

« Une eau, trois possibilités ! »

Edith ANTONOT (edith.antonot@ac-nancy-metz.fr)

Cette séance de travaux pratiques a été réalisée avec des étudiants de BTS chimie première année en décembre 2013. Elle fait suite à deux autres séances de travaux pratiques consacrées à la complexométrie. Les étudiants travaillent individuellement et rendent un compte-rendu en fin de séance (le texte du TP a été distribué quelques jours auparavant).

1. Objectifs

Au cours de cette séance, vous aurez à identifier une eau minérale S parmi trois possibilités (Contrexéville- Hépar Courmayeur).

Pour cela vous aurez à déterminer :

- La somme des concentrations en ions calcium et magnésium par dosage complexométrique à l'aide d'une solution T d'EDTA disodique de concentration connue en utilisant comme indicateur de fin de réaction du NET (Noir Eriochrome T) et en se plaçant en milieu tampon ammoniacal (**il faudra auparavant choisir la prise d'essai d'eau minérale à utiliser**).
- La concentration en ions calcium par dosage complexométrique à l'aide de la solution T d'EDTA disodique en utilisant comme indicateur de fin de réaction le réactif de Patton et Reeder et en se plaçant en milieu basique (**il faudra auparavant choisir la prise d'essai d'eau minérale à utiliser**).
- La concentration en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- par dosage pH-métrique à l'aide d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration connue. On utilisera un titrateur automatique pour ce dosage.

Avant de procéder aux dosages proprement dits, vous aurez à mettre au point les modes opératoires à partir de documents figurant en annexes (**partie 2 à préparer avant la séance**).

Les dosages seront réalisés dans la partie 3. On en déduira la nature de l'eau analysée, son TH (dureté), son TA (titre alcalimétrique) et son TAC (titre alcalimétrique complet).

Après avoir réalisé les différents dosages, vous aurez à répondre à des questions concernant les bandelettes utilisées parfois pour déterminer la dureté d'une eau.

2. Mise au point des modes opératoires

Q1. A partir de la documentation figurant en annexe 1, déterminer les concentrations molaires en ions calcium, magnésium et hydrogénocarbonate, ainsi que la concentration molaire totale en ions (calcium + magnésium) dans chaque eau minérale, puis la valeur moyenne de la concentration en calcium des 3 eaux minérales ainsi que la valeur moyenne de la concentration en (calcium + magnésium) des 3 eaux.

Q2. A partir de la documentation figurant en annexe 2 (**préciser clairement quels extraits de ce document vous permettent de répondre aux différentes questions posées**), indiquer :

1. Quel(s) ion(s) sera (seront) titrés par l'EDTA en utilisant comme indicateur du NET ?
2. A quel pH et à quelle température doit-on opérer de préférence si on utilise du NET ?
3. Dans le cas d'un dosage direct en présence de NET, quel sera le changement de couleur observé à l'équivalence ?
4. Quel(s) ion(s) sera (seront) titré(s) par l'EDTA en utilisant comme indicateur du réactif de Patton et Reeder ?
5. A quel pH doit-on opérer si on utilise du réactif de Patton et Reeder et pourquoi faut-il réaliser ce dosage assez rapidement ?
6. Comment est préparé le réactif de Patton et Reeder ?
7. Quel sera le changement de couleur observé à l'équivalence dans le cas d'un dosage direct utilisant comme indicateur du réactif de Patton et Reeder ?
8. Par quel autre indicateur, peut-on remplacer le réactif de Patton et Reeder ?

Q3. Vous disposez d'une solution T d'EDTA disodique de concentration connue C_T voisine de $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. En raisonnant sur la valeur moyenne des concentrations en ions (calcium + magnésium), déterminer la prise d'essai E_1 d'eau minérale S, telle que le volume V_1 de solution versé à l'équivalence, dans le cas d'un dosage complexométrique par la solution T d'EDTA disodique en présence de **NET**, soit proche de 15 mL.
2. En raisonnant sur la valeur moyenne des concentrations en ions calcium, déterminer la prise d'essai E_2 d'eau minérale S, telle que le volume V_2 de solution versé à l'équivalence, dans le cas d'un dosage complexométrique par la solution T d'EDTA disodique en présence de réactif de **Patton et Reeder**, soit proche de 15 mL.

Q4. Vous disposez d'une solution A d'acide chlorhydrique de concentration connue C_A voisine de $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec laquelle vous titrerez les ions hydrogénocarbonate contenus dans l'eau minérale T.

1. Si vous titrez une prise d'essai $E_3 = 50 \text{ mL}$ d'eau minérale S par la solution A d'acide chlorhydrique, quel sera le volume de solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence pour chacune des eaux proposées (raisonner à partir des données des fabricants) ?
2. Montrer que le dosage pH-métrique permettra d'identifier de façon certaine une des trois eaux à analyser.
3. Comment pourra-t-on distinguer alors les 2 autres eaux ?

3. Dosages de l'eau minérale S

3.1. Dosage par la solution T d'EDTA disodique en présence de l'indicateur NET

- Dans la burette : solution T d'EDTA disodique
- Dans l'erlenmeyer :
 - prise d'essai E_1 de l'eau minérale S (E_1 calculé à la question Q3),
 - environ 20 mL de **tampon ammoniacal**,
 - une pointe de spatule de NET.
- Tiédir la solution par léger chauffage sur la plaque chauffante
- Titrer. Soit V_1 le volume versé à l'équivalence.
- **Il est conseillé de faire un témoin.**
- Deux essais concordants sont demandés. La précision attendue est de 1% (vérifier la concordance).

3.2. Dosage par la solution T d'EDTA disodique en présence de l'indicateur de Patton et Reeder

- Dans la burette : solution T d'EDTA disodique.
- Dans l'erlenmeyer :
 - prise d'essai E_2 de l'eau minérale à analyser (E_2 calculé à la question Q2),
 - environ 2 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 4 mol/L,
 - une pointe de spatule de l'indicateur de Patton-Reeder,
 - environ 40 mL d'eau déminéralisée.
- Titrer. A la fin du dosage, pour s'assurer que l'équivalence est atteinte ajouter 2 mL de la solution d'hydroxyde de sodium. Si la couleur de la solution change, continuer l'addition de la solution T d'EDTA disodique jusqu'à ce que la coloration n'évolue plus. Soit V_2 le volume versé à l'équivalence.
- **Il est conseillé de faire un témoin.**
- Deux essais concordants sont demandés. La précision attendue est de 1% (vérifier la concordance).

3.3. Dosage pH-métrique par la solution A d'acide chlorhydrique (titrateur automatique)

La burette automatique contient la solution A d'acide chlorhydrique de concentration connue (valeur à relever sur le flacon) voisine de $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Placer dans un becher une prise d'essai $E_3 = 50 \text{ mL}$ de l'eau minérale T à analyser et titrer par la solution A d'acide chlorhydrique en utilisant le titrateur automatique. Soit V_3 le volume versé à l'équivalence (précision : du titrage pH-métrique 1,5 %).

3.4. Exploitations des mesures

Q5. Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu lors du dosage pH-métrique.

Q6. Donner les expressions littérales des concentrations molaires en ions ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), en ions Ca^{2+} , en ions HCO_3^- de l'eau minérale S à partir des grandeurs (prises d'essais, volumes versés à l'équivalence, concentration des solutions titrantes) et en déduire l'expression littérale de la concentration en ions magnésium dans l'eau minérale.

Q7. Calculer les valeurs numériques des concentrations en ions calcium, magnésium et hydrogénocarbonate dans l'eau analysée et donner les résultats en tenant compte de la précision attendue.

Q8. Quelle eau avez-vous analysée (justifier la réponse) ?

Q9. La dureté d'une eau correspond à la présence de cations métalliques autres que ceux des métaux alcalins. Dans les eaux naturelles, la dureté est due essentiellement aux ions calcium et magnésium. **La dureté totale ou TH (titre hydrotimétrique) correspond à la teneur globale en ions calcium et magnésium.** Différentes unités sont utilisées pour exprimer le TH: le degré français ($^\circ$ français), la teneur en mg.L^{-1} ou en mmol.L^{-1} de carbonate de calcium. On dispose des correspondances suivantes :

$$1^\circ \text{ français} = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1} = 10 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ par litre}$$

$$1 \text{ mmol de Ca}^{2+} \text{ équivaut à } 40,08 \text{ mg de Ca}^{2+} ; 1 \text{ mmol de Mg}^{2+} \text{ équivaut à } 24,305 \text{ mg de Mg}^{2+}$$

On classe les eaux (autres que les eaux minérales) en différentes catégories :

- eau très douce TH de 0 à 5 $^\circ$ français
- eau douce TH de 5 à 15 $^\circ$ français
- eau demi-dure TH de 15 à 25 $^\circ$ français
- eau potable TH < 30 $^\circ$
- eau industrielle 30 $^\circ$ < TH < 60 $^\circ$

Quel est le TH (calculé en degré français) de l'eau minérale étudiée ?

Q10. L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'hydrogénocarbonate HCO_3^- , de carbonate CO_3^{2-} et d'hydroxyde HO^- . L'alcalinité forte ou titre alcalimétrique TA correspond à la teneur de l'eau en hydroxyde et carbonate et se mesure assez exactement au virage de la phénolphtaléine (virage : pH compris entre 8 et 10). La décoloration se produit lorsqu'il n'y a plus d'ions carbonate en solution, car ils sont transformés en hydrogénocarbonate. L'alcalinité totale ou titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la teneur de l'eau en ions hydroxyde, carbonate et hydrogénocarbonate et se mesure au virage de l'hélianthine c'est à dire dans la zone de pH comprise entre 3 et 4,5.

1. Au vu de la courbe pH-métrique, que peut-on dire du TA de l'eau minérale étudiée ?
2. En déduire le TAC de l'eau minérale en mmol.L^{-1} .

3. Les bandelettes utilisées pour mesurer la dureté d'une eau

Q11. A partir des documents de l'annexe 3, indiquer :

1. Quel est le principe de fonctionnement de ces bandelettes ?
2. Quelle est la couleur de l'indicateur libre et celle de son complexe avec des ions calcium ou magnésium ?

Mon Partenaire Minceur!
De partner voor je lijn!

Ca Mg
SOURCE CONTREX

Contrex

Eau Minérale Naturelle
Natuurlijk Mineraalwater

La minéralisation riche
Een Unieke Rijk

Pour 1 litre / Voor 1 liter: En mg: AJR**:

- ✓ Calcium 468 58%
- ✓ Magnésium 74,5 24%

Sodium Na⁺ 9,4
Sulfate SO₄²⁻ 1121
Hydrogénocarbonate HCO₃⁻ 372

**Apports Journaliers Recommandés.
Résidu sec à 180°C: 2078 mg/l.
Convient pour un régime pauvre en sodium.
Aanbevolen Dagelijkse Hoeveelheid.
Droogrest op 180°C: 2078 mg/l.
Geschikt voor een zoutarm dieet.

Nos diéticiennes à votre écoute :
▷ N°Azur 0 810 501 282
PRIX APPEL LOCAL Uniquement valable en France
www.contrex.fr depuis un poste fixe.



LE MAGNESIUM A SA SOURCE

Minéralisation caractéristique en mg/l Karakteristieke mineralisatie mg/l	Plus de 75% des femmes adultes ont un déficit en magnésium*. Boire 1 litre d'Hépar, c'est couvrir 31% des AJR**.
Magnésium 119	Meer dan 75% van alle volwassen vrouwen hebben een tekort aan magnésium*. 1 liter Hépar drinken, dat is 31% van de ADH** aan magnésium.
Sulfate SO ₄ ²⁻ 1530	
Hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻ 383,7	
Nitrate NO ₃ ⁻ 4,3	*Source : Galan et al. J Am Diet Assoc. 2002, 102 : 1658-1662 **Apports journaliers recommandés / Aanbevolen dagelijkse hoeveelheid
Calcium 549	1 l d'Hépar vous apporte également 68% des AJR** en calcium. 1 l Hépar stemt overeen met 68% van de ADH** aan calcium.
Sodium Na ⁺ 14,2	Convient pour un régime pauvre en sodium. Geschikt voor zoutarm dieet.
Résidu sec à / Droogrest op 180°C 2513	Eau minérale naturelle riche en minéraux. Natuurlijk mineraalwater rijk aan mineralen.

Ne pas utiliser chez le nourrisson, sauf sur avis médical.
Niet aanbevolen voor baby's, behalve op medisch advies.
*Conformément à la réglementation en vigueur des eaux minérales naturelles.

RICHE EN MINÉRAUX

COURMAYEUR

Calcique
Magnésienne

L'eau minérale naturelle **Courmayeur** jaillit en Italie, au cœur des Alpes, au pied du majestueux Mont-Blanc. Boire Courmayeur est une façon simple de s'hydrater et de compléter vos apports en minéraux: Courmayeur est une eau calcique et magnésienne.

**1 bouteille de 1.5L de Courmayeur
= 847mg de calcium
= 100% des apports journaliers recommandés**

COMPOSITION MOYENNE EN mg/l

Calcium (Ca ²⁺)	565	Sulfates (SO ₄ ²⁻)	1477
Magnésium (Mg ²⁺)	56	Bicarbonates (HCO ₃ ⁻)	130
Potassium (K ⁺)	2,8	Nitrates (NO ₃ ⁻)	<2
Sodium (Na ⁺)	0,6	Fluorures (F ⁻)	<1
		Chlorures	0,4

Résidu sec à 180°C: 2170 mg/l pH: 7,6

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) :

H : 1,0

C : 12,0

O : 16,0

Ca : 40,1

Mg : 24,3

Remarque :

Le Noir Eriochrome T (NET) est appelé en anglais solochrome black.

$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

ANALYSIS OF MIXTURES OF CATIONS

10.60 DETERMINATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM

Discussion. Patton and Reeder's indicator (HHSNNA), see Section 10.48, makes it possible to determine calcium in the presence of magnesium, and is used in the determination of the hardness of water and in the analysis of limestone and dolomite. Titration using solochrome black gives calcium and magnesium together, and the difference between the two titrations gives the magnesium content of the mixture (Note 1).

Table 10.6 Summarised procedures for EDTA titrations of some selected cations

Metal	Titration type	pH	Buffer	Indicator (Note 1)	Colour change (Note 2)	Notes
Aluminium*	Back	7–8	Aq. NH_3	SB	B R	
Barium*	Direct	12		MTB	B Gr	(3)
Bismuth	Direct*	1		XO	R Y	
	Direct	0–1		MTB	B Y	
Cadmium	Direct	5	Hexamine	XO	R Y	
Calcium	Direct	12		MTB	B Gr	
	Substn.*	7–11	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	SB	R B	
Cobalt	Direct	6	Hexamine	XO	R Y	(4)
Copper*	Direct			FSB	P G	(6)
Gold	See silver					
Iron(III)*	Direct	2–3		VB	B Y	(4)
Lead	Direct	6	Hexamine	XO	R Y	
Magnesium	Direct	10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	SB	R B	(4a)
Manganese	Direct	10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	SB	R B	(5)
	Direct	10	Aq. NH_3	TPX	B PP	(5)
Mercury	Direct	6	Hexamine	XO	R Y	
	Direct	6	Hexamine	MTB	B Y	
Nickel	Direct*	7–10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	M	Y V	
	Direct*	7–10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	BPR	B R	
	Back	10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	SB	B R	
Palladium	See silver					
Silver*	Indirect			M	Y V	
Strontium	Direct	12		MTB	B Gr	
	Direct	10–11		TPX	B PP	
Thorium	Direct	2–3		XO	R Y	
	Direct	2–3		MTB	B Y	
Tin(II)	Direct	6	Hexamine	XO	R Y	
Zinc	Direct	10	Aq. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	SB	R B	
	Direct	6	Hexamine	XO	R Y	
	Direct	6	Hexamine	MTB	B Y	

* Details in Sections 10.51–10.58.

Notes to Table 10.6

- (1) BPR = bromopyrogallol red; FSB = fast sulphone black F; M = murexide; MTB = methylthymol blue; SB = solochrome black; TPX = thymolphthalexone; VB = variamine blue; XO = xylenol orange.
- (2) B = Blue; G = Green; Gr = Grey; P = Purple; PP = Pale pink; R = Red; V = Violet; Y = Yellow.
- (3) Can also be determined by precipitation as BaSO_4 and dissolution in excess EDTA (Section 10.73).
- (4) Temperature 40°C . (4a) Warming optional.
- (5) Add 0.5 g hydroxylammonium chloride (to prevent oxidation), and 3 mL triethanolamine (to prevent precipitation in alkaline solution); use boiled-out (air-free) water.
- (6) In presence of concentrated aqueous ammonia.

Section 10.48

Patton and Reeder's indicator. The indicator is 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid; the name may be abbreviated to HHSNNA. Its main use is in the direct titration of calcium, particularly in the presence of magnesium. A sharp colour change from wine red to pure blue is obtained when calcium ions are titrated with EDTA at pH values between 12 and 14. Interferences are similar to those observed with solochrome black, and can be obviated similarly. This indicator may be used as an alternative to murexide for the determination of calcium. The dyestuff is thoroughly mixed with 100 times its weight of sodium sulphate, and 1 g of the mixture is used in each titration. The indicator is not very stable in alkaline solution.

Août 2012

1.10025.0001
1.10046.0001

MQuant™

Test Dureté totale**1. Définition**

La dureté (dureté totale) d'une eau est conditionnée par sa teneur en sels des métaux alcalino-terreux calcium, magnésium, strontium et baryum (« générateurs de dureté »). Comme le strontium et le baryum ne se trouvent en général dans les eaux que sous forme de traces, on définit la dureté comme la teneur d'une eau en ions calcium, Ca^{2+} , et ions magnésium, Mg^{2+} (« ions dureté »). Il est d'usage de ne rapporter l'indication de la dureté de l'eau que sur le calcium, c'est-à-dire d'exprimer aussi la teneur en ions magnésium comme teneur en calcium.

Les unités pour la dureté d'une eau se réfèrent au calcium ou à ses composés CaO ($1^\circ\text{d} \hat{=} 10 \text{ mg/l}$ de CaO) ou CaCO_3 ($1^\circ\text{e} \hat{=} 14,25 \text{ mg/l}$ de CaCO_3 ; $1^\circ\text{f} \hat{=} 10 \text{ mg/l}$ de CaCO_3), la teneur en magnésium étant exprimée comme teneur en calcium et y étant incluse.

2. Méthode

En présence d'un indicateur vert les ions dureté Ca^{2+} et Mg^{2+} forment avec le Titriplex® III¹⁾ un complexe incolore stable. Les ions dureté présents en excès par rapport au Titriplex® III réagissent avec l'indicateur en donnant un complexe rouge. C'est pourquoi les zones réactionnelles de la bandelette-test imprégnées avec différentes quantités de Titriplex® III prennent une couleur verte à rouge selon la dureté de l'eau. La dureté est déterminée **semi-quantitativement** par comparaison visuelle des zones réactionnelles avec les séries colorées d'une échelle colorimétrique.

¹⁾ sel disodique dihydraté de l'acide éthylènedinitrilotétra-acétique

3. Domaine de mesure et nombre de dosages

Art.	Domaine de mesure / graduation de l'échelle colorimétrique ¹⁾	Nombre de dosages
110025	<5 - >7 - >12 - >25 - >37 °f	100
	<55 - >70 - >125 - >250 - >375 mg/l de CaCO_3	
110046	>9 - >18 - >27 - >36 - >45 °f	100
	>80 - >180 - >270 - >360 - >450 mg/l de CaCO_3	

¹⁾ facteurs de conversion, cf. § 9

Autres réactifs:

Bandelettes indicatrices universelles pH 0 - 14, art. 109535
Sodium hydroxyde en solution 1 mol/l TitriPUR®, art. 109137
Acide chlorhydrique 1 mol/l TitriPUR®, art. 109057
Calcium chlorure dihydraté pour analyses EMSURE®, art. 102382

7. Préparation

Le pH doit être compris entre 5 et 8.

L'ajuster si nécessaire avec de l'hydroxyde de sodium en solution ou de l'acide chlorhydrique.

8. Mode opératoire

Plonger **toutes les zones réactionnelles** de la bandelette-test **1 seconde** dans l'échantillon préparé (**15 - 30 °C**) (**pas dans l'eau courante**).

Secouer la bandelette pour en éliminer l'excédent de liquide et, **après 1 minute**, identifier la série colorée de l'échelle colorimétrique se rapprochant le plus des couleurs des zones réactionnelles.

Lire le résultat correspondant.

Evaluation:

Domaine de dureté	mg/l de CaCO_3	mmol/l de CaCO_3 (de Ca)	°f
doux	<150	<1,5	<15
moyennement dur	150 - 250	1,5 - 2,5	15 - 25
dur	>250	>2,5	>25

Remarque concernant la mesure:

Passé le temps de réaction indiqué, les zones réactionnelles peuvent éventuellement continuer à changer de couleur. Ceci ne doit pas être pris en considération pour la mesure.

9. Conversions

cherché / donné	mmol/l de CaCO_3 (de Ca)	mg/l de CaCO_3	mg/l de Ca	degré français °f	degré anglais °e	degré allemand °d
1 mmol/l de CaCO_3 (de Ca)	1	100,1	40,08	10,01	7,02	5,61
1 mg/l de CaCO_3	0,010	1	0,400	0,100	0,070	0,056
1 mg/l de Ca	0,025	2,50	1	0,250	0,175	0,140
1 degré français °f	0,100	10,00	4,00	1	0,702	0,560
1 degré anglais °e	0,142	14,25	5,71	1,43	1	0,799
1 degré allemand °d	0,178	17,85	7,15	1,78	1,25	1

