

TD Analyse des eaux naturelles

Exercice 1 : les unités en méq/L

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

Exercice 2 :

L'analyse chimique d'une eau de forage a donné les résultats suivants :

Cations	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Concentrations (mg/L)	153	43	459	6
Anions	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}
Concentrations (mg/L)	373	374	716	-

Déterminer :

- Le total des solides dissous (Minéralisation).
- La balance des cations et anions et en déduire l'écart des concentrations (Erreur maximale est 3%).
- La dureté totale de l'eau T. H. et donner une classification a cette eau suivant sa dureté (Voir tableau de cours : Paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine).

Exercice 3 : L'analyse suivante d'un échantillon d'eau du fleuve Saint-Laurent (Canada) permet de comparer les divers modes d'expression des concentrations.

Elément	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
C (mg/L)	12.5	1.4	41	9.3	115	30	27.2

- Calculer les concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} en méq/L, et en mg/L de CaCO_3 , puis déduire la dureté totale de cette eau.
- Calculer la dureté temporaire en méq/L, puis la dureté permanente en méq/L.

Exercice 4 : TA et TAC

- Une eau (100 mL). Nous allons neutraliser cette eau par HCl de concentration 10^{-2} mol/l. On trouve les V_{éq} selon les indicateurs utilisés.

Calculer $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{HCO}_3^-]$.

Phénolphtaléine	Hélianthine
7 ml	15.2 ml

Exercice 5 TA et TAC

On titre 100 mL d'eau naturelle par une solution d'HCl 0,02 N.

- Le virage du phénolphtaléine ($\text{pH} \approx 8,3$) se produit après l'ajout de 6,5 mL d'HCl.
- Le virage du méthyl-orange ($\text{pH} \approx 4,5$) se produit après un volume total de 20,5 mL d'HCl.

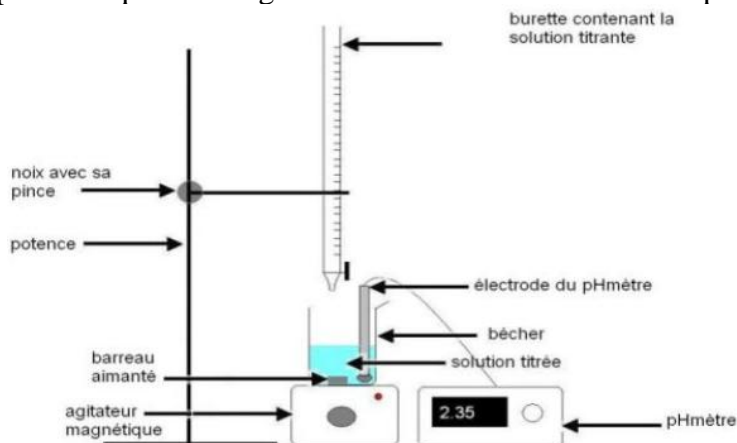
Questions :

- Calculer la TA et la TAC en °f (degré français).
- Déterminer la nature de l'alcalinité de l'eau (hydroxydes, carbonates, bicarbonates).

(Rappel : $1 \text{ °f} = 10 \text{ mg/L CaCO}_3 = 0,2 \text{ méq/L}$)

Exercice 6: supplémentaire

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 afin 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)	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
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

1. Tracer le graphique pH = f(V) correspondant au dosage de l'échantillon d'eau.
2. Proposer un ou des indicateurs colorés pour déterminer TA et/ou TAC.

Exercice 7 :

L'analyse d'une eau de puits donne les résultats suivants en (mg/L).

Élément	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SiO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
C (mg/L)	178	54	15,3	29,71	71,56	254	35,15	1,33	9,19	426
Λ _{i0} (S·cm ² ·mol ⁻¹)	119	106	50,1	73,5	76,3	160,7	71,5	71,4	70	44,5
M (g/mol)	40,078	24,305	39,098	22,99	35,453	96,06	62,005	46,006	76,0837	61,017

1. Calculer la conductivité K et la force ionique μ.
2. Calculer la balance ionique BI.
3. Calculer le Résidu Sec Filtrable RSF avec les deux méthodes.
4. Calculer les différentes alcalinités en méq/L, en mg/L de CaCO₃.
5. Donner la valeur approximative du pH.
6. Calculer les différentes duretés existantes en méq/L en mg/L de CaCO₃.

Les solutions

Solution de l'exercice 01

$$\text{Concentration (méq / L)} = \frac{\text{Concentration (mg / L)}}{\text{Poids équivalent}} = \frac{\text{Concentration (mg / L)}}{\frac{M}{\text{Valence}}}$$

$$C(\text{méq / L}) = \frac{C(\text{mg / L}) \text{ Valence}}{M}$$

Pour 8 mg/L de Fe²⁺ : masse molaire de Fe²⁺ : 55.8 g/mole

$$C(\text{m}é\text{q}/\text{L}) = \frac{C(\text{mg}/\text{L}) \text{ Valence}}{M} \quad C(\text{m}é\text{q}/\text{L}) = \frac{8 * 2}{55.8} = 0.286 \text{ m}é\text{q}/\text{L}$$

Pour 0.152 m^éq/L de S²⁻ : masse molaire de S²⁻ : 55.8 g/mole

$$C(\text{m}é\text{q}/\text{L}) = \frac{C(\text{mg}/\text{L}) \text{ Valence}}{M} \rightarrow C(\text{mg}/\text{L}) = \frac{M * C(\text{m}é\text{q}/\text{L})}{\text{Valence}} = \frac{32 * 0.152}{2}$$

$$C = 2.432 \text{ mg}/\text{L}$$

Solution de l'exercice 02

1 - Le total des sels dissous (Minéralisation) :

Minéralisation d'une eau est souvent désignée par Le Total des Solides Dissous (en anglais TDS, Total Dissolved Solids) :

Minéralisation = Σcations + Σanions (mg/l)

$$= 153 + 43 + 459 + 6 + 373 + 374 + 716 = 661 + 1463 = 2124 \text{ mg/L.}$$

2 - La balance des cations et anions (bilan ionique)

Élément	Masse molaire	Concentration		
		mg/L	m ^é q/L	°f
Ca ²⁺	40,078	153	7,635	38,176
Mg ²⁺	24,305	43	3,538	17,692
Na ⁺	22,99	459	19,965	99,826
K ⁺	39,098	6	0,153	0,767
Σcations		661	31,292	156,461
HCO ₃ ⁻	61,017	373	6,113	30,565
SO ₄ ²⁻	96,06	374	7,787	38,934
Cl ⁻	35,453	716	20,196	100,979
CO ₃ ²⁻	60,009	-	-	-
Σanions		1463	34,096	170,478

Bilan ionique

Le contrôle des résultats de l'analyse d'une eau naturelle peut être effectué par l'intermédiaire du bilan ionique : c'est-à-dire par la vérification de l'équation d'électroneutralité. En théorie, et pour un pH voisin de 7, la somme des anions exprimée en milliéquivalents doit correspondre exactement à la somme des cations exprimée de la même manière.

Somme des cations (m^éq/L) = Somme des anions (m^éq/L)

L'écart significatif, des concentrations se calcul par la relation suivante :

$$\text{Ecart des concentrations} = \frac{\left| \sum \text{cations} - \sum \text{anions} \right|}{\left| \sum \text{cations} + \sum \text{anions} \right|} 100 \text{ (\%)}$$

Dans la pratique des analyses, un bon bilan ionique, est celui qui donne un écart inférieur à 3 %.

Conversion des concentrations en m^éq/L

Exemple : Cas du Ca²⁺ ;

$$\frac{\text{Concentration en mg/L}}{\frac{\text{masse molaire}}{\text{valence}}} = \frac{153}{\frac{40,078}{2}} = 7,635 \text{ méq/L}$$

Toutefois, pour permettre d'interpréter le bilan, on calcul de l'écart des concentrations

$$\text{Ecart des concentrations} = \frac{|31,292 - 34,096|}{|31,292 + 34,096|} 100 = 4,288 \%$$

Rq : On constate, que l'écart des concentrations atteint 4,288 %, dépassant ainsi la limite recommandée de 3 %. Il devient donc indispensable d'effectuer des vérifications analytiques.

3 - La dureté totale de l'eau T. H. :

$$\text{TH} = \text{TH}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{TH}_{\text{Mg}^{2+}} = 7,635 + 3,538 = 11,173 \text{ méq/L.}$$

La dureté de l'eau est souvent exprimée en degrés Français (1 méq/L = 5 °f) :

$$\text{D'où : TH} = 11,173 \times 5 = 55,865 \text{ °f}$$

La dureté de l'eau analysée dépasse largement la valeur recommandée. Il s'agit donc, d'une eau très dure (voir le tableau de cours).

Solution de l'exercice 03

1- Calcul les concentrations de Ca^{2+} et Mg^{2+} en méq/L ; puis en en mg de CaCO_3/L .

$$C(\text{méq/L}) = \frac{C(\text{mg/L}) \text{ Valence}}{M}$$

Elément	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
C (mg/L)	12,5	1,4	41	9,3	115	30	27,2
M (g/molr)	23	39,098	40,078	24,305	61	35,453	96,06
C (méq/L)	0,543	0,036	2,046	0,765	1,885	0,846	0,566
C (mg CaCO_3/L)	27,174	1,790	102,301	38,264	94,262	42,310	28,316

C de Ca^{2+} =**2,046** méq/L et C de Mg^{2+} =**0,765** méq/L.

En mg de CaCO_3/L

1 méq/L=50 mg/L CaCO_3

C de Ca^{2+} =**102,301** méq/L et C de Mg^{2+} =**38,264** méq/L.

$$\text{TH} = \text{TH}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{TH}_{\text{Mg}^{2+}} = \mathbf{2,046} + \mathbf{0,765} = \mathbf{2,811} \text{ méq/L.}$$

$$\text{TH} = \text{TH}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{TH}_{\text{Mg}^{2+}} = \mathbf{102,301} + \mathbf{38,264} = \mathbf{140,55} \text{ mg de } \text{CaCO}_3/\text{L.}$$

2- Calcul de la dureté temporaire

dureté temporaire = TAC

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 0 \text{ et } [\text{CO}_3^{2-}] = 0 \text{ et } [\text{HCO}_3^-] = \mathbf{1,885} \text{ méq/L}$$

Donc,

$$\text{TAC} = \mathbf{1,885} \text{ méq/L , dureté temporaire} = \mathbf{1,885} \text{ méq/L .}$$

$$\text{Dureté Totale TH} = \text{dureté temporaire} - \text{dureté permanente}$$

Durté permanente =TH- durté pemporaire=**2,811 - 1,885 = 0,926** méq/L.

Durté permanente = **0,926** méq/L.

Solution de l'exercice 04

Veau = 100 mL ; [HCl]= 10^{-2} M

Phénolphtaléine, TA

$$TA = [OH^-] + [CO_3^{2-}] = \frac{V_{\text{ég;TA}} C(\text{mg/L})}{V_{\text{eau}}} 1000 = \frac{7 \cdot 10^{-2}}{100} 1000 = 0.7 \text{ méq/L}$$

Hélianthine, TAC

$$TAC = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = \frac{V_{\text{ég;TA}} C(\text{mg/L})}{V_{\text{eau}}} 1000 = \frac{15.2 \cdot 10^{-2}}{100} 1000 = 1.52 \text{ méq/L}$$

Salon le tableau de cours.

Dans le cas $TAC > 2TA$ ($1.52 \text{ méq/L} > 1.4 \text{ méq/L}$)

$[HCO_3^-] = TAC - 2TA = 1.52 - 1.4 = 0.12 \text{ méq/L}$

$[CO_3^{2-}] = 2TA = 1.4 \text{ méq/L}$

$[OH^-] = 0$

Solution de l'exercice 05

Données :

Véchantillon=100 mL=0,1 L

Titrant : HCl 0,02 N

Volume au virage phénolphtaléine ($pH \approx 8,3$) : $V_1 = 6,5 \text{ mL} = 0,0065 \text{ L}$.

Volume au virage méthyl-orange ($pH \approx 4,5$) : $V_2 = 20,5 \text{ mL} = 0,0205 \text{ L}$.

1) Calculs en méquivalents (méq/L)

Nombre d'équivalents ajoutés jusqu'à chaque point :

$$TA = \frac{V_1 N}{V_{\text{échantillon}}} 1000$$

$$TAC = \frac{V_2 N}{V_{\text{échantillon}}} 1000$$

En **mg/L CaCO₃** :

$$TA = \frac{V_1 N}{V_{\text{échantillon}}} 50 \cdot 10^3$$

$$TAC = \frac{V_2 N}{V_{\text{échantillon}}} 50 \cdot 10^3$$

et en °f :

$1^\circ f = 10 \text{ mg/L CaCO}_3$

($1 \text{ méq/L} = 5^\circ f$)

$$TA = \frac{6.5 \times 0.02}{100} 1000 = 1.3 \text{ méq/L}$$

$$TAC = \frac{20.5 \times 0.02}{100} 1000 = 4.1 \text{ méq/L}$$

Donc :

- TA= alcalinité jusqu'à phénolphtaléine =1,3 méq/L
- TAC= alcalinité totale =4,1 méq/L

2) Conversion en mg/L CaCO₃ et en °f

- TA en mg/L CaCO₃ =1,3×50=65 mg/L CaCO₃ → en °f : 65/10=6,5 °f.
- TAC en mg/L CaCO₃ =4,1×50=205 mg/L CaCO₃ → en °f : 205/10=20,5 °f.

3) Nature de l'alcalinité

Cas fréquent : si $0 < TA < TAC$ → présence **mixte** de **carbonate (CO₃²⁻)** et **bicarbonate (HCO₃⁻)** (et pas d'OH⁻ significatif).

On peut quantifier (en supposant [OH⁻]≈0, ce qui est le cas ici — voir calcul ci-dessous) :

Formules (en méq/L) :

Voir le tableau de cours

P=TA et T=TAC (méq/L) **selon littérature**

Plus classiquement, si [OH⁻]=0 alors [CO₃]²⁻=2TA et [HCO₃]⁻=TAC-2TA

Avec P=1,3 méq/L et T=4,1 méq/L

[CO₃]²⁻=2×1,3=2,6 méq/L → mmol CO₃²⁻ = 2,6/2=1,3 mmol/L.

[HCO₃]⁻=T-2P=4,1-2,6=1,5 méq/L → mmol HCO₃⁻ = 1,5 mmol/L.

Converti en mg/L (si utile) :

[HCO₃⁻]=1,5 mmol/L×61 g/mol=91,5 mg/L

[CO₃²⁻]=1,3 mmol/L×60 g/mol=78 mg/L

Donc conclusion sur la nature : eau à alcalinité mixte (carbonate + bicarbonate), pas d'hydroxyde libre détectable ([OH⁻] ≈ 0).

Solution de l'exercice 07

Calculs : $\text{mmol/L} = (\text{mg/L}) / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$; $\text{m} \acute{\text{e}}\text{q/L} = \text{mmol/L} \times (\text{valence})$

Élément	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SiO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
C _i (mg/L)	178	54	15,3	29,71	71,56	254	35,15	1,33	9,19	426
Λ _{i0} (S·cm ² ·mol ⁻¹)	119	106	50,1	73,5	76,3	160,7	71,5	71,4	70	44,5
M	40,078	24,305	39,098	22,99	35,453	96,06	62,005	46,006	76,0837	61,017
C _i (mmole/L)	4,4413	2,2218	0,3913	1,2923	2,0184	2,6442	0,5669	0,0289	0,1208	6,9817
Z _i	2	2	1	1	1	2	1	1	2	1
C _i (m ^é q/L)	8,8827	4,4435	0,3913	1,2923	2,0184	5,2884	0,5669	0,0289	0,2416	6,9817
C _i Z _{i2}	0,017765	0,008887	0,000391	0,001292	0,002018	0,010577	0,000567	0,000029	0,000483	0,006982
Λ _{i0} * C _i	528,5194	235,5071	19,60535	94,9841235	154,0075	424,9198	40,53262	2,064122	8,455162	310,6839

1.1) Conductivité Electrique CE, K (estimation théorique) à 25 °C

Pour donner une valeur pratique on a utilisé une approximation basée sur les conductivités molaires ioniques à dilution infinie (valeurs usuelles à 25 °C)

Contributions par ion (Λ₀ × C_i en mmol/L) → μS/cm

$$K \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right) = \sum_{i=1} \Lambda_0 C_i$$

Λ_{i0} (S·cm²·mol⁻¹)
C_i en mmol/L

$$K = 1819,279 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$$

1.b) Force ionique μ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i * Z_i^2$$

C_i en mol·L⁻¹.

$$\sum_{i=1}^n C_i * Z_i^2 = 0.04899 \quad \mu = 0.0245$$

2) Balance ionique (BI)

Sommes en m^éq/L :

- Σ cations = Ca + Mg + K + Na = **8,883 + 4,444 + 0,391 + 1,292 = 15,010 m^éq/L**
- Σ anions = Cl + SO₄ + NO₃ + NO₂ + SiO₃ + HCO₃ = **2,018 + 5,288 + 0,567 + 0,029 + 0,306 + 6,982 = 15,126 m^éq/L**

(Σ cations – Σ anions) = -0,1259 m^éq/L (anions excèdent légèrement).

Balance ionique en pourcentage (formule usuelle) :

$$BI (\%) = \frac{|\Sigma \text{ cations} - \Sigma \text{ anions}|}{\Sigma (\Sigma \text{ cations} + \Sigma \text{ anions})} 100 = \frac{0,1259}{(15,010 + 15,126)} 100 = 0.42\%$$

BI ≈ 0,42% → conclusion : bonne cohérence (déséquilibre < 1 %), petite différence due à arrondis, ions non mesurés ou incertitudes analytiques.

3) Résidu sec filtrable (RSF) — deux méthodes

Méthode A — Somme des ions (simple) (mg/L). Minéralisation

Sans prise en compte des formes moléculaires (CO₂, SiO₂, etc.).

$$\Sigma(\text{mg/L}) = 178 + 54 + 15,3 + 29,71 + 71,56 + 254 + 35,15 + 1,33 + 9,19 + 426 = \mathbf{1074,24 \text{ mg/L.}}$$

$$\rightarrow \mathbf{RSF = 1074 \text{ mg/L}}$$

Méthode B — estimation RSF à partir de la conductivité électrique (relation empirique RSF $\approx k \cdot \text{CE}$, $k \approx 0,55\text{--}0,9$; on prend couramment $k = 0,65$).

$$\text{CE} \approx 1819,279 \text{ } \mu\text{S/cm} \rightarrow \text{RSF} \approx 0,65 \times 1819,279 \approx \mathbf{1182,531 \text{ mg/L.}}$$

$$\rightarrow \mathbf{RSF} \approx \mathbf{1\ 205 \text{ mg/L (estimation à partir de EC).}}$$

Les deux valeurs sont de l'ordre de **1,1–1,2 g/L**. Différences attendues (méthodes différentes, ions non listés, matière organique, particules non dissoutes, coefficient k variable).

Cette eau est **modérément minéralisée à dure** — typique d'une eau souterraine calcaire.

4) Alcalinités

On dispose de $\text{HCO}_3^- = 426 \text{ mg/L} \rightarrow$ en méq/L :

$$\text{HCO}_3^- \text{ (méq/L)} = \mathbf{6,982 \text{ méq/L}} \rightarrow \text{HCO}_3^- \text{ (mg/L CaCO}_3\text{)} = 50 \times 6,982 = \mathbf{349,1 \text{ mg/L CaCO}_3}$$

$$\text{HCO}_3^- = \mathbf{349,1 \text{ mg/L CaCO}_3}$$

(Rappel : ici l'alcalinité est essentiellement portée par HCO_3^- ; on suppose donc alcalinité totale \approx alcalinité HCO_3^- .)

5) pH (valeur approximative)

Avec une alcalinité élevée ($\text{HCO}_3^- \approx 426 \text{ mg/L} \rightarrow \approx 349 \text{ mg/L CaCO}_3$) et une eau de type bicarbonaté, pH typique des eaux souterraines riches en bicarbonates se situe généralement entre 7,5 et 8,5.

6) Dureté Totale (Total Tardness) TH

$$\mathbf{TH \text{ (méq/L)} = (\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+}) = 8,883 + 4,444 = 13,327 \text{ méq/L.}}$$

$$\text{En mg/L CaCO}_3 : 1 \text{ méq/L} = 50 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$\mathbf{\text{Dureté totale} = 13,326 \text{ méq/L} = 666,31 \text{ mg/L en CaCO}_3} \rightarrow \text{classification : très dure.}$$

$$\text{Dureté carbonatée (temporaire)} = \text{TAC} = 6,982 \text{ méq/L} \rightarrow \text{en mg/L CaCO}_3 = 349,1 \text{ mg/L CaCO}_3.$$

$$\text{Dureté non-carbonatée (permanente)} = \text{TH} - \text{dureté carbonatée} = 13,327 - 6,982 = 6,345 \text{ méq/L} \\ \rightarrow \text{en mg/L CaCO}_3 = 317,3 \text{ mg/L CaCO}_3.$$

Résumé duretés :

- TH = 13,327 méq/L = 666,35 mg/L CaCO₃
- Dureté carbonatée = 6,982 méq/L = 349,1 mg/L CaCO₃
- Dureté non-carbonatée = 6,345 méq/L = 317,25 mg/L CaCO₃