

T.P. C8 : Contrôle de qualité d'une eau minérale

Objectif : Réaliser le titrage colorimétrique des ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et magnésium $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ d'une eau minérale pour en déduire la dureté D en degré hydrotimétrique ($^{\circ}\text{TH}$).

C.1. : La dureté D d'une eau (donnée, en France, en degré hydrotimétrique $^{\circ}\text{TH}$) renseigne sur la teneur en ions alcalino-terreux présents. Dans une eau minérale, il s'agit essentiellement des ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et magnésium $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ et on définit :

$$1^{\circ}\text{TH} = 10 * ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]); \text{ où les concentrations sont données en } \text{mmol.L}^{-1}$$

I.- Réactions de complexation

Q.2. : L'E.D.T.A. employé pour ce titrage est un produit chimique dont il convient de connaître la toxicité afin de l'employer avec toutes les précautions nécessaires. Le pictogramme de sécurité figurant sur la flacon est donné ci-dessous :

Préciser le sens de ce pictogramme.

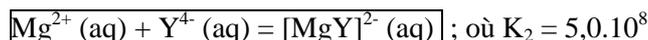
Q.3. : Donner également les significations des risques R et sécurité S à employer : $R\ 36/37$, $R\ 50/53$; $S\ (02)$, $S\ 22$, $S\ 24/25$, $S\ 61$. En déduire les précautions expérimentales qu'il faut prendre pour manipuler les solutions aqueuses d'E.D.T.A.



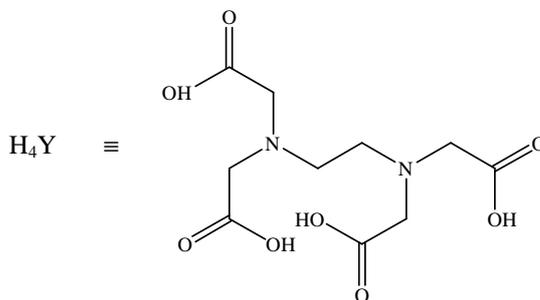
X.

1.1. : Complexation des ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$:

C.4. : Les ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ forment avec l'E.D.T.A., noté $\text{Y}^{4-}(\text{aq})$, des ions complexes très stables selon des réactions instantanées et quasi-totales :



C.5. : l'E.D.T.A. ou acide Ethylène Diamine Tétra Acétique est un tétracide H_4Y (acide de Bronstéd susceptible de libérer 4 ions $\text{H}^+(\text{aq})$) dont les pK_a valent : 2,0 ; 2,67 ; 6,16 et 10,3.



Q.6. : Construire les domaines de prédominance de cet acide sur une échelle horizontale graduée en unité de pH.

E.7. : Introduire environ 1 mL d'E.D.T.A. incolore dans un tube à essais contenant 1 mL de solution de chlorure de magnésium ($\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $2\ \text{Cl}^-(\text{aq})$) (ou de chlorure de calcium ($\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $2\ \text{Cl}^-(\text{aq})$)) à $1,0.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$ et 2 mL de solution tampon à $\text{pH} = 10$ (**une solution tampon** à $\text{pH} = x$ est une solution dont le **pH varie peu autour de x par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution modérée**).

Q.8. : Qu'observe-t-on ?

Q.9. : Donner les équations des réactions de complexation ayant lieu à ce pH.

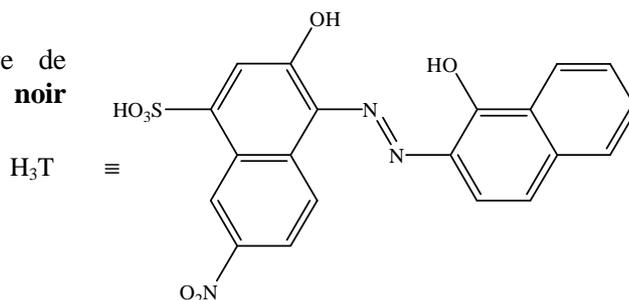
S.10. : Faire un schéma de la manipulation.

Q.11. : Peut-on utiliser ces seules réactions pour titrer les ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$? Justifier.

1.2. : Indicateur de fin de réaction :

C.12. : En raison des résultats précédents, le repérage de l'équivalence nécessite l'emploi d'un indicateur coloré : **le noir ériochrome T** ou **N.E.T.** . Il s'agit d'un triacide de Bronstéd noté H_3T de pK_a : 3,9 ; 6,4 et 11,5 dont les différentes formes sont colorées : $\text{H}_3\text{T}(\text{aq})$ est rouge, $\text{H}_2\text{T}^-(\text{aq})$ est rose, $\text{HT}^{2-}(\text{aq})$ est bleu et $\text{T}^{3-}(\text{aq})$ est jaune.

Q.13. : Construire le diagramme de prédominance de cet



acide en précisant les colorations de solutions aqueuses de N.E.T. dans chaque domaine.

Q.14. : La solution de N.E.T. préparée est à pH = 10 elle aussi. Justifier sa coloration.

E.15. : Introduire 3mL (mesurés à la pipette pasteur) de solution de N.E.T. dans deux béchers (1) et (2) contenant 5 mL de solution tampon à pH = 10 et 5 mL de solution de chlorure de magnésium (Mg^{2+} (aq), $2 Cl^-$ (aq)) (ou de chlorure de calcium (Ca^{2+} (aq), $2 Cl^-$ (aq))) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (ces derniers volumes étant mesurés à l'éprouvette graduée).

Q.16. : Qu'observe-t-on ? Quelles sont les couleurs des ions Mg^{2+} (aq) et Ca^{2+} (aq) complexés par le N.E.T. à pH = 10.

Q.17. : En tenant compte des domaines de prédominance du N.E.T., écrire les réactions de complexation ayant lieu à ce pH sachant que c'est l'espèce T^{3-} (aq) qui complexé les ions Mg^{2+} (aq) et Ca^{2+} (aq). Justifier la nécessité d'employer une solution tampon.

E.18. : Dans le bécher (2) précédent, ajouter, par petites portions successives, la solution d'E.D.T.A. à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en agitant après chaque ajout.

Q.19. : Qu'observe-t-on ? Expliquer.

Q.20. : Ecrire les équations des réactions ayant lieu en précisant les couleurs des espèces colorées. En déduire le critère de repérage de la fin de titrage des ions Mg^{2+} (aq) (et Ca^{2+} (aq)) par l'E.D.T.A. Conserver les deux béchers (1) et (2) à titre de témoin pour le titrage.

S.21. : Faire un schéma de la manipulation.

Q.22. : Pourquoi employer une solution tampon à pH = 10 ? Le N.E.T. est-il un indicateur coloré bien adapté pour titrage à ce pH ? Justifier.

II.- Mode opératoire et exploitation de titrage complexométrique

C.23. : On va titrer ces ions dans l'eau minérale Contrex ® dont l'étiquette est reproduite ci-contre.

E.24. : Remplir une burette graduée (après l'avoir conditionnée) avec une solution d'E.D.T.A. de concentration molaire volumique en espèces apportées $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

E.25. : Prélever, à la pipette jaugée, une prise d'essai de volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale Contrex ® et la verser dans un erlenmeyer. Ajouter environ 10 mL (à l'éprouvette graduée) de solution tampon à pH = 10 puis 3 mL (à la pipette pasteur) de solution de N.E.T.

Q.26. : Quelle est la couleur de la solution ? Justifier.

E.27. : Préparer le dispositif de titrage et réaliser une première chute de burette rapide afin de repérer le volume équivalent (utiliser les béchers témoins).

E.28. : Effectuer un second titrage et déterminer $V_{2,E}$ avec précision.

S.29. : Faire un schéma du montage expérimental.

Q.30. : Rappeler l'équation de la réaction de titrage et en déduire la relation à l'équivalence entre les quantités de matière initiales d'ions Ca^{2+} (aq) et Mg^{2+} (aq) et celle d'E.D.T.A. versée. S'agit-il d'un titrage direct, indirect ou en retour ? Justifier.

Q.31. : En déduire la valeur de la somme des concentrations en ions Ca^{2+} (aq) et Mg^{2+} (aq) dans l'eau minérale Contrex ®. Comparer cette valeur à celle déduite des indications figurant sur l'étiquette.

On rappelle : $M(Ca) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Mg) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Q.32. : Calculer la durezza D de l'eau Contrex ®. Sachant qu'une eau est dite dure si $D > 27$ et douce si $D < 18$. Conclure quant au caractère doux ou dur de cette eau.

Q.33. : Tenter d'expliquer l'inconvénient d'une eau dure et calcaire (contenant des ions carbonates CO_3^{2-} (aq)) sur les canalisations.

Eau sulfatée calcique et magnésienne. Minéralisation en mg/l :

calcium : 486	magnésium : 84	sodium : 9,1	potassium : 3,2
sulfate : 1187	hydrogénocarbonate : 403	chlorure : 10	nitrate : 2,7

Source Contrex. Résidu sec à 180°C : 2125 mg/l.

