

Matière : Chimie des Eaux

VHS : 45h00 (Cours : 1h30, TD : 1h30)

Crédits : 4 ; Coefficient : 2

Objectifs de l'enseignement :

Fournir les bases de chimie nécessaires à l'analyse et à la résolution d'un problème environnemental ; caractérisation physico-chimique des eaux en vue de l'évaluation de leur qualité et de leur traitement.

Connaissances préalables recommandées :

Chimie minérale et analytique

Contenu de la matière :

Première Partie – Chimie des eaux naturelles

- 1- Généralités
- 2- Propriétés des matières en suspension
 - Turbidité et unités de turbidité
 - Détermination des matières en suspension
 - Théorie de la double couche
 - Stabilité des suspensions colloïdales
- 3- Matières en solution
 - Eléments majeurs, fondamentaux et caractéristiques
 - Unités usitées en analyse des eaux
 - Vérification de l'analyse de l'eau
 - Duretés et titres hydrotimétriques
 - Titres alcalimétriques et composition alcaline de l'eau
 - Equilibre calcocarbonique et équilibres carboniques
 - Agressivité de l'eau (Indice de Langelier et graphiques, Indice de Ryznar, Détermination du pHs par le calcul, Indice d'entartrage de Puckorius, Indice de Stiff et Davis, Indice de Larson, Indice de Leroy, Indice d'agressivité)
 - Salinité ou minéralisation

Deuxième Partie – Chimie des eaux usées

- 1- Généralités et définitions
- 2- Caractérisation des eaux résiduaires et usées
 - Teneur en matière oxydable
 - * Demande biochimique en oxygène (DBO₅)
 - * Demande chimique en oxygène (DCO)
 - * Carbone organique total (COT)
 - Rapport DCO/DBO₅
 - Azote Kjeldahl (NTK)
 - Teneur en matières pondérales
 - * Matières en suspension (MES)
 - * Matières volatiles en suspension (MVS)

Mode d'évaluation :

Contrôle continu : 40 % ; Examen : 60 %.

Première Partie – Chimie des Eaux Naturelles

I.1. Généralités

Les eaux usées

Définitions :

Les eaux usées comme étant des eaux ayant été utilisé pour usage domestiques, industriels, ou même agricole constituants donc un effluent pollué et qui rejetées dans un émissaire d'égout.

Les eaux usées regroupent les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines).

a- Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « l'égout ».

Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.).

b- Les eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours).

Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules.

c- Les eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc.

d- Les eaux usées pluviales

Les eaux proviennent les eaux de ruissellement qui se forment après une précipitation, elles prouvent être particulièrement polluées surtout en débit de pluie.

Pollution de l'eau, elle est due à toutes substances physiques, chimiques ou biologique rejetée dans une eau naturelle perturbé l'équilibre de cette eau.

Les principaux types de pollution

Pollution physique : On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique, il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

Pollution chimique : La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques.

Pollution biologique : Un grand nombre de microorganismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, viral ou parasitaire.

I.2. CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES

1- La couleur

Les eaux naturelles sont toujours plus ou moins colorées. Leur couleur varie du jaune paille à peine perceptible au brun rougeâtre, selon la nature et la concentration des matières colorantes. Ces matières sont le plus souvent d'origine naturelle et proviennent de la dégradation de matières végétales : bois, lignine, tanin, écorces.

2- la turbidité

a) Origine

Les deux propriétés optiques les plus importants des eaux naturelles sont la couleur et la turbidité. La turbidité est une notion encore plus subjective que la notion de la couleur ; on la définit comme l'inverse de la limpidité ou de la transparence. Une eau turbide est donc plus ou moins trouble. Dans le domaine de traitement de l'eau, on tient surtout compte de la turbidité.

La couleur et la turbidité sont interreliées car certaines substances contenues dans eau entraînent ces deux caractéristiques qui sont pourtant de nature tout à fait différente ; en effet, alors que :

- la couleur résulte de **l'absorption** sélective par le milieu certaines radiations visibles de longueur d'onde spécifique

- la turbidité résulte de la **diffusion** de la lumière qui est ainsi déviée dans toutes les directions.

Ce sont les particules en suspension dans l'eau qui divisent la lumière. Leur origine peut-être extrêmement variable ; érosion des roches, entraînement des matières minérales de ou organique du sol, déversement d'eaux usées domestiques ou industrielles riche en matière en suspension, etc. Citons les particules de silice, de sable, de calcaire, d'argile. Les particules de plus volumineuse, en suspension grossière, peuvent, en outre, absorber et réfléchir une partie

de la lumière. Les particules très fines, en suspension colloïdale, diffractent la lumière c'est l'effet TYNDAL qui permet de différencier les solutions colloïdales.

Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for Testing Material) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :

**Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = Unité FTU (Formazine Turbidity Unit)
= Unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit).**

Taille des particules dans les eaux naturelles

Les particules sont toujours présentes dans les eaux naturelles, en général, et dans les eaux superficielles, en particulier. Ce sont des particules d'origine minérale, organique ou biologique. Leurs tailles sont comprises entre quelques centièmes de micromètres et quelques millimètres.

On appelle « colloïdes » ou « particules colloïdales », les particules en suspension dont la taille s'étend de quelque 0,01 µm à quelques µm. Celles dont la taille est plus importante sont plutôt appelées « matières en suspension ».

La limite entre les deux classes n'est pas précise car elle dépend de la méthode de détermination des matières en suspension (décantation, centrifugation, filtration). La méthode peut dépendre, quant à elle, outre de la taille, de la nature des particules notamment de la densité et de la forme.

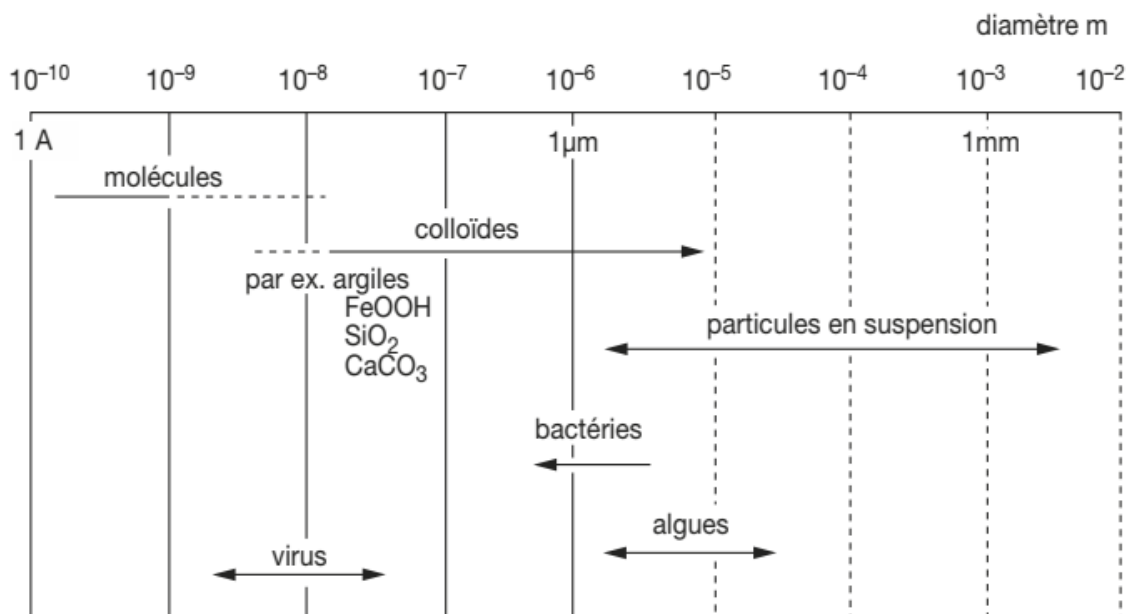


Figure : Spectre de taille des particules dans les eaux naturelles

Tableau : Temps requis pour que des particules de densités 2.65, 2.0 et 1.1 chutent de 1 m dans une eau à 15 °C

Type de particule	Diamètre (mm)	Temps de chute		
		densité de 2,65	densité de 2,0	densité de 1,1
Gravier	10,0	0,013 s	0,02 s	0,20 s
Sable grossier	1,0	1,266 s	2,09 s	20,90 s
Sable fin	0,1	126,66 s	3,48 min	34,83 min
Glaise	0,01	3,52 h	5,80 h	58,0 h
Bactéries	0,001	14,65 d	24,19 d	241,9 d
Colloïdales	0,000 1	4,12 a	6,66 a	66,59 a
Colloïdales	0,000 01	412,2 a	665,9 a	6 659 a
Colloïdales	0,000 001	41 222,7 a	66 590 a	665 905 a

Matières décantables

Toute particule en suspension peut être théoriquement sédimentée (ou décantée) sous l'action de la pesanteur (gravité), mais à une vitesse qui dépend principalement de la taille et de la densité de la particule, ainsi que de la température de l'eau. Pour les particules en suspension dans les eaux naturelles, c'est généralement l'expression de STOKES (chute en régime laminaire) qui permet de calculer cette vitesse de sédimentation, connaissant les caractéristiques physiques de la particule (diamètre équivalent à la sphère de même volume, masse volumique ou densité) et la température de l'eau. Cette expression permet aussi d'évaluer le diamètre d'une particule connaissant sa masse volumique (ou sa densité), après mesure de sa vitesse dans une eau dont on connaît la température. C'est le diamètre équivalent à la sphère de même volume que la particule (d_v)

$$v_s = (\rho_s - \rho_L) \cdot g \cdot d_v^2 / 18 \cdot \mu_L$$

v_s : vitesse de sédimentation (m. s-1).

ρ_s et ρ_L : masses volumiques de la particule et de l'eau, respectivement (kg. m-3). μ_L : viscosité dynamique de l'eau (Pa. s). $g = 9,81$ m. s-2.

Matières en suspension (MES) (MES =MVS+MMS)

La détermination des MES dans l'eau s'effectue par **filtration** ou par **centrifugation**. La méthode par centrifugation est surtout réservée aux eaux contenant trop de matières colloïdales pour être filtrées dans de bonnes conditions, en particulier si le temps de filtration est supérieur à une heure. Les deux méthodes ont leurs inconvénients respectifs liés à un certain nombre de facteurs. Quelle que soit la méthode choisie, il est nécessaire pour obtenir une reproductibilité satisfaisante de respecter rigoureusement les conditions opératoires et d'utiliser le même type de matériel. D'une façon générale, les matières grossières en suspension doivent être préalablement éliminées par passage sur un tamis (module AFNOR 38) et les dépôts restant dans le flacon de prélèvement soigneusement repris. Il convient d'effectuer la détermination le plus rapidement possible après le prélèvement et de préférence sur la totalité de l'échantillon : rincer le flacon de prélèvement pour éviter les pertes.

Méthode par filtration sur fibre de verre

■ Principe

L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

Matériel spécial

- Dispositif de filtration sous vide ou sous pression (100 000 à 200 000 Pa).
- Disques filtrants en fibres de verre (plusieurs types de disques commerciaux sont disponibles, la porosité la plus communément utilisée est 1,2 µm).

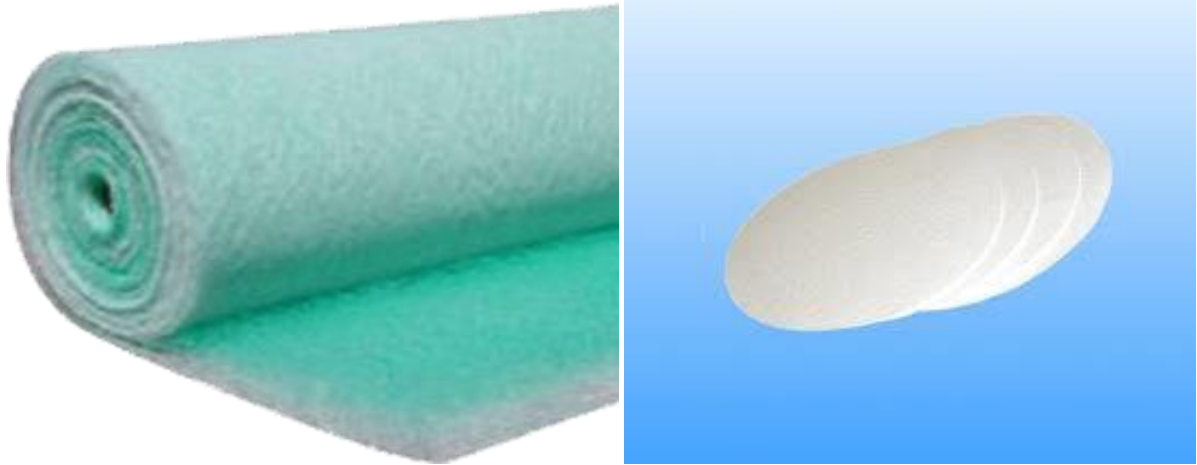


Figure : Les filtres

Mode opératoire

Laver le disque de filtration à l'eau distillée, le sécher (105 °C) jusqu'à masse constante, puis le peser à 0,1 mg près après passage au dessiccateur. Le mettre en place sur l'équipement de filtration. Mettre en service le dispositif d'aspiration ou de pression. Verser l'échantillon (V) sur le filtre. Rincer la fiole ayant contenu l'eau à analyser avec 10 mL d'eau permutée. Faire passer sur le filtre cette eau de lavage.

Laisser essorer le filtre, sécher à 105 °C. Laisser refroidir au dessiccateur et peser à 0,1 mg près, jusqu'à masse constante.

Expression des résultats La teneur de l'eau en matières en suspension (mg / L) est donnée par l'expression

$$\frac{M_1 - M_0}{V} \times 1\,000$$

M0 = masse du disque filtrant avant utilisation (mg).

M1 = masse du disque filtrant après utilisation (mg).

V = volume d'eau utilisé (mL).

Méthode par centrifugation

Lorsque les particules sont trop petites pour décanter sous l'action de la pesanteur, on peut les centrifuger, en substituant l'accélération gravitaire (g) par l'accélération centrifuge ($\omega^2.R$) définie encore par « K. g », avec :

$$K = \omega^2.R/g \text{ et } \omega = 2\pi. N/60$$

R : rayon de centrifugation (m).

N : nombre de tours par minute de la centrifugeuse.

ω : vitesse de rotation angulaire (rad. s⁻¹).

Principe : L'eau est centrifugée à environ 3 000 g (soit 5 000 trs/min pour un rayon de centrifugation de 10 cm) pendant 20 minutes. Le culot est recueilli, séché à 105 °C et pesé. Il peut être ensuite calciné à 525 °C et pesé de nouveau.



Figure II.11: Méthode de centrifugation.

Mode opératoire

Centrifuger un volume d'eau de façon à recueillir au moins 30 mg de matières. Séparer le liquide surnageant par siphonnage sans perturbation du dépôt et jusqu'à une hauteur de 10 mm de liquide au-dessus du dépôt. Les culots de matières sont transvasés dans une capsule tarée. Rincer les tubes à centrifuger par 3 fois avec une petite quantité d'eau permutée (20 mL). Introduire les eaux de lavages avec les culots dans la capsule séchée à 105 °C. Évaporer l'eau de la capsule au bain-marie. Sécher à l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Laisser refroidir au dessiccateur. Peser. Porter ensuite si nécessaire la capsule à 525 °C pendant 2 heures. Laisser refroidir au dessiccateur et peser, jusqu'à masse constante.

Expression des résultats

Soit :

M_1 la masse de la capsule vide ;

M_2 la masse de la capsule pleine après dessiccation à 105 °C ;

M_3 la masse de la capsule pleine après minéralisation à 525 °C ;

V le volume d'eau traitée en millilitres.

La teneur en milligrammes de matières totales en suspension par litre d'eau est donnée par l'expression :

MES :

$$(M_2 - M_1) \frac{1\ 000}{V}$$

La teneur en milligrammes de ce qui est considéré comme les matières minérales par litre d'eau est donnée par l'expression

MMS

$$(M_3 - M_1) \frac{1\ 000}{V}$$

La différence entre les matières totales et les matières minérales est considérée comme les matières organiques.

MVS=MES-MMS

Matières en suspension et colloïdes

Définitions

On se reportera aux sections **états des impuretés dans l'eau**, **les eaux souterraines** et les **eaux de mer et eaux saumâtres** pour trouver des précisions et discussions sur les trois catégories d'impuretés dont l'élimination constitue l'objectif du traitement d'une eau :

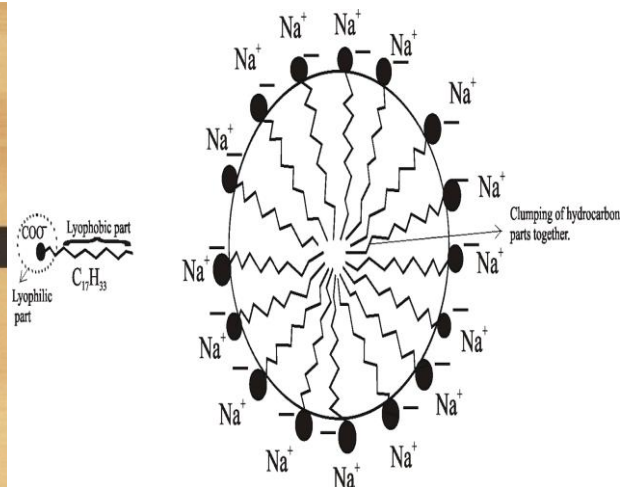
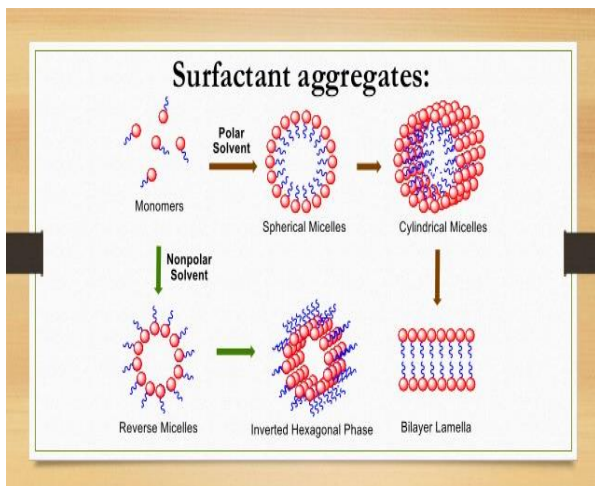
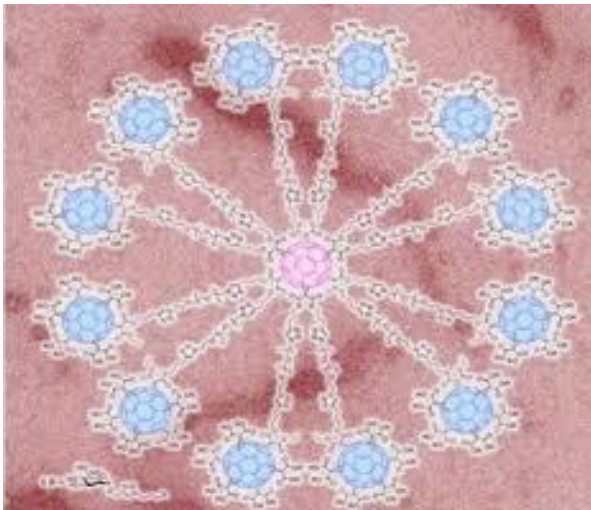
- **Matières en suspension** (sable, limons, plancton, débris organiques...);
- **Matières colloïdales** (argiles fines, bactéries, macromolécules...);
- **Matières dissoutes** (MO, sels, gaz...).

responsables, les deux premières de la turbidité, les deux dernières de la couleur, la dernière de la salinité et de diverses autres caractéristiques des eaux.

Structure des particules colloïdales

Les particules colloïdales ont de telles dimensions car elles sont constituées :

- D'agrégats de molécules, encore appelés micelles ; c'est le cas des solutions de savon ou de rouille $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_x$
- De molécules géantes, encore appelées macromoléculaires, formées par polycondensation ou polymérisation de petites molécules (c'est le cas des protéines, de la pectine, de la cellulose et de nombreux produits naturels ou artificiels). Leur forme est variable : sphérique, allongée ou réticulée.

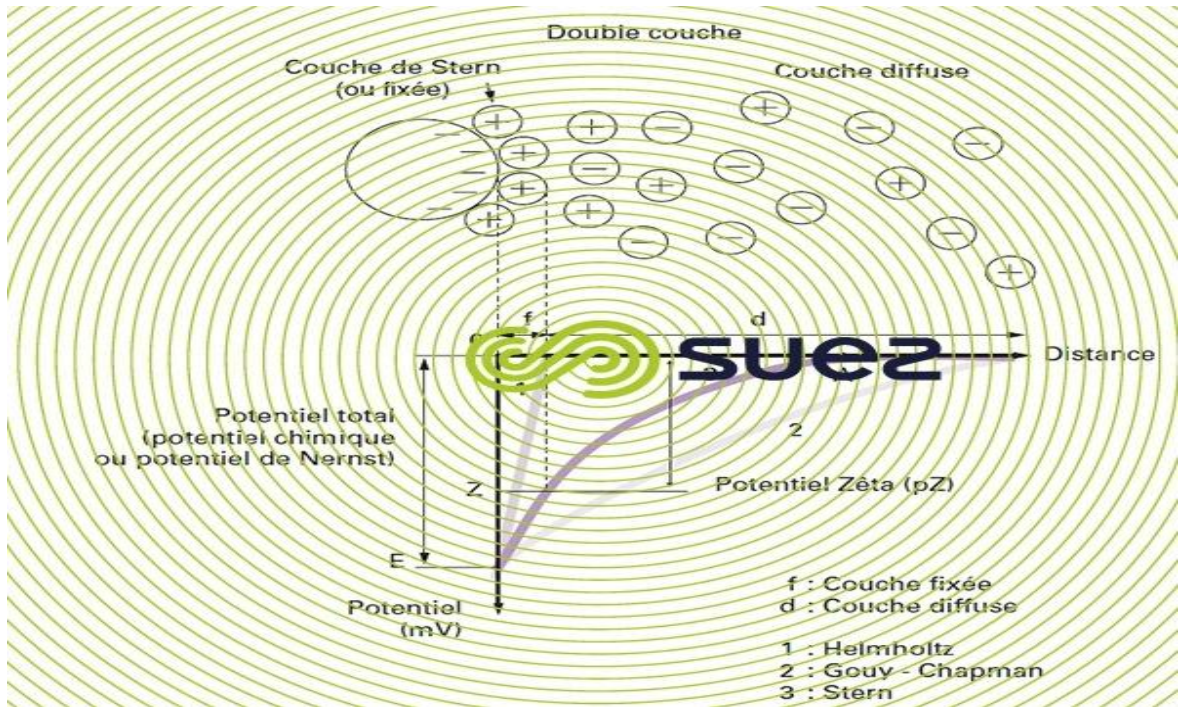


Théorie de la double couche

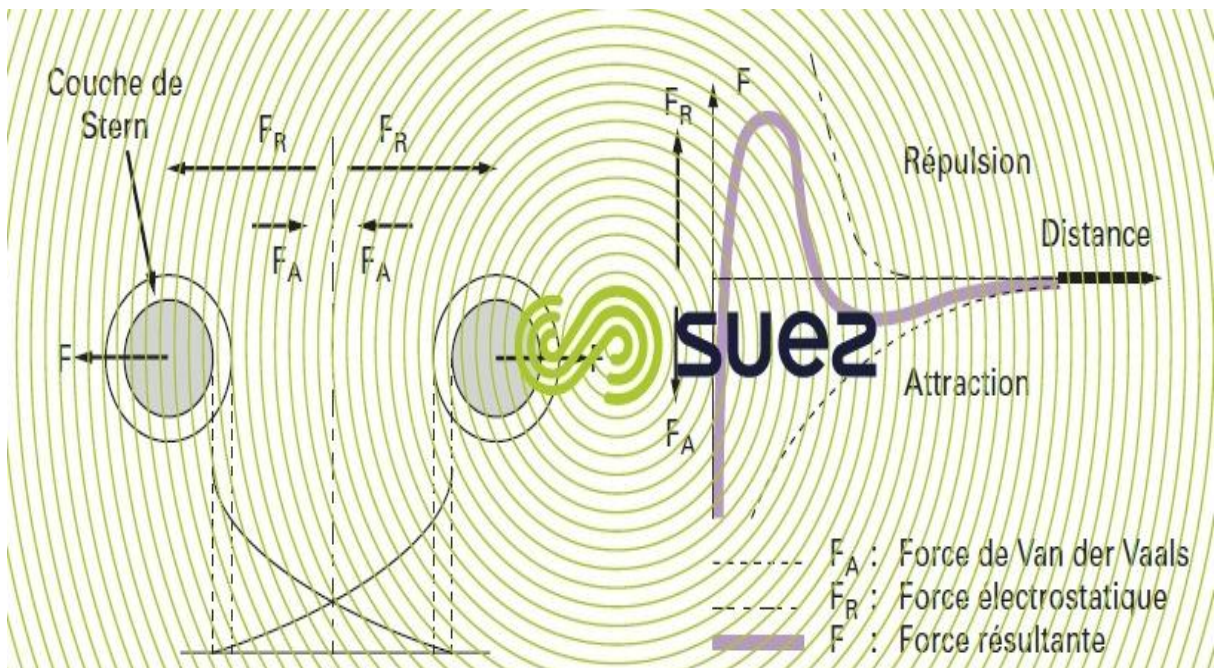
Les colloïdes présents dans l'eau brute sont très généralement chargés négativement (imperfections du réseau cristallin, ionisation des groupements chimiques périphériques...). Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs (appelés « contre-ions »), présents dans l'eau brute ou ajoutés, sont attirés et viennent former une couche autour du colloïde. Diverses théories ont été avancées (figure 1) :

- **Théorie de Helmholtz** : Une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée) ;
- **Théorie de Gouy-Chapman** : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à plus grande distance (couche diffuse) ;

- **Théorie de Stern** qui combine les deux précédentes et considère la formation d'une double couche : la première formée d'ions du liquide mais adhérente au colloïde, la seconde diffuse dans le liquide environnant directement celui-ci. Comme illustré sur la figure 1 (courbe 3), le potentiel subit une première chute significative dans la couche fixée, puis diminue plus lentement à mesure que la distance augmente jusqu'à son annulation au point A (**point isoélectrique**).



- Figure 1. Eau brute additionnée de coagulant (coagulant partielle)



- Figure 2 : Stabilité d'une suspension colloïdale

mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales : la coagulation

Si deux particules colloïdales s'approchent l'une de l'autre, elles sont soumises à deux grands types de force de direction opposée (figure 2) :

La force d'attraction (gravitationnelle) de Van der Waals (F_A)

Liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes, ainsi qu'à la nature du milieu

La force répulsion électrostatique (F_R)

Liée à aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur **potentiel Zêta** pZ .

Leur résultante $F = F_A + F_R$ est d'un départ très supérieur à celle de la gravité qui est donc négligeable, d'autre part va décider de l'agrégation c'est (en valeur absolue) $F_A > F_R$ **ou de la répulsion** $F_A < F_R$

C'est le second cas que l'on trouve dans les eaux naturelles, d'où la stabilité des suspensions colloïdales : on voit sur la partie droite de la figure 2 que l'évolution de la force résultante établit une « barrière énergétique » au voisinage des particules.

Pour déstabiliser la suspension (coagulation), il faut donc diminuer les forces de répulsion électrostatique, ce qui implique de neutraliser les charges superficielles des colloïdes : c'est ce qu'on obtient en ajoutant dans l'eau un produit dit « **coagulant** » (figure 3).

Le potentiel zêta

Un colloïde se caractérise donc par 2 potentiels (figure 1) :

- E-Z : **est un potentiel de contact** qui varie brusquement, de manière à peu près linéaire, à l'intérieur de la gaine que constitue la couche fixe ;
- Z : Potentiel à la surface de la couche fixée, aussi appelé **potentiel électrocinétique** ou **potentiel Zêta** (pZ). Ce potentiel reste, comme déjà indiqué, négatif, les charges des ions de la couche fixée ne compensant pas les charges négatives de surface du colloïde. Il régit l'interaction mutuelle des colloïdes et peut être mesuré par électrophorèse ; en effet, quand un colloïde est soumis à un champ électrique, il atteint une vitesse telle qu'un équilibre s'établit entre la force électrique d'attraction vers l'anode et la force de frottement due à la viscosité du milieu. La relation liant cette vitesse (mobilité électrophorétique) et le potentiel Zêta est de la forme :

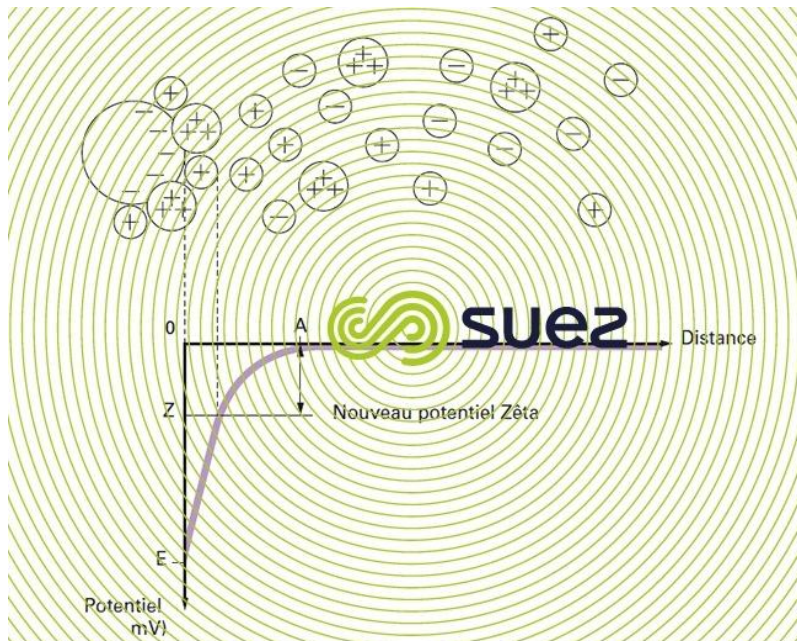


Figure 3. Eau brute additionnée de coagulant (coagulant partielle)

Matières en solution

L'ensemble des corps minéraux peut se dissoudre dans l'eau. Néanmoins la solubilité d'un corps donné est limitée au seuil de solubilité, variable en fonction de la température et de la pression du milieu. Les quantités de produit rajoutées à l'eau au-delà du seuil de solubilité ne sont plus dissoutes mais précipitent sous forme solide. Toute dissolution d'un corps dans l'eau correspond à une destruction de sa cohésion.

Tableau I.1: Sels de calcium.

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

C'est la nature et la concentration des différents éléments entrant dans la composition de l'eau qui sont à l'origine des problèmes classiques rencontrés tels que l'entartrage et la corrosion. La nature des substances définira le comportement réactionnel de l'eau et la connaissance quantitative des ions déterminera les possibilités réactionnelles. Il est donc nécessaire d'établir des regroupements d'éléments sous forme de titres en vue de permettre une interprétation pratique des analyses d'eau.

Pour les sels minéraux (sulfates, chlorures, oxydes...) cette destruction conduit à une véritable dissociation du sel qui se retrouve dans l'eau sous forme d'ions chargés électriquement. La

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

Si on définit eau naturelle, pure comme ne contenant ni matières en suspension (MES), en colloïdes, ni matières organiques dissoutes, cette eau ne renferme que les sels minéraux dissous et dissociés en cations et anions.

I.3. Analyse des eaux

L'objectif des analyses et d'établir une façon plus ou moins exhaustive les propriétés organoleptiques, physiques et chimique d'une eau, on distingue l'analyse complète et l'analyse sommaire ; celle-ci doit dégager les principaux caractères d'eau : son degré de couleur, de turbidité, de minéralisation de dureté, d'alcalinité, d'agressivité etc., ainsi que la teneur des ions généralement présents dans les eaux naturelles.

De telles analyses sont nécessaires pour déterminer la quantité d'eau lors de l'étude hydrologie d'une des régions par exemple ou pour décider d'un mode de traitement en vue de la consommation, ou l'usage industriel particulier.

On viendra le plus loin sur l'importance capitale du mode de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation de ces échantillons jusqu'au au moment de l'analyses. Souligné déjà qu'une analyse, quelle que soit sa quantité et n'a pas de signification que si l'échantillon étudié est présentatif et s'il ne s'est pas altéré pendant sur son entreposage.

Le rapport d'analyse doit être aussi soigné elle-même et doit comporter :

- les résultats présentés de préférence sous forme de tableaux, exprimé dans les diverses unités usuelles et avec un nombre de chiffres significatifs reflétant leur précision.*
- les conditions expérimentales précises utilisés lors de chaque détermination ainsi que des résultats de bruts. Ces donner peuvent être présentées, en annexe accompagnées des courbes d'étalonnage ou des nomogrammes auxquelles on a eu recours.*
- conclusion, c'est-à-dire l'interprétation des résultats*

Tableau 4.8 Rapport d'une analyse sommaire (physico-chimique)

Nature de l'échantillon _____

Prélèvement

Lieu _____

Date _____

Heure _____

Température _____

Date de l'analyse _____

Turbidité _____ uTN

Couleur _____ uCV

Conductivité _____ $\mu\text{S/cm}$ (25 °C)

Résidu filtrable asséché à 105 °C _____ mg/L

pH à 25 °C _____

pH saturation (formule de Larson) _____

Indice de saturation _____

_____ mg/L CaCO₃ _____ méq/L

Alcalinité P _____

Alcalinité totale _____

Dureté calcique _____

Dureté totale _____

CO₂ (formule de Tillman) _____ mg/L

Cations des radicaux d'acides forts (A) _____ méq/L

Cations totaux _____ méq/L

ANIONS		CATIONS	
mg/L	méq/L	mg/L	méq/L
OH ⁻ _____	_____	H ⁺ _____	_____
HCO ₃ ⁻ _____	_____	Ca ²⁺ _____	_____
CO ₃ ²⁻ _____	_____	Mg ²⁺ _____	_____
SO ₄ ²⁻ _____	_____	Na ⁺ K ⁺ _____	_____
Cl ⁻ _____	_____	(par différence)	
Somme _____	_____	Somme _____	_____

% des anions identifiés _____ %

Annexes: Silice _____ mg/L Fer _____ mg/L Manganèse _____ mg/L

Unités utilisées en analyse des eaux

Milligramme par litre Il s'agit d'une expression pondérale considérant chaque élément pris dans son milieu. Cette expression ne donne aucune indication quand à la concentration d'un élément par rapport aux autres :

$$1 \text{ mg/L} = 1 \text{ g/m}^3 = 1 \text{ ppm}$$

Équivalent Un sel est un ensemble électriquement neutre où les charges positives neutralisent les charges négatives. Le nombre de charges positives ou négatives mises en œuvre dans cette neutralisation correspond à la valence du corps. De même, les réactions chimiques respectent cette neutralité électrique. On peut donc définir l'équivalent comme la masse d'un corps mettant en œuvre une seule charge positive et une seule charge négative.

$$\text{Équivalent} = \frac{\text{Masse molaire}}{\text{Valence}}$$

Milliéquivalent c'est une unité utilisée par les chimistes pour la concentration des ions (meq/L). En effet, c'est une unité plus pratique que le mg/L, elle traduit la capacité des ions à se lier entre eux. Elle permet par exemple de comparer la quantité de cations à la quantité d'anions.

Exemple

$$1 \text{ équivalent Na Cl} = \frac{(23 \text{ g} + 35,5 \text{ g})}{1} = 58,5 \text{ g}$$

$$1 \text{ meq/L de Na Cl} = 58,5 \text{ mg/L}$$

La notion d'équivalent et de milliéquivalent a l'avantage d'être internationale, mais l'emploi en France du degré demeure fréquent (1 °F = 0,2 milliéquivalent par litre) ainsi que celui de la ppm de CaCO₃ (1 ppm CaCO₃ = 0,02 milliéquivalent par litre) en Angleterre et aux États-Unis, ou du degré Allemand (1°dh = 1,786 °F ou 0,3572 milliéquivalent par litre).

Degré français Pour l'expression des titres, il est souvent fait appel à la notion de degré français (°F) qui correspond à la cinquième partie du milliéquivalent par litre.

Tableau I.4: Tableau de correspondance des différentes valeurs de titre hydrométrique.

unité A = X unité B		unités B					
		meq/L	degré français	degré anglais	degré américain	degré allemand	ppm ou mg/L de CaCO ₃
unités A	meq/L	1	5	3,496	2,911	2,8	50
	degré français	0,2	1	0,699	0,582	0,56	10
	degré anglais	0,286	1,43	1	0,832	0,8	14,298
	degré américain	0,343	1,717	1,201	1	0,961	17,173
	degré allemand	0,357	1,785	1,248	1,039	1	17,857
	ppm ou mg/L de CaCO ₃	0,02	0,1	0,069	0,058	0,056	1

A l'origine: 1°F = 10 mg/L de CaCO₃ (problème du tartre à analyser) or 10 mg/L CaCO₃=0,2meq/L.

Exemple

carbonate de calcium Ca CO₃

$$\text{Masse molaire Ca}^{++} = 40 \text{ g}$$

$$\text{Masse molaire CO}_3^{--} = 60 \text{ g}$$

$$\text{Equivalent CaCO}_3 = \frac{(40 \text{ g} + 60 \text{ g})}{2} = 50 \text{ g}$$

$$1 \text{ meq/L CaCO}_3 = 50 \text{ mg/L}$$

$$1 \text{ °F CaCO}_3 = \frac{50 \text{ mg/L}}{5} = 10 \text{ mg/L}$$

Tableau : Les masse equivalents des principaux ions présents dans l'eau.

Ion	Masse équivalente (g)	Ion	Masse équivalente (g)
Al ³⁺	9,0	HSiO ₃ ⁻	77,1
Ca ²⁺	20,0	K ⁺	39,1
CaCO ₃	50,0	Mg ²⁺	12,2
Cl ⁻	35,5	Na ⁺	23,0
CO ₂	22,0	NO ₃ ⁻	62,0
CO ₃ ²⁻	30,0	OH ⁻	17,0
Fe ³⁺	18,6	SO ₄ ²⁻	48,0
HCO ₃ ⁻	61,0	Sr ²⁺	43,8

Dureté, titre hydrotimétrique (TH)

La dureté ou titre hydrotimétrique représente la somme des cations alcalinoterreux (ions positifs) sauf les monovalents (Na⁺, K⁺, H⁺, NH₄⁺), soit les ions calcium et magnésium essentiellement qui sont des éléments importants dans la formation du tartre.

On distingue :

- Le TH total,
- Le TH calcique qui ne mesure que les ions calcium,
- Le TH magnésien qui ne mesure que les ions magnésium.

Le TH est mesuré : -soit par dosage à l'EDTA.

$$\text{TH (°F)} = 5 \times \frac{2 \times [\text{Ca}] \text{mg/L}}{40,08} + \frac{2 \times [\text{Mg}] \text{mg/L}}{24,31}$$

$$\text{TH} = \text{T}_{\text{Ca}} + \text{T}_{\text{Mg}}$$

Tableau I.5: Classification des eaux en fonction de leur dureté.

TH (°f)	Eau
0-7	Très douce
7-15	Douce
15-25	Moyennement dure
24-42	Dure
>42	Très dure

Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)

Titre Alcalimétrique (T.A.) :

Définition : C'est la quantité d'acide en ions H₃O⁺ nécessaire pour doser une quantité d'eau en présence de **phénolphthaléine**. Le T.A. s'exprime en °F.

Titre Alcalimétrique Complet (T.A.C.) :

Définition : C'est la quantité d'acide en ions H₃O⁺ nécessaire pour doser une quantité d'eau en présence de **d'hélianthine**. Il s'exprime en °F.

2°) Interprétation :

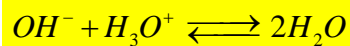
-L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'espèces basiques telles que : les ions hydroxyde (OH^-), les ions carbonate (CO_3^{2-}) et les ions hydrogencarbonate (HCO_3^-)

On donne un tableau des indicateurs colorés

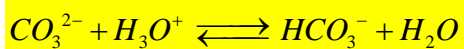
Indicateur	Couleur		Zone de virage (pH)
	Forme acide	Forme basique	
Bleu de bromophénol	Jaune	Bleu	3.1-4.5
Hélianthine	Rouge	Jaune	3.2-4.4
Vert de bromocrésol rhodamine	Jaune rosé	Bleu	3.8-5.4
Bleu bromothymol	Jaune	Bleu	6.0-7.6
Rouge de méthyle	Jaune	Rouge	4.6-6.0
Phénolphtaléine	Incolore	Rose	8.2-10.0

Expression du T.A. et du T.A.C. d'une eau :

TA : Le dosage en présence de phénolphtaléine d'une telle eau permet d'accéder au T.A. : Bilans des réactions prépondérantes (le virage de la phénolphtaléine a lieu dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogencarbonate) :



$x \text{ mol}$ $x \text{ mol}$



$y \text{ mol}$ $y \text{ mol}$

Si on ajoute une quantité des ions H_3O^+

$$\left(n_{\text{H}_3\text{O}^+} \right)_{\text{dans l'eau}} = x + y$$

D'autre part $n = C \cdot V$

$$x = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{eau à analyser}}$$

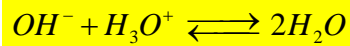
$$y = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot V_{\text{eau à analyser}}$$

$$n = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{connue via de l'acide}} \cdot V_{\text{éq}}$$

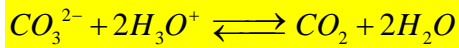
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_{\text{éq}} = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{eau}} + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot V_{\text{eau}}$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{eau}}} \quad \text{TA}$$

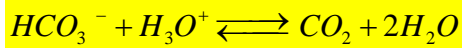
TAC : Hélianthine



$x \text{ mol} \quad x \text{ mol}$



$y \text{ mol} \quad 2y \text{ mol}$



$z \text{ mol} \quad z \text{ mol}$

$$\left(n_{H_3O^+}\right)_{\text{versé}} = [H_3O^+]_{\text{connue via de l'acide}} \cdot V_{\text{éq}}$$

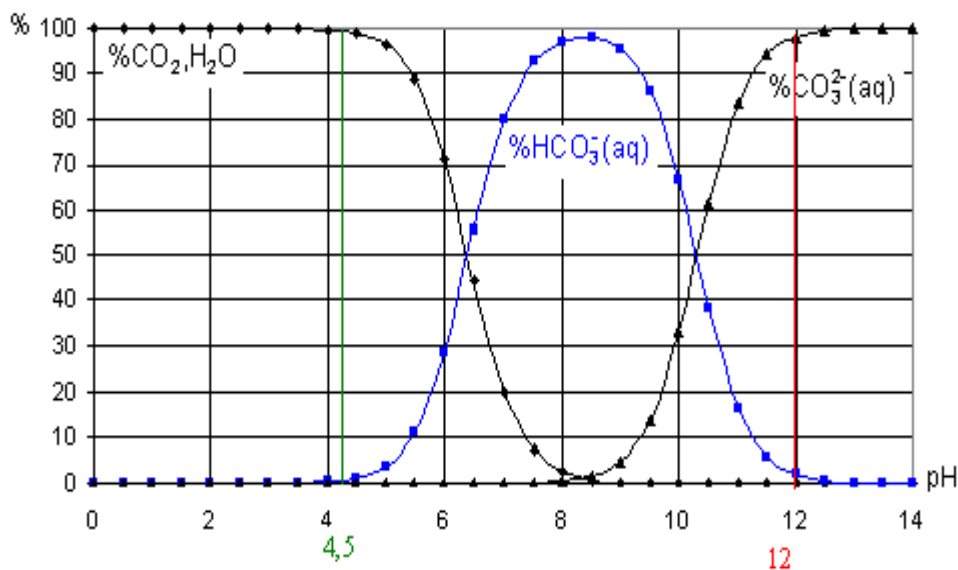
$$= x + 2y + z$$

$$[H_3O^+] \cdot V_{\text{éq}} = ([OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]) V_{\text{eau}}$$

$$([OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]) = [H_3O^+] \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{eau}}} \quad \text{TAC}$$

Tableau : Résultats expérimentaux des titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH.

Résultats Expérimentaux		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	Conclusion
pH approx	Alcalinités				
< 8,3	TA = 0	TAC	0	0	HCO ₃ ⁻ seuls
> 8,3	TAC = 2TA	0	2TA	0	CO ₃ ²⁻ seuls
> 8,3	TAC > 2TA	TAC - 2TA	2TA	0	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻
> 9,5	TAC < 2TA	0	2(TAC - TA)	2TA - TAC	CO ₃ ²⁻ + OH ⁻
> 9,5	TAC = TA	0	0	TAC	OH ⁻ seuls



Exercice 1 : les unités en méq/L

- a- Nous avons 8 mg/l de Fe^{2+} . Calculer en méq/l.
b- Une eau contient 0.152 méq/l en S^{2-} . Calculer en mg/l . (masse atomique de $\text{S}^{2-} = 32 \text{ g/mole}$)

Exercice 2 de TA et TAC

- Une eau (100 mL) dont le $\text{pH} = 10,4$. Nous allons neutraliser cette par HCl de concentration 10^{-2} mol/l . On trouve les V_{eq} selon les indicateurs utilisés.

Calculer $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{HCO}_3^-]$, sachant que $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

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

Phénolphtaléine	Hélianthine
7 ml	15.2 ml

TA-TAC

Exercice 1 : une eau (100 mL) dont le pH=10,4. Nous allons neutraliser cette eau par HCl de concentration 10^{-2} mol/L.

On trouve les V_{eq} selon les indicateurs utilisés sachant que $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ $pH = -\log([H_3O^+])$.

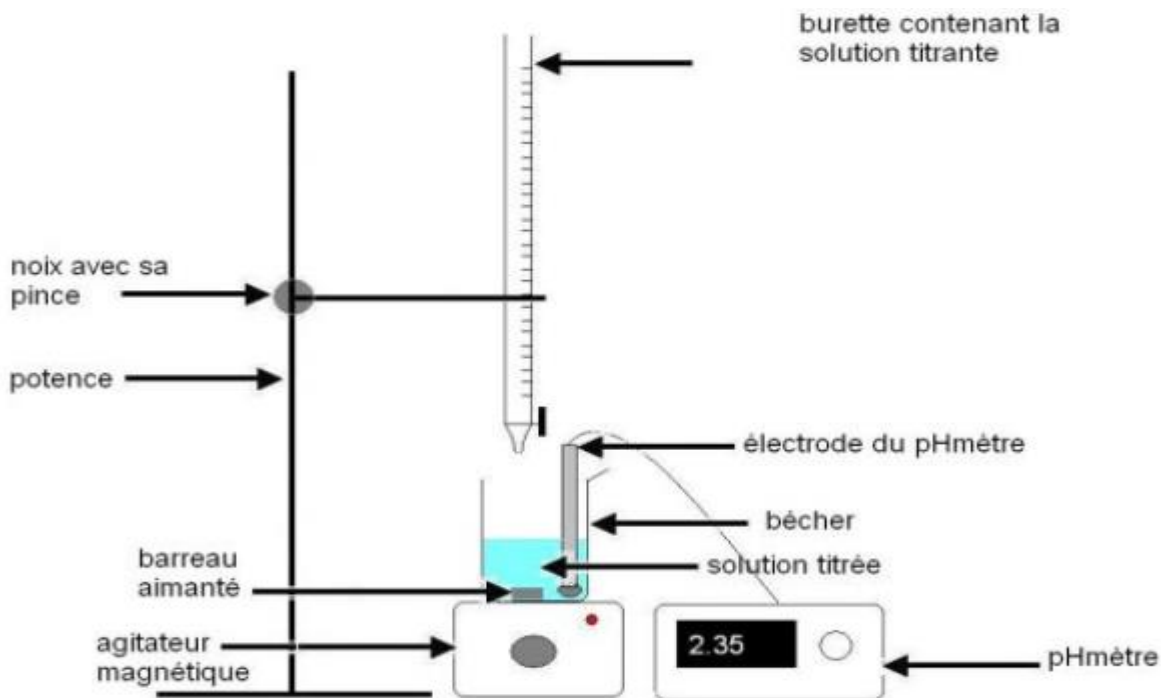
- Calculer les $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[HCO_3^-]$ en mol/L, puis méq/L.

	Phénolphthaléine	Hélianthine
V_{eq}	7 mL	15,2 mL

Tableau de cours toujours donné

Alcalinité	Hydroxyde $[OH^-]$	Carbonate $[CO_3^{2-}]$	Bicarbonate $[HCO_3^-]$
TA = 0	0	0	TAC
TA < TAC/2	0	2TA	TAC - 2TA
TA = TAC/2	0	2TA	0
TA > TAC/2	2TA - TAC	2 (TAC - TA)	0
TA = TAC	TA	0	0

Exercice 2 : une autre eau à analyser (100 mL) par la méthode de dosage de HCl 10^{-2} mol/L en suivant l'évolution par le pH mètre de chaque dosage à fin de tracer le pH en fonction de HCl versé. Les résultats du suivi pH-métrique du titrage sont donnés dans le tableau ci-après.



V (mL)	0	1	3	5	7	10	12	14	15	15,5
pH	7,3	6,9	6,6	6,5	6,4	6,2	6	5,6	5,4	5
V (mL)	16	16,5	17	17,5	18	19	20	22	24	26
pH	4,6	3,5	2,8	2,4	2,2	2	1,9	1,8	1,7	1,6

1/ Tracer le graphique $pH = f(V)$ correspondant au dosage de l'échantillon d'eau.

2/ Déterminer par la méthode de la dérivée de la courbe de titrage le ou les volumes équivalents du dosage.

Non

3/ Calculer les $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[HCO_3^-]$ en mol/L, méq/L, et en mgCaCO₃/L.

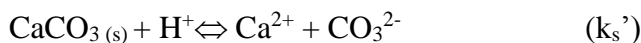
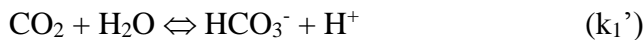
Non

Agressivité de l'eau ≠ Incrustation.

Définition :

Alors qu'une eau est un corrosive, si elle tend à attaquer et oxyder les métaux, elle agressive si elle attaque et solubilise les roches calcaire. Ce sont les eaux acides qui attaquent les calcaires et autres minerais ou roches carbonatés ainsi que les sulfures.

Dans les eaux naturelles, l'acidité est due essentiellement au CO₂ libre. Les eaux agressives sont donc des eaux riches en CO₂ et où les équilibre suivants sont, de ce fait, déplacés vers la droite :



CaCO₃(s) Carbonate de Ca peu soluble.

2HCO₃⁻ bicarbonate de Ca soluble

Avec :

$$k' = \frac{[HCO_3^-]^2 [Ca^{2+}]}{[CO_2]} = \frac{k_1' k_s'}{1/k_2'}$$

- Cette dernière équation globale montre en effet qu'en présence d'un excès de CO₂, le carbonate de calcium (ou calcaire CaCO₃), sel peu soluble, peut passer en solution sous forme de bicarbonate de calcium.

La quantité de CO₂ nécessaire pour maintenir l'équilibre global (k') est appelée le CO₂ équilibrant, sa valeur est fonction de l'alcalinité et de la dureté calcique de l'eau :

$$[CO_2] = \frac{[HCO_3^-]^2 [Ca^{2+}]}{k'}$$

- Si, dans une eau, le CO₂ libre disponible est supérieur au CO₂ équilibrant, l'équilibre se déplace vers la droite ; il y a attaque des calcaires et cette eau est **agressive**. C'est souvent le cas des eaux douces, pour alcalines et où la valeur du CO₂ équilibrant est relativement faible.
- Par contre, les eaux particulièrement dures ([Ca²⁺] élevé et alcalines [HCO₃⁻] élevé) doivent contenir une forte quantité de CO₂ libre pour se maintenir à l'équilibre. Si dans une telle eau, la teneur en CO₂ libre diminue – pour une raison quelconque – et devient inférieur au CO₂ équilibrant, l'équilibre se déplace en sens inverse : l'eau devient sursaturée en CaCO₃ et il y a participation de calcaire. On dit que l'eau est **incrustante**.



Cela se traduit par des dépôts dans les récipients et dans les conduites, surtout à chaud, car la solubilité de CO₂ diminue quand la température augmente et tend vers zéro quand l'eau est portée à ébullition.

Le caractère agressif ou incrustant d'une eau est donc lié à sa dureté calcique, à son alcalinité, à sa teneur en CO₂ libre (acidité) et son pH.

Les chlorures –la salinité

a) Origine des chlorures

L'eau contient presque toujours des chlorures mais en proportion très variables. Ainsi, les eaux provenant de régions granitiques (pauvres en chlorures) alors les eaux des régions sédimentaires en contiennent davantage. D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau. Certaines eaux souterraines sont très saumâtres. L'eau de mer contient environ 20000 mg/L d'ions chlorure et la salinité des rivières qui s'y déversent peut être très élevée au voisinage de l'embouchure.

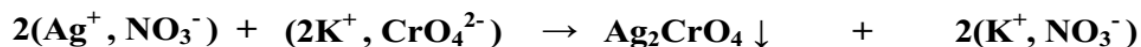
- Les eaux usées sont toujours plus riches en chlorures que l'eau distribuée car l'origine humaine élimine la totalité des chlorures ingérés dans l'ensemble de son alimentation. C'est pourquoi une augmentation de la teneur en Cl⁻ dans un réseau d'eau potable peut parfois être le signe d'infiltration d'eaux usées.

b) dosage des chlorures

La méthode la plus utilisée est celle de MOHR, on sait que les ions chlorures réagissent quantitativement avec le nitrate d'argent (AgNO₃) avec la formation de chlorure d'argent sels, très peu soluble.



La fin du dosage, correspond à l'addition d'ions Ag⁺ en excès, peut être repéré par l'addition potentiométrique, grâce à une électrode spécifique d'argent. On utilise plutôt le chromate de potassium K₂CrO₄ comme indicateur. En effet, ce chromate de potassium donne lieu à la réaction suivante :



Soluble jaune

Rouge brique insoluble

Le chromate d'argent Ag₂CrO₄ étant un peu plus soluble que AgCl, celui-ci précipite d'abord. OÙ – delà du point équivalent du dosage des chlorures, il se forme donc du Ag₂CrO₄ qui précipite dès que le produit de solubilité est atteint (apparition d'une teinte brunâtre). Dans le mode opératoire de ce dosage, il faut donc tenir de 2 particularités :

- Le point de virage est difficilement perceptible.
- - quand le virage se produit, le point équivalent est légèrement dépassé, il faut faire une correction grâce à un témoin.

Notion de salinité

Etroitement liée à la teneur en chlorures d'un échantillon, la salinité est une notion particulièrement importante pour les eaux de Mer et pour certaines eaux industrielles.

Elle est définie comme la somme des matières solides en solution contenues dans une eau, après conversion des carbonates en oxydes, après oxydation de toutes les matières organiques et après remplacement des iodures et bromures par une quantité équivalente de chlorures.

Cette salinité est inférieure au résidu sec filtrable et on l'exprime généralement en g/kg (soit en parties par milliers ou ‰). elle est liée à la conductivité de l'eau, à sa masse volumique et à la teneur équivalente en chlorures, c'est à dire la somme des teneurs en Cl^- , Br^- et I^- exprimées en g/kg de Cl^- .

$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{I}^-]$ exprimées en g/kg de Cl^- .