

1 Informations

1.1 Dureté d'une eau

Les eaux naturelles contiennent des ions calcium $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ et magnésium $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ dissous qui sont à l'origine des dépôts de calcaire (carbonate de calcium et carbonate de magnésium). Il en est de même pour les eaux minérales.

La dureté d'une eau est liée à la concentration de ces ions dans l'eau. Elle s'exprime par le degré hydrotimétrique français, noté TH, et défini par :

$$1^\circ\text{TH} = 10\,000 \times ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$$

L'eau est dite *douce* en dessous de 15°TH et *dure* au dessus de 35°TH (ces limites ainsi que la définition du degré hydrotimétrique français ne sont pas à connaître).

1.2 Eau douce, eau dure

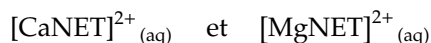
Nous verrons en tronc commun, partie chimie organique, qu'un savon ou un détergent perd de son efficacité dans une eau dure. On utilise un *adoucisseur d'eau* pour ramener le degré hydrotimétrique à 5°TH environ.

Les inconvénients d'une eau dure sont donc : les dépôts solides dans les canalisations et sur les éléments de chauffe (chauffeau, machine à laver), et la moindre efficacité des détergents. Les avantages sont un apport d'ions calcium et magnésium *bio-disponibles*, oligo-éléments intéressants, et une moindre dissolution des canalisations en plomb et en cuivre, métaux toxiques.

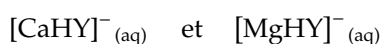
2 Principe du dosage

2.1 Indicateur & réactif titrant

La dureté d'une eau est une grandeur mesurable par dosage colorimétrique. Ce dosage fait intervenir un colorant, le NET, ou noir ériochrome T. Le NET est violet en présence d'ions calcium et magnésium, et bleu dans l'eau distillée. La coloration violette est due à la formation des ions suivants :



Le réactif titrant est l'EDTA, ou acide éthylènediaminotétracétique. C'est un *tétraacide* noté H_4Y . Il a la capacité, lorsqu'il est sous la forme d'ions HY^{3-} , de réagir totalement avec les ions calcium et magnésium. Il se forme les ions suivants :



2.2 Tests préliminaires

- Préparer trois tubes à essais contenant chacun 1 mL de solution tampon $\text{pH} = 9,2$ et une goutte de NET. Schéma sur votre compte-rendu.
- Ajouter, dans le premier tube, quelques gouttes d'une solution de chlorure de calcium ; dans le deuxième tube, quelques gouttes d'une solution de sulfate de magnésium ; dans le troisième tube, quelques gouttes de la solution

d'EDTA. Schéma sur votre compte-rendu montrant les résultats.

- Dans les deux premiers tubes, ajouter goutte-à-goutte, en agitant, la solution d'EDTA. Schéma sur votre compte-rendu montrant les résultats.

2.3 Quelques questions

- Écrire les équations des réactions entre le NET et les ions calcium et magnésium.
- Écrire les équations des réactions entre l'ion $\text{HY}^{3-}_{(\text{aq})}$ et les ions calcium et magnésium.
- Quels ions se forment préférentiellement ?
- Quelle est l'utilité de la solution tampon $\text{pH} = 9,2$?

3 Dosage

3.1 Manipulations

Attention : si vous êtes amené à rincer un bécher lors des manipulations, ne pas le faire avec l'eau du robinet, puisque celle-ci contient des ions calcium et magnésium !

- Préparer la burette avec la solution d'EDTA de concentration molaire $c_E = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Préparer un bécher de capacité adapté, avec le volume V d'eau indiqué dans le tableau ci-dessous, le nombre de gouttes de NET aussi indiqué, et 10 mL de solution tampon.

Eaux	Hépar	Hydroxy.	Cristalline	Contrex	Robinet
V (mL)	10	10	100	10	100
NET	6	6	12	6	12

- Mettre le barreau dans le bécher et placer sur l'agitateur magnétique, en intercalant une feuille blanche pour mieux apprécier la couleur.
- Réaliser un titrage rapide, relever un encadrement du volume équivalent V_E .
- Réajuster la burette à zéro, préparer le bécher de façon identique, et réaliser un dosage précis.
- Si besoin, réaliser un second dosage précis, en gardant le bécher du premier dosage comme témoin, afin de confirmer la valeur.

3.2 Exploitation

- Les ions calcium et magnésium sont titrés ensemble. On les notera $\text{X}^{2+}_{(\text{aq})}$. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
- Dresser un tableau d'évolution. En déduire la relation à l'équivalence entre $n(\text{X}^{2+})$, quantité de matière d'ions calcium et magnésium, et $n(\text{EDTA})$, quantités d'ions $\text{HY}^{3-}_{(\text{aq})}$ versés.
- En déduire $[\text{X}^{2+}]$, somme des concentrations des ions calcium et magnésium dans l'eau testée.
- Calculer le TH.
- Relever les valeurs en mg.L^{-1} des concentrations massiques des ions calcium et magnésium figurant sur les étiquettes des eaux titrées. Déduire de ces valeurs les concentrations molaires des ions, puis le TH des eaux.
- Comparer et conclure

Notes TP Spé 14

Dosage complexométrique : dureté d'une eau

1 Préparation

- NET : solution alcoolique à 0,40 g de noir ériochrome T dans 60 mL d'alcool à 90°. Sa couleur est très sensible au pH.
- Tampon ammoniacal : mélange équimolaire d'ammoniac et d'ions ammonium, les deux décimolaires. Vérifier que $\text{pH} \approx 9,2$. Il faut que le pH soit inférieur à 10 pour l'EDTA soit sous sa forme triacide HY^{3-} . Au dessus de 10, les ions calcium et magnésium précipitent sous forme d'hydroxyde (on peut aussi montrer cette réaction, avec un peu de soude concentrée).

2 Tests

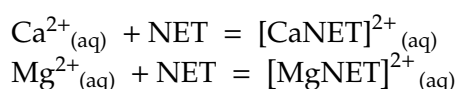
- Pour les tests, ne pas verser un trop grand nombre de gouttes dans les tubes n°1 et n°2. Cela permet que la solution vire au bleu dès la première goutte d'EDTA, c'est plus démonstratif.

3 Dosage

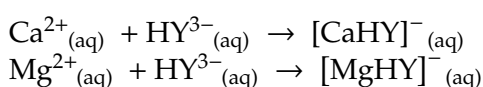
- La couleur du NET est très soutenue, 6 gouttes pour 20 mL de réactif titré suffisent. Réfléchir à la pertinence de mettre un nombre de gouttes proportionnel au volume initial de la solution titrée. Chercher si cette idée a déjà été mise en œuvre.
- Le repérage du changement de couleur est délicat, faire deux dosages, garder un témoin lors du second dosage, et faire une moyenne sur l'ensemble des tables.
- Les volumes équivalents sont proches de 15 mL sauf pour l'eau du robinet et pour la Cristalline Source Sainte Cécile.

4 Réactions

Formation du complexe violet avec le NET :



Formation du complexe incolore avec l'EDTA :



5 Étiquettes

Titres massiques, en mg/L, tels qu'indiqués sur les étiquettes des eaux :

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Total
Hépar	119	549	668
Hydroxydase	243	213,5	456,5
Cristalline Sainte Cécile	24	44	68
Contrex	84	486	570

Pour pouvoir calculer le °TH, il faut convertir ces concentrations massiques en concentrations molaires :

$$\left. \begin{aligned} c &= \frac{n}{V} \\ t &= \frac{m}{V} \end{aligned} \right\} \text{ et } n = \frac{m}{M} \Rightarrow c = \frac{t}{M}$$

avec, pour les masses molaires des ions :
 $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	Mg^{2+} (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	TH
Hépar	4,90	13,7	186
Hydroxydase	10,0	5,32	153
Cristalline	0,988	1,10	20,9
Contrex	3,46	12,1	156

6 Résultats

V est le volume d'eau titré, V_E est le volume obtenu à l'équivalence. La Cristalline est de la source sainte Cécile.

	V (mL)	V_E (mL)	$[\text{X}^{2+}]$ (mmol/L)	TH
Hépar	10	18,9	18,9	189
Hydroxydase	10	14,0	14	140
Cristalline	100	18,6	1,86	18,6
Contrex	10	14,8	14,8	148
Eau	40	2,5	0,625	6,25

Le lien entre les quantités de matière à l'équivalence est simplement :

$$n(\text{X}^{2+}) = n(\text{EDTA}) \Leftrightarrow [\text{X}^{2+}]V = c_E V_E$$

avec c_E la concentration de la solution d'EDTA.