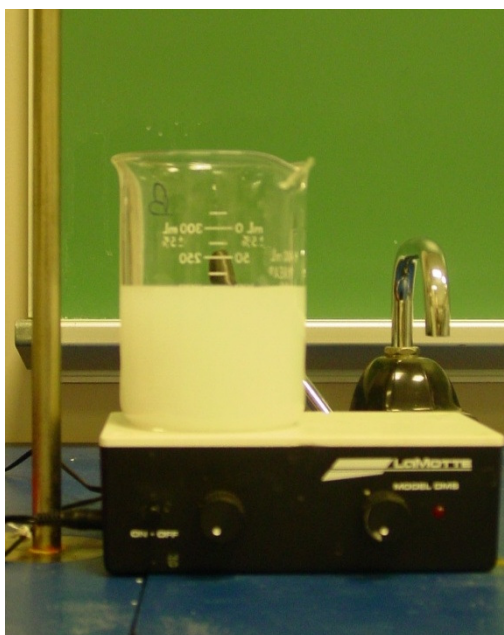


Adoucissement par précipitation

Version de septembre 2022



Directives générales

- Le protocole doit être lu en entier et compris avant de vous présenter au laboratoire ;
- Chaque équipe doit avoir en main une copie du protocole (papier ou fichier électronique sur l'appareil personnel de votre choix) en entrant dans le laboratoire ;
- Le protocole est conçu pour que l'équipe réalise les manipulations de façon **autonome** ;
- L'équipe consigne ses mesures dans la dernière partie du protocole ainsi que sur la feuille de données fournie au laboratoire, cette dernière à remettre au chargé de laboratoire, signée, avant de quitter la salle ;
- Les consignes au sujet de la présentation, du contenu et de la remise du rapport sont précisées par votre enseignant.

Mandat

L'entreprise *La Broue* veut installer une micro-brasserie dans le village de Loublonnière, dans les Bois-Francs. Des tests préliminaires ont montré que l'eau souterraine de cette municipalité a des qualités organoleptiques et chimiques exceptionnelles pour le procédé de fabrication de la bière, à l'exception d'une *dureté* trop élevée. La concentration maximale admissible est 0,50 mmol d'ions Ca^{2+} par litre. L'eau devra donc être prétraitée avant d'entrer dans la composition de la bière.

Votre équipe a été choisie par *La Broue* pour réaliser une étude de faisabilité d'un prétraitement d'*adoucissement par précipitation*. Votre mandat comporte les éléments suivants :

- Effectuer un test en bécher (*jar test*) pour mesurer l'efficacité du traitement d'adoucissement par précipitation ;
- Recommander ou non l'implantation de la brasserie à Loublonnière.

Capsule théorique

Dureté de l'eau et adoucissement

La *dureté* de l'eau est une caractéristique due à la présence d'ions métalliques de charge 2+ ou 3+ en solution. La dureté est connue à cause de son interaction avec le savon : une eau dure mousse difficilement, car les ions Ca^{2+} présents se lient aux molécules de « savon » (sel d'acide gras) pour former des grumeaux.

Les ions responsables de la dureté se retrouvent dans les eaux naturelles par la dissolution de certains types de roches. La dureté varie donc beaucoup selon la géologie et les conditions physiques et chimiques comme la température et l'acidité.

Outre son interaction avec le savon, la dureté excessive d'une eau peut provoquer des dépôts de tartre dans les conduites, les chauffe-eau, les chaudières, etc. Pour éviter ce problème, on doit recourir à des procédés visant à diminuer ou éliminer la dureté ; l'**adoucissement** est le procédé d'enlèvement des ions responsables de la dureté en solution dans l'eau; on l'utilise, par exemple, pour le traitement des eaux souterraines de puits privés ou de réseaux d'aqueduc, le conditionnement des eaux de chaudière ou la préparation d'eau ultrapure pour l'industrie pharmaceutique ou micro-électronique.

La combinaison d'un cation (ion chargé positivement) et d'un anion (ion chargé négativement), dans des proportions telles que la somme des charges est zéro, est un solide ionique, ou *sel*. Un sel est plus ou moins soluble dans l'eau. Certains, comme le chlorure de sodium, sont très solubles, d'autres, comme le sulfate de calcium, sont pratiquement insolubles. Un « sommaire » qualitatif de la solubilité des sels courants se trouve dans le tableau 3.1 des notes de cours.

Un sel qui se solubilise se dissocie : ses ions se séparent et se dispersent dans l'eau.

Plusieurs techniques existent pour séparer de l'eau certains ions qui s'y trouvent dissous. La séparation par *précipitation* consiste à ajouter à l'eau un sel soluble dont un ion réagit chimiquement avec les ions à éliminer pour former un sel insoluble qui précipite alors, c'est-à-dire qu'il se trouve sous forme de particules solides, assez grosses pour être visibles et facile à retirer de l'eau, par gravité ou filtration.

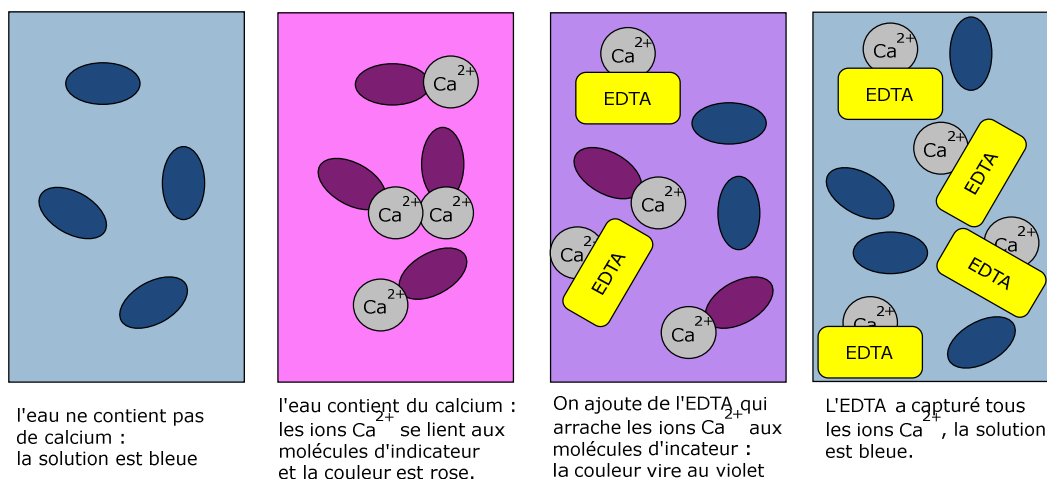
Méthodes de mesure

La titrimétrie

La concentration en ions Ca^{2+} est mesurée par *titrimétrie*, c'est-à-dire en faisant un *titrage* dont le point d'équivalence est déterminé par le virage d'un indicateur coloré.

La méthode de mesure est une adaptation de la méthode *3500-Ca B EDTA Titrimetric Method*, APHA, AWWA et WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20^e édition, 1998

La mesure de la teneur des ions Ca^{++} en solution aqueuse s'effectue selon un principe appelé « complexométrie ». On ajoute à une certaine quantité d'eau un indicateur coloré (ici l'ériochrome BBR) – cette molécule donne à la solution une couleur qui dépend de la présence ou non d'ions calcium ; mis dans l'eau distillée, l'indicateur donne une solution bleue. Lorsque des ions au calcium sont présents dans l'eau, l'indicateur se lie à ceux-ci et la couleur de la solution est rose.



Pour effectuer la mesure, on prélève un échantillon d'eau et on ajoute l'indicateur. S'il y a des ions calcium en solution dans l'eau, la solution devient rose. On ajoute goutte-à-goutte, et en mesurant précisément le volume, une solution de sel d'EDTA, une molécule qui est capable

d'arracher les ions calcium de l'indicateur. Lorsque ceux-ci ont tous été arrachés aux molécules d'indicateur, la solution passe au violet, puis au bleu.

La gravimétrie

La gravimétrie est simplement une technique de laboratoire qui consiste à peser les substances. Après avoir formé le précipité, le mélange sera filtré pour séparer le solide du liquide. Le résidu collecté sur le filtre sera séché pour évaporer l'eau, puis pesé sur une balance analytique. Cette mesure donne la quantité de produit obtenu après la réaction de précipitation.

Mesures, incertitudes et interprétation

Les mesures, les calculs et les résultats doivent être présentés selon les règles, méthodes et directives énoncées dans le module de formation « Mesures et incertitudes » sur le site Moodle (ena.etsmtl.ca) CHM131-session courante-cours commun. Ces éléments sont notés.

Manipulations

Matériel :

A votre place (table)

- bécher de 400 mL
- cylindre gradué de 250 mL
- cylindre gradué de 50mL ou 100 mL
- cylindre gradué de 10 mL
- erlenmeyer de 250 mL
- burette et support
- pipette Pasteur
- agitateur et bâtonnet magnétique
- verre de montre
- filtre de fibre de verre
- pince
- bécher de 1 L pour l'eau chaude

Sur les comptoirs (commun)

- nacelle de pesée
- appareil à filtration sous vide et erlenmeyer de 500 mL ou plus
- balance analytique
- four à micro-ondes
- bécher avec de l'eau du robinet

Substances requises :

- eau distillée
- Na_2CO_3
- Solution de sel d'EDTA disodique, 0,0100 mol/L
- indicateur ériochrome BBR
- solution de NaOH 1,0 mol/L

Première partie : analyse de l'échantillon d'eau

Le technicien de votre équipe a prélevé un échantillon d'eau de puits à Loublonnière. Vous devez évaluer la concentration de calcium de cet échantillon. Comme la valeur attendue est assez élevée, vous devez utiliser un petit volume d'échantillon.

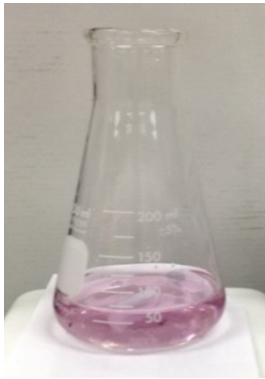
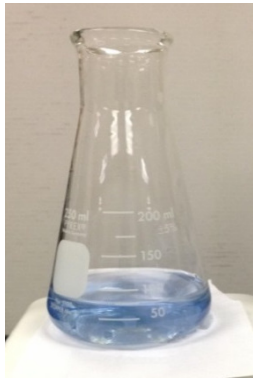
Attention de bien évaluer et noter l'incertitude instrumentale sur chacune des mesures que vous prenez.

1. Dans le cylindre de 10 mL, mesurez 10 mL d'échantillon d'eau. Soyez précis.
2. Versez les 10 mL dans l'erlenmeyer de 250 mL.
3. Mesurez 40 mL d'eau distillée dans le cylindre de 50 ou 100 mL. Il n'est pas nécessaire d'être très précis.
4. Versez l'eau distillée dans l'erlenmeyer contenant l'échantillon.
5. Ajoutez 2 volumes complets de pipette Pasteur de solution de NaOH (1,0 mol/L) dans l'erlenmeyer.
6. Remplissez un grand bécher (1 L) d'eau chaude et mettez l'erlenmeyer dans l'eau chaude pour réchauffer le contenu. Attendez 3 minutes.
7. Retirez l'erlenmeyer de l'eau chaude et ajoutez une pincée d'indicateur ériochrome BBR. **Une pincée équivaut à l'extrémité d'une spatule métallique. Rien de plus !**
8. Si le mélange contient des ions calcium, la solution devient rose (voir photo 2a). C'est la couleur attendue avant le titrage. Vous devez avoir assez d'indicateur pour distinguer la couleur rose pâle, pas plus.
9. Placez l'erlenmeyer contenant la solution rose sur l'agitateur, mettez le barreau magnétique dans l'erlenmeyer.
10. Vérifiez le niveau de la solution de EDTA 0,010 mol/L dans votre burette située au-dessus de votre erlenmeyer. Remplissez-la jusqu'à ZÉRO, si nécessaire, avant de débuter votre titrage. **Comprimez la bouteille de solution EDTA branchée à la burette et remontez le niveau à ZÉRO.**
11. Démarrez l'agitation en allumant la plaque magnétique au réglage **MINIMUM**.
12. Ouvrez le robinet de la burette en le tournant doucement vers la verticale et contrôlez le débit des gouttes jusqu'à l'obtention d'une coloration violacée-mauve. Ralentissez ensuite le débit. Lorsque la coloration est bleue (voir photo 2b), cessez le titrage.

vanne en position verticale : ouverte

vanne en position horizontale : fermée

13. **Prenez en note la valeur du titrage sur la feuille de mesures** (voir l'annexe à la fin du protocole et la feuille remise par le chargé de laboratoire).
14. **Reprenez toutes les étapes de 1 à 13 avec un 2e échantillon d'eau de Loublonnière.**

	
<p>PHOTO 2a : avant de titrer</p>	<p>PHOTO 2b : au point de virage</p>

Deuxième partie : test en bécher

1. Prenez un papier filtre en fibre de verre dans la boîte à filtres avec une paire de pincettes et pesez-le sur une balance analytique située sur les comptoirs du laboratoire. Mettez tout d'abord la balance à ZÉRO avec le bouton TARE puis pesez le papier filtre. Notez sa masse avec précision; **notez la valeur sur la feuille de mesures.**
2. Assemblez le montage de filtration sous vide, tel que présenté dans les photos ci-dessous, et **gardez-le de côté jusqu'à ce que vous soyez prêt à l'utiliser.**



PHOTO 3a



PHOTO 3b

3. Mesurez 200 mL d'échantillon (d'eau du puits de Loublonnière) dans le cylindre de 250 mL.
4. Versez cet échantillon dans un bécher de 400 mL, placez ce dernier sur la plaque agitatrice magnétique et mettez-y le barreau agitateur blanc.
5. Placez une nacelle sur la balance et mettez à zéro.
6. Pesez ensuite **environ 250 mg** de sel carbonate de sodium (Na_2CO_3). **Notez la masse exacte pesée.**
7. Démarrez l'agitation de la solution et incorporez **d'un seul trait** le sel de carbonate de sodium pesé.
8. Vérifiez qu'il se forme bien une opacification blanche dans la solution.

Filtration sous vide

9. Arrêtez l'agitation de la solution puis emportez au lavabo **votre montage à filtration et la solution blanche à filtrer.**
10. Branchez le tuyau du montage dans le connecteur rapide à côté du robinet, ouvrez au **MAXIMUM** le robinet d'eau froide et versez la solution blanche dans le haut du montage à filtration. **Toute la solution doit passer à travers le filtre, dans l'erlenmeyer en dessous.** Ceci est votre **FILTRAT**. Ne le jetez pas !
11. Débranchez le montage du connecteur rapide, **PUIS**, fermez l'eau du robinet !
12. **Rapportez le tout à votre place.**

NOTE : Ne laissez AUCUN matériel sur les comptoirs communs. Tout retourne à votre place.

Troisième partie : mesure de l'efficacité de la réaction

Gravimétrie

- 1- Démontez le montage à filtration sous vide et mettez le filtre (avec le précipité récupéré) sur un verre de montre pré-identifié pour le reconnaître.
- 2- Mettez le filtrat de côté pour la titrimétrie.
- 3- Placez ce verre de montre au four à micro-ondes **avec** un bécher contenant environ 200 mL d'eau froide du robinet. **Placez les deux côte-à-côte.**
 - ✓ Si vous êtes seul au four ... réglez 4 min de chauffage
 - ✓ Si vous êtes 2 au four réglez 5 min de chauffage
 - ✓ Si vous êtes 3 au four réglez 6 min de chauffage

NOTE : pendant le séchage au four, commencez immédiatement l'étape de titrimétrie.

- 4- À la fin du cycle de chauffage, sortez les filtres avec précaution. Pour manipuler le bécher d'eau bouillante, utilisez les **pincettes pour bécher** près du four. Vous devez vider l'eau chaude dans l'évier avant de faire sécher d'autres filtres.

- 5- Retirer délicatement le filtre du verre de montre avec les pinces et pesez-le. **Notez la valeur sur la feuille de mesures.**

Titrimétrie

Comme dans la première étape, préparez un échantillon du filtrat qui sera analysé par titrage.

- 1- Utilisez le filtrat mis de côté et prélevez 50 mL de ce dernier avec un cylindre gradué de 50 mL. Versez-les dans un erlenmeyer de 250 mL.
- 2- Ajoutez 2 volumes complets de pipette Pasteur d'une solution de NaOH 1,0 mol/L
- 3- Préparez un grand béccher de 1 Litre d'eau chaude et déposez-y l'erlenmeyer avec la solution afin qu'elle chauffe pendant 3 minutes.
- 4- Retirez ensuite l'erlenmeyer du bocal d'eau chaude et ajoutez à la solution une petite pincée de colorant-indicateur Ériochrome BBR. **Une pincée équivaut à l'extrémité d'une spatule métallique. Rien de plus !**
 - ✓ Vous devez mettre de l'Ériochrome BBR suffisamment pour bien voir une coloration rose pâle. **PAS PLUS !**
 - ✓ C'est la coloration de départ pour votre titrage.
- 5- Placez l'erlenmeyer contenant la solution sur la plaque agitatrice magnétique et procédez au titrage comme vous l'avez fait au tout début de l'expérience de laboratoire.
 - ✓ Ajoutez le barreau blanc agitateur
 - ✓ Préparez votre burette de solution de EDTA
 - ✓ Ouvrez de manière contrôlée le robinet de la burette et suivez la progression colorée vers le bleu.
 - ✓ **Prenez en note le volume de EDTA utilisé pour le titrage sur la feuille de mesures.**

Rédaction du rapport

Vous devez produire un rapport comportant les éléments suivants. Il y a 9 parties.

1. **Page titre** : elle comprend minimalement les noms des équipiers, le groupe, l'enseignant du groupe, le titre de l'expérience, la date de la manipulation et la date de remise du rapport.
2. **Introduction** : il s'agit d'énoncer les buts du travail, de présenter le mandat.
3. **Principe** : en général, on rédige un bref résumé de la théorie mise en application. Vous devez notamment présenter les éléments suivants :
 - a. Donnez deux exemples de *propriétés organoleptiques* de l'eau de consommation (eau potable).
 - b. Énumérez les deux ions les plus souvent responsables de la dureté des eaux naturelles (donnez le nom et le symbole).
 - c. Écrivez et équilibrez l'équation ionique de précipitation qui se produit pendant le test en bécher. Ne mentionnez que les ions impliqués, et non les ions spectateurs.
4. **Manipulations** : on ne reprend pas toutes les étapes d'un protocole existant, il s'agit simplement de noter la référence exacte et d'indiquer s'il y a lieu les modifications au protocole;
5. **Les mesures** effectuées, sous forme de tableau ; un tableau est identifié par un titre pertinent qui est placé au-dessus du tableau. Il comporte des entêtes et des unités de mesure. On doit également faire attention à la cohérence des chiffres significatifs dans la présentation des tableaux. Chaque mesure doit être accompagnée d'une incertitude (totale). En annexe, expliquez comment vous avez choisi chacune des incertitudes. Vous devez justifier l'incertitude instrumentale et la composante due au contexte expérimental.
6. **Calculs** : suivez la démarche dans l'encadré ci-après. **Toutes les réponses des calculs (toutes les questions 1, 2, 3... et toutes les sous-questions a,b,c...) doivent être données avec une incertitude absolue et un nombre approprié de chiffres significatifs. Ces éléments sont notés. Il est obligatoire d'utiliser les méthodes décrites dans le module de formation en ligne « Mesures et incertitudes ».**

Concentration en ions Ca^{2+} dans l'eau de Loublonnière.

Question 1 : Observez les 2 mesures de titrage pour la détermination de la concentration en calcium de l'échantillon d'eau. Les mesures sont-elles compatibles ? Déterminez la meilleure estimation du volume du titrage (une seule valeur) et son incertitude.

La solution d'ÉDTA utilisée pour le titrage a une concentration de 0,0100 mol/L. Ceci signifie que l'ÉDTA contenu dans 1,00 mL de cette solution capture 0,0100 mmol (millimole) d'ions calcium.

On a donc au point d'équivalence

1,00 mL de solution d'ÉDTA \Leftrightarrow 0,0100 mmol de Ca^{2+} dans l'échantillon titré

Question 2 : En utilisant la meilleure estimation du volume du titrage, calculez la concentration molaire volumique des ions calcium dans l'eau de Loublonnière. Exprimez votre résultat en mol/L.

Le limitant et l'excès de la réaction

Question 3 : En suivant les étapes ci-dessous, identifiez le réactif limitant et calculez le pourcentage d'excès de l'autre réactif.

- Calculez la quantité (en mol) d'ions calcium dans le volume d'eau utilisé pour le test en bécher ;
- Calculez la quantité (en mol) d'ions carbonate ajoutés
- Identifiez le réactif limitant (ion calcium ou carbonate) en justifiant votre réponse.
- Calculez le pourcentage d'excès de l'autre réactif.

La conversion

Question 4 : En utilisant la mesure du titrage sur le filtrat après la précipitation, calculez la **concentration molaire volumique** (ou molarité) en ions calcium dans l'eau après le traitement. Exprimez votre résultat en mol/L.

Question 5 : En suivant les étapes ci-dessous, calculez la conversion du réactif limitant

- Reprenez la quantité d'ions calcium dans le volume d'eau du test en bécher (Question 3a)
- Calculez le nombre de moles total d'ions calcium en solution dans le filtrat après précipitation ;
- Appliquez la définition de la conversion.

Le recouvrement

Question 6 : En utilisant la masse du précipité et la mesure du titrage sur le filtrat après la précipitation, calculez le pourcentage de recouvrement en suivant les étapes ci-dessous :

- Le nombre de moles de calcium se trouvant dans le précipité;
- La somme de la quantité de calcium dans le précipité et d'ions calcium en solution dans le filtrat.
- Le pourcentage de recouvrement :

$$\frac{\text{quantité de calcium dans le précipité} + \text{quantité d'ions calcium dans le filtrat}}{\text{quantité d'ions calcium dans l'eau au départ}}$$

7. **Interprétation des résultats :** répondez aux questions suivantes :

Qualité des mesures

En tenant compte des incertitudes, votre pourcentage de recouvrement est-il de 100%? Si ce n'est pas le cas, proposez deux hypothèses pouvant expliquer ce résultat. Vérifiez vos hypothèses en quantifiant l'écart que cette hypothèse peut raisonnablement justifier. Suivez les directives de la capsule ci-dessous.

Capsule : interprétation des erreurs de mesure

Dans l'interprétation de mesures en laboratoire, les « causes d'erreur » devraient toujours avoir été prises en compte lors de la détermination de l'incertitude sur chacune des mesures.

Si un résultat final montre un écart inexplicé, il est possible qu'un « accident » se soit produit :

- **une erreur de calcul** – toujours réviser tous les calculs avant de rendre un rapport : une interprétation basée sur les résultats de calculs erronés n'a aucune valeur.
- une erreur de transcription (de copie)
- une bétise lors de la manipulation – à expliquer dans rapport (sauter une étape, oublier un réactif, échapper des substances, omission de noter une mesure, etc.)
- **une sous-estimation des incertitudes sur les mesures**

Il arrive cependant, surtout en contexte d'apprentissage, qu'un résultat final présente un écart anormal. Pour le justifier, l'équipe doit utiliser son jugement pour estimer des marges réalistes et effectuer des calculs pour vérifier si ces marges justifient les écarts observés.

Par exemple, une équipe obtient un pourcentage de recouvrement inférieur à 100%. Si elle mentionne la *valeur du titrage* comme cause d'erreur, parce qu'il était difficile de déterminer avec précision la couleur correspondant au point de virage, il lui faut calculer quel volume de titrage supplémentaire aurait dû être lu pour retrouver tout le calcium manquant. Ensuite, elle doit décider si ce volume supplémentaire est raisonnable dans le contexte de l'expérimentation.

Une liste de « causes d'erreur » sans justification quantitative constitue un « remplissage » inutile, à éviter dans les rapports.

Essai du procédé

Croyez-vous que l'on puisse améliorer l'efficacité du procédé lui-même? La quantité de carbonate de sodium ajoutée était-elle appropriée? Serait-il intéressant de tester le procédé avec plus ou moins de carbonate de sodium? Expliquez pourquoi.

Estimez le coût du carbonate de sodium requis pour traiter l'eau qui servira à produire 800 hectolitres de bière. Vous devez trouver des estimations (**citez vos sources**) pour :

- La quantité d'eau nécessaire pour le brassage d'un litre de bière
- Le coût unitaire du carbonate de sodium.

8. Conclusion et recommandation

Rédigez votre recommandation à La Broue. L'entreprise doit-elle implanter sa brasserie à Loublonnière? Le procédé proposé atteint-il l'objectif de traitement?

Proposez un autre type de traitement qui permettrait d'atteindre l'objectif. Donnez un avantage et un inconvénient (par rapport à la précipitation au carbonate de sodium).

9. **Annexe** : Choix des incertitudes sur les mesures. Vous devez justifier la composante instrumentale et la composante due au contexte expérimental de toutes vos mesures.

Annexe : Mesures

Première partie : mesure de la concentration de l'échantillon d'eau

grandeur	unité de mesure	mesure	Incertitude Instrumentale*
volume de l'échantillon d'eau pour le 1 ^{er} titrage			
volume de titrant (EDTA) du 1 ^{er} titrage			
volume de l'échantillon d'eau pour le 2 ^e titrage			
volume de titrant (EDTA) du 2 ^e titrage			

Deuxième partie : test en bécher

grandeur	unité de mesure	mesure	Incertitude Instrumentale*
Volume de l'échantillon d'eau			
Masse de Na ₂ CO ₃ pesée			
Masse du filtre seul			
Masse du filtre et du précipité après séchage			
Volume de filtrat prélevé			
Volume du titrant (EDTA) du titrage du filtrat			

*pendant l'expérimentation, prenez en note la valeur de l'incertitude expérimentale ; complétez le choix de la composante de l'incertitude due au contexte expérimental avant de remettre le rapport.