

## QUELLE EST LA DURETÉ DE CETTE EAU MINÉRALE ?

On se propose de doser les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) d'une solution donnée S.  
S sera simplement l'eau du robinet ou une eau minérale (Evian ou Vittel ou Contrexéville). La connaissance des concentrations en ions calcium et magnésium permet de déterminer la dureté d'une eau.

### A- Définitions et données :

#### 1° Dureté d'une eau

La dureté d'une eau est proportionnelle à la somme des concentrations molaires des ions calcium et magnésium. Elle se mesure en différentes unités qui diffèrent selon les pays.

**Degré hydrotimétrique TH** : une eau titre un degré hydrotimétrique si elle contient 0,1 mole d'ion calcium ou magnésium par mètre cube. (soit  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) :  $\text{TH} = 1,0 \times 10^4 ([\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}] + [\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}])$

#### Différentes duretés :

**Dureté totale  $D_t$**  : elle mesure à température ordinaire l'ensemble des ions calcium et magnésium sous toutes les formes (chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate, etc.)

**Dureté calcaire  $D_{\text{Ca}}$**  : elle mesure à température ordinaire uniquement les ions calcium.

#### 2° La dureté d'une eau détermine a des conséquences diverses suivant l'utilisation de l'eau.

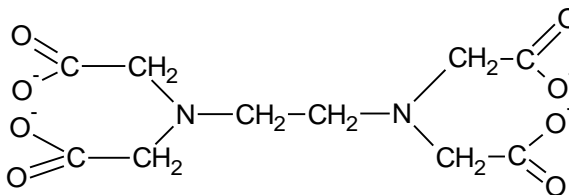
Ainsi par ébullition, les ions calcium et magnésium peuvent précipiter à l'état de carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) suivant l'équation, par exemple pour l'ion  $\text{Ca(II)}$  :  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Question : pourquoi comme réactif  $\text{HCO}_3^-$  ?). Ceci correspond à la formation du "tartre" dans les robinets, salles de bain, etc. essentiellement sur les robinets... d'eau chaude. D'autre part, un savon est un composé faisant intervenir des ions carboxylate (voir *cours-TP de TS Tronc commun*), ces ions peuvent également donner un précipité avec les ions calcium et magnésium : ainsi avec une eau dure, un savon ne mousse pas ou peu. Dans les régions où l'eau est très ou trop dure, il faut alors installer dans les maisons, appartements, etc. un « adoucisseur » d'eau qui est un dispositif avec une résine échangeuse d'ions qui capte les ions calcium et magnésium et les remplace par des ions inactifs comme l'ion sodium.

#### 3° EDTA : ion éthylène diamine tétraacétate

Formule de l'EDTA (complexe hexadentate) ; formule simplifiée :  $\text{Y}^{4-}$

L'ion dérive d'un tétra-acide  $\text{H}_4\text{Y}$  de  $\text{p}K_a$  :

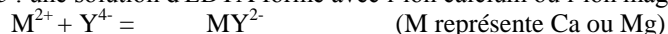
$\text{p}K_1 = 2,0$        $\text{p}K_2 = 2,7$        $\text{p}K_3 = 6,2$        $\text{p}K_4 = 10,3$



#### 4° Complexe

Un complexe est un édifice chimique constitué d'un **atome ou d'un cation central** auquel sont liés des molécules ou des ions (appelés **ligands**).

**Exemple** : une solution d'EDTA forme avec l'ion calcium ou l'ion magnésium un complexe suivant la réaction :



Ce complexe est *incolore*.

#### 5° Indicateurs colorés

**NET (noir ériochrome T)** : c'est un indicateur coloré acido-basique, c'est un triacide de  $\text{p}K_a$  3,9 – 6,4 et 10,3. Pour des pH croissant, le NET prend successivement les couleurs, rouge, bleue et orange.

**Réactif de Patton et Reeder** : est un indicateur coloré acido-basique, il est bleu à  $\text{pH} = 12$ .

#### 6° Principe du dosage :

Une méthode pour déterminer la dureté d'une eau consiste à réaliser un **titrage complexométrique**, qui fait intervenir des espèces chimiques appelées **complexes**.

Les ions calcium et magnésium sont dosés par une solution d'EDTA avec lequel ils forment un complexe suivant :



Ces complexes étant incolores, il convient d'utiliser un indicateur pour mettre en évidence le point de fin de réaction.

**Mesure de la dureté totale** : on prend comme indicateur le NET (noir ériochrome T), en milieu tamponné  $\text{pH} = 10$ , il prend une couleur bleue. Cet indicateur, noté Ind, forme avec les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  des complexes de couleur rose violacé  $[\text{Mg Ind}]^{2+}$  et  $[\text{Ca Ind}]^{2+}$ .

**Mesure de la dureté calcaire** : on prend comme indicateur le réactif de Patton et Reeder et on travaille en milieu  $\text{pH} > 12$ . A ce pH, les ions magnésium précipitent sous forme hydroxyde suivant  $\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}} + 2 \text{HO}^-_{\text{aq}} = \text{Mg(OH)}_{2(s)}$  et on ne dose que les ions calcium.

## B- Expériences préliminaires

- Dans un tube à essai, verser 1 mL de tampon 10, ajouter quelques gouttes de NET, agiter puis noter la couleur : .....
- Ajouter quelques gouttes de chlorure de calcium ou de sulfate de magnésium, agiter puis noter la couleur : .....

Expliquer le changement de couleur.

- Ajouter, goutte à goutte en agitant, une solution d'EDTA, jusqu'au changement de couleur.  
Quelle est la couleur obtenue ? .....

Expliquer le changement de couleur.

## C- Processus opératoire :

Pour les deux études de duresse, on place dans la burette la solution d'EDTA de concentration  $c = 1,00 \times 10^{-2}$  mol/L.  
Chaque groupe étudiera une eau minérale : EVIAN, VITTEL ou CONTREXÉVILLE

### 1- Mesure de la dureté totale de l'eau .....

- Remplir la burette de 25 mL (Évian ou Vittel) ou 50 mL (Contrexéville) avec la solution d'EDTA de concentration  $c = 1,00 \times 10^{-2}$  mol/L.
- Verser dans un bécher soit 50,0 mL d'eau d'Evian, soit 25 mL d'eau de Vittel ou de Contrexéville, mesuré avec une pipette jaugée.
- Verser 10 mL de solution tampon pH = 10.  
**Attention le tampon pH = 10 est très concentré est a donc une odeur très forte (d'ammoniaque)**
- Ajouter quelques gouttes de NET (ou qqs cristaux avec une spatule si le NET est sous forme solide)
- **Préparer un deuxième bécher identique dont la coloration servira de témoin. (Attention : le changement de couleur est subtil).**
- Verser ensuite dans le bécher la solution d'EDTA de la burette de façon à pouvoir déterminer le volume équivalent.  
A l'équivalence la solution passe du rouge-rosé au bleu. (Comparer avec la solution témoin)

Soit  $V_{E\ tot}$ , le volume correspondant au changement de couleur.  $V_{E\ tot} = \dots\dots\dots$  mL

En déduire le nombre total d'ions calcium et magnésium par litre d'eau minérale.  $n_t =$

Calculer le T.H. de l'eau titrée : TH =

Mettre en commun les résultats de tous les groupes ayant titré la même eau minérale et effectuer une moyenne des résultats.

Comparer le résultat aux indications de l'étiquette de l'eau minérale et conclure.

## 2- Mesure de la dureté calcaire de l'eau minérale : .....

- Remplir la burette de 25 mL (Évian ou Vittel) ou 50 mL (Contrexéville) avec la solution d'EDTA de concentration  $c = 1,00 \times 10^{-2}$  mol/L.
- Verser dans un bécher soit 50,0 mL d'eau d'Evian, soit 25 mL d'eau de Vittel ou de Contrexéville, mesuré avec une pipette jaugée.
- Verser 1 mL de soude 2,5 mol/L
- Ajouter une pointe de spatule de réactif de Patton et Reeder.
- **On prépare un deuxième bécher identique dont la coloration servira de témoin.**
- Verser ensuite dans le bécher la solution d'EDTA de la burette de façon à pouvoir déterminer le volume équivalent. Il convient de doser rapidement pour éviter la carbonatation et la précipitation des ions calcium sous forme  $\text{CaCO}_3$ . A l'équivalence la solution passe du rouge-rosé au bleu. (Comparer avec la solution témoin)

Soit  $V_{\text{E cal}}$ , le volume correspondant au changement de couleur.  $V_{\text{E cal}} = \dots\dots\dots$  mL

En déduire la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de l'eau minérale.  $[\text{Ca}^{2+}] =$

Calculer le T.H. calcaire de l'eau titrée :  $\text{TH}_{\text{cal}} =$

Mettre en commun les résultats de tous les groupes ayant titré la même eau minérale et effectuer une moyenne des résultats.

Comparer le résultat aux indications de l'étiquette de l'eau minérale et conclure.

### Questions :

#### 1- Dureté totale : pourquoi faut-il effectuer le titrage à pH constant égal à 10 ?

a) Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques de la solution d'EDTA (utiliser la notation simplifiée :  $\text{H}_4\text{Y}$ , ...,  $\text{Y}^{4-}$ )

b) La solution d'EDTA est préparée à partir du sel disodique qui est plus soluble. Cette solution a un pH voisin de 5, quelle est l'espèce prédominante correspondante à l'EDTA à ce pH ?

c) Le NET est un triacide de  $\text{pK}_a$  3,9 – 6,4 et 10,3 ; Tracer le diagramme de prédominance des espèces chimiques de cet indicateur. Pour des pH croissant, le NET prend successivement les couleurs : rouge en dessous de  $\text{pH} = 6$ , bleue puis orange au dessus de  $\text{pH} = 12$ . Indiquer les couleurs de l'indicateur en fonction du pH.

d) Supposons que le titrage soit effectué en l'absence de tampon ; écrire l'équation de la réaction entre la solution d'EDTA à  $\text{pH} = 5$  et les ions magnésium, sachant qu'il se forme l'ion complexe  $\text{MgY}^{2-}$  qui est un ion très stable ? Comment évolue le  $\text{pH}$  en l'absence de tampon ? Quelle en serait la conséquence sur la couleur de l'indicateur ?

e) Expliquer à partir des réponses à ces questions, les rôles de la solution tampon  $\text{pH} = 10$  utilisée lors du titrage.

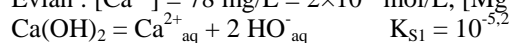
## 2- Dureté calcaire (calcul dans le cas de l'EVIAN : prise d'essai de 50 mL)

a) Estimer, en effectuant un calcul approché, la concentration en ion  $\text{HO}^-$  de la prise d'essai après avoir versé 1 mL de la solution de soude ? Quel est  $\text{pH}$  approximatif ?

b) Montrer qu'à ce  $\text{pH}$ , les ions magnésium (II) précipitent et pas les ions calcium(II), effectuer le raisonnement avec l'eau d'Evian qui est l'eau la moins dure de celle étudiée.

### Données

Evian :  $[\text{Ca}^{2+}] = 78 \text{ mg/L} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Mg}^{2+}] = 24 \text{ mg/L} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (Vérifier l'étiquette)



Résultat collectif

QUELLE EST LA DURETÉ DE CETTE EAU MINÉRALE ?

Feuille réponse : Binôme n°.....

Elève 1 : ..... Elève 2 : .....

Nature de l'eau minérale 1 :.....

1) Dureté totale  $V_{E\ tot} =$ .....

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
$V_{E\ tot} / mL$								

2) Dureté calcaire  $V_{E\ c} =$ .....

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
$V_{E\ tot} / mL$								

Exploitation des résultats :

Déduire la quantité d'ions calcium et magnésium par litre d'eau.  $n_t =$   mol  $\Rightarrow$  TH =  degré hydrotimétrique

Déduire la quantité dd'ions calcium par litre d'eau.  $n_{ca} =$   mol  $\Rightarrow$   $TH_{cal} =$

Nature de l'eau minérale 2 :.....

1) Dureté totale  $V_{E\ tot} =$ .....

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
$V_{E\ tot} / mL$								

2) Dureté calcaire  $V_{E\ c} =$ .....

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
$V_{E\ tot} / mL$								

Exploitation des résultats :

Déduire la quantité d'ions calcium et magnésium par litre d'eau.  $n_t =$   mol  $\Rightarrow$  TH =  degré hydrotimétrique

Déduire la quantité dd'ions calcium par litre d'eau.  $n_{ca} =$   mol  $\Rightarrow$   $TH_{cal} =$

Dans le cas des eaux minérales (EVIAN, VITTEL, CONTREXÉVILLE), les résultats expérimentaux correspondent-ils aux indications de l'étiquette ?