. \end{array}$$

et où  $\sum \Delta l_i$  représente la diminution de la conductivité équivalente avec la concentration .

4-1 Effet électrophorétique:

Dans un champ électrique, un ion donné  $i$  aura une vitesse  $v_i$  tandis que son nuage ionique d'hydratation aura une vitesse de sens contraire  $v_h$ ; ainsi l'ion  $i$  est soumis à une force de friction :

$$f_i = k (v_i + v_h)$$

et la diminution de conductivité en résultant sera:

$$\Delta l_i = k' (v_i + v_h) \quad (\text{dit effet électrophorétique})$$

4-2 Effet, dû à l'apparition du nuage ionique entourant l'ion  $V^2$ :

Lorsque l'ion  $V^2$  se met en mouvement, son nuage ionique se brise et se reconstitue suivant la vitesse. Il reste toujours un certain nombre d'ions opposés qui s'opposent au mouvement de l'ion central causant une chute de la conductivité que nous appelons  $\Delta l_2$ . Debye-Hückel puis Onsäger-Füoss ont donné une expression complexe de  $\Delta l_1$  et  $\Delta l_2$  conduisant aux expressions dites de Onsäger .

$$\Delta l_1 = - 9,9 \times 105 \quad B l_o \quad (\sum v_i Z_i^2 C)^{1/2} / (DT)^{3/2} \quad (12)$$

$$\Delta l_2 = - 29,1 \quad \sum v_i Z_i^2 \quad (\sum v_i Z_i^2 C)^{1/2} / (DT)^{1/2} \quad \gamma \quad (13)$$

avec  $\gamma$  = viscosité du solvant

$$L'équation \quad l_c = l_o - (\Delta l_1 + \Delta l_2) \quad (14)$$

revêt une forme particulièrement compliquée qui se simplifie pour des électrolytes monovalents en solution aqueuse à 25° :

$$l_c = l_o - (0,224 l_o + 50,5) C^{1/2} \quad (15)$$

équation qui a la même forme que celle proposée par Kohlrausch. Cette équation est cependant valable dans un domaine de concentration très limité et bien qu'une recherche récente ait essayé d'en élargir le domaine d'application (Marion et Babcock), la forme en reste bien compliquée et elle doit être résolue par approximations successives; il faut de plus faire une correction pour les ions appariés.

5. Relations faisant intervenir la force ionique réelle du milieu:

Lorsque la force ionique d'un milieu dépasse 0,02 ml<sup>-1</sup> on peut craindre l'existence d'ions appariés si la solution contient en quantité suffisante des ions doublement chargés dont le coefficient d'activité est alors largement inférieur à 1 . Il existe cependant des relations du type  $I = f(E_c)$ :

Par exemple : d'après GRIFFIN et JURINAK (1973)

$$I = 0,0127 E_c \quad r = 0,996 \quad n = 151 \quad 0 < E_c < 30 \text{ mScm}^{-1} \quad (16)$$

$$I = 0,0144 E_c \quad r = 0,994 \quad 0 < E_c < 16 \text{ mScm}^{-1} \quad (17)$$

la première relation (Ponnamperuma et al. (1966)) de ce type  $\chi$

donnait:  $I = 0,0160 E_c$  mais elle n'était valable que pour des solutions très diluées ( $I < 0,06 \text{ moles/l}^{-1}$ ) contenant une part importante de nitrates, ce qui n'est pas le cas général.

Conclusions du Chapitre II.

Nous avons passé en revue dans ce chapitre les méthodes de calcul de la conductivité à partir des concentrations ioniques. Ce qu'il faut en retenir est que les calculs deviennent vite très compliqués si l'on veut tenir compte de la réalité physique du mouvement des ions (Onsäger-Füoss).

Les approximations empiriques elles-mêmes prennent vite une forme polynomiale à 4 termes (MacNeal) pour les concentrations élevées.

Il apparaît dès maintenant que c'est aux fortes concentrations, soit  $EC > 50$  mS/cm dans notre cas, qu'il sera difficile de corréler  $C_0$  et  $EC$ . C'est aussi aux fortes concentrations que la mesure de  $EC$  devient un peu moins précise. C'est pourquoi nous aborderons la mesure de la conductivité dans le chapitre suivant.

- Chapitre III -

Mesure et utilisation de la conductivité électrique des milieux aqueux naturels.

a - Mesure de la conductivité:

1. Principe de la mesure.
2. Pratique de la mesure.

b - Utilisation de la conductivité électrique dans la vérification des bilans ioniques:

1. Mesure de la conductivité des solutions diluées.
2. Essai de corrélation entre  $C_o$  et  $E_c$ .
3. Mesure de la conductivité des solutions concentrées.

### Chapitre III

#### Mesure et utilisation de la conductivité électrique dans les milieux aqueux naturels.

##### a- Mesure de la conductivité.

1 - Principe de la mesure: On mesure la conductivité d'un liquide en plongeant dans celui-ci une paire d'électrodes platinées qui constituent une branche d'un pont de Kohlraush. Ces électrodes délimitent un volume généralement parallélépipédique dont on mesure la résistance R.

On a:  $R = \rho \frac{L}{S}$  avec R = résistance mesurée (Ohm) (18)

L = distance entre les électrodes (cm)

S = surface des électrodes (cm<sup>2</sup>)

$\rho$  = résistivité du liquide (Ohm . cm)

$1/\rho$  = conductivité = (Ohm<sup>-1</sup> . cm<sup>-1</sup> = S . cm<sup>-1</sup>)

de(18) on tire:  $1/\rho = L/R.S$

Le rapport  $\frac{L}{S}$  est constant pour une cellule de géométrie donnée. Il est exprimé en cm<sup>-1</sup> . On l'appelle constante de cellule k .

Si R est la résistance en Ohm lue sur l'appareil, la conductivité est finalement égale à :

$$E_c = k/R \text{ (Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} \quad (19)$$

Tableau 13 : exemple de points de repère dans les échelles de conductivité.

<u>Nature de l'eau:</u>	<u>Cond. Ec (Scm-1)</u>
eau pure (théorique)	$0,055 \times 10^{-6}$
eau distillée (exempte de HCO <sub>3</sub> )	$0,5 \times 10^{-6}$
eau distillée à l'air libre	$5 \times 10^{-6}$

2 - Pratique de la mesure: Si on utilise la même cellule pour faire les mesures dans deux liquides de composition différente, on peut écrire :

$$\frac{E_c}{E'_c} = \frac{R}{R'} \quad (20)$$

Le principe de la mesure en laboratoire consiste à comparer les résistances d'une solution de référence dont on connaît la conductivité et celle de la solution inconnue, dont on peut alors calculer la conductivité par l'équation (20). Quelquefois un montage à deux électrodes permet de faire l'opération en une seule fois. Les problèmes techniques de la mesure concernent essentiellement la suppression des effets de capacité des cellules aux basses conductivités et celle des effets de polarisation à conductivité élevée. Pour cela, on change de constante de cellule et de fréquence de courant d'excitation suivant la valeur de la conductivité de manière à ce que la portion de liquide comprise entre les électrodes se comporte comme un conducteur parfait. (cf tableau 14)

Tableau 14: Fréquences d'excitation et gamme de mesure de  $E_c$

Fréquences d'excitation	200 Hz	4 KHz ou plus
0,05	1	5000
0,5 à 0,8	15 000	$3 \cdot 10^6$
1 à 1,5	50 000	$10^7$
▲ ▲ ▲ ▲ constante de cellule	cond. mesurable	sans effets
$k(\text{cm}^{-1})$	second. (en $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	

Un bon appareil comporte donc des excitations de fréquences différentes suivant les gammes de conductivité mesurées.

b- Utilisation de la conductivité électrique dans la vérification des bilans ioniques.

La grande précision de la mesure de la conductivité électrique peut-être mise à profit pour la vérification des bilans ioniques. Il faut pour cela que la relation entre la conductivité et la concentration en ions soit connue (voir chap. II paragraphe b). On peut également opérer plus directement.

1- Mesure de la conductivité en solution diluée. - première méthode -

On dispose dans un bécher  $v$  millilitres de solution à analyser et on mesure la conductivité  $E_c$ . On ajoute, à l'aide d'une burette de l'eau distillée jusqu'à ce que la conductivité tombe à  $100 \pm 10$  (microSiemens.cm<sup>-1</sup>) Soit  $E_{100}$  la valeur de la conductivité lue et  $V$  le volume d'eau distillée ajouté. On démontre que:

$$E_{TH} = (E_{100} - E_{H_2O}) \left( \frac{v}{v + V} \right) + E_{H_2O}$$

Cette relation exprime simplement qu'à 100 microSiemens la conductivité est proportionnelle à la concentration avec :

- $E_{TH}$  : conductivité théorique.
- $E_{100}$  : conductivité à  $100 \pm 10$  microSiemens.
- $E_{H_2O}$  : conductivité de l'eau distillée
- $v$  : volume initial de solution.
- $V$  : volume d'eau distillée ajouté pour la dilution.

Si  $E_{H_2O}$  est petit devant  $E_{100}$  on peut écrire :

$$E_{TH} = E_{100} \left( \frac{v}{v + V} \right)$$

La comparaison entre  $E_{TH}$  et  $E$  mesuré, permet de savoir quel est le sens des erreurs analytiques.

- Deuxième méthode -

Une fois l'analyse de l'échantillon faite, on calcule la dilution à faire pour avoir un échantillon donnant une conductivité approximative de 0.1 mS/cm, c'est à dire une force ionique  $I = 0,016 \times 0,1 = 0,0016$  mL<sup>-1</sup> (valeur pour laquelle les coefficients d'activité des ions monovalents sont à peu près égaux à 0,97 et ceux des ions bivalents à 0,83). On dilue dans le rapport trouvé, on mesure la conductivité électrique et on calcule :

$$E_c = \frac{1}{D} \sum l_o \cdot c_i$$

- $D$  = dilution.
- $c_i$  = concentrations analytiques.
- $l_o$  = cond. équiv. limite.

On doit trouver les mêmes résultats, par la mesure et par le calcul. On connaît ainsi le sens des erreurs faites.

2- Essai de corrélation entre la conductivité électrique  $E_c$  et la concentration ionique totale  $C_o$ .

Si on veut vérifier l'analyse, on s'assure en premier lieu que la somme des concentrations individuelles des cations, en me /l est égale à celle des anions, soit, aux erreurs admissibles près :

$$\sum c_i \approx \sum a_i$$

Il reste cependant une probabilité non négligeable que des erreurs de même ordre et de même sens se soient produites dans le calcul de  $\sum c_i$  et  $\sum a_i$ . Il convient alors de comparer  $(\sum a_i + \sum c_i)/2$  appelée concentration ionique totale ( $C_o$ ) avec la conductivité électrique de la solution ( $E_c$ ). Les multiples relations passées en revue dans les pages précédentes ne permettent pas une vérification systématique précise car, ou bien elles s'appliquent à un domaine de concentration trop restreint, ou elles sont obtenues à partir des solutions de composition particulière.\* C'est la raison pour laquelle nous allons essayer de trouver une relation plus générale dans ce travail.

3- Cas particulier de mesure de  $E_c$  : Solutions concentrées.

Lorsque la force ionique de la solution placée entre les électrodes dépasse 0.01, les résistances mesurées sont souvent inférieures à 500 Ohms.

Si la concentration augmente, on tend vers une résistance limite due à la mauvaise géométrie de la cellule ou à une fréquence d'excitation insuffisante. La cellule présente dans ce cas une constante apparente qui varie avec la force ionique du milieu.

Tableau 15 : Constante <sup>wolcott</sup> apparente de cellule suivant la concentration  $C(\text{me/l})$  d'une solution de KCl

$C = N$	$R_{25}^\circ = 24,5$	Ohms	$E_{25}^\circ = 102$	$10^{-3}$	$\text{Scm}^{-1}$	$K(\text{cm}^+1) = 0,4$
$C = N/10$	" = 107,2	"	" = 12,98	$10^{-3}$	"	" = 0,71
$C = N/50$	" = 428,3	"	" = 2,79	$10^{-3}$	"	" = 0,83
$C = N/100$	" = 735	"	" = 1,42	$10^{-3}$	"	" = 0,95

\* Elles n'ont d'ailleurs aucune prétention à l'universalité et ont été conçues dans le cadre bien défini d'un périmètre d'irrigation donné.

On est obligé dans ce cas d'affecter à chaque cellule une constante fictive que l'on peut d'ailleurs avantageusement calculer une fois pour toutes pour chaque cellule. Il est préférable cependant de changer de cellule en augmentant la surface des électrodes lorsque la force ionique des solutions augmente. Le tableau 15. donne les constantes d'une cellule donnée par le constructeur, rapportées à une valeur de 0.95 par rapport à une solution de KCl N/100. L'appareil utilisé, un conductivimètre portatif, étant à fréquence d'excitation constante sur toute la gamme de mesures.

On peut, dans le cas de solutions de sol, étalonner l'appareil avec des solutions de NaCl, pour avoir une référence plus réaliste. On trouvera dans le tableau 16 les valeurs des conductivités pour quelques concentrations (Grether et Brutel 1975) à 20°C et (Griffin et Jurinak 1973) à 25°C.

Tableau 16 : Conductivités de solution de référence de NaCl.

---

Conc.	: N/1000	: N/500	: N/200	: N/100	: N/50	: N/20	: N/10	: N/5	: N/2
E 20°C	: 111.8	: 221.8	: 5445	: 1071	: 2092	: 5025	: 9660	: 18420	: 42500
E 25°C	: 123.7	: -	: 603.2	: 1185	: 2310	: 5550	: 10670	:	:
f (1)	: 1.92	: -	: 1.94	: 1.92	: 1.89	: 1.89	: 1.89	:	:

---

(1)  $f = 20(E_{25} - E_{20}) / E_{25}$

- APPENDICES-

- Appendice I - Données fondamentales
  - a- terminologie
  - b- conductivité des solutions de référence : KCl
  - c- données annexes concernant KCl
  
- Appendice II - Ions appariés : calcul
  - a- premier exemple : solution de  $\text{CaSO}_4$
  - b- calcul pour des solutions contenant  
Ca, Mg, Na, K, Cl,  $\text{SO}_4$
  - c- exemple de programme en Basic.

Appendice I.

Données Fondamentales.

a)- Terminologie: (Siemens est noté "S").

On appellera :

R	= résistance(ohm)	1/R =conductance (S = ohm <sup>-1</sup> )
ρ (rho)	= résistivité(ohm . cm)	1/r =conductivité(ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> =Siemens . cm <sup>-1</sup> )
R <sub>k</sub>	= résistance spécifique	1/R <sub>k</sub> =conductivité spécifique (k = 1cm <sup>-1</sup> )
Ec	= conductivité électrique mesurée (expérimentale)	

b)- Conductivité des solutions de référence de KCL:

Tableau : 17

(Normalité)	:Conductivité à 25°C :	Normal. :(S.cm <sup>-1</sup> )	25°C
N/2,5	:	46,32. 10 <sup>-3</sup>	: N/40 : 3,38. 10 <sup>-3</sup>
N/5	:	24,54. 10 <sup>-3</sup>	: N/50 : 2,79. 10 <sup>-3</sup>
N/10	:	12,886. "	: N/100 : 1,41114 "
N/15	:	8,68 "	: N/200 : 0,72 "
N/20	:	6,65 "	: N/300 : 0,478 "
N/25	:	5,34 "	: N/400 : 0,331 "
N/30	:	4,48 "	: N/500 : 0,291 "
dil.infinie:	.....	0,1498	"

Tableau:18

Conductivité des solutions de KCl a 25°C.

Concentr.	$L_c$	$E_c$	Coef. d'activité
C me /l	microS . cm <sup>-1</sup> .eq <sup>-1</sup>	microS.cm <sup>-1</sup>	
0	149,8	-	-
0,1	148,5	14	-
0,2	148,2	29	-
0,5	147,4	73	-
1,0	146,6	146	0,963
1,5	145,7	218	0,955
2,0	145,4	290	0,95
2,5	144,4	331	0,94
3,3	143,4	478	0,94
5,0	143,2	715	0,92
10,0	140,9	1409	0,89
20	138,0	2761	0,86
25	135,2	3380	0,85
33,3	134,5	4480	0,84
40	133,5	5340	0,82
50	133,2	6661	0,80
66,6	130,3	8680	0,78
100	129,0	12,800	0,75
200	124,2	24,852	0,66
500	117,8	58,936	-
1000	113,1	113,100	-
2000	106,0	212,150	-
3000	101,6	304,900	-

Sources: M. BOLL , 1949, Memento du chimiste, 1949 PARIS, DUNOD.  
 Les autres valeurs (des coef.d'activité) sont calculées par la  
 formule de Debye-Hückel généralisée .

c)- Données annexes concernant KCl:

- 1-  $E_c = 136.C + 0,026$        $0,001 < C < 0,005$        $r = 0,983(E \text{ en } \mu\text{Scm}^{-1})$   
 $E_c = 129.C + 0,144$        $0,005 < C < 0,1$        $r = 0,9999(C \text{ en } \frac{\mu\text{e}}{\text{l}})$
- 2-  $L_c = 142 - 5,34 \ln \{ KCl \}$  avec  $\{ KCl \}$  en me/l et  $L_c$  en S/cm.e .

Tableau: 19

Valeur de la conductivité équivalente de quelques sels à 25°C.  
(voir aussi tableau 3 page 6).

we/e me /L :	NaCl		: 1/2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		: 1/2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		: 1/2 Mg SO <sub>4</sub>		: CaCl <sub>2</sub>	
	Lc	Ec	Lc	Lc	Lc	Lc	Lc	Lc	Lc	Lc
0	0,126479	-	-	-	129,9	-	-	-	135,84	-
0,1	0,1254	12,54	-	-	128,0	127,5	-	-	134	-
0,2	0,1250	25,01	-	-	127,3	125,6	-	-	133,3	-
0,5	0,1243	62,16	-	-	125,8	121	-	-	131,9	-
1,0	0,1235	123,5	130	-	123,9	115,9	-	-	130,3	-
2,0	0,1224	244,87	126	-	121,7	109,2	-	-	128,1	-
5,0	0,120483	601,92	119	-	117,1	98,1	-	-	124,2	-
10,0	0,1182	1183	112	-	112,4	88,5	-	-	120,3	-
20,0	0,1155	2311	103,9	-	106,7	78,52	-	-	115,6	-
50	0,1110	5551	93,2	-	97,4	66,1	-	-	108,6	-
100	0,1067	10,674	84,6	-	91,1	57,7	-	-	102,6	-
200	0,1054	21,100	76,2	-	82,8	50,1	-	-	96,4	-
500	0,10180	50,880	63,3	-	69,3	40,9	-	-	87,2	-
1000	0,086212	86,240	52,8	-	59,0	33,6	-	-	78,6	-
2000	0,075113	150,336	40,05	-	46,6	24,8	-	-	67,5	-
3000	0,065515	196,620	31,5	-	-	18,7	-	-	57,8	-
5000	0,049520	247,660	-	-	-	10,2	-	-	47,5	-
5325	0,0469	250,196	-	-	-	-	-	-	-	-
5421	0,0462	250,923	-	-	-	-	-	-	-	-

- 1)- Ec est en Scm<sup>-1</sup>.e<sup>-1</sup> . 10<sup>-6</sup> (soit en micro S/cm et par équivalent ).
- 2)- Lc en cm<sup>-1</sup>.e<sup>-1</sup> . 10<sup>-6</sup> (soit micromhos/e ou microSiemens/e ).
- 3)- Ec mScm<sup>-1</sup> référence: M.BOLL. op.cit.

C meq/l	: 1/2 Mg Cl <sub>2</sub>	: 1/2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: 1/2 Ca SO <sub>4</sub>	: KHCO <sub>3</sub>
0	129,40	-	-	118
0,1	127,15	152,0	133,40	-
0,2	126,48	151,2	132,12	-
0,5	125,12	149,48	126,9	116,1
1,0	123,57	147,7	121,09	115,3
2,0	121,45	-	112,62	-
5,0	117,7	139,8	99,73	112,2
10,0	114,03	134,6	89,39	110,08
20	109,63	128,37	79,52	107,2
50	102,81	118,5	72,3	-
100	96,9	110,4	-	-
200	90,6	102,06	-	-
500	80,8	91,27	-	-
1000	71,40	83,25	-	-

ex : Ec (NaCl) 115,5 x 10<sup>-3</sup> x 20 = 2,31 mS/me pour 20,0 me soit Co/Ec = 8,69

## Appendice II.

### Ions appariés: Calcul

Dès que la force ionique dépasse 0,1 la différence entre l'activité ionique calculée par la formule de Debye-Hückel et celle déterminée expérimentalement\* augmente progressivement. Ce fait s'explique entre autre par la déficience progressive en ions libres. A cause de leur proximité, certains ions sont soumis à une attraction électrostatique assez forte pour que l'on puisse considérer l'ensemble comme une nouvelle entité thermodynamique appelée ion-apparié possédant une constante de dissociation que l'on peut calculer.

Les espèces fréquemment rencontrées sous forme appariée sont dans l'ordre de leur coefficient de dissociation croissant  $\text{MgOH}^+$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ . On remarque que le chlore n'intervient pas dans la formation d'ions appariés d'où l'intérêt d'utiliser une solution de KCl comme étalon dans la mesure conductimétrique des constantes de dissociation des espèces appariées.

### Calcul des ions appariés

Il existe plusieurs manières de calculer à partir des données de l'analyse chimique d'une eau naturelle l'appariement des ions: une méthode complète qui s'applique aux eaux et extraits de sols a été préconisée par Adams (1971).

Elle est basée sur les constatations suivantes:

- Il n'y a pas d'ions appariés avec  $\text{Cl}^-$  et on néglige ceux formés avec  $\text{NO}_3^-$ , et les complexes cationiques de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{=}$  que l'on rencontre rarement en forte concentration dans les extraits aqueux de sols et les eaux naturelles.
- Tous les cations sont plus ou moins appariés avec  $\text{SO}_4^{=}$ , surtout les cations bivalents.

\* avec des électrodes ioniques spécifiques par exemple.

- $\text{HPO}_4^{--}$  s'apparie très fortement avec les ions bivalents.
- $\text{HCO}_3^-$  ne s'apparie avec les ions bivalents qu'à pH élevé.

Premier exemple de calcul: Soit une solution  $\text{CaSO}_4$  N/50, c'est à dire M/100 ou 10 millimoles/l. On donne la constante de dissociation de l'ion apparié  $\text{CaSO}_4^0$  :

$$(\text{Ca}^{++}) (\text{SO}_4^{--}) = 5.23 \times 10^{-3} (\text{Ca SO}_4^0)$$

1er temps: On suppose d'abord que la solution soit suffisamment diluée pour qu'en première approximation on assimile la concentration et l'activité.

$$(\text{Ca}^{++}) (\text{SO}_4^{--}) = 5.23 \times 10^{-3} \{ \text{Ca SO}_4^0 \}$$

On est obligé ensuite de traiter le problème par approximations successives, car pour calculer la force ionique, qui intervient dans les calculs de  $\gamma_{\text{Ca}}$  et  $\gamma_{\text{SO}_4}$  il faut connaître  $(\text{Ca}^{++})$ ,  $(\text{SO}_4^{--})$  et  $\{ \text{Ca}^{++} \}$ ,  $\{ \text{SO}_4^{--} \}$  qui eux-mêmes sont fonctions de la force ionique. Ce calcul nécessite une série d'itérations.

2ème approximation: On suppose qu'il n'y a pas d'appariement en solution, c'est-à-dire que Ca et  $\text{SO}_4$  donnés par l'analyse sont des concentration ionique réelles.

a- On en déduit:  $I = \frac{1}{2} (4 \times 10 + 4 \times 10) = 40$  millimoles/l

b- On calcule les coefficients d'activité de  $\text{SO}_4$  et Ca par:

$$\log \gamma = AZ^2 \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) \quad (\text{voir table 9}).$$

$$\text{on trouve } \gamma_{\text{Ca}} = +0.51 \text{ et } \gamma_{\text{SO}_4} = 0.47$$

c- On en déduit:  $(\text{Ca}) = \gamma \{ \text{Ca} \} = 0.51 \times \frac{1}{1000} = 5.1$

$$(\text{SO}_4) = \gamma \{ \text{SO}_4 \} = 4.7$$

d- d'où:  $\{ \text{Ca SO}_4^0 \} = (\text{Ca}) (\text{SO}_4) / (5.25 \times 10^{-3}) = 4.56$  millimoles  $l^{-1}$

2ème approximation:

- e- Si on a 4,56 millimoles.l<sup>-1</sup> en ions appariés, c'est qu'en fait la véritable concentration en ions libres est 10 - 4,56 = 5,44 millimoles de Ca<sup>++</sup> et SO<sub>4</sub><sup>--</sup>.
- f- d'où :  $I = \frac{1}{2} (4 \times 5,4 + 4 \times 5,4) = 22$  millimoles/l.
- g- on calcule :  $\gamma_{Ca} = 0,58$  et  $\gamma_{SO_4} = 0,56$
- h- d'où :  $(Ca) = \gamma_{Ca} (Ca) = 0,58 \times 5,44 = 3,16$   
 $(SO_4) = \gamma_{SO_4} (SO_4) = 0,56 \times 5,44 = 3,05$
- i- et :  $(Ca SO_4)^0 = (Ca)(SO_4) / (5,25 \times 10^{-3}) = 3,16 \times 3,05 \times 10^{-6} / 5,25 \times 10^{-3}$   
 $= 1,83$  millimoles.l<sup>-1</sup>.

On recommence le processus à nouveau jusqu'à ce que les valeurs successives de (Ca) et (SO<sub>4</sub>) ne diffèrent pas plus de 0,1 me /l (voir programme informatique P. 75).

	1er Ap.	2ème Ap.	3ème Ap.	4ème Ap.	10ème Ap.
(Ca), (SO <sub>4</sub> ) (millimoles)/l :	10	5,44	8,17	6,63	-
I millimole/l :	40	22	33	26	29
$\gamma_{Ca}$	0,51	0,58	0,53	0,56	0,55
$\gamma_{SO_4}$	0,47	0,56	0,50	0,53	0,52
(Ca)	5,1	3,16	4,33	3,71	3,94
(SO <sub>4</sub> )	4,1	3,05	4,08	3,51	3,73
(CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> )	4,56	1,83	3,37	2,48	2,83

En préparant une solution de CaSO<sub>4</sub> à 10 mm/l on penserait avoir 5mm/l de Ca et de SO<sub>4</sub> si on assimile concentration et activité.

En fait, si on calcule l'activité par la formule de Debye-Hückel, on trouve 5,10 mm/l de Ca et 4,7 mm/l de SO<sub>4</sub>. En tenant compte des ions appariés on a finalement une activité de 3,94 pour Ca et 3,73 pour SO<sub>4</sub>.

2. Calcul des ions appariés pour des solutions contenant plusieurs ions.

par exemple : Ca, Mg, Na, K, Cl, SO<sub>4</sub> (cas simplifié).

1ère étape : on calcule  $I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$

2ème étape: On calcule pour chacun des ions:  $1/\gamma$  tel que:

$$\gamma = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{AZ_i^2 \sqrt{I}} + \frac{Ba}{AZ_i^2} = 1/\gamma$$

soit  $1/\gamma = K_1 I^{-1/2} + K_2$

En se servant des valeurs suivantes:

Tableau 20: Coefficient pour le calcul de l'activité.

Ion	: K <sub>1</sub>	: K <sub>2</sub>	: K <sub>1</sub>	: a <sup>0</sup>
Ca <sup>++</sup>	: 0,49	: 0,967	: 31	: 6
Mg <sup>++</sup>	: 0,49	: 1,289	: 31	: 8
Na <sup>+</sup>	: 1,96	: 2,579	: 61,98	: 4
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	: 1,96	: 1,934	: 61,98	: 3
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	: 0,49	: 0,644	: 31	: 4
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	: 0,49	: 0,725	: 31	: 4.5

avec  $A = 0,510$        $K_1 = 1/AZ_i^2$   
 $B = 0,329$        $K_2 = Ba / AZ_i^2 = Ba K_1 = 0,329 a K_1$

Dans le calcul, I est exprimé en moles.l<sup>-1</sup> si on utilise K<sub>1</sub>, et en millimoles.l<sup>-1</sup> si on utilise K<sub>1</sub>.

On déduit (Ca), (Mg), (Na), (K) et (Cl), (SO<sub>4</sub>), etc.....

On calcule ensuite en première approximation les concentrations ioniques de chaque espèce en utilisant les constantes de dissociation suivantes:

(Sillen et Martell cités par ADAMS)

Tableau 21: Constantes de dissociation de quelques ions appariés.

CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K = 5,25 x 10 <sup>-3</sup>	CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K = 8,3 x 10 <sup>-2</sup>
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K = 5,88 x 10 <sup>-3</sup>	NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K = 7,93x 10 <sup>-2</sup>
MgHPO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K = 3,16 x 10 <sup>-3</sup>	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K = 1,1 x 10 <sup>-1</sup>
CaHPO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	K = 1,98 x 10 <sup>-3</sup>	MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K = 1,0 x 10 <sup>-1</sup> (estimation)

de (Ca) et (SO<sub>4</sub>) on déduit par exemple que:  $\{CaSO_4^0\} \# (CaSO_4^0) \# \frac{(Ca^{++})(SO_4^{--})}{5,25 \times 10^{-3}}$

3ème étape : une fois la concentration en ions appariés estimée, on calcule une nouvelle concentration pour chacun des ions :

$$C_{A_1}^2 = C_{A_1}^2(\text{initial}) - (\text{CaSO}_4)^{\circ} - (\text{CaHPO}_4)^{\circ} - \text{etc...}$$

4ème étape : Les concentrations corrigées  $C_{A_1}^2$ ,  $Mg_1$  etc... permettent de calculer une nouvelle force ionique  $I_1$  puis de nouvelles activités ( $\gamma_{A_1}$ ) puis de nouvelles concentrations ( $C_{A_1}^2$ ).

L'iteration continue jusqu'à ce que deux valeurs consécutives de  $SO_4$  par exemple ne diffèrent pas plus de 0.1 meq/l.

Il arrive que l'iteration conduise à une valeur négative pour les sulfates. Dans ce cas, il faut prendre comme approximation la moyenne arithmétique des concentrations de  $SO_4$  trouvées avant l'obtention de la valeur négative pour faire converger le calcul. (voir Loyer).

Nous donnons un organigramme de calcul des activités tenant compte des paires d'ions  $CaSO_4^{\circ}$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $CaCO_3^{\circ}$ ,  $MgSO_4^{\circ}$ ,  $MgHCO_3^+$ ,  $MgCO_3^{\circ}$ ,  $NaSO_4^-$ ,  $NaCO_3^-$ ,  $NaHCO_3^{\circ}$ , page suivante. Un exemple détaillé, ainsi qu'un programme écrit en BASIC sont donnés dans la deuxième partie.

**Organigramme de calcul des activités ioniques et des ions appariés**

Données de départ : concentration en mm/l {Ca}, {Mg}, {Na}, ....

. Constantes de dissociation des ions appariés en mm/l  $(CaSO_4^0) = \frac{(Ca^{++})(SO_4^{--})}{5.25 \times 10^{-3}}$

. Formule donnant :  $I = f(\{Ca\}, \{Mg\})$

. Formules donnant les activités :  $(Ca) = f(I, aCa)$  ,  $(Mg) = f(I, aMg)$

Calcul :  $I_0 = \{Ca\}_0 + \{Mg\}_0 + \{CaCO_3^0\}_0 + \{MgCO_3^0\}_0 + 0.5\{Na\}_0 + 0.5\{Cl\}_0 + 0.5\{K\}_0 + 0.5\{HCO_3\}_0$

puis : $f_1 = 0.49/\sqrt{I} + 0.967$	ou $f_1 = 1/\gamma$ pour l'ion Ca
$= 0.49/\sqrt{I} + 1.289$	$f_2 =$ " " " Mg
$= 1.96/\sqrt{I} + 2.579$	$f_3 =$ " " " Na
$= 1.96/\sqrt{I} + 1.934$	$f_4 =$ " " " K et Cl
$= 0.49/\sqrt{I} + 0.644$	$f_5 =$ " " " $SO_4$
$= 0.49/\sqrt{I} + 0.725$	$f_6 =$ " " " $CO_3$

puis :  $(Ca)_1 = \{Ca\} \times f_1$  ,  $(Mg)_1 = \{Mg\} \times f_2$  ,  $(SO_4)_1 = \{SO_4\} \times f_5$

puis :  $\{Ca\}_1 = \{Ca\}_0 - (CaSO_4^0) - (CaHCO_3^0) - (CaCO_3^0) \dots$

$\{Mg\}_1 = \{Mg\}_0 - (MgSO_4^0) - (MgHCO_3^0) - (MgCO_3^0) \dots$

et  $I_1 = \{Ca\}_1 + \{Mg\}_1 + \dots + 0.5\{HCO_3\}_1$

d'où  $f_2$  puis  $(Ca)_2$  en activités,  $\{Ca\}_2$  en concentration,  $I_2$  et ainsi de suite jusqu'à ce que  $(SO_4)_n \sim (SO_4)^{n+1}$ .

Deuxième partie  
Essai de généralisation des formules  
reliant la conductivité électrique  
et la concentration : cas des solutions naturelles  
et des extraits de sol.

Chapitre I

Généralisation des formules de type  $\text{LnC} = \text{ALnE} + \text{B}$

Dans la première partie nous avons vu qu'il existait plusieurs méthodes pour calculer la conductivité électrique à partir des concentrations individuelles des ions en solution (p. 17 à 25). En fait pour l'analyste qui travaille sur des milieux naturels, eaux ou extraits de sol, la démarche inverse est plus intéressante. La mesure de  $E_c$  est en général plus précise (Table 22) que celle de la concentration des ions. Elle peut donc être utilisée comme point de repère pour calculer une concentration globale. Le but de notre travail est de trouver une relation qui permette de calculer  $C_o$  à partir de  $E_c$  dans la plus grande gamme de concentrations et dans la plus grande variété de compositions possibles.

Tableau 22 : comparaison entre les coefficients de variation de la mesure de  $E_c$  et ou celle de Cl, de Na, de  $\text{SO}_4$ .

mesure	: $E_c$ (mS/cm)	: Cl me/l	: Na me/l	: $\text{SO}_4$ me/l	:
moyenne	: 1,2	: 2,7	: 2,0	: 66	:
nombre	: 20	: 8	: 10	: 9	:
coef. de variation	: 2,5	: 10	: 10	: 16	:
Références	: STACE 1976	:	JOB 1983	:	:

Note : -  $E_c$  est mesuré par le même laboratoire sur le même sol extrait à 1/2.5, 20 fois.  
 - Cl est mesuré sur le même sol extrait à saturation par le même laboratoire par coulométrie.  
 -  $\text{SO}_4$  est mesuré par turbidimétrie sur le même sol extrait à saturation 9 fois par le même laboratoire.

a - Champ d'application des formules classiques :

On ne peut pas calculer Cc par les formules de type  $\ln Co = A \ln Ec + B$  avec une approximation meilleure que 10% par rapport à la valeur expérimentale Co. Le tableau 23 donne, pour 50 échantillons tirés au hasard d'une population de 1080, les valeurs suivantes :

.  $\Delta Ca = 100(Co - Cc)/Cc$

.  $\Delta Cr$  en valeur relative et  $\Delta Ca$  en valeur absolue.

$\leftarrow b = (50 - 100p/50)$  *à vérifier*  $\frac{100 \cdot 2p}{50}$

p étant le nombre des valeurs de  $\Delta Cr < 0$  pour 50 échantillons. Plus b est grand, plus la formule est biaisée. Pour un nombre infini d'échantillons, b devrait être nul.

Tableau 23 : champ d'application et intérêt des formules proposées par différents auteurs.

<u>Formule</u>	<u>BOUTEYRE</u>	<u>CAMPBELL</u>	<u>LOYER</u>	<u>MACNEAL</u>	<u>MARION-BABCOCK</u>	<u>RICHARDS</u>
n	27	49	49	25	16	48
$\Delta Ca$	10	13	11	12	11	15
$\Delta Cr$	-1	-7	+6	0	9	-6
b	9	24	17	10	25	31
Ec max	76	51	51	8.5	3.6	35

n est le nombre d'échantillons sur 50, pour lesquels la formule est applicable. Ce nombre dépend de la conductivité Ec max. On voit qu'il n'est pas possible d'obtenir une approximation de Co meilleure que 10% (BOUTEYRE), encore est-ce au prix d'une applicabilité réduite (Ec > 8 mS/cm) avec un biais minimum. Dans les chapitres suivants, nous allons essayer de trouver une formule d'applicabilité plus grande qui fournisse une meilleure approximation, les tests étant :

- minimisation de  $\Delta Ca$  et de  $\Delta Cr$ .
- minimisation de b.

b- Principe de la démarche : Pour généraliser la relation de type  $\ln CO = A \ln EC + B$  nous nous baserons sur les constatations suivantes :

- la conductivité équivalente des ions bivalents diminue beaucoup plus vite avec la concentration que celle des ions monovalents (voir tableau 6, p.9). Cette remarque s'applique également à l'activité (voir fig.2).

Il faut donc tenir compte de la proportion d'ions bivalents dans la solution étudiée c'est pourquoi nous introduisons le facteur  $d$  = somme des ions monovalents qui tient compte de cette proportion.

Nous étudierons donc a priori  $CO$  en fonction de  $EC$  et de  $d$ . L'hypothèse de départ de notre étude est que s'il existe une relation générale entre  $CO$  et  $EC$  cette relation doit inclure un troisième terme reflétant la composition. Nous choisissons donc  $d$ , mais on peut trouver un facteur plus pertinent, qui tient compte du comportement particulier des ions  $Mg^{++}$  et  $SO_4^{--}$  par exemple.

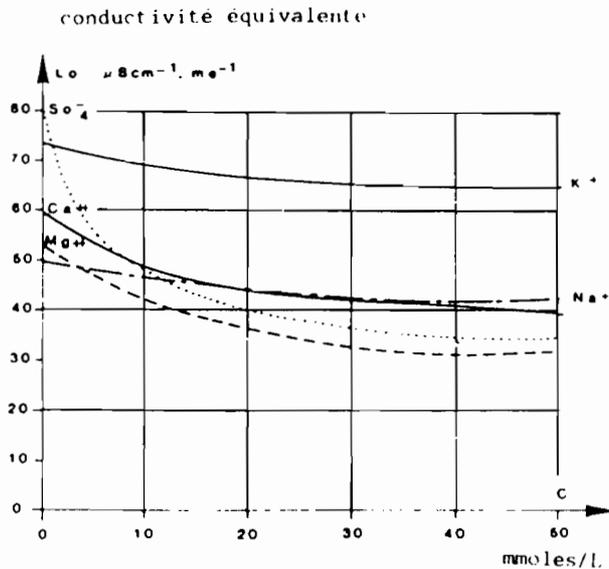


Fig. 1 : effet de la concentration du milieu sur la conductivité équivalente de quelques ions (d'après les valeurs du tableau 6).

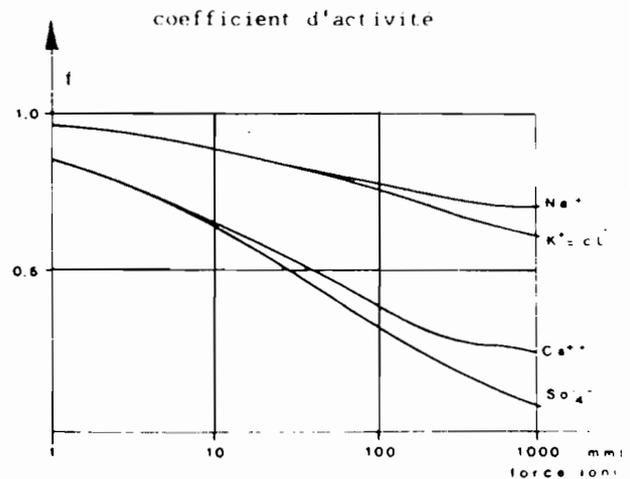


Fig. 2 : variation du coefficient d'activité pour quelques ions (in Garrels-Christ 1967).

On trouvera page 45 les caractéristiques détaillées des échantillons sur lesquels seront testées toutes les formules. Seuls ont été retenus les échantillons dont la somme des cations (en  $me/l$ ) et celle des anions ne différait pas de plus de 10%.

c - moyens utilisés :

A partir des publications sur les sols salés, dix huit références bibliographiques contenant des résultats d'analyse ont été compilées : 40% des résultats proviennent du GERSAR, de l'ORSTOM, ou de l'ACSAD, les autres sont essentiellement pris de la littérature américaine. Les résultats sont saisis dans un système informatique comprenant un ordinateur IBM PC muni de 256 Ko de mémoire vive. Le logiciel utilisé est dBase III. Ce logiciel permet la gestion des résultats : tri, élimination, correction, addition..., on peut aussi écrire des programmes de calcul sur les données fichées. Une fiche consiste en un ensemble de 27 champs comprenant les résultats d'analyse d'extraits de sol : (en me/l et en mS/Cm).

Champ 1 à 6 : Ca, Mg, Na, K,  $\text{NH}_4$ , somme des cations SC.

Champ 7 à 12 : Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ , somme des anions SA.

Champ 13 à 18 : valeur de  $C_c$  calculée par la formule

$$\text{Ln } C_c = A \text{ Ln } E_c + B.$$

(formule BOUTEYRE, CAMPBELL, LOYER, RICHARDS, MCNEAL, MARION-BABCOCK).

Champ 19 à 23 : X, Y,  $X^2$ ,  $Y^2$ , X.Y. Les champs X et Y étant remplis par n'importe quelles valeurs pour lesquelles on veut établir une régression linéaire.

Champ 24 à 26 :  $Z = 200(SC - SA)/(SC + SA)$

$$: C_o = (SC + SA)/2$$

$$: E_c \text{ (mS/cm)}$$

Champ 27 : champ laissé libre pour les résultats de calcul intermédiaires.

Champ 28 : identification de l'échantillon.

TABLEAU DES VERIFICATIONS(TABLEAU.FRM)

RECNO()	CA	MG	NA	K	NH4	C	CL	SO4	HCO3	NO3	Ec25°C	C/EC	d	f
1	6.20	3.70	16.00	0.60	0.00	26.00	15.00	8.83	1.76	0.00	2.50	10.42	0.56	0.67
2	25.80	21.20	37.50	0.20	0.00	84.30	37.30	45.00	1.70	0.00	7.10	11.88	1.20	1.48
3	18.17	31.40	51.81	0.26	0.00	98.60	34.50	61.20	0.00	0.00	8.51	11.59	1.28	1.64
4	23.40	38.10	243.50	0.35	0.00	297.30	239.00	50.00	0.32	0.00	25.00	11.89	0.23	0.31
5	25.40	17.20	143.00	1.07	0.00	190.20	101.00	91.40	1.32	0.00	16.70	11.39	0.54	0.61
6	17.70	15.30	96.20	0.20	0.00	130.90	50.00	80.80	1.65	0.00	11.08	11.82	0.77	0.87
7	2.60	2.00	11.50	0.20	0.00	16.10	5.10	9.16	1.72	0.00	1.65	9.00	0.74	0.85
8	2.20	1.80	4.65	0.19	0.00	8.70	2.80	4.50	1.40	0.00	0.88	9.97	0.94	1.14
9	0.44	0.42	0.29	0.45	0.17	1.70	0.80	0.45	0.46	0.04	0.22	8.00	0.59	0.78
10	0.80	0.90	32.10	0.10	0.00	33.90	2.60	18.30	12.00	0.00	2.99	11.34	0.45	0.47
11	75.50	49.00	87.00	0.88	0.00	208.70	159.00	44.30	1.78	0.00	18.60	11.22	0.68	0.88
12	31.30	23.10	111.50	0.23	0.00	168.20	145.40	23.80	1.16	0.00	15.32	10.98	0.30	0.39
13	5.94	8.35	15.50	0.16	0.00	30.10	19.30	8.10	3.00	0.00	2.65	11.39	0.59	0.81
14	25.40	33.17	79.00	0.38	0.00	136.00	89.60	44.60	0.00	0.00	11.10	12.26	0.61	0.81
15	50.80	30.00	190.00	2.05	0.00	276.20	225.00	52.40	2.32	0.00	24.35	11.35	0.32	0.39
16	29.40	44.20	156.50	0.60	0.00	228.10	160.00	64.00	1.66	0.00	20.51	11.13	0.43	0.57
17	56.10	53.10	276.00	1.33	0.00	390.40	313.00	80.40	1.04	0.00	33.67	11.60	0.32	0.41
18	25.00	47.86	99.50	0.60	0.00	170.40	105.50	62.50	0.00	0.00	15.86	10.75	0.66	0.89
19	63.00	104.00	149.00	0.00	0.00	314.50	284.00	29.00	0.00	0.00	28.00	11.23	0.45	0.69
20	42.20	3.60	3.00	0.80	0.40	50.90	4.60	11.80	3.50	32.00	4.96	10.27	1.30	1.38
21	20.83	23.63	111.90	0.35	0.00	155.10	108.60	43.40	1.62	0.00	14.80	10.48	0.39	0.50
22	26.50	24.50	55.70	0.35	0.00	109.00	60.30	50.40	0.28	0.00	10.78	10.11	0.87	1.08
23	22.70	37.50	52.00	1.69	0.00	111.00	54.80	53.40	0.00	0.00	11.01	10.09	1.05	1.39
24	28.00	106.00	85.00	0.00	0.00	217.00	75.00	140.00	0.00	0.00	16.00	13.56	1.71	2.38
25	66.00	44.00	286.00	1.40	0.00	388.50	339.00	39.14	1.48	0.00	35.20	11.04	0.24	0.31
26	4.70	3.20	33.70	0.40	0.00	42.40	33.50	7.50	1.90	0.00	4.40	9.65	0.22	0.27
27	60.00	23.00	76.00	1.54	0.00	160.70	117.00	44.00	0.00	0.00	15.88	10.12	0.65	0.77
28	28.40	14.80	59.00	1.18	0.00	103.60	51.70	52.13	0.00	0.00	10.71	9.67	0.85	0.98
29	60.10	43.00	219.50	1.97	0.00	324.20	253.00	71.00	0.00	0.00	30.53	10.62	0.37	0.46
30	27.00	61.00	53.00	0.00	0.00	137.50	29.00	105.00	0.00	0.00	10.00	13.75	2.35	3.10
31	11.20	10.95	21.90	0.65	0.00	45.50	23.95	19.20	3.30	0.00	3.45	13.21	0.83	1.05
32	6.00	6.00	10.80	0.00	0.00	22.90	4.80	16.20	1.80	0.20	1.90	12.05	1.60	1.94
33	53.30	25.50	140.60	1.28	0.00	222.10	172.00	51.70	0.00	0.00	22.30	9.96	0.42	0.50
34	6.25	15.50	10.00	0.58	0.00	32.40	11.20	16.80	4.50	0.00	2.40	13.51	1.47	2.06
35	60.10	18.60	107.60	0.82	0.00	188.80	154.60	35.90	0.00	0.00	19.41	9.73	0.44	0.51
36	23.60	23.60	20.00	0.00	0.00	66.60	3.90	60.00	1.00	1.10	4.30	15.49	4.12	5.03
37	105.30	236.50	167.00	2.10	0.00	501.90	440.00	53.00	0.00	0.00	51.00	9.84	0.65	1.04
38	63.32	213.30	534.00	2.82	0.00	811.20	585.00	224.00	0.00	0.00	76.67	10.58	0.45	0.64
39	24.00	25.60	17.00	0.00	0.00	65.90	3.30	59.60	1.30	1.10	3.60	18.32	4.81	5.94
40	8.60	5.40	4.80	0.35	0.00	19.00	5.40	8.00	5.60	0.00	1.78	10.72	1.36	1.70
41	29.50	27.20	136.00	0.09	0.00	191.20	96.00	91.90	1.85	0.00	16.80	11.39	0.64	0.75
42	4.50	0.80	1.15	0.16	0.00	6.40	1.20	2.10	3.05	0.00	0.66	9.82	1.33	1.47
43	10.00	2.80	5.00	0.20	0.00	18.00	9.00	8.00	1.10	0.00	1.84	9.81	1.36	1.54
44	24.80	25.90	24.40	7.40	0.00	81.50	10.50	65.00	5.00	0.00	6.96	11.71	2.45	2.99
45	28.00	15.00	63.00	0.09	0.00	105.10	37.00	67.00	0.20	0.00	9.10	11.55	1.10	1.25
46	25.00	4.80	1.50	1.30	0.00	32.20	0.30	31.00	0.60	0.00	2.68	12.03	16.43	17.73
47	32.00	4.75	15.00	0.05	0.00	52.40	7.20	45.50	0.32	0.00	5.30	9.89	3.64	3.85
48	28.00	9.00	27.00	0.01	0.00	64.00	15.00	49.00	0.10	0.00	6.50	9.86	2.04	2.26
49	25.00	7.40	2.80	2.25	0.00	36.40	0.63	34.00	0.80	0.00	3.07	11.87	10.25	11.39
50	2.64	3.60	0.74	0.04	0.00	7.00	2.60	3.12	1.25	0.00	0.74	9.46	2.02	2.80

Tableau 24 : Echantillons de référence utilisés dans cette étude pour vérifier les formules proposées.

Le fichier contenant 880 résultats tient une place de 170 Ko\* de mémoire. Il est logé dans une disquette de 360 Ko. Il n'est pas possible de faire un tri sur un paramètre en utilisant seulement une disquette. Il faut une capacité de stockage de 3 fois la place du fichier (soit  $3 \times 170 \text{ Ko} = 510 \text{ Ko}$ ). Les procédures de tri sont donc faites sur un disque dur de capacité de 10 Mo. (Mégaoctets).

d - nombre de résultats consultés :

Initialement 1030 résultats d'analyse sont stockés dans un fichier appelé ELEC 2. DBF. Un premier programme de calcul (FILTRE.PRG) élimine tous les résultats pour lesquels  $Z > 10$ \*\* Il ne reste que 880 résultats. Le déchet, soit 14,6% est dû à des résultats incomplets, des erreurs typographiques ou des imprécisions analytiques sans qu'il soit possible dans une première approche de différencier les causes.

e - caractéristiques des résultats :

1 - Conductivité électrique :

.....  
90% des échantillons étudiés ont une conductivité inférieure à 38 mS/cm, 50% d'entre eux se situent sous 10 mS/cm. Une gamme étendue de salinité (au sens large) est donc couverte puisque les échantillons ayant une salinité supérieure à 50 mS/cm, celle de l'eau de mer, sont rarement analysés en détail pour des buts agronomiques du moins.

2 - Proportion d'ions bivalents :

.....  
75% des échantillons contiennent plus d'ions monovalents que d'ions bivalents ( $d < 1$ , salinité de type NaCl dominant). Pour les 25% restants, la salinité est de type sulfatée (soit sulfate de calcium lorsque  $E_c < 4 \text{ mS/cm}$  soit sulfate de magnésium ou/et sulfate de sodium dans le cas contraire).

On se reportera aux figures n°3 et 4 pour les caractéristiques de la population de résultats utilisés.

\* Kilooctets

\*\*rappel :  $z = 200(SC-SA)/(SC+SA)$

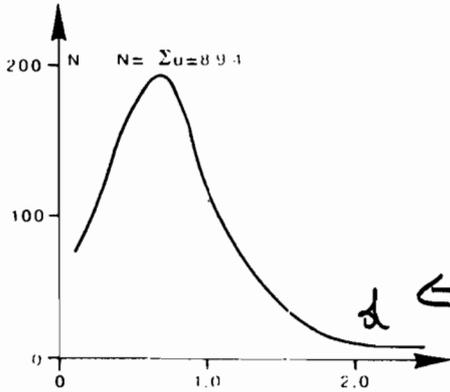


Fig.3: pourcentage cumulé.  
Nombre d'échantillons de  
conductivité électrique  
donnée.

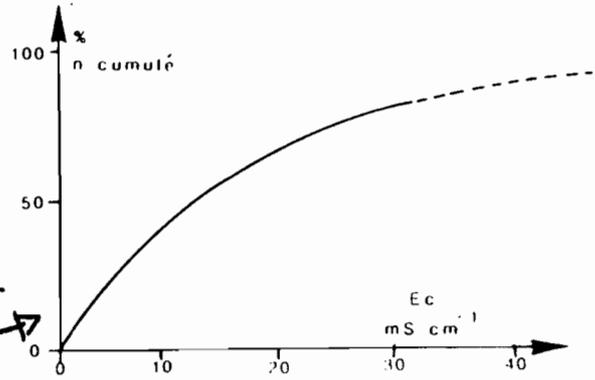


Fig.4: histogramme des valeurs  
de  $d$ .

---

Chapitre II

Le traitement des données.

a - Classement par valeurs de d :

Les résultats numériques sont triés suivant les valeurs croissantes du rapport des concentrations ions bivalents sur les monovalents. Pour chaque intervalle de d choisi, la corrélation  $\ln C_o = A \ln E_c + B$  est calculée. Les valeurs de A et B ainsi que les valeurs du coefficient de corrélation apparaissent dans le tableau 17. Un nombre n de données a été traité dans chaque intervalle.

Intervalle	n	r	A	B	$\overline{E_c}$	Co/Ec	$\overline{d}$	f
0 - 0,2	39	0,998	0,997	2,316	33	10,2	0,15	0,21
0,2 - 0,3	60	0,994	1,019	2,292	20	10,6	0,25	0,37
0,3 - 0,4	101	0,981	1,040	2,164	31	10,0	0,35	0,50
0,4 - 0,5	84	0,998	1,008	2,315	6,8	10,3	0,45	0,69
0,5 - 0,75	240	0,994	1,001	2,350	13,5	10,6	0,60	0,92
0,75 - 1,0	125	0,996	1,001	2,332	5,4	10,4	0,85	1,21
1,0 - 1,25	99	0,996	1,024	2,328	7,1	10,7	1,10	1,31
1,25 - 1,50	55	0,995	1,011	2,327	7,3	10,5	1,35	1,61
1,50 - 2,0	37	0,995	1,021	2,381	3,6	11,1	1,65	1,92
2,0 - 3,0	15	0,992	1,086	2,391	5,3	12,3	2,5	2,8
3,0 - 5,0	8	0,975	1,167	2,377	5,1	14,0	3,5	4,9
5,0 - 10	11	0,994	1,134	2,512	3,0	14,0	7,0	8,8
>10	9	0,994	1,036	2,546	2,7	13,3	13,0	14,9

Tableau 25 : valeur des coefficients A et B, du rapport Co/Ec, de Ec moyen pour des valeurs moyennes  $\overline{d}$  de d choisies dans un intervalle donné.

La même corrélation essayée sur tout le fichier donne pour 880 résultats:

(A)  $\ln C_c = 1,002 \ln E_c + 2,350$  avec  $r = 0,989$ .

D'autre part, si l'on remarque que pour les valeurs de d inférieures

à 1,1 on a des valeurs à peu près constantes de A et de B, on peut utiliser un autre groupe d'équations :

$$\begin{aligned} \text{(B)} \quad \text{Ln Cc} &= 1,006 \text{ Ln Ec} + 2,327 \quad n = 753 \quad r = 0,993 & f < 1,6 \\ \text{Ln Cc} &= (1,013 + 0,02 f) \text{ Ln Ec} + (2,331 + 0,015 f) & f > 1,6 \end{aligned}$$

Les coefficients de corrélation entre A et f, B et f, dans la deuxième formule sont respectivement 0,760 et 0,935, le coefficient f étant défini par :

$$f = (\text{Ca} + 2 \text{Mg} + \text{SO}_4) / (\text{Cl} + \text{Na} + \text{K} + \text{HCO}_3 + \text{NO}_3)$$

Le coefficient f étant choisi pour tenir compte du comportement particulier de l'ion Mg dont la conductivité équivalente limite diminue fortement avec la concentration.\*

b - Homogénéisation des données :

Dans l'exemple précédent, on peut prévoir que la distribution des échantillons n'est pas homogène par rapport à la conductivité électrique. En d'autres termes, dans chaque classe la valeur de la conductivité moyenne est différente. Pour les faibles valeurs de d, NaCl est le sel dominant, les conductivités peuvent être élevées, lorsque d augmente  $\bar{E}_c$  diminue, car la solubilité de  $\text{CaSO}_4$  est faible.

Les équations (A) et (B) tiennent compte de la probabilité d'existence des échantillons. Pour tenir compte de leur composition, il faut filtrer les classes et ne garder qu'un résultat pour chaque valeur de  $E_c$ . Un programme de tri appelé FILTRE a été écrit. Sur 880 résultats, il n'en reste après tri que 312 répartis uniformément. On trouvera page 77 76 un exemple de fichier contenant 24 résultats d'analyse pour lesquels d est compris entre 0,6 et 0,7 et dont les conductivités sont uniformément réparties entre 0 et 41 mS/cm. L'échantillon BAX 123 a une conductivité erronée.

\* On pourrait optimiser tous les coefficients de Ca, Mg,  $\text{SO}_4$  et retenir la combinaison qui donnerait le meilleur coefficient de corrélation. Le facteur 2 pour Mg a été choisi en première approximation (voir Fig.1 p.42).

Intervalle	n	r	A	B	$\bar{Ec}$	Co/Ec	d	f
0 - 0,19	17	0,997	1,011	2,263	30	9,99	0,1	0,12
0,2 - 0,39	50	0,997	0,986	2,367	43	10,3	0,3	0,35
0,40 - 0,59	50	0,990	1,010	2,297	32	10,2	0,5	0,6
0,60 - 0,79	33	0,992	1,022	2,327	19	10,9	0,6	0,8
0,8 - 0,99	20	0,997	1,012	2,288	12	10,1	0,8	1,0
1,0 - 1,99	17	0,996	1,032	2,337	9	11,1	1,1	1,4
1,2 - 1,39	21	0,990	0,991	2,354	6	10,4	1,2	1,5
1,4 - 1,59	21	0,994	1,005	2,345	9	10,1	1,4	1,7
1,6 - 2,49	17	0,993	1,061	2,419	5,5	13,6	1,9	2,2
2,5 - 7,0	29	0,986	1,108	2,451	4,5	14,5	3,4	4,1
>7	15	0,992	1,132	2,471	2,8	13,9	11,0	15,3

**Tableau 26** : valeur des coefficients A et B de  $\ln Co = A \ln Ec + B$  lorsque un seul résultat par valeur entière de Ec est utilisé. (n total = 312).

La corrélation globale donne :

$$(C) \ln Cc = 0,981 \ln Ec + 2,425 \text{ avec } r = 0,993.$$

Alors que si l'on exprime B en fonction de f on obtient :

$$(D) \ln Cc = 1,033 \ln Ec + 2,326 + 0,011 f.$$

Il ne semble pas à priori que les formules (C) et (D) donnent de meilleurs résultats que les formules A et B.

c - Résultats :

Les valeurs de Cc sont calculées pour les cinquante valeurs témoins du tableau 16. Si l'on compare avec les valeurs Co expérimentales, on obtient les valeurs suivantes de  $\Delta C = 100(Co - Cc)/Co$ .

Formule	A	B	C	D	Tableau	Tableau
$\overline{\Delta C}$ relatif	4,3	-0,3	-1	-1,3	+1,5	+1
$\overline{\Delta C}$ absolu	9,8	10,2	10	9,10	10	10
biais :(<0)	22	44	48	60	44	40

**Tableau 27** : écarts relatifs et absolus de Cc par rapport à Co.

La formule D donne la valeur de  $C_0$  avec la meilleure approximation en valeur absolue. Le nombre de valeurs de  $C_0$  par excès est 60% soit 30 résultats sur 50.

Pour voir si la formule donne des résultats non biaisés, il faut chercher la probabilité de la distribution  $k = 30$   $n = 50$  dans la loi binomiale. Chaque événement ayant la probabilité :

$$P(n, k) = C_n^k p^k q^{n-k} \quad \text{où } p = q = \frac{1}{2}$$

avec :  $C_n^k = n! / k!(n-k)!$

La probabilité d'obtenir  $k$  résultats de même signe sur une distribution de  $n$  est :

$$P(n, k) = \frac{1}{2^{n-1}} (C_n^k + C_n^{k+1} + \dots + C_n^n)$$

Les tables ne donnant pas les valeurs de  $P(n, k)$  pour  $n$  supérieur à 20, il a fallu faire un programme de calcul (PROBA1.BAS en annexe) en langage Basic. Les résultats des formules A, B, C et D ont été testés.

On voit que la formule D a 96% de chances de donner un résultat surestimé alors que la formule C n'en a que 64% et la formule A 99%. On peut donc dire que les formules A et D sont biaisées systématiquement alors que la formule C ne l'est pas.

A titre de comparaison, les formules testées page 16 ont les probabilités suivantes d'être biaisées :

Bouteyre : 0,87 écart relatif : - 1	écart absolu : 10
Mac Neal : 0,88 écart relatif : 0	écart absolu : 12

Toutes les autres ont une probabilité de biais dépassant 99% pour un écart relatif supérieur à 5.

- la formule C donne un biais minimum pour une précision équivalente à la meilleure des formules précédentes (Bouteyre);

- la formule D a une précision meilleure que toutes les autres, en dépit du fait qu'elle soit moins juste.

d -CONCLUSION : Nous voyons qu'il n'est pas possible avec l'approche précédente d'obtenir en même temps une précision meilleure que 9% (écart absolu minimum) et une bonne justesse. Nous allons donc essayer une autre approche, plus chimique et moins statistique dans le chapitre suivant.

### Chapitre III

#### Calcul de la composition en sels

- a - Introduction : Il est possible de calculer les valeurs du rapport C/EC des sels simples à 25°C à partir de la conductivité équivalente (cf. p.34). Pour les sels les plus communs, les valeurs sont données dans le tableau 29

Conc. sel	0	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000
NaCl	8,0	8,1	8,2	8,3	8,5	8,7	9	9,3	9,5	9,8	11,6
CaSO <sub>4</sub>	7,5	8,2	8,9	10,1	11,1	12,6	(13,8)	-	-	-	-
MgSO <sub>4</sub>	7,9	8,6	9,2	10,2	11,4	12,7	15,1	17	20	24,4	29,8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,8	8,1	8,2	8,5	8,9	9,4	10,3	11,0	12,0	14,4	16,9
CaCl <sub>2</sub>	7,5	7,7	7,8	8,1	8,3	8,7	9,2	9,7	10,4	11,5	12,7
MgCl <sub>2</sub>	7,9	8,1	8,2	8,5	8,8	9,1	9,7	10,3	11,0	12,3	14,0
CaHCO <sub>3</sub>	9,6	10,1	10,3	10,7	11,1	-	-	-	-	-	-
MgHCO <sub>3</sub>	10,2	10,7	11,0	11,5	12,0	-	-	-	-	-	-
NaHCO <sub>3</sub>	10,6	10,7	11,0	11,2	11,4	11,8	-	-	-	-	-

Tableau 29 : valeur de C/EC en  $\text{me} \cdot \text{mS}^{-1} \cdot \text{cm}^{+1}$  pour quelques sels à 25°C, d'après les valeurs données page 34.

Une solution de NaCl de 1000  $\text{me l}^{-1}$  aura une conductivité de  $1000/11,6 = 86 \text{ mS cm}^{-1}$  par exemple.

- b - Calcul de la composition des solutions : A partir d'un extrait de sol de composition ionique donnée, on peut calculer une concentration en sels simples. Par exemple, dans l'échantillon suivant :

Ca	Mg	Na	Cl	SO <sub>4</sub>	EC	Co/EC
10	5	15	22	8	2,8	10,7

- On calcule la concentration en NaCl soit 15  $\text{me/l}$ .

- puis la concentration en Ca Cl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> proportionnellement aux concentration de Ca et Mg, soit :

$$\text{Cl} = 22 - 15 = 7 \quad \text{CaCl}_2 = 7 \times \frac{10}{15} = 5 \quad \text{et} \quad \text{MgCl}_2 = 5 \times \frac{5}{15} = 2$$

d'où : Ca = 10 - 5 = 5 et Mg = 5 - 2 = 3 et donc,

$$\text{CaSO}_4 = 5 \quad \text{et} \quad \text{MgSO}_4 = 3$$

On peut donc représenter l'échantillon par :

$$\begin{aligned} \text{NaCl} &= 5 & \text{CaSO}_4 &= 5 \\ \text{CaCl}_2 &= 5 & \text{MgSO}_4 &= 3 \\ \text{MgCl}_2 &= 2 & & \end{aligned}$$

Cette composition d'origine est l'une des compositions possibles seulement. En effet, on ne tient pas compte de la loi d'action de masse suivant laquelle la solubilité d'un sel varie avec la présence d'un ion commun en solution. D'autre part, on pense à priori que les chlorures sont plus solubles que les sulfates, ce qui n'est pas toujours vrai (voir tableau 32). C'est une première approche très grossière qui a le seul mérite de différencier l'apport de chaque sel à la conductivité totale.

A partir de la composition on peut dire que le rapport C/EC de la solution sera proportionnel aux C/EC individuels de chaque sel (par définition de la conductivité équivalente).

$$C/EC = \frac{1}{C} (15 \times C \frac{(NaCl)}{EC} + 5 \times C \frac{(CaCl_2)}{EC} + \dots)$$

On obtient ainsi le facteur par lequel il faut modifier EC pour obtenir C.

Deux approches sont possibles : les  $\frac{C}{EC}(NaCl)$ ,  $\frac{C}{EC}(CaCl_2)$  sont choisis pour la concentration de NaCl,  $CaCl_2$  ... seuls soit 15 et 5 me/l dans le cas où on obtient 8,6 et 8,1; Ces mêmes rapports sont choisis en supposant que les concentrations NaCl,  $CaCl_2$  ... sont égales à la concentration totale, soit 30 me/l.

Dans le premier cas on obtiendra des valeurs de C/EC sous estimées car on suppose que les ions interviennent intégralement pour leur contribution dans EC (pas d'encombrement dû aux autres ions). Dans le deuxième cas on obtiendra des valeurs de C/EC trop fortes car on suppose que pour chacun des ions le ralentissement dû à la force ionique est maximum.

Ayant obtenu une valeur théorique de C/EC, soit on suppose que EC est juste et on déduit C, soit l'inverse.

c - Vérification expérimentale :

Afin de vérifier le bien-fondé de ce raisonnement, 23 solutions artificielles ont été préparées à partir de sels purs :

CaCl<sub>2</sub> 1N, NaCl 1N et MgSO<sub>4</sub> 1N

Les concentrations globales (Co) variant de 5 à 762 me/l.

Dans cette gamme de concentrations, on ne peut pas considérer la constante de cellule de mesure comme constante. C'est pourquoi nous avons calculé également la constante apparente de cellule en prenant pour valeur 1,000 celle obtenue avec KCl N/10. Les résultats sont donnés table 31.

KCl me/l	10	20	25	50	100	200	500	1000
k (cm <sup>-1</sup> )	0,96	0,97	0,97	0,97	1,000	1,014	1,037	1,054

Table 30 : variation de la constante de cellule suivant les concentrations du milieu de référence par rapport à k(KCl N/10) = 1,000

Table 3I : Solubilité de quelques minéraux à 298.15°K (D'après littérature consultée par DROUBI, 1976).

Minéral	:	Nom	:	lg K	:	Minéral	:	Nom	:	lg K
AL(OH) <sub>3</sub>	:	Gibbsite	:	-33,7	:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 7H <sub>2</sub> O	:	-	:	-0,5
FeS <sub>2</sub>	:	Pyrite	:	-18,7	:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	:	Thermonatrite	:	+0,1
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	:	Dolomite	:	-17,0	:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	:	-	:	+0,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	:	Trona	:	-11,6	:	KCl	:	Sylvite	:	0,80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	:	Gaylussite	:	-11,4	:	NaCl	:	Halite	:	+1,58
CaCO <sub>3</sub>	:	Calcite	:	-8,4	:	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	:	Epsomite	:	+2,0
MgCO <sub>3</sub>	:	Magnesite	:	-8,0	:	KMgCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	:	Carnalite	:	+4,10
MgCO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	:	Nesquehonite	:	-5,0	:	MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	:	Bishofite	:	+4,45
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	:	Gypse	:	-4,61	:	MgSO <sub>4</sub>	:	Mg sulfate	:	+5,84
CaSO <sub>4</sub>	:	Anhydrite	:	-4,7	:	KCaCl <sub>3</sub>	:	Chlorocalcite	:	+9,7
Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	:	Blodite	:	-2,4	:	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O	:	Laumontite	:	+10,5
MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	:	Epsomite	:	-2,0	:	KOH	:	K-Hydroxyde	:	+11,4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O	:	Mirabilite	:	-1,5	:	CaCl <sub>2</sub>	:	Hydrophilite	:	+11,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O	:	Natron	:	-1,1	:	CaMg <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , 12H <sub>2</sub> O	:	Tachyhydrite	:	+16,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	Thenardite	:	-0,86	:	MgCl <sub>2</sub>	:	Chloromagnesite	:	+22

On donne table 32 les calculs complets qui sont présentés de la manière suivante :

- Colonne 2 : Co concentration équivalente (me/l)
- Colonne 3 à 7 : concentrations ioniques (me/l)
- Colonne 8 : EC théorique minimum (calcul 2 ETI)
- Colonne 10 : EC théorique maximum (calcul 1 ETS)

N°	Co	Ca	Mg	Na	Cl	SO <sub>4</sub>	mS/cm			NOTE
							ETI	EC	ETS	
1	762	0	286	476	476	286	45	59,8	54	EC trop fort
2	541	92	449	0	92	449	23,9	23,5	25,4	
3	580	168	412	0	168	412	27,2	30,3	30,2	
4	350	250	50	50	300	50	28,3	28,3	31,8	
5	200	100	50	50	150	50	15,9	17,6	18,4	
6	160	100	10	50	150	10	15,36	16,8	16,7	
7	160	50	10	100	150	10	15,6	16,7	17,0	
8	150	50	50	50	100	50	11,8	13,1	13,5	
9	110	50	10	<del>50</del>	100	10	10,7	11,4	11,8	
10	135	50	10	75	125	10	13,2	13,3	14,4	
11	80	50	5	25	75	5	8,1	8,7	8,77	
12	67,5	25	5	37,5	62,5	5	6,9	7,1	7,5	
13	75	25	25	25	50	25	6,5	6,9	7,3	
14	40	25	2,5	12,5	37,5	2,5	4,3	4,4	4,6	
15	32,7	12,5	2,5	18,75	31,25	2,5	3,7	4,2	3,9	EC trop fort
16	45	10	25	10	20	25	3,7	3,9	4,36	
17	40	10	10	20	30	10	3,9	4,1	4,3	
18	16,3	6,2	1,2	9,3	15,7	1,2	1,9	2,20	2,0	EC trop fort
19	20	5	5	10	15	5	2,06	2,12	2,26	
20	22,5	5	12,5	5	10	12,5	2,03	2,10	2,35	
21	11,25	2,5	6,2	2,5	5	6,25	1,10	1,11	1,25	
22	10	2,5	2,5	5	7,5	2,5	1,09	1,10	1,18	
23	5	1,25	1,25	2,5	3,75	1,25	0,57	0,60	0,61	
Moyenne (n = 20)							10.11	10.60	11.10	

Tableau 32 : Calcul de ETI et ETS sur des échantillons artificiels.

d - Commentaires : On suppose dans le programme DEAL.BAS que Co est juste et on calcule la conductivité. La valeur mesurée EC doit être comprise entre ETI (calcul 2 ) et ETS (calcul 1 ). C'est le cas pour 20 échantillons sur 23.

- l'échantillon n°1 a une conductivité mesurée trop forte. En effet, les valeurs de la conductivité équivalente ont été vérifiées expérimentalement pour NaCl et MgSO<sub>4</sub> entre 0 et 1000 me/l. Les valeurs trouvées sont proches des valeurs puisées dans la littérature. Il n'y a donc pas d'erreur due à la forte concentration, mais une erreur de manipulation.

- les échantillons n°15 et 18 ont également une conductivité mesurée trop forte. Cela peut être dû soit à une erreur sur EC soit à des valeurs trop faibles de la conductivité équivalente limite de CaCl<sub>2</sub> dans les calculs. Des mesures faites sur des solutions de CaCl<sub>2</sub> ayant servi à préparer les échantillons sont en effet plus élevées que celles prises dans la littérature.

Ces trois échantillons ne seront pas pris en compte dans les calculs.

e - Vérification : Les cinquante échantillons testés ont été soumis au calcul précédent. On suppose a priori que Co est juste et on vérifie Ec. Seuls les échantillons ne contenant pas de carbonates en quantité supérieure à 50% du total ont été soumis au calcul, soit 37.

- On classe les échantillons suivant les valeurs croissantes des écarts des valeurs de ΔC données par les formules A à D. On trouve donc en bas de tableau les échantillons les plus douteux .

- On peut distinguer deux zones dans le tableau :

1 - ΔC < 7 on trouve 2 échantillons sur 14 en dehors des limites par le calcul des compositions en sels.

2 - ΔC > 7 on trouve 18 échantillons sur 23 en dehors des limites.

- On peut donc dire que la méthode de calcul proposée confirme les résultats trouvés par la formule D que l'on rappelle :

$$\text{LnCc} = 1,033 \text{ Ln Ec} + 2,326 + 0,011 f \text{ avec}$$

$$f = (\text{Ca} + 2 \text{Mg} + \text{SO}_4) / (\text{Cl} + \text{Na} + \text{K} + \text{HCO}_3 + \text{NO}_3)$$

- mais l'approche est plus fine et le nombre de résultats éliminés, 20 sur 37, est grand.

- On trouvera les détails des calculs sur les échantillons testés dans le tableau 32 pour les échantillons artificiels et dans le tableau 33 pour les échantillons de référence sur lesquelles toutes les formules ont été testées par ailleurs.

Echantillons	Co	ETI	Ec ex	ETS	Note	Δ C
001	168	15,3	15,3	17,3		< 7
23	170	13,6	15,9	15,4	Ec trop fort	< 7
432	155	13,5	14,8	15,0		< 7
430	324	27,7	30,5	31,1		< 7
71	228	19,0	20,5	21,3		< 7
75	388	33,8	35,2	38,2		< 7
95	585	40,	76,7	48,7	Ec trop fort	< 7
11	209	17	18,6	19,7		< 7
35	99	7,7	8,5	9,0		< 7
46	314	27,5	28	32		< 7
71	276	24,5	24,5	27,6		< 7
89	34	2,80	2,99	3,2		< 7
97	190	16,3	16,7	18,4		< 7
181	380	33,0	33,7	37,5		< 7
26	8.8	0,91	0,88	10,2	Ec trop faible	> 7
31	30	2,85	2,65	3,0	Ec trop faible	> 7
62	105	8,7	9,1	9,9		> 7
78	109	9,0	10,8	10,3	Ec trop fort	> 7
91	161	14.	15,9	15,9		> 7
07	84	6,7	7,1	7,6		> 7
18	111	8,7	11,0	9,9	Ec trop fort	> 7
64	131	11,2	11,1	12,8	Ec trop faible	> 7
85	222	19,2	22,3	21,9	Ec trop fort	> 7
14	502	40	51	47	Ec trop fort	> 7
37	189	17	19,4	19,2	Ec trop fort	> 7
59	104	8,8	10,7	9,7	Ec trop fort	> 7
96	136	11,6	11,1	13,0	Ec trop faible	> 7
31	64	5,2	6,5	58	Ec trop fort	> 7
34	36.4	2,8	3,1	3,0	Ec trop fort	> 7

Tableau 33 : Valeurs de Ec mini et Ec maxi calculées par le programme DEAI.BAS comparées à Ec expérimental.

f - Conclusion : La méthode de calcul des rapports C/Ec permet d'estimer soit C soit Ec lorsque l'on connaît l'un ou l'autre avec certitude, avec une finesse bien supérieure à celle obtenue par l'utilisation de formules du type  $\ln C = A \ln Ec + B$  même si les coefficients A et B tiennent compte de la composition du milieu. Cependant cette méthode basée sur les solubilités des sels n'a aucune valeur thermodynamique. Dans le chapitre suivant nous allons chercher à fonder notre approche sur un concept thermodynamique, la notion d'activité.

Chapitre IV

Considérations thermodynamiques

a - Introduction :

Dans la première partie, nous avons vu que lorsque la force ionique dépasse 20 mm/l il peut y avoir des ions appariés en solution. Certains de ces ions, en particulier  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ... sont neutres. Ils ne conduisent pas le courant électrique et ont une conductivité propre nulle. D'autres, comme  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ... sont dotés d'une conductivité équivalente propre, par exemple (d'après MARION & BABCOCK 1976).

$$\lambda_0 \text{CaHCO}_3^+ = 37.1 \quad \text{en } \mu\text{S/cm.me}$$

$$\lambda_0 \text{MgHCO}_3^+ = 35.5$$

$$\lambda_0 \text{NaSO}_4^- = 46.1$$

Il faut donc en tenir compte dans le calcul de EC. Pour cela il faut calculer les activités des ions afin de pouvoir utiliser les constantes de dissociation des paires d'ions qui sont données dans la table 35. Le détail des calculs est donné p.36 à 39.

b - Utilisation pour la vérification des analyses :

Le calcul de la conductivité d'une solution devient possible, si l'on connaît l'activité de tous les ions en solutions. Par exemple pour une solution de sol on aura :

$$E_c = E_c(\text{ions libres}) + E_c(\text{ions appariés})$$

$$\text{avec } E_c(\text{ions libres}) = \lambda_{\text{Ca}}(\text{Ca}^{++}) + \lambda_{\text{Mg}}(\text{Mg}^{++}) + \lambda_{\text{Na}}(\text{Na}^+) + \lambda_{\text{SO}_4}(\text{SO}^{--}) + \dots$$

$$E_c(\text{ions appariés}) = \lambda_{\text{MgHCO}_3}(\text{MgHCO}_3^+) + \lambda_{\text{CaHCO}_3}(\text{CaHCO}_3^+) + \lambda_{\text{NaSO}_4}(\text{NaSO}_4^-)$$

où  $\lambda$  ion représente la conductivité de l'ion donné pour une concentration de l'ion donnée.

Les formules donnant  $\lambda_{\text{ion}}^*(\text{ion})$  pour une concentration donnée ont été calculées à partir des données des p.2 et 6.

Elles sont proches de celles calculées par MACNEAL et Al. (1970). Ce sont les formules que nous avons calculées qui seront utilisées dans notre programme de calcul appelé ADAMS2.BAS.

Les valeurs numériques des coefficients A et B de la formule  $\text{LnEC} = a\text{Ln}(C) + b$  sont données dans le tableau 36.

Tableau 34 : Formule :  $\ln Ec = a \ln C + b$  (voir également Table 11 p.20)  
coefficients a et b.

ion	(Mac Neal) a	(ce travail) a	b(Mac Neal) b	(ce travail) b
Ca <sup>++</sup>	0,9202	0,9442	- 2,8751	- 2,9194
Mg <sup>++</sup>	0,9102	0,9397	- 2,9761	- 3,0509
Na <sup>+</sup>	0,9495	0,9799	- 3,0474	- 3,0306
K <sup>+</sup>	0,9706	0,9831	- 2,6323	- 2,6423
Cl <sup>-</sup>	0,9671	0,9828	- 2,6362	- 2,6037
SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	0,8973	0,8771	- 2,6736	- 2,7715
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,9501	0,9737	- 3,1837	- 3,1364
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,8719	0,9578	- 2,6132	- 2,8308
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,9586	-	- 2,7275	-
(Ca,Mg) SO <sub>4</sub>	0,8463	-	- 2,2777	-

note : EC est en mS/cm et C en me/l. (concentration ionique).

c - Application au calcul de EC :

- Le calcul de EC sur les 23 échantillons Composés donne une valeur de EC par excès. Pour les valeurs de EC > 4 mS/cm et par défaut en dessous, cela vient probablement du fait que la formule choisie pour log $\gamma$  est celle de DEBYE-HUCKEL appliquée aux forces ioniques supérieures à 0,5 mmol. Une meilleure approximation est obtenue, aux valeurs de EC < 4 mmS/cm en prenant les valeurs de conductivité équivalentes limites, ce qui tendrait à prouver que le calcul des activités est juste dans ce cas.

En définitive on obtient avec le programme ADAM2.BAS une valeur de EC approchée à - 3.2% près pour EC > 4 mS/cm et à + 6% pour EC < 4 mS/cm, toutes les valeurs étant surestimées dans le premier cas et sous-estimées dans le second.

On peut donc ajuster le calcul puisque le biais a une probabilité voisine de 1.

d - Résultats :

On obtient en définitive les résultats suivants

$$(Emes. - E cal.) / Emes. = 0,4\%$$

$$|(Emes. - E cal.) / Emes.| = 5,4\%$$

Ces résultats sont obtenus sur les 23 valeurs expérimentales des solutions artificielles. Le détail des calcul est donné dans le tableau 35.

N°	EC	EC1	EC2	EC3	DEC1	DEC2	DEC3
22	0,90	1,10	0,90	0,90	-22,22	0,00	0,00
4	28,30	32,90	44,80	36,20	-16,25	-58,30	-27,92
13	6,20	6,90	7,90	6,60	-11,29	-27,42	-6,45
18	2,12	2,27	2,27	1,98	-7,08	-7,08	6,60
11	8,30	8,70	10,70	7,60	-4,82	-28,92	8,43
10	13,30	13,90	17,60	13,70	-4,51	-32,33	-3,01
2	23,50	23,80	38,00	25,00	-1,28	-61,70	-6,38
3	30,30	30,50	46,70	30,40	-0,66	-54,13	-0,33
12	7,10	7,10	8,80	6,80	0,00	-23,94	4,23
17	2,20	2,20	2,20	1,70	0,00	0,00	22,73
20	1,90	1,90	1,90	1,90	0,00	0,00	0,00
1	59,80	59,60	79,00	79,00	0,33	-32,11	-32,11
5	17,60	17,50	23,10	17,60	0,57	-31,25	0,00
7	16,70	16,60	20,90	16,60	0,60	-25,15	0,60
9	11,40	11,20	14,20	10,80	1,75	-24,56	5,26
6	16,80	16,40	21,40	15,50	2,38	-27,38	7,74
16	3,90	3,80	3,50	3,60	2,56	10,26	7,69
14	4,40	4,20	5,30	3,80	4,55	-20,45	13,64
23	0,60	0,57	0,57	0,53	5,00	5,00	12,00
8	13,10	12,20	15,90	12,90	6,87	-21,37	1,53
19	2,10	1,90	1,90	1,90	9,52	9,52	9,52
21	1,11	0,96	0,96	1,00	13,51	13,51	9,91
15	4,20	3,60	4,40	3,40	14,29	-4,76	19,05

Tableau 35 : valeurs des écarts par rapport à EC des valeurs données par le programme ADAMS2.

Dans ce tableau, EC est la conductivité mesurée, EC1 la valeur donnée par le programme ADAMS2.BAS en utilisant les coefficients a et b. donnés dans le tableau 34. EC2 est la valeur obtenue en multipliant les activités par la conductivité équivalente limite et en sommant. EC3 est la conductivité calculée par la méthode des polynômes (ADAMS) sans négliger aucun terme.

En faisant la moyenne des écarts sur les 23 échantillons on obtient :

moyenne : DEC1 : 5,4  
 DEC2 : -22% avec un biais systématique < 0  
 DEC3 : 8,9

avec DEC1 :  $100(EC-EC1)/EC$   
 DEC2 :  $100(EC-EC2)/EC$  .... etc.

e - Discussion : lorsque l'on calcule les activités des ions en solutions, on ne peut pas considérer que ceux-ci sont en solution idéale. En effet si cela était le cas on obtiendrait sur des solutions étalons une valeur de DEC2 proche de zéro avec un biais nul, ce qui n'est pas le cas. Donc la conductivité équivalente limite ne s'applique pas aux activités. Par contre, on obtient une excellente précision 3.2% dans le domaine EC>4 mS et 5.4.% quelle que soit la valeur de EC en utilisant les conductivités équivalentes ioniques et en remplaçant les concentrations pas des activités.

f - Application aux échantillons naturels.

- Si l'on fait le calcul des activités sur les 50 extraits de sol qui nous ont servi de référence jusqu'à présent, on trouve, en prenant les concentrations données, 20 valeurs de EC sur 50 qui diffèrent de la valeur mesurée ou plus de 20% . La moyenne des approximations étant de 10.7 Cette valeur, paraît élevée, mais nous n'avons pas fait de filtrage préliminaire pour nous trouver dans les conditions proches de la réalité.

En fait si une formule donne EC1 comme valeur estimée de EC, l'écart significatif, si l'on prend nos solutions artificielles comme référence, sera seulement :  $e = 100(EC-EC1)/EC - 5,4$ .

Dans ces conditions, sur les 50 échantillons naturels on a finalement :

- 17 échantillons pour lesquels le calcul n'a pas été fait (\*\*\*\*\*)
- 13 échantillons pour lesquels e est proche de 0
- 4 échantillons pour lesquels e est voisin de 5
- 3 échantillons pour lesquels e est voisin de 10
- 13 échantillons pour lesquels e est supérieur à 15

Ce sont ces 13 échantillons que nous devons considérer comme douteux.

	ACT	DEA	C/ D	LOY	BOUT	CAMP	RICH	Concordance
11	- 20	=	0 0	0	0	10	15	1/8
21	- 20	=	10/15	0	15	0	0	3/8
23	- 20	<0	10/10	5	0	20	20	3/8
26	- 20	<0	10/10	5	0	20	20	3/8
28	- 20	>0	5/5	15	10	0	5	2/8
37	- 20	<0	15/15	10	5	20	20	5/8
40	- 20	<0	15/15	10	-	5	5	4/8
41	- 20	<0	0/15	0	-	15	15	2/8
42	- 20	-	10/15	0	-	15	15	2/8
44	- 20	-	15/20	20	15	20	20	7/8
48	- 20	-	20/20	20	20	20	20	7/8
26	- 20	-	20/20	20	20	20	20	7/8
50	- 10	-	20/10	20	20	20	20	6/8
47	- 20	-	5/5		20	10	15	3/8

Tableau 36 : Concordance des différentes formules entre elles. Valeurs de DC  
La concordance est le nombre de formules donnant une valeur de DC significative : ACT et DEA sont les écarts donnés par les méthodes mentionnées précédemment. C et D sont les écarts donnés par les formules C et D (p.50).

tableau récapitulatif : solutions artificielles																			
NIM		CAMPB (DC)		RICHA (DC)		BOUTE (DC)		LOYER (DC)		A (DC)		B (DC)		C (DC)		D (DC)		E (DC)	
1	762.0	809	6	861	13	792	4	723	5	631	17	628	18	625	18	708	7	630	17
2	541.0	299	45	311	43	270	50	265	51	247	54	320	41	250	54	318	41	336	38
3	580.0	392	32	410	29	362	38	348	40	319	45	367	37	320	45	379	35	590	2
4	350.0	364	4	381	9	335	4	323	8	298	15	296	15	300	14	327	7	292	17
5	200.0	219	10	227	13	194	3	194	3	185	8	183	8	188	6	200	0	182	9
6	160.0	209	31	215	34	183	14	184	15	177	11	175	9	179	12	190	19	177	11
7	160.0	207	29	214	34	182	14	183	14	176	10	174	9	178	11	187	17	174	9
8	150.0	160	7	164	9	138	8	141	6	137	9	136	9	140	7	147	2	135	10
9	110.0	138	25	141	28	117	6	121	10	120	9	119	8	123	12	127	15	118	7
10	135.0	163	21	167	24	140	4	144	7	140	4	138	2	143	6	149	10	128	5
11	80.0	103	29	105	31	86	8	91	14	91	14	90	12	94	18	96	20	91	14
12	67.5	83	23	84	24			73	8	74	10	74	10	77	14	77	14	67	1
13	75.0	81	8	82	8			70	7	72	4	72	4	75	0	76	1	71	5
14	40.0	50	25	50	22			43	8	46	15	45	12	48	20	47	18	46	15
15	32.7	47	44	47	44			41	25	44	35	43	31	46	41	45	38	39	19
16	45.0	44	2	39	13			38	16	40	11	43	4	42	7	43	4	43	4
17	40.0	46	15	46	15			40	0	43	8	42	5	45	12	44	10	43	8
18	16.3	24	47	22	35			20	23	23	41	23	41	24	47	23	41	20	23
19	20.0	23	15	21	5			19	5	22	10	22	10	23	15	22	10	22	10
20	22.5	22	2	21	7			19	16	22	2	23	2	23	2	22	2	23	2
21	11.2	11	2	11	2			9	20	11	2	12	7	12	7	11	2	12	7
22	10.0	11	10	11	10			9	10	11	10	11	10	12	20	11	10	12	20
23	5.0	6	20	6	20			5	0	6	20	6	20	6	20	6	20	6	20

tableau 37 : valeurs de C données par les différentes formules. Comparaison avec les valeurs expérimentales  
 Détail des écarts DC =  $(C_0 - C) \times 100 / C_0$  en valeurs absolues, pour les formules A, B, C, D, E...  
 Les formules E sont celles qui donnent  $\ln C = A \ln E + b$  pour chaque intervalle de d (voir p.48).  
 Les autres formules sont celles déjà mentionnées en première partie.

TABLEAU RECAPITULATIF DES APPROXIMATIONS DE C/EC

NUM	C	RAPP	CAMP	RICH	MACN	BOUT	LOYE	FC	FD	DEA1	ACT
ACSA	19.08	10.72	0	5	0	****	10	5	0	****	-15
KOX063	26.05	10.4	5	0	10	****	5	5	0	****	****
GX1029	168	10.98	10	15	****	0	0	0	0	=	=
GEX224	170	10.75	15	20	****	0	0	0	5	<0	-10
DIV067	30	11.4	0	10	0	****	15	0	5	>0	****
GX1296	155	10.5	20	20	****	0	0	5	5	=	=
GEX182	324	10.6	20	20	****	15	10	0	10	=	=
GX1453	228	11.3	15	20	****	0	0	0	0	=	****
GEX929	388	11	20	20	****	10	5	0	5	=	+5
GEX324	811	10.6	***	****	****	20	****	0	15	<0	=
GX1271	209	11.2	10	15	****	0	0	0	0	=	=
GEX693	99	8.5	0	0	5	15	10	0	0	=	-20
SAX018	314	11.2	15	20	****	5	0	0	0	=	****
GEX880	277	11.3	10	15	****	0	0	0	0	=	=
ACSB1	191	11.4	10	10	****	0	0	0	0	****	-10
GEX922	190	11.4	10	10	****	0	0	0	0	=	-10
MAX012	34	11.3	0	10	0	****	15	0	0	=	****
GX1091	390	11.6	15	20	****	0	0	5	0	=	****
S3040	81	11.7	0	0	5	****	10	5	0	****	****
KOX059	8.8	10	0	0	10	****	10	15	0	>0	****
B1/2.5	105	11.5	0	00	5	15**	10	0	0	=	-20
LAX002	51	10.3	10	10	20	****	0	10	5	****	****
GX1842	110	10.1	20	20	****	0	5	10	10	<0	-20
GEX124	161	10.1	20	20	****	5	10	10	10	<0	-5
BAX135	84	11.9	0	0	5	****	15	5	5	=	-15
GEX302	111	11.1	20	20	****	0	5	10	10	<0	-20
H2020	6.5	9.8	0	0	20	0	10	15	15	****	****
GX1468	13.1	11.1	0	5	****	15	10	5	5	>0	-20
KOX053	16.1	9.8	10	0	10	****	0	15	10	****	****
GX1243	300	11.9	10	10	****	0	0	10	0	=	+5
GEX273	222	10	20	20	****	15	15	10	15	<0	=
H28010	18	9.8	10	0	10	****	0	15	10	****	=
HAX017	23	12	10	15	10	****	20	5	10	****	****
BAX137	42	9.6	20	20	20	****	0	15	10	<0	=
GEX600	189	9.7	20	20	****	20	15	15	15	<0	-5
GEX814	104	9.7	20	20	****	5	10	15	15	<0	-20
GEX467	136	12.3	0	0	****	15	15	10	10	>0	=
H33/10	7	9.5	5	5	15	****	10	20	10	****	****
B1/5	64	12	5	5	15	****	10	15	15	<0	-20
X1/5	36	11.9	5	15	0	****	20	0	5	<0	-20
B1/10	52	9.9	15	15	20	****	0	10	15	****	-20
SAX004	217	13.5	5	5	****	20	20	20	15	****	-15
SAX001	137	13.7	10	10	****	20	20	20	15	****	-20
DIV040	105	11.5	0	0	10	15	10	15	20	****	****
DIV007	32	13.5	20	20	15	****	20	15	20	****	****
XI/10	32	12	10	15	0	****	20	5	5	****	-20
HAX11	66	15.5	20	20	20	****	20	20	20	****	-20
GEX787	502	9.8	20	20	****	20	20	20	20	<0	-20
HAX010	66	18.3	20	20	20	****	20	20	10	<	-10

Tableau 38 : valeurs de DC pour différentes formules, si l'on suppose que EC est juste pour 50 échantillons naturels. Les astérisques indiquent que la formule n'a pas été appliquée, soit parce que la conductivité de l'échantillon est en dehors des limites d'application (colonnes 4 à 7), soit parce que l'échantillon contient plus de 5% de carbonates (2 dernières colonnes).

- Chapitre IV -

- Conclusions -

a- Limites de confiance des formules : Nous venons de voir que pour 13 échantillons l'estimation de C à partir de EC, ou vice-versa se faisait avec un écart par rapport à la valeur supposée vraie. Le seuil de rejet et la signification de cet écart ne sont pourtant pas connus. Pour l'évaluer, nous avons testé toutes les formules proposées sur nos 23 échantillons artificiels. Les résultats sont les suivants : (Tableau 37 pour les détails et tableau 39 pour les moyennes).

Formule	Campbell	Richards	Loyer	Bout.	FA	FB	FC	FD	FE	ADAMS2.
<0	18	18	9	6	13	15	15	14	14	8
Proba	99	99	90	99	79	95	95	90	90	95
Moyenne abs.	20	21	14	14	16	14	18	15	12	54
Moyen. relative	-11	-16	-3	+6	1.5	-2	-4	-6	-25	0.4

Tableau 39 : Ecart moyen absolu et relatif de valeurs calculées et mesurées de C par différentes formules.

Que l'on trouve des écarts sensiblement plus importants que précédemment s'explique par la petite taille de l'échantillon. Il faudrait faire une cinquantaine de solutions élaborées de composition variable pour pouvoir dégager une valeur d'écart significative. Nous prendrons donc de manière arbitraire la moyenne des écarts moyens obtenus sur les échantillons naturels et sur les échantillons artificiels (tableau 23 p.43 et Tab.39).

soit :

$$\begin{aligned} \text{Richards} &: (21 + 15)/2 = 18 & \text{FC} &: (18 + 10)/2 = 14 \\ \text{Campbell} &: (20 + 13)/2 = 16 & \text{FD} &: (10 + 14)/2 = 12 \\ \text{Loyer} &: (10 + 14)/2 = 12 \\ \text{Bouteyre} &: (10 + 14)/2 = 12 \end{aligned}$$

Ce qui conduit à rejeter l'échantillon n°11 avec une seule formule sur 8, celle de Richards, l'échantillon n°21 dans 3 cas sur 8 etc. la discordance entre les valeurs réelles et les valeurs calculées est donnée dans la dernière colonne du tableau 36.

Sur les 13 échantillons douteux, 9 ont une discordance supérieure ou égale à 3 cas sur 8. On peut considérer ces résultats comme réellement erronés.

b- Conclusions :

- Nous avons montré que l'utilisation de formules de type  $\text{LnC} = \text{ALnE} + \text{B}$  permettait jusqu'à présent de calculer C à partir de E avec au mieux 10% d'erreur (Bouteyre - Loyer). Mais souvent entre 10 et 15% (Campbell - Richards..).

- Nous avons, en traitant un grand nombre d'échantillons, légèrement amélioré la justesse de ce type de formule, en obtenant 9% d'écart, mais surtout la précision en éliminant le biais par l'emploi d'un échantillonnage très large sur lequel un filtrage a pu être fait. Ceci nous a permis de définir une formule s'appliquant à la majorité des cas. Cette formule peut s'écrire :

$$\text{LnC} = 1.033\text{LnEC} + 2.326 + 0.011\left(\frac{\text{Ca} + 2\text{Mg} + \text{SO}_4}{\text{Na} + \text{Cl}}\right)$$

Si l'on néglige les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{HCO}_3^-$ .

- Une approche plus fine nous a permis de réduire l'écart et d'évaluer soit C soit EC avec à peu près 5% d'erreur sur une gamme de conductivités allant jusqu'à 70 mS et à 3% sur une gamme plus restreinte, pour les conductivités supérieures à 4 mS. Une approche parallèle qui calcule deux valeurs de conductivités de la solution à partir des conductivités équivalentes des sels simples permet de connaître le sens des erreurs de mesure.

Il faut également souligner deux points :

a- Il existe en général une trop grande confiance dans les résultats analytiques concernant les sols en général et les extraits en particulier.

Une part importante, 14% des résultats étudiés, a un écart cation-anion supérieur à 10% de la valeur  $(\text{cation} + \text{anion})/2$ . Ce sont souvent des résultats publiés dans la littérature.

b- L'utilisation conjointe des formules de Campbell, Richards, Bouteyre et Loyer, des quatre formules étudiées ici, des deux calculs de EC par la méthode des activités et celle de la décomposition en sels simples permettent d'éliminer 9 résultats sur cinquante choisis au hasard dans la population originale.

Ceci peut s'expliquer si l'on considère qu'un même échantillon d'eau salée, analysée par treize laboratoires différents donne un coefficient de variation de 5 pour  $\text{EC} = 7 \text{ mS/cm}$  après élimination des résultats aberrants et de 14,8% si on prend tous les résultats.

Cela n'empêche pas la conductivité électrique d'être la mesure la plus précise que l'on puisse faire puisque par exemple la mesure des sulfates donne un coefficient de variation de 38% sur un même échantillon (voir tableau 38).

N°	EC	CO	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub> +HCO <sub>3</sub>	CO/EC
D 2	7.29	78	14.8	16.5	0.51	46	60	14.5	3.5	10.7
D 3	6.56	74	13.6	22.4	0.54	39	62	11.1	0	11.5
D 4	7.40	73	17.0	15.0	0.62	40	61	11.6	0.5	9.8
D 6	6.84	53	3.6	4.8	0.5	50	20.5	20.6	6.0	
D 7	7.44	74	16.7	18.2	-	40	57	11.3	3.6	9.9
D 8	6.35	76	15.0	19.0	0.60	42	58	15.0	3.4	12.0
D 11	(4.00)	72	15.5	11.8	-	45	61	6.6	4.0	(18.0)
D 13	7.30	90	17.0	16.8	0.90	55	59	-	3.4	12.3
D 16	6.67	70	16.5	18.9	0.96	36	57	7.5	3.2	10.5
D 17	-	68	15.8	16.1	0.80	40	59	10.3	3.5	-
D 19	-	-	17.2	11.5	0.75	39	56	(44.0)	(26.4)	-
D 21	7.30	73	13.0	19	0.9	39	58	12	4.0	10
D 22	7.02	68	13.0	18.5	0.55	36	58	5.6	4.3	9.7
D 24	7.1	70	16.0	20.0	-	34	60	7.5	3.3	9.8
n	: 11	13	14	14	11	14	14	12	13	10
m	: 7.02	72	14.6	16.3	0.69	41	56	11.1	3.3	10.6
s	: 0.37	8	3.5	4.4	0.17	5.7	10	4.2	1.5	-
Coef. de var:	5.0	11	24	27	25	14	19	38	47	-

Tableau 38 : Résultats d'analyse d'un même échantillon d'eau salée faite par 14 laboratoires différents : la conductivité électrique est la mesure donnant la meilleure précision. (JOB 1979).

- Résumé -

Nous avons, au cours de cette étude traité un grand nombre de résultats d'analyse d'extraits de sol. Grâce à l'informatique, il nous a été possible de faire un grand nombre de calculs, de classer les résultats, d'en éliminer, et surtout de comparer les résultats de plusieurs formules permettant de calculer la concentration ionique totale  $C_0$  d'une solution à partir de sa conductivité EC. La matière première de cette étude a été un nombre de résultats d'analyse assez important, plus de mille. Il a fallu les stocker dans un fichier informatique qui soit accessible facilement pour le traitement numérique. Nous avons utilisé un système de gestion des fichiers assez lourd, dont il a fallu apprendre la syntaxe. Ces systèmes de gestion de bases de données sont faits à l'usage des administrateurs et des comptables principalement. Leur utilisation dans des buts scientifiques pose quelques problèmes, surtout au niveau du langage utilisé qui manque de rigueur et de structure. Tout au long de cette étude, le traitement du fichier original a été le facteur limitant.

Néanmoins, nous proposons une formule qui relie la conductivité électrique, sa composition, à sa concentration ionique totale. Elle donne  $C_0$  avec une approximation très légèrement meilleure que celles qui existaient déjà, mais elle a sur ces dernières l'avantage de s'appliquer à n'importe quelle solution de conductivité inférieure à 100mS/cm avec un biais minimum.

Nous avons aussi, par le calcul des activités des ions en solution, porté l'estimation de C à 5% près.

Il faut souligner que dans le calcul des activités nous avons utilisé la formule de Debye-Huckel dont on connaît les limites. Il en existe une formulation applicable aux plus fortes concentrations qui se présente sous la forme d'un polynôme en I (LIETZKE et STOUGHTON, 1962 in PERRET). Il existe également des équations qui prennent en compte les interactions ioniques dans le calcul du coefficient d'activité (équation de PITZER 1975 in PERRET). Elles dispensent du calcul des ions appariés. Notre méthode d'approche est restée trop empirique pour qu'une telle approche se justifie.

paramètres de la conductivité électrique peuvent être réétudiés dans un contexte thermodynamique plus large et plus élaboré, en tenant compte des échanges sol-solution, de la température, de la solubilité

Les paramètres de la conductivité électrique peuvent être réétudiés dans un contexte thermodynamique plus large et plus élaboré, en tenant compte des échanges sol-solution, de la température, de la solubilité des sels.

Pour l'instant nous nous proposons d'utiliser la mesure de la conductivité électrique pour vérifier les résultats d'analyses chimiques. on procéderait de la manière suivante :

- 1 - EC est mesuré en étalonnant la cellule de mesure avec une solution de KCl de concentration de même ordre que celle de l'échantillon.

- 2 - A partir de EC on calcule par le programme DEAL les deux valeurs minimum et maximum que peut prendre Co.
  - 3 - Avec le programme ADAMS2 on calcule la concentration C la plus probable à 5% près.
  - 4 - On vérifie ainsi la somme des cations par exemple. Une mesure de Cl et  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$  permet de déduire  $\text{SO}_4$  avec une approximation de 5% quand on ne l'a pas mesuré ou de vérifier les résultats si l'analyse a été faite.
  - 5 - Ce schéma suppose par ailleurs qu'un test  $\text{NO}_3^-$  ait été fait préalablement et qu'il ait été négatif.
- 

\* Une disquette contenant les programmes DEAL et ADAMS2 est disponible sur demande. Les programmes sont utilisables séparément. Ils peuvent être utilisés ensemble (programme PRONOSTIC). Le listing des programmes est donné en annexe.

- Appendices de la deuxième partie -

INVENTAIRE DES PROGRAMMES dBASE III

Disquettes n°1

DEA.DBF                      COM.DBF

180320 Octets dans        2 fichier(s)  
181248 Octets disponibles sur l'unité

Disquette n°14

AA.NDX	TABLEAU.FRM	DEA.DBF	TRI.DBF
STAT9.BAK	STAT9.PRG	CLAVIER.PRG	DSUPECIN.BAK
COM.BAK	XY.BAK	COM.DBF	STAT9.***
ECART.NDX	JOB.BAK	ABS.DBF	TABU.PRG
TABU2.PRG	TABU.BAK	FRM.FRM	TABU2.BAK
TABLEAU.PRG	TABU1.PRG	CLAVIER.BAK	TABU1.BAK
TRI.BAK	TABLEAU.BAK	TAB2.FRM	RECAP.DBF
RECAP.BAK	TAB.FRM		

260525 Octets dans        30 fichier(s)  
91136 Octets disponibles sur l'unité

Disquette n°64

ELEC2.DBF	DBIS08.DBF	DBIS02.DBF	DBIS04.DBF
DBIS06.DBF	DBIS10.DBF	DBIS00.DBF	DBIS12.DBF
DBIS15.DBF	DBIS24.DBF	DBIS170.DBF	

211365 Octets dans        11 fichier(s)  
146432 Octets disponibles sur l'unité

Disquette n°79

DEA.DBF	ENTIER01.BAK	ENTIERFI.DBF	CALCUL.PRG
TABLEAU.FRM	STAT3.PRG	VERIFICA.DBF	STAT9.BAK
ENTIERO6.DBF	STAT0.PRG	FERE.BAK	STAT2.PRG
STAT1.BAK	ENTIER01.DBF	ENTIER70.DBF	FERE.PRG
STAT5.PRG	CALCUL.BAK	DEMI12.DBF	ENTIERO8.DBF
FILTRE.PRG	DEMI14.DBF	ENTIER10.DBF	ENTIERO0.DBF
ENTIERO2.DBF	ENTIER16.DBF	ENTIER11.DBF	ENTIERO4.DBF

328981 Octets dans        28 fichier(s)  
16384 Octets disponibles sur l'unité

Disquette n°12

PRONOS.BAS	POLYNOME.BAS	ADAMS2.BAS	DEA1.BAS
ADAMS21.BAS	PROBA1.BAS	ACTIVITE.BAK	ACTIVITE.DBF
ACTIVITE.FRM	ARTIF.DBF	CROIS.DBF	ARTIF.BAK
ARTIFR.FRM	TABU.PRG	ARTIFR2.FRM	TABU.BAK

36819 Octets dans        16 fichier(s)  
41984 Octets disponibles sur l'unité

II - Détail de quelques programmes.

```
Traitement de texte de dBASE III
PROGRAMME STAT9.PRG
CALCUL DE REGRESSION ENTRE X ET Y
SET PRINT OFF
TEXT
REMPLETER X ET Y PAR LES VALEURS DES CHAMPS VOULUS A LA LIGNE i
ENDTEXT
REPLACE ALL Y WITH LOG(C),X WITH LOG(EC),XY WITH X*Y,X2 WITH X*X,Y2 WITH Y*Y
SUM X2,Y2,XY,X,Y TO SX2,SY2,SXY,SX,SY
AVERAGE X,Y TO MX,MY
COUNT TO N
I=SX2-(SX*MX)
J=SY2-(SY*MY)
O=SXY-(SX*MY)
S=I*J
R=SQRT(S)
R=O/R
A=O/I
B=MY-(A*MX)
A=0.001*INT(1000*A)
B=0.001*INT(1000*B)
r=0.0001*INT(10000*R)
Z=EXP(MY)/EXP(MX)
CLEAR
@ 7,8 SAY "A=" GET A
@ 9,8 SAY "B=" GET B
@ 11,8 SAY "n=" GET N
@ 13,8 SAY "r=" GET r
@ 15,8 SAY "Y MOYEN=" GET MY
@ 17,8 SAY "X MOYEN=" GET MX
@ 19,8 SAY "C/EC MOYEN=" GET Z
CLOSE DATAB
```

```
PROGRAMME TABU.PRG
CALCUL DES CO PAR INTERVALLE DE D
REPLACE FE WITH EXP(2.546)*EC**1.036 FOR D>10
REPLACE FE WITH EXP(2.512)*EC**1.134 FOR D<=10
REPLACE FE WITH EXP(2.377)*EC**1.167 FOR D<=5
REPLACE FE WITH EXP(2.391)*EC**1.086 FOR D<=3
REPLACE FE WITH EXP(2.381)*EC**1.021 FOR D<=2
REPLACE FE WITH EXP(2.327)*EC**1.011 FOR D<=1.5
REPLACE FE WITH EXP(2.328)*EC**1.024 FOR D<=1.25
REPLACE FE WITH EXP(2.332)*EC**1.001 FOR D<=1
REPLACE FE WITH EXP(2.350)*EC**1.001 FOR D<=0.75
REPLACE FE WITH EXP(2.315)*EC**1.008 FOR D<=0.5
REPLACE FE WITH EXP(2.164)*EC**1.040 FOR D<=0.4
REPLACE FE WITH EXP(2.292)*EC**1.019 FOR D<=0.3
REPLACE FE WITH EXP(2.316)*EC**0.997 FOR D<=0.2
REPLACE ALL FE WITH 100*(C-FE)/C
AVERAGE FE
```

```
Traitement de texte de dBASE III
PROGRAMME TABU1.PRG
ESSAI DES FORMULES B,C,D SUR ECHANTILLONNAGE DE REFERENCE
REPLACE ALL RAPP WITH C/EC
REPLACE FB WITH 100*(C-(10.247*EC**1.006))/C FOR D<=1.1
REPLACE FB WITH 100*(C-(EXP(2.331 + 0.015*FBIS)*EC**(1.013
+ 0.02*DBIS)))/C FOR D>1.1
REPLACE ALL FC WITH 100*(C-(11.3*EC**1.041))/C
REPLACE ALL FD WITH 100*(C-(EXP(2.126 + 0.011*DBIS)-EC**1.133))/C
AVERAGE FB,FC,FD
```

```
PROGRAMME FERE.PRG (DISQUETTE 79)
COMPTAGE DES CAS D'APPLICATION DES FORMULES
REPLACE ALL RELAI WITH CAMPBELL+LOYER+BOUTEYRE+RICHARDS+MACNEAL
GO TOP
DO WHILE .NOT. EOF()
N=0
IF CAMPBELL>0
    N=N+1
ELSE N=N
ENDIF
IF RICHARDS>0
    N=N+1
ELSE N=N
ENDIF
IF LOYER>0
    N=N+1
ELSE N=N
ENDIF
IF MACNEAL>0
    N=N+1
ELSE N=N
ENDIF
IF BOUTEYRE>0
    N=N+1
ELSE N=N
ENDIF
REPLACE ECART WITH 100*(C-(RELAI/N))/C
REPLACE NOMBRE WITH N
SKIP
ENDDO
```

```
Traitement de texte de dBASE III
PROGRAMME CALCUL.PRG (DISQUETTE 79)
CALCUL DES VALEURS DE CO SUR PREMIER LOT DE FORMULES
REPLACE RICHARDS WITH 9.92*EC**1.091 FOR EC<50
REPLACE RICHARDS WITH 10.1*EC FOR EC<4
REPLACE CAMPBELL WITH 10.37*EC**1.065 FOR EC<70
REPLACE MACNEAL WITH 12.88*EC-3.61 FOR EC<10
REPLACE ALL FERENCIS WITH 11.7*EC**1.08
REPLACE LOYER WITH 8.9*EC**1.075 FOR EC<60
REPLACE BOUTEYRE WITH 7.17*EC**1.15 FOR EC>8
REPORT FORM TABLEAU TO PRINT
CLOSE DATABASES
```

III - Programmes BASIC.

```
0000 REM:PROGRAMME DEAL.BAS:CALCUL DES SELS EN SOLUTION ,DE LA VALEUR MAXIMUM E
T DE LA VALEUR MINIMUM QUE PEUT PRENDRE LA CONDUCTIVITE POUR UNE COMPOSITION DON
NEE
10005 CLS:LOCATE 1,37:PRINT"MENU"
10010 LOCATE 3,10:PRINT"1-Calcul des sels simples,verification des conductivites
"
10020 LOCATE 4,10:PRINT"2-Calcul des ions apparies"
10030 LOCATE 23,1:PRINT"Faites votre choix..":INPUT W
10040 DIM C(10),A(10)
10050 FOR LZ=0 TO 9:A(LZ)=0:NEXT LZ
10060 PRINT"Patience.....":GOSUB 10270
10070 INPUT"Combien de resultats avez-vous à traiter";NR:DIM R(8,NR),CO(NR)
10080 FOR KZ=1 TO NR
10090 INPUT"NUMERO";R(1,KZ):INPUT"CA";R(2,KZ):INPUT"MG";R(3,KZ):INPUT"NA";R(4,KZ
)
10100 INPUT"CL";R(5,KZ):INPUT"SO4";R(6,KZ):INPUT"EC";R(7,KZ)
10120 CA=R(2,KZ):MG=R(3,KZ):NA=R(4,KZ):CL=R(5,KZ):SO4=R(6,KZ):EC=R(7,KZ)
10130 CO(KZ)=(CA+MG+NA+CL+SO4)/2
10135 IF R(1,KZ)=0 GOTO 10690
10140 IF MG<=CA GOTO 10180
10150 IF MG>SO4 THEN GOTO 10170
10160 A(3)=MG:SO4=SO4-MG:GOTO 10180
10170 A(3)=SO4:A(1)=NA:A(5)=CA:A(6)=MG-SO4:GOTO 10420
10180 IF NA>CL GOTO 10260
10190 A(1)=NA:CL=CL-NA:IF CA<MG THEN 10230
10200 IF CL>CA GOTO 10220
10210 A(5)=CL:A(2)=CA-CL:A(3)=MG:GOTO 10420
10220 A(5)=CA:CL=CL-CA:A(6)=CL:A(3)=SO4:GOTO 10420
10230 IF MG<CL THEN 10250
10240 A(6)=CL:MG=MG-CL:A(2)=CA:A(3)=MG:GOTO 10420
10250 A(6)=MG:CL=CL-MG:A(5)=CL:A(2)=SO4:GOTO 10420
10260 A(1)=CL:NA=NA-CL:A(2)=CA:A(3)=MG:A(4)=NA:GOTO 10420
10270 DIM T(11,10)
10280 FOR JZ=0 TO 9
10290 FOR IZ=1 TO 11
10300 READ T(IZ,JZ):NEXT IZ:NEXT JZ
10310 DATA 0.1,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1000
10320 DATA 8.8,1,8.2,8.3,8.5,8.7,9,9.3,9.5,9.8,11.6
10330 DATA 7.5,8.2,8.9,10,11.1,12.6,13.8,13.8,13.8,13.8,13.8
10340 DATA 7.9,8.6,9.2,10.2,11.4,12.7,15.1,17,20,24.4,29.8
10350 DATA 7.8,8.1,8.2,8.5,8.9,9.4,10.3,11,12,14.4,16.9
10360 DATA 7.5,7.7,7.8,8.1,8.3,8.7,9.2,9.7,10.4,11.5,12.7
10370 DATA 7.9,8.1,8.2,8.5,8.8,9.1,9.7,10.3,11,12.3,14
10380 DATA 9.6,10.1,10.3,10.7,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1
10390 DATA 10.2,10.7,11,11.5,12,12,12,12,12,12,12
10400 DATA 10.6,10.7,11,11.2,11.4,11.8,11.8,11.8,11.8,11.8,11.8
10410 RETURN
10420 FOR IZ=1 TO 11:IF CO(KZ)>=T(IZ,0) THEN NEXT IZ
10430 IZ=IZ-1
10440 D=0:RTS=0:CC=0
10450 FOR JZ=1 TO 9:COEFF=T(IZ,JZ)+((CO(KZ)-T(IZ,0))*(T(IZ+1,JZ)-T(IZ,JZ)))/(T(I
Z+1,0)-T(IZ,0))
10460 C(JZ)=A(JZ)*COEFF:CC=CC+C(JZ)
10470 NEXT JZ
10480 PRINT"NACL=";A(1);" CASO4=";A(2);" MGSO4=";A(3);" NA2SO4=";A(4);" CACL
2=";A(5);" MGCL2=";A(6)
10490 TOT=A(1)+A(2)+A(3)+A(4)+A(5)+A(6)+A(7)+A(8)+A(9)
10500 IF TOT<CO(KZ)-CO(KZ)/10 OR TOT>CO(KZ)+CO(KZ)/10 THEN PRINT "Les valeurs de
RTS et RTI ne sont valables qu'à 10% près dans ce cas."
10510 RTS=CC/TOT :RE=CO(KZ)/EC
10520 PRINT
10530 FOR JZ=1 TO 9
10540 FOR IZ=1 TO 11:IF A(JZ)>=T(IZ,0) THEN NEXT IZ
10550 IZ=IZ-1
```

```
10550 IZ=IZ-1
10560 U=T(IZ,JZ)+((A(JZ)-T(IZ,0)))*(T(IZ+1,JZ)-T(IZ,JZ))/(T(IZ+1,0)-T(IZ,0))
10570 D=D+A(JZ)*U
10580 NEXT JZ
10590 RTI=D/TOT
10600 PRINT"Rapport theorique inf..=";RTI,"Ecart %=";100*(RE-RTI)/RE
10610 PRINT"Rapport experimental...=";RE
10620 PRINT"Rapport theorique sup..=";RTS,"Ecart %=";100*(RE-RTS)/RE
10630 IF RE<RTI THEN PRINT"La conductivite mesuree est trop forte":GOTO 10660
10640 IF RE>RTS THEN PRINT"La conductivite mesuree est trop faible":GOTO 10660
10650 PRINT"La conductivite mesuree n'est pas mauvaise" :GOTO 10665
10660 PRINT"Si la concentration globale est juste,alors la conductivite la plus
probable se situe autour de";.1*INT(20*CO(KZ)/(RTI+RTS)):GOTO 10670
10665 PRINT"Si la conductivite est juste,la concentration la plus probable se si
tue autour de";.1*INT(5*(RTI+RTS)*EC);"a + ou - 5%"
10670 FOR I=1 TO 9:A(I)=0:NEXT I :U=0:COEFF=0:D=0:
10680 NEXT KZ
10690 END
```

```
1003 REM AJUSTEMENT SUR VALEURS DE SOLUTIONS ARTIFICIELLES POUR EC>4
1004 EC2=EC2 -EC2*.032
1005 IF ECE<4 THEN ECES=EC1 ELSE ECES=EC2
1010 PRINT"Conductivite mesuree=";ECE;" Conductivite estimee=";ECES
1011 IF ECE>EC1 THEN PRINT"La conductivite mesuree est trop forte"
1012 PRINT"L'estimation par la methode des activites donne une approximation de:
";100*(ECE-ECES)/ECE
1014 PRINT"L'estimation par la methode des activites et des concentrations equiv
alentes limites donne";EC1;"avec une approximation de ";(ECE-EC1)*100/ECE
1020 GOSUB 9805
1059 CA=0:MG=0:NA=0:K=0:CL=0:SO4=0:HCO3=0:CO3=0:ACA=0:AMG=0:ANA=0:AK=0:ACL=0:AHC
O3=0:ACO3=0:ASO4=0:CAL=0:MAG=0:SOD=0:POT=0:CHL=0:SUL=0:BIC=0:CAR=0
1065 INPUT"Avez-vous d'autres echantillons a traiter(O/N)";G$
1066 IF G$="O" OR G$="o" THEN GOTO 10
1068 PRINT"ALORS SALUT":GOTO 9999
1070 PRINT"L'iteration n'a pas de sens au moins une concentration est negative":
GOTO 9999
9800 REM SURROUTINE CALCUL EC PAR POLYNOMES
9805 PAIR=ASO4
9810 EC1=1.608*CAL/CO + 4.834*CAL - 1.323*CAL^2/100 +3.762*CAL^3/100000!
9815 EC2=-1.208*MAG/CO + 5.065*MAG -2.749*MAG^2/100 +9.106*MAG^3/100000!
9820 EC3=1.155*SOD/CO +4.718*SOD -.448*SOD^2/100 +.383*SOD^3/100000!
9825 EC4=.825*POT/CO + 6.973*POT-.722*POT^2/100 + 1.664*POT^3/100000!
9830 EC5=3.09*SUL/CO + 5.984*SUL -1.716*SUL^2/100 + 3.408*SUL^3/100000!
9835 EC6=1.071*BIC/CO + 3.755*BIC -.192*BIC^2/100 - 3.401*BIC^3/10000
9840 EC7=1.919*CHL/CO + 6.76*CHL -.357*CHL^2/100 +.353*CHL^3/10000
9845 EC8=7.459*PAIR/CO + 7.84*PAIR -2.882*PAIR^2/100 + 7.176*PAIR^3/10000
9850 ECM=EC1+EC2+EC3+EC4+EC5+EC6+EC7+EC8:ECM=ECM/100
9855 PRINT"ESTIMATION PAR POLYNOE:";ECM
9857 CAL=0:MAG=0:SOD=0:POT=0:CHL=0:SUL=0:BIC=0:CAR=0:NIT=0:CA=0:MG=0:NA=0:K=0:CL
=0:SO4=0:HCO3=0:CO3=0:ACA=0:AMG=0:ANA=0:AK=0:ACL=0:AHC03=0:ACO3=0:ASO4=0:EX=0:EX
H=0:EC1=0:ECE=0:EC2=0:NO3=0:ANO3=0
9858 FOR K=0 TO 11
9859 FOR J=0 TO 11
9860 S(K,J)=0:C(J)=0:I(J)=0:NEXT J
9861 NEXT K
9870 RETURN
9999 END
```

```

1 REM:PRORAMME DE CALCUL DES ACTIVITES ET DES CONDUCTIVITES ADAMS2.BAS(DISQUETTE
12)
5 DIM S(11,11),C(11),I(11)
10 N=0
40 PRINT"Calcul de l'activite des ions.Cas d'extraits de sol ne contenant que Ca
,Mg,Na,K,Cl,SO4,HCO3,CO3
45 PRINT"Programme(1):correction pour les paires d'ions CaSO4,CACO3,CAHCO3,MgSO4
,MgCO3,MgHCO3,NaSO4,Na2CO3,NaHCO3,KSO4"
70 PRINT"Vos donnees sont-elles exprimees en mm/l ou en me/l (M/E)":INPUT A$
140 PRINT "Concentrations ":INPUT"Numero";NUM:INPUT"Ca=";CAL:INPUT"Mg=";MAG:INPU
T"Na=";SOD:INPUT"K=";POT:INPUT"C1=";CHL:INPUT"SO4=";SUL:INPUT"HCO3=";BIC:INPUT"C
O3=";CAR:INPUT"CONDUCTIVITE ELECTRIQUE:";ECE
141 IF A$="E" OR A$="e" THEN CO=.5*(CAL+MAG+SOD+POT+SUL+CHL+BIC+CAR+NIT):CAL=CAL
/2:MAG=MAG/2:SUL=SUL/2:CAR=CAR/2
180 PRINT"Calculs en cours,patience..."
190 CA=CAL:MAG=MAG:NA=SOD:K=POT:CL=CHL:SO4=SUL:HCO3=BIC:CO3=CAR
195 N=N +1
200 I(N)=.5*(4*CA+4*MAG+4*SO4+4*CO3+NA+K+CL+HCO3)/1000
210 DEF FNM(O)=INT(100*EXP((-1.172*I(N)^.5)/(1+.329*I(N)^0.5)))/100
220 DEF FNB(O)=INT(100*FNM(O)^4)/100
240 ACA=INT(100*CA*FNB(6))/100:AMG=INT(100*MAG*FNB(8))/100
250 ACO3=INT(100*CO3*FNB(4.5))/100:ASO4=INT(100*SO4*FNB(4))/100
260 ACL=INT(100*CL*FNB(3))/100:ANA=INT(100*NA*FNB(4))/100
270 AHCO3=INT(100*HCO3*FNB(2))/100:AK=INT(100*K*FNB(3))/100
275 PRINT
276 IF N<=10 THEN GOTO 330
280 PRINT"--Iteration--";N;"I=";I(N),"**ACTIVITES**",":NUMERO:";NUM
300 PRINT"ACA=";ACA,"AMG=";AMG,"ANA=";ANA,"AK=";AK,"ACL=";ACL,"ASO4=";ASO4,"AHCO
3=";AHCO3,"ACO3=";ACO3
330 CA=INT(100*(CAL-ACA*(ACO3*1.587 + ASO4*.19 + AHCO3*.018)))/100
340 MG=INT(100*(MAG-AMG*(ACO3*2.5 + ASO4*.17 + AHCO3*.014)))/100
350 NA=INT(100*(SOD-ANA*(ACO3*.0187 + ASO4*.004 + AHCO3*.0005)))/100
351 K=INT(100*(POT-AK*ASO4*9.100001E-03))/100
356 REM IL N'Y A PAS D'APPARIEMENT AVEC CL
358 EX=SO4
360 SO4=INT(100*(SUL-ASO4*(ACA*.19 + AMG*.17 + ANA*.004 + AK*.014)))/100
362 IF SO4<0 THEN SO4=(EX+SO4)/2
380 CO3=INT(100*(CAR-ACO3*(ACA*1.587 + AMG*2.5 + ANA*.018)))/100
381 EXH=HCO3
382 HCO3=INT(100*(BIC-AHCO3*(ACA*.0182+AMG*.014+ANA*.5)))/100
383 IF HCO3<0 THEN HCO3=(EXH+HCO3)/2
410 IF N<=10 THEN GOTO 440
420 PRINT "Concentrations corrigees selon ADAMS ameliore JOB"
430 PRINT "CA=";CA,"MG=";MG,"NA=";NA,"K=";K,"CL=";CL,"SO4=";SO4,"HCO3=";HCO3,"CO
3=";CO3
440 IF CA<0 OR MG<0 OR NA<0 OR K<0 OR CL<0 OR SO4<0 OR HCO3<0 OR CO3<0 THEN GOT
O 1070
450 PRINT
460 PRINT
722 PRINT
723 PRINT
724 IF N<=10 THEN GOTO 195
730 PRINT "Après 10 iterations successives on obtient:";I(N);N-1;I(N-1);I
(N);N;I(N)
880 CA=2*CA:MAG=2*MAG:SO4=2*SO4:CO3=2*CO3
890 EC1=CA*59 + MG*53 +NA*50 + K*73 + CL*76 + SO4*80 + HCO3*44 + CO3*69 + ACA*AH
CO3*.67 + AMG*AHCO3*.5 + ANA*ASO4*.1
900 EC1=EC1/1000
905 EC1=EC1 +EC1*.06
1000 EC2=(.05393*(CA *.9442) + (.047314*MAG *.9397) + (.04828*NA *.9794) + (.0412*E
9831) + (.074*CL *.9838) + (.06256*SO4 *.8771) + (.034*HCO3 *.973) + (.047*CO3
*.9578)

```

IV - Exemple de fichier dBase III contenant des échantillons ayant même d et des valeurs de EC strictement différentes d'une unité (ENTIEK06).

DIV049	0.03	0.20	0.10	0.00	0.7	0.10	0.04	0.17	0.040	0.32	8.000
BAH001	2.74	2.54	4.41	0.18	0.6	4.00	1.85	4.14	1.020	9.93	9.735
BAH025	6.38	2.42	12.50	0.10	0.6	9.40	6.40	5.35	2.090	21.27	10.177
BAH011	12.00	7.00	21.10	0.41	0.7	21.00	14.50	4.79	3.210	40.40	12.586
ORH003	7.40	6.54	20.00	1.68	0.7	18.20	14.20	2.08	4.020	35.05	8.719
BAX123	26.50	12.50	76.50	0.50	0.6	66.00	48.50	1.90	5.300	116.20	21.925
BAX145	24.00	6.50	29.50	0.70	0.7	40.00	19.00	1.50	6.100	60.60	9.934
DIV070	20.50	8.80	51.00	0.50	0.6	46.90	28.70	3.40	7.200	79.90	11.097
DIV072	21.00	12.90	60.10	0.13	0.6	53.00	35.10	6.20	8.100	94.22	11.632
BAX111	24.00	24.00	51.00	1.00	0.6	70.00	27.00	3.00	9.200	100.00	10.870
BAH048	27.00	16.00	84.00	0.30	0.6	74.00	48.00	5.60	10.690	127.45	11.922
BAX066	24.00	20.00	69.00	0.50	0.6	75.00	38.00	1.00	11.400	113.75	9.978
ORH101	42.00	21.00	85.00	2.41	0.6	93.00	53.00	0.00	12.500	148.21	11.857
DIV074	41.60	21.10	113.00	5.60	0.6	112.60	71.00	2.00	15.100	183.45	12.149
BAX089	51.00	31.00	121.00	1.30	0.6	125.00	77.00	1.40	16.500	203.85	12.355
BAX092	30.00	34.00	145.00	1.10	0.6	119.00	87.00	3.60	17.600	209.85	11.923
ORH069	30.00	30.00	107.00	2.90	0.7	90.00	79.00	0.34	18.100	169.62	9.371
ORH031	35.00	28.00	142.00	3.10	0.6	121.00	90.00	0.30	19.400	209.70	10.809
ORH021	27.00	45.00	147.00	3.84	0.6	137.00	96.00	0.88	24.730	228.36	9.234
CAX017	77.00	94.00	143.00	0.00	0.6	224.00	69.00	4.47	26.610	319.59	12.010
ORH001	25.00	67.00	147.00	4.20	0.7	140.00	101.00	2.92	27.500	243.56	8.857
ORH002	26.00	68.00	145.00	4.25	0.6	147.00	97.00	2.56	28.300	244.91	8.654
KOX014	96.00	61.00	128.00	2.40	0.7	198.00	80.00	0.40	30.600	282.90	9.245
ORH089	3.56	233.00	340.00	2.50	0.6	369.00	221.00	0.00	41.000	584.53	14.257

V- EXEMPLE DE CALCUL SUR PROGRAMME PRONOSTIC.

RUN

Verification d'analyses d'eaux ou d'extraits de sol. Calcul de la concentration en ions a partir de la conductivite ou vice versa, avec correction pour les paires d'ions CaSO4, CaCO3, CaHCO3, MgSO4, MgCO3, MgHCO3, NaSO4, Na2CO3, NaHCO3, KSO4

Voulez-vous verifier C a partir de EC (1) ou le contraire (2)? 1

Vos donnees sont-elles exprimees en mm/l ou en me/l (M/E)

? M

Concentrations

Numero? 1

Ca=? 18.65

Mg=? 6.71

Na=? 71

K=? 9.3

Cl=? 95

SO4=? 17.8

HCO3=?

CO3=?

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE: ? 12.2

Calculs en cours, patience...

Calculs en cours, patience...

Après 10 iterations successives on obtient, les valeurs suivantes des concentrations: I( 10 )= .158825 I( 11 )= .158825

CA= 16.23      MG= 5.92      NA= 70.35      K= 9.100001      CL= 95

SO4= 13.65      HCO3= 0      CO3= 0

Avec les activites :

ACA= 3.89      AMG= 1.42      ANA= 49.24      AK= 6.37      ACL= 66.5

ASO4= 3.27      AHCO3= 0      ACO3= 0

Ce qui peut correspondre aux sels:

NaCl= 71      CaSO4= 13.3      MgSO4= 13.42      Na2SO4= 0      CaCl2= 24      MgCl2= 0

SI L'ON CONSIDERE QUE LA CONDUCTIVITE EC EST JUSTE, ON A, POUR CO (me/l):

2-CO THEORIQUE SUP.....= 132.64

3-CO MESURE.....= 130.81

4-CO THEORIQUE INF.....= 117.42

5-CO CALCULE A PARTIR DE LA FORMULE (CE TRAVAIL).. 136.48

Il y a 3 cas ou CO est en dehors des limites sur 5

formules de differents auteurs essayees.

Avez-vous d'autres echantillons a traiter(O/N)? N

alors salut

Ok

VI - PROGRAMME DE VERIFICATION DES ANALYSES D'EAUX OU D'EXTRAITS DE SOL  
PRONOSTIC BAS (disquette jointe)

```
1LIST 2RUN 3LOAD" 4SAVE" 5CONT 6,"LPT1 7TRON 8TROFF9KEY OSCREEN
5 DIM S(11,11),C(11),I(11),A(11)
10 N=0
100 PRINT"Verification d'analyses d'eaux ou d'extraits de sol.Calcul de la concen
tration globale en ions a partir de la conductivite ou vice versa,avec correctio
n pour les paires d'ions CaSO4,CACO3,CAHCO3,MgSO4,MgCO3,MgHCO3,NaSO4,Na2CO3,Na2C
O3,NaHCO3,KS04"
110 INPUT"Voulez-vous verifier C a partir de EC (1) ou le contraire (2)";Z
120 PRINT"Vos donnees sont-elles exprimees en mm/l ou en me/l (M/E)":INPUT A$
130 PRINT "Concentrations ":INPUT"Numero";NUM:INPUT"Ca=";CAL:INPUT"Mg=";MAG:INPU
T"Na=";SOD:INPUT"K=";POT:INPUT"Cl=";CHL:INPUT"SO4=";SUL:INPUT"HCO3=";BIC:INPUT"C
O3=";CAR:INPUT"CONDUCTIVITE ELECTRIQUE:";ECE
140 IF A$="E" OR A$="e" THEN CO=.5*(CAL+MAG+SOD+POT+SUL+CHL+BIC+CAR+NIT):F=(CAL+
2*MAG+SUL+CAR)/(SOD+CHL+POT+BIC+NIT):CAL=CAL/2:MAG=MAG/2:SUL=SUL/2:CAR=CAR/2:GOT
O 160
150 CO=.5*(CAL*2+MAG*2+SUL*2+CAR*2+SOD+POT+BIC+CHL+NIT):F=2*(CAL+2*MAG+SUL+CAR)/
(SOD+CHL+POT+BIC+NIT)
160 PRINT"Calculs en cours,patience..."
170 CA=CAL:MG=MAG:NA=SOD:K=POT:CL=CHL:SO4=SUL:HCO3=BIC:CO3=CAR
180 N=N +1
190 I(N)=.5*(4*CA+4*MG+4*SO4+4*CO3+NA+K+CL+HCO3)/1000
200 DEF FNM(O)=INT(100*EXP((-1.172*I(N)^.5)/(1+.329*I(N)^0.5)))/100
210 DEF FNB(O)=INT(100*FNM(O)^4)/100
220 ACA=INT(100*CA*FNB(6))/100:AMG=INT(100*MG*FNB(8))/100
230 ACO3=INT(100*CO3*FNB(4.5))/100:ASO4=INT(100*SO4*FNB(4))/100
240 ACL=INT(100*CL*FNM(3))/100:ANA=INT(100*NA*FNM(4))/100
250 AHCO3=INT(100*HCO3*FNM(2))/100:AK=INT(100*K*FNM(3))/100
260 CA=INT(100*(CAL-ACA*(ACO3*1.587 + ASO4*.19 + AHCO3*.018)))/100
270 MG=INT(100*(MAG-AMG*(ACO3*2.5 + ASO4*.17 + AHCO3*.014)))/100
280 NA=INT(100*(SOD-ANA*(ACO3*.0187 + ASO4*.004 + AHCO3*.0005)))/100
290 K=INT(100*(POT-AK*ASO4*9.100001E-03))/100
300 K=INT(100*K)/100
310 REM IL N'Y A PAS D'APPARIEMENT AVEC CL
320 EX=SO4
330 SO4=INT(100*(SUL-ASO4*(ACA*.19 + AMG*.17 + ANA*.004 + AK*.014)))/100
340 IF SO4<0 THEN SO4=(EX+SO4)/2
350 CO3=INT(100*(CAR-ACO3*(ACA*1.587 + AMG*2.5 + ANA*.018)))/100
360 EXH=HCO3
370 HCO3=INT(100*(BIC-AHCO3*(ACA*.0182+AMG*.014+ANA*.5)))/100
380 IF HCO3<0 THEN HCO3=(EXH+HCO3)/2
390 IF CA<0 OR MG<0 OR NA<0 OR K<0 OR CL<0 OR SO4<0 OR HCO3<0 OR CO3<0 THEN PRI
NT"l'iteration n'a pas de sens,au moins une concentration est negative":GOTO 160
0
400 IF N<=10 THEN GOTO 180
410 PRINT "Après 10 iterations successives on obtient,les valeurs suivantes des
concentrations:","I(";N-1;")=";I(N-1);"I(";N;")=";I(N)
420 PRINT "CA=";CA,"MG=";MG,"NA=";NA,"K=";K,"CL=";CL,"SO4=";SO4,"HCO3=";HCO3,"CO
3=";CO3
```

```
440 PRINT "Avec les activites :"  
450 PRINT"ACA=";ACA,"AMG=";AMG,"ANA=";ANA,"AK=";AK,"ACL=";ACL,"ASO4=";ASO4,"AHCO  
3=";AHCO3,"ACO3=";ACO3  
460 CA=2*CA:MG=2*MG:SO4=2*SO4:CO3=2*CO3  
470 EC1=CA*59 + MG*53 +NA*50 + K*73 + CL*76 + SO4*80 + HCO3*44 + CO3*69 + ACA*AH  
CO3*.67 + AMG*AHCO3*.5 + ANA*ASO4*.2  
480 EC1=EC1/1000  
490 EC1=EC1 +EC1*.06  
500 EC2=(.05393*CA-.9442) + (.047314*MG-.9397) + (.04828*NA-.9799) + (.0712*K-.9  
831) + (.074*CL-.9838) + (.06256*SO4-.8771) + (.0434*HCO3-.9737) + (.05897*CO3-.  
9578)  
510 REM AJUSTEMENT SUR VALEURS DE SOLUTIONS ARTIFICIELLES POUR EC>4  
520 EC2=EC2 -EC2*.032  
530 IF ECE<4 THEN ECES=EC1 ELSE ECES=EC2  
540 REM SURROUTINE CALCUL EC PAR POLYNOMES  
550 REM les donnees sont retransformees en meq/l  
560 CAL=2*CAL:MAG=2*MAG:SUL=2*SUL:CAR=2*CAR  
570 PAR=ASO4  
580 EC1= 1.608*CAL/CO + 4.834*CAL - 1.323*CAL2/100 +3.762*CAL3/100000!  
590 EC2=-1.208*MAG/CO + 5.065*MAG -2.749*MAG2/100 +9.106*MAG3/100000!  
600 EC3= 1.155*SOD/CO +4.718*SOD - .448*SOD2/100 + .383*SOD3/100000!  
610 EC4= .825*POT/CO + 6.973*POT - .722*POT2/100 + 1.664*POT3/100000!  
620 EC5= 3.09*SUL/CO + 5.984*SUL -1.716*SUL2/100 + 3.408*SUL3/100000!  
630 EC6=1.071*BIC/CO + 3.755*BIC - .192*BIC2/100 - 3.401*BIC3/10000  
640 EC7=1.919*CHL/CO + 6.76*CHL - .357*CHL2/100 + .353*CHL3/10000  
650 EC8=7.459*PAR/CO + 7.84*PAR -2.882*PAR2/100 + 7.176*PAR3/10000  
660 ECM=EC1+EC2+EC3+EC4+EC5+EC6+EC7+EC8:ECM=ECM/100  
670 REM ici commence l'ex DEAl.BAS devenu DEA en ASCII  
680 FOR LZ=0 TO 9:A(LZ)=0:NEXT LZ  
690 GOSUB 850  
700 CA=CAL:MG=MAG:NA=SOD:K=POT:CL=CHL:SO4=SUL:HCO3=BIC:CO3=CAR  
710 CO(K%)=(CA+MG+NA+CL+SO4)/2 CO K au lieu de CO(K%)  
720 IF MG<=CA GOTO 760  
730 IF MG>SO4 THEN GOTO 750  
740 A(3)=MG:SO4=SO4-MG:GOTO 760  
750 A(3)=SO4:A(1)=NA:A(5)=CA:A(6)=MG-SO4:GOTO 1000  
760 IF NA>CL GOTO 840  
770 A(1)=NA:CL=CL-NA:IF CA<MG THEN 810  
780 IF CL>CA GOTO 800  
790 A(5)=CL:A(2)=CA-CL:A(3)=MG:GOTO 1000  
800 A(5)=CA:CL=CL-CA:A(6)=CL:A(3)=SO4:GOTO 1000  
810 IF MG<CL THEN 830  
820 A(6)=CL:MG=MG-CL:A(2)=CA:A(3)=MG:GOTO 1000  
830 A(6)=MG:CL=CL-MG:A(5)=CL:A(2)=SO4:GOTO 1000  
840 A(1)=CL:NA=NA-CL:A(2)=CA:A(3)=MG:A(4)=NA:GOTO 1000  
850 DIM T(11,10)  
860 FOR J%=0 TO 9  
870 FOR I%=1 TO 11  
880 READ T(I%,J%):NEXT I%:NEXT J%  
890 DATA 0.1,1,2,5,10,20,50,100,200,500,1000  
900 DATA 8,8.1,8.2,8.3,8.5,8.7,9,9.3,9.5,9.8,11.6  
910 DATA 7.5,8.2,8.9,10,11.1,12.6,13.8,13.8,13.8,13.8,13.8  
920 DATA 7.9,8.6,9.2,10.2,11.4,12.7,15.1,17,20,24.4,29.8  
930 DATA 7.8,8.1,8.2,8.5,8.9,9.4,10.3,11,12,14.4,16.9  
940 DATA 7.5,7.7,7.8,8.1,8.3,8.7,9.2,9.7,10.4,11.5,12.7  
950 DATA 7.9,8.1,8.2,8.5,8.8,9.1,9.7,10.3,11,12.3,14  
960 DATA 9.6,10.1,10.3,10.7,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1,11.1  
970 DATA 10.2,10.7,11,11.5,12,12,12,12,12,12,12  
980 DATA 10.6,10.7,11,11.2,11.4,11.8,11.8,11.8,11.8,11.8,11.8  
990 RETURN  
1000 FOR I%=1 TO 11:IF CO(K%)>=T(I%,0) THEN NEXT I%  
1010 I%=I%-1  
CO K
```

```
1020 D=0:RTS=0:CC=0
1030 FOR JZ=1 TO 9:COEFF=T(IZ,JZ)+((CO(KZ)-T(IZ,0))*(T(IZ+1,JZ)-T(IZ,JZ)))/(T(IZ
+1,0)-T(IZ,0))
1040 C(JZ)=A(JZ)*COEFF:CC=CC+C(JZ)
1050 NEXT JZ
1060 PRINT
1070 PRINT"Ce qui peut correspondre aux sels:"
1080 PRINT"NACL=";A(1);" CASO4=";A(2);" MGSO4=";A(3);" NA2SO4=";A(4);" CACL2
=";A(5);" MGCL2=";A(6)
1090 TOT=A(1)+A(2)+A(3)+A(4)+A(5)+A(6)+A(7)+A(8)+A(9)
1100 RTS=CC/TOT
1110 FOR JZ=1 TO 9
1120 FOR IZ=1 TO 11:IF A(JZ)>=T(IZ,0) THEN NEXT IZ
1130 IZ=IZ-1
1140 U=T(IZ,JZ)+((A(JZ)-T(IZ,0))*(T(IZ+1,JZ)-T(IZ,JZ)))/(T(IZ+1,0)-T(IZ,0))
1150 D=D+A(JZ)*U
1160 NEXT JZ
1170 RTI=D/TOT:CF=(ECE1.033*(2.71828(2.326 + .011*F)))
1180 IF Z=1 THEN GOTO 1270
1260 GOTO 1510
1270 REM CAS Z=1 ON VERIFIE C A PARTIR DE EC ET DES FORMULES D'APPROXIMATION
1280 PRINT:PRINT"SI L'ON CONSIDERE QUE LA CONDUCTIVITE EC EST JUSTE,ON A, POUR CO
(me/l):"
1290 PRINT"2-CO THEORIQUE SUP.....=";INT(100*ECE*RTS)/100
1300 PRINT"3-CO MESURE.....=";CO
1310 PRINT"4-CO THEORIQUE INF.....=";INT(100*ECE*RTI)/100
1320 PRINT"5-CO CALCULE A PARTIR DE LA FORMULE (CE TRAVAIL)..";INT(100*CF)/100
1330 CBOUT=7.17*ECE1.15:DBOUT=100*(CO-CBOUT)/CO:SBOUT=DBOUT-12
1340 IF SBOUT<0 THEN FBOUT=0 ELSE FBOUT=1
1350 CCAMP=10.37*ECE1.065:DCAMP=100*(CO-CCAMP)/CO:SCAMP=DCAMP-17
1360 IF SCAMP<0 THEN FCAMP=0 ELSE FCAMP=1
1370 CRIC1=9.92*ECE1.091:DRIC1=100*(CO-CRIC1)/100:SRIC1=DRIC1-19
1380 IF SRIC1<0 THEN FRIC1=0 ELSE FRIC1=1
1390 CRIC2=10.1*ECE:DRIC2=100*(CO-CRIC2)/100:SRIC2=DRIC2-19
1400 IF SRIC2<0 THEN FRIC2=0 ELSE FRIC2=1
1410 CLOYE=8.899999*ECE1.075:DLOYE=100*(CO-CLOYE)/100:SLOYE=CLOYE-12
1420 IF SLOYE<0 THEN FLOYE=0 ELSE FLOYE=1
1430 CMAR=9.76*ECE1.055:DMAR=100*(CO-CMAR)/100:SMAR=CMAR-12
1440 IF SMAR<0 THEN FMAR=0 ELSE FMAR=1
1450 CFC=11.3*ECE.981:DFC=100*(CO-CFC)/100:SFC=CFC-14
1460 IF SFC<0 THEN FFC=0 ELSE FFC=1
1470 IF EC<=4 THEN FAC=(FCAMP+FRIC2+FLOYE+FMAR+FFC):CAS=5:GOTO 1505
1480 IF EC<=8 THEN FAC=FCAMP+FRIC1+FLOYE+FFC :CAS=4:GOTO 1505
1490 IF EC<=50 THEN FAC=FCAMP+FLOYE+FBOUT+FFC+FRIC1:CAS=5:GOTO 1505
1500 IF EC<=100 THEN FAC=FCAMP+FLOYE+FBOUT+FFC :CAS=4:GOTO 1505
1501 PRINT"Il n'existe pas de formule reliant CO et EC dans ce cas.":GOTO 1519
1505 PRINT"Il y a ";FAC;"cas ou CO est en dehors des limites sur ";CAS;"formules
de differents auteurs essayees."
1519 INPUT"Avez-vous d'autres echantillons a traiter(O/N)";G$
1520 IF G$="O" OR G$="o" THEN GOTO 10
1530 PRINT "alors salut"
1540 FOR I=1 TO 9:A(I)=0:NEXT I :U=0:COEFF=0:D=0:
1550 CAL=0:MAG=0:SOD=0:POT=0:CHL=0:SUL=0:BIC=0:CAR=0:NIT=0:CA=0:MG=0:NA=0:K=0:CL
=0:SO4=0:HCO3=0:CO3=0:ACA=0:AMG=0:ANA=0:AK=0:ACL=0:AHCO3=0:ACOB=0:ASO4=0:EX=0:EX
H=0:EC1=0:ECF=0:EC2=0:NO3=0:ANO3=0
1560 FOR K=0 TO 11
1570 FOR J=0 TO 11
1580 S(K,J)=0:C(J)=0:I(J)=0:NEXT J
1590 NEXT K
1600 END
```

VII - RAPPEL DES FORMULES RELIANT LA CONDUCTIVITE  
ET LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS

( $\wedge$ N représente l'élévation à la puissance N)

CAMPBELL (1948)	$Co=10.37 EC^{\wedge} 1.065$	EC<70ms/cm
RICHARDS (1954)	$Co=10.1 EC$ $Co=9.924 EC^{\wedge} 1.091$	EC<4 EC<50
SERVANT et SERVAT (1966)	$SA=9.9 EC + 0.2$	EC<35
MAC NEAL (1970)	$Co=12.88 EC - 3.61$	EC<10
MARION-BABCOCK (1975)	$Co=9.76 EC^{\wedge} 1.055$	EC<4
BOUTEYRE (1981)	$Co=7.17 EC^{\wedge} 1.15$	EC<100
LE BRUSQ et LOYER (1982)	$Co=8.9 EC^{\wedge} 1.075$	EC<60
Ce travail :	$Co= e^{\wedge} (2.326 + 0.011 \frac{(CA + 2MG + SO4)}{(Na + Cl)}) . EC^{\wedge} 1.033$	EC< 100

- T A B L E S -

Table : 1 : Mobilité de quelques ions

- 2 : Conductivités équivalentes limites de quelques ions
- 3 : Conductivités équivalentes de quelques sels simples à 25°C
- 4 : Coefficient de température pour les solutions de Sol
- 5 : Variation de la conductivité équivalente de KCl avec la concentration
- 6 : Variation de la conductivité équivalente avec la concentration du milieu
- 7 : Nombre de transport de quelques ions à 18°C
- 8 : Calcul de la conductivité équivalente d'ions séparés à partir de la conductivité équivalente du sel
- 9 : Valeurs des coefficients de la formule de Debye-Hückel
- 10 : Valeurs des coefficients C/EC pour différentes valeurs de EC
- 11 : Valeurs des coefficients de la relation  $\text{LnE} = a\text{LnC} + b$
- 12 : Coefficients du polynôme de  $\text{Hac NaCl}$  *Hac Neal*
- 13 : Conductivité de l'eau
- 14 : Fréquences d'excitation et gammes de mesures de EC
- 15 : Constante de cellule apparente suivant la concentration
- 16 : Conductivité des solutions de référence NaCl pour les solutions de sol
- 17 : Conductivité des solutions de référence de KCl
- 18 : Conductivité de KCl entre 0 et 3000 me/l
- 19 : Conductivités équivalentes de quelques sels à 25°C
- 20 : Coefficients pour le calcul de l'activité par ordinateur
- 21 : Constantes de dissociation de quelques ions appariés
- 22 : Coefficients de variation dans la mesure de EC. Cl, Na et  $\text{So}_4$
- 23 : Champ d'application et intérêt des formules d'approximation de C
- 24 : Caractéristiques des échantillons de référence utilisés dans cette étude
- 25 : Valeurs des coefficients A et B, de  $\text{Co}/\text{EC}$ , de EC moyen suivant les intervalles de d choisi.
- 26 : valeur des coefficients A et B lorsqu'un seul résultat par valeur entière de EC est utilisé
- 27 : Ecartés relatifs et absolus de C par rapport à  $\text{Co}$
- 29 : Valeur de C/EC pour quelques sels à 25°C
- 30 : Mesure de la constante de cellule sur toute la gamme des concentrations

Table 31 : Solubilités de quelques minéraux à 298.15°K

- 32 : Calcul des conductivités par la méthode des concentrations en sels sur des échantillons artificiels
- 33 : Calcul des conductivités par la méthode des concentrations en sels sur des échantillons naturels (DEAL.BAS)
- 34 : Coefficients a et b de la formule de MacNeal.
- 35 : Valeurs des écarts par rapport à EC. Programme ADAMS2.BAS
- 36 : Concordance entre les différentes formules.
- 37 : Valeurs de C par différentes formules sur des échantillons artificiels.
- 38 : Valeurs de DC sur des échantillons naturels.
- 39 : Ecart moyen absolu et relatif des valeurs de C estimées par différentes formules.

- GERSAR - 1984 - Development of the lower Euphrates Valley. Irrigation Project zone 1 - sector 7 - Detailed Soil Survey. SYRUAN ARAB REPUBLIC./Ministry of irrigation./General organization for Land Development/GERSAR.
- GERSAR-BRL - 1983 - Electrochimie des Eaux d'Irrigation en Pays Arabes. Minist. Rel. Ext. GERSAR-BRL - ACSAD. 196 pp.
- GILLMAN G.P., BELL L.C. - 1978 - Soil Solution Studies on Weathered Soils from Tropical North Queensland. Australian J. of Soil Research. 16, p: 67 - 77.
- GREYER C., BRUTEL P. - 1975 - Conductometry. Metrohm application bulletin n° 102e, p: 1 - 11.
- GRIFFIN R.A., JURINAK J.J. - 1973 - Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. Soil Science. Vol. 116, n°1, p: 26 - 30.
- HARRIS S.A. - 1960 - Saline Soils in the KIRKUK PLAIN, NORTHERN IRAQ. J. Soil Science, Vol. II, n°1, p: 114 - 130.
- JOB J.O. - 1979 - Regional Program of Analysis of Reference Samples. ACSAD R22/79 - 41 pp.
- JOB J.O. - 1981 - Some problems in analysis of soils of arid areas. Third International Soil Classification Workshop. Damascus. ACSAD n° SS/pl7/81.
- JURY W.A., FULHLER H., STOLZY L.H. - 1977 - Influence of Soil Properties, Leaching Fractions and Plant Water Uptake on Solute Concentration Distribution. Water Res. Research, Vol. 13, n°3, p: 645 - 650.
- LARSEN S., WIDDOWSON A.E. - 1968 - Chemical composition of soil solution. J. Sci. Fd Agric., Vol. 19, dec, p: 693 - 695.
- Le BRUSQ J.Y., LOYER J.Y. - 1982 - Relations entre les mesures de conductivités sur des extraits de sols de rapports sol/solution variable, dans la vallée du fleuve Sénégal. Cah. ORSTOM, ser. Pedol., Vol. XIX, n°3, p: 293 - 301.
- LOYER J.Y., ZOGBI R. - 1980 - Réalisation d'une centrale de mesure et d'enregistrement automatique de certains paramètres du sol. ORSTOM - Dakar. multigr.
- Mc NEAL B.L., OSTER J.D., HATCHER J.T. - 1970 - Calculation of electrical conductivity from solution composition data as an aid to in-situ estimation of soil salinity. Soil Science, Vol. 119, n°6, p: 405 - 414.
- MARION G.M., BABCOCK K.L. - 1976 - Predictive Specific Conductance and Salt Concentration in Dilute Aqueous Solutions. Soil Science, Vol. 122, n°4, p: 181 - 187.
- MEITES L. ed. - 1963 - Handbook of Analytic Chemistry. Mc Graw Hill pub., New York.

- NATIONS UNIES - 1970 - TUNISIA : Research and training on irrigation with saline water. 1962 - 1969. Techn. Depart. UNESCO/UNOP(SF) TUNIS.
- PERRET D. - 1982 - Calcul d'Equilibres Géochimiques par Minimisation d'Energie Libre. Thèse, E.N.S.A. Rennes, Université Rennes I. 120 p.
- PONNAMPERUMA F.N., TIANCO (Estrella), LOY (Teresita) - 1966 - Ionic strengths of the solutions of loaded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. Soil Science, Vol. 102 n° 6, p: 408 - 413.
- REITMEIER R.F., RICHARDS L.A. - 1974 - Reliability of the pressure-membrane method for extraction of soil solution. Soil Science, Vol. 57, p: 119 - 135.
- RICHARDS L.A. - 1954 - Diagnostic and Improvement of Saline and Alkali Soils. USDA Agriculture handbook, n° 60.
- ROBBINS C.W., WAGENET R.J., JURINAK J.J. - 1980 - A Combined Salt Transport Chemical Equilibrium Model for Calcareous and Gypsiferous Soils. Soil Sci. Amer. J., Vol. 44, n° 66, p: 1191 - 1194.
- SERVANT J. - 1975 - Contribution à l'étude pédologique des terrains holomorphes. L'exemple des sols salés du Sud et du Sud-Ouest de la France. Thèse USTL/INRA - 12 Mai.
- SERVANT J., SERVAT E. - 1966 - Introduction à l'Etude des sols salés littoraux du Languedoc-Roussillon. Ann. agron., 17 (1), p: 53 - 73.
- SINGH B., NARAIN P.- 1980 - Effect of the salinity irrigation water on wheat yield and soil properties. Indian J. Agr. Res., Vol.50, p: 422 - 427.
- STACE H.C.T., CELLIER K.M. - 1976 - An Interlaboratory study of the Precision of the Determination of pH, Electrolytic Conductivity and chloride of soil. Water Suspensions. CSIRO. Division of soils Divisional Depart. N° 9.
- TANJI K.K., BIGGAR J.W. - 1972 - Specific Conductance Model for Natural Waters and Soil Solution at limited Salinity Levels. Wat. Res. Research. Vol. 8, n°1, p: 145 - 151.