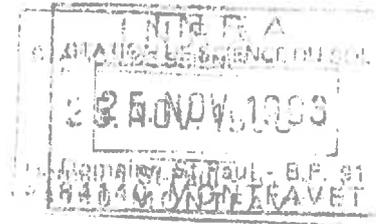


Institut Nationale de la recherche Agronomique
Unité de science du sol
damaine saint-paul
84140 MONTFAVET-AVIGNON



Ecole National Supérieur de Chimie de Montpellier
8 rue de l'ecole normale
34000 MONTPELLIER

Etude d'une technique de dosage de l'alcalinité

Philippe SERIGNAN
1° ANNEE

Juillet-Aout 1993

AVANT PROPOS

Je tiens à remercier Monsieur L. BRUCKLER de m'avoir accueilli en stage à la station du sol de l'INRA de Montfavet.

Je remercie Madame A.M. de COCKBORNE pour son encadrement lors de ce stage.

Un grand merci à O. RIBOLZI sans qui ce rapport n'aurait vu le jour sous une forme convenable.

Un grand merci à Monsieur VALLES pour m'avoir expliqué tant de chose sur la chimie des sols.

Je n'oublierai pas RENAUD avec qui j'ai partagé de bon moments et de bon repas.

Mais aussi BEATRICE, CHRISTINE et tout les autres personnes de la science du sol de MONTFAVET.

INTRODUCTION

Ce travail consistait à étudier une technique de dosage des différentes alcalinité existante dans les sols. L'alcalinité a de nombreuses applications tels que la géochimie des eaux dans les milieux naturels (VALLES 1987). L'étude du métabolisme des plantes (LEFEBRE 1988).

Le dosage de l'alcalinité dans les eaux de sols était déjà connu (BOURRIE G). On étudira dans ce travail l'influence des différentes variables, tels que la température lors du dégazage, le volume de la prise d'essai, le pH initial, la dilution. Une fois ces améliorations effectuées les études de la limite de détection et de la reproductibilité furent réalisées. Ce travail débouchera sur la connaissance de l'imprécision de la méthode.

Une fois cette technique mise au point la suite du travail consistait à déterminer les concentration en alcalinité carbonatée et non carbonatée d'échantillons. Ces échantillons ont été prélevés lors d'une crue en avril 1993 dans le bassin versant de roujan. Ils ont été prélevés à un seul endroit du site (l'exutoire) sur une durée de deux jours près de cent échantillons fut prélevés.

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude du dosage des alcalinité carbonatée, non carbonatée dans des solutions. L'étude a porté sur des solutions synthétiques, ensuite sur des eaux naturel de roujan.

Le dosage de l' alcalinité s'effectue. par dosage de la solution par un acide fort (HCl), avec détermination de l'équivalent par la méthode de GRAN. Dégazage de la solution. Dosage par une base forte (NaOH).

Les résultats obtenus montrent que la différence de température entre le dosage allé et la dosage en retour induit des erreurs importantes des que cette variation dépasse 1°C. L'influence de la prise d'essais est importante lorsqu'on utilise des solutions à faible concentration d'alcalinité environ 0,5 meq/l. La limite de détection montre qu'avec un acide 0,1 N on peut dosée la grande majorité des solutions d'eau de sols. La limite de détection de l'alcalinité totale est environ 0.1 meq/litre pour une prise d'essai de 50 cm³. Le pH initial influe lui aussi sur le dosage des différentes alcalinités, si le pH initial est supérieur à 9 le dosage en retour est entaché d'une erreur importante. La dilution n'influe pratiquement pas sur le dosage. La reproductibilité montre que dans les condition optimum d'utilisation ce dosage présente 1 % de précision sur le dosage allé et de 3 % sur le dosage retour.

Mots clefs : dosage, alcalinité, influence ,présicion

LISTE DES FIGURE

Figure 1 : Implantation de l'INRA en France	3
Figure 2 : schéma des électrodes en pH-métrie	6
Figure 3 : schéma de principe des électrodes en pH-métrie	7
Figure 4 : fonction de GRAN	9
Figure 5 : dosage des différentes alcalinités	14
Figure 6a : localisation géographique du site de Roujan	16
Figure 6b : topographie du site de Roujan	16
Figure 7 : influence de la température sur le dosage	18
Figure 8 : effet de la dilution sur le dosage	27
Figure 9 : effet du pH sur le dosage	28
Figure 10 : variation de l'alcalinité en fonction du temps.	31
Figure 11 : variation de l'alcalinité en fonction du temps, agrandissement.	31

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 - L'INSTITUT NATIONALE DE RECHERCHE AGRONOMIQUE	1
I PRESENTATION	1
Le domaine s ^t Maurice	1
Le domaine s ^t Paul	2
II L'UNITE DE SCIENCE DU SOL	2
CHAPITRE 3 - RAPPELS THEORIQUES	4
I DEFINITION : ACIDE-BASE / PH	4
II ALCALINITE	4
1°) Définition de l'alcalinité	4
2°) Alcalinité carbonatée et non carbonatée	4
3°) Propriétés fondamentales de l'alcalinité	5
4°) Espèces prédominantes suivant le pH	5
III PH-METRIE	6
1°) But et principe	6
2°) étalonnage	8
IV FONCTION DE GRAN	8
CHAPITRE 3 - MATERIEL ET METHODE	10
I METHODE EXPERIMENTALE	
1°) Principe du dosage de l'alcalinité	10
a) titration	10
b) dégazage	10
c) dosage en retour	10
2°) Protocole utilisé en laboratoire	10
3°) Préparations des solutions	11
a) Produits utilisés	11
b) Type de préparation	11
4°) Etude de l'incertitude-Evaluation de cette incertitude	11
a) Solution préparé par pesée du soluté	11
b) Solution préparé par pesée du soluté puis dilution	12
3°) Calcul lié au dosage	13
a) La fonction de GRAN	13
b) La courbe de titration	13

II SITE EXPERIMENTAL	14
1°) Présentation du site	14
2°) Prélèvement des échantillons	15
 CHAPITRE 4 - RESULTAT ET INTERPRETATION	 17
A/ Influence des différents facteurs	17
I LA TEMPERATURE	17
1°) Variation de la température lors du dosage	17
2°) Influence de la baisse de température sur le dosage	18
II INFLUENCE DE LA PRISE D'ESSAI	19
1°) Solution synthétiques comportant seulement de l'alcalinité carbonatée	20
2°) Solution synthétiques comportant de l'alcalinité carbonatée et de l'alcalinité non carbonatée	21
III LIMITE DE DETECTION DE LA MESURE	23
1°) Limite de détection de l'alcalinité totale	23
a) Etude théorique	23
b) Etude expérimentale	24
2°) Limite de détection de l'alcalinité carbonatée	25
3°) Limite de détection de l'alcalinité non carbonatée	25
a) Etude théorique	25
b) Etude expérimentale	26
IV INFLUENCE DE LA DILUTION	27
V INFLUENCE DU PH INITIAL	28
VI REPRODUCTIBILITE DU DOSAGE	29
B/PROTOCOLE - CONCLUSION GENERALE	29
 CHAPITRE 5 - APPLICATION DE LA MESURE DE L'ALCALINITE SUR DES EAUX PROVENANT DE L'EXUTOIRE D'UN BASSIN VERSANT.	 30
I INTRODUCTION A L'ETUDE DES ECHANTILLONS	30
1°) Les échantillons	30
2°) Protocole d'analyse	30
II ETUDE DES RESULTATS	30
1°) Allure générale	30
2°) Allure approfondie	30
 CONCLUSION	 32

CHAPITRE 1

L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

I. PRESENTATION DE L'INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA)

L'INRA a été créé en 1946. Etablissement Public à caractère Scientifique et Technique (E.P.S.T) depuis 1984, il est placé sous la double tutelle du :

- Ministère chargé de la Recherche et de la Technologie,
- Ministère chargé de l'Agriculture et des Forêts,

Sa mission (décret du 14/12/84) consiste à :

- organiser et d'exécuter toutes les recherches intéressant l'agriculture et les industries qui lui sont liées,
- contribuer à l'élaboration de la politique nationale de recherche,
- publier et diffuser les résultats de ses travaux,
- apporter son concours à la formation,
- effectuer des expériences scientifiques.

L'institut dispose d'un budget d'environ 2,5 millions de francs dont 87% proviennent de l'état et 13% de ses propres ressources. L'effectif du personnel permanent est de 8300 agents, ce qui le place en troisième position des organismes de recherche français, après le CENTRE NATIONAL DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES (CNRS) et le COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE (CEA) (INRA, 1986).

L'INRA comprend 300 sites d'activités, soit 1100 hectares exploités dans le cadre d'un travail expérimental. Le centre de Recherche d'Avignon fait parti des plus importants, 500 personnes y sont répartis sur plusieurs domaines : le domaine S^t Paul et le domaine S^t Maurice à Montfavet et celui de l'avenue Vivaldi en Avignon.

Le domaine S^t Maurice.

Ses principaux axes de recherche sont :

- **l'amélioration des plantes maraîchères** par la création de nouvelles variétés de légumes adaptées aux conditions de production,
- **la pathologie végétale** (la lutte biologique et/ou chimique comprend généralement la lutte contre les champignons, bactéries et virus de la culture).

Le domaine S^t Paul.

Les secteurs de recherche développés sont la Production Végétale et le Milieu Physique. Il comprend 12 unités :

agronomie, bioclimatologie, recherches fruitières et méditerranéennes, biométrie, laboratoire d'automatique et de micro-informatique, phytopharmacie, technologie des produits végétaux et fruits tropicaux, zoologie, apiculture et science du sol.

L'INRA est situé au coeur d'une région agricole. Ses recherches visent à améliorer les facteurs de production maraîchère et fruitière, la gestion des forêts méditerranéennes, l'aménagement de l'espace rural, la télédétection et les biomathématiques. Les chercheurs collaborent avec d'autres centres INRA et divers organismes de recherche scientifique et technique.

II L'UNITE DE SCIENCE DU SOL

L'unité de **SCIENCE DU SOL** appartient au secteur Milieu physique et Agronomique. Son objectif général est la compréhension des processus et des phénomènes physiques qui ont lieu dans le sol ou en rapport avec le sol est l'objet.

Les principaux axes de recherche sont :

- l'influence de l'état et de la constitution des sols sur la circulation de l'eau et des solutés,
- les mécanismes de contrôle de la qualité des eaux de surface et de profondeur, à l'échelle de la parcelle cultivée et du bassin versant,
- le rôle des propriétés mécaniques du sol sur la croissance racinaire.

Les travaux sont effectués en équipe et se partagent entre les analyses au laboratoire, les missions sur le terrain, et l'exploitation des résultats .

CHAPITRE 2

RAPPELS THEORIQUES

I DEFINITION ACIDE-BASE / PH.

On appelle acide toutes substances susceptibles de libérer des protons et base toutes substances susceptibles de capter les protons. Le pH est relié à l'activité des protons (a_{H^+}) par la relation :

$$pH = - \log a_{H^+} \quad (1)$$

l'activité et la concentration en protons $[H^+]$ sont reliées par la relation :

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+] \quad (2)$$

où γ_{H^+} est le coefficient d'activité des protons, les égalités (1) et (2) permettent d'écrire la relation :

$$pH = - \log(\gamma_{H^+} \cdot [H^+]) \quad (3)$$

dans le cas des solutions diluées

$$\gamma_{H^+} = 1 \quad (4)$$

de ce fait l'expression du pH devient :

$$pH = - \log [H^+] \quad (5)$$

II ALCALINITE

1°) définition de l'alcalinité

L'alcalinité (Alc) peut être définie comme la capacité d'un système aqueux à neutraliser l'acidité (STUMN et MORGAN, 1970).

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [H_2BO_3^-] + [HBO_3^{2-}] + [BO_3^{3-}] + \dots + [OH^-] - [H_3O^+] \quad (6)$$

en meq/l

2°) alcalinité carbonatée et non carbonatée.

L'alcalinité peut se décomposer en deux types, l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité non carbonatée.

- L'alcalinité carbonatée (Alc_c) : C'est la part de l'alcalinité liée aux anions HCO_3^- et CO_3^{2-} .

$$Alc_c = HCO_3^- + Ca(HCO_3)_2^0 + Mg(HCO_3)_2^0 + NaHCO_3^0 + \dots + 2 \cdot CO_3^{2-} + 2 CaCO_3^0 + NaCO_3^- + MgCO_3^0 + \dots \quad (7)$$

- l'alcalinité non carbonatée (Alc_{nc}): représente tout ce qui n'est pas de l'alcalinité carbonatée :

- * alcalinité organique (ex: CH_3COONa , $HCOONa$),
- * alcalinité boratée ($H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}),
- * alcalinité phosphatée (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$),
- * ...

3°) Propriétés fondamentales de l'alcalinité (BOURRIE, 1976)

La relation (6) combinée avec l'équation d'électroneutralité de la solution donne l'équation:

$$[Alc] = ([Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}]) - ([Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]) \quad (8)$$

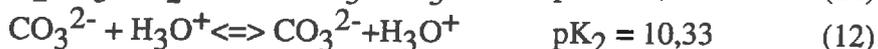
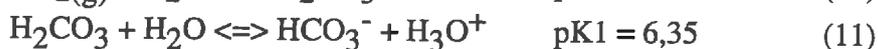
L'équation montre que l'alcalinité est invariante lorsque l'on :

- dissout ou précipite un sel d'acide et de base forte,
- fait varier la pression et la température,
- dissout ou dégaze du CO_2 , alors que le pH et les concentrations en HCO_3^- et CO_3^{2-} peuvent varier.

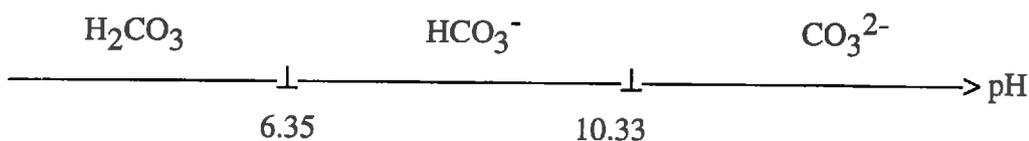
Elle varie lorsqu'on dissout ou précipite un sel d'acide ou de base faible.

4°) Espèces prédominantes suivant le pH.

Constantes d'équilibre à 25°C :



Ces valeurs permettent d'effectuer le diagramme suivant :



Une espèce est considérée comme prédominante lorsqu'elle a une concentration cent fois plus élevée que les autres espèces.

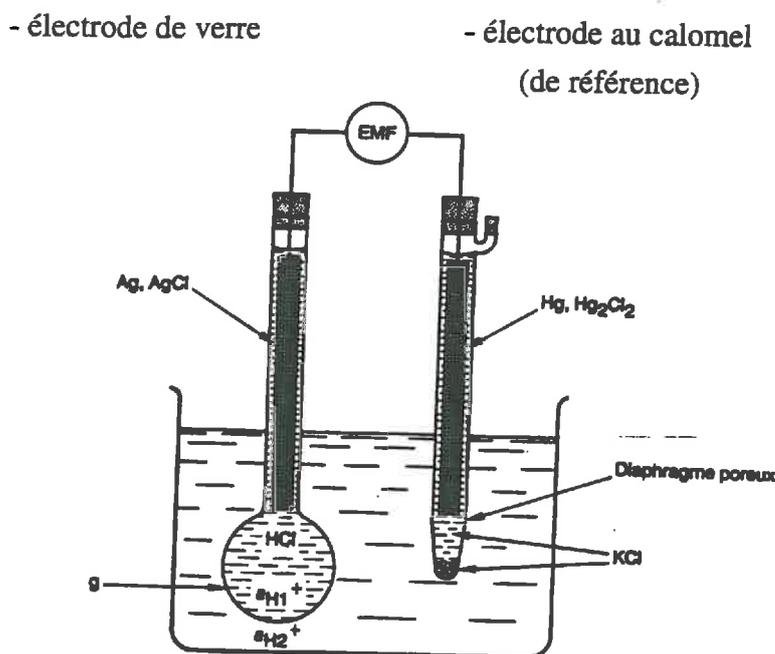
Suivant le domaine de pH, les différentes espèces prédominent, ce qui permet de simplifier l'équation (3):

- * à $\text{pH} < 4,35$ l'espèce majoritaire est H_2CO_3 (ou sous forme de CO_2 dissous)
 $[\text{Alc}] = -[\text{H}_3\text{O}^+]$,
- * $4,35 < \text{pH} < 8,33$ l'espèce majoritaire est HCO_3^- , tandis que H_3O^+ et OH^- sont généralement négligeable donc $[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-]$,
- * $8,33 < \text{pH} < 12,33$ les espèces majoritaires sont HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^- ce qui implique : $[\text{Alc}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$.
- * $12,33 < \text{pH}$ l'espèce majoritaire est c

III PH-METRIE.

1°) But et principe.

La pH-métrie sert à connaître la quantité de protons présente dans un milieu. Le système est constitué d'une électrode de verre et d'une électrode de référence qui permettent de mesurer une différence de potentiel (DDP).



L'électrode de verre est constituée d'une sphère de verre de 0.1 mm d'épaisseur remplie d'une solution d'acide fort de concentration parfaitement connue, dans cette solution on plonge un fil recouvert de chlorure d'argent.

Si on relie l'électrode de verre et de référence à un potentiomètre et que ces deux électrodes plongent dans un milieu commun, on voit apparaître une ddp due au transfert entre le milieu intérieur et le milieu extérieur de l'électrode de verre.

Les deux électrodes forment une pile. Elles peuvent être représentées schématiquement de la manière suivante :

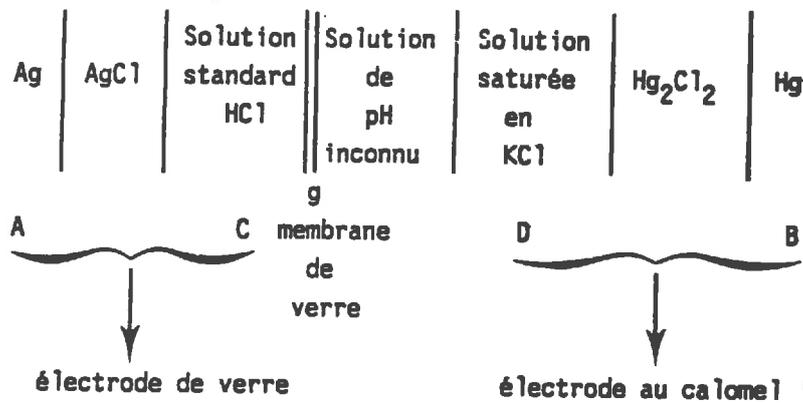


Figure 3 : schéma de principe des électrode en pH-métrie

A l'électrode Ag/AgCl on a la relation :



Donc le potentiel à cette électrode est (relation de NERST):

$$\Delta V_A = (RT/F) \cdot \log\left(\frac{[\text{Cl}^-]_C}{[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}}\right) \quad (14)$$

$(R/F) \cdot \log(1/[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}})$ est constant car $[\text{Cl}^-]$ est en relation avec la phase solide contenant AgCl, donc on pose :

$$T \cdot (R/F) \cdot \log(1/[\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}) = \Delta V_A \cdot T \quad (15)$$

$$\text{alors } \Delta V_A = \Delta V_A^\circ \cdot T + T \cdot (R/F) \log([\text{Cl}^-]_C) \quad (16)$$

$$\Delta V_A = T \cdot (\Delta V_A^\circ + (R/F) \log([\text{Cl}^-]_C)) \quad (17)$$

On peut faire la même chose pour l'électrode au calomel :



Le potentiel de l'électrode correspondant est :

$$\Delta V_B = V_D + V_B = (\Delta V_B^\circ + ((R/F) \log([\text{Cl}^-]_D))) \cdot T \quad (19)$$

Les ions H^+ étant en équilibre à travers la membrane de verre, on a :

$$\Delta V_g = V_s - V_c = (RT/F) \log\left(\frac{[\text{H}^+]_C}{[\text{H}^+]_s}\right) \quad (20)$$

Il existe entre la solution s et la solution de KCl saturée contenu dans le compartiment D, un potentiel de jonction dû aux vitesses de diffusion différentes de K^+ et Cl^- .

$$\Delta V_j = V_D - V_s \quad (21)$$

La force électro motrice de la cellule peut s'exprimer comme suit :

$$E = V_B - V_A \quad (22)$$

$$E = \Delta V_B - \Delta V_A + \Delta V_j + \Delta V_g \quad (23)$$

En reportant l'expression de V_g dans l'équation (23) et en posant :

$$E^\circ = \Delta V_A^\circ - \Delta V_B^\circ + (R/F) \cdot \log\left(\frac{[H^+]_C \cdot [Cl^-]_C}{[Cl^-]_D}\right) \quad (24)$$

L'équation (22) devient :

$$E = E^\circ \cdot T + (RT/2.3F) \text{pH} \quad (25)$$

$$\text{pH} = \frac{(E - E^\circ \cdot T)}{R \cdot T} \cdot 2.3 \cdot F \quad (26)$$

L'égalité (25) peut être mise sous la forme :

$$E = A + K \cdot \text{Ph} \quad (27)$$

ou

$$A = E^\circ \cdot T \quad (28)$$

et

$$K = RT / (2.3 \cdot F) \quad (29)$$

Les coefficients A et K dépendent de la température. L'équation (27) est une droite.

2°) étalonnage.

Il est nécessaire d'établir la correspondance entre les mV et le pH en déterminant A et K de la formule précédente (équation 27).

l'équation (27) est une droite, on peut donc la déterminer grâce à deux points.

système à 2 équations et 2 inconnues:

$$\{ E_1 = A - K \text{pH}_1 \quad (30)$$

$$\{ E_2 = A - K \text{pH}_2 \quad (31)$$

$$K = (E_1 - E_2) / (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) \quad (32)$$

$$A = (E_1 + \text{pH}_1) \cdot K \quad (33)$$

Donc on connaît A et K à une température donnée, par conséquent si on nous donne la ddp, on connaît le pH.

IV FONCTION DE GRAN

La fonction de GRAN est utilisée pour la détermination des équivalence dans les titrages acido-basiques. Cette fonction représente le nombres de protons libre dans le milieu.

$$\text{Fonction de GRAN} = \text{nombres de protons libres dans le milieu} \quad (34)$$

$$\text{Fonction de GRAN} = V_{\text{solution}} \cdot [H^+] \quad (35)$$

$$\text{Fonction de GRAN} = (V_{\text{acide}} + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (36)$$

C'est sous cette dernière équation que la fonction de GRAN est la plus pratique car le volume d'acide versé (V_{acide}) est connue ainsi que le volume initial (V_0) de la solution, de même que son pH.

La représentation graphique permet de déterminer le point d'équivalence lors d'une titration acido-basique. Dans le cas de la titration d'une base par un acide, avant l'équivalence, les protons réagissent avec les bases du milieu donc l'activité des protons libres reste faible la fonction de GRAN aussi (équation 36). Après l'équivalence l'activité des protons augmente, la fonction de GRAN augmente de façon rapide et linéaire. En extrapolant la droite obtenue à $\text{pH} = 0$ on trouve le volume équivalent.

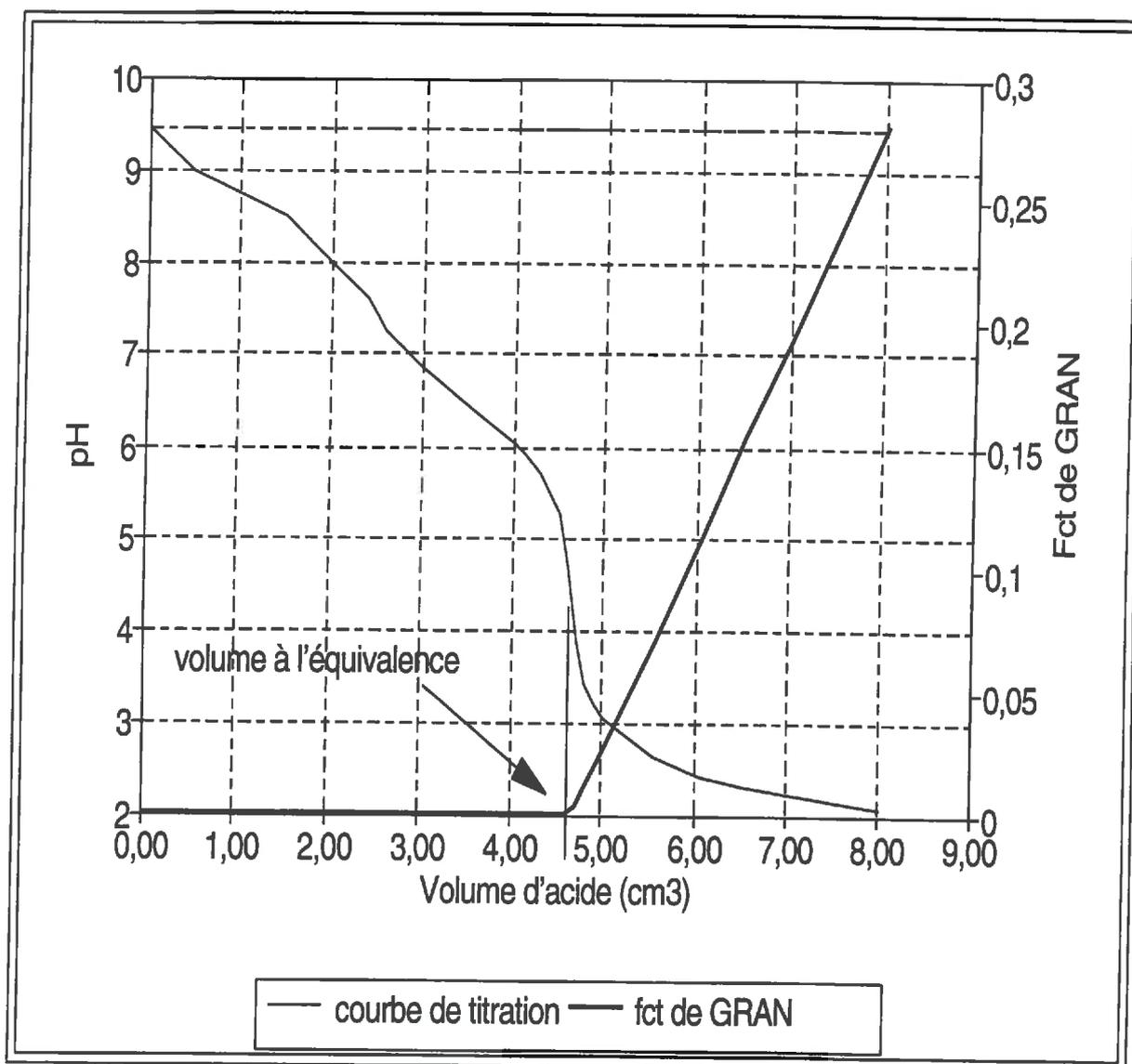


figure 4 : fonction de GRAN

CHAPITRE 3

MATERIEL ET METHODE

I METHODE EXPERIMENTALE.

1°) principe du dosage de l'alcalinité.

Le dosage comporte trois parties :

a) titration par un acide fort (HCl, H₂SO₄, HNO₃) de toutes les formes alcalines, c'est à dire de toutes les espèces susceptibles de réagir avec H⁺ (HCO₃⁻, CaHCO₃⁺, les anions organiques d'acides faibles,...). La représentation de la **fonction de Gran** permet de faciliter le calcul de l'alcalinité totale.

b) dégazage de l'échantillon acidifié. Le passage d'un gaz dépourvu en CO₂ (ou suffisamment pauvre en ce gaz) permet d'éliminer le CO₂ produit par la neutralisation des carbonates.

c) le dosage en retour par la soude. il permet de déterminer la présence ou pas d'alcalinité non carbonatée.

2°) Protocole utilisé au laboratoire.

1° prélever 20 à 50 ml (mesurer exactement) de l'échantillon à doser (ce volume se note V₀).

2° mesurer le pH (pH initial).

3° ajouter de l'acide 0.1 N par fractions successives de 50 microlitres. Noter à chaque fois le volume cumulé d'acide (noté V) et le pH correspondant, jusqu'à atteindre 2,7.

4° faire buller un gaz dans l'échantillon acidifié pendant 15 à 20 min selon l'intensité du bullage. En principe il faut de l'argon ou un gaz dépourvu de CO₂, l'azote pur par exemple. Dans la pratique, l'utilisation de l'air donne de bons résultats.

Il faut veiller à ce que le dispositif de bullage ne libère pas des éléments chimiques dans le milieu acide (système plastique spécial pour aquarium mais pas en céramique).

5° ajouter progressivement une base (NaOH 0.1 N). Il est préférable que la base et l'acide soient de même titre. Noter le volume cumulé d'acide moins le

volume cumulé de soude et le pH correspondant. Lorsque le pH initial est dépassé, le dosage est fini.

3°) Préparations des solutions.

Pour améliorer la méthode de dosage nous avons du préparer différentes solutions synthétiques d'alcalinité carbonatée et non carbonatée.

a) produits utilisés

Les produits utilisés sont le NaHCO_3 (pour l'alcalinité carbonatée) et le CH_3COONa (pour l'alcalinité non carbonatée). Leur pureté fut vérifié par l'étude de la quantité de sodium contenu dans les deux produits, les résultats n'ont pas permis de mettre en évidence une hydratation significative (la méthode à une précision de 2 %).

b) type de préparation

Les solutions ont été préparé par pesée des produits (sous forme de poudre) puis par dilution dans une fiole jaugée.

4°) Etude de l'incertitude - Evaluation de cette incertitude

a) Solution préparé par pesée du soluté.

La concentration ne peut être connue exactement tout au long de la préparation car des imprécisions apparaissent.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{incertitude} & + & \text{incertitude} & + & \text{incertitude} & = & \text{imprécision} & (37) \\ \text{de la pesée} & & \text{de la fiole} & & \text{de la pureté} & & \text{de la concentration} \\ & & & & & & \text{du produit} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \Delta m & & \Delta v & & \Delta C & & \\ \text{-----} & + & \text{-----} & = & \text{-----} & & \\ \text{maase pesée} & & \text{volume de la foile} & & \text{concentration} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} 0.0001 & & \text{précision fiole} & & \text{imprécision concentration} & & \\ \text{-----} & + & \text{-----} & + & 0.01 & = & \text{-----} & (38) \\ \text{masse pesée} & & \text{volume fiole} & & \text{concentration} & & \end{array}$$

Grâce à cette équation on peut donc dire à combien de pourcent on estime la précision de la concentration.

b) Solution préparée par pesée du soluté puis plusieurs dilutions.

Lors de la première mise en solution l'incertitude sur la concentration obtenue est la même que précédemment mais à cette incertitude, il faut ajouter les dilutions effectuées donc cela donne l'équation (39).

$$\begin{array}{ccccccc} \text{incertitude} & + & \text{incertitude} & + & \text{incertitude} & = & \text{imprécision} \\ \text{précédente} & & \text{de la fiole} & & \text{de la pipette} & & \text{de la mesure} \end{array} \quad (39)$$

L'erreur grandit avec le nombre de dilution.

Exemple de calcul :

Préparation de 1 litre d'une solution à 2 meq/l de NaHCO_3 .

masse à peser : $M_{\text{NaHCO}_3} = 84,01 \text{ g/mol}$ donc $2,10^{-3} \cdot 84,01 = 0,16802 \text{ g}$

=> **masse pesée = 0,1680 g**

$$\begin{array}{ccccccc} 0,0001 & & 0,5 & & \text{incertitude de la concentration} & & \\ \text{-----} & + & \text{-----} & + & 0,01 & = & \text{-----} \\ 0,1680 & & 1000,0 & & \text{[] théorique} & & \end{array}$$

$$2 \cdot (0,0111) = \text{incertitude de la concentration}$$

=> **0,022 = incertitude de la concentration.**

On donne $2,00 \pm 0,03$ milliéquivalent/litre.

Donc on a eu besoin de différentes solutions dont les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant avec leur incertitude et leur mode de préparation (tableau 1)

Tableau 1 : concentrations des solutions utilisées :

N°	[] Théorique		Nombre de dilution	[] experimental		Incertitude	
	Carbonatée	Non carbo		Carbo	Non Carbo	Carbo	Non carbo
1	10	0	0	10,2	0	0,1	0
2	2	0	0	2,00	0	0,03	0
3	0,5	0	0	0,521	0	0,007	0
4	0,2	0	0	0,200	0	0,004	0
5	0,15	0	1	0,150	0	0,003	0
6	0,10	0	1	0,100	0	0,003	0
7	0,05	0	1	0,050	0	0,002	0
8	0,01	0	1	0,010	0	0,001	0
9	2	0,2	0	2,02	0,220	0,003	0,003
10	2	0,14	0	2,05	0,140	0,03	0,03
11	2	0,1	0	2,01	0,120	0,03	0,02
12	2	0,06	0	2,00	0,060	0,03	0,002

5°) Calcul lié au dosage.

a) la fonction de Gran

Pour le dosage à l'acide tracer la fonction de Gran $F(V) = (V_0 + V) 10^{-pH}$. On ajuste une droite sur les derniers points de cette courbe vers $F(V) = 0$. On lit sur l'échelle des abscisses l'alcalinité totale (figure 5).

b) la courbe de titration

On trace la relation $pH = f(V)$ pour le dosage à l'acide. Puis on trace la même courbe avec la base mais en prenant comme volume V le volume final d'acide - le volume de base. L'écart de volume

entre les deux courbes pour $\text{pH} = \text{pH initial}$ donne l'alcalinité carbonatée.

La différence entre l'alcalinité totale et l'alcalinité carbonatée est l'alcalinité non carbonatée. (figure 5)

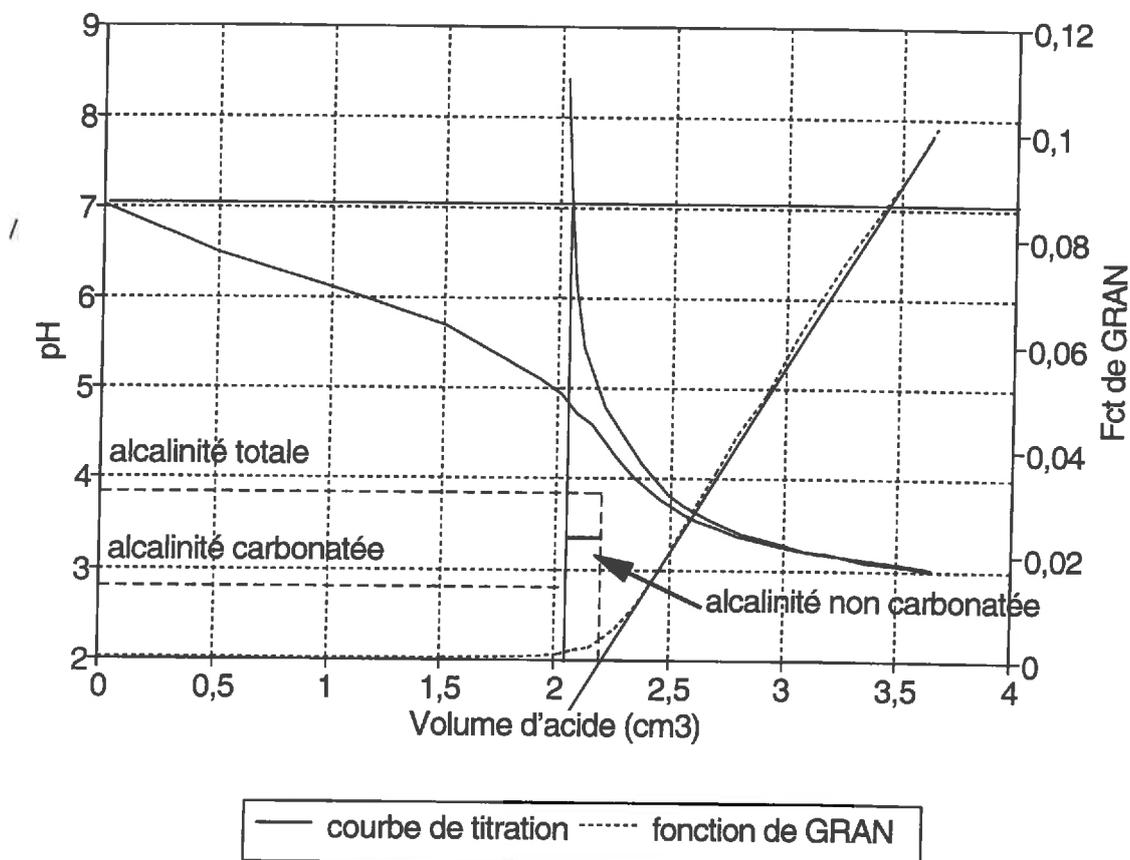


Figure 5 : dosage des différentes alcalinités

II SITE EXPERIMENTAL.

1°) Présentation du site

Le site se situe dans le sud de la France dans le département de l'hérault près de Pézenas (fig 6a). C'est un sous-bassin versant de 1.25 km représentatif de la zone aval du bassin versant de la peyne (affluent de l'Hérault). Le bassin versant est orienté selon un axe sud nord (fig 6b). Son altitude varie de 124 à 80 mètres

Il est soumis à un climat qui y règne est le climat méditerranéen. La moyenne annuelle des précipitations est de 651

mm. Il s'agit souvent d'averses violentes et brèves. La moyenne annuelle des températures est 15°C. Les vents dominants, en fréquence et en intensité, proviennent des nord et sont desséchant

Les sols sont calcaires en majorités

2) Prélèvement des échantillons :

Les échantillons étudiés ont été prélevés à l'exutoire (fig b) du 14 au 16 Avril 1993 lors de trois crue. La température, le pH et la conductivité ont été relevé sur le terrain. Les échantillons ont subi une première filtration sur place avec un filtre qualitatif à filtration lente (whatman, 5) pour éliminer les plus grosses particules, puis micro filtrés (0.45 micromètre) au laboratoire. Ensuite placé dans l'obscurité et dans une chambre froide en attendant d'être analyser.

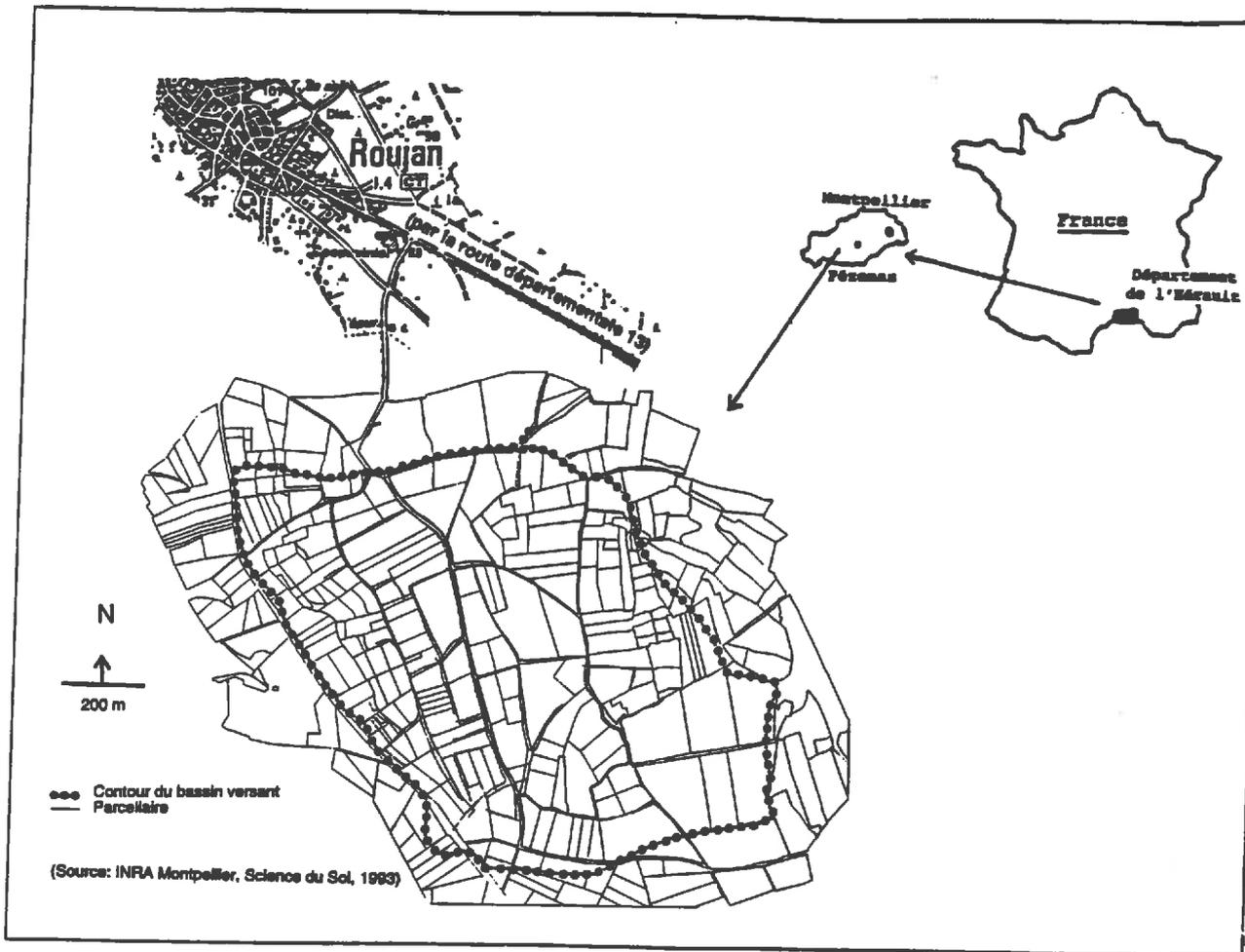


Figure 6a : localisation géographique du site de Roujan

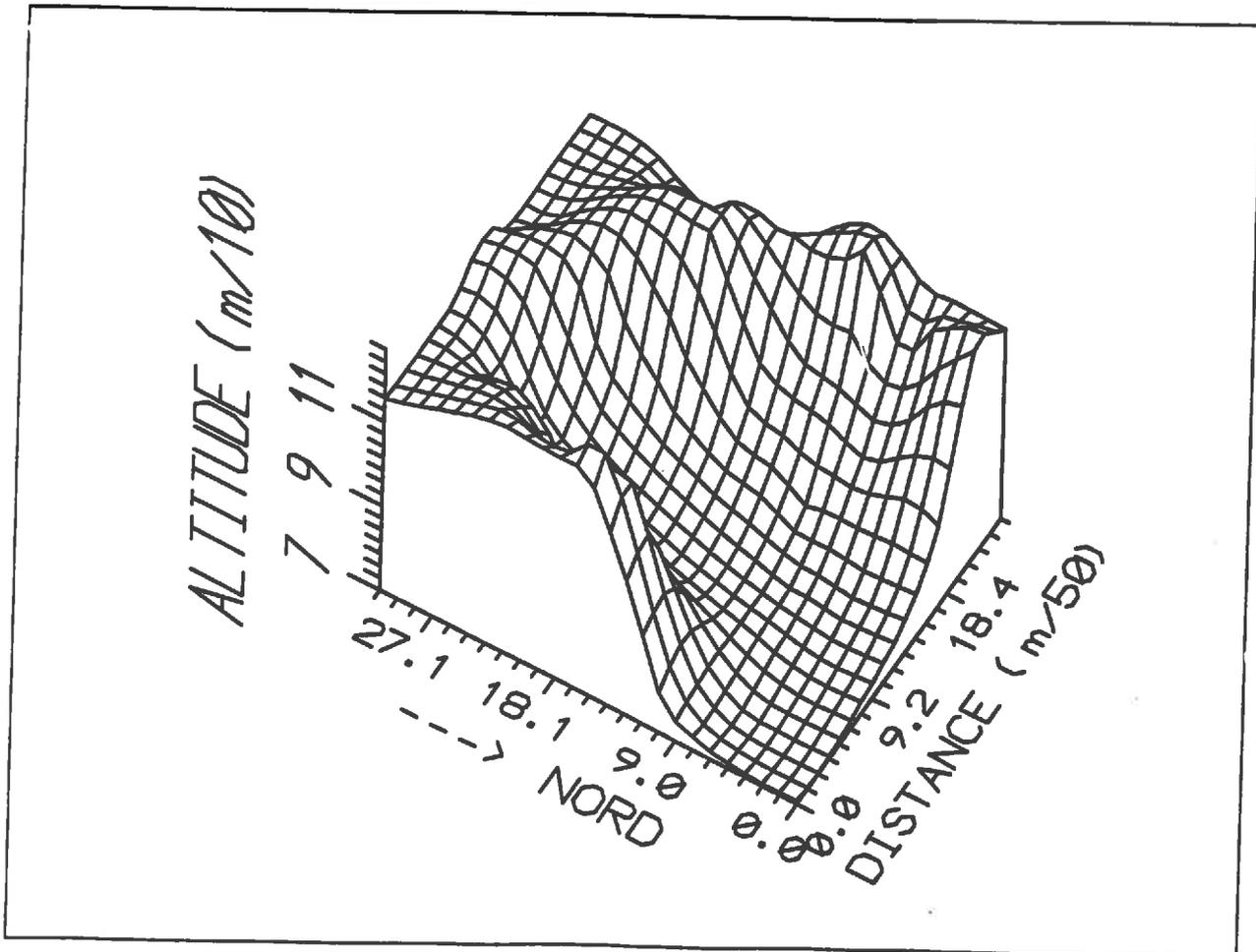


Figure 6b : topographie du site de Roujan

CHAPITRE 4

RESULTATS ET INTERPRETATION

A/ Influence des différents facteurs.

Le dosage de l'alcalinité est soumis à l'influence de plusieurs facteurs. La température, la prise d'essai, la concentration des solutions, la limite de détection de la méthode, la précision, la dilution lors du dosage sont les principaux paramètres, lors des expériences, que nous avons fait varier.

I LA TEMPERATURE.

1°) Variation de la température lors du dosage.

Dans ce dosage intervient un gaz qui se détend. Si on considère ce gaz comme parfait, il obéit à la loi $PV = nRT$ (loi des gaz parfaits) et de plus pour avoir une idée du sens de variation de la température considérons le système comme adiabatique avec $PV^\beta = Cte$ (On supposera que le système est fermé).

$$\text{On peut écrire } \{P_1 V_1^\beta = PV^\beta \quad (40)$$

$$\text{et } \{P_1 V_1/T_1 = PV/T \quad (41)$$

avec $\beta = 1,4$

P_1, V_1, T_1 = état du gaz dans la bouteille

P, V, T = état du gaz après la sortie

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow P^{((1-\beta)/\beta)} T = P_1^{((1-\beta)/\beta)} T_1 \quad (42)$$

$$T = (P_1/P)^{((1-\beta)/\beta)} T_1 \quad (43)$$

avec $P_1 = 200 \text{ Atm}$

$$P = 1 \text{ Atm} \} \Rightarrow \underline{64,67 \text{ °K} = T}$$

$$T_1 = 298 \text{ °K}$$

Donc il y a un abaissement de la température. Dans l'expérience cette abaissement n'est pas aussi important car le système est loin d'être adiabatique, la température doit baisser mais plus faiblement.

Expérience : Si l'on fait buller de l'azote dans une solution d'eau bouillie, on observe un abaissement de température.

2°) Influence de la baisse de température sur le dosage.

Le dégazage provoque un abaissement de température comme on a vu précédemment. Si on ne réchauffe pas l'échantillon le dosage par la soude se fait à température plus basse. La différence de température entraîne une sous estimation du pH par conséquent la courbe retour se situe au dessous de la courbe allé pour la recouper par la suite. Cela entraîne une sur estimation du volume de soude verser.

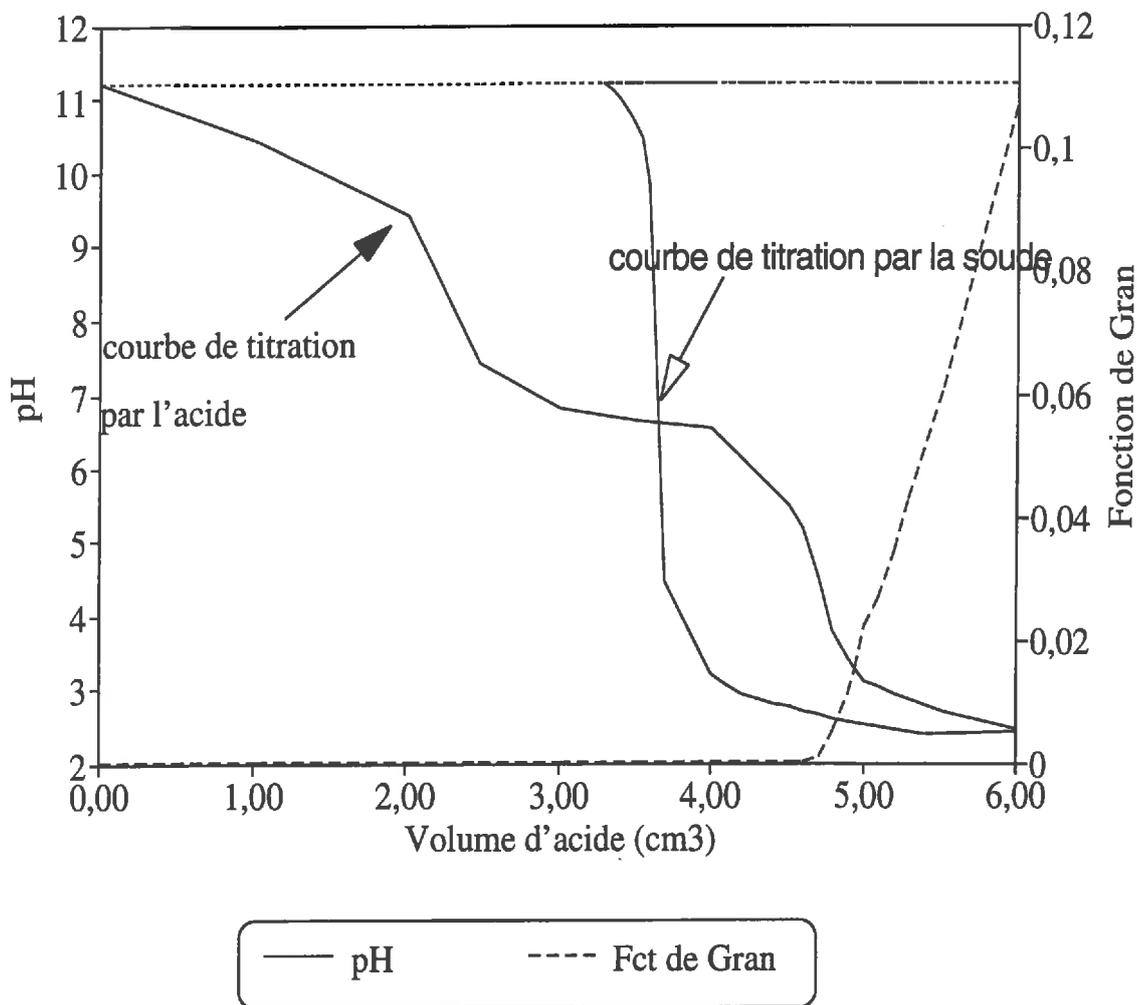


Figure 7 : Influence de la température sur le dosage.

On note que la température influe sur le volume de soude à verser. celui-ci diffère du volume théorique donc on peut grâce à différents dosages mettre au point le tableau suivant solution utilisée : n°10 à $2,05 \pm 0,03$ meq/L NaHCO_3 et $0,14 \pm 0,003$ meq/L CH_3COONa

Tableau 2 : effet de la température sur le dosage

Essai n°	1	2	3	4	5
ΔT	0	1.1	1.4	2.4	3.5
Alcalinité totale (meq/l)	2.19	2.19	2.18	2.18	2.19
% D'erreur	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00
Alcalinité carbonatée (meq/l)	2.05	2.05	2.04	2.00	1.98
% d'erreur	0.00	0.00	0.50	2.50	3.50
Alcalinité non carbon.(meq/l)	0.141	0.136	0.166	0.184	0.207
% d'erreur	0.71	2.85	18.57	31.14	47.85

ΔT = différence de température entre le dosage allé et le dosage retour.

On considère que l'incertitude sur la mesure est tolérable, pour le dosage allé : 1 % et de 2 % pour le dosage en retour dans les condition optimun précisées page 29.

Conclusion : Au dela de 1,1°C d'écart le pourcentage d'erreur sur le dosage retour devient très important pour l'alcalinité non carbonaté

II INFLUENCE DU VOLUME DE L'ECHANTILLON.

Les solutions que l'on dose ont une alcalinité comprise entre 0,5 et 10 milliéquivalents par litre. Ces solutions sont dosées par de l'acide et de la soude à 0,1 équivalent par litre. Ceci implique que le rapport entre le volume de la prise d'essai et le volume d'acide versé varie entre 10 et 200. Ainsi, si on préleve 25 cm³ d'une solution à 0,5 meq/l il faut verser 0,125 cm³ d'acide. Etant donné que la burette à une précision de 0,01 cm³ cela entraîne une erreur d'environ 10% environ. Par ailleurs, la burette à une autonomie de 20 cm³ par conséquent si on préleve 200 cm³ d'une solution à 10 meq/l on doit y ajouter 20 cm³ d'acide ce qui est la limite de l'autonomie de la burette.

Ceci montre que la prise d'essai à une influence sur le dosage.

1°) Solutions synthétiques comportant seulement de l'alcalinité carbonatée.

Pour un échantillon nous avons fait varier le volume de la prise d'essai (solution utilisé n°2 à $2.00 \pm 0,03$ meq/L NaHCO_3). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3 : influence de la prise d'essai d'une solution carbonatée.

Essai n	1	2	3	4	5
prise d'essai cm^3	25	50	100	150	200
Alcalinité totale (meq/l)	1,97	1,98	2,00	2,00	2,00
% d'erreur	1.50	1.00	0,00	0,00	0,00
Alcalinité carbonatée (meq/l)	1,91	1,92	1,95	1,98	1,99
% d'erreur	4,50	4,00	2,50	1,00	0,50
Alcalinité non carbon (meq/l)	0,06	0,06	0,05	0,02	0,01
% de non carbonatée	3.14	3.125	2.56	1.01	0.50

- L'alcalinité totale est bien déterminée à partir de 25 cm^3 (la solution préparé est à 1,5% près). La prise d'essais a peut d'influence sur l'alcalinité totale.

- L'alcalinité carbonatée augmente avec la prise d'essai et s'approche de sa valeur théorique. L'erreur est supérieure à l'alcalinité totale car le dosage en retour possède une plus grande incertitude que le dosage allé.

- L'alcalinité non carbonatée diminue quand la prise d'essai augmente ce qui montre que la prise d'essai est importante lors de ce dosage en retour.

On peut étudier aussi l'effet de la concentration sur la prise d'essai (Tableau 4)
solution utilisées :

n°1 à $10,2 \pm 0,1$ meq/L de NaHCO_3

n°3 à $0,521 \pm 0,007$ meq/L de NaHCO_3

Tableau 4 : Influence de la prise d'essai sur la mesure de la concentration.

Essai	1	2	3	4
Volume (cm ³) prise d'essai	25	100	25	100
n° de la solution	1	1	3	3
Alcalinité totale	10,2	10,2	0,536	0,526
% erreur	0,00	0,00	2,87	0,96
Alcalinité carbonatée	10,2	10,2	0,496	0,5025
% erreur	0,00	0,00	2,74	0,98
Non carbonatée	0,00	0,00	0,040	0,0235
% de non carbonatée	0,00	0,00	8,06	0,45

On peut noter aussi que la concentration joue sur la prise d'essai à effectuer.

Remarque : Les solutions étant préparées avec des produit possédant 1 % d'impureté. Elles ne sont pas assez précise pour permettre une meilleur évaluation de l'erreur. Ce qui explique les 0,00 % d'erreur.

b) solutions synthétiques contenant du NaHCO₃ alcalinité carbonatée et du CH₃COONa alcalinité non-carbonatée.

Pour un échantillon nous avons fait varier seulement le volume de la prise d'essai. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.

solution utilisé : n°11 à 2.01±0,03 meq/L NaHCO₃ et 0,10±0,02 meq/L CH₃COONa

Tableau 5 : influence de la prise d'essai d'une solution carbonatée et non carbonatée,

Essai n°	1	2	3	4	5	
prise d'essai (cm ³)	25	50	100	150	200	
Alcalinité (meq/l)	2,13	2,12	2,12	2,12	2,12	totale
% d'erreur	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	
Alcalinité carbonatée (meq/l)	2,04	2,01	2,01	2,01	2,00	
% d'erreur	1,50	1,00	0,00	0,00	0,50	
Alcalinité non carbon (meq/l)	0,097	0,108	0,11	0,11	0,116	
% de non carbonatée	4,47	4,47	5,47	5,47	5,47	
% d'erreur	19,16	10,0	8,33	8,33	3,33	

On peut transcrire la même conclusion que pour le tableau 3 en remplaçant le volume minimum de prise d'essai par 200 cm³.

La somme des deux alcalinité est différentes de alcalinité totale car ne sont représenté ici que les chiffre significatif des alcalinités.

On peut aussi étudier l'effet de la concentration sur la prise d'essai (tableau 6).

solution utilisé :

n°9 à $2.02 \pm 0,03$ meq/L NaHCO_3 et $0,22 \pm 0,003$ meq/L CH_3COONa

n°12 à $2.00 \pm 0,03$ meq/L NaHCO_3 et $0,060 \pm 0,002$ meq/L CH_3COONa

Tableau 6 : influence de la concentration sur la prise d'essai d'une solution non carbonatée et carbonatée.

Essai	1	2	3	4
n°	9	9	12	12
Volume (cm ³) prise d'essai	25	100	25	100
Alcalinité totale	2,24	2,24	2,07	2,07
Alcalinité carbonatée	2,02	2,00	2,07	2,02
% erreur	0,00	1,00	3,50	1,0
Non carbonatée	0,225	0,227	0,004	0,052
% de non carbonatée	11,13	11,23	0,20	2,50
% d'erreur	0,50	1,45	93,33	16,67

On note aussi que l'on ne peut pas doser une alcalinité non carbonatée inférieure à 3 % de l'alcalinité carbonatée.

CONCLUSION SUR LA PRISE D'ESSAI : La prise d'essai est donc importante lors d'une titration, alors il faut prévoir cette dernière avant le dosage. Soit en sachant auparavant la concentration approximative ; soit en faisant un essai avec une prise d'essai de 50 ml (ou 25 ml).

III LIMITE DE DETECTION DE LA MESURE.

1°) Limite de détection de l'alcalinité totale.

a) étude théorique.

La limite de détection de la mesure peut être trouver théoriquement en fixant la valeur de la prise d'essai et la concentration de l'acide.

Si toutes les concentrations sont en équivalents (milliéquivalent) on a la relation :

$$CA \cdot VA = CB \cdot VB$$

où

CA : Concentration de l'acide.

VA : Volume d'acide versé (pour la sensibilité de la mesure il faut prendre le plus petit volume d'acide que l'on peut verser, soit ici 0.01 cm^3 sensibilité donné par le constructeur),

CB : concentration en espèces acceptrices de protons (alcalinité)

VB volume de la prise d'essai.

On peut donc élaborer le tableau 7 indiquant en ligne la valeur de la concentration de l'acide utilisé et en colonne la valeur de la prise d'essai utilisé. Au point de recoupement de la ligne et de la colone considérée on obtient la concentration minimal de l'alcalinité totale. Sans tenir compte des erreurs dues à la manipulation et aux appareils utilisés autres que la burette métrohm.

Tableau 7 : sensibilité théorique de l'alcalinité totale.

	Volume de la prise d'essai				
[] de l'acide	25	50	100	150	200
1	0.4	0,2	0,1	0,05	0,025
0,1	0,04	0,02	0,01	0,005	0,0025
0,01	0,004	0,002	0,001	0,0005	0,00025
0,001	0,0004	0,0002	0,0001	0,00005	0,000025

On note que la sensibilité s'améliore quand la prise d'essai augmente ou quand la concentration de l'acide diminue,

Les échantillons étudiés au laboratoire ont généralement une alcalinité supérieur à 0,1 meq/l. En conséquence l'acide 0,1 N sera suffisant pour les dosages.

b) étude expérimentale.

On dose les solutions 4 ; 5 ; 5 ; 6 et 7 avec deux prises d'essai 25 et 50 cm^3 . Chaque échantillon est traité en double.

Tableau 8 : sensibilité expérimentale de l'alcalinité totale.

solutions utilisées n°4;5;6;7;8.

Alcalinité totale théorique					
	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
25	X	X	X	0,165	0,215
25	X	X	X	0,153	0,197
50	X	X	0,09	0,142	0,212
50	X	X	0,08	0,153	0,208

X : Alcalinité non détecté,

Conclusion : La pratique confirme la théorie. En effet l'augmentation de la prise d'essai améliore la sensibilité.

2°) Limite de détection de l'alcalinité carbonatée.

L'alcalinité totale est généralement composée en grande majorité d'alcalinité carbonatée donc ce qui a été dit précédemment sur l'alcalinité totale peut se reporter pour l'alcalinité carbonatée avec les mêmes conclusions.

3°) Limite de détection de l'alcalinité non carbonatée dans une solution d'alcalinité carbonatée.

a) étude théorique.

On peut par le calcul déterminer le pourcentage d'alcalinité non carbonatée décelable dans une solution. Pour cela on considère que la burette a une sensibilité de $0,01 \text{ cm}^3$, donc par le même procédé que pour l'alcalinité totale on obtient les résultats portés au tableau 9 ce qui donne des pourcentages d'alcalinité non carbonatée détectable.

Tableau 9 : sensibilité théorique de la mesure de l'alcalinité non carbonatée, en %.
(l'acide utilisé est à 0,1N)

	25	50	100	150	200
2	2	1	0,5	0,25	0,125
4	1	0,5	0,250	0,125	0,0625
6	0,667	0,333	0,167	0,0833	0,0417
8	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,0312
10	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025

C : alcalinité carbonatée en méq/l.

PE : prise d'essai.

Conclusion : L'augmentation de la prise d'essai améliore la limite de détection de l'alcalinité non carbonatée ce qu'on a déjà constaté pour l'alcalinité totale ;

b) Etude expérimentale.

Pour déterminer cette limite de détection, on prépare plusieurs solutions d'alcalinités non carbonatées différentes, à 3, 5, 7 et 10 % par rapport à l'alcalinité carbonatée. On obtient les résultats suivants (prise d'essai de 100 cm³).

Tableau 10 : sensibilité expérimentale de l'alcalinité non carbonatée.
solutions utilisées n°9;10;11;12.

% non carbonatée	3	5	7	10
% d'erreur sur l'alcalinité non carbonatée	16,66	4	2	1,45

Conclusion : On note une grande différence entre le pourcentage de variation d'une alcalinité à 3 % et celle à 5 %. Donc la sensibilité de la mesure est comprise entre 3 et 5 %, on peut supposé la placera arbitrairement à 4 %.

IV INFLUENCE DE LA DILUTION.

Le dosage par la soude atteint à l'équivalence quand la courbe du dosage par retour passe par le pH initial. Cette hypothèse est faite en supposant que le volume de la solution est inchangé tout au long du dosage ce qui n'est pas le cas. On ajout une certaine quantité d'acide et de soude.

On peut corriger la variation de pH liée à la variation de volume en considérant la conservation du proton H^+ qui donne l'équation suivante :

$$[H^+]_{connue} \cdot (V+V_0) = [H^+]_{inconnue} \cdot V_0 :$$

$$10^{-pH_{connue}} \cdot (V_0+V) = 10^{-pH_{inconnue}} \cdot V_0$$

V_0 : Volume initial,

V : Volume d'acide + volume de base ajouté

pH_{connue} : pH donnée par le pH-mètre

$pH_{inconnue}$: pH rapporté au volume initial

Donc on peut trouver le pH corrigé qui tient compte de la dilution par la relation :

$$pH_{inconnue} = pH_{connue} - \log((V_0+V)/V_0)$$

Cette relation permet de modifier les graphes expérimentaux comme le montre la figure 8

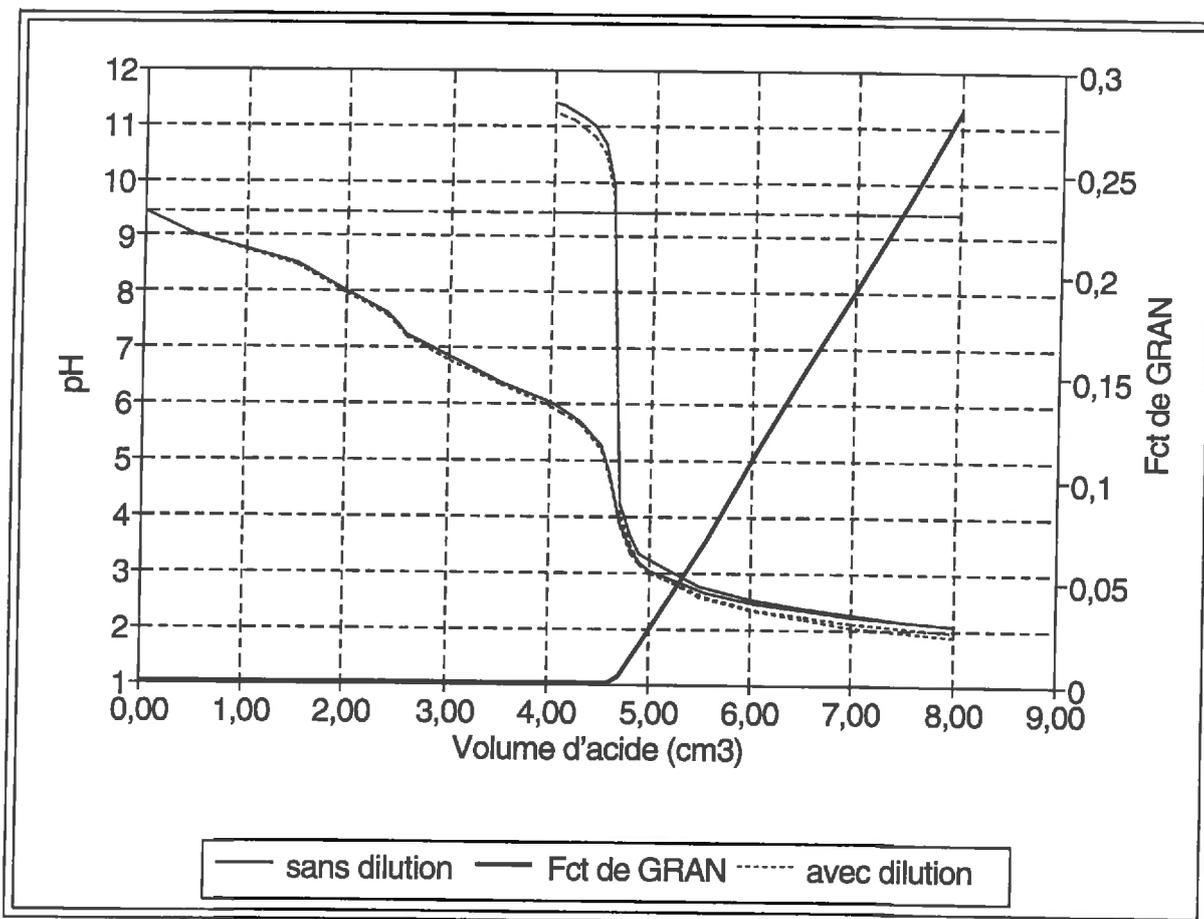


Figure 8 : Effet de la dilution sur le dosage.

Conclusion : La courbe de titration est très légèrement modifiée donc on peut dans la majorité des cas la négliger.

V INFLUENCE DU PH INITIAL.

Le pH initial de la solution lors du dosage en retour influe sur le volume de soude à verser cela fausse bien entendu les résultats.

Le dosage en retour est basé sur le retour de la solution à l'équivalence (qui se passe au environ de 7). Si le pH initial est très supérieur au pH de l'équivalence du dosage en retour, alors il faudra plus de base pour atteindre ce pH. Dans ce cas le volume de soude sera faussée

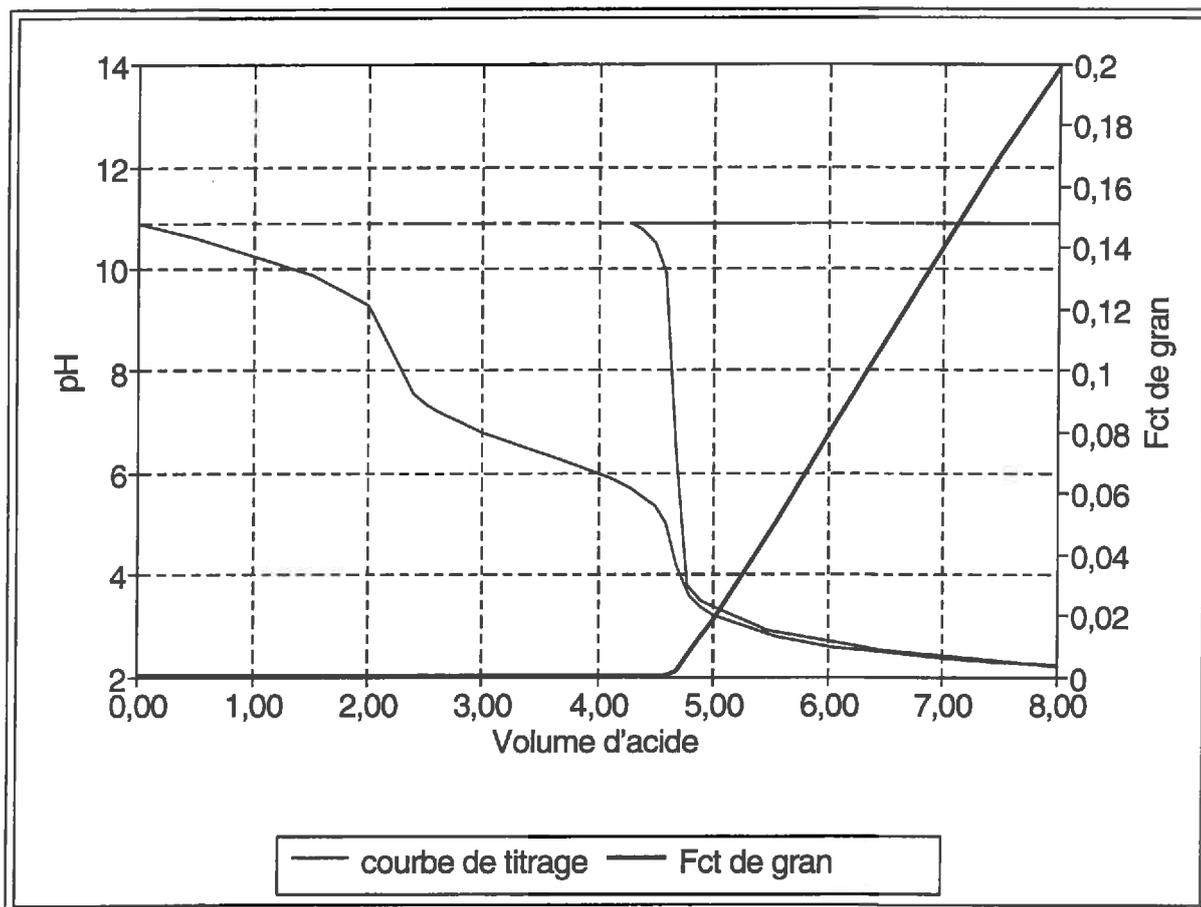


Figure 9 : Effet du pH initial sur le dosage.

D'après différents dosages le pH limite semble être 9.

VI Reproductibilité du dosage.

Prenons une solution et effectuons plusieurs essais avec cette solution sans changer aucun paramètre. Ce type de reproductibilité à été fait sur 6 solutions, les n° 1;2;3;9;10;11. Les résultat montre une très bonne reproductibilité pour toutes les solutions lors du dosage allé à l'acide. L'écart maximun se situé à 1,00% de la valeur vraie. Pour les dosages retour à la soude l'écart maximun est de 2.82 %. Pris dans les meilleurs conditions (voir paragraphe suivant).

Donc on peut dire que dans les meilleurs conditions de dosage l'incertitude est de 1 % pour le dosage à l'acide et de 5,1% pour le dosage à la soude.

B/ Protocole-Conclusion

1° prélever le volume le mieux adapté en fonction de la concentration de l'échantillon à doser (mesurer exactement). Le volume de la prise d'essai doit être supérieur à 100 cm³ pour des solution dont l'alcalinité totale est inférieur à 2 meq/l. Il doit être supérieur à 100 pour des solution susceptible de contenir de l'alcalinité non carbonatée.

2° mesurer le pH => pH initial, ce pH ne doit pas être supérieur à 9.

3° ajouter de l'acide 0.1 N par fractions successives de 50 microlitres. Noter à chaque fois le volume cumulé d'acide (noté V) et le pH correspondant, jusqu'à atteindre 2,7.

4° faire buller un gaz dans l'échantillon acidifié pendant 15 à 20 min selon l'intensité du bullage, réchauffer cet échantillon jusqu'à la température initial, l'écart tolérable constaté est de 1°C, avant de procéder à la suite du dosage. En principe il faut de l'argon ou un gaz dépourvu de CO₂, l'azote pur par exemple. Dans la pratique, l'utilisation de l'air donne de bons résultats. Il faut veiller à ce que le dispositif de bullage ne libère pas des éléments chimiques dans le milieu acide (système plastique spécial pour aquarium mais pas en céramique).

5° ajouter une base (NaOH 0,1 N). Il est préférable que la base et l'acide possèdent exactement le même titre. Faire des ajouts progressifs surtout lorsque l'on approche de pH = 4,0 car à ce niveau le pH remonte excessivement vite. Noter le volume cumulé d'acide moins le volume cumulé de soude et le pH correspondant. Lorsque le pH initial est dépassé, le dosage est fini.

CHAPITRE 5

MESURE DE L'ALCALINITE D'EAU DE SURFACE LORS D'UNE CRUE.

I INTRODUCTION A L'ETUDE DES ECHANTILLONS.

1°) Les échantillons.

Les échantillons ont été prélevés en un seul point lors d'une crue. L'alcalinité, lors d'une crue, fluctue dans le temps mais avec une certaine continuité. L'étude précédente a permis de connaître l'imprécision sur la mesure ainsi on pourra ou ne pas pouvoir interpréter les différentes variations que l'on observera.

2°) Protocole d'analyse.

L'analyse a été réalisée dans de bonnes conditions, à l'exception du volume de la prise d'essai qui a été de 25 cm^3 , par défaut de solution. L'erreur sur l'alcalinité totale est de 1 % pour les solutions supérieures à 2 meq/l est 3 % pour les solutions inférieures à 2 meq/l. 3 % (car on se place hors des conditions optimum), valeur provenant du tableau 4. La prise d'essai de 25 cm^3 , due à un manque de solution, entraîne une trop grande imprécision sur l'alcalinité non carbonatée pour qu'une interprétation soit faite en toute rigueur.

II ETUDE DES RESULTATS

1°) Allure générale.

La figure 10 montre que lorsque le débit dans l'exutoire augmente l'alcalinité totale diminue. Cela provient d'une dilution. L'eau de l'exutoire provient en temps normal de la nappe phréatique riche en alcalinité, lors d'une crue l'exutoire reçoit l'eau de ruissellement moins riche en alcalinité ce qui provoque ces chutes de concentrations points 1, 2, 3.

2°) Allure approfondie (figure 11).

Tout en considérant les incertitudes sur la détermination des concentrations on peut remarquer que même des petites variations de débit entraînent des variations sur l'alcalinité totale, points 4, 5, 6.

On note aussi, à la fin des trois crues une augmentation de l'alcalinité à des valeurs supérieures de l'alcalinité de la nappe. Ces variations sont certainement dues à la vidange d'un réservoir à haute teneur en alcalinité, point 7.

L'alcalinité à la fin des trois crues revient à sa valeur initiale ce qui montre un retour à l'état initial

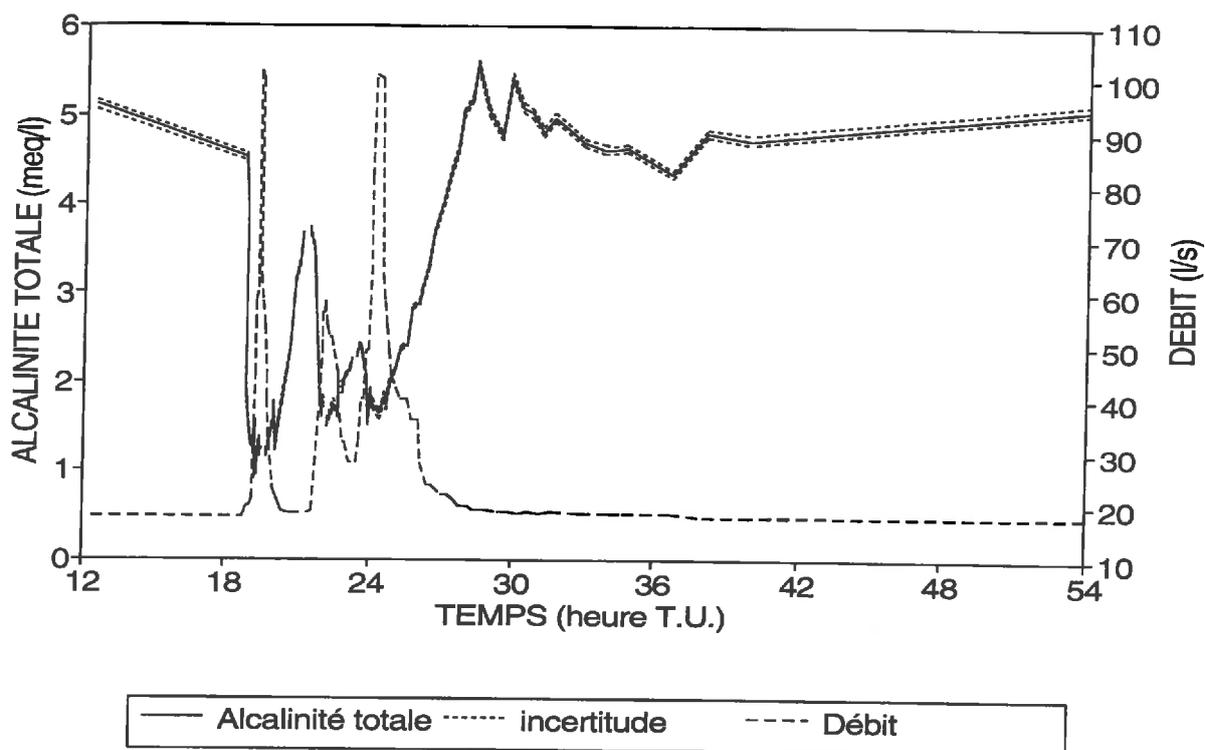


figure 10 : variation de l'alcalinité en fonction du temps

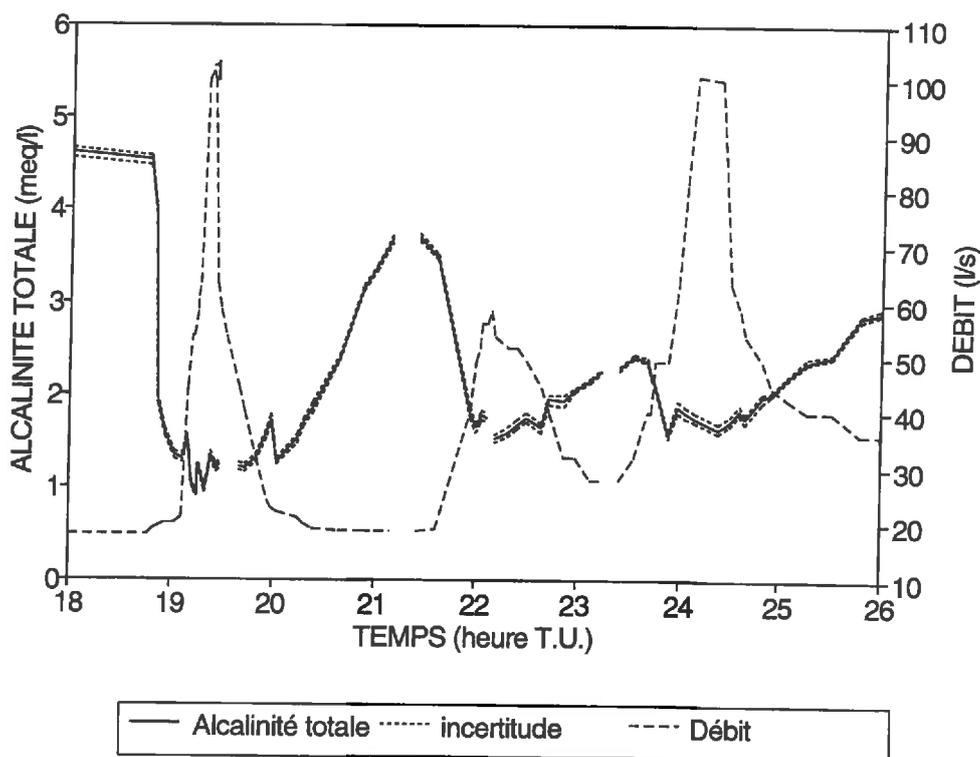


figure 11 : variation de l'alcalinité en fonction du temps agrandissement

CONCLUSION

La méthode de dosage des alcalinités dépend de différents facteurs. La différence de température entre le dosage allé et le dosage retour influe beaucoup sur la précision. La prise d'essai n'influe que peu sur le dosage allé mais influe de façon très significative sur le dosage retour. La dilution au cours du dosage n'a que peu d'incidence sur le dosage. Le pH initial joue sur le dosage en retour. Le dosage possède une bonne reproductibilité des résultats.

L'étude de trois crues ont montré que les résultats obtenues sur le dosage de l'alcalinité totale, en tenant compte de l'incertitude du dosage donnent des résultats interprétables.

BIBLIOGRAPHIE

BOURRIE G. (1976) - Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres du CO₂ dans les eaux naturelles. Bulletin AFES 3 p 141-159.

CHAMAYOU H. et LEGROS J.P. (1989) - Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Presse universitaires de France 593p.

HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS - 59th Edition 1978-1979 CRC-PRESS

LEFEVRE M. (1988) - Alcalinisation physiologique des solutions nutritives par le sorgho et le lupin. D.E.A. de Géochimie de l'Environnement, Univ. Aix Marseille III 49p

MICHARD G. (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud 357p.

RIBOLZI O. (1992) - Dynamique des éléments majeurs et des métaux sur un petit bassin versant méditerranéen. D.E.A. de Géochimie de l'Environnement, Univ. Aix Marseille III 49p

STUMM W. et MORGAN J.J. (1981) - Aquatic chemistry. Seconde édition. Wiley-interscience, New York, 780p.

ANNEXE I
EXEMPLE DE DOSAGE

Le dosage cité en exemple est le dosage de la solution n°10 à 2.05 ± 0.03 meq/L NaHCO_3 et $0,14 \pm 0,003$ meq/L CH_3COONa dont le résultat figure sur le tableau 2 essai n°1.
prise d'essai 100 cm^3 , acide et base 0,1 N

Tableau des valeurs :

V	PH	F	V NaOH
Dosage par l'acide :			
0	7,31	4,9E-06	0
0,49	6,65	2,25E-05	0
1,01	6,22	6,09E-05	0
1,52	5,79	0,000165	0
1,96	5,22	0,000614	0
2,01	5,12	0,000774	0
2,09	4,9	0,001285	0
2,2	4,64	0,002341	0
2,29	4,22	0,006164	0
2,41	3,92	0,012312	0
2,5	3,76	0,017812	0
2,63	3,57	0,027623	0
2,71	3,49	0,033236	0
2,82	3,41	0,040002	0
2,92	3,34	0,047044	0
3,02	3,27	0,055325	0
3,15	3,21	0,063602	0
3,26	3,17	0,069812	0
3,37	3,12	0,078414	0
3,54	3,07	0,088127	0

Dégazage 15 minutes avec une pression de 1,4 bars

dosage retour par la soude :

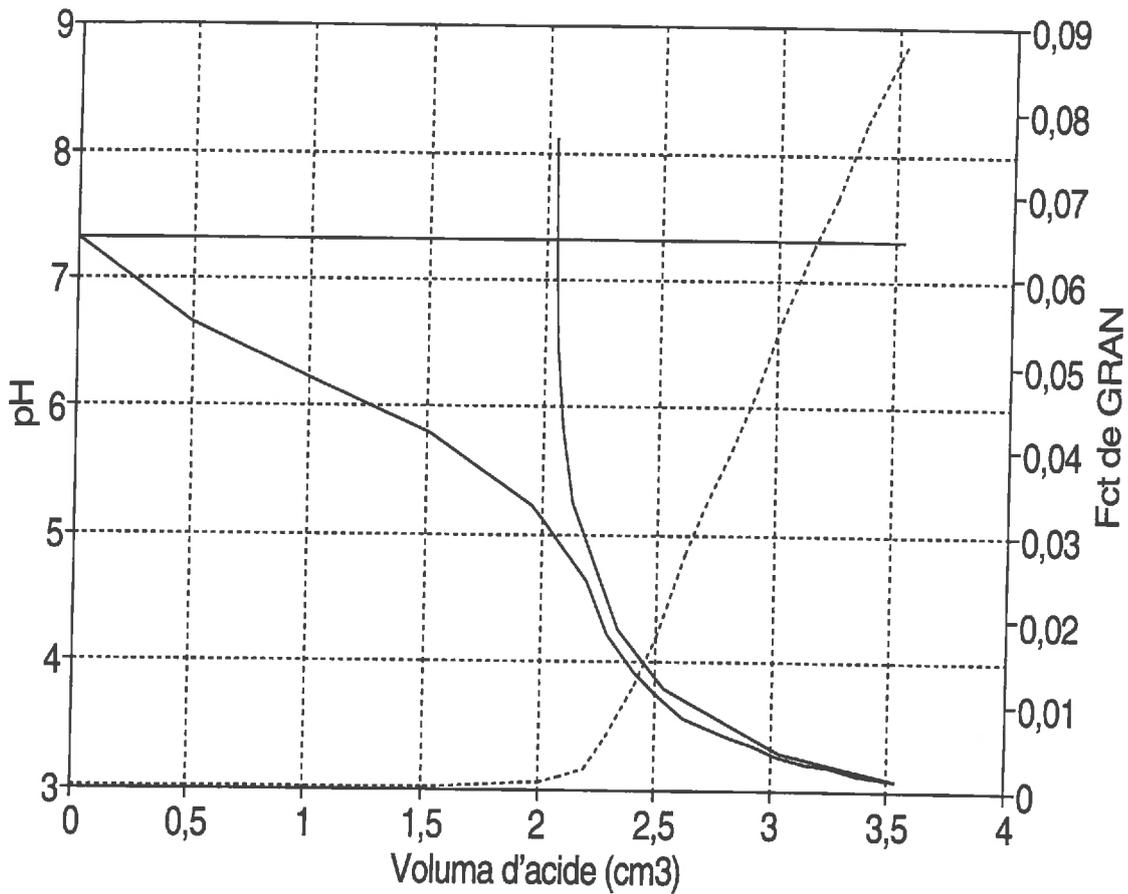
3,54	3,07	0
3,04	3,28	0,5
2,54	3,79	1
2,34	4,25	1,2
2,14	5,25	1,4
2,09	5,83	1,45
2,06	6,5	1,48
2,05	7,12	1,49
2,04	8,11	1,5

V : volume d'acide verser

F : Fct de GRAN

V NaOH : Volume de soude versé

courbe obtenue :



— courbe de titration Fct de gran

Calcul de l'alcalinité totale :

Utilisation de la fonction de GRAN :

On effectue une régression linéaire sur les 14 derniers points du dosage allé.

équation : $A \cdot (\text{Fct de GRAN}) + B = V \text{ équivalent}$

on trouve : $A = 0.064025$

$B = -0.14028$

(avec un coefficient de corrélation de 0,9932)

donc pour $(\text{Fct de GRAN}) = 0$

$V \text{ équivalent} = 2,191 \text{ cm}^3$

comme à l'équivalence :

$$\text{Nbr d'équivalent acide} = \text{Nbr d'équivalent base}$$

implique

$$CA \cdot VA = CB \cdot VB$$

C : concentration

V : volume

A : acide

B : base (ici B est l'alcalinité totale)

On trouve

$$CB = 0,1 \cdot 2,191 / 100$$

$$CB = 2,191 \cdot 10^{-3} \text{ équivalent/l}$$

Donc

$$CB = 2,191 \text{ meq/l}$$

l'alcalinité totale est par conséquent 2,191 meq/l

Au dosage par retour on trouve que la courbe atteint le pH initial pour $V = 2,05 \text{ cm}^3$ ce qui par l'équation donné précédemment entraîne :

$$\text{alcalinité carbonatée} = 2,05 \text{ meq/l}$$

Et pour l'alcalinité non carbonatée :

$$V \text{ équivalent} - V = V \text{ de l'alcalinité non carbonatée}$$

$$2,191 - 2,01 = 0,141 \text{ cm}^3$$

de ce fait l'alcalinité non carbonatée est 0,141 meq/l

ANNEXE II

RESULTAT NUMERIQUE DE L'ETUDE DE ROUJAN

REF	TEMPS (T.U.)	DEBIT (l/s)	Alc (meq/l)	incertitude	
				+	-
1	12,40	18	5,11	5,16	5,06
2	18,77	18	4,52	4,56	4,47
3	18,83	19	3,98	4,02	3,94
4	18,87	19,5	1,93	1,99	1,88
5	18,95	20	1,58	1,63	1,53
6	19,03	20	1,33	1,37	1,29
7	19,12	21	1,29	1,33	1,25
8	19,17	44,6	1,53	1,57	1,48
9	19,20	53,8	1,05	1,08	1,02
10	19,23	53,8	0,97	1,00	0,94
11	19,25	58,4	0,92	0,94	0,89
12	19,27	60,7	1,20	1,24	1,16
13	19,28	63	1,20	1,23	1,16
14	19,33	100	0,97	1,00	0,94
15	19,37	101,5	1,18	1,21	1,14
16	19,40	100	1,34	1,38	1,30
17	19,45	63	1,19	1,22	1,15
18	19,48	58,4	1,24	1,28	1,20
19	19,55	53,8			
20	19,67	44,6	1,21	1,24	1,17
21	19,73	40	1,18	1,22	1,15
22	19,83	32	1,30	1,34	1,26
23	19,95	24	1,59	1,63	1,54
24	19,98	23	1,73	1,78	1,68
25	20,05	22	1,26	1,30	1,22
26	20,23	21	1,51	1,56	1,46
27	20,32	20	1,69	1,74	1,63
28	20,40	19	1,85	1,90	1,79
29	20,65	18,5	2,38	2,40	2,36
30	20,88	18,5	3,13	3,16	3,10
31	21,00	18,5	3,36	3,39	3,32
32	21,15	18,5	3,68	3,71	3,64
33	21,42	18,5	3,70	3,73	3,66
34	21,60	19	3,48	3,52	3,45
35	21,95	40	1,81	1,86	1,75
36	22,00	49,2	1,63	1,68	1,58
37	22,03	51,5	1,71	1,76	1,66
38	22,05	56,1	1,78	1,83	1,73
39	22,10	56,1	1,74	1,80	1,69
40	22,13	58,4			
41	22,18	53,8	1,52	1,57	1,48
42	22,32	51,5	1,59	1,63	1,54
43	22,40	51,5	1,67	1,72	1,62
44	22,50	49,2	1,74	1,80	1,69
45	22,65	44,6	1,63	1,68	1,58
46	22,72	40	1,93	1,99	1,87
47	22,87	32	1,93	1,98	1,87
48	22,98	32	2,05	2,07	2,03
49	23,12	28	2,14	2,16	2,12

REF	TEMPS (T.U.)	DEBIT (l/s)	Alc (meq/l)	incertitude	
				+	-
50	23,23	28	2,25	2,27	2,23
51	23,40	28	2,28	2,30	2,25
52	23,57	32	2,41	2,43	2,38
53	23,68	40	2,36	2,39	2,34
54	23,73	40	2,19	2,21	2,17
55	23,77	49,2	2,09	2,11	2,07
56	23,90	49,2	1,56	1,60	1,51
57	23,98	63	1,87	1,93	1,82
58	24,07	81,5	1,80	1,85	1,74
59	24,15	100,8	1,75	1,80	1,70
60	24,40	100	1,63	1,67	1,58
61	24,52	63	1,71	1,76	1,66
62	24,60	58,4	1,83	1,88	1,77
63	24,67	53,8	1,74	1,79	1,69
64	24,82	49,2	1,96	2,02	1,90
65	24,92	44,6	2,01	2,03	1,99
66	25,07	42,3	2,17	2,19	2,14
67	25,27	40	2,37	2,39	2,34
68	25,52	40	2,42	2,45	2,40
69	25,80	36	2,84	2,86	2,81
70	25,98	36	2,89	2,92	2,86
71	26,15	28	3,01	3,05	2,98
72	26,37	24	3,31	3,35	3,28
73	26,65	24	3,67	3,71	3,63
74	26,97	22	4,02	4,06	3,98
75	27,23	22	4,35	4,39	4,31
76	27,57	21	4,62	4,66	4,57
77	27,77	20	5,00	5,05	4,95
78	28,12	20	5,20	5,25	5,14
79	28,40	19,5	5,56	5,62	5,50
80	28,80	19,5	5,04	5,09	4,99
81	29,37	19	4,76	4,81	4,71
82	29,82	19	5,42	5,47	5,36
83	30,27	18,5	5,07	5,12	5,02
84	30,65	19	5,02	5,07	4,97
85	31,10	18,5	4,81	4,85	4,76
86	31,57	19	4,97	5,02	4,92
87	32,90	18,5	4,69	4,74	4,64
88	33,73	18,5	4,61	4,66	4,57
89	34,07	18,5	4,60	4,64	4,55
90	34,73	18,5	4,63	4,67	4,58
91	36,55	18,5	4,33	4,37	4,28
92	38,12	18	4,79	4,83	4,74
93	39,90	18	4,72	4,76	4,60
94	57,15	18	5,14	5,19	5,09

