

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Polycopié

Cours et exercices d'hydrochimie

Destiné aux étudiants de Master 1

"Eau et Environnement"

Réalisé par :

Dr. BERRADJ Omar

Année universitaire **2019/2020**

AVANT PROPOS

Ce cours d'hydrochimie s'adresse principalement aux étudiants du Master I "Traitement et Valorisation des Ressources Hydriques" et "Eau et Environnement" de la faculté des sciences biologiques et sciences agronomiques. Son usage est évidemment possible par les étudiants de chimie de l'environnement, génie de l'environnement...

A travers ce cours les étudiants vont maîtriser les notions fondamentales sur l'eau et comprendre les processus chimiques qui affectent la distribution et la circulation des composés chimiques des solutions aqueuses. Ils pourront aussi caractériser les eaux naturelles en étudiant les différents paramètres de potabilité et proposer les procédés de traitement adéquats pour la production d'une eau de consommation sans risques majeurs pour la santé humaine.

Le présent travail traite les chapitres suivants :

Chapitre I : Hydrochimie et ses applications

Chapitre II : Méthodes d'analyse

Chapitre III : Classification hydrochimique des éléments et paramètres utilisés

Chapitre IV Système carbonate

Chapitre V Echanges ioniques et sorption

Chapitre VI : Modèles hydrochimiques et classification des eaux

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---------------------------|----|
| AVANT PROPOS | 01 |
|---------------------------|----|

C H A P I T R E 1: Hydrochimie et ses applications

| | |
|--|----|
| I. 1. Définitions et concepts | 02 |
| . Hydrochimie..... | 02 |
| . Milieu aquatique..... | 02 |
| . Atome et molécule..... | 02 |
| . Solution..... | 02 |
| . Eau naturelle..... | 03 |
| . Dissolution..... | 03 |
| Exercice I.1..... | 04 |
| Exercice I.2..... | 04 |
| Exercice I.3..... | 04 |
| Exercice I.4..... | 04 |
| Exercice I.5..... | 05 |
| Solutions I.1 – I.5..... | 05 |
| I. 2. Eau | 05 |
| I. 2. 1. Molécule d'eau | 05 |
| I. 2. 1. Nature dipolaire de la molécule d'eau | 06 |
| Exercice I.6..... | 07 |
| Solution I.6 | 08 |
| I. 2. 1. 2. Liaison hydrogène ou pont hydrogène..... | 09 |
| I. 2. 1. 3. Pouvoir ionisant de la molécule d'eau..... | 10 |
| I. 2. 2. Propriétés et caractéristiques de l'eau | 10 |
| I. 2. 2. 1. Propriétés physiques de l'eau pure..... | 10 |
| I. 2. 2. 2. L'état de l'eau..... | 12 |
| I. 2. 3. Théorie Acide-Base | 12 |
| I. 2. 3. 1. Force des acides et des bases | 13 |
| I. 2. 3. 2. Notion de pH..... | 13 |
| I. 2. 3. 3. Méthodes de résolutions pour les problèmes d'équilibres..... | 13 |
| Exercice I.7..... | 15 |

| | |
|--|-----------|
| Solution I.7..... | 15 |
| Exercice I.8..... | 16 |
| Solution I.8..... | 16 |
| I. 2. 3. 4. Acidité et solubilité des minéraux..... | 17 |
| I. 2. 4. Cycle de l'eau..... | 18 |
| . Eau de pluie..... | 19 |
| I. 2. 5. Abondance et répartition de l'eau..... | 20 |
| . L'eau salée et l'eau douce..... | 20 |
| . L'eau souterraine..... | 20 |
| . L'eau superficielle..... | 20 |
| I. 3. Etude de la composition chimique des eaux naturelles et les processus biologiques, chimiques et physiques interdépendant qui régissent l'écosystème de l'eau..... | 21 |
| I. 3. 1. Processus d'altération..... | 21 |
| I.3. 2. Interaction entre les organismes et l'eau..... | 22 |
| I. 4. Différentes formes du carbone lié au CO₂..... | 22 |

C H A P I T R E II : M E T H O D E S D ' A N A L Y S E

| | |
|--|-----------|
| II. 1. Introduction..... | 26 |
| II. 2. Méthodes d'analyse..... | 26 |
| II. 2. 1. Méthodes volumétriques..... | 26 |
| II. 2. 1. 1. Neutralisation acide base..... | 26 |
| II. 2. 1. 2. Complexométrie..... | 26 |
| II. 2. 1. 3. Précipitation..... | 26 |
| II. 2. 1. 4. Oxydoréduction..... | 26 |
| II. 2. 2. Méthode gravimétrique..... | 27 |
| II. 2. 3. Méthodes spectroscopiques..... | 27 |
| II. 2. 3. 1. Spectrométrie d'absorption moléculaire..... | 27 |

| | |
|---|-----------|
| II. 2. 3. 2. Spectrométrie d'émission de flamme (ou photométrie de flamme)..... | 27 |
| II. 2. 3. 3. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)..... | 28 |
| II. 2. 3. 4. Spectrophotométrie d'absorption ultraviolet (UV) et infrarouge (IR)..... | 29 |
| II. 2. 4. Méthodes chromatographiques..... | 29 |
| II. 2. 4. 1. Chromatographie ionique (CI)..... | 29 |
| II. 2. 4. 2. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (SM)..... | 30 |

C H A P I T R E III : CLASSIFICATION HYDROCHIMIQUE DES ELEMENTS ET PARAMETRES UTILISES

| | |
|---|-----------|
| III. 1. Eléments chimiques..... | 32 |
| III. 1. 1. Eléments majeurs..... | 32 |
| III. 1. 2. Eléments mineurs..... | 32 |
| III. 2. Paramètres physico-chimiques..... | 32 |
| III. 2. 1. Température (T)..... | 32 |
| III. 2. 2. Conductivité électrique (CE ou γ)..... | 32 |
| III. 2. 3. Potentiel hydrogène (pH)..... | 33 |
| III. 2. 4. Potentiel d'oxydoréduction eH (E_H)..... | 33 |
| III. 2. 5. Turbidité..... | 34 |
| III. 2. 6. Dureté..... | 34 |
| III. 2. 7. Indice de Rysnar..... | 35 |
| III. 2. 8. Alcalinité..... | 36 |
| III. 2. 8. 1. Titre alcalimétrique hydroxyde (TAOH)..... | 36 |
| III. 2. 8. 2. Titre alcalimétrique (TA)..... | 36 |
| III. 2. 8. 3. Titre alcalimétrique complet (TAC)..... | 36 |
| III. 3. Paramètres chimiques..... | 37 |
| III. 3. 1. Calcium (Ca^{2+})..... | 37 |
| III. 3. 2. Magnésium (Mg^{2+})..... | 37 |
| III. 3. 3. Sodium (Na^+)..... | 37 |
| III. 3. 4. Potassium (K^+)..... | 37 |
| III. 3. 5. Chlorures (Cl^-)..... | 37 |
| III. 3. 6. Bicarbonates (HCO_3^-)..... | 38 |

| | |
|---|-----------|
| III. 3. 7. Sulfates (SO_4^{2-})..... | 38 |
| III. 4. Paramètres chimique de pollutions..... | 38 |
| III. 4. 1. Nitrates (NO_3^-)..... | 38 |
| III. 4. 2. Nitrites (NO_2^-)..... | 38 |
| III. 4. 3. Ammonium (NH_4^+) | 38 |
| III. 4. 4. Phosphates (PO_4^{3-})..... | 39 |
| | 39 |
| III. 5. Pollution de l'eau..... | |
| III. 5. 1. Sources de pollution de l'eau..... | 39 |
| III. 5. 1. 1. Pollution domestique et urbaine..... | 39 |
| III. 5. 2. Pollution industrielle..... | 39 |
| III. 5. 3. Pollution agricole..... | 39 |
| III. 5. 4. Pollution Naturelle..... | 40 |
| III. 6. Différents types de Polluants..... | 40 |
| ➤ Polluants organiques..... | 40 |
| ➤ Nutriments..... | 40 |
| ➤ Polluants toxiques..... | 40 |
| ➤ Contaminants microbiologiques..... | 40 |
| III. 7. Conséquences de la pollution..... | 40 |
| III. 7. 1. Conséquences de la pollution sur la vie aquatique..... | 41 |
| III. 7. 2. Conséquences de la pollution sur la vie humaine..... | 41 |
| III. 8. Prévention de la pollution..... | 41 |
| Exercice III.1..... | 42 |
| Solution III.1..... | 42 |
| Exercice III.2..... | 43 |
| Solution III.2..... | 43 |
| Exercice III.3..... | 43 |
| Solution III.3..... | 44 |
| C H A P I T R E IV : SYSTEME CARBONATE | |
| IV. 1. Introduction..... | 45 |
| IV. 2. Carbone dans l'hydrosphère..... | 45 |

| | |
|--|----|
| IV. 3. Systèmes des carbonates ouvert et fermé ; modèles pour les eaux naturelles.... | 48 |
| IV. 4. Calculs d'équilibre..... | 48 |
| Exercice IV. 1..... | 50 |
| Solution IV. 1..... | 50 |
| Exercice IV. 2..... | 51 |
| Solution IV. 2..... | 52 |

C H A P I T R E V: ECHANGES IONIQUES ET SORPTION

| | |
|--|----|
| V. 1. Echanges ioniques..... | 54 |
| V. 1. 1. Définition..... | 54 |
| V. 1. 2. Mécanisme de l'échange d'ions..... | 54 |
| ❖ Mise en œuvre d'une réaction réversible du type adoucissement..... | 54 |
| ❖ Mise en œuvre d'une réaction non réversible..... | 55 |
| V. 1. 3. Sélectivité des échangeurs d'ions..... | 55 |
| ❖ Activation des polymères de base..... | 56 |
| V. 1. 5. Classification des échangeurs d'ions..... | 57 |
| A/ Classification par fonction chimique..... | 57 |
| 1. Echangeurs de cations..... | 57 |
| 2. Echangeurs d'anions..... | 57 |
| 3. Echangeurs amphotères..... | 58 |
| B/ Classification par nature..... | 58 |
| V. 2. Adsorption..... | 58 |
| V. 2. 1. Types d'adsorption..... | 59 |
| V. 2. 1. 1. Adsorption physique ou physisorption..... | 59 |
| V. 2. 1. 2. Adsorption chimique ou chimisorption..... | 59 |
| V. 2. 2. Types d'adsorbant..... | 59 |
| V. 2. 3. Isotherme d'adsorption..... | 59 |
| V. 2. 4. Modèles principaux d'isothermes..... | 60 |
| V. 2. 4. 1. Equation empirique de Freundlich..... | 60 |
| V. 2. 4. 2. Equation de Langmuir..... | 60 |
| Exercice V.1..... | 61 |

| | |
|-------------------|----|
| Solution V.1..... | 61 |
| Exercice V.2..... | 62 |
| Solution V.2..... | 62 |

***C H A P I T R E VI : M O D E L E S H Y D R O C H I M I Q U E S E T
C L A S S I F I C A T I O N D E S E A U X***

| | |
|---|-----------|
| VI. 1. Introduction..... | 64 |
| VI. 2. Modèles hydrochimiques..... | 64 |
| VI. 2. 1. Hypothèses de base..... | 64 |
| VI. 2. 2. Résolution des équations..... | 64 |
| VI. 2. 3. Méthode de travail..... | 67 |
| VI. 2. Classification des eaux..... | 67 |
| VI. 2. 1. Classification de PALMER (1911)..... | 67 |
| VI. 2. 2. Classification de SOULINE (1946-1948)..... | 69 |
| VI. 2. 3. Classifications de DUROV (1948)..... | 69 |
| VI. 2. 4. Classification de TORRE (1958)..... | 70 |
| VI. 3. Représentation des analyses hydrochimiques..... | 70 |
| VI. 3.1. Principe..... | 71 |
| VI. 3. 2. Elaboration du diagramme..... | 72 |
| VI. 3. 3. Diagramme de Piper..... | 73 |
| VI. 3. 4. Diagramme de Durov..... | 73 |
| VI. 3. 5. Analyse en Composantes Principales (ACP)..... | 74 |
| Exemple de classification des eaux..... | 74 |
| Références bibliographiques..... | 78 |
| Annexes..... | 79 |

CHAPITRE I
HYDROCHIMIE ET SES
APPLICATIONS

HYDROCHIMIE ET SES APPLICATIONS

Le premier chapitre de ce cours est consacré aux définitions et concepts de base en relation avec l'étude des eaux naturelles qui ne sont jamais pures, afin de comprendre leurs compositions et maîtriser les différentes méthodes d'analyses et de caractérisations.

I. 1. Définitions et concepts

Hydrochimie

L'hydrochimie ou chimie de l'eau est la science qui étudie les principaux constituants des eaux naturelles, de leurs interactions et des équilibres chimiques qui s'établissent entre eux. Elle s'intéresse aussi à l'analyse des différents paramètres utilisés pour la caractérisation physique et chimique des eaux naturelles et l'évaluation de l'effet de divers types de pollution sur ces paramètres.

L'hydrochimie rencontre de nombreuses applications, on peut citer : l'origine d'une eau, de sa qualité, le suivi de la qualité de l'eau (respect des normes), l'étude des solutés ou des isotopes constituant une eau, la prospection minière, l'étude du cycle de l'eau et l'étude de la composition chimique des eaux naturelles et les processus biologiques, chimiques et physiques interdépendant qui régissent l'écosystème de l'eau

Milieu aquatique

Le milieu aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus grâce à la lumière du soleil une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie. Dans les cycles des roches et du milieu vivant, l'eau est considérée comme réactif chimique, comme solvant et comme moyen de transport.

Atome et molécule

L'atome est le grain élémentaire dont est constituée la matière, il est formé d'un noyau atomique contenant des nucléons et qui maintient au tour de lui un nombre d'électrons équilibrant la charge positive du noyau.

Exemple : l'atome d'oxygène ${}^8_{16}\text{O}$ contient 8 protons, 8 neutrons et 8 électrons.

Les atomes peuvent se lier entre eux en partageant ou échangeant un ou plusieurs électrons ou par des forces électrostatiques. Ce phénomène s'appelle liaisons chimiques.

Une molécule est un ensemble électriquement neutre d'atomes associés par des liaisons covalentes. Exp. H_2O .

Solution

La solution est un mélange homogène de corps purs ne réagissant pas entre eux. La substance ou composé en grande quantité s'appelle solvant, généralement il est liquide (eau...). La substance en petite quantité est le soluté, il peut être à l'état solide, liquide ou gazeux.

🚦 Eau naturelle

Une eau naturelle peut être assimilée à une solution où sont présents différents ions (cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ..., anions HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , ...éventuellement OH^- , CO_3^{2-} ,..., gaz dissous : O_2 , N_2 , CO_2 , ..., débris organiques et matières en suspension) qui proviennent de la solubilisation de sels directement entraînés dans l'eau ou de sels formés par l'action du CO_2 dissous sur des matériaux calcaires ou magnésiens. Après dissolution les sels perdent leur individualité et seuls subsistent des cations et des anions en équilibre entre eux.

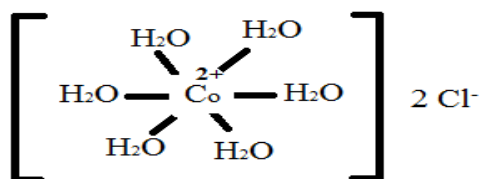
La composition d'une solution s'exprime :

- **En mol.l⁻¹**
- **En mg.l⁻¹**
- **En équivalent par litre : éqg.l⁻¹** : l'équivalent représente le quotient de l'unité de quantité de matière : la mole par le nombre de charges porté par l'ion ou valence. Une solution d'un ion donné est dite **normale** si elle contient 1 équivalent gramme/l de cet ion.
- **En degré français** : 1 degré français correspond à une concentration de 1/5 de milliéquivalent par litre, soit $1^\circ\text{f} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ éqg.l}^{-1}$.
- **En ppm ou partie par million** : Une solution qui contient 1 ppm de CaCO_3 contient 10^{-6} g de CaCO_3 par gramme de solution, soit 1 mg (10^{-3} g) de CaCO_3 par litre de solution. CaCO_3 ayant une masse molaire de 100 g.mol^{-1} , une solution qui contient 1 ppm de CaCO_3 contient donc $10^{-3}/100 = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de CaCO_3 ou $2 \cdot 10^{-5} \text{ éqg.l}^{-1}$, soit encore $0,1^\circ\text{f}$.

🚦 Dissolution

Le phénomène de la dissociation ou la mise en solution est la superposition de deux phénomènes : dissociation ionique et solvatation. Les ions n'existent pas à l'état libre en solution. Le fait qu'ils soient solvatés (hydratés si le solvant est l'eau H_2O) limite leur recombinaison.

Exemple : les cations Co^{2+} du sel $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont entourés de 6 molécules d' H_2O , ils sont hydratés. Pour avoir du CoCl_2 il faut chauffer (déshydrater).



Exercice I.1 :

- Combien d'éléments chimiques y a-t-il dans H_2O ?
- Que signifient les notations suivantes : H_2 et $2H$?
- Combien de molécules que contient 0.01 g d'hydrogène ?
- Combien y a-t-il de molécules d'oxygène dans 0.5 litre d'air dans les conditions normales de pression et de température ?

Exercice I.2 :

On dispose de 200 ml d'une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration 0.4 M. quelle est la concentration molaire en KCl des solutions obtenues en y ajoutant :

- 500 ml d'eau
- 250 ml de la même solution
- 200 ml d'une solution de bromure de sodium NaBr 0.1 M
- 100 ml d'une solution de KCl 0.1 M
- 1.49 g de KCl solide (dont le volume est supposé négligeable par rapport à celui de la solution)

Exercice I.3 :

On a mis en solution 5 g de $FeCl_3$ dans une fiole jaugée de 250 ml. On donne $Fe = 55,9$ g/mol et $Cl = 35,5$ g/mol.

- Quelle est la concentration molaire de la solution en $FeCl_3$?
- Quelle est la concentration molaire en ions Cl^- ?
- quelle est la teneur en cations métalliques Fe^{3+} ?
- Quel volume de la solution mère de $FeCl_3$ qu'il faut prélever pour préparer 100 ml de solution fille de concentration molaire 0.015 mol/l ?

Exercice I.4 :

- Combien de moles de Ca^{2+} il y a dans un équivalent gramme de Ca^{2+} ?
- Combien de moles de HCO_3^- il y a dans 1 équivalent gramme de HCO_3^- ?
- Quelle est la concentration en degré français d'une solution contenant 1 mmol.l⁻¹ d'ions Ca^{2+} ?

Exercice I.5 :

Lorsqu'on mélange une solution de nitrate d'argent AgNO_3 et une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 , on obtient un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

- a) Quelle est la masse du précipité obtenu en mélangeant 125 ml de nitrate d'argent à 35 g/l et 150 ml de chromate de potassium à 18 g/l.
- b) Quel volume minimal de cette solution de K_2CrO_4 faudrait-il ajouter à 125 ml de la solution de Ag_2CrO_4 pour précipiter totalement les ions Ag^+ ?

Solutions :

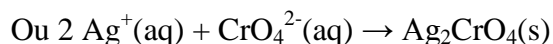
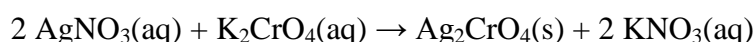
Exercice I.1 : a) 2 éléments chimiques : Hydrogène H_2 et Oxygène O_2 – b) H_2 : Hydrogène – 2H : deux atomes d'hydrogène – c) $3.012 \cdot 10^{21}$ molécules d'hydrogène – d) $2.7 \cdot 10^{21}$ molécules d'oxygène.

Exercice I.2 : a) 0.114 M – b) 0.4 M – c) 0.2 M – d) 0.333 M – e) 0.5 M.

Exercice I.3 : a) 0.123 mol/l – b) 0.369 mol/l – c) 6.88 g/l – d) 12.2 ml.

Exercice I.4 : a) $1/2$ mol de Ca^{2+} - b) 1 mol de HCO_3^- - c) 10°f

Exercice I.5 l'équation bilan est :



a) $M_{\text{AgNO}_3} = 170 \text{ g/mol}$, 125 ml de la solution de AgNO_3 contiennent $35 \times \frac{125}{1000} = 4.35 \text{ g}$

On trouve le nombre de moles $n_{\text{AgNO}_3} = \frac{4.35}{170} = 2.57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

De la même manière, on trouve $n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 9.74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La stœchiométrie de la réaction exigerait $\frac{2.57 \cdot 10^{-2}}{2} = 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; le chromate est donc en défaut, et il ne peut se former plus de $9.74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chromate d'argent ($M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 332 \text{ g/mol}$), soit $332 \times 9.74 \cdot 10^{-3} = 3.23 \text{ g}$.

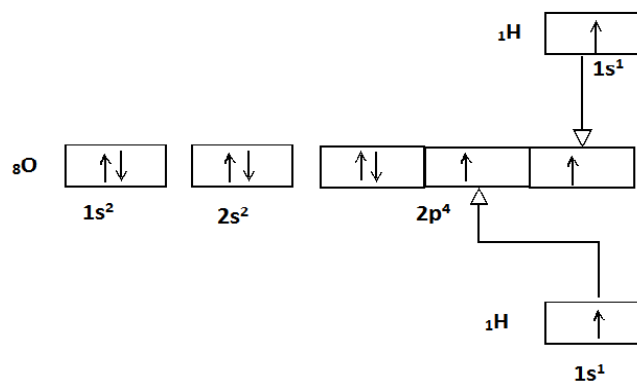
b) La nombre de moles minimal de chromate est égale à $1.28 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, qui correspond à 2.48 g, soit 138 ml de solution de K_2CrO_4 à 18 g/l.

I. 2. Eau**I. 2. 1. Molécule d'eau**

En connaissant la structure de Lewis, on peut prédire la forme des molécules. Pour ceci on regarde combien il y a de liaisons et de doublets autour de l'atome central (théorie d'hybridation SP^{n-1}).

Pour la molécule d'eau, l'atome central a deux doublets d'électrons libres qui occupent autant de place qu'une liaison et deux liaisons, cela donne 4 nuages électroniques qui partent vers les sommets d'un tétraèdre (figure I.1). La molécule d'eau est donc angulaire.

Etat d'hybridation de H_2O : $n = \sum \delta + \text{doublets non liants} = 2 + 2 = 4$



Donc H_2O est hybridée SP^3

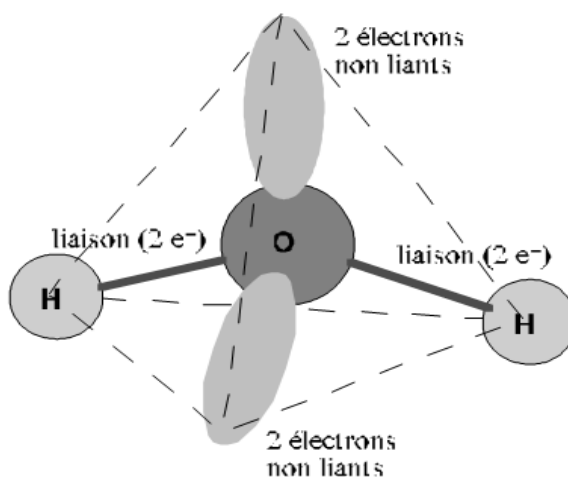


Figure I.1 : Géométrie de la molécule d'eau

I. 2. 1. 1. Nature dipolaire de la molécule d'eau

Une propriété très importante de l'eau est sa nature polaire. D'après les études spectroscopiques et en phase gazeuse, on adopte pour la molécule H_2O , une géométrie coudée en v inversé et elle forme un angle de $104,45^\circ$ au niveau de l'atome d'oxygène entre les deux liaisons avec les atomes d'hydrogène. La longueur de la liaison O – H vaut $95,84 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

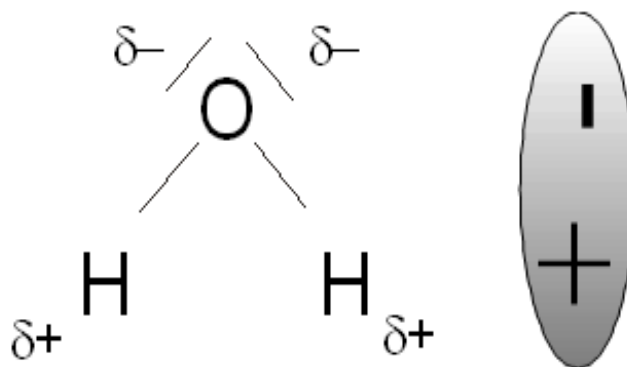
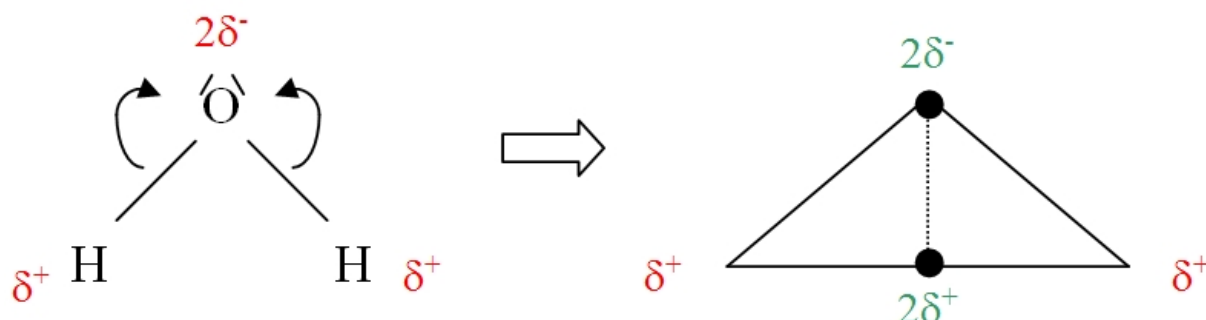


Figure I.2 : polarité de la molécule d'eau

L'oxygène possède une assez forte électronégativité, c'est-à-dire une grande tendance à attirer les électrons des liaisons qui l'unissent à ses voisins. Ceci se traduit par un déficit électronique sur les atomes d'hydrogènes et par l'apparition de charges électriques partielles. L'atome d'oxygène a une charge partielle négative δ^- , alors que les atomes d'hydrogène ont une charge partielle positive δ^+ .



Du fait de la géométrie non linéaire de la molécule, les centres de gravité des charges positives et négatives sont distincts et la molécule est polaire. Autrement dit, on peut l'assimiler à un dipôle électrique.

Ainsi, l'eau a un moment dipolaire de 1.83 Debye. Cette polarité fait que les molécules d'eaux s'attirent les unes les autres, le côté positif de l'une attirant le côté négatif d'une autre. Tel lien électrique entre deux molécules s'appelle une liaison hydrogène ou pont hydrogène (liaison par force électrostatique).

Exercice I.6 :

a) Donner la représentation (structure) de Lewis de la molécule d'eau H_2O après avoir donné la structure électronique de chaque atome.

b) Quelle est la géométrie de la molécule d'eau selon la théorie d'hybridation et selon la théorie de Gillespie (V.S.E.P.R) ?

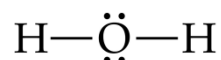
c) D'après l'expérience, le moment dipolaire total de la molécule H₂O est $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1.84 \text{ D}$

(1 D = $0.33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$)

Calculer le moment de la liaison $\mu_{\text{O-H}}$ et la charge partielle portée par chaque atome.

Solution I.6 :

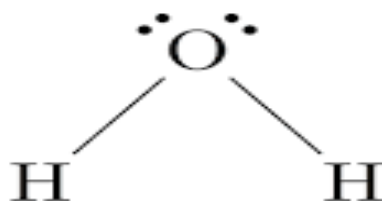
a) ${}_8\text{O} : 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^4, {}_1\text{H} : 1\text{S}^1$



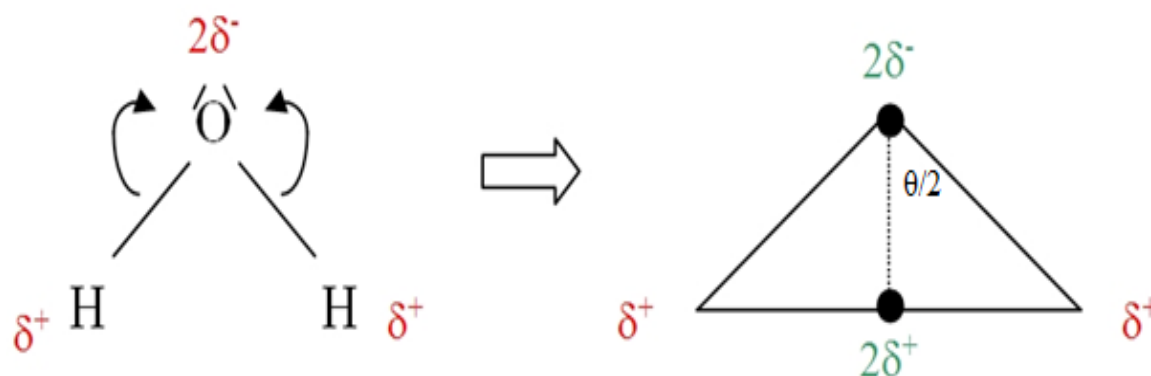
b) Géométrie de H₂O

- Théorie d'hybridation : SP³ géométrie tétraédrique

- Théorie de Gillespie : AX₂E₂ géométrie coudée en V inversé



c)



$$\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = \theta = 104.45^\circ$$

$$d_{\text{O-H}} = 95.84 \text{ pm (picamètre)}, 1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{H-O}} \cos \theta/2$$

$$\mu_{\text{H-O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} / 2 \cos \theta/2 = 1.5 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{H-O}} = \delta \cdot d_{\text{O-H}} \rightarrow \delta = \mu_{\text{H-O}} / d_{\text{O-H}} = 1,5 \cdot 0,33 \cdot 10^{-29} / 95,84 \cdot 10^{-12} = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

$$e \ 1,602 \ 10^{-19} \ C \rightarrow \delta = 0,32 \ e$$

$$\delta_H = + 0,32 \ e$$

$$\delta_O = - 2 \cdot 0,32 \ e$$

I. 2. 1. 2. Liaison hydrogène ou pont hydrogène

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison chimique de basse intensité (l'énergie d'une liaison hydrogène est d'environ 10 à 40 KJ/mol, alors que l'énergie d'une liaison covalente O – H est d'environ 460 KJ/mol, donc 20 fois plus faible que la liaison covalente) qui relie les molécules par le biais d'atomes d'hydrogènes. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 0.2 nm. Dans une liaison hydrogène, l'atome d'hydrogène reste lié par covalence à son atome d'oxygène et une distance presque double le sépare de l'atome d'oxygène accepteur.

L'eau peut former jusqu'à quatre (4) liaisons hydrogène avec ses voisins (figure I.3). L'atome d'oxygène d'une molécule accepte deux (2) hydrogènes et chaque groupe O – H sert de donneur d'hydrogène.

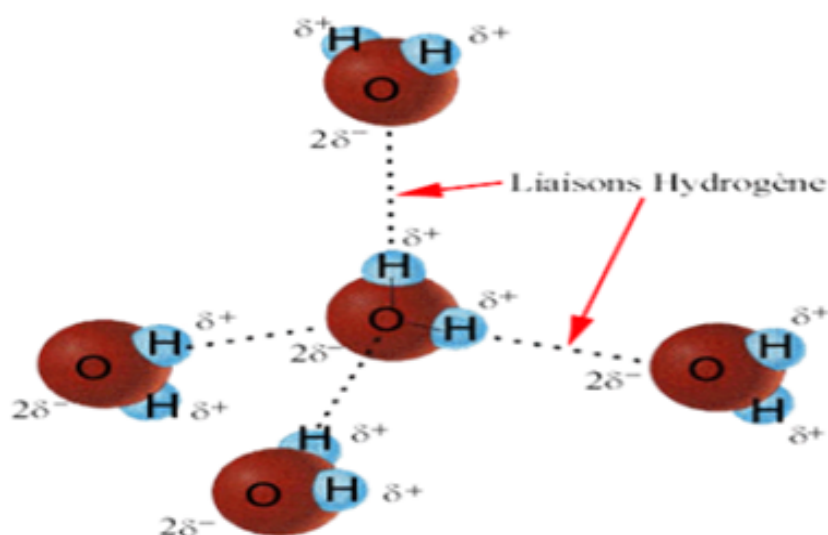


Figure I.3 : Liaison hydrogène dans l'eau

Les liaisons dans la molécule d'eau s'établissent de telle sorte que l'état liquide de l'eau est l'état le plus compact, tandis que pour tout autre corps pur c'est l'état solide.

La conséquence physique est que la glace flotte et en hiver seule la surface des étendus liquides gèle. La couche de glace joue alors le rôle d'un isolant thermique qui empêche le fond des océans et des rivières de geler.

La structure de glace (cubique à faces centrées) occupe plus de volume que la structure liquide (tétraédrique), et la compression d'un bloc de glace conduit au retour à l'état liquide.

I. 2. 1. 3. Pouvoir ionisant de la molécule d'eau

Certaines substances (solutés) sont lorsqu'elles se mettent en solution dans l'eau peuvent donner naissance à des ions, ces substances sont appelées électrolytes, parmi ceci : les acides, les bases et les sels. Deux cas peuvent se présenter selon la nature du soluté.

a- Soluté ionique (exp. NaCl) : c'est le cas des sels cristallisés, des ions préexistent dans le réseau cristallin du sel ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). La dissolution du soluté correspond à la destruction de l'édifice cristallin et à la dispersion des ions dans l'eau.

L'eau dissocie le sel, il joue le rôle de "**Solvant dissociant**".

a- Soluté moléculaire (exp. HCl) : dans ce cas précis les liaisons dans le soluté ne sont plus ioniques. Les liaisons ne préexistent pas dans la molécule mais il est possible de provoquer la dissociation ionique en dissolvant le soluté dans l'eau tel qu'il se produise une réaction d'ionisation entre le soluté moléculaire et l'eau.

L'eau ne joue pas seulement un simple rôle de dissociation mais celui d'ionisation "**Solvant ionisant**".

I. 2. 2. Propriétés et caractéristiques de l'eau

L'étude des propriétés physiques et chimiques de l'eau, en relation avec sa structure moléculaire, est indispensable pour la compréhension et la caractérisation des eaux naturelles qui ne sont jamais parfaitement pures.

I. 2. 2. 1. Propriétés physiques de l'eau pure

L'eau pure est constituée que de molécules H_2O , elle s'autoprotolyse (autodissociation) en : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (ou encore $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$).

H_3O^+ : ion oxonium (aussi appelé hydronium)

OH^- : ion hydroxyde

Dans le tableau I.1, nous donnons quelques propriétés de l'eau pure et leurs significations sur l'environnement.

Tableau I.1 : propriétés de l'eau pure

| Propriété | En comparaison avec d'autres liquides | Signification sur l'environnement |
|---|--|---|
| Densité | Maximum vers 4°C, détente lors des gelés | Difficultés en cas de gelées, donne lieu à des stratifications saisonnières (disposition par couches superposées) |
| Point de fusion et d'ébullition | Expérimentalement élevés | Possibilité d'eau sous forme liquide à la surface de la terre |
| Capacité calorifique et chaleur d'évaporation | La plus élevée de tous les fluides, exception faite de NH ₃ | Tampon face aux températures extrêmes |
| Tension superficielle | élevée | Importante pour la formation des gouttes dans les nuages et les pluies |
| Absorption lumineuse | Elevée dans le domaine des IR et UV, moins forte dans le visible | Importante pour la régulation de l'activité biologique (photosynthèse) et pour la température atmosphérique |
| Propriétés en tant que solvant | A cause de la propriété dipolaire, l'eau convient à la dissolution des sels (ions) et des molécules polarisées | Transport de substances dissoutes dans le cycle hydrologique et dans la biomasse |

La figure I.4 montre que le maximum de la masse volumique de l'eau en fonction de la température est à 4 °C et la densité de l'eau à l'état solide est de 916.8. Cette caractéristique est due :

1. Au pourcentage de molécules d'eau liées avec les ponts d'hydrogène
2. A l'entassement des molécules libres à cette même température.

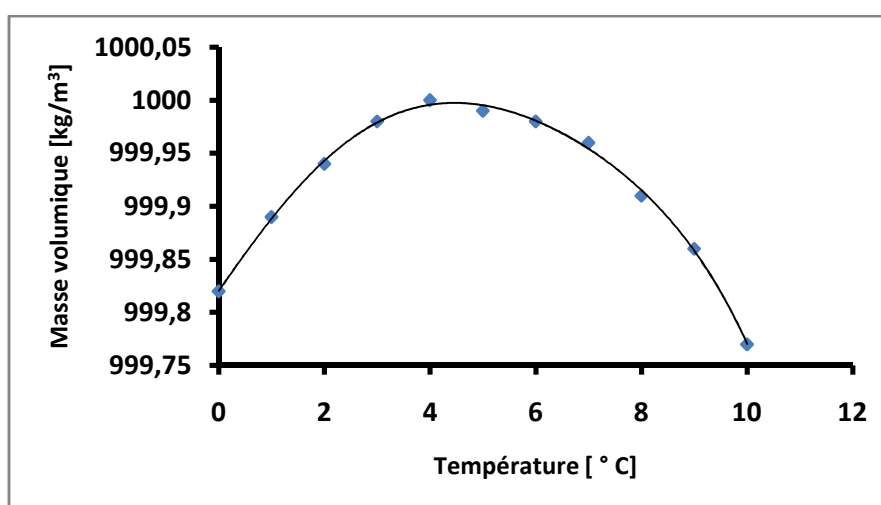


Figure I.4 : Variation de la masse volumique de l'eau et son maximum en fonction de la température

I. 2. 2. 2. L'état de l'eau

L'eau se trouve dans la nature sous trois états : solide, liquide et gaz. Le passage d'un état à un autre est appelé changement d'état ou transformation physique (figure I.5).

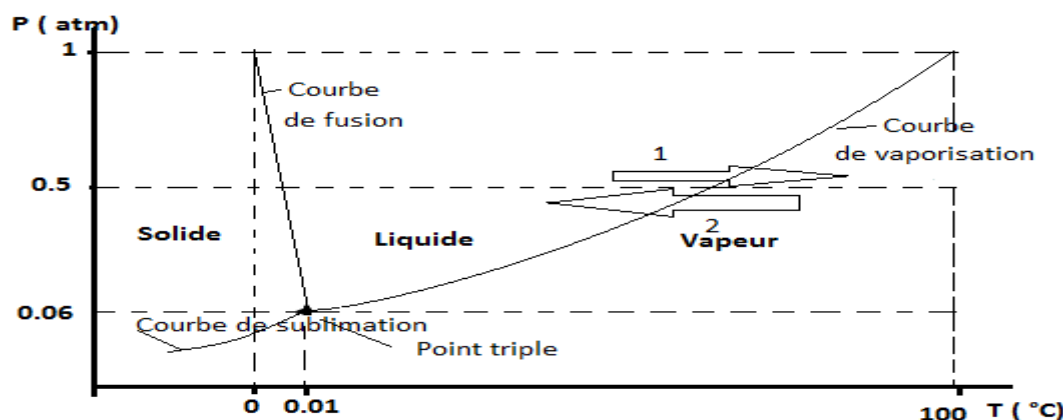


Figure I.5 : diagramme d'état de l'eau

A la pression atmosphérique ($P = 1 \text{ atm}$), l'eau passe de l'état solide à l'état liquide en absorbant une chaleur nécessaire à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette chaleur s'appelle la chaleur latente de fusion. A cette même pression ($P = 1 \text{ atm}$), l'eau passe de l'état liquide à l'état gaz en absorbant de la chaleur à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette chaleur s'appelle chaleur latente de vaporisation. Ce diagramme de phase montre qu'il pourrait y avoir de l'évaporation de l'eau au dessous de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ si la pression au dessus de l'eau est inférieure à 1 atmosphère. Pour cette raison il y a la vaporisation de l'eau des océans, des mers et des eaux stagnées.

- Au point triple, l'eau se trouve dans les trois états suivants: solide, liquide et gaz.
- Au dessous de point triple, l'eau qui se trouve de l'état solide se transforme directement à l'état gaz, soient en augmentant la température ou en diminuant la pression. Cette transformation est appelée sublimation.
- La courbe de fusion est de pente négative car l'eau quand elle devient solide son volume augmente et sa masse volumique diminue. C'est pour cette raison que l'eau solide flotte toujours sur l'eau liquide. Si c'était le contraire, comme il se passe avec la plupart des composés, la vie aquatique n'existerait pas.

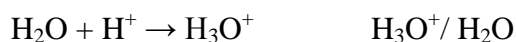
I. 2. 3. Théorie Acide-Base

Conformément à la théorie de Bronsted, un acide est défini comme étant un donneur de proton $\text{AH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ et une base comme un accepteur de proton $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{AH}$. Cette théorie est complétée par la notion de couple acide-base conjuguée. A tout acide correspond une base conjuguée et à toute base correspond un acide conjugué.

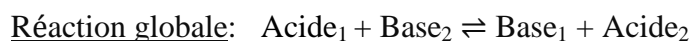


HA ne peut libérer H^+ que s'il est en présence d'une base d'un autre couple acido-basique capable de le fixer et inversement.

Exemple :

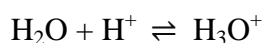


En général:



I. 2. 3. 1. Force des acides et des bases

La force des acides et des bases est directement liée à la valeur de leurs constantes de dissociation. Il est à noter que cette force est mesurée par rapport à un couple de référence qui est celui correspondant à un solvant. Pour les solutions aqueuses, le couple de référence est H_3O^+ / H_2O .



$$K_a = \frac{[H_3O^+][H_2O]}{[H^+]}, \quad pka = -\text{Log}[K_a] = -1.74$$

Loi d'action de masse: loi de GULDBERG et WAAGE où K_a est la constant d'équilibre.

Un acide est considéré fort s'il est plus fort que l'acide de référence H_3O^+ / H_2O .

Une base est dite forte si elle est forte que H_2O/OH^- .

I. 2. 3. 2. Notion de pH

Le pH est une notion qui a été introduite dans le but de pouvoir mesurer quantitativement l'acidité d'une solution.

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+], \quad pOH = -\text{Log} [OH^-]$$

Avec $pH + pOH = 14$ pour les solutions aqueuses à 25°C

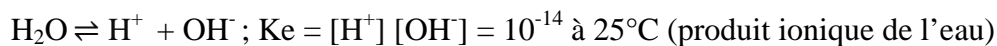
I. 2. 3. 3. Méthode de résolution pour les problèmes d'équilibres

Le calcul de la relation d'équilibre des concentrations dans un système acide-base est un problème mathématique qui se résout de façon exacte et systématique. Chaque système d'équilibre acide-base peut être décrit par un certain nombre d'équations fondamentales. Pour illustrer le procédé systématique, on donne l'exemple suivant :

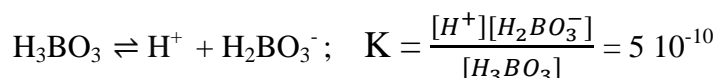
Quel est le pH d'une solution d'acide borique $5 \cdot 10^{-4}$ M (Acide borique H_3BO_3 ou $B(OH)_3$) ?

On répertorie les différentes réactions d'équilibre indépendantes et leurs constantes d'équilibre : une faible partie se dissocie en borate : $B(OH)_3 + OH^- \rightarrow B(OH)_4^-$

1) Equation d'autodissociation de l'eau



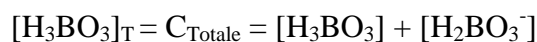
2) Equation de dissociation de l'acide



La constante $d' \rightleftharpoons$ est trouvée à partir des mesures de conductivité électrique.

Les espèces présentes en solution sont : (H_2O) , H^+ , OH^- , H_3BO_3 , $H_2BO_3^-$

3) Equation de bilan de matière (conservation de la matière, masse)



4) Equation de bilan des charges ou relation d'électro-neutralité (somme des équivalents cations = somme des équivalents anions)



Dans ce problème d'équilibre, il ya quatre inconnues (les concentrations des quatre espèces présentes en solutions). On dispose de quatre équations :

$$K_e = [H^+] [OH^-] \quad (1)$$

$$K = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} \quad (2)$$

$$C = [H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] \quad (3)$$

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2BO_3^-] \quad (4)$$

A partir des équations (1) et (4) on peut éliminer $[OH^-]$, on obtient $[H^+] = \frac{K_e}{[H^+]} + [H_2BO_3^-]$ (5)

A partir des équations (2) et (3) on élimine $[H_3BO_3]$ par simple substitution, et on obtient :

$$K = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{C - [H_2BO_3^-]} \quad (6)$$

$$\rightarrow [H^+] [H_2BO_3^-] = K (C - [H_2BO_3^-])$$

On exprime $[H_2BO_3^-]$ en fonction de $[H^+]$ dans (5) et on reporte cette expression dans l'équation (6).

$$(5) \Rightarrow [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = [\text{H}^+] \cdot \frac{Ke}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2 - Ke}{[\text{H}^+]}$$

$$(6) \Rightarrow [\text{H}^+] \frac{[\text{H}^+]^2 - Ke}{[\text{H}^+]} - K \left(C - \frac{[\text{H}^+]^2 - Ke}{[\text{H}^+]} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}^+]^3 - Ke [\text{H}^+] - KC [\text{H}^+] - K [\text{H}^+]^2 + KKe}{[\text{H}^+]} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{H}^+]^3 - K [\text{H}^+]^2 - (Ke + KC) [\text{H}^+] + KKe = 0}$$

C'est une équation polynômiale qui ne dépend que de $[\text{H}^+]$.

La méthode de résolution la plus facile est d'essayer de trouver les racines de ce polynôme par essais successifs. A partir d'une valeur approchée, on tend par itérations vers une solution (convergence vers une racine, qui dans notre cas doit être un nombre réel positif). L'utilisation de calculettes programmables est souvent nécessaire. La méthode numérique la plus couramment utilisée lors de la résolution de tels problèmes est celle de Newton-Raphson.

Finalement, on obtient :

$$[\text{H}^+] = 6.1 \cdot 10^{-7} \text{ M (pH = 6.21)}; [\text{OH}^-] = 1.64 \cdot 10^{-8}; [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 5.94 \cdot 10^{-7} \text{ M}; [\text{H}_3\text{BO}_3] = 4.99 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Exercice I.7: Résoudre un système avec des approximations

Calculer le pH d'une solution 0.2 M d'ammoniaque (NH_4OH) et les concentrations des différentes espèces présentes en solution. Le pka du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ (acide-base conjuguée) est de 9.25. La solution est suffisamment basique.

Solution I.7:

Autodissociation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$Ke = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

Dissociation de l'acide ammoniacal : $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ ou $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$

$$Ka = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (2)$$

Conservation de la matière

$$C = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] \quad (3)$$

Electro-neutralité de la solution

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Les approximations :

- Solution suffisamment basique (4) $\rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

- Pour le couple acido-basique $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$, la forme basique l'emporte sur la forme acide $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$

(3) $\rightarrow C = [\text{NH}_3]$

Donc :

$$(2) \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}]}{\frac{K_e}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{C}][\text{H}^+]^2}{K_e}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+]^2 = \frac{K_a K_e}{C} \Rightarrow -\text{Log} [\text{H}^+]^2 = -\text{Log} \frac{K_a K_e}{C}$$

$$\Rightarrow -2 \text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} [K_a] - \text{Log} [K_e] + \text{Log} C$$

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] \Rightarrow -\frac{1}{2} \text{Log} [K_a] - \frac{1}{2} \text{Log} [K_e] + \frac{1}{2} \text{Log} C$$

$$\text{pH} = +\frac{1}{2} \text{p}k_a + \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} \text{Log} C = \frac{1}{2} 9.25 + 7 + \frac{1}{2} \text{Log} 0.2 = 11.27$$

$$\boxed{\text{pH} = 11.27}$$

La concentration des différentes espèces présentes en solution : H^+ , OH^- , NH_4^+ et NH_3

$$\text{pH nous donne la concentration en proton } \text{H}^+, \text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] = 11.27 \Rightarrow -\frac{\ln [\text{H}^+]}{\ln 10} = 11.27$$

$$\Rightarrow \ln [\text{H}^+] = -2.3 \times 11.27 \Rightarrow [\text{H}^+] = e^{-2.3 \times 11.27} = 5.3 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = C = 0.2 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5.3 \cdot 10^{-12}} = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\boxed{[\text{H}^+] = 5.3 \cdot 10^{-12} \text{ M}; [\text{NH}_3] = 0.2 \text{ M}; [\text{OH}^-] = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{NH}_4^+] = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

Exercice I.8: Résoudre un système avec des approximations

Calculer le pH ainsi que les concentrations des différentes espèces d'une solution 0.1 M d'acide acétique CH_3COOH de $\text{p}k_a = 4.8$. la solution est suffisamment acide.

Solution I.8:

Autodissociation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1)$$

Dissociation de l'acide acétique : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2) \quad \text{Couple } \text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$$

Conservation de la matière

$$C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (3)$$

Electro-neutralité de la solution

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (4)$$

Les approximations :

- Solution suffisamment acide $\Rightarrow [\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$

- La forme acide l'emporte sur la forme basique $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$

La dissociation est faible $\Rightarrow C = [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ et } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}^+]}{C}$$

$$\rightarrow [\text{H}^+]^2 = C K_a \Rightarrow -2 \text{Log} [\text{H}^+] = -\text{Log} C - \text{Log} K_a \Rightarrow -\text{Log} [\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \text{Log} C - \frac{1}{2} \text{Log} K_a$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{Log} C = \frac{1}{2} 4.8 - \frac{1}{2} \text{Log} 0.1 = 2.9$$

$$\boxed{\text{pH} = 2.9}$$

La concentration des différentes espèces présentes en solution : H^+ , OH^- , CH_3COOH et CH_3COO^- .

$$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = e^{-\ln 10 \cdot \text{pH}} = e^{-2.3 \cdot 2.9} = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{1.26 \cdot 10^{-3}} = 7.94 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 \text{ M}; [\text{OH}^-] = 7.94 \cdot 10^{-12} \text{ M}}$$

I. 2. 3. 4. Acidité et solubilité des minéraux

L'acidité d'une eau naturelle ou d'un sol constitue l'un des traits majeurs de ses caractéristiques cliniques, et il n'est pas étonnant que le pH ait une influence marquante sur la dynamique de nombreux éléments. En milieu acide, les composé alcalins sont généralement

solubles (un composé alcalin est une espèce susceptible de réagir avec H^+ → diminue les équivalents de H^+).

Exemples d'alcalins :

- HCO_3^- , $NaHCO_3$, $CaHCO_3^+$
- CO_3^{2-} , $CaCO_3$
- OH^- , $CaOH$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)^{2+}$...

L'acide peut donc attaquer les minéraux contenant de l'alcalinité :

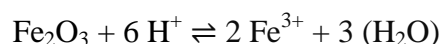
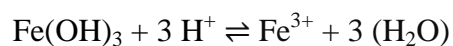
- Carbonate (calcite) : $CaCO_3$
- Hydroxyde : $Fe(OH)_3$
- Oxydes : Fe_2O_3 , MnO_2 ...

* Cas des minéraux carbonates



En milieu acide, riche en protons H^+ , cet équilibre est déplacé vers la droite. La calcite est attaquée par l'acide, le calcium est solubilisé, $[Ca^{2+}]$ augmente et il y a libération de CO_2 . C'est ce qui se passe quand sur le terrain le test d'acidité donne une effervescence sur le matériau calcaire. S'il n'y a pas d'acide, il y'aura précipitation des solides.

* Cas des hydroxydes ou des oxydes métalliques



De manière générale, les métaux sont solubles en milieu acide. Ainsi l'acide déplace les équilibres vers la droite. Il y a augmentation de la concentration en fer dissous, compatible avec le principe de Le Chatelier qui stipule que toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification.

I. 2. 4. Cycle de l'eau

L'eau, source de la vie sur terre, est aussi le vecteur principal du déplacement de tous les éléments minéraux ou organiques. Les océans, les lacs, les fleuves, les nappes phréatiques, les glaciers et l'atmosphère sont des réservoirs d'eau, ils s'échangent constamment de l'eau au cours de différents processus naturels tels que l'évaporation, l'infiltration, le ruissellement et les précipitations (figure I.6). Les différentes infrastructures créées par l'homme entraînent une modification du trajet et de la nature de l'eau. Par exemple, le puits extrait l'eau d'une nappe phréatique et après avoir été utilisée, l'eau est réintroduite dans la nature avec un degré de pollution plus au moins grand. Ainsi cette pollution pourra se retrouver dans les différents milieux que l'eau traversera par la suite.

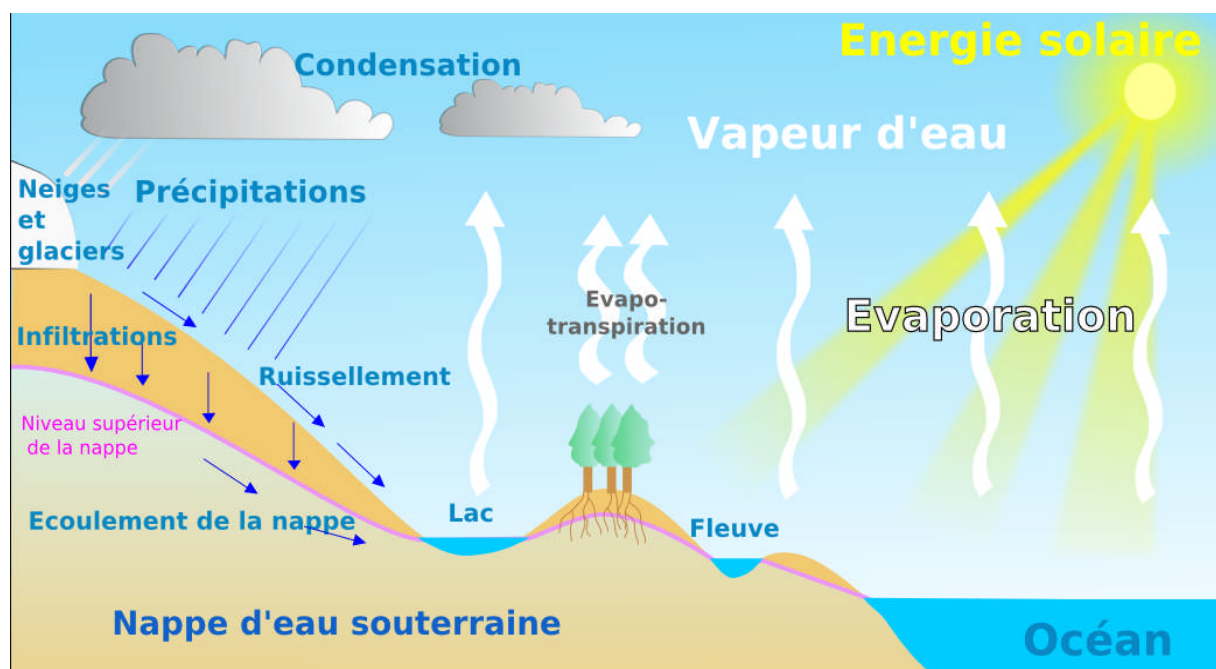


Figure I.6 : Cycle de l'eau

L'énergie solaire entraîne l'évaporation de l'eau des océans dans l'atmosphère, le gaz formé va ensuite se condenser pour conduire à la formation de nuages qui précipiteront sous forme de pluie/neige. La pluie va ensuite ruisseler sur le sol jusqu'à un lac ou un cours d'eau qui la ramènera vers l'océan. Au cours de ruissellement, l'eau s'infiltrate dans des fissures naturelles du sol pour atteindre les nappes phréatiques. Les végétaux participent également, ils pompent l'eau à partir de leurs racines et en rejettent une partie dans l'atmosphère, ce processus est appelé évapotranspiration.

❖ L'eau de pluie

On constate que l'eau de pluie a des caractéristiques biochimiques assez proches d'une eau potable et même biocompatible sans aucun traitement.

Néanmoins, il existe une relative contamination de l'eau de pluie au contact de gaz, ce qui mène à la formation des oxydes d'azote et de soufre par oxydation de S et de N, émis principalement par les combustibles fossiles. Les réactions d'oxydation de SO_2 , NO et NO_2 produisent des acides forts. L'eau de pluie se charge aussi de substances posées sur les toits (excréments d'oiseaux, feuilles, particules de poussière) ou dans la citerne d'eau dans laquelle elle sera stockée.

La composition des eaux de pluie est essentiellement déterminée par la concentration en acides forts, HNO_3 , H_2SO_4 , HCl, et en composants basiques, comme l'ammoniaque et les carbonates. L'équilibre naturel avec le CO_2 atmosphérique et la présence d'autres acides à concentrations plus faibles (par exemple les acides organiques) contribuent également à l'équilibre acide-base.

Dès lors, l'eau de pluie n'est pas potable. Cependant, il est possible de purifier celle-ci, mais sa consommation ne peut être recommandée que si la technique de filtration est parfaite.

L'eau de pluie légèrement purifiée peut servir à quantité d'autres applications. On peut facilement utiliser l'eau de pluie pour l'arrosage du jardin, le nettoyage, ou la lessive (nettoyage épuratoire).

I. 2. 5. Abondance et répartition de l'eau

La Terre, vue de l'espace, apparaît comme une planète recouverte en grande partie d'eau, ce qui explique son surnom de « planète bleue ». Il s'avère que le volume d'eau sur Terre est très important et que cette ressource est loin d'être négligeable. Dans le tableau I.2, sont reportées les valeurs des volumes d'eau et leur répartition par rapport aux différents réservoirs.

L'eau salée et l'eau douce

Les océans occupent une superficie à peu près égale à 70 % de la surface du globe et représentent 97 % de la masse totale de l'eau dans la biosphère. L'eau douce ne représente que 3 % de l'eau totale sur la planète. Les trois quarts de cette eau douce se présentent sous forme de glace piégée dans les calottes glaciaires ou les glaciers continentaux. L'eau douce libre est piégée à 98,5 % dans les aquifères souterrains.

L'eau sous terrain

L'eau souterraine joue un rôle d'autant plus important que, dans une grande partie du globe, les populations s'alimentent presque exclusivement en eau par l'intermédiaire de puits. Ainsi elles occupent une place essentielle et devancent largement les eaux continentales de surface, qui ne représentent au mieux que 2 à 3 % de l'eau douce libre.

L'eau superficielle

Cette eau superficielle correspond principalement aux écoulements dans les fleuves et rivières et les réserves d'eau des lacs pour moitié, à l'eau contenue dans les sols pour un quart et enfin à l'eau contenue dans l'atmosphère et dans la biosphère. Les eaux continentales de surface sont, à l'inverse des eaux souterraines, facilement accessibles, mais sont donc susceptibles d'être plus facilement polluées malgré l'effort fait depuis une dizaine d'années pour en améliorer la qualité.

Tableau I.2 : Estimation des volumes d'eau (Km³) et répartition sur la terre entre ses différents réservoirs (d'après de Marsily 2006, 2009).

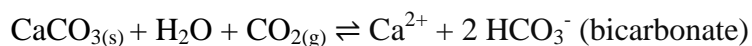
| Localisation | Volume (Km ³) | Pourcentage (%) |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------|
| Eaux superficielles | | |
| lacs | 125 000 | 0,009 |
| rivières | 1 300 | |
| glaciers | 200 000 | 0,015 |
| calottes glacières | 28 800 000 | 2,1 |
| lacs salés | 100 000 | 0,007 |
| Eaux sol et sous-sol | | |
| humidité du sol | 65 000 | 0,005 |
| Eaux souterraines | | |
| 0 000 à 1 000 m | 4 000 000 | 0,29 |
| < 1 000 m | 4 000 000 | 0,29 |
| Atmosphère | 13 000 | 0,001 |
| Océans | 1 320 000 000 | 97,0 |
| TOTAL | 1 360 000 000 | 100 |

I. 3. Etude de la composition chimique des eaux naturelles et les processus biologiques, chimiques et physiques interdépendant qui régissent l'écosystème de l'eau

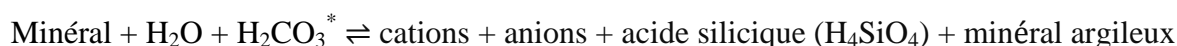
La composition des eaux naturelles est déterminée par quelques processus importants tels que l'érosion (dégradation permanente) des roches, la précipitation des minéraux, la photosynthèse et la respiration.

I. 3. 1. Processus d'altération

Les processus d'altération consiste en des réactions de dissolution des roches les plus abondantes (silicates, oxydes, carbonates). Ils peuvent être considérés comme des réactions entre les bases des roches et les acides de l'atmosphère, principalement l'acide carbonique H₂CO₃^{*} qui se forme dans l'eau à partir de CO₂. La composition des phases dissoutes résulte de ces différentes réactions.

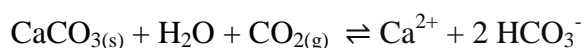


Ou pour les silicates:

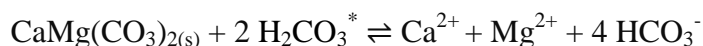


Voici les réactions typiques d'altération des minéraux :

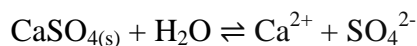
Calcite



Dolomite



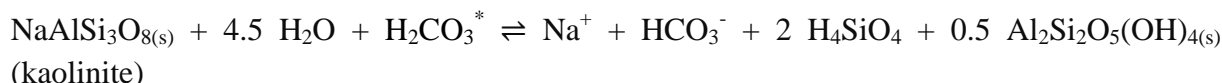
Anhydrite (Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)



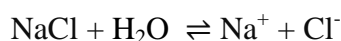
Quartz (Granite)



Feldspath (dans le granite par exemple)



Sel



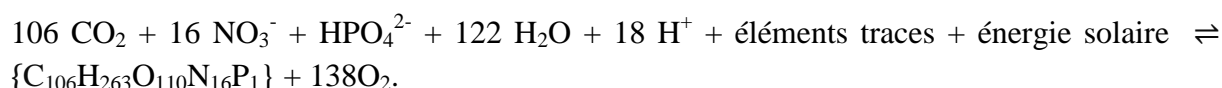
Les réactions d'altération apportent en particulier les principaux cations et anions dans les eaux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}).

Les interactions entre l'eau, les roches et le CO_2 de l'atmosphère tamponnent les eaux par rapport aux conditions acide-base.

I. 3. 2. Interaction entre les organismes et l'eau

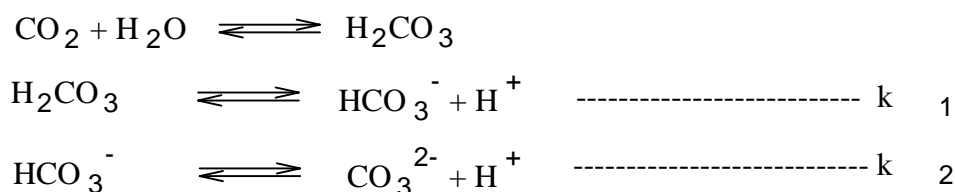
La photosynthèse, P, et le processus de respiration, R, sont représentés de manière simplifiée par la réaction : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Energie solaire} \rightleftharpoons \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{O}_2$.

De nombreuses substances nutritives sont nécessaires pour la photosynthèse :



I. 4. Différentes formes du carbone lié au CO_2

Comme il ya un équilibre entre le CO_2 gaz et CO_2 aqueux que ce dernier se transforme suivant les réactions:



On peut écrire
$$k_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2 \text{ aq}]} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

On remplace dans (1) et on aura :

$$k_1 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+][H^+]}{K_2[CO_2]_{aq}} \quad (3)$$

$$\text{Le Carbone total (} C_T) = [CO_2]_{aq} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (4)$$

Donc on aura :

$$[CO_3^{2-}] = C_T - ([HCO_3^-] + [CO_2]_{aq}) \quad (5)$$

On remplace (5) dans (3) et on aura:

$$k_1 = \frac{(C_T - [HCO_3^-] - [CO_2]_{aq})[H^+]^2}{K_2[CO_2]_{aq}} \quad (6)$$

On remplace $[HCO_3^-]$ dans (6) par $[HCO_3^-] = \frac{K_1 [CO_2]_{aq}}{[H^+]}$ déduite de la relation (1)

$$k_1 = \frac{\left[C_T - \left(K_1 \frac{[CO_2]_{aq}}{[H^+]} \right) + [CO_2]_{aq} \right] [H^+]^2}{K_2 [CO_2]_{aq}}$$

$$k_1 = \frac{C_T [H^+]^2}{K_2 [CO_2]_{aq}} - \frac{k_1 [H^+]}{K_2} - \frac{[H^+]^2}{k_2}$$

$$k_1 + \frac{k_1 [H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2} = \frac{C_T [H^+]^2}{K_2 [CO_2]_{aq}}$$

$$\frac{k_1 k_2 + k_1 [H^+] + [H^+]^2}{k_2} = \frac{C_T [H^+]^2}{K_2 [CO_2]_{aq}}$$

$$[CO_2]_{aq} = \frac{C_T [H^+]^2}{k_1 k_2 + k_1 [H^+] + [H^+]^2} \quad (7)$$

Et comme $[HCO_3^-] = \frac{K_1 [CO_2]_{aq}}{[H^+]}$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 C_T [H^+]}{k_1 k_2 + k_1 [H^+] + [H^+]^2} \quad (8)$$

$$[HCO_3^-]\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-pk_2} + 10^{pk_1-pH}}$$

De (7) on a:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-]k_2}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1k_2C_T}{k_1k_2 + k_1[H^+] + [H^+]^2} \quad (9)$$

$$[CO_3^{2-}]\% = \frac{100}{1 + 10^{pk_2-pH} + 10^{pk_1+pk_2-2pH}}$$

Comme $pH = -\log [H^+]$ qui conduit à avoir $-pH \times \log 10 = \log [H^+]$

$$\log 10^{-pH} = \log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Et $pk_e = -\log k_e$

$$k_e = 10^{-pk_e}$$

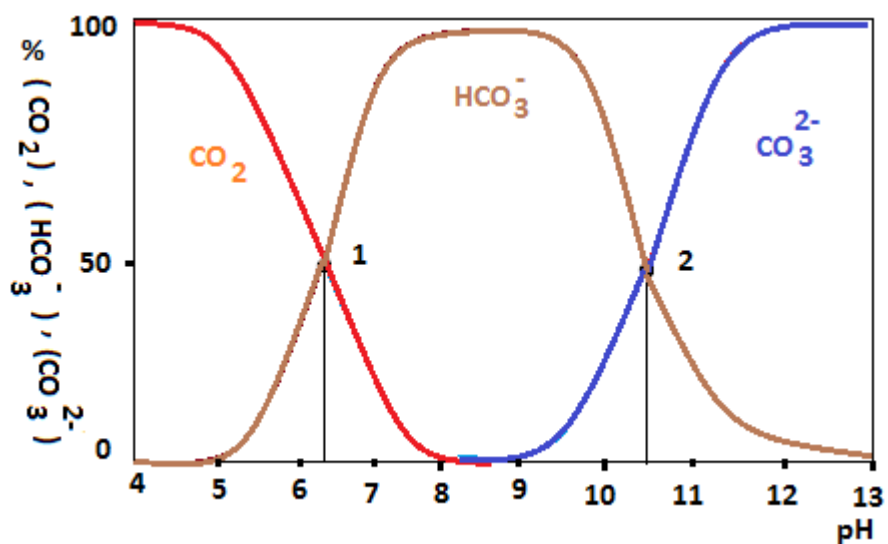
Et les équations (7), (8) et (9) deviennent comme suit:

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-pk_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$[HCO_3^-]\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-pk_2} + 10^{pk_1-pH}}$$

$$[CO_3^{2-}]\% = \frac{100}{1 + 10^{pk_2-pH} + 10^{pk_1+pk_2-2pH}}$$

On remarque que le pourcentage de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} dépendent uniquement du pH.



Dans les prochains chapitres, il sera discuté comment la composition des eaux naturelles peut être comprise sur la base des équilibres qui s'établissent entre l'eau, le CO_2 atmosphérique et les différents minéraux présents dans les roches.

CHAPITRE II
MÉTHODES D'ANALYSE

METHODES D'ANALYSE

II. 1. Introduction

L'analyse est indispensable à la connaissance de la composition d'une eau et à l'élaboration d'un projet d'installation de traitement d'eaux ainsi que pour le contrôle de son fonctionnement et l'appréciation de la qualité de l'eau traitée (sortie station, réseaux, milieu naturel). Les progrès incessants des techniques analytiques permettent d'améliorer la connaissance des constituants des eaux et de leurs effets.

Devant un problème d'analyse, je cherche les éléments d'information me permettant de connaître les principes constituants de mon échantillon.

Dans toute analyse, il faut répondre à deux questions : Qualitative (quoi ?) et Quantitative (combien ?)

II. 2. Méthodes d'analyse

La caractérisation de la composition des eaux fait appel à différentes techniques.

II. 2. 1. Méthodes volumétriques

De nombreux paramètres sont déterminés par volumétrie (alcalinité, dureté totale, dureté calcique, chlorures...).

Par définition, il s'agit de la mesure d'un volume d'une solution titrée proportionnel à l'élément recherché. Les réactions mises en œuvre peuvent être :

II. 2. 1. 1. Neutralisation acide base

Lors de la détermination du titre alcalimétrique (TA), et du titre alcalimétrique Complet (TAC) par exemple, l'acide titré utilisé est l'acide sulfurique. Des indicateurs colorés ont été choisis en fonction du pH de leurs virages.

II. 2. 1. 2. Complexométrie

La dureté ou le titre hydrotimétrique (TH) est déterminé par la complexation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec une solution titrée complexante EDTA. La fin de réaction est également colorimétrique.

II. 2. 1. 3. Précipitation

L'exemple de la précipitation des ions chlorures sous forme de chlorure d'argent par une solution titrée de nitrate d'argent peut être cité. La fin de réaction est mise en évidence par la couleur rouge du précipité de chromate d'argent.

II. 2. 1. 4. Oxydoréduction

Dans les cas de l'oxydabilité au permanganate et de la DCO, les oxydants permanganate et bichromate de potassium sont introduits en excès par rapport aux matières organiques

réductrices que l'on cherche à titrer. Un réducteur titré (sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par exemple) permet de doser l'oxydant restant. La fin de réaction est une nouvelle fois indiquée par un changement de coloration.

II. 2. 2. Méthode gravimétrique

Son principe est basé sur la mesure d'une masse égale ou directement proportionnelle à l'élément recherché. Parmi les applications, la mesure des MES, après séparation solide-liquide, est un exemple. La détermination des ions SO_4^{2-} peut être effectuée par précipitation de BaSO_4 . Ces méthodes sont évidemment limitées par la précision des balances.

II. 2. 3. Méthodes spectroscopiques

Les analyses, initialement faites avec des réactions chimiques (dosage) élément par élément, sont maintenant faites avec des méthodes physiques ou physico-chimiques.

Tous les moyens d'analyse sont équipés par l'ordinateur et chaque résultat est la moyenne de quelques milles essais.

II. 2. 3. 1. Spectrométrie d'absorption moléculaire

C'est la méthode analytique la plus utilisée en analyse d'eau. Elle nécessite la mise en œuvre préliminaire d'une réaction colorée spécifique de l'élément recherché. Elle s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de la lumière incidente; la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché (loi de Beer-Lambert). Cette technique a permis la mesure de nombreux paramètres (silice, ammonium, nitrate, etc.).

Cependant, beaucoup d'éléments, en particulier ceux possédant une toxicité, ne se retrouvent dans l'eau qu'à des teneurs très faibles, d'où l'intérêt de méthodes complémentaires pour le dosage des traces.

II. 2. 3. 2. Spectrométrie d'émission de flamme (ou photométrie de flamme)

La spectrométrie d'émission de flamme a eu le grand avantage de permettre le dosage des métaux alcalins et alcalinoterreux comme le sodium, le potassium, le strontium et le lithium. Plus précise, plus simple elle est surtout plus rapide que les méthodes classiques comportant de longues manipulations susceptibles d'introduire des erreurs importantes.

La pulvérisation d'une solution d'eau contenant des métaux dans une flamme se caractérise par une décomposition et une dissociation à l'état atomique des traces métalliques. Les atomes des métaux sont ainsi excités thermiquement par la flamme, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation dont la longueur d'onde est spécifique de l'élément recherché et dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration (figure II.1).

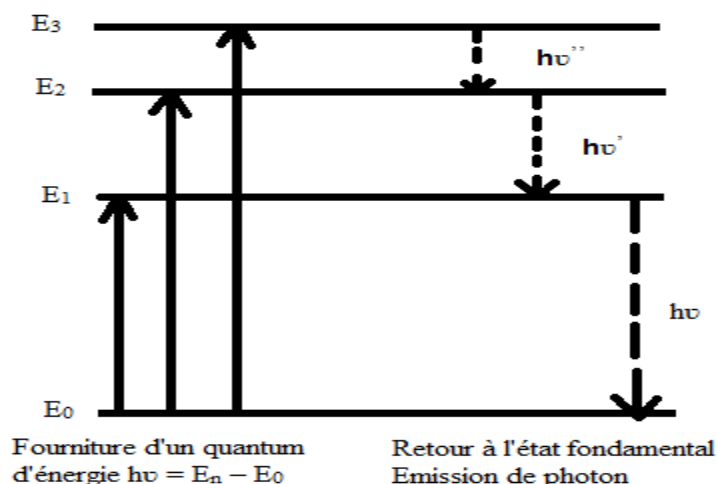


Figure II.1 : Emission de photons

II. 2. 3. 3. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique avec (figure II.2) ou sans flamme a très remarquablement étendu les possibilités des méthodes précédentes, tant pour les éléments prédominants dans l'eau comme le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, que pour ceux susceptibles d'être rencontrés à l'état de traces comme le chrome, le cuivre, le fer, le manganèse, le zinc, le lithium, etc. Cette technique séduisante par sa sensibilité et sa rapidité s'est répandue en fonction des améliorations des caractéristiques des appareillages et de l'adaptation de leur prix de revient.

Le principe de base de cette méthode repose sur la mesure d'absorption d'une radiation lumineuse par une substance ramenée à l'état d'atomes libres. Cette absorption est proportionnelle à la concentration en cation (des métaux de transition en particulier) contenue dans l'échantillon d'eau.

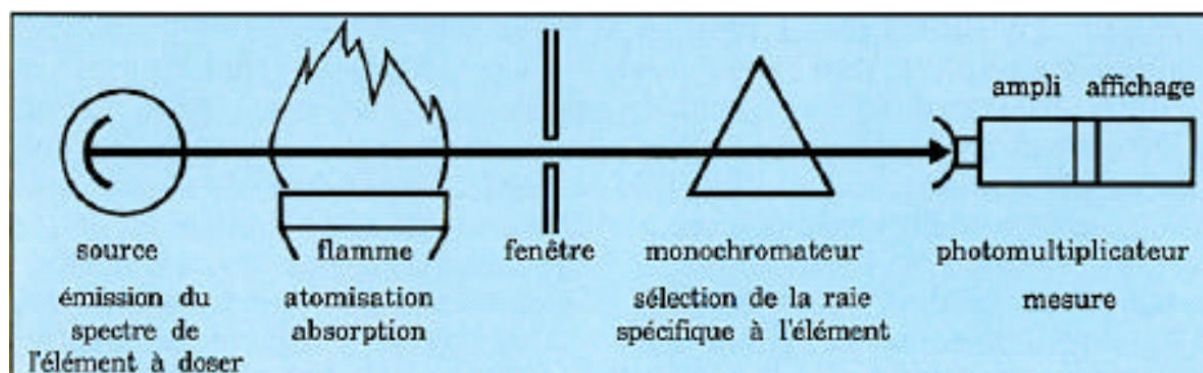


Figure II.2 : Principe de la Spectrométrie d'absorption atomique

II. 2. 3. 4. Spectrophotométrie d'absorption ultraviolet (UV) et infrarouge (IR)

Dans le domaine de l'eau, ces techniques sont surtout utilisées pour quantifier des familles de matière organique. La mesure de l'**absorption UV à 254 nm** est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons. La même mesure à d'autres longueurs d'onde complète l'examen. La mesure du carbone organique total (COT) fait intervenir une minéralisation du carbone organique par oxydation chimique et UV ou par combustion et une détection du CO₂ par IR. La limite de détection de la méthode est de 0,2 mg.l⁻¹ et la précision est de 10 %.

L'**indice CH₂** permet de mesurer les pollutions par les hydrocarbures, on fait en général appel à une technique fondée sur l'absorption des liaisons - CH, - CH₂, - CH₃, dans le domaine infrarouge compris entre les nombres d'ondes 2800 et 3000 cm⁻¹.

II. 2. 4. Méthodes chromatographiques

II. 2. 4. 1. Chromatographie ionique (CI)

La chromatographie ionique ou chromatographie des ions en phase liquide est un procédé apparenté à la chromatographie liquide haute performance (HPLC) mais elle possède des particularités notables principalement au niveau de la séparation et des modes de détection.

Les systèmes commerciaux développés à ce jour se révèlent très fiables, très précis et d'utilisation relativement simple. Mais une configuration analytique donnée ne permet de doser qu'un nombre limité de composés ioniques dans une gamme de concentration définie. Elle est adaptée à l'analyse des anions et des cations dans les eaux.

Le principe de séparation de l'HPLC repose sur la distribution des solutés entre deux (2) phases non miscibles : une phase stationnaire contenue dans une colonne sous forme d'un solide finement divisé et une phase mobile qui traverse cette colonne et entraîne l'échantillon contenant le mélange à analyser (figure II.3). La phase mobile (éluant) tend à entraîner les espèces à séparer alors que la phase stationnaire tend à les ralentir par la mise en jeu d'interactions divers. Les solutés sont injectés à une extrémité de la colonne et détectés en sortie de la colonne par un détecteur approprié. Ils sont identifiés par le temps mis pour parcourir la longueur de la colonne (temps de rétention ou temps moyen des essais).

Dans le cas de la chromatographie ionique (CI), le procédé physicochimique utilisé pour la séparation des ions est l'échange d'ions. Le mécanisme de cette séparation par échange d'ions repose sur une compétition entre des ions de même charge présents respectivement dans l'échantillon et dans la phase mobile vis-à-vis du groupement fonctionnel de la phase stationnaire de charge opposée.

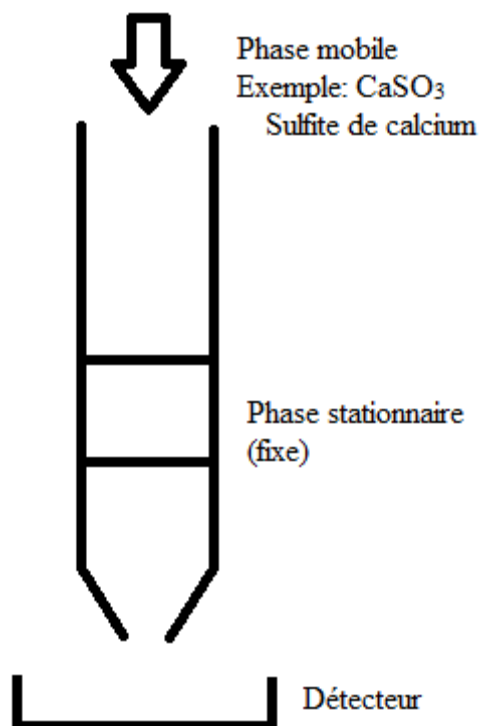


Figure II.3 : Schéma de l'HPLC

II. 2. 4. 2. Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (SM)

L'utilisation d'un couplage CG-SM (chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse) permet le dosage des différentes familles de composés chromatographiables en phase gazeuse en utilisant un seul solvant d'extraction (ex.: le dichlorométhane) et une seule séparation chromatographique. Les composés sortant du chromatographe sont fragmentés par un bombardement d'électrons (figure II.4). L'ensemble des ions détectés (masse/charge) constitue le spectre caractéristique de la molécule (figure II.5). L'ordinateur vient au secours du technicien pour l'exploitation des spectres. Ce détecteur est le plus performant car il permet une identification des molécules même en cas de mauvaise séparation sur la colonne, d'où l'intérêt de la spectrométrie de masse par rapport aux détecteurs spécifiques.

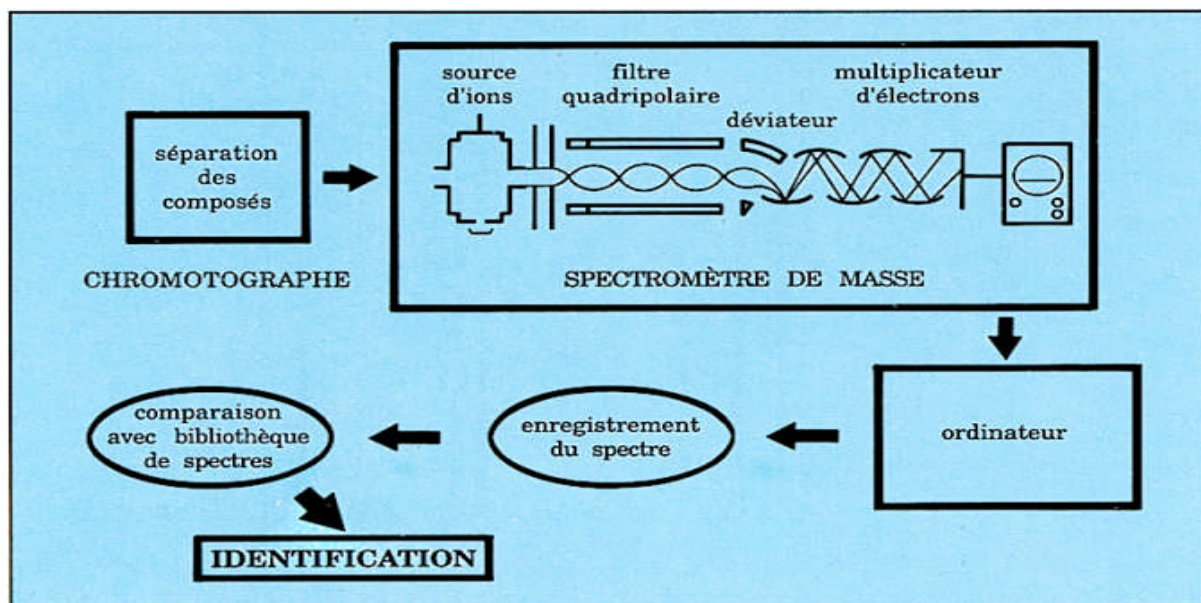


Figure II.4: Principe de la spectrométrie de masse

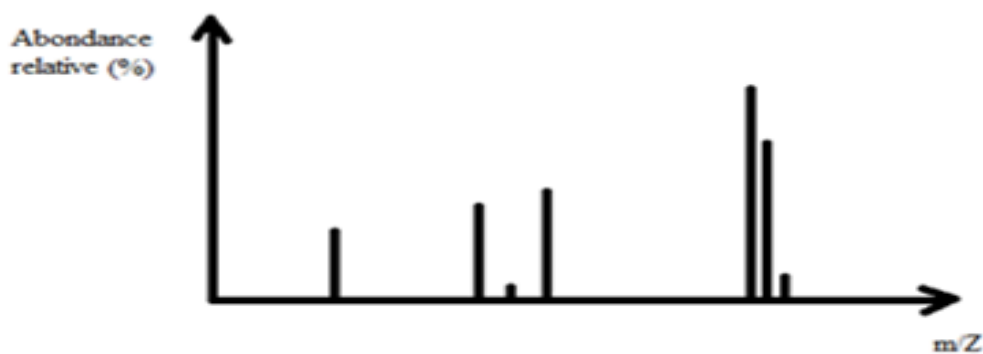


Figure II.5: Spectre de masse

Dans l'annexe 1 sont donnés des renseignements généraux sur les techniques analytiques les plus utilisées des différents paramètres des eaux potables, des eaux d'irrigations et des eaux de rejets.

CHAPITRE III
CLASSIFICATION HYDROCHIMIQUE
DES ÉLÉMENTS ET PARAMÈTRES
UTILISÉS

CLASSIFICATION HYDROCHIMIQUE DES ELEMENTS ET PARAMETRES UTILISES

Dans les études hydrochimiques la matrice des éléments chimiques à prendre en compte comporte les paramètres et espèces chimiques suivants : température, pH, turbidité, dureté, SO_4^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} , F^- , NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- et Na^+ et d'autres paramètres de pollution.

III. 1. Eléments chimiques

Les eaux naturelles contiennent toujours des sels minéraux et une grande part de l'analyse chimique d'une eau consiste à doser les cations et les anions les plus abondants, appelés éléments majeurs. D'autres substances peuvent être présentes dans l'eau, mais généralement à des teneurs beaucoup plus faibles, ce sont des éléments mineurs.

III. 1. 1. Eléments majeurs

- **Anions** : HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate (bicarbonate), Cl^- : ion chlorure, SO_4^{2-} : ion sulfate. Parfois : NO_2^- : ion nitrite, NO_3^- : ion nitrate, PO_4^{3-} : ion phosphate, F^- : ion fluorure
- **Cation** : Ca^{2+} : ion calcium, Mg^{2+} : ion magnésium, Na^+ : ion sodium, K^+ : ion potassium.

III. 1. 2. Eléments mineurs

- **Métaux** : Fe : fer, Mn : manganèse, Pb : plomb...
- **Isotopes** : ^{18}O , D (^2H) : deutérium, T (^3H) : tritium...
- **Organiques** : hydrocarbures (C_xH_y).
- **Autres** : oxygène dissous
- **Pesticides** : tout produit destiné à lutter contre des parasites animaux et végétaux des cultures.

III. 2. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres utilisés pour la caractérisation chimique des eaux naturelles sont des grandeurs mesurables expérimentalement. Leurs valeurs nous renseignent sur l'état de notre eau, sa composition qualitative et quantitative et son degré de pollution.

III. 2. 1. Température (T)

La température caractérise l'état thermique de l'eau, et elle joue un rôle important dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels, dans l'augmentation de l'activité chimique et bactérienne et dans l'évaporation des eaux. Elle varie en fonction de la température extérieure (l'air), des saisons, de la nature géologique et de la profondeur du niveau d'eau par rapport à la surface du sol.

III. 2. 2. Conductivité électrique (CE ou γ)

La conductivité électrique d'une eau (γ) est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm.

La conductivité représente l'un des moyens de valider les analyses physico-chimiques de l'eau, en effet des contrastes de conductivité mesurés sur un milieu permettent de mettre en évidence des pollutions, des zones de mélange ou d'infiltration.

La conductivité est également fonction de la température de l'eau, elle est plus importante lorsque la température augmente. Elle sert aussi d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau, elle est donc corrélable à la minéralisation de celle-ci (Sels dissous → conductivité élevée).

La conductivité s'exprime en micro siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

La minéralisation globale correspond à la concentration en sels minéraux dissous.

La minéralisation de l'eau est en fonction de la géologie des terrains traversés. D'une façon générale, elle est plus élevée dans les eaux souterraines que dans les eaux superficielles.

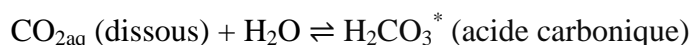
Les eaux très minéralisées, du fait de leur teneur en sels dissous, semblent bien contribuer à l'homéostasie de l'homme et surtout de l'enfant ; cependant, elles peuvent poser des problèmes endocriniens très complexes.

III. 2. 3. Potentiel hydrogène (pH)

Le pH est relié à l'activité en proton par la relation : $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$

La mesure préalable du pH de l'eau permet de savoir si celle-ci contient ou non des acides forts libres ou si elle ne contient que du dioxyde de carbone (elle nous renseigne sur le CO_2 dissous).

La présence d'acides forts libres se caractérise par un pH de l'eau inférieur à 4.5 – 4.3.



La présence de CO_2 libre à une concentration mesurable se caractérise par un pH entre 4.5 et 8.3.

Le dioxyde de carbone dissous est toujours présent dans les eaux naturelles à des concentrations variables selon l'origine géologique ou environnementale de l'eau.

III. 2. 4. Potentiel d'oxydoréduction eH (E_H)

La valeur du potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox eH dépend principalement de la teneur en oxygène dissous. On parle de couple Ox / Red.

Exemple : $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ($E_H^\circ = 1.23 \text{ V}$). On mesure eH par rapport à une électrode de référence.

D'autres couples pourront intervenir sur la valeur de eH, comme les couples Ox / Red de certains métaux (Fe, Mn) et la présence éventuelle de réactifs oxydants (chlore, ozone, etc).

Comme les potentiels standards d'oxydoréduction sont toujours rapportés à la référence du potentiel standard nul du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, les potentiels sont généralement symbolisés par E_H .

III. 2. 5. Turbidité

La turbidité est un paramètre organoleptique et une expression des propriétés optiques d'une eau à absorber ou/et à diffuser la lumière. Elle est due à la présence des matières en suspension finement divisées (colloïdales) : argiles, limons, etc. Les désagréments causés par une turbidité auprès des usagers est relative : certaines populations habituées à consommer une eau très colorée n'apprécient pas les qualités d'une eau très claire. Cependant, une turbidité forte peut permettre à des micro-organismes de se fixer sur les particules en suspension : la qualité bactériologique d'une eau turbide est donc suspecte.

Il est recommandé d'effectuer la mesure de la turbidité aussi rapidement que possible après prélèvement ; sinon l'échantillon doit être conservé à l'obscurité pour une durée maximale de 24 h, toute conservation prolongée peut provoquer des modifications irréversibles de la turbidité. La turbidité se mesure en unité néphelométrique (NTU).

La clarification de l'eau se fait en se référant à l'eau potable.

III. 2. 6. Dureté

La dureté ou titre hydrotimétrique (TH) représente la somme des cations alcalinoterreux (ions positifs) sauf les monovalents (Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+), 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 terme générique de dureté tient son origine dans l'utilisation de l'eau dans le lavage du linge. Une eau est « dure » pour la lessive si elle nécessite l'emploi de beaucoup de savon pour obtenir la mousse. Une relation peut être réalisée entre la dureté de l'eau et la mousse formée par adjonction de savon. C'est la méthode **BOUTRON-BOUTET** qui mesure la dureté à l'aide d'une solution de savon étalon. Si l'eau est « dure », il faudra beaucoup de savon pour faire mousser. Au contraire, si l'eau est très « douce », il sera difficile de se rincer avec 1 ° hydrotimétrique correspond à 10 mg/L de carbonate de calcium (tartre) (Tableau III.1).

Une eau très dure présente des inconvénients d'utilisation, tels que la diminution des propriétés des détergents des lessives, savons et les dépôts de tartre sur les parois des canalisations d'eau.

Une eau trop douce est une eau corrosive. Elle attaque les parois des canalisations d'eau et contribue à la dégradation de la qualité de l'eau à la suite de la dissolution de métaux lourds tels que le plomb.

La dureté s'exprime en ppm ou mg/l de CaCO_3 ou en degrés français (°f) : 1°f = 10 ppm de CaCO_3 .

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

-soit par calcul à partir de la teneur en Ca et Mg.

$$\text{TH}(\text{°f}) = 5x\left(\frac{2[\text{Ca}]\text{mg/l}}{40.08} + \frac{2[\text{Mg}]\text{mg/l}}{24.31}\right)$$

Un degré français correspond à 4 mg de calcium ou 2.4 mg de magnésium par litre d'eau.

Tableau I.1: Classification des eaux en fonction de leurs duretés.

| Degré Français (°f) | Qualité |
|---------------------|----------------------|
| 0 à 5 | Eau très douce |
| 5 à 12 | Eau douce |
| 12 à 25 | Eau moyennement dure |
| 25 à 32 | Eau dure |
| > 32 | Eau très dure |

L'eau destinée à la consommation humaine ne doit pas être agressive. En cas de dureté excessive, il faut un adoucissement.

III. 2. 7. Indice de Rysnar

L'indice de Rysnar est un indice empirique:

$$\mathbf{I_r = 2pH_s - pH}$$

Avec pH_s = pH de saturation calculé à l'aide du diagramme *Hoover-Langelier*.

- Si pH de l'eau > pH_s , on a l'**entartrage**.
- Si pH de l'eau < pH_s , on a la **dissolution du CaCO₃**

pH_s est fonction :

- du TAC : plus TAC est élevé, plus pH_s est faible
 - du TH Ca : plus TH Ca est élevé, plus pH_s est faible
 - la température : plus la T° est élevée, plus pH est faible
 - la salinité totale : plus la salinité est faible, plus il y a entartrage
- si $I_r < 6$, eau à tendance incrustante
 - si $I_r > 6$, eau à tendance corrosive

III. 2. 8. Alcalinité

A l'inverse de l'acidité, l'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Dans les eaux naturelles, l'alcalinité résulte le plus généralement à la présence d'hydrogencarbonates, carbonates et hydroxydes (figure I.2).

III. 2. 8. 1. Titre alcalimétrique hydroxyde (TAOH)

Le titre alcalimétrique hydroxyde (TAOH), mesure les hydroxydes.

III. 2. 8. 2. Titre alcalimétrique (TA)

Le titre alcalimétrique (TA), mesure les hydroxydes et la moitié des carbonates. On détermine le TA par neutralisation avec un acide fort (H_2SO_4 ou HCl), en présence d'un indicateur coloré (phénolphthaléine).

$$TA = [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$\text{Si } pH > 8.3 \rightarrow TA \neq 0, \text{ si } pH < 8.3 \rightarrow TA = 0$$

III. 2. 8. 3. Titre alcalimétrique complet (TAC)

Le titre alcalimétrique complet (TAC) mesure la totalité des hydroxydes et des carbonates. Le TAC est déterminé par neutralisation de toute l'alcalinité par un acide fort, en présence d'un indicateur coloré (Hélianthine).

$$TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

$$TAC = TA + [HCO_3^-]$$

$$\text{Si } TA = 0 \rightarrow TAC = [HCO_3^-], (pH < 8.3)$$

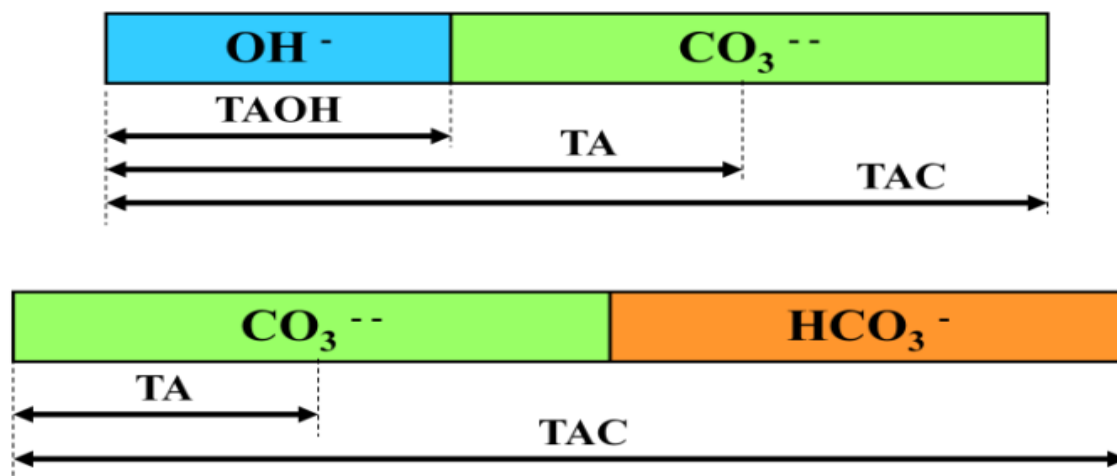


Figure I.2 : Titres alcalimétriques TA, TAC, TAOH

III. 3. Paramètres chimiques

III. 3. 1. Calcium (Ca^{2+})

La présence des ions Ca^{2+} dans l'eau indique, soit une dissolution des formations carbonatées, calcite (CaCO_3), dolomie [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] ou bien la dissolution des formations évaporitiques, gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) et anhydrite (CaSO_4).

III. 3. 2. Magnésium (Mg^{2+})

Le magnésium est un élément très abondant, il est souvent présent dans les roches évaporitiques (sel de Mg), la carnallite ($\text{KMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), la kiesérite ($\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$), et carbonatés, la dolomie [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$]

III. 3. 3. Sodium (Na^+)

L'origine de cet élément est liée principalement à la dissolution des formations salifères très solubles telle que l'halite, couramment appelée sel gemme (NaCl).

III. 3. 4. Potassium (K^+)

Les fortes teneurs en potassium peuvent être observées dans les eaux des formations argileuses et dans les eaux ayant traversées des formations évaporitiques riches en Sylvine (KCl), et carnallite ($\text{KMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$).

III. 3. 5. Chlorures (Cl^-)

Ils sont toujours présents dans les eaux naturelles en proportions très variables, leur présence dans l'eau souterraine résulte de la dissolution des sels naturels par la dissolution de la sylvite (KCl) et de l'halite (NaCl).

III. 3. 3. Sodium (Na^+)

L'origine de cet élément est liée principalement à la dissolution des formations salifères très solubles telle que l'halite, couramment appelée sel gemme (NaCl).

III. 3. 4. Potassium (K^+)

Les fortes teneurs en potassium peuvent être observées dans les eaux des formations argileuses et dans les eaux ayant traversées des formations évaporitiques riches en Sylvine (KCl), et carnallite ($\text{KMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$).

III. 3. 5. Chlorures (Cl^-)

Ils sont toujours présents dans les eaux naturelles en proportions très variables, leur présence dans l'eau souterraine résulte de la dissolution des sels naturels par la dissolution de la sylvite (KCl) et de l'halite (NaCl).

III. 3. 6. Bicarbonates (HCO_3^-)

Les ions bicarbonates se forment à partir de la dissolution des minéraux carbonatés

III. 3. 7. Sulfates (SO_4^{2-})

La présence des sulfates est généralement liée au lessivage des formations évaporitiques, tel que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) et l'anhydrite (CaSO_4), ils peuvent provenir également de l'oxydation du baryum.

III. 3. 8. Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs: la température, la pression et la force ionique du milieu. La concentration en oxygène dissous est exprimée en ($\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$).

III. 4. Paramètres chimiques de pollution

III. 4. 1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO), exprimée en mg.l^{-1} , est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quelque soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant en fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives et des possibilités de l'oxydation.

III. 4. 2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5)

La demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO_5) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques.

III. 4. 3. Nitrates (NO_3^-)

L'ion nitrate est la forme oxydée de l'azote, les sources naturelles de nitrate sont principalement la pluie et les interactions avec le sol et la végétation, l'origine artificielle des nitrates sont les contaminations par des engrais et les rejets domestiques.

III. 4. 4. Nitrites (NO_2^-)

Les nitrites représentent la forme du passage entre les nitrates et l'ammonium. Il s'agit d'une forme toxique.

III. 4. 5. Ammonium (NH_4^+)

L'Ammonium est la forme d'azote la plus toxique, sa présence dans l'eau est liée à une contamination urbaine ou industrielle.

III. 4. 6. Phosphates (PO_4^{3-}) :

L'origine des phosphates dans les eaux est liée aux rejets urbains ou à la dissolution des engrais chimiques utilisés en agriculture.

III. 5. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est toute modification de sa composition physique, chimique et/ou biologique qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. L'agent polluant quel que soit sa nature provoque soit un gêne ou une contamination du milieu.

III. 5. 1. Sources de pollution de l'eau

Les principales sources de pollution reçue par les écosystèmes aquatiques sont : la pollution domestique et urbaine, la pollution industrielle, la pollution agricole et la pollution naturelle.

III. 5. 1. 1. Pollution domestique et urbaine

Les zones urbaines sont à l'origine de la pollution de l'eau, causée par ses habitants et leurs activités. La pollution est issue des différents usages domestiques et collectifs de l'eau. Les eaux usées évacuées, constituent des effluents chargés en détergents, graisses, solvants, débris organiques et contenant également une pollution microbiologique (germes fécaux).

III. 5. 2. Pollution industrielle

Elle provient des usines et elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité des polluants, selon l'utilisation de l'eau tels que :

- Les hydrocarbures (raffinerie)
- Les métaux (traitement de la surface)
- Les acides, les bases, les produits chimiques divers (industries chimique)
- L'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques)
- les matières radioactives (centres nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

Il peut y avoir un effet toxique sur les organismes vivants, par l'accumulation de certains éléments dans les denrées alimentaires tels que les métaux et les pesticides.

III. 5. 3. Pollution agricole

L'agriculture utilisent divers produits dont certains présentent ou peuvent présenter des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux, il s'agit principalement :

- Des engrais chimiques azotés et phosphorés
- Des produits phytosanitaires destinés à protéger les cultures

Ces produits, parfois toxiques lorsqu'ils sont utilisés en excès, vont contaminer en période de pluie les eaux de surfaces et les eaux souterraines par infiltration.

III. 5. 4. Pollution Naturelle

Divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de la pollution comme l'éruption volcanique, le contact avec des filons géologiques (métaux, arsenic), la source thermo minérale, etc.

III. 6. Différents types de Polluants

Les composés polluants pour l'eau sont ceux qui rendent l'eau impropre ou qui changent de manière négative d'autres propriétés de l'eau. On peut citer quatre catégories des polluants :

➤ Polluants organiques

Ce sont des produits rejetés par des êtres vivants : feuilles mortes, débris végétaux (reste des végétaux brisés), excréments (toutes les matières naturellement évacuées par un organisme animal, sous forme solide ou liquide : matières fécales, urine, sueur...), déchets alimentaires.

Présents en quantité trop importante, les polluants organiques ne peuvent être entièrement biodégradés. Ils peuvent nuire à la qualité des cours d'eau.

➤ Nutriments

Ce sont des éléments nécessaires à la croissance des plantes, principalement le phosphore et l'azote dont les atomes sont présents dans de nombreux composés minéraux naturels, mais aussi dans de nombreux produits de synthèse tels qu'engrais, détergents et insecticides.

Présents en excès dans le milieu aquatique, ils provoquent un développement anormal de certaines catégories de végétaux (algues, plantes aquatiques), dont la décomposition, en fin de vie, consomme de grandes quantités d'oxygène, conduisant au phénomène d'eutrophisation (étouffement) au détriment des organismes aérobies, en particulier les poissons.

➤ Polluants toxiques

Les produits chimiques (plomb, mercure, hydrocarbures, etc) ont un effet toxique direct sur les êtres vivants.

➤ Contaminants microbiologiques

La pollution microbiologique est une autre forme de pollution organique. Les déchets organiques contiennent des germes pathogènes (virus, bactéries ou parasites) véhiculés par l'eau. Ces germes pathogènes peuvent provoquer des maladies, tant pour la faune (poissons, insectes...) et la flore (espèces végétales) que pour l'homme.

III. 7. Conséquences de la pollution

III. 7. 1. Conséquences de la pollution sur la vie aquatique

Les conséquences de la pollution des milieux aquatiques sont multiples. Le tableau ci-dessous résume les effets de quelques polluants sur l'écosystème aquatique.

| Nature de la pollution | Effet sur l'environnement |
|---|---|
| Pollution organique biodégradable | Leur dégradation par voie microbienne consomme de l'oxygène dissous, ce qui entraîne l'asphyxie du milieu et la mort de la faune |
| Pollution azotée et phosphatée | Cause l'eutrophisation qui asphyxie le milieu |
| Pollution organique non biodégradable (toxique) | Notamment les hydrocarbures qui s'accumulent et enrobent les plantes, les bergers, stoppant leurs échanges vitaux et interdisant le développement de la faune et la flore. Lorsqu'ils forment un film de surface, ils s'opposent à l'oxygénation naturelle de l'eau |
| Matières en suspension (MES) | Réduisent la transparence et empêchent la pénétration de la lumière, ce qui freine la photosynthèse. Conduisent aussi à des fermentations contribuant aux carences en oxygène, et ont des effets mécaniques sur les poissons par colmatages des branchies |
| Pollution saline | Conduit à des chocs osmotiques qui perturbent la faune et la flore |
| Pollution thermique | Les variations thermiques influent sur la solubilité de l'oxygène |
| Pollution radioactive | Elle peut être très acide et perturbe l'environnement |

III. 7. 2. Conséquences de la pollution sur la vie humaine

Les maladies liées à l'eau sont de plus en plus répandues, et elles présentent des variations considérables sur le plan de leur nature et de leur mode de transmission.

On peut les répartir en trois catégories :

1. Les maladies à transmission hydrique (MTH) causées par les micro-organismes fécaux-oraux et les substances toxiques.
2. Les maladies à support hydrique dues aux organismes aquatiques.
3. Les maladies transmises par les nombreux vecteurs vivants sur l'eau (moustiques, mouche et tsé-tsé) dont les plus graves affections sont représentées par le paludisme et la fièvre jaune.

Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites, les champignons, les algues et les insectes.

III. 8. Prévention de la pollution

La seule approche efficace pour lutter contre la pollution des eaux est la prévention, car l'application des mesures correctives à des ressources aquifères (eaux stockées dans des roches poreuses et/ou fissurées) contaminées est très coûteuses et même souvent impossibles.

L'approche choisie requiert la connaissance des sources de contamination, la construction de stations d'épuration adoptées et conformes aux normes et l'utilisation appropriée des sols.

Exercice III.1:

On mesuré en laboratoire les concentrations des principaux ions présents dans une eau. Les résultats sont les suivants :

$$\text{Ca}^{2+} = 267.6 \text{ mg/l}, \text{Mg}^{2+} = 85.53 \text{ mg/l}, \text{Na}^+ = 323.25 \text{ mg/l}$$

$$\text{HCO}_3^- = 160.23 \text{ mg/l}, \text{SO}_4^{2-} = 837.6 \text{ mg/l}, \text{pH} = 7.24$$

1. Quelles sont les expressions de ces concentrations en équivalents de CaCO_3 ?
2. Calculer la dureté totale en meqg/l, en F° et en équivalents de CaCO_3 ?
3. Calculer la dureté permanente en $^\circ f$?

En donne les masses molaires : $\text{Ca}^{2+} = 40$, $\text{Mg}^{2+} = 24$, $\text{C} = 12$, $\text{O}^{2-} = 16$, $\text{H}^+ = 1$.

Solution III.1:

1. les concentrations des ions (anions et cations) peuvent être exprimées en concentrations équivalentes de CaCO_3 . Surtout pour les calculs nécessaires à l'élaboration des procédés d'adoucissement. On réalise cette transformation à l'aide de l'expression suivante :

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{Cx50}{Me}$$

Où :

C_{CaCO_3} : Concentration de l'ion (mg/l de CaCO_3)

C : Concentration de l'ion (mg/l)

Me : Masse équivalente de l'ion (masse atomique divisée par la valence)

D'où :

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{267.6 \times 50}{20} = 669 \text{ mg.l}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3, \text{Mg}^{2+} = \frac{85.53 \times 50}{12} = 356.5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3$$

$$\text{Na}^+ = \frac{323.25 \times 50}{23} = 702.72 \text{ mg.l}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3, \text{HCO}_3^- = \frac{160.23 \times 50}{61} = 131.33 \text{ mg.l}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3$$

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{837.6 \times 50}{48} = 872.5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ de } \text{CaCO}_3$$

2. La dureté totale en meqg/l, F° et en équivalents de CaCO_3

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 13.38 \text{ méqg/l} + 07.13 \text{ méqg/l} = 20.51 \text{ méqg/l} = 102.55 F^\circ = 1025.5 \text{ mg/L de } \text{CaCO}_3.$$

3. La dureté permanente en mg/L de CaCO_3

TH = Dureté temporaire + Dureté permanente \Rightarrow Dureté permanente = TH - Dureté temporaire
 On a pH = 7.24, pH < 8.3 \Rightarrow TA = 0

Donc, Dureté temporaire = $[\text{HCO}_3^-]$ = 131.33 mg/L de CaCO_3

Dureté permanente = 1025.5 - 131.33 = 894.17 mg/L de CaCO_3

- La dureté temporaire provient des carbonates et bicarbonates
- La dureté permanente provient des sulfates, chlorures, nitrates, etc.

Exercice III.2:

Sur l'étiquette d'une eau minérale, nous avons les indications suivantes :

| Substance | Composition moyenne en mg/l |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Hydrogénocarbonate ou bicarbonate | 403 |
| Sodium | 14 |
| Sulfate | 1479 |
| Calcium | 555 |
| Nitrate | 3.9 |
| Magnésium | 110 |
| pH | 7.0 |

1. Donner le nom des deux ions responsables de la dureté d'une eau.
2. Calculer la dureté de cette eau en °f.
3. Comment peut-on qualifier cette eau minérale ? Justifier.

Solution III.2:

1. Les ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} sont responsable de la dureté de l'eau. Ce sont des cations car ils portent des charges positives.

2. Calcul de la dureté

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 555/40 + 110/24 = 13.9 + 4.6 = 18.5 \text{ mmol/l} = 37 \text{ meqg/l}$$

$$1 \text{ °f} = 1/5 \text{ meqg/l} \text{ ou } 1 \text{ meqg/l} = 5 \text{ °f} \Rightarrow \text{TH} = 37 \times 5 = 185 \rightarrow \text{TH} = 185 \text{ °f}$$

3. Cette eau est très dure, TH > 32 °f mais elle reste de consommation (pH = 7).

Remarque : Une eau dure n'est en rien nocive mais provoque quelques désagréments : mousse moins, implique la formation de tartre.

Exercice III.3:

Nous avons un échantillon de 100 ml d'une eau de barrage traitée avec de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Un dosage est réalisé, au laboratoire, sur cette eau par neutralisation avec H_2SO_4 (0.02N), en

présence de phénolphtaléine, le volume versé d'acide est 15 ml. En présence d'hélianthine ; le volume versé depuis le début est 26 ml.

- Déterminer l'alcalinité (TA, TAC) de cet échantillon d'eau.

Solution III.3:

Au moment de neutralisation, on a $N_a V_a = N_b V_b$ (a : acide, b : base)

➤ En présence de la phénolphtaléine, le $TA = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$

Au point de équivalent : $N_a V_a = N_b V_b \Rightarrow N_b = \frac{N_a V_a}{V_b}$

$N_a = 0.02 \text{ eqg/l}$, $V_a = 15 \text{ ml}$, $V_b = 100 \text{ ml}$

$N_b = \frac{0.02 \times 15}{100} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, donc $N_b = 3 \text{ meqg/l}$

$TA = \text{concentration des bases} = 3 \text{ meqg/l}$

$TA = 3 \times 5 = 15 \rightarrow TA = 15 \text{ °f}$

➤ En présence de l'hélianthine, le $TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

Au point de équivalent : $N_a V_a = N_b V_b$, on atteint un pH de 4.6.

$N_a = 0.02 \text{ eqg/l}$, $V_a = 26 \text{ ml}$, $V_b = 100 \text{ ml}$

$N_b = \frac{0.02 \times 26}{100} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, donc $N_b = 5.2 \text{ meqg/l}$

$TAC = 5.2 \times 5 = 26 \rightarrow TAC = 26 \text{ °f}$

CHAPITRE IV
SYSTÈME CARBONATE

SYSTEME CARBONATE

IV. 1. Introduction

Le dioxyde de carbone occupe une position centrale dans le cycle géochimique (le processus de transport et de transformation cyclique d'un élément ou composé chimique entre les grands réservoirs que sont la géosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère, dans lesquels se trouve la biosphère) du carbone, du soufre et de l'oxygène. Bien qu'il ne représente qu'un tout petit réservoir dans l'atmosphère, il joue un rôle primordial dans la biosphère et il occupe une position centrale pour l'altération des roches, la composition des ions majeurs dans les eaux et la production de biomasse. Les réactions du CO_2 avec les roches conduisent à des réactions acide-base globales qui contribuent à la régulation de nombreux éléments dans l'atmosphère, les océans, les eaux de surface et eaux souterraines. Le CO_2 provenant de l'atmosphère est transformé en biomasse au cours de la photosynthèse. La respiration des organismes aquatiques et terrestres conduit au rejet de CO_2 dans l'atmosphère. Une part essentielle du carbone est transportée dans l'hydrosphère. La combustion du carbone à partir des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz...) a pour conséquence l'augmentation de la teneur en CO_2 de l'atmosphère. La figure IV.1 schématise le cycle du carbone.

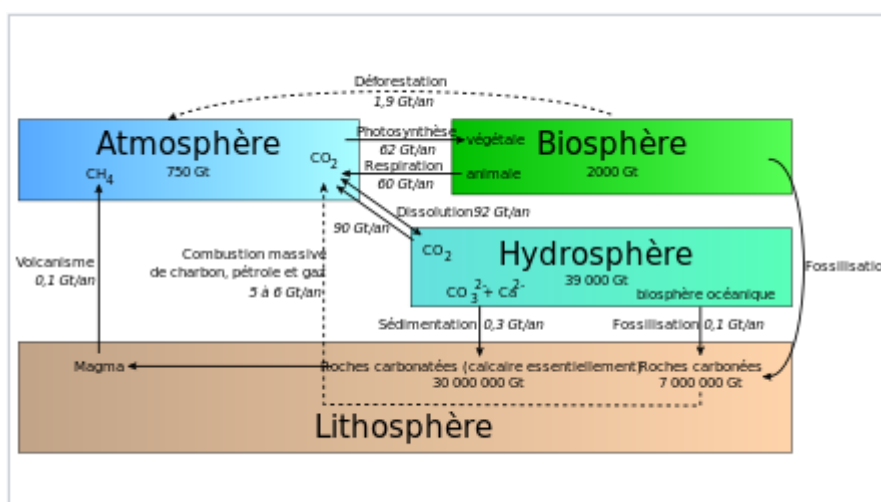


Figure IV.1 : Schéma du cycle du carbone

IV. 2. Carbone dans l'hydrosphère

Dans l'hydrosphère, l'eau est en contact avec l'air contenant du CO_2 et avec le CaCO_3 des roches. Les équilibres entre l'eau, l'air et les roches déterminent les concentrations des espèces en solution ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^-) résultent de l'équilibre de l'eau à la fois avec le CO_2 gazeux qui se dissout, et avec le CaCO_3 solide des roches comme le montre la figure ci-après :

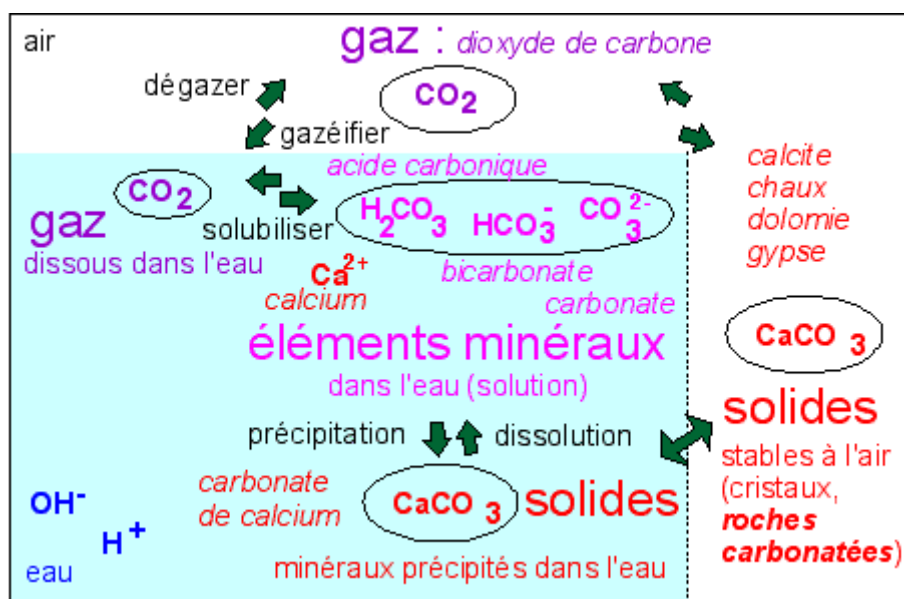
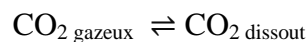


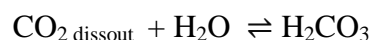
Figure IV.2 : Schéma des équilibres du système carbonate

Les paramètres P_{CO_2} , pH, Alc et $[\text{Ca}^{2+}]$ sont directement mesurables pour caractériser un système naturel.

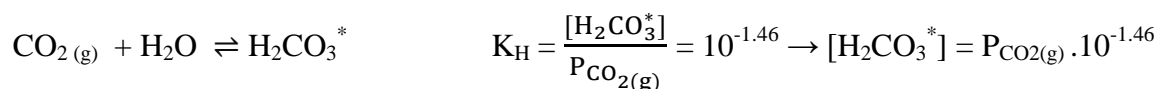
L'équilibre de dissociation et dégazage de CO_2 s'écrit :



La réaction du CO_2 dissout et de l'eau liquide conduit à la formation du CO_2 aqueux (H_2CO_3 ou CO_2 hydraté) suivant l'équilibre :

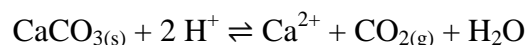
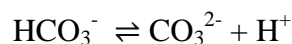
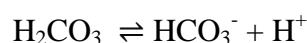


Dans les conditions normales de pression et de température, l'équilibre (2) conduit à l'équation :



Où H_2CO_3^* est la somme analytique du CO_2 dissout, qui comprend le $\text{CO}_2(\text{g})$ et l'acide carbonique « vrai » H_2CO_3 .

Le $\text{CO}_2(\text{aqueux})$ se dissocie suivant les équilibres entre les différentes espèces ioniques HCO_3^- , CO_3^{2-} et l'eau :



On voit ainsi comment le $\text{CO}_{2\text{gazeux}}$, par dissolution dans l'eau puis par réaction avec les molécules d'eau peut former l'anion HCO_3^- également appelé bicarbonate ou encore hydrogencarbonate. Dans une eau naturelle, les couples H^+ et carbonates sont souvent les seuls apportant un peu d'acidité permettant la dissolution des minéraux carbonatés (calcite, magnésite, dolomite, etc).

Inversement, lorsque la pression en CO_2 diminue, du fait par exemple de l'émergence de l'eau à l'air libre, la diminution de la concentration en bicarbonates (HCO_3^-) induit la précipitation des carbonates, c'est le phénomène à l'origine de la construction d'une tufière (tuf calcaire).

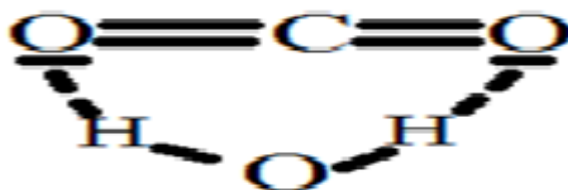
Remarque:

1) La quantité de CO_2 dissout dépend surtout de la température et de la pression du CO_2 dans l'air (habituellement entre 0.03 et 0.04 %) qui augmente rapidement dans les sols (pour atteindre environ 1% de l'air du sol) du fait de la respiration organique.

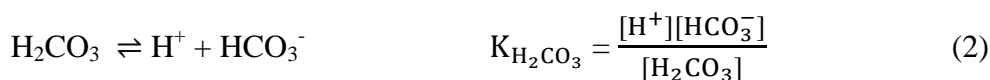
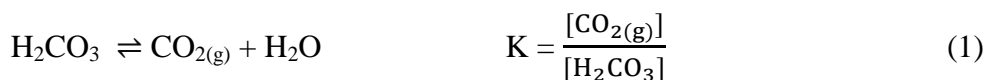
2) le $\text{CO}_{2\text{ gazeux}}$ et le CaCO_3 permettent de régler le pH des eaux atmosphériques, de surfaces ou souterraines.

3) les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution peuvent être calculées par la simple résolution des équations d'équilibres.

4) Il est difficile de faire une différence entre $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et H_2CO_3 .



Les équilibres s'écrivent :



En combinant les équations (1) et (2), on obtient :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{g})}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{1+K} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$$

H_2CO_3^* est considéré comme l'acide carbonique mesuré analytiquement. L'acide carbonique « vrai », H_2CO_3 , est un acide beaucoup plus fort ($\text{pk}_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3.8$) que H_2CO_3^* ($\text{pk}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = 6.3$), car seulement 0.3 % du CO_2 dissout se présente sous la forme H_2CO_3 (25°C).

IV. 3. Systèmes des carbonates ouvert et fermé ; modèles pour les eaux naturelles

Les systèmes ouvert et fermé sont des modèles idéaux qui permettent de décrire approximativement les systèmes réels.

- Dans un système ouvert, on suppose que l'eau est en contact avec un réservoir infini de CO_2 dans la phase gazeuse. Le CO_2 se dissout alors dans l'eau selon les équilibres en fonction du pH.

- dans un système fermé, aucun échange n'a lieu entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, et la concentration totale des espèces de carbonate est constante.

Les systèmes suivant peuvent être considérés comme des systèmes modèles :

- Eau de pluie : système ouvert avec CO_2 , H_2O ; P_{CO_2} de l'atmosphère = $3.7 \cdot 10^{-4}$ bar ;
- Eau de lac ou de rivière : système ouvert avec $\text{CaCO}_3(\text{s})$, CO_2 , H_2O ; P_{CO_2} de l'atmosphère = $3.7 \cdot 10^{-4}$ bar ;
- Eau souterraine : système ouvert avec $\text{CaCO}_3(\text{s})$, CO_2 , H_2O ; $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CO}_2}$ de l'atmosphère ;
- Eau sans échange avec l'atmosphère : système fermé avec concentration totale constante de H_2CO_3^* .

IV. 4. Calculs d'équilibre

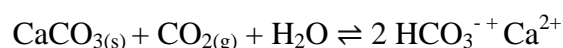
Les modèles chimiques simples peuvent être exprimés en termes de problèmes mathématiques faciles à résoudre.

Les constantes d'équilibre pour le système carbonaté en fonction de la température sont regroupées dans le tableau ci-dessus.

| Réactions d'équilibres | - Log K = pka | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 5°C | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C | 40°C |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ (5) | 8.35 | 8.36 | 8.37 | 8.39 | 8.42 | 8.53 |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ (4) | -2.22 | -2.13 | -2.06 | -1.99 | -1.91 | -1.69 |
| $\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (2) | 6.52 | 6.46 | 6.42 | 6.38 | 6.35 | 6.30 |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3^*$ (1) | 1.20 | 1.27 | 1.34 | 1.41 | 1.47 | 1.64 |
| $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (3) | 10.56 | 10.49 | 10.43 | 10.38 | 10.33 | 10.22 |

Exemple :

Dans un environnement calcaire, plus de 80 % des éléments dissous d'un lac sont déterminés par les équilibres calco-carboniques, c'est-à-dire les équilibres des carbonates et la dissolution du calcaire (CaCO_3 , calcite).

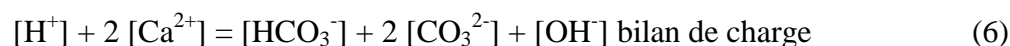
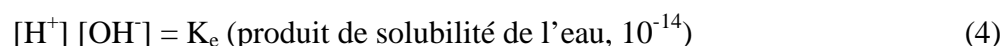
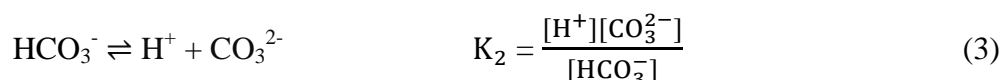
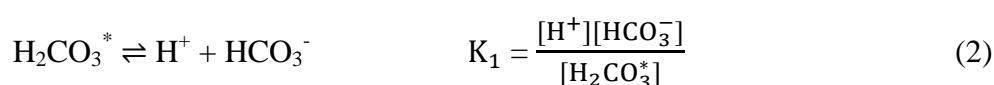
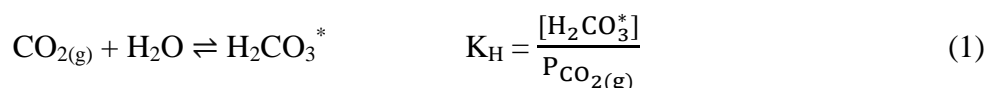


Dans ces conditions, quelle est la solubilité de la calcite en équilibre avec l'atmosphère (teneur 3.10^{-2} % vol CO_2) et quelle est la composition de l'eau ?

Résolution :

A l'équilibre sont présentes les espèces chimiques suivantes : Ca^{2+} , H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H_2CO_3^* et $\text{CO}_{2(g)}$.

Pour calculer la concentration des six espèces en solution, on doit tenir compte des équations suivantes :



Le résultat est obtenu directement à partir de diagramme logarithmique ($\text{Log C (M)} = f(\text{pH})$) (figure IV.3) ou calculé avec l'aide d'un logiciel qui permet de résoudre le système d'équation.

On obtient: $\text{pH} = 8.3$

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{HCO}_3^-] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ M et $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.6 \cdot 10^{-5}$ M

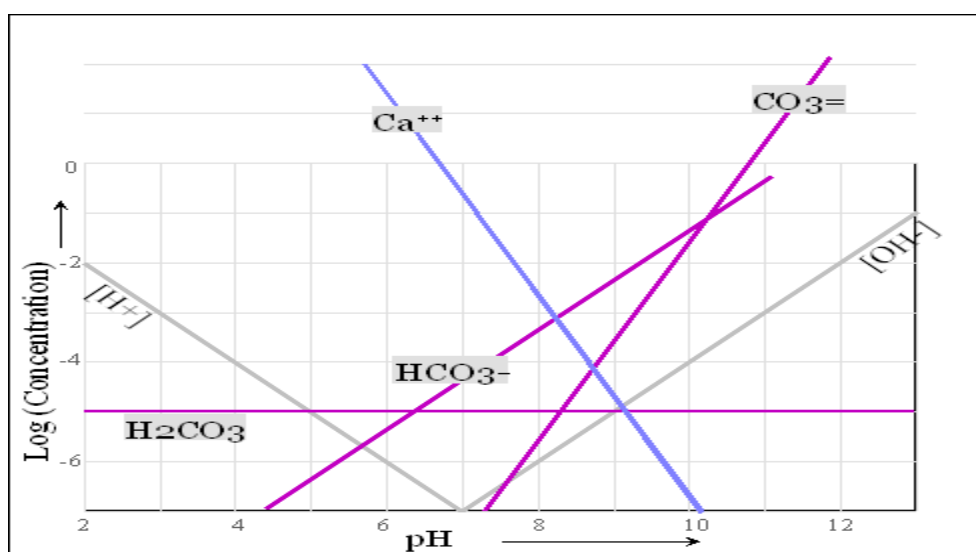


Figure IV.3 : Influence du pH sur la concentration des espèces carbonatées dans un système ouvert à l'équilibre avec CO_2 (gaze), H_2O (liquide) et CaCO_3 (calcite)

Exercice IV. 1:

Considérons une eau de pluie en contact uniquement avec le CO₂ atmosphérique (3.10⁻² % vol, soit une pression partielle, P_{CO₂} = 3.10⁻⁴ atm)

1- Quelles sont les espèces présentes à l'équilibre ?

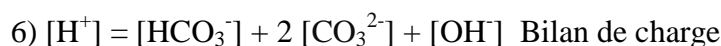
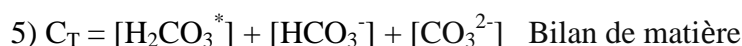
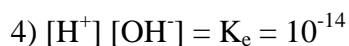
2- Donner les différentes équations d'équilibre.

3- trouver la concentration de H₂CO₃^{*}.

Solution IV. 1:

1- en solution, les cinq espèces suivantes sont présentes à l'équilibre : H⁺, H₂CO₃^{*}, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻.

2- Les différentes équations d'équilibre (25°C) :



3- Concentration de H₂CO₃^{*}

$$\text{On a } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{P_{\text{CO}_{2(\text{g})}}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} = e^{-\ln 10 \text{ pk}_1} \cdot P_{\text{CO}_2} = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\boxed{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

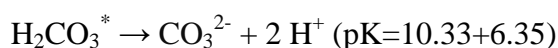
Les variations, en fonction du pH, des concentrations des différentes espèces carbonatées s'obtiennent à partir des équations d'équilibres.



$$\text{Donne } \text{Log}(\text{HCO}_3^-) = \text{pH} + \text{Log}[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - \text{pk} = \text{pH} + 5 - 6.35$$

$$\boxed{\text{Log}[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 1.35}$$

HCO₃⁻ ⇌ H⁺ + CO₃²⁻ (pK=10.33) combinée avec la réaction précédente donne la réaction :



Ce qui donne

$$\text{Log}[\text{CO}_3^{2-}] = 2 \text{ pH} + \text{Log}[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - 16.68$$

$$\text{Log}[\text{CO}_3^{2-}] = 2 \text{ pH} - 11.68$$

On obtient le diagramme suivant (figure V.4), où est également représentée la concentration totale en carbonates, somme des différentes espèces.

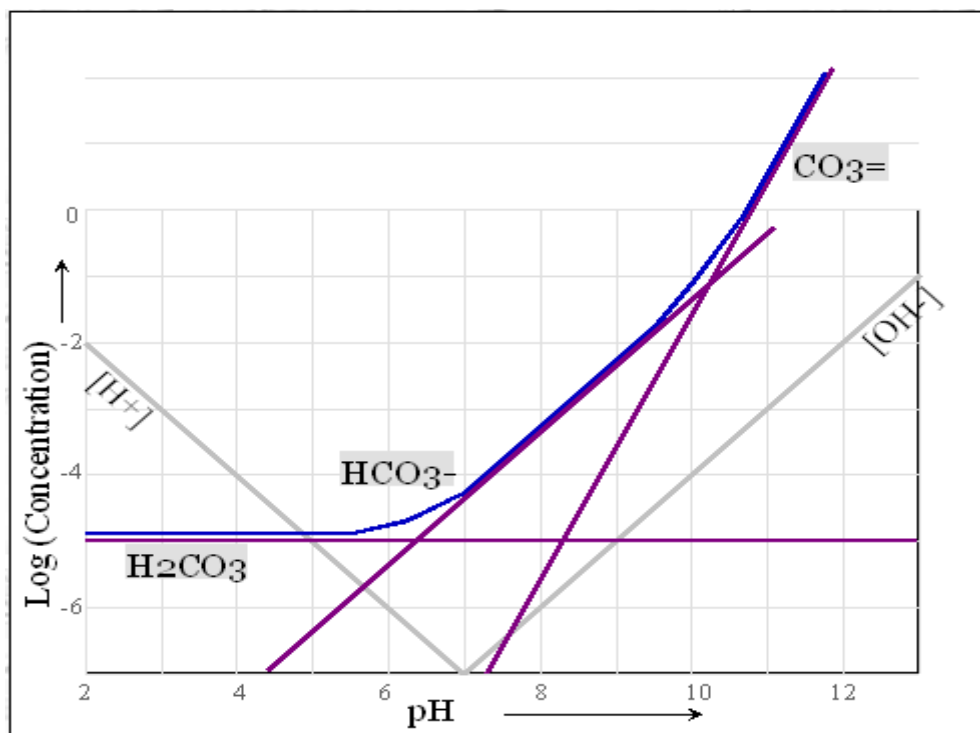


Figure IV.4 : Les espèces carbonatées en équilibre avec le CO_2 atmosphérique

Exercice IV. 2:

Une eau naturelle se trouve en contact de CO_2 atmosphérique et d'une roche calcaire. On considère que la concentration en calcium est déterminée par la solubilité de la calcite CaCO_3 .

1. Quelles sont les espèces présentes en solution ?
2. Donner les équilibres chimiques à prendre en considération dans ce système.
3. Montrer qu'il existe une relation entre, la concentration en carbonate total (C_T), la pression partielle de CO_2 (P_{CO_2}) et la concentration en H^+ .
4. Simplifier la relation précédente en considérant $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$.
5. Ecrire la relation entre, la concentration en calcium, la concentration en bicarbonates et le pH, toujours dans le cas où $\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$.
6. Pour $\text{pH}=7$ et $\text{pH}=9$, calculer $\text{Log}[\text{Ca}_2^+]$ et $\text{Log}[\text{HCO}_3^-]$ dans les conditions de pression $P_{\text{CO}_2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ et $P_{\text{CO}_2} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Représentez sur le diagramme Log-Log, $\text{Log}[\text{HCO}_3^-]$ et $\text{Log}[\text{Ca}_2^+]$ en fonction du pH pour.

Déterminez les pH à l'équilibre dans ces deux cas, ainsi que les concentrations en carbonate total (C_T). Quelles seraient les conséquences d'un doublement de la pression partielle de CO_2 dans un tel système ?

Données

$K_H = 0.034 \text{ M.atm}^{-1}$; $pK_1 = 6.35$; $pK_2 = 10.33$ et $pK_s = 8.42$ (calcite).

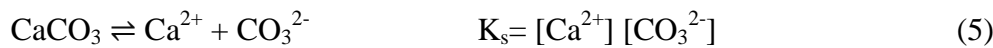
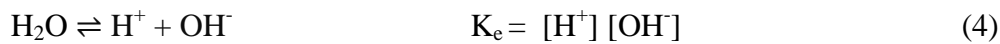
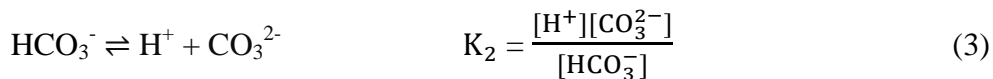
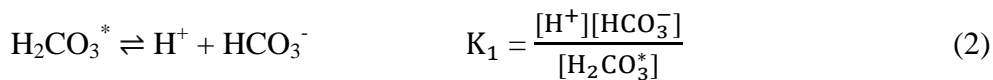
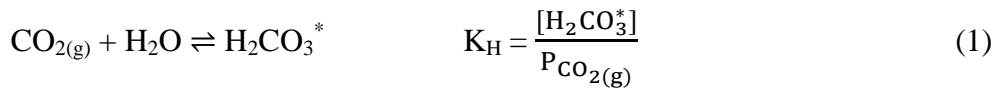
Remarques

Ne pas considérer l'influence de la force ionique, ni la présence de formes complexées. Les constantes sont données pour la température T de cette eau.

Solution IV. 2:

1. Les espèces présentes en solution : H^+ , OH^- , $H_2CO_3^*$, HCO_3^- , CO_3^{2-} et Ca^{2+} .

2. Les équilibres chimiques :



3. Relation entre C_T , P_{CO_2} et $[H^+]$:

$$\begin{aligned} C_T &= [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ &= [H_2CO_3^*] \cdot \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+][H^+]} \right], a_i = C_i \end{aligned}$$

$$C_T = K_H P_{CO_2} \left[1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+][H^+]} \right]$$

4. Simplification de la relation

$pK_1 < pH < pK_2 \rightarrow [HCO_3^-]$ majoritaire

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] \rightarrow C_T = K_H P_{CO_2} \frac{K_1}{[H^+]}$$

5. Relation entre $[Ca^{2+}]$, $[HCO_3^-]$ et pH avec $pK_1 < pH < pK_2$

$$\text{On a } K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (5)$$

$$\text{Et } K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2)$$

(5) et (2) \Rightarrow $[Ca^{2+}] = \frac{[K_s][H^+]}{K_2[HCO_3^-]}$

6. Diagramme $\text{Log}[HCO_3^-]$ et $\text{Log}[Ca^{2+}]$ en fonction du pH

On a $[Ca^{2+}] = \frac{[K_s][H^+]}{K_2[HCO_3^-]} \Rightarrow \text{Log}[Ca^{2+}] = \text{Log}[K_s] + \text{Log}[H^+] - \text{Log}[K_2] - \text{Log}[HCO_3^-]$

$\text{Log}[Ca^{2+}]_{pH=7} = -pK_s - pH + pK_2 - \text{Log}[HCO_3^-]$

$\text{Log}[Ca^{2+}]_{pH=7} = -5.09 - \text{Log}[HCO_3^-]$

$\text{Log}[Ca^{2+}]_{pH=9} = -7.09 - \text{Log}[HCO_3^-]$

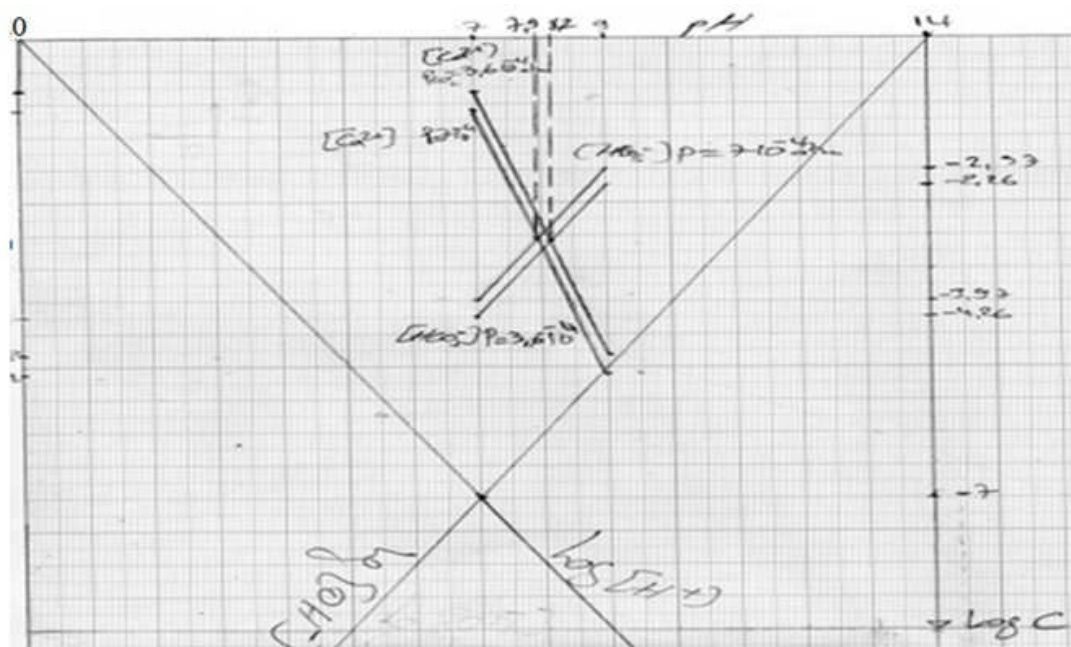
$\text{Log}[HCO_3^-] = ?$

$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-]$, C_T Presque égal $[HCO_3^-]$

Donc $[HCO_3^-] = K_H P_{CO_2} \frac{K_1}{[H^+]}$

$\text{Log}[HCO_3^-] = \text{Log}[K_H] + \text{Log}[P_{CO_2}] - pK_1 + pH$

| | $P_{CO_2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ | | $P_{CO_2} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ | |
|--|--|--------|--|--------|
| | pH = 7 | pH = 9 | pH = 7 | pH = 9 |
| Log [Ca²⁺] | - 0.83 | - 4.83 | - 1.12 | - 5.12 |
| Log [HCO₃⁻] | - 4.26 | - 2.26 | - 3.97 | - 1.97 |



On trouve : $7.9 < pH < 8.2$ pour $P_{CO_2} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ et $7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

CHAPITRE V
ÉCHANGES IONIQUES ET
SORPTION

ECHANGES IONIQUES ET SORPTION

V. 1. Echanges ioniques

V. 1. 1. Définition

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charges opposées ne sont pas affectés.

Les réactions d'échange d'ions sont, généralement, réversibles et sélectives :

$R - A + B \rightleftharpoons R - B + A$ avec R le squelette de la résine (substance visqueuse produite par certains végétaux).

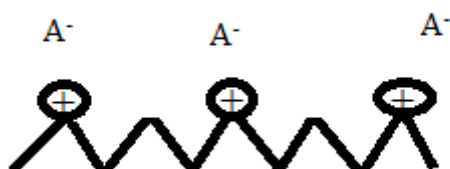
Exemple d'un échangeur d'ions :



Squelette polymérique de la résine échangeuse d'ion



Charge fixe cationique greffée sur la colonne



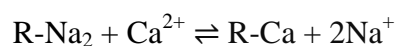
A^- contre-anion présent dans la phase mobile

L'échangeur est constitué d'ions mobiles greffés à la structure de base (squelette) par l'intermédiaire de groupements chimiques appelés « groupement (matrice) fonctionnels ».

V. 1. 2. Mécanisme de l'échange d'ions

Chaque échangeur d'ions a des affinités différentes pour les divers ions de l'eau avec lesquels il est mis en présence. Chaque fois qu'une résine porteuse de l'ion A pour lesquels elle a une affinité faible est mise en présence d'un liquide contenant des ions B pour lesquels la résine a une affinité plus grande, on constate que les ions B sont fixés par la résine qui cède en échange des ions A.

❖ Mise en œuvre d'une réaction réversible du type adoucissement



Comme tout équilibre chimique, cette réaction est réglée par la loi d'action de masse, la réaction inverse correspondant à la régénération de l'échangeur.

Si le liquide à traiter est mis en contact statique avec l'échangeur, la réaction s'arrête lorsque l'équilibre est atteint entre le liquide et la résine.

Pour obtenir une permutation suffisamment poussée, il faut donc travailler par équilibres successifs à travers des couches superposées d'échangeurs et fonctionner par percolation.

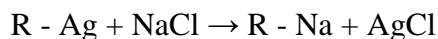
❖ Mise en œuvre d'une réaction non réversible

C'est le cas de la fixation d'un acide fort par un échangeur d'anions fortement basique

$$\text{HCl} + \text{R-OH} \rightarrow \text{R-Cl} + \text{H}_2\text{O}$$

La réaction inverse (hydrolyse) n'existe pratiquement pas, l'échange est total et peut être obtenu aussi bien au contact statique qu'en percolation.

On peut assimiler à cette catégorie d'échange les réactions d'équilibre qui donnent naissance à un composé insoluble. Par exemple, si l'on traite de l'eau de mer avec un échangeur saturé d'ions argent, on obtient :



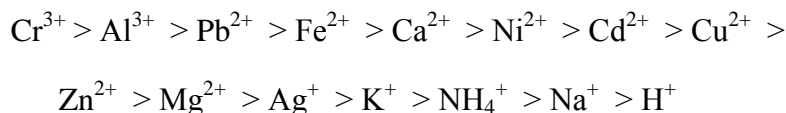
AgCl insoluble, précipite. Dans ces conditions, d'après les lois de Berthollet, l'équilibre se déplace totalement, et la réaction est complète, même en contact statique.

V. 1. 3. Sélectivité des échangeurs d'ions

Les échangeurs d'ions sont dans certaines conditions capables de sélectivité, c'est-à-dire de ne fixer qu'un ion déterminé au milieu de plusieurs autres. Ceci dépend d'abord de l'affinité de la résine pour l'ion considéré, étant entendu que plus l'affinité est élevée, plus la régénération est difficile.

Exemple :

Classement des éléments par ordre décroissant de leur affinité dans les échangeurs de cations fortement acides (forme H⁺) :



V. 1. 4. Constitution et caractéristiques des échangeurs d'ions

Les échangeurs d'ions actuels sont essentiellement à base de polystyrène ou de polyacrylate réticulés, c'est-à-dire de matières synthétiques de polymérisation fabriquées sous forme de billes (diamètre de 0.3 à 1.2 mm).

La mise en œuvre des échangeurs d'ions est subordonnée à un certain nombre de conditions :

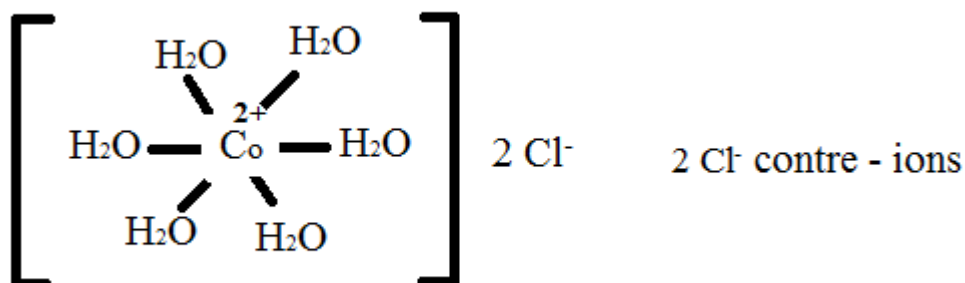
- les échangeurs d'ions sont faits pour fixer les ions, et non pour filtrer des matières en suspension, des colloïdes ou des émulsions huileuses. La présence de ces dernières substances ne peut qu'abrégier leur durée de vie ;
- l'élimination de matières organiques solubles est complexe et nécessite une étude particulière ;
- la présence dans l'eau de gaz dissous en grande quantité peut amener d'importantes perturbations dans l'activité des échangeurs ;
- les oxydants énergiques Cl_2 , O_3 , ClO_4 (perchlorate) détériorent les résines.

❖ Activation des polymères de base

Les principaux groupes actifs sont les radicaux sulfoniques ($-\text{SO}_3^-$) et carboxylique ($-\text{COO}^-$) pour les échangeurs de cations, et groupes azotés ($-\text{N}^+\text{R}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{N}^+\text{RR}'$) pour les échangeurs d'anions.

L'échangeur d'ion est électriquement neutre car chaque site actif est neutralisé par ce qu'on appelle un contre - ion en solution dans l'eau qui hydrate la résine. Ce sont ces contre - ions qui vont faire l'objet des réactions d'échange.

Exemple : hydratation et contre ion : $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$



Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau, des eaux résiduaires (qui forment un résidu, un reste) et autres solutions aqueuses.

La plupart des résines échangeuses d'ions sont utilisées en colonnes (figure VI.1). Le procédé d'échange d'ions est, par essence, discontinu : une phase d'épuisement (ou de saturation) est suivie d'une phase de régénération des résines épuisées. Il y a deux méthodes principales de régénération :

- La régénération à co-courant, où les fluides percolent du haut vers le bas de la colonne pendant la phase de saturation et aussi pendant la phase de régénération.

- La régénération à flux inversé (dite à "contre-courant") où les fluides percolent alternativement du haut vers le bas et du bas vers le haut pendant la phase d'épuisement et la phase de régénération.

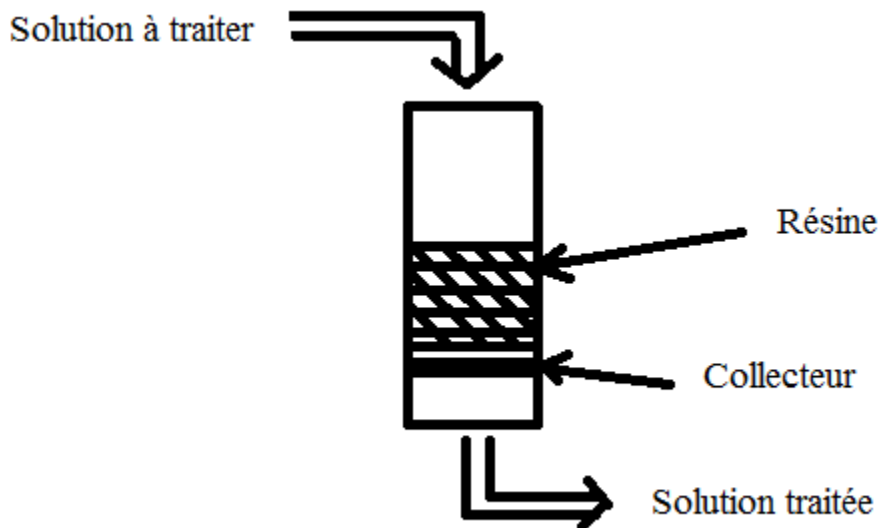


Figure V.1 : Colonne échangeuse d'ions

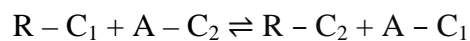
V. 1. 5. Classification des échangeurs d'ions

La classification des échangeurs d'ions peut se faire soit suivant leur fonction chimique, soit suivant leur nature.

A/ Classification par fonction chimique

1. Echangeurs de cations

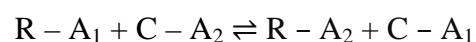
Les ions mobiles sont des cations et la réaction d'échange type s'écrit :



Avec R la résine, C_1 le cation équilibrant (groupe fonctionnel), et $A - C_2$ un sel quelconque, en solution, du cation C_2 .

2. Echangeurs d'anions

Les ions équilibrants mobiles sont des anions et la réaction d'échange se présente sous la forme :



Avec A_1 l'anion équilibrant initial et $C - A_2$ le sel quelconque de l'anion C_2 .

Exemple : résine de traitement des nitrates (NO_3^-)

Le traitement des nitrates peut être réalisé sur une résine anionique forte. Les résines classiques SBA ont une plus grande affinité pour les sulfates que pour les nitrates. Les fabricants de résine ont donc développé pour cette application, une résine SBA qui a une plus grande affinité pour les nitrates, par conséquent, ce seront les nitrates qui fuiront en dernier. Cette résine est régénérée au NaCl, de ce fait, tous les anions présents dans l'eau à traiter, y compris les hydrogénocarbonates, sont échangés par des ions chlorures, il faut donc vérifier que le traitement des nitrates ne génère pas un dépassement de la teneur admissible en chlorure. De plus, la fixation totale de l'alcalinité en début de cycle, puis la fixation partielle, occasionne une baisse du pH.

3. Echangeurs amphotères

Le groupement fonctionnel (matrice) porte simultanément et en quantités égales, des charges négatives et positives, ces charges étant équilibrées respectivement par des cations et des anions mobiles capables de s'allier respectivement aux anions et aux cations d'un sel quelconque.

B/ Classification par nature

D'après leur nature, on remarque les échangeurs minéraux et les échangeurs organiques.

Dans la première catégorie, on cite :

- les échangeurs minéraux naturels ; la plupart sont des aluminosilicates cristallins : zéolites, argiles ou micas ;
- les échangeurs minéraux artificiels ;
- les tamis moléculaires.

Parmi les échangeurs organiques, les plus généralement utilisés sont des résines synthétiques classées selon leur constitution en résine de polycondensation et résine de polymérisation.

On utilise également des charbons sulfonés et des échangeurs liquides.

V. 2. Adsorption

En chimie, l'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) se fixe sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van der Waals. Un atome adsorbé est un adatome. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

V. 2. 1. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

V. 2. 1. 1. Adsorption physique ou physisorption

Met en jeu des liaisons faibles, du type force de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction ($\Delta E < 2 \text{ kcal}$).

V. 2. 1. 2. Adsorption chimique ou chimisorption

Met en jeu des énergies de liaisons importantes. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électriques des molécules adsorbées, les forces mis en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques ($\Delta E > 2 \text{ kcal} \approx 10 \text{ kcal}$). elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono-moléculaire.

Le tableau suivant regroupe certains paramètres permettant d'identifier le type d'adsorption

| | Physisorption | Chimisorption |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Spécificité | Non | Oui |
| Type de liaison | Van der Waals | Chimiques |
| Température | Basse | Relativement élevée |
| Chaleur d'adsorption | $\leq 2 \text{ kcal/mol}$ | $> 10 \text{ kcal/mol}$ |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Activation | Non | Oui |

V. 2. 2. Types d'adsorbant

L'adsorbant est un solide poreux qui présente une très grande surface spécifique (m^2/g) par rapport à sa masse, ce qu'il lui permet de produire une adsorption. En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant.

D'autres types d'adsorbant existent et sont utilisés en industrie, on cite les Zéolites, les alumines activées, les argiles et le gel de silice.

V. 2. 3. Isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases, la concentration de l'adsorbat est la température.

Les données relatives à l'adsorption sont présentées, le plus souvent, par une isotherme dite d'adsorption (ou isotherme de Gibbs).

V. 2. 4. Modèles principaux d'isothermes

Il existe divers lois pour décrire les isothermes d'adsorption. Nous citons deux grandes équations : l'une repose sur un modèle empirique, l'autre sur un raisonnement.

V. 2. 4. 1. Equation empirique de Freundlich

Cette équation d'isotherme, la plus générale, décrit convenablement les données expérimentales. Elle n'a pas pu être établie théoriquement d'une manière rigoureuse. Elle est de la forme :

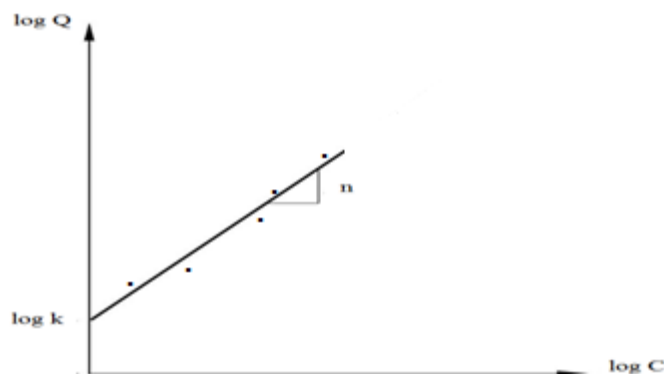
$$Q = k C^n$$

Q : quantité adsorbée par gramme du solide

C : concentration de l'adsorbé à l'équilibre d'adsorption

k et n : constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbé. Elles sont déduites expérimentalement, à une température donnée, en procédant à transformer l'équation en écrivant : $\log Q = \log k + n \log C$

En traçant $\log Q$ en fonction de $\log C$, on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\log k$.



V. 2. 4. 2. Equation de Langmuir

Dans cette équation, et à une température constante, la quantité adsorbée Q_{ads} est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

En portant $\frac{1}{Q_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$. Cela permet de la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Pour établir ce modèle, Langmuir à posé certaine hypothèses :

- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbée
- l'adsorption se fait en monocouche
- la surface est énergétiquement uniforme
- chaque site d'adsorption ne reçoit qu'une seule molécule

Exercice V.1 :

L'adsorption du bleu de méthylène sur 50 mg de charbon commercial a été étudiée à 25 °C. on mesure la quantité de soluté adsorbé, sous différentes concentrations. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

| | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C_i (mg/l) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| C_e (mg/l) | 0.05164 | 0.13671 | 0.22558 | 0.33495 | 0.40331 |
| Q_{ads} (mg/g) | 0.94835 | 2.86328 | 4.77442 | 6.66505 | 8.59668 |

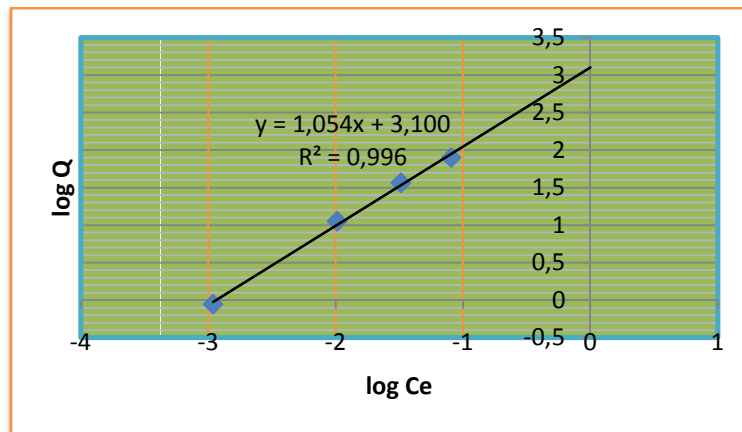
1. Monter, graphiquement, que les résultats satisfont l'isotherme de Freundlich.
2. Calculer les constantes de cette équation

Solution V.1 :

1. L'équation logarithmique de Freundlich est : $\log Q = \log k + n \log C$

On va tracer $\log Q_{ads}$ en fonction de $\log C_e$

| | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C_i (mg/l) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| C_e (mg/l) | 0.05164 | 0.13671 | 0.22558 | 0.33495 | 0.40331 |
| Q_{ads} (mg/g) | 0.94835 | 2.86328 | 4.77442 | 6.66505 | 8.59668 |
| $\log C_e$ | -2.963 | -1.989 | -1.489 | -1.094 | -0.908 |
| $\log Q_{ads}$ | -0.053 | 1.052 | 1.563 | 1.897 | 2.151 |



Le coefficient de corrélation de la droite $\ln Q = f(\ln C_e)$ est très proche de 1 ($R^2 = 0.996$).
Donc cette adsorption est bien représentée par l'isotherme de Freundlich.

2. La progression linéaire indique que l'ordonnée à l'origine est égale à $3.1 = \ln k$ et la pente à la droite est égale à $1.054 = n$.

D'où : $k = 22.2$ et $n = 1.054$

Exercice V.2 :

L'équation de Langmuir pour l'adsorption d'une impureté par un adsorbant est donnée par :

$$y = 0.2646 x + 0.0071$$

La capacité maximale d'adsorption est de 140 mg/g.

1. Calculer la constante de Langmuir K_L , que signifie-elle ?
2. Quelle est la quantité adsorbée pour une concentration de l'impureté à l'équilibre de 5 mg/l.

Solution V.2 :

1. La relation entre les différents paramètres de l'équation de Langmuir est

$$\frac{Q_{\text{ads}}}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

$$Q_m = 140, \frac{1}{140} = 0.0071 = \frac{1}{Q_m}$$

Donc l'équation correspond à :

$$\frac{1}{Q_{\text{ads}}} = \frac{1}{K Q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}, y = \frac{1}{Q_{\text{ads}}} \text{ et } x = \frac{1}{C_e}$$

$$\text{D'où : } \frac{1}{K Q_m} = 0.2646 \Rightarrow K = \frac{1}{0.2646 \times Q_m} = \frac{1}{0.2646 \times 140} = 0.027$$

$$K_L = 0.027 \text{ l/mg}$$

K_L est une constante qui dépend de la température et qui donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est grande, plus l'affinité est grande.

2. La quantité adsorbée est Q_{ads}

La concentration de l'impureté à l'équilibre est $C_e = 5 \text{ mg/l}$

Nous avons $y = 0.2646 x + 0.0071$ avec $y = \frac{1}{Q_{ads}}$ et $x = \frac{1}{C_e}$

Donc : $\frac{1}{Q_{ads}} = 0.2646 \frac{1}{C_e} + 0.0071 = \frac{0.2646}{5} + 0.0071 = 0.06$

D'où : $Q_{ads} = \frac{1}{0.06} = 16.67 \text{ mg/g}$

CHAPITRE VI
MODÈLES HYDROCHIMIQUES ET
CLASSIFICATION DES EAUX

MODELES HYDROCHIMIQUES ET CLASSIFICATION DES EAUX

VI. 1. Introduction

Les modèles géochimiques ont d'abord été développés pour déterminer l'activité des ions en solution, puis pour calculer la composition d'une solution au contact de plusieurs phases minérales. Le développement conjoint des fonctionnalités de ces modèles et de la puissance des ordinateurs, permet de résoudre, à l'heure actuelle, la majorité des problèmes de géochimie et un certain nombre de questions concernant les sites pollués.

En se basant sur la composition, on peut classer les eaux naturelles et déterminer les différents faciès hydrochimiques. Le moyen le plus simple est probablement d'utiliser la représentation graphique, mais il existe également des méthodes plus numériques en utilisant des bases de données et des formules mathématiques.

Dans tous les cas le but d'une classification est de faire ressortir les concentrations principales de l'eau, d'en déduire son origine géologique (origine de la minéralisation) et d'apprécier sa qualité.

VI. 2. Modèles hydrochimiques

VI. 2. 1. Hypothèses de base

Les modèles géochimiques sont fondés sur la thermodynamique des réactions en solution. Ceci a des conséquences importantes :

- Toute réaction qui peut se produire au sens thermodynamique, c'est-à-dire dont l'énergie libre est négative, va se produire. Ceci présente une difficulté particulière en présence de certains polluants ;
- Les réactions sont réversibles, elles peuvent se produire dans un sens ou dans l'autre selon la composition de la solution, or ceci n'est pas le cas en milieu réel (par exemple, $\frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$ se produit de gauche à droite mais pas dans le sens inverse) ;
- les constantes des réactions ont été établies au laboratoire pour des produits purs. Certaines constantes de réactions ne sont donc pas adaptées au milieu naturel, ce qui explique les valeurs différentes selon les bases de données utilisées.

Une grande vigilance s'impose donc dans l'interprétation des résultats, il convient de bien analyser si le modèle ne réalise pas des réactions qui n'adviennent pas dans la réalité.

VI. 2. 2. Résolution des équations

Le principe de résolution des équations d'équilibres est le suivant :

Dans une solution, plusieurs équilibres chimiques sont présents selon la composition de la solution. Le cas le plus simple est l'eau pure isolée de l'atmosphère (donc sans CO_2), le seul équilibre en présence est :

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ avec $K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C (produit ionique de l'eau)

Ce qui constitue une équation avec deux inconnues. Par ailleurs, l'eau est électriquement neutre, ce qui peut s'exprimer, dans ce cas, par : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

Car les protons et les hydroxydes sont les seuls ions présents en solution. Si l'on considère que les activités sont égales aux concentrations, la résolution de ce système est simple, avec :

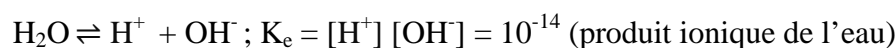
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Dans le système considéré, nous avons donc deux équations et deux inconnues, il peut donc être résolu. Néanmoins, même sur l'exemple le plus simple il apparaît que ce système d'équation n'est pas linéaire : l'électro-neutralité est une somme alors que la constante de la réaction est un produit. Si la résolution est aisée dans ce cas, elle ne pourra néanmoins pas être effectuée par la méthode de résolution des systèmes linéaires (inversion de matrice) pour les autres cas.

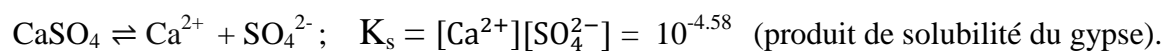
Examinons un cas légèrement plus complexe, la dissolution de gypse.

Les équations d'équilibres sont :

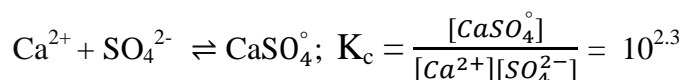
1) Equation d'autodissociation de l'eau



2) Equation de dissociation de gypse



3) Equation de formation de sel en solution



CaSO_4° n'est pas chargé mais il reste en solution

4) Equation de bilan de matière (conservation de la matière, masse)

$$[\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}] = 0$$

5) Equation d'électro neutralité de la solution

$$[\text{H}^+] + [\text{Ca}^{2+}] - [\text{OH}^-] - [\text{SO}_4^{2-}] = 0$$

L'équilibre des carbonates peut être aussi présenté par les équations :

1) Equation d'autodissociation de l'eau



2) Equations de dissociation des carbonates



3) Equation de bilan de matière

$$C_i = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] ; C_i \text{ (concentration initiale)}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = P_{\text{CO}_2(\text{g})} \cdot K_H \text{ (constante d'Henry)}$$

4) Equation d'électro neutralité de la solution

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2 [\text{CO}_3^{2-}] = 0$$

Dans la résolution des équilibres des carbonates, on introduit la différence entre système ouvert et système fermé. Dans un système fermé, l'équation qui est utilisée est la conservation de la matière, en l'occurrence il s'agit du carbone inorganique. La valeur de C_i doit être connue pour que le système soit résolu, soit elle est donnée comme entrée du modèle, soit elle est calculée par le modèle lors d'une première étape et conservée pour le calcul suivant. Dans le cas d'un système ouvert, c'est la P_{CO_2} qui intervient, fixant la concentration en acide carbonique.

Tous les modèles calculent les coefficients d'activité, puisqu'ils ont été construits pour cela dans un premier temps. La relation de base, pour chaque composé, est simple :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$$

a_i : l'activité pour l'espèce chimique "i"

γ_i : le coefficient d'activité. Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales.

C_i : la concentration

C° : concentration de référence égale à 1 mol/L

L'activité est sans dimension. Pour les solutions diluées (inférieure à 10^{-3} mol/l), l'activité est proche de la concentration. Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale à 1.

Le coefficient d'activité est en fonction de la force ionique qui dépend de la composition de la solution. Son calcul doit être itératif : $\gamma = f(I)$

Tous les systèmes d'équilibres sont donc constitués d'un certain nombre d'équations et du calcul des activités en fonction de la force ionique de la solution. Il existe plusieurs algorithmes de résolution de ce genre de systèmes, la méthode dite de « Newton-Raphson » est la plus connue, elle est utilisée dans Phreeqc.

VI. 2. 3. Méthode de travail

La non-linéarité des problèmes rend leur compréhension difficile, et il est fort possible de construire un fichier d'entrée qui ne représente pas le système que l'on souhaite modéliser. Pour cela il faut avoir une stratégie adaptée, et qui est la suivante :

- Considérer que la modélisation est une expérience réalisée au laboratoire à partir d'un bécher qui ne contient que de l'eau, sans contact avec l'atmosphère. Il faut donc rajouter tous les éléments minéraux ou les gaz qui nous paraissent jouer un rôle significatif dans le système étudié.
- Bien différencier les indications que fournit le modèle des conditions qu'on lui impose. Lorsque le modèle donne des indices de saturation, c'est une indication, la phase n'existe pas en solution. En revanche une phase à l'équilibre introduite dans le fichier d'entrée va modifier tout le système : on impose la présence d'une substance.
- Procéder par étapes : réaliser d'abord une solution simple, puis rajouter progressivement les conditions proches du système réel.
- Séparer dans le système étudié, les réactions qui peuvent être traitées par des équations d'équilibres de celles qui devront être traitées par une approche cinétique.
- réaction et phase à l'équilibre sont des approches différentes. L'introduction d'une phase va conduire à l'équilibre de celle-ci avec la solution, indépendamment de la quantité à dissoudre (sauf si l'on introduit une limite). A l'inverse, dans une réaction, une phase minérale est introduite avec une quantité quelconque de minéral mis en solution, ce qui peut mener à une sous- ou sursaturation.
- Lorsque la base de données ne contient pas les espèces nécessaires, ou au contraire contient une espèce indésirable, il est possible de modifier la base de données ou de rajouter des espèces dans le fichier d'entrée.

Les calculs sont entièrement basés sur la qualité des données présentes dans les différentes bases de données. La difficulté provient plus souvent de l'interprétation des résultats, que du calcul lui-même.

VI. 2. Classification des eaux

De nombreux auteurs ont proposé des classifications génétiques des eaux en partant de critères chimiques.

VI. 2. 1. Classification de PALMER (1911)

La classification de PALMER à laquelle se sont longtemps référés les hydrogéologues, est fondée sur des principes qu'il est intéressant de rappeler. Chose PALMER, dans sa classification géochimique définit la salinité comme étant la propriété donnée par les sels d'acides forts (SO_4 , Cl , NO_3) peu hydrolysables et l'alcalinité, la propriété donnée par les sels d'acides faibles (HCO_3 , CO_3) facilement hydrolysables.

La salinité, représentant l'union d'acides forts avec un même nombre d'équivalents de base, est exprimée par le double du nombre d'équivalents représentant les acides forts. Les acides forts combinés aux ions alcalins (Na, K) définissent la salinité primaire. L'excès éventuel d'acides forts est alors combiné aux ions alcalins terreux (Ca, Mg) d'où résulte la salinité secondaire. Si, après cette combinaison, il y a encore un excès d'acides forts (eau acide), cet excès représente la salinité tertiaire (ou acidité).

L'alcalinité primaire (ou permanente) correspond à un excès d'alcalins sur les acides forts et l'alcalinité secondaire aux ions alcalins terreux. Les ions sont exprimés en milliéquivalents en pourcentage de la somme des milliéquivalents de même signe.

La classification de PALMER est alors la suivante : (le symbole r précise l'expression en équivalents)

Classe 1: $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% < r(\text{Na} + \text{K}) \%$

$2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% = \text{salinité primaire}$

$2 r(\text{Na} + \text{K}) \% - 2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) = \text{alcalinité primaire}$

$2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% = \text{alcalinité secondaire}$

Classe 2: $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% = r(\text{Na} + \text{K}) \%$

$2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% = \text{salinité primaire}$

$2 r(\text{Na} + \text{K}) \% = \text{salinité primaire}$

$2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% = \text{alcalinité secondaire}$

Classe 3: $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% > r(\text{Na} + \text{K}) \%$ et $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% < r(\text{Na} + \text{K}) \% + r(\text{Ca} + \text{Mg}) \%$

$2 r(\text{Na} + \text{K}) \% = \text{salinité primaire}$

$2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) - 2 r(\text{Na} + \text{K}) \% = \text{salinité secondaire}$

$2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% - (2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% - 2 r(\text{Na} + \text{K}) \%) = \text{alcalinité secondaire}$

Classe 4: $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% = r(\text{Na} + \text{K}) \% + r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% = 100 \%$

$2 r(\text{Na} + \text{K}) \% = \text{salinité primaire}$

$2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% = \text{salinité secondaire}$

Classe 5: $r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% > r(\text{Na} + \text{K}) \% + r(\text{Ca} + \text{Mg}) \%$

$2 r(\text{Na} + \text{K}) \% =$ salinité primaire

$2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% =$ salinité secondaire

$2 r(\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3) \% - 2 r(\text{Na} + \text{K}) \% - 2 r(\text{Ca} + \text{Mg}) \% =$ salinité tertiaire ou acidité

La classification de PALMER a marqué une date dans l'hydrochimie mettant, pour la première fois, en évidence des faciès chimiques des eaux souterraines. Les classifications d'eau introduites dans les diagrammes se sont toujours inspirés de PALMER

VI. 2. 2. Classification de SOULINE (1946-1948)

SOULINE distingue quatre (4) types d'eau dont les caractéristiques sont les suivantes :

Type 1 : Sulfaté sodique $r\text{Na} > r\text{Cl}$ $r\text{Na} - r\text{Cl} < r\text{SO}_4$.

Type 1 : Hydrocarbonate sodique $r\text{Na} > r\text{Cl}$ $r\text{Na} - r\text{Cl} > r\text{SO}_4$

Type 1 : Chloruré magnésien $r\text{Na} < r\text{Cl}$ $r\text{Cl} - r\text{Na} < r\text{Mg}$

Type 1 : Chloruré calcique $r\text{Na} < r\text{Cl}$ $r\text{Cl} - r\text{Na} > r\text{Mg}$

A l'intérieur de chaque type il y a des groupes suivant l'anion prédominant; et à l'intérieur de chaque groupe des sous-groupes suivant le cation prédominant.

Selon Souline, chaque type d'eau se forme dans une condition géologique et géochimique déterminée. Ainsi, les eaux du type sulfaté sodique et hydrocarbonate sodique, c'est-à-dire les eaux à indice chloro-alcalin négatif, se formeraient dans les roches sédimentaires, là où il y a lessivage de la surface terrestre. Les eaux sulfatées sodiques prendraient naissance à la surface de la terre et dans les zones de circulation souterraine active, tandis que les eaux hydrocarbonatées existeraient aussi dans les eaux à circulation souterraine difficile.

Les eaux chlorurées magnésiennes, c'est-à-dire les eaux à indice chloro-alcalin positif faible, caractériseraient les eaux des mers et océans, ainsi que celles de la zone de circulation difficile.

Le type chloruré calcique serait celui des eaux profondes de la zone à circulation difficile n'ayant pas de relation avec la surface de la terre. Il est lié à l'augmentation de la concentration chimique, la réduction des sulfates, l'échange des bases.

VI. 2. 3. Classifications de DUROV (1948)

Durov divise les eaux en cinq (5) classes :

Classe 1: *Eaux primaires* résultant de l'action de l'eau atmosphérique sur la surface de la terre qui a été lessivée de ses sels solubles. $r_s(\text{désidu sec}) = 100-300 \text{ mg/l}$; $r_{Ca}/r_{Mg} = 0,2$ à $0,1$.

Classe 2: *Eaux secondaires*. Enrichissement des eaux primaires en Na_2SO_4 , NaCl , MgCl_2 qui sont présents dans les roches sédimentaires SO_4 et Cl peu abondants; $r_s 500-1000 \text{ mg/l}$; $r_{Mg}/r_{Ca} = 0,3$ à $0,7$.

Classe 3: *Eaux sulfatées*. Elles résultent de l'enlèvement de HCO_3 des eaux secondaires. Cl peu abondant. Elles proviennent d'une transformation des bicarbonates en carbonates.

Classe 4: *Eaux chlorurées*. Enrichissement en Cl . Perte de bicarbonate par précipitation de CaCO_3 et de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Perte de SO_4 par précipitation de CaSO_4 . Résultent de l'évaporation dans des bassins fermés.

Classe 5: *Eaux bicarbonatées sodiques*. Elles se forment par échange de bases à partir des eaux *secondaires*. Ces eaux sont en général privées de SO_4 .

VI. 2. 4. Classification de TORRE (1958)

TORRE divise les eaux en 6 zones représentant chacune des faciès plus ou moins bien différenciées.

Zone 1: Zone des nappes "carbonatées alcalines terreuses" nappes circulant dans des calcaires ou dolomies, ou nappes à sulfates réduits.

Zone 2: Zone des nappes "sulfatées alcalines terreuses" nappes circulant dans des terrains gypseux ou "chlorurées alcalines terreuses" nappes circulant au contact d'argiles avec échanges de bases.

Zone 3: Zone des nappes "chlorurées sodiques" (fréquentes) ou nappes "sulfatées sodiques" (rares).

Zone 4: Zone des nappes "neutres" où il n'y aurait pas de prédominance nette d'un groupe d'anions ou d'un groupe de cations.

Zone 5: Zone des nappes "neutres" différentes de la précédente par l'origine des eaux qui seraient issues de roches éruptives avant de circuler dans des roches sédimentaires.

Zone 6: Zone des nappes "carbonatées alcalines" nappes issues des roches éruptives.

VI. 3. Représentation des analyses hydrochimiques

La représentation graphique des résultats de l'analyse chimique des eaux souterraines est une opération indispensable qui permet une meilleure compréhension des phénomènes qui interviennent dans les nappes.

Plusieurs représentations sont utilisées parmi lesquelles on peut citer :

- Le diagramme de Piper
- Le diagramme de Durove
- Le diagramme semi-logarithmique de Schoeller-Berkaloff
- Le diagramme de Stiff, etc.

VI. 3.1. Principe

Les systèmes trilineaires de représentation des analyses chimiques des eaux sont basés sur le fait que les eaux souterraines peuvent être considérées comme des solutions à 3 cations et 3 anions prédominants : calcium, magnésium, sodium-potassium et sulfate, chlorure, carbonate-bicarbonate.

La représentation trilineaire la plus simple comprend 2 triangles, un pour les cations, un pour les anions exprimés en pourcentage ; chaque sommet correspondant à 100 % d'un ion particulier ou d'un groupe d'ion (figure VI.1). La composition de l'eau est alors, figurée par un point dans chacun des triangles, comme c'est illustré dans la figure ci-dessous.

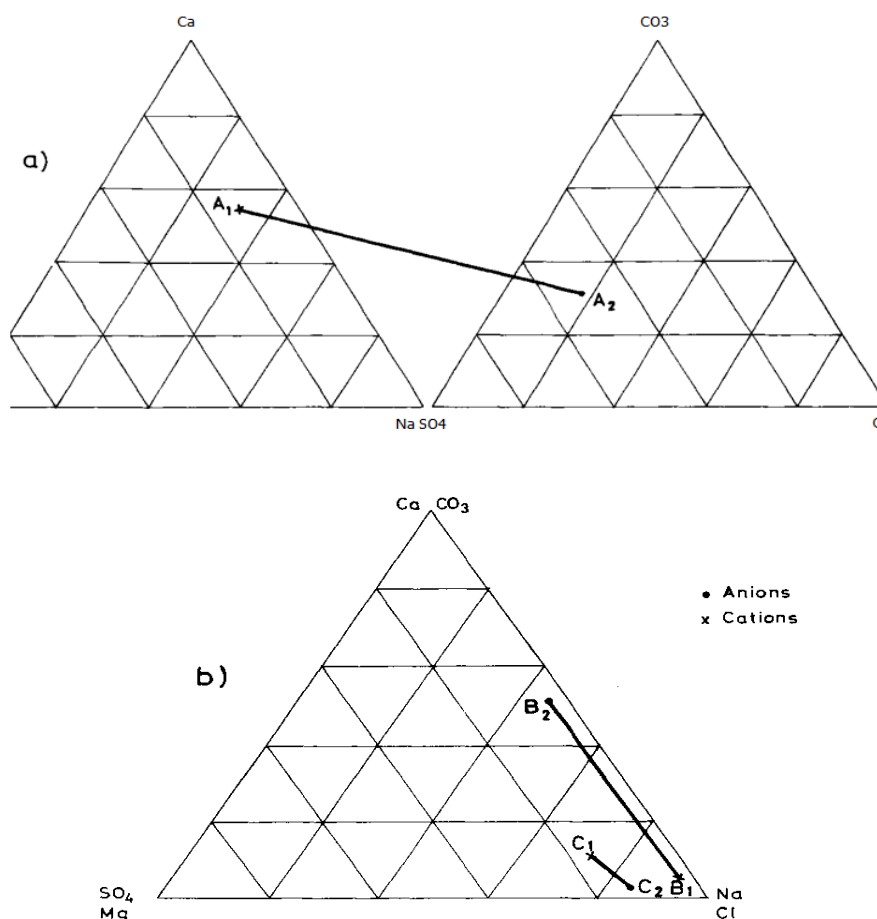


Figure VI.1 : Graphiques triangulaires

Tous ces systèmes ont en commun de ramener les résultats d'analyse en % d'équivalents.

VI. 3. 2. Elaboration du diagramme

Le diagramme comprend un losange ABCD et deux triangles équilatéraux dont les côtés sont divisés en 10 parties égales correspondant à des pourcentages d'ions ou de la somme de 2 ions exprimés en milliéquivalents, par rapport à la somme des ions de même signe (figure VI.2). Le losange occupe la partie centrale du diagramme et les triangles, la partie inférieure ; la base des triangles est horizontale, leurs côtés sont parallèles à ceux du losange et les côtés extérieurs se trouvent dans le prolongement des côtés supérieurs du losange.

Le côté AB représente $\text{SO}_4 + \text{Cl} + \text{NO}_3$, BC correspond à $\text{Ca} + \text{Mg}$, CD à $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ et AD à $\text{Na} + \text{K}$. Les deux derniers côtés portent les mêmes groupes d'ions que ceux des triangles qui leur sont parallèles. Le sens des valeurs croissantes de 0 à 100 %, est dans tous les cas précisé par des flèches.

La position des points I_1 et I_2 est déterminée dans les triangles en calculant pour les cations et les anions, le pourcentage de l'ion considéré par rapport à la somme totale des ions de même signe. Le point unique I correspondant sur le losange, se trouve à l'intersection des parallèles menées depuis I_1 et I_2 .

Lorsque seul le losange est pris en considération, le point I est défini par ses coordonnées CE et CF comptées sur les cotés CB et CD.

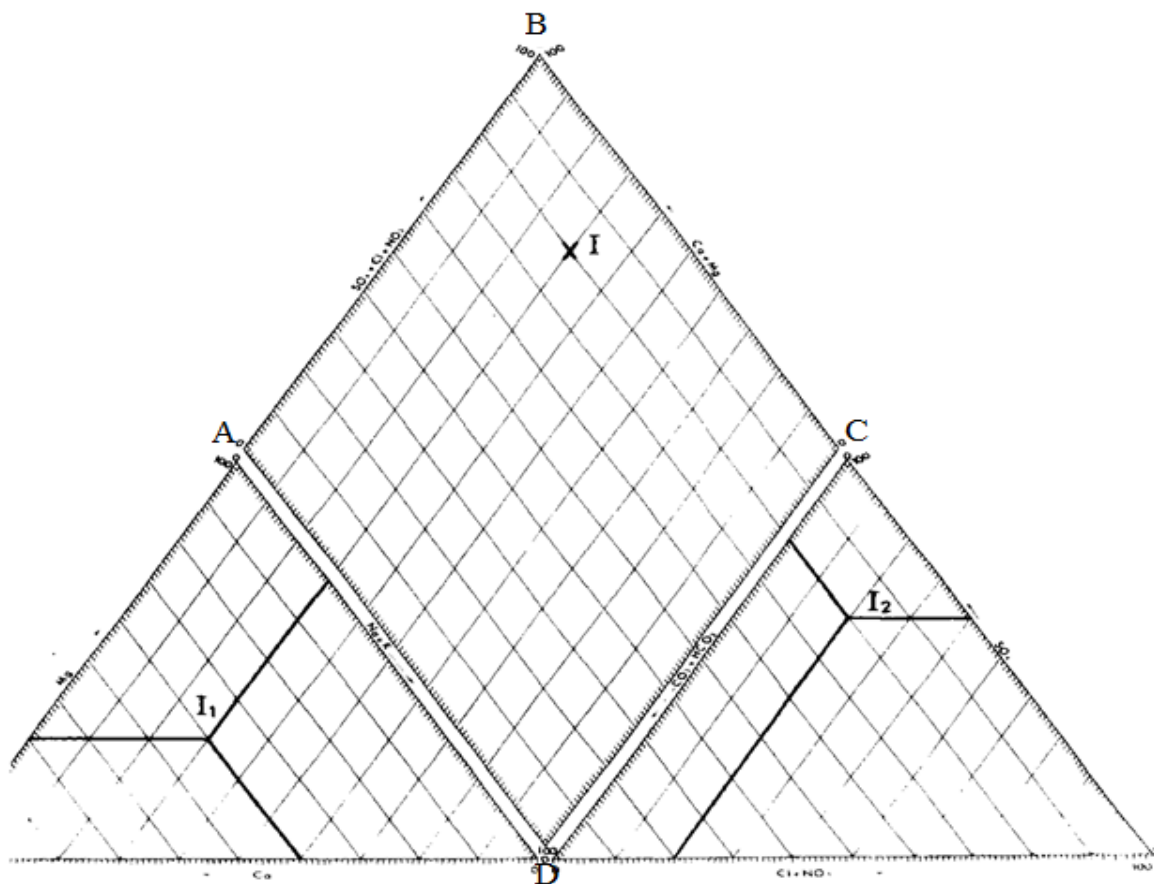


Figure VI.2 : Elaboration du diagramme

VI. 3. 3. Diagramme de Piper

Le diagramme de Piper (figure VI.3) permet de représenter simultanément plusieurs échantillons d'eaux. Il est composé de deux triangles permettant de représenter le faciès cationique et anionique des eaux et un losange synthétisant le faciès global.

Le principe consiste à représenter dans chaque triangle équilatéral les quantités en réaction par rapport à la concentration des anions et des cations, on obtient ainsi deux points représentatifs indiquant la dominance d'un anion ou d'un cation.

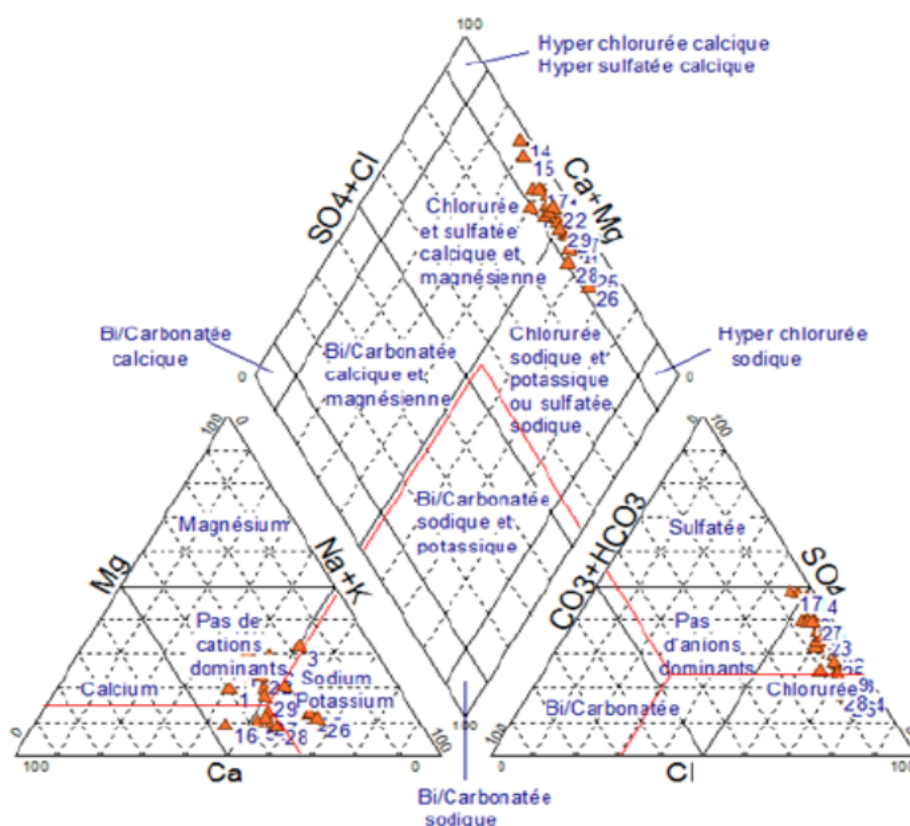


Figure VI.3 : Diagramme de Piper

VI. 3. 4. Diagramme de Durov

Le diagramme de Durov (figure VI.4) est fondé sur les mêmes deux triangles que le diagramme de Piper et utilise également des valeurs en % et en meq/l. Il remplace le losange du Piper par un carré. Un triangle est utilisé pour les cations majeurs, Ca^{2+} , Mg^{2+} et $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, et un autre pour les anions majeurs HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- , tandis que le carré central est divisé en quatre parties correspondant à quatre faciès chimiques : Ca-HCO_3 , Na-HCO_3 , Ca-Cl et Na-Cl .

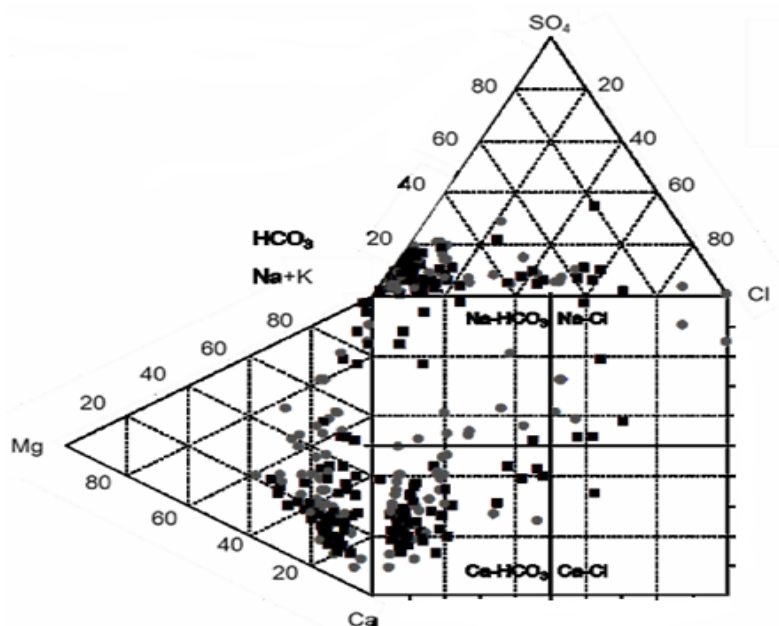


Figure VI.4 : Diagramme de Durov

VI. 3. 5. Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode statistique essentiellement descriptive ; son objectif est de présenter, sous une forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de données. Ce tableau doit être constitué, en lignes, par des individus sur lesquels sont mesurées des variables quantitatives. La méthode cherche d'abord l'indice pour lequel la variation des individus est maximale : cet indice est appelé première composante principale ou premier axe principal. Ensuite, une seconde composante est recherchée et ceci sous deux conditions

- Avoir une corrélation nulle avec la première.
- Avoir, à son tour, la plus grande variance. Ainsi, cette deuxième composante fournit la plus grande information non expliquée par la première.

Le processus se déroule ainsi jusqu'à l'obtention de la dernière composante principale, la part d'information expliquée par chacune d'elle devenant de plus en plus faible.

Exemple de classification des eaux:

Les résultats d'analyse hydrochimiques des eaux de Guerrara, Ghardaïa (SAOUD Ibrahim, mémoire de Master 2014) ont permis de déterminer les faciès chimiques à l'aide de diagramme de Piper et par l'analyse en Composantes Principales (ACP).

Diagramme de Piper :

L'examen du diagramme obtenu a conduit aux observations suivantes :

- Domination du calcium et sodium sur le magnésium dans le triangle des cations.
 - Domination des chlorures et sulfates sur les bicarbonates dans le triangle des anions.
 Ainsi, les résultats d'analyses des eaux du Sénonien de la région de Guerrara permettent de distinguer deux familles d'eau:

- Famille des eaux chlorurées et sulfatées calciques pour la majorité des forages
- Famille des eaux sulfatées sodiques pour un forage

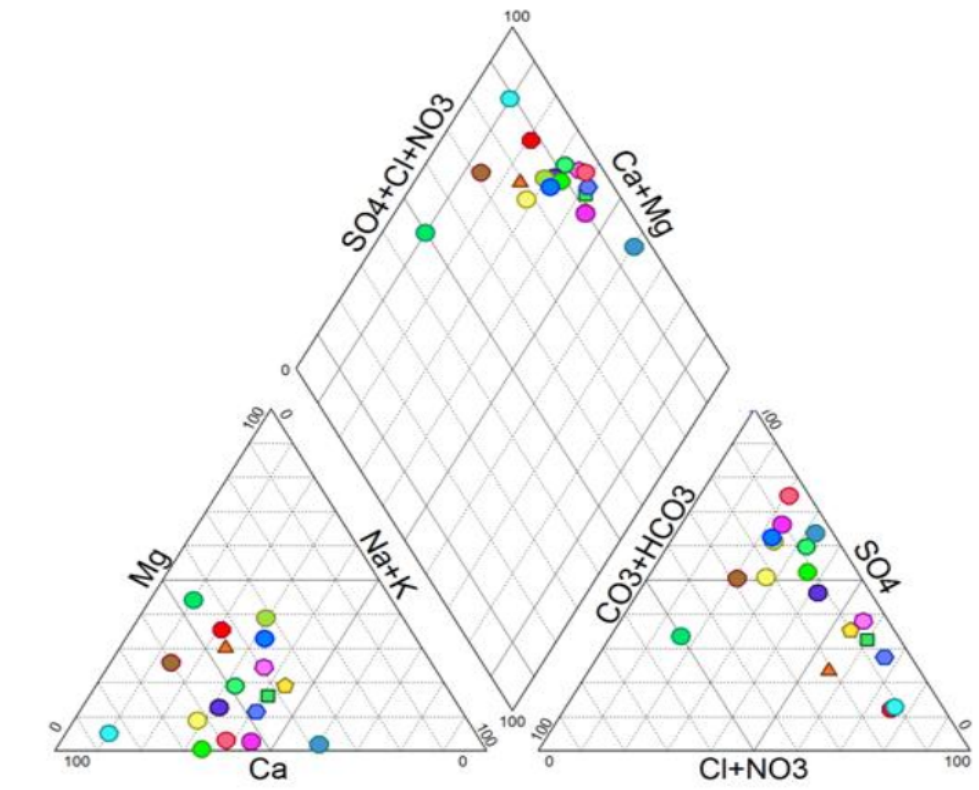


Diagramme de Piper des eaux du Sénonien de la région de Guerrara

Analyse en composantes principales (ACP)

Les résultats obtenus sur deux axes donnent 48,60% de l'information.

a) Matrice de corrélation : A partir du nombre d'échantillons, nous déduisons le coefficient de corrélation acceptable, dans le cas présent $r = 0,53$

L'observation du tableau des corrélations, a permis de dégager les associations suivantes:

$\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{2+}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$, $\text{K}^+ - \text{PO}_4^{3-}$

Tableau: matrice de corrélation

| | CE | Ca2+ | Mg2+ | Na+ | K+ | HCO3- | HCO3- |
|-------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------|
| pH | 1,000000 | -0,247979 | -0,490756 | 0,189204 | -0,505507 | -0,381313 | -0,316306 |
| CE | -0,247979 | 1,000000 | 0,403895 | 0,045436 | 0,040994 | 0,425950 | 0,016682 |
| Ca2+ | -0,490756 | 0,403895 | 1,000000 | -0,182807 | 0,836733 | 0,289300 | -0,278468 |
| Mg2+ | 0,189204 | 0,045436 | -0,182807 | 1,000000 | -0,109399 | 0,050479 | 0,201763 |
| Na+ | -0,505507 | 0,040994 | 0,836733 | -0,109399 | 1,000000 | 0,045337 | -0,376066 |
| K+ | -0,381313 | 0,425950 | 0,289300 | 0,050479 | 0,045337 | 1,000000 | 0,453526 |
| HCO3- | -0,316306 | 0,016682 | -0,278468 | 0,201763 | -0,376066 | 0,453526 | 1,000000 |
| Cl- | -0,199140 | 0,192128 | 0,117894 | 0,024386 | 0,186366 | 0,399489 | 0,018400 |
| SO42- | -0,456169 | 0,466396 | 0,946536 | 0,001474 | 0,824450 | 0,306134 | -0,326960 |
| NO3- | -0,359053 | 0,239076 | 0,156932 | 0,144146 | -0,039590 | 0,275698 | 0,475619 |
| PO43- | 0,001639 | 0,356637 | -0,044089 | -0,078650 | -0,283303 | 0,533314 | 0,430264 |
| NH4+ | 0,134263 | 0,099008 | 0,071668 | 0,482200 | 0,102968 | 0,080322 | 0,001405 |
| NO2- | 0,318638 | -0,328691 | 0,141366 | 0,228917 | 0,031208 | 0,139160 | 0,141107 |

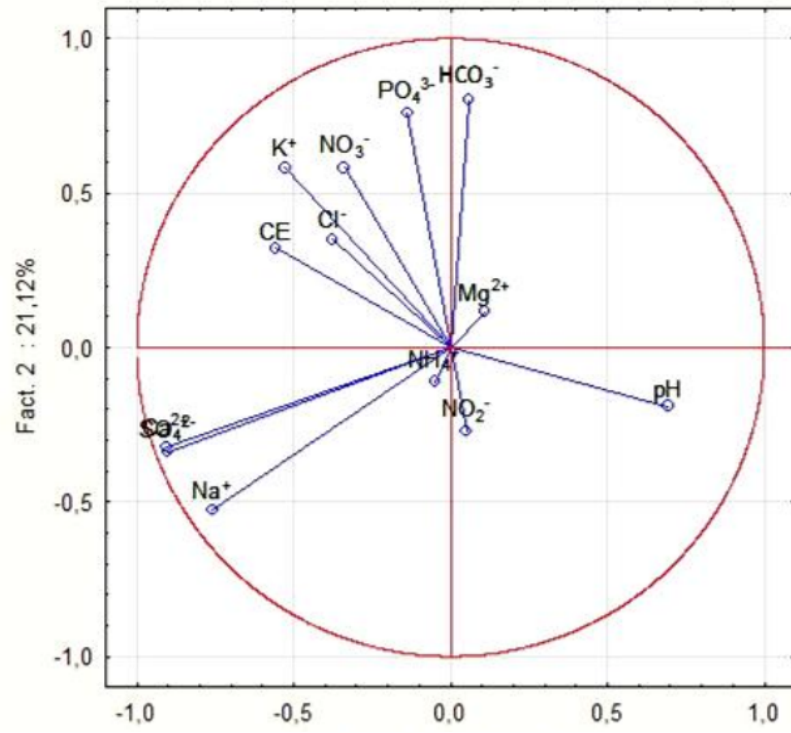
| | Cl- | SO42- | NO3- | PO43- | NH4+ | NO2- |
|-------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| pH | -0,199140 | -0,456169 | -0,359053 | 0,001639 | 0,134263 | 0,318638 |
| CE | 0,192128 | 0,466396 | 0,239076 | 0,356637 | 0,099008 | -0,328691 |
| Ca2+ | 0,117894 | 0,946536 | 0,156932 | -0,044089 | 0,071668 | 0,141366 |
| Mg2+ | 0,024386 | 0,001474 | 0,144146 | -0,078650 | 0,482200 | 0,228917 |
| Na+ | 0,186366 | 0,824450 | -0,039590 | -0,283303 | 0,102968 | 0,031208 |
| K+ | 0,399489 | 0,306134 | 0,275698 | 0,533314 | 0,080322 | 0,139160 |
| HCO3- | 0,018400 | -0,326960 | 0,475619 | 0,430264 | 0,001405 | -0,141107 |
| Cl- | 1,000000 | 0,142146 | 0,309594 | 0,283602 | -0,233038 | -0,085960 |
| SO42- | 0,142146 | 1,000000 | 0,114500 | -0,083819 | 0,129150 | 0,157218 |
| NO3- | 0,309594 | 0,114500 | 1,000000 | 0,350425 | 0,080078 | -0,059490 |
| PO43- | 0,283602 | -0,083819 | 0,350425 | 1,000000 | -0,206725 | -0,170318 |
| NH4+ | -0,233038 | 0,129150 | 0,080078 | -0,206725 | 1,000000 | -0,032107 |
| NO2- | -0,085960 | 0,157218 | -0,059490 | -0,170318 | -0,032107 | 1,000000 |

b) Cercle ACP

La projection sur le plan factoriel 1-2, montre l'existence de deux groupes:

- le premier se développe sur l'axe 1 qui explique 27,48% de la variance, il présente le pôle minéralisation avec une relation positive entre la conductivité, Ca_2^+ , Na^+ et SO_4^{2-} .
- le deuxième ensemble se positionne sur l'axe 2 qui explique 21,2% de la variance, il est défini par les teneurs en HCO_3^- , K^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} et Cl^- .

Il ressort de l'interprétation de l'ACP que l'origine des ions calcium est dans l'ensemble évaporitique puisqu'on note une forte corrélation entre Ca_2^+ et SO_4^{2-} et une opposition entre Ca_2^+ et HCO_3^- . On note également une forte corrélation entre le Ca_2^+ et Na^+ qui serait liée à un échange de bases.



Projection des variables sur le plan factoriel 1-2

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. Danielle Bae yens-Volant, Nathalie Warzée, 2015, *Chimie générale Exercices et méthodes*, Dunod, Paris.
2. Eddy Flamand, Jean-Luc Allard, 2010, *Chimie des Solutions*, 3^{ème} ed, Modulo, Québec, 410 p.
3. Eric G., Christian M., Jacques M., 2008, *Hydrogéologie objets, méthodes, applications*, 2^{ème} édition, Dunod, Paris, PP : 76-82,112-115, 168, 169, 172,173.
4. Jacques Boudin, 2008, *Cours de Lithologie et Chimie des Eaux Souterraines*, Module de géologie département Géosciences, Université de Poitier, Fichier PPT, 34p.
5. Laura Sigg, Philippe Behra, Werner Stumm, 2000, *Chimie des milieux aquatiques*, 3^{ème} ed, Dunod, Paris, 567 p.
6. Laura Sigg, Philippe Behra, Werner Stumm, 2014, *Chimie des milieux aquatiques*, 5^{ème} ed, Dunod, Paris, 510 p.
7. Monique Tardat-Henry, Beaudry Jean-Paul, 2007, *Chimie des Eaux*, 2^{ème} ed, Le Griffon d'argile, Québec, 537 p.
8. Monition L., 1966, *Les graphiques à base trilinéaire représentatifs de la composition chimique des eaux souterraines. Le diagramme en losange*, DS.66.A61, 22p.
9. Ombeline Ghesquière, 2015, Mémoire, *Caractérisation de la géochimie des eaux souterraines et des facteurs la contrôlant dans les régions de Charlevoix et de la Haute-côte-nord*, Université du Québec, 22p.
10. Ovier Atteia, 2015, *Chimie et pollutions des eaux souterraines*, Lavoisier, Paris, 429 p.
11. Paul Arnaud, 2007, *Chimie Physique, Exercices résolus*, 6^{ème} ed. Dunod, Paris.
12. Renaud Lagroix, 2008, *La chimie de l'eau de l'aquarium*, Eugen Ulmer, Paris, 152 p.
13. Saida Semsari, 2016, *Les eaux naturelles*, Ellipses, Paris, 164 p.
14. Taibi Aldjia, Moussaoui Khadidja, Rabia Chérifa, 1987, *Chimie Minérale*, OPU, Alger, 183 p.
15. Calvet R., Barriusso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M. P., Coquet Y., *Les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales* ; 2005, Edition France agricole. 637 pages.
16. Philippe Behra, 2013, *Chimie et environnement : Cours, étude de cas et exercices corrigés*, Dunod, Paris.
17. F. Berné, J. Cordonnier, 1991, *Traitement des eaux usées*. Editions TECHNIP, Paris.

ANNEXES

Annexe I : Principales méthodes analytiques pour l'analyse de l'eau

| Paramètres | Normes AFNOR | | | Normes ASTM Série D | Autres Techniques |
|--|------------------|---|------------------------|---------------------|---|
| | Numéro Série NFT | Technique D'analyse | Limite de détection | | |
| <u>Paramètres organoleptiques</u> | | | | | |
| Couleur | 90.034 | Colorimétrie | 2.5 mg.l ⁻¹ | | Disque coloré. Mesure non applicable à certaines eaux résiduaires. Disque de Secchi |
| Turbidité | 90.053 | Néphélométrie | 0.1 NTU | 1880-81 | |
| Odeur-saveur | 90.035 | Analyse sensorielle | Sans goût | 1292-86 | |
| <u>Paramètres physico-chimiques</u> | | | | | |
| pH | 90.006 | Indicateur coloré | | 1293-84 | Electrode spécifique |
| Potentiel d'oxydoréduction - rH | 90.008 | Electrode spécifique | | 1498-81 | |
| Conductivité (μS.cm ⁻¹) ou résistivité | 90.031 | Conductimétrie | | 1125-82 | Coulométrie IC |
| Chlorures | 90.014 | Volumétrie (précipitation) | 5 mg.l ⁻¹ | 512-81 | |
| Sulfates | 90.009 | Gravimétrie (précipitation) | | 516-82 | Néphélométrie |
| Silice | 90.007 | Colorimétrie | 5 μg.l ⁻¹ | 859-80 | ICP |
| Calcium | 90.016 | Complexométrie EDTA | 200 μg.l ⁻¹ | 511-84 | ICP |
| Magnésium | 90.005 | AA | | | Colorimétrie |
| Sodium | 90.005 | AA | 50 μg.l ⁻¹ | 511-84 | ICP |
| Potassium | 90.019 | Emission de flamme | 10 μg.l ⁻¹ | 1428-82 | IC |
| Aluminium | 90.020 | AA | | | |
| Dureté totale | 90.019 | Emission de flamme | 50 μg.l ⁻¹ | 1428-82 | Colorimétrie AA ICP |
| TAC – TA | 90.020 | AA | | 857-79 | |
| Résidu sec | 90.003 | Complexométrie EDTA | | 1126-86 | Colorimétrie |
| Oxygène dissous | 90.036 | Alcalimétrie | | 1067-82 | Calcul par la conductivité |
| | 90.029 | Gravimétrie (évaporation) | | 1888-78 | |
| Anhydride carbonique libre | 90.106 | Volumétrie (oxydoréduction) ou électrode spécifique | | 888-81 | |
| | 90.011 | Acidimétrie | | 513-82 | Calcul équilibre calcocarbonique |

| Paramètres | Normes AFNOR | | | Normes ASTM Série D | Autres Techniques |
|--|------------------|--|------------------------|---------------------|--|
| | Numéro Série NFT | Technique D'analyse | Limite de détection | | |
| <u>Paramètres substances indésirables</u> | | | | | |
| Matières en suspension (MES) | 90.105 | Filtration ou centrifugation et gravimétrie | 0.5 µg.l ⁻¹ | 1888-78 | |
| Nitrates (NO ₃ ⁻) | 90.013 | Colorimétrie | 1 mg.l ⁻¹ | 992-71 | Electrode spécifique- IC |
| Nitrites (NO ₂ ⁻) | 90.013 | Colorimétrie | 5 µg.l ⁻¹ | 1426-79 | Electrode spécifique |
| Ammonium (NH ⁺) | 90.015 | Colorimétrie ou alcalimétrie | 5 µg.l ⁻¹ | 3590-8 | |
| NTK (N) | 90.110 | Minéralisation et alcalimétrie | 0.5 mg.l ⁻¹ | | |
| Oxydabilité KM _n O ₄ | 90.050 | Oxydoréduction | 0.4 mg.l ⁻¹ | | A froid 4h |
| Carbone organique total (COT) | 90.102 | Oxydation | O ₂ | | |
| H ₂ S | | Absorption IR | 0.2 mg.l ⁻¹ | 2579-85 4658-87 | Distillation-volumétrie Electrode spécifique Colorimétrie Potentiométrie Extraction Gravimétrie |
| Substance extr. Chloroforme (SEC) | | | | | |
| Hydrocarbures totaux (Indice CH ₂) | 90.114 | Extraction et absorption IR | 50 µg.l ⁻¹ | | |
| Indice phénol | 90.109 | Colorimétrie | 10 µg.l ⁻¹ | 1783-80 | Fluorescence W CG (4) |
| Bore | 90.041 | Colorimétrie | | 3082-79 | ICP |
| Détergents | 90.039 | Extraction et colorimétrie | 50 µg.l ⁻¹ | 2330-82 | AA |
| | | | LAS | | |
| Haloformes | | | | | CG |
| Fer | 90.017 | Colorimétrie | 10 µg.l ⁻¹ | 1068-84 | ICP |
| | | AA | 10 µg.l ⁻¹ | | |
| Manganèse | 90.024 | Colorimétrie ou | 20 µg.l ⁻¹ | 858-86 | ICP |
| | 90.112 | AA | 10 µg.l ⁻¹ | 1688-84 | |
| Cuivre | 90.022 | Colorimétrie ou | 5 µg.l ⁻¹ | | ICP |
| | 90.112 | AA | 1 µg.l ⁻¹ | | Polarographie |
| Zinc | 90.112 | AA | 1 µg.l ⁻¹ | | ICP |
| | | | | | Polarographie |
| Phosphore | 90.023 | Colorimétrie de l'orthophosphate et des phosphates hydrolysables | 10 µg.l ⁻¹ | 515-82 | ICP |
| Fluorures | 90.004 | Electrode spécifique | 50 µg.l ⁻¹ | 1179-80 | Colorimétrie |

| Paramètres | Normes AFNOR | | | Normes ASTM Série D | Autres Techniques |
|--|------------------|--|-------------------------|---------------------|---|
| | Numéro Série NFT | Technique D'analyse | Limite de détection | | |
| Cobalt | 90.112 | AA | 1 µg.l ⁻¹ | 1253-86 | Ampérométrie Volumétrie Colorimétrie Ampérométrie Volumétrie ICP |
| Chlore résiduel | 90.037 | Colorimétrie ou Oxydo-éduction | 0.03 µg.l ⁻¹ | | |
| Ozone résiduel ClO ₂ résiduel | 90.038 | | | | |
| Baryum | 90.118 | AA | 5 µg.l ⁻¹ | 4382-84 | ICP |
| Argent | 90.112 | AA | 5 µg.l ⁻¹ | 3866-82 | |
| <u>Paramètres substances toxiques</u> | | | | | |
| Arsenic | 90.026 | Colorimétrie | 1 µg.l ⁻¹ | 2972-84 | AA |
| Béryllium | | | | 3645-84 | |
| Cadmium | 90.112 | AA | 0.1 µg.l ⁻¹ | 3557-84 | Ionométrie |
| Cyanures | 90.107 | Colorimétrie | 10 µg.l ⁻¹ | 2036-82 | |
| | 90.108 | | | | |
| Chrome | 90.112 | AA | 1 µg.l ⁻¹ | 168-86 | Colorimétrie ICP (Cr Vi) |
| Mercure | 90.113 | AA | 0.03 µg.l ⁻¹ | 3223-86 | |
| | 90.131 | | | | |
| Nickel | 90.112 | AA | 1 µg.l ⁻¹ | 1886-84 | ICP Polarographie |
| Plomb | 90.112 | AA ou Colorimétrie | 1 µg.l ⁻¹ | 3559-85 | |
| | 90.028 | | | | |
| Antimoine | | | | 3697-83 | AA |
| Sélénium | 90.025 | Colorimétrie | 5 µg.l ⁻¹ | 3859-84 | AA |
| Vanadium | | | | 3373-84 | ICP |
| Pesticides | 90.120 | CG | 10 µg.l ⁻¹ | 3086-85 3478-83 | |
| PCB | | | | 3534-85 | CG |
| HPA | 90.115 | HPLC | | 4657-87 | |
| <u>Paramètres microbiologiques</u> | | | | | |
| Coliformes totaux | 90.413 90.414 | Ensemencement en milieu liquide ou filtration sur membrane | | 3508-76 | |
| Coliformes thermotolérants | 90.413 90.414 | Ensemencement en milieu liquide ou filtration sur membrane | | | |
| Streptocoques fécaux | 90.416 | Filtration sur membrane | | | |
| Clostridium sulfito-réducteurs | 90.415 90.417 | Incorporation en gélose ou filtration sur membrane | | | |
| Dénombrement des germes totaux | 90.401 90.402 | Incorporation sur gélose Incubation à 37 et 20 °C | | F488-79 4455-85 | Epifluorescence |
| Chlorophylle | 90.116 90.117 | HPLC Colorimétrie | | 3731 | |

| Paramètres | Normes AFNOR | | | Normes ASTM Série D | Autres Techniques |
|---|------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------------|
| | Numéro Série NFT | Technique D'analyse | Limite de détection | | |
| <u>Paramètres spécifiques</u> | | | | | |
| DCO | 90.101 | Volumétrie (oxydo-réduction) | 30 mg.l ⁻¹ O ₂ | 1252-83 | Electrode spécifique |
| DBO | 90.103 | Volumétrie (oxydo-réduction) | 3 mg.l ⁻¹ O ₂ | | |
| Inhibition de daphnia | 90.301 | Electrode spécifique | | 4281-83 | Chromatographie fluorescente |
| Hydrocarbures totaux (effluents de raffineries) | 90.202 | Test de mobilité | | | |
| | 90.203 | Floculation-filtration | | | |
| | 90.204 | Extraction-gravimétrie | | | |
| Phénols entraînés à la vapeur | | Extraction et absorption IR | | | |
| | | Extraction et colorimétrie | | | |

Autres techniques : techniques d'analyse différentes de celles préconisées par les normes AFNOR ; elles peuvent inclure des normes ASTM.

IC : chromatographie ionique

ICP : spectrométrie de plasma à couplage inductif

Colorimétrie : spectrométrie d'absorption visible

AA : spectrométrie d'absorption atomique

CG : chromatographie en phase gazeuse

HPLC : chromatographie liquide haute pression

Annexe II : Normes de potabilité des eaux selon l'OMS en 2006

| Groupes de paramètres | Paramètres | Unité | Valeurs indicatives |
|-------------------------------------|--|----------|---------------------|
| Paramètres physico-chimiques | Chlore | mg/l | 0.1 – 0.6 |
| | pH | / | Entre 6.5 et 8.5 |
| | Conductivité | / | Pas de norme |
| | Température | / | Acceptable |
| | Turbidité | / | Non mentionnée |
| Paramètres organoleptiques | Couleur | / | Pas de valeur guide |
| | Goût et odeur | / | Acceptables |
| Éléments toxiques | Arsenic (As) | mg/l | 0.01 |
| | Cadmium (Cd) | mg/l | 0.003 |
| | Chrome (Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺) | mg/l | Chrome total : 0.05 |
| | Cyanure (CN ⁻) | mg/l | 0.07 |
| | Mercure (Hg) | mg/l | Inorganique : 0.006 |
| | Sélénium (Se) | mg/l | 0.01 |
| | Plomb (Pb) | mg/l | 0.01 |
| | Antimoine (Sb) | mg/l | 0.02 |
| | Fer (Fe) | mg/l | Pas de valeur guide |
| | Manganèse (Mn) | mg/l | 0.4 |
| Éléments indésirables | Aluminium (Al) | mg/l | 0.2 |
| | Cuivre (Cu ²⁺) | mg/l | 2 |
| | Ammonium (NH ₄ ⁺) | mg/l | 0.5 |
| | Argent (Ag) | mg/l | Pas de valeur guide |
| | Fluorures (F ⁻) | mg/l | 1.5 |
| | Zinc (Zn) | mg/l | 3 |
| | Bore (B) | mg/l | 0.5 |
| | Hydrocarbures aromatiques polynucléaires C ₂ H ₃ N ₁ O ₅ P ₁₃ | µg/l | 0.1 |
| Pesticides | mg/l | 0.0001 | |
| Minéralisation globale | THM (Trihalométhanes) CCl ₄ | µg/l | 4 |
| | Calcium (Ca ²⁺) | mg/l | 100 |
| | Chlorures (Cl ⁻) | mg/l | 250 |
| | Dureté mg/l CaCO ₃ | ppm | 200 |
| | Sodium (Na ⁺) | mg/l | 20 |
| | Potassium (K ⁺) | mg/l | 12 |
| Paramètres microbiologiques | Coliformes totaux | nb/100ml | 0 |
| | Streptocoques fécaux | nb/100ml | 0 |
| | Clostridium Sulfito-réducteurs | nb/100ml | 0 |
| | Staphylocoques pathogènes | nb/100ml | 0 |
| | Spoires des bactéries | nb/20ml | 0 |
| | Vibrions cholériques | nb/10ml | Absence |
| Salmonella | nb/5l | Absence | |

Annexe III : Qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations d'après le journal officiel de la république algérienne démocratique et populaire correspond au 19 juin 2011

| Groupes de paramètres | Paramètres | Unité | Valeur maximale | |
|---|---|----------------------|---------------------|-------------------|
| | | | Eaux superficielles | Eaux souterraines |
| Paramètres organoleptiques | Couleur | mg/l Echelle pt | 200 | 20 |
| | Odeur (taux dilution à 25°) | - | 20 | 3 |
| Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux | Chlorures | mg/l | 600 | 500 |
| | Concentration en ions hydrogène (pH) | Unité de pH | Entre 6.5 et 9 | Entre 6.5 et 9 |
| | Conductivité | µs/cm à 20°C | 2800 | 2800 |
| | Demande biochimique en oxygène (DBO5) | mg/l O ₂ | 7 | < 3 |
| | Demande chimique en oxygène (DCO) | mg/l O ₂ | 30 | - |
| | Matières en suspension | mg/l | 25 | 25 |
| | Sulfates | mg/l SO ₄ | 400 | 400 |
| | Taux de saturation en oxygène dissous | % O ₂ | 30 | > 70 |
| | Température | °C | 25 | 25 |
| Paramètres chimiques | Ammonium | mg/l | 4 | 0.5 |
| | Baryum | mg/l | 1 | 0.7 |
| | Bore | mg/l | 1 | 1 |
| | Fer dissous | mg/l | 1 | 0.3 |
| | Fluor | mg/l | 2 | 1.5 |
| | Manganèse | mg/l | 1 | 0.05 |
| | Nitrates | mg/l | 50 | 50 |
| | Phosphore | mg/l | 10 | 5 |
| | Arsenic | µg/l | 100 | 10 |
| | Cadmium | µg/l | 5 | 5 |
| | Chrome | µg/l | 100 | 50 |
| | Cuivre | mg/l | 2 | 0.05 |
| | Cyanures | µg/l | 100 | 50 |
| | Mercure | µg/l | 10 | 6 |
| | Plomb | µg/l | 50 | 10 |
| | Sélénium | µg/l | 50 | 10 |
| | Zinc | mg/l | 5 | 5 |
| | Hydrocarbures polycycliques aromatiques | µg/l | 1 | 0.2 |
| | Hydrocarbures dissous | µg/l | 1000 | 10 |
| | Phénols | µg/l | 2 | 0.5 |
| Agents de surfaces | mg/l | 0.5 | 0.2 | |
| Azote kjeldhal | mg/l | 3 | 1 | |
| Pesticides | µg/l | 1 | 0.5 | |
| Paramètres | Escherichia coli | n/100 ml | 20 | 20 |

| | | | | |
|-------------------------|--------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| microbiologiques | Entérocoques | n/100 ml | 10 | 20 |
| | Salmonelles | - | Absence dans 1000 ml | Absence dans 5000 ml |