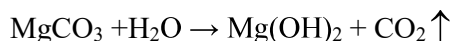


## DETERMINAREA DURITĂȚII APEI

**Duritatea totală**, notată  $d_T$ , reprezintă conținutul total de ioni de calciu și magneziu aflați sub formă de:

- carbonați acizi sau bicarbonați,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  și  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , ce conferă **duritate temporară** ( $d_{tp}$ ). Se numește temporară deoarece dispare la încălzirea apei ( $t > 60^\circ\text{C}$ ) și reprezintă conținutul în ioni de calciu și magneziu corespunzător conținutului de carbonați acizi de calciu și magneziu din apă. Carbonații acizi se transformă în carbonați neutri sau hidroxizi greu solubili:



- alte săruri solubile de calciu și magneziu (sulfați, cloruri, azotați), stabile termic, ce conferă **duritate permanentă** ( $d_p$ ), reprezintă conținutul de ioni de calciu și magneziu corespunzător altor săruri de calciu și de magneziu în afară de carbonații acizi. Aceste săruri precipită numai când produsul lor de solubilitate este depășit.

$$d_T = d_{tp} + d_p \quad (1)$$

Duritatea apei se măsoară în grade de duritate (germane -  $^\circ\text{dH}$ , franceze -  $^\circ\text{TH}$ , engleze -  $^\circ\text{e}$ , americane... și în  $\text{mE/L}$  (miliechivalenți/litru de apă). În România se folosește gradul de duritate german ( $^\circ\text{dH}$ ).

$1^\circ\text{d}$  reprezintă un conținut de săruri solubile de calciu și magneziu, echivalent cu 10 mg  $\text{CaO}$ /litru de apă.  $\text{CaO}$  este ales convențional ca substanță de referință, pentru calcul. El nu există ca atare în apa dură. Pentru exprimarea durității apei în  $^\circ\text{d}$ , conținutul sărurilor solubile menționate se transformă prin calcul stoechiometric în  $\text{CaO}$ .

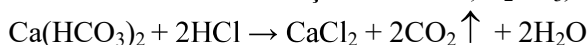
$$1^\circ\text{dH} = 1,7848^\circ\text{TH} = 1,2522^\circ\text{e} = 0,35665 \text{ mE/L} = 10 \text{ mg/L CaO} = 17,848 \text{ mg/L CaCO}_3$$

În funcție de duritatea totală, apele se clasifică în ape cu duritate foarte mică ( $< 4^\circ\text{dH}$ ), cu duritate mică ( $4...8^\circ\text{dH}$ ), cu duritate mijlocie ( $8...16^\circ\text{dH}$ ), ape dure ( $16...30^\circ\text{dH}$ ) și ape foarte dure ( $< 30^\circ\text{dH}$ ).

### Scopul și principiul lucrării:

În această lucrare se va determina duritatea temporară a apei prin metoda conductometrică și prin titrare cu soluție de  $\text{HCl}$  0,1 M.

Carbonații acizi sau bicarbonații au un caracter bazic (baze slabe). Prin reacția cu un acid tare ( $\text{HCl}$ ), ei se neutralizează formând o sare și un acid slab,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , care se descompune în  $\text{CO}_2$  și apă.



Determinarea *punctului de neutralizare sau de echivalență*, adică a cantității exacte de  $\text{HCl}$  necesare neutralizării bicarbonaților se va face prin două metode:

- Titrare cu  $\text{HCl}$  0,1 M**, în prezența indicatorului metil oranj. La punctul de echivalență are loc schimbarea culorii, sesizabilă cu ochiul liber.
- Metoda conductometrică**. Se reprezintă grafic dependența conductivitate specifică în funcție de volumul titrant (soluția de  $\text{HCl}$ ) și se citește valoarea corespunzătoare punctului de echivalență. Creșterea conductivității este foarte lentă pe parcursul reacției de neutralizare, dar crește mai mult, cu schimbare de pantă după punctul de echivalență când apar în exces ionii acidului.

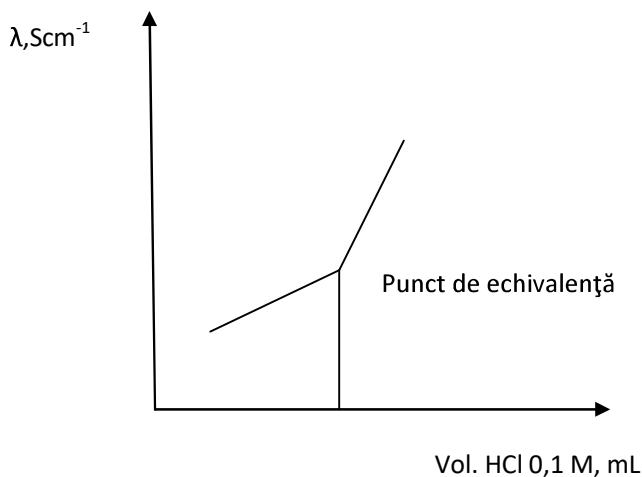


Fig. 1. Dependența conductivitate specifică în funcție de volumul titrant

**Mod de lucru:**

**a) Titrare cu HCl.** Se măsoară cu ajutorul unui cilindru gradat un volum de 100 mL de apă de la robinet și se introduce într-un flacon conic Erlenmyer. Se adaugă 3 ÷ 4 picături de indicator, cu ajutorul “sticlutei picurătoare”, având grijă ca cele două fante de pe gâtul sticlutei și al dopului să se suprapună. Conținutul flaconului va căpăta culoarea caracteristică indicatorului în mediul respectiv.

Se citește volumul inițial de HCl 0,1 M din biuretă. Se începe titrarea adăugând sub agitare permanentă picătură cu picătură soluție de acid, până în momentul virării culorii indicatorul, momemt care indică sfârșitul reacției de neutralizare.

**Observație** Dacă titrarea este “depășită”, adică s-a trecut peste culoarea portocalie, ajungând la culoarea roșie, proba se aruncă și rezultatul nu se ia în considerare.

Se citește pe biuretă volumul folosit la titrare,  $a = V_f - V_i$  (mL HCl 0,1 M). Se repetă determinarea de către fiecare dintre studenții echipei de lucru. În calculul final se consideră media aritmetică a volumelor obținute.

**b) Metoda conductometrică.** Se măsoară cu ajutorul cilindrilor gradat un volum de 100 mL de apă de la robinet și se introduce în flaconul Erlenmeyer. Se introduce celula de conductivitate bine spălată cu apă distilată în proba de analizat și se citește conductivitatea soluției după fiecare adaos de 0,2 mL soluție de titrant din biuretă (HCl 0,1 M). Se notează datele obținute necesare pentru trasarea graficului care descrie dependența conductivitate în funcție de volumul de titrant. Volumul total de titrant adăugat trebuie să fie cel puțin (a+1) mL.

**Tabelul 1. Prelucrarea rezultatelor experimentale**

<b>Volum de titrant, mL</b>	<b>0</b>	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>1</b>	<b>1,2</b>	<b>.....</b>	<b>...(a+1)</b>
<b>Conductivitate, <math>\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}</math></b>									

Se trasează graficul și se citește volumul de soluție acidă (a) corespunzător punctului de echivalență.

**Calculule și rezultate:**

a) Se compară rezultatele obținute prin cele două metode. Se calculează duritatea în grade germane a probei de apă de la robinet.

Cantitatea de HCl folosită la titrare este convertită în cantitate de CaO, pe baza reacției chimice:  $2\text{HCl} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Prin urmare:

2 moli HCl (2·36,5 g) reacționează cu 1 mol CaO (40 + 16); Simplificând rezultă:  
la 3,65 mg HCl corespund .....2,8 mg CaO

O soluție HCl 0,1 M: în 1000 mL soluție există 0,1 moli HCl = 0,1·36,5 g HCl sau  
1 mL soluție....0,1·36,5/1000=3,65 mg HCl rezultă:

Rezultă că: 1 mL sol. HCl reacționează cu .....2,8 mg CaO

a mL sol. HCl reacționează cu..... **2,8 · a** mg CaO

Cantitatea de 2,8 · a mg CaO reprezintă conținutul de săruri solubile de calciu și magneziu din  
proba de 100 mL de apă de la robinet.

Având în vedere definiția gradului de duritate german: 1°dH = 10 mg CaO/L apă.

Adică pentru: 10 mg CaO în 1000 mL apă corespunde 1°dH

Atunci pentru: 2,8·a·10 mg CaO (în 1000 mL apă) vor corespunde 2,8 · a °dH

Deci: **d<sub>tp</sub> = 2,8 · a °d H** (2)

### Temă de casă

- 1) Căutați pe internet date despre apa dură, inconvenientele utilizării ei în diferite procese tehnologice. Explicați ce efect are apa dură asupra sănătății omului (max 1 pagină).
- 2) Întocmiți un referat (max 1 pagină) privind metodele de dedurizare utilizate.
- 3) Experimentul de analiză a apei potabile a avut ca scop:
  - a. conștientizarea riscurilor la care ne expunem bând apă de la robinet;
  - b. determinarea conținutului în cationiți;
  - c. determinarea alcalinității;
  - d. purificarea apei;
- 4) La determinarea durității temporare, titrarea probelor de apă se face:
  - a. cu hidroxid de potasiu;
  - b. cu hidroxid de sodiu în prezență de fenolftaleină până la apariția culorii roz;
  - c. cu acid sulfuric în prezență de ERIO T până la apariția culorii brune;
  - d. cu acid clorhidric în prezență de metiloranj până la apariția culorii portocalie;
- 5) Să se calculeze duritatea apei dacă o probă de 100 mL de apă a fost titrată cu 18,5 mL HCl 0,1 M. Să se precizeze ce tip de apă este și să se exprime duritatea în grade franceze și mE/L.
- 6) Să se calculeze volumul de HCl 0,1 M cu care s-a titrat o probă de 100 mL apă, având duritatea temporară de 12,6 °d H. Să se precizeze ce tip de apă este și să se exprime duritatea în mg/L CaO și mE/L.
- 7) Să se calculeze volumul de HCl 0,1 M cu care s-a titrat o probă de 100 mL apă ce conține 300 mg/L CaO. Să se precizeze dacă această apă poate fi utilizată pentru consum.
- 8) Să se calculeze duritatea apei dacă o probă de 100 mL de apă a fost titrată cu 2,5 mL HCl 0,1 M. Să se precizeze ce tip de apă este și să se exprime duritatea în mg/L CaO și în mg/L CaCO<sub>3</sub>.
- 9) Să se calculeze duritatea apei dacă la determinarea durității apei prin metoda conductometrică s-au obținut următoarele rezultate:

<b>Volum HCl, mL</b>	0,2	0,4	0,6	0,8,	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
<b>Conductivitate, mS·cm<sup>-1</sup></b>	3,20	3,25	3,30	3,35	3,40	3,45	3,50	3,55	3,6	4,5	5,5	6,5

Să se reprezinte grafic  $\lambda = f(V_{HCl})$