

Cinétique de l'Echange des Atomes d'Oxygène en Phase Hétérogène entre $C^{18}O_2$ et H_2O

R. GERSTER

Département de Biologie, Centre d'études Nucléaires de Cadarache, 13-St-Paul-lez-Durance, France

(Received 14 September 1970)

L'étude cinétique de l'évolution en présence d'une solution aqueuse de la composition isotopique du gaz carbonique enrichi en oxygène 18 permet de déterminer avec précision le débit des transferts par diffusion entre phases ainsi que la vitesse d'hydratation du CO_2 .

KINETICS OF OXYGEN EXCHANGE BETWEEN GASEOUS $C^{18}O_2$ AND WATER

The reaction of carbon dioxide with water and hydroxide ions has been studied by measuring the rate of oxygen exchange between $C^{18}O_2$ and $H_2^{16}O$. The mathematical treatment of the kinetics allows to determine with accuracy the diffusion flow between the gas and the liquid phase, in the same way as the CO_2 hydration rate.

КИНЕТИКА КИСЛОРОДООБМЕНА МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНОЙ $C^{18}O_2$ И ВОДОЙ

Реакция двуокиси углерода с водой и ионами гидроокиси изучалась путем измерения скорости кислородообмена между $C^{18}O_2$ и $H_2^{16}O$. Математическая разработка кинетики дает возможность точно определить диффузионный поток между газом и жидкой фазой таким же образом, как и скорость гидратации CO_2 .

KINETIK DES SAUERSTOFFAUSTAUSCHES ZWISCHEN GASFÖRMIGEM $C^{18}O_2$ UN WASSER

Die Reaktion des Kohlendioxyds mit Wasser und Hydroxydionen ist durch Messen der Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches zwischen $C^{18}O_2$ und $H_2^{16}O$ untersucht worden. Durch mathematische Behandlung der Kinetik kann genau der Diffusionsfluss zwischen Gas und flüssiger Phase auf demselben Wege wie die CO_2 Hydratationsgeschwindigkeit bestimmt werden.

INTRODUCTION

LE RÔLE important joué par le gaz carbonique dans la nature et l'industrie a incité un grand nombre de chercheurs à étudier intensivement les propriétés des solutions aqueuses de CO_2 . Les méthodes expérimentales mises en jeu pour connaître les mécanismes et les vitesses d'hydratation de ce gaz sont également très nombreuses.⁽¹⁾ Toutefois il existe encore actuellement quelques controverses sur la nature et la cinétique des différents mécanismes impliqués dans ce phénomène.

On peut classer les expérimentateurs qui ont étudié ce problème en deux groupes selon que

les mesures sont effectuées sur la phase liquide ou sur la phase gazeuse. Dans le liquide, l'évolution des réactions est observée par différentes techniques: conductimétrie,⁽²⁾ potentiométrie,⁽²⁾ photométrie,⁽²⁻⁴⁾ thermométrie,⁽⁵⁻⁸⁾ et plus rarement au moyen des indicateurs nucléaires: ^{13}C , ^{14}C , ^{18}O .⁽⁷⁻⁹⁾ Dans la phase gazeuse, on mesure par manométrie la vitesse d'absorption du gaz carbonique mis en présence de solutions à pH donné.^(5,10,11) Dans ce cas, des corrections importantes doivent être apportées pour tenir compte de la diffusion du CO_2 entre phases liquide et gazeuse.^(12,13) Une variante de cette

méthode a été appliquée par GOODRIDGE et TAYLOR⁽¹⁴⁾ qui décrivent l'absorption de $^{14}\text{CO}_2$ par une solution aqueuse de soude.

Dans l'étude de l'hydratation du CO_2 la difficulté est liée au fait que l'on se trouve en présence d'un gaz qui après dissolution se combine rapidement avec l'eau. C'est un cas où la méthode de l'équilibre isotopique peut être appliquée avec le plus grand profit: en effet, alors que les équilibres physico-chimiques entre le CO_2 et l'eau sont rapidement établis, l'échange entre atomes d'oxygène se prolonge bien au delà de l'état stationnaire, car les réactions aller et retour doivent se produire un grand nombre de fois avant que l'échange des atomes d'oxygène soit complet. MILLS et UREY⁽⁷⁾ ont été les premiers, en 1940, à tirer parti des possibilités offertes par l'oxygène 18. Ce n'est qu'en 1966 que l'on retrouve dans la littérature une étude cinétique utilisant cet isotope: POULTON et BALDWIN⁽⁹⁾ ont ainsi réussi à mettre en évidence l'influence catalytique des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sur la vitesse d'hydratation du CO_2 , ce que DENNARD et WILLIAMS⁽¹⁵⁾ n'avaient pas pu démontrer au moyen d'une technique classique pourtant très élaborée.

MILLS et UREY⁽⁷⁾ utilisent du gaz carbonique enrichi en oxygène 18 (1.5-2 pour mille en excès) qu'ils dissolvent rapidement dans un récipient fermé contenant une solution aqueuse. A des temps variables, ils font agir l'acide sulfurique sur une partie aliquote, et analysent après purification le CO_2 recueilli dont la teneur isotopique dépend des proportions des différentes formes, CO_2 dissous, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} contenues dans la solution. Afin d'éviter les phénomènes de diffusion entre phases qui perturberaient les cinétiques, le liquide prélevé dans le réacteur est remplacé par du mercure. La méthode est utilisable à toute valeur du pH.

POULTON et BALDWIN⁽⁹⁾ emploient des solutions aqueuses marquées à environ 0.5 pour cent en excès, et dont le pH varie de 7.6 à 13. Les parties aliquotes sont tout d'abord dégazées sous vide et basse température afin d'éliminer le CO_2 dissous. Après fusion du mélange, on déplace HCO_3^- et CO_3^{2-} par l'acide sulfurique, et obtient du CO_2 qui est transféré dans un récipient où il est purifié par double sublimation.

Ce mode opératoire évite à leurs auteurs d'avoir à prendre en compte le processus de diffusion entre phases, mais les oblige à recourir à un protocole délicat et fastidieux. D'autre part, compte tenu des indications fournies, on ne voit pas comment Poulton et Baldwin peuvent être certains d'éliminer totalement de la phase liquide le CO_2 dissous.

Il a donc paru utile de développer une méthode permettant de connaître, par des mesures effectuées sur la phase gazeuse, les phénomènes qui se déroulent dans la phase liquide. Les avantages en sont multiples: outre la simplicité du mode opératoire, et la faible quantité de C^{18}O_2 requise, cette méthode fournit la vitesse de diffusion entre les deux phases et n'est pas destructive, ce qui permet de l'appliquer à de très nombreux problèmes, la seule restriction étant que le domaine des pH utilisables, 0-9, est celui compatible avec l'existence de CO_2 dans la phase gazeuse.

PROTOCOLE OPERATOIRE

Les expériences sont effectuées en circuit fermé et consistent à mesurer la variation en fonction du temps de la composition isotopique du gaz carbonique, fortement marqué en oxygène 18, mis en présence d'une solution aqueuse non enrichie.

Le montage est constitué par un circuit étanche (Fig. 1) comprenant:

—un récipient thermorégulé en verre de capacité variable (40-340 ml) contenant un volume donné de liquide (cau pure, ou solution de composition variable); une pompe à soufflet qui assure une homogénéisation rapide de la phase gazeuse; un rotamètre qui permet de contrôler la valeur du débit dans le montage au cours d'une expérience; une burette à mercure au moyen de laquelle un volume connu de C^{18}O_2 est injecté dans le montage; le cas échéant, un dispositif de prélèvement de microéchantillons de gaz; un robinet commutateur qui permet de renouveler la phase gazeuse dans le montage.

Le gaz vecteur est constitué par de l'azote ou de l'hélium.

On introduit dans le montage un volume V_L de liquide. Après quelques minutes de rinçage et examen des résidus d'oxygène et de gaz carbonique, on tourne le robinet commutateur

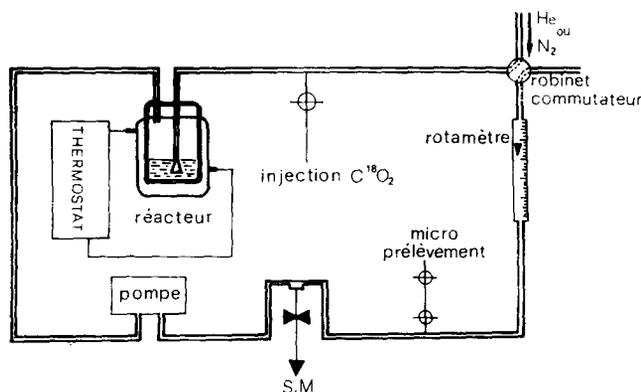


Fig. 1. Représentation schématique du montage.

et injecte rapidement un volume donné de $C^{18}O_2$ qui, entraîné par le gaz vecteur, barbotte à travers la solution.

Le $C^{18}O_2$ a été préparé par équilibrages successifs de CO_2 avec de l'eau à teneur croissante en oxygène 18. La teneur isotopique du $C^{18}O_2$ utilisé varie suivant le cas de 25 à 74 pour cent.

Les analyses isotopiques et centésimales sont effectuées par spectrométrie de masse (ATLAS CH4), soit sur des microprélèvements, soit en continu. Dans ce dernier cas, le gaz vecteur est l'hélium, et l'échantillon est amené directement au niveau de la source d'ions par l'intermédiaire d'un capillaire dont l'admittance peut être réglée par écrasement au moyen d'une vis micrométrique. La consommation en gaz par le spectromètre est négligeable pendant la durée d'une expérience. Les mesures sont effectuées en collection simple par balayage de la masse 44 ($^{12}C^{16}O^{16}O$) à 49 ($^{13}C^{18}O^{18}O$). Un dispositif de numérisation automatique des pics, couplé à une perforatrice de cartes, permet un traitement rapide des données par calculatrice IBM 360-65. La précision sur les rapports de pics est meilleure que 0,5 pour cent.

La valeur des pics n'est effectivement prise en compte que lorsque l'équilibre chimique entre les divers constituants est atteint, ce qui se traduit par une pression partielle de CO_2 constante. Dans le présent article nous avons considéré seulement les pics de masse 44, 46 et 48, dans lesquels on retrouve essentiellement l'oxygène lié à du carbone 12, et négligé la contribution des isotopes ^{13}C et ^{17}O (inférieure à

10^{-4} , en valeur relative, pour du CO_2 marqué à 50 pour cent en oxygène 18).

CONSIDERATIONS THEORIQUES

La cinétique des échanges entre les atomes d'oxygène du gaz carbonique présent dans la phase gazeuse et celui de l'eau dépend principalement de deux facteurs: la vitesse de transfert par diffusion du CO_2 depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase liquide, la vitesse des réactions qui gouvernent la cinétique d'hydratation du CO_2 .

Le modèle cinétique doit donc tenir compte de l'intervention de ces deux processus sur un système chimiquement en état stationnaire, mais en déséquilibre isotopique.

L'analyse mathématique du problème nous conduit tout d'abord à écrire les équations cinétiques régissant l'ensemble des phénomènes qui conduisent à l'équilibre élémentaire puis à faire intervenir dans les équations obtenues l'indicateur nucléaire.

Equations générales

Pour exprimer les variations de concentration du CO_2 gazeux et dissous, on considère en premier lieu le processus de diffusion au cours duquel le CO_2 franchit l'interface gaz-liquide.

Le gaz carbonique introduit dans le montage se répartit entre deux compartiments de volume V_G (gaz) et V_L (liquide) séparés par une barrière de diffusion dont la section de passage est S . Le flux net ϕ du CO_2 de la phase gazeuse vers la phase liquide peut être exprimé en

fonction de la résistance à la diffusion R du CO_2 , et de la différence des concentrations par :

$$\phi = \frac{1}{R} ([\text{CO}_2]_i - [\text{CO}_2]_e) \quad (1)$$

— e et i sont les indices affectant respectivement la phase gazeuse (dite externe parce qu'elle est directement accessible à la mesure) et la phase liquide (dite interne)

— ϕ a pour dimensions un nombre de moles par unité de surface et de temps, soit $[NL^{-2} T^{-1}]$

— $[\text{CO}_2]$ est un nombre de moles rapporté au volume occupable V soit $[NL^{-3}]$

Au flux ϕ correspond un débit ϕS entre phases qui provoque une variation de la concentration en CO_2 dans le gaz

$$V_e \frac{d[\text{CO}_2]_e}{dt} = \phi S \quad (2)$$

d'où l'on déduit

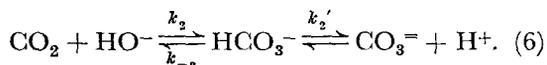
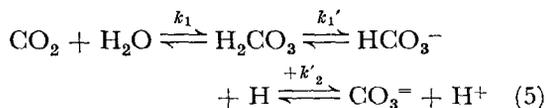
$$-\frac{d[\text{CO}_2]_e}{dt} = \frac{S}{RV_e} ([\text{CO}_2]_e - [\text{CO}_2]_i). \quad (3)$$

De même dans le liquide :

$$-\frac{d[\text{CO}_2]_i}{dt} = \frac{S}{RV_i} ([\text{CO}_2]_i - [\text{CO}_2]_e) \quad (4)$$

Les grandeurs S/RV_e et S/RV_i , que l'on désigne respectivement par k_e et k_i ont pour dimension l'inverse d'un temps.

Si l'on s'intéresse maintenant à ce qui se passe en phase liquide on trouve à côté du CO_2 dissous la forme hydratée H_2CO_3 et ses dérivés d'ionisation HCO_3^- et $\text{CO}_3^{=}$. Les mécanismes par lesquels le CO_2 est susceptible de s'hydrater sont décrits par les équations :



Les réactions d'ionisation de H_2CO_3 et HCO_3^- sont très rapides par rapport aux précédentes (k_1' a été estimée à au moins 138.000 mn^{-1} ⁽¹³⁾) et les valeurs de k_1' et k_2' n'interviennent qu'implicitement dans les équations cinétiques par le jeu des constantes d'équilibre.

D'autres équations faisant intervenir les ions bicarbonate et carbonate sur la vitesse d'hydratation du CO_2 peuvent être considérées.⁽⁹⁾ Leur influence dans le domaine des pH étudiés ici est faible si bien qu'il n'en a pas été tenu compte.

La vitesse d'hydratation du CO_2 dissous, obtenue en considérant (5) et (6) peut s'écrire :

$$-\frac{d[\text{CO}_2]_i}{dt} = k_1[\text{CO}_2]_i + k_2[\text{CO}_2]_i[\text{HO}^-] - k_{-1}[\text{H}_2\text{CO}_3] - k_{-2}[\text{HCO}_3^-]. \quad (7)$$

Equations à l'équilibre

Lorsque l'équilibre est atteint dans les deux phases :

$$[\text{CO}_2]_e = [\text{CO}_2]_i$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]_i}{dt} = 0$$

Le flux net entre phases est nul, et le rapport des quantités de CO_2 dissous et gazeux est égal à V_i/V_e . Si h représente le coefficient de solubilité du CO_2 , exprimé en volume de CO_2 dissous par volume de liquide, on peut écrire

$$\frac{V_i}{V_e} = \frac{k_e}{k_i} = \frac{hV_L}{V_G}.$$

D'autre part, à l'équilibre chimique

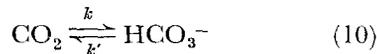
$$(k_1 + k_2[\text{HO}^-])[\text{CO}_2]_i = k_{-1}[\text{H}_2\text{CO}_3] + k_{-2}[\text{HCO}_3^-].$$

Posons pour simplifier :

$$k = k_1 + k_2[\text{HO}^-] \quad (8)$$

$$k' = k_{-1} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} + k_{-2}. \quad (9)$$

L'emploi de ces dernières notations fait ressortir qu'une manière formelle d'envisager simultanément (5) et (6) consiste à considérer globalement l'équilibre :



lequel, une fois établi, permet d'écrire :

$$k[\text{CO}_2]_i = k'[\text{HCO}_3^-]. \quad (11)$$

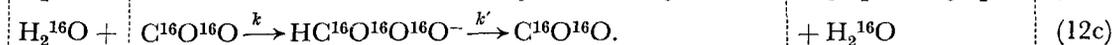
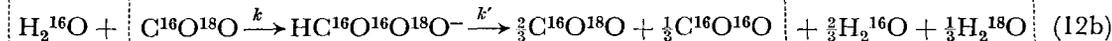
Equations faisant intervenir l'oxygène 18

Nous avons considéré dans la suite que les équilibres physico-chimiques sont atteints, et

analysé l'échange entre atomes d'oxygène du CO₂ et de l'eau dans le cas théorique où la teneur isotopique de l'eau est nulle. Le rapport des quantités d'oxygène dans le CO₂ et l'eau en présence n'excédant jamais un pour mille dans

nos expériences, nous avons en outre négligé les réactions "retour" conduisant au marquage de l'eau. Enfin, nous n'avons pas pris en compte les effets isotopiques qui sont faibles, ainsi qu'en témoignent les travaux de YEMM et BIDWELL⁽¹⁶⁾

Les réactions qui sont responsables au sein de la phase liquide des variations de la composition isotopique du CO₂ sont les suivantes :



En combinant les équations (3) et (4) relatives à la diffusion avec les précédentes on obtient les expressions mathématiques qui décrivent les cinétiques d'échange des différents types de molécules dans chacune des phases.

$$-\frac{d[\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_e}{dt} = k_e([\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_e - [\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_i) \quad (13a)$$

$$-\frac{d[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_e}{dt} = k_e([\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_e - [\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_i) \quad (13b)$$

$$-\frac{d[\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_i}{dt} = k_i([\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_i - [\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_e) + k[\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_i - k' \frac{[\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^-]}{3} \quad (14a)$$

$$-\frac{d[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_i}{dt} = k_i([\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_i - [\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_e) + k[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_i - k' \frac{2([\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^-] + [\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-])}{3} \quad (14b)$$

$$-\frac{d[\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^-]}{dt} = k'[\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^-] - k[\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]_i \quad (15a)$$

$$-\frac{d[\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-]}{dt} = k'[\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-] - k[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_i \quad (15b)$$

Pour obtenir des systèmes d'équations dans lesquels figurent des proportions et non plus des concentrations, posons :

$$b = \frac{[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]}{[\text{CO}_2]} = \frac{(46)}{(44) + (46) + (48)}$$

$$c = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}]}{[\text{CO}_2]} = \frac{(48)}{(44) + (46) + (48)}$$

(44), (46) et (48) représentent l'amplitude des pics de masse 44, 46 et 48 correspondant respectivement aux molécules ¹²C¹⁶O₂, ¹²C¹⁶O¹⁸O et ¹²C¹⁸O₂.

b et *c* sont affectés des indices *e* et *i* qui leur correspondent. D'autre part

$$b' = \frac{[\text{HC}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$c' = \frac{[\text{HC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Rappelons qu'à l'équilibre physico-chimique :

$$[\text{CO}_2]_e = [\text{CO}_2]_i$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]_i}{dt} = 0 \leftrightarrow k'[\text{HCO}_3^-] = k[\text{CO}_2]_i$$

Les équations (13) à (15) deviennent ainsi:

$$\begin{cases} -\frac{dc_e}{dt} = k_e(c_e - c_i) & (16a) \\ -\frac{dc_i}{dt} = k_i(c_i - c_e) + k\left(c_i - \frac{c'}{3}\right) & (16b) \\ -\frac{dc'}{dt} = k'(c' - c_i) & (16c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\frac{db_e}{dt} = k_e(b_e - b_i) & (17a) \\ -\frac{db_i}{dt} = k_i(b_i - b_e) + kb_i - \frac{2}{3}k(b' + c') & (17b) \\ -\frac{db'}{dt} = k'(b' - b_i) & (17c) \end{cases}$$

et comme les teneurs isotopiques du CO_2 τ , et du bicarbonate τ' , sont égales à

$$\begin{cases} \tau = \frac{b}{2} + c \\ \tau' = \frac{b'}{3} + \frac{2}{3}c' \end{cases}$$

on en déduit

$$\begin{cases} -\frac{d\tau_e}{dt} = k_e(\tau_e - \tau_i) & (18a) \\ -\frac{d\tau_i}{dt} = k_i(\tau_i - \tau_e) - k(\tau_i - \tau') & (18b) \\ -\frac{d\tau'}{dt} = k'(\tau' - \frac{2}{3}\tau_i) & (18c) \end{cases}$$

Résolution mathématique des équations

Les systèmes d'équations différentielles précédents donnent les variations de la composition isotopique des principales molécules où l'oxygène 18 apparaît. La résolution mathématique de c_e et τ_e , auxquelles correspondent les lois de variation les plus simples, conduit à des expressions de la forme

$$c_e = c_1 e^{r_1 t} + c_2 e^{r_2 t} + c_3 e^{r_3 t} \quad (19a)$$

$$\tau_e = \tau_1 e^{s_1 t} + \tau_2 e^{s_2 t} + \tau_3 e^{s_3 t} \quad (19b)$$

$r_{1,2,3}$ et $s_{1,2,3}$ sont respectivement solutions des équations caractéristiques

$$\begin{aligned} r^3 + (k_e + k_i + k + k')r^2 \\ + (k_e k + k_e k' + k_i k' + \frac{2}{3}kk')r + \frac{2}{3}k_e k k' = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} s^3 + (k_e + k_i + k + k')s^2 \\ + (k_e k + k_e k' + k_i k' + \frac{1}{3}kk')s + \frac{1}{3}k_e k k' = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

EXPLOITATION PRATIQUE DES CALCULS.

Lorsque la pression partielle du CO_2 est stationnaire dans la phase gazeuse, on constate dans la pratique que les dérivées logarithmiques en fonction du temps de $c_e - c_\infty$ et $\tau_e - \tau_\infty$ (c_∞ et τ_∞ , valeurs de c et τ en fin d'échange) sont constantes au cours d'une expérience donnée.

Ce résultat se traduit par les équations

$$c - c_\infty = (c_0 - c_\infty)e^{-\gamma t} \quad (22)$$

$$\tau - \tau_\infty = (\tau_0 - \tau_\infty)e^{-\alpha t}. \quad (23)$$

Ceci implique que deux des trois racines des équations en r et s sont grandes, en valeur absolue, par rapport à la troisième, si bien que les termes qu'elles affectent dans (19a) et (19b) deviennent rapidement négligeables. La vitesse mesurée est celle correspondant au processus le plus lent.

Si l'on pose

$$\begin{cases} -\gamma = r_1 \gg r_2, r_3 \\ -\alpha = s_1 \gg s_2, s_3 \end{cases}$$

on aura

$$\begin{cases} \gamma \cong \frac{2}{3} \frac{k_e k k'}{k_e(k + k') + k'(k_i + \frac{2}{3}k)} \\ \theta \cong \frac{1}{3} \frac{k_e k k'}{k_e(k + k') + k'(k_i + \frac{k}{3})} \end{cases}$$

expressions que l'on met sous la forme:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{k k_e}{k_e \left(1 + \frac{k}{k'}\right) + k_i + \frac{2}{3}k} \quad (24)$$

$$\theta = \frac{1}{3} \frac{k k_e}{k_e \left(1 + \frac{k}{k'}\right) + k_i + \frac{k}{3}} \quad (25)$$

Pour calculer k et k_e , on dispose donc de deux équations auxquelles il convient d'ajouter les relations entre constantes de vitesse

$$\frac{k_i}{k_e} = \frac{V_G}{hV_L} \quad \text{et} \quad \frac{k}{k'} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_i}$$

Le rapport k_i/k_e est déterminé par le choix des volumes de gaz et de liquide en présence.

Quant à k/k' , il dépend essentiellement du pH et peut être calculé à partir des données de la littérature.

La combinaison de (24) et (25) conduit alors aux expressions de k_e et k :

$$\left\{ \begin{aligned} k_e &= \frac{\gamma}{2 - \gamma/\theta} \end{aligned} \right. \quad (26)$$

$$\left\{ \begin{aligned} k &= \frac{3}{2} \left(1 + \frac{V_G}{hV_L} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_i} \right) \frac{\gamma}{\gamma/\theta - 1} \end{aligned} \right. \quad (27)$$

Ces formules permettent de connaître simultanément, pour une expérience donnée et par la mesure de γ et θ , les valeurs de k_e , constante de vitesse relative à la diffusion du CO₂ de la phase gazeuse vers la phase liquide, et de k , constante de vitesse globale de la réaction d'hydratation du gaz carbonique dissous dans l'eau, explicitée par l'équation (8).

Validité des équations

Différentes hypothèses et simplifications ont été effectuées en vue d'aboutir aux formules (26) et (27). Des expériences dans lesquelles on fait varier le pH, la température, le volume et la composition des phases liquide et gazeuse permettent d'en vérifier la validité.

Les valeurs de h utilisées pour calculer $(k_i/k_e) = (V_G/hV_L)$ ont été reportées dans le Tableau 1.

Le rapport $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ est calculé à partir de

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = p_H - p_{K_1} + 0,5\sqrt{\mu}$$

avec $p_{K_1} = \log K_1$ (K_1 , constante d'ionisation apparente du CO₂, définie par

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

μ , force ionique du milieu.

TABLEAU 1

Température (°C)	$h \left(\frac{\text{ml CO}_2}{\text{ml liquide}} \right)$	p_{K_1}
0	1.71	6.577
5	1.445	6.517
10	1.24	6.465
15	1.075	6.420
20	0.945	6.382
25	0.83	6.351
30	0.73	6.327
35	0.635	6.339

Les valeurs de p_{K_1} retenues sont celles de HARNED et BONNER⁽¹⁷⁾ et figurent également dans le Tableau 1.

L'exemple suivant va nous permettre de vérifier, *a posteriori*, le degré de validité de l'approximation:

$$\left\{ \begin{aligned} -r_1 &\ll -r_2, -r_3 \\ -s_1 &\ll -s_2, -s_3 \end{aligned} \right.$$

Les conditions de l'expérience étaient les suivantes:

$$V_G = 156 \text{ ml}, \quad V_L = 10 \text{ ml}.$$

Le liquide, constitué par de l'eau bidistillée, est en présence d'He + 0.51 pour cent CO₂ lorsque l'équilibre est atteint. La température est $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, et le pH 5.1. $h = 0.83 \text{ ml CO}_2/\text{ml solution}$.

$$\frac{k_i}{k_e} = \frac{156}{0.83 \cdot 10} = 18.8.$$

La mesure des décrets logarithmiques a donné:

$$\left\{ \begin{aligned} \theta &= 0.0254 \text{ mn}^{-1} \\ \gamma &= 0.0434 \text{ mn}^{-1} \end{aligned} \right.$$

L'application de (26) et (27) conduit à:

$$\left\{ \begin{aligned} k &= 1.82 \text{ mn}^{-1} \\ k_e &= 0.15 \text{ mn}^{-1} \end{aligned} \right.$$

qui permettent le calcul de

$$\left\{ \begin{aligned} k' &= 36.4 \text{ mn}^{-1} \\ k_i &= 2.82 \text{ mn}^{-1} \end{aligned} \right.$$

TABLEAU 2

	Temp. (°C)	V_L	k_i/k_e	γ (mn^{-1})	γ/θ	k_e (mn^{-1})	k (mn^{-1})	
Eau pure	25	10	18.8	0.0434	1.71	0.15	1.82	
	25	10	18.8	0.0399	1.68	0.125	1.75	
	25	10	18.8	0.0414	1.695	0.136	1.78	
	25	50	9.3	0.0798	1.72	0.285	1.72	
	25	50	9.3	0.0796	1.69	0.255	1.78	
	35	10	24.8	0.0405	1.406	0.068	3.84	
	35	10	24.8	0.0412	1.49	0.081	3.79	
	15	10	14.5	0.0234	1.85	0.156	0.642	
	15	10	14.5	0.0256	1.89	0.233	0.671	
	5	10	10.75	0.0100	1.83	0.059	0.214	
5	10	10.75	0.0118	1.92	0.15	0.228		
H_2SO_4 0, 1 N	25	10	18.8	0.0308	1.52	0.064	1.76	
	25	10	18.8	0.0252	1.42	0.043	1.78	
H_3PO_4 0, 1 N	25	10	18.8	0.0460	1.722	0.165	1.89	
	25	10	18.8	0.0333	1.53	0.071	1.87	
Tampon véronal 0,1 M pH 6,95	25	50	9.3	0.0460	1.60	0.115	1.85	
Milieu de culture pH 5	25	50	9.3	0.0712	1.60	0.178	1.84	
	25	50	9.3	0.0723	1.58	0.172	1.93	
	25	50	9.3	0.0719	1.584	0.173	1.91	
	pH 6,3	25	50	9.3	0.0657	1.63	0.178	1.77
		25	50	9.3	0.0690	1.583	0.166	1.98
	pH 6,95	25	50	9.3	0.0711	1.69	0.23	2.48
		25	50	9.3	0.0755	1.68	0.236	2.64
		25	50	9.3	0.0737	1.694	0.241	2.55
		25	10	18.8	0.0587	1.852	0.398	2.64
		25	10	18.8	0.0542	1.81	0.285	2.56
		25	10	18.8	0.0520	1.81	0.274	2.48
		25	10	18.8	0.0441	1.686	0.14	2.48
		25	10	18.8	0.0369	1.60	0.092	2.36
	pH 6,95	15	10	14.5	0.0278	1.89	0.253	0.952
		5	10	10.75	0.0120	1.92	0.15	0.308

Le milieu de culture utilisé contient en g/l.: KH_2PO_4 : 0.4 -EDTA Na_2 : 0.5 - Mg SO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$: 0.8 - Zn SO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$: 0.2 - Ca Cl_2 : 0.055 - H_3BO_3 : 0.062 - Mn SO_4 , H_2O : 0.061 - $\text{Na}_2\text{Mo O}_4$, $2\text{H}_2\text{O}$: 0.015 - Cu SO_4 : 0.016 - Co SO_4 : 0.020 - NH_4Cl : 1.07 - Fe SO_4 : 0.0278. Le pH est rajusté avec KOH ou HCl.

Ces valeurs, reportées dans (20) et (21) donnent:

$$r^3 + 41.2r^2 + 152.5r + 6.62 = 0$$

$$s^3 + 41.2s^2 + 130.2s + 3.31 = 0.$$

Ces équations admettent respectivement pour racines:

$$\begin{cases} r_1 = -0.044 \text{ mn}^{-1} \\ r_2 = -4.1 \text{ mn}^{-1} \\ r_3 = -37 \text{ mn}^{-1} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} s_1 = -0.026 \text{ mn}^{-1} \\ s_2 = -3.9 \text{ mn}^{-1} \\ s_3 = -38 \text{ mn}^{-1}. \end{cases}$$

Des calculs complémentaires montrent qu'aux grandes valeurs de $|r_2, r_3|$ et $|s_2, s_3|$ correspondent de petites valeurs de c_2, c_3 et τ_2, τ_3 .

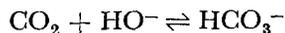
Les simplifications effectuées en vue d'aboutir à des expressions simples de k_e et k sont donc parfaitement justifiées.

Résultats expérimentaux

Le Tableau 2 donne les valeurs de k_e et k obtenues pour différentes conditions expérimentales. Ces deux valeurs sont indépendantes

l'une de l'autre, et les écarts importants observés sur k_2 sont liés à l'agitation du liquide, et par conséquent, pour un montage donné, au débit de gaz à l'intérieur du circuit.

Dans le domaine de pH dans lequel ces expériences ont été effectuées, la contribution de la réaction



est négligeable, si bien que $k = k_1$.

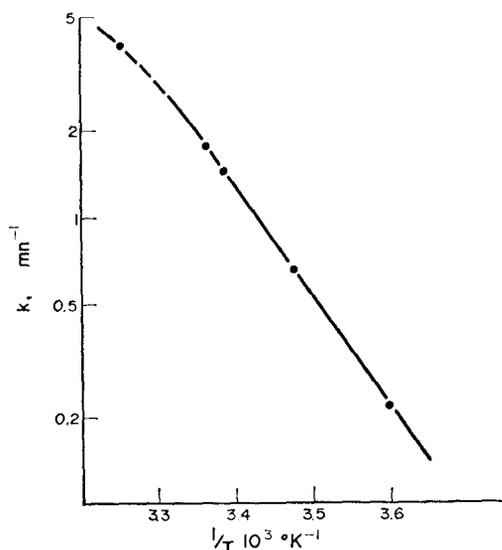
A $25^\circ C$ on trouve $k_1 = 1.77 \pm 0.03 \text{ mn}^{-1}$ lorsque la solution est constituée par de l'eau pure, c'est-à-dire à très faible force ionique. Cette valeur est comparable à celles trouvées dans la littérature (Tableau 3), mais s'écarte sensiblement de celle donnée par Poulton pour une force ionique de 0.5.

Lorsque l'eau est remplacée par H_3PO_4 0.1 N et H_2SO_4 0.1 N, la valeur de k_1 n'est pas significativement modifiée. En présence d'un milieu de culture contenant en particulier des ions orthophosphate, la vitesse d'échange dépend du pH. Ces résultats montrent que les acides sulfurique et phosphorique ne catalysent pas la réaction. Par contre, la réaction est accélérée lorsque, dans le milieu de culture, la forme HPO_4^{2-} devient prépondérante. Cette hypothèse, qui est en faveur des résultats de MYERS et MATSEN (13), pourrait être vérifiée sur des milieux de composition plus simple: une étude en fonction du pH permettrait de préciser l'influence du degré d'ionisation de H_3PO_4 sur la vitesse de la réaction.

TABLEAU 3

mn^{-1} ($25^\circ C$)	Auteurs	Technique
1.54	Pinsent, Roughton	Manométrie
2.22	Pinsent, Roughton	Thermométrie
1.65	Mills, Urey	Echange ^{18}O
2.15	Ho, Sturtevant	Photométrie
2.18 ($\mu = 0.5$)	Poulton, Baldwin	Echange ^{18}O
1.62 ($\mu = 1.5$)	Poulton, Baldwin	Echange ^{18}O
1.47 ($\mu = 2.5$)	Poulton, Baldwin	Echange ^{18}O
1.77	Notre valeur	Echange ^{18}O

L'étude des variations de $\log k_1$ en fonction de $1/T$ montre une variation linéaire entre 5 et $25^\circ C$ (Fig. 2). Au delà de $25^\circ C$, la courbe s'infléchit fortement. Ce comportement déjà

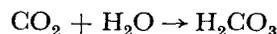
FIG. 2. Représentation de k_1 en fonction de l'inverse de la température.

mentionné par PINSENT et ROUGHTON⁽⁵⁾ est caractéristique de certaines réactions entre solvant et soluté, en particulier dans les réactions d'hydrolyse.⁽¹⁸⁾

L'énergie d'activation entre 5 et $25^\circ C$ est de $17.2 \pm 0.3 \text{ kcal mole}^{-1}$, valeur qui se situe à mi-chemin entre 16.5 (Roughton) et 17.8 (Poulton), et assez voisine de 16.8 (Mills et Urey) et 16.9 (Sirs).

CONCLUSION

Le modèle cinétique proposé dans cet article, permet de retrouver un certain nombre de constantes thermodynamiques obtenues habituellement au moyen de techniques acrobatiques, et d'étudier en phase gazeuse des phénomènes rapides se produisant au sein de la phase liquide. Le domaine d'utilisation extrêmement vaste de cette méthode permet de l'appliquer à l'étude simultanée des transferts par diffusion entre phases et de la réactivité du CO_2 dans une solution contenant ou non des catalyseurs susceptibles d'accélérer l'hydratation de ce gaz. La valeur de la constante de vitesse de la réaction



a été trouvée égale à 1.77 mn^{-1} , l'énergie d'activation étant $17.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ entre 5 et $25^\circ C$.

Remerciement—La collaboration technique de Madame PEYBERNES a été vivement appréciée par l'auteur.

REFERENCES

1. KERN D. M. *J. Chem. Educ.* **37**, 14 (1961).
2. SIRS J. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 201 (1958).
3. HO C. and STURTEVANT J. M. *J. Biol. Chem.* **238**, 3499 (1963).
4. GIBBONS B. H. and EDSALL J. T. *J. Biol. Chem.* **238**, 3502 (1963).
5. PINSENT B., PEARSON L. and ROUGHTON F. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1512 (1956).
6. ROUGHTON F. *J. Am. chem. Soc.* **63**, 2930 (1941).
7. MILLS G. A. and UREY H. C. *J. Am. chem. Soc.* **62**, 1019 (1940).
8. HIMMELBLAU D. M. and BABB A. L. *A ICh E JI* **4**, 143 (1958).
9. POULTON D. J. and BALDWIN H. W. *Can. J. Chem.* **45**, 1045 (1967).
10. ROUGHTON F., BOOTH V. *Biochem. J.* **32**, 2049 (1938).
11. PINSENT B. R. W. and ROUGHTON F. J. W. *Trans. Faraday Soc.* **47**, 263 (1951).
12. ROUGHTON F. J. W. *J. Biol. Chem.* **1**, 129 (1941).
13. MYERS J. and MATSEN F. A., *Arch. Biochem. Biophys.* **55**, 373 (1955).
14. GOODRIDGE F. and TAYLOR M. D. *Trans. Faraday Soc.* **490**, 2868 (1963).
15. DENNARD A. E. and WILLIAMS R. J. P. *J. chem. Soc.* **813**, 1966.
16. YEMM E. W. and BIDWELL R. G. S. *Plant Physiol.* **44**, 1328 (1969).
17. HARNED H. S. and BONNER F. T. *J. Am. chem. Soc.* **67**, 1026 (1945).
18. MOELWYN-HUGHES E. *The Kinetics of Reactions in Solutions* 2nd Edn. Oxford University Press (1947).