

CONTROLE D'UNE EAU

On cherche à contrôler une eau minérale afin de vérifier qu'elle correspond bien aux informations figurant sur l'étiquette.

Données : couleur des complexes : Ca-NET : rouge ; Mg-NET : rouge ; Ca-Patton et Reeder : rouge.

1. ALCALINITE D'UNE EAU

1.1. Principe

Les mesures sont réalisées en neutralisant un certain volume V_0 d'eau par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique de normalité N_a , en présence de phénolphtaléine pour le TA et en présence d'hélianthine pour le TAC.

Soit V' le volume d'acide versé lors du virage de la phénolphtaléine, et soit V'' le volume de ce même acide versé lors du virage de l'hélianthine.

L'équivalence, pour une réaction acido-basique, est obtenue pour $N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$ soit ici : $N_1 \cdot V_0 = N_a \cdot V'$ et $N_2 \cdot V_0 = N_a \cdot V''$, où N_1 représente le TA et N_2 le TAC en eq.L^{-1} .

1.2. Étalonnage de la solution d'acide sulfurique.

La solution d'acide sulfurique utilisée est environ 0,04 N (soit environ 0,02 mol.L⁻¹).

- Réaliser l'étalonnage de la solution d'acide sulfurique. Vous préciserez le nom du réactif utilisé, l'équation-bilan du dosage, le nom de l'indicateur coloré, le volume de solution d'acide prélevé ainsi que la valeur du volume à l'équivalence.
- En déduire la normalité de la solution d'acide sulfurique.

1.3. Mesure du TA et du TAC

a) Mesure du TA :

- Réaliser la manipulation permettant de mesurer TA avec 50 mL d'eau à analyser.
- Expliquer la valeur obtenue. Exprimer alors le TA en degré français.

b) Mesure du TAC

- Réaliser la manipulation permettant de mesurer TAC avec 50 mL d'eau à analyser.
- Calculer la concentration en ions HCO_3^- en mol.L⁻¹, puis en g.L⁻¹. Exprimer alors le TAC en degré français.

2. DURETE D'UNE EAU

2.1. Principe du dosage

Le dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} se fait par complexométrie avec l'EDTA en milieu basique.

Vers pH = 10, on dose simultanément les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} en présence de NET.

Vers pH = 12, l'hydroxyde de magnésium précipite ; seul l'ion Ca^{2+} est dosé. A ce pH, le NET n'est plus utilisable ; on choisit alors un autre indicateur de fin de réaction : Patton et Reeder.

La dureté magnésienne s'obtient par différence entre la dureté totale et la dureté calcique.

- Justifier pourquoi à pH = 12 le NET n'est pas utilisable et pourquoi le Patton et Reeder convient.

2.2. Mesure de la dureté totale

- Mode opératoire :
 - Prélever 50 mL d'eau à analyser et les verser dans un erlenmeyer. Chauffer vers 60°C.
 - Ajouter 5 mL de tampon ammoniacal et un peu de NET.
 - Maintenir la température vers 60°C (pour des raisons de cinétique). Ajouter la solution d'EDTA à 0,050 mol.L⁻¹ jusqu'à virage de l'indicateur du rouge vineux au bleu-vert.
- En déduire la concentration totale (en calcium et en magnésium) en mol.L⁻¹, puis la dureté totale TH en degré français.
- Qualifier la dureté de cette eau.

2.3. Mesure de la dureté calcique

- Mode opératoire :
 - Prélever 50 mL d'eau à analyser et les verser dans un erlenmeyer.
 - Ajouter environ 5 mL de soude 2 N et une pointe de spatule d'indicateur de Patton et Reeder.
 - Ajouter la solution d'EDTA à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à virage de l'indicateur au bleu.
- En déduire la concentration en calcium en mol.L^{-1} et en mg.L^{-1} de calcium, puis en mg.L^{-1} de CaCO_3 .
- Exprimer la dureté calcique en degré français.

2.4. Dureté magnésienne

- Déduire des résultats précédents la dureté magnésienne en mol.L^{-1} , en mg.L^{-1} de Mg et en degré français.

3. DOSAGE DES SULFATES

On utilise la réaction de précipitation des ions sulfates avec les ions baryum. Le dosage est suivi par conductimétrie.

- Mode opératoire :
 - Ne pas oublier d'étalonner l'appareil...
 - Prélever 50 mL d'eau à doser et les verser dans un bécher.
 - Doser par solution décimolaire d'éthanoate de baryum ($\text{Ba}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{CO}_2^-$) et noter les valeurs de la conductivité $\sigma_{\text{mesurée}}$.
- Interprétation :
 - Calculer la valeur corrigée $\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma_{\text{mesurée}} \cdot \frac{50 + V}{50}$ où V représente le volume (exprimé en mL) d'éthanoate de baryum ajouté.
 - Tracer la courbe $\sigma_{\text{corrigée}} = f(V)$.
 - Pourquoi utilise-t-on la valeur corrigée de la conductivité σ ?
 - Expliquer l'allure de la courbe.
 - En déduire la concentration en ions sulfate, en mol.L^{-1} puis en mg.L^{-1} .

4. DOSAGES DES CHLORURES**4.1. Dosage volumétrique**

- Réaliser le dosage volumétrique de 100 mL d'eau à analyser par une solution titrante à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Vous préciserez :
 - le nom du réactif
 - le nom de l'indicateur de fin de réaction ainsi que la quantité mise
 - le changement de couleur observé à l'équivalence.
- En déduire la teneur en chlorure, en mol.L^{-1} , puis en g.L^{-1} .

4.2. Dosage potentiométrique

- Mode opératoire :
 - Prélever 100 mL d'eau à analyser
 - Immerger une électrode combinée de votre choix que vous expliquerez.
 - Ajouter progressivement la solution titrante à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Interprétation :
 - Tracer la courbe $E = f(V)$.
 - En déduire la teneur en chlorure, en mol.L^{-1} , puis en g.L^{-1} .
 - Comparer les résultats obtenus avec les deux méthodes de dosage.

5. COMPARAISON

- Comparer vos résultats à ceux fournis sur l'étiquette de la bouteille.

ANNEXE : ANALYSE DE L'EAU

A) QUELQUES DEFINITIONS.• Une eau naturelle contient :

- des cations du type Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , ...
- des anions : HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , ...éventuellement OH^- , CO_3^{2-} , ..
- des gaz dissous : O_2 , N_2 , CO_2 , ...
- des débris organiques
- des matières en suspension

Tous les ions présents proviennent de la solubilisation de sels directement entraînés dans l'eau ou de sels formés par l'action du CO_2 dissous sur des matériaux calcaires ou magnésiens. Après dissolution les sels perdent leur individualité et seuls subsistent des cations et des anions en équilibre entre eux.

• Unités utilisées : La composition d'une solution s'exprime :

→ **en mg.L^{-1}**

→ **en équivalent par litre : éq.L^{-1}** : l'équivalent représente le quotient de l'unité de quantité de matière : la mole par le nombre de charges porté par l'ion ou valence.

Exemple : 1 éq.L^{-1} de Ca^{2+} équivaut à $1/2 \text{ mol/L}$ de Ca^{2+}

1 éq.L^{-1} de HCO_3^- équivaut à 1 mol/L de HCO_3^- .

Une solution d'un ion donné est dite normale si elle contient 1 équivalent/L de cet ion.

→ **en degré français :** 1 degré français correspond à une concentration de $1/5$ de milliéquivalent par litre, soit $1^\circ\text{f} = 2.10^{-4} \text{ éq.L}^{-1}$.

Exemple : une solution contenant 1 mmol.L^{-1} d'ions Ca^{2+} (soit 2 még.L^{-1}) correspond à 10°f .

→ **en ppm ou partie par million :** Une solution qui contient 1 ppm de CaCO_3 contient 10^{-6} g de CaCO_3 par gramme de solution, soit 1 mg (10^{-3} g) de CaCO_3 par litre de solution.

CaCO_3 ayant une masse molaire de 100 g.mol^{-1} , une solution qui contient 1 ppm de CaCO_3 contient donc $10^{-3}/100 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de CaCO_3 ou $2.10^{-5} \text{ éq.L}^{-1}$, soit encore $0,1^\circ\text{f}$.

B) PARAMETRES PROPRES A LA CHIMIE DE L'EAU.• Turbidité

C'est la propriété d'une eau d'être trouble.

La mesure de la turbidité donne une indication sur la teneur en matières solides en suspension. Elle peut être déterminée par une mesure de l'absorption de la lumière par les solides en suspension.

• Conductivité et résistivité électriques.

Elle donne une indication rapide de la présence de minéraux dissous, mais ne permet pas d'identifier les ions.

- Le TA (titre alcalimétrique simple) et le TAC (titre alcalimétrique complet)
 - ➔ **Le TA mesure la totalité des bases libres** : OH^- , une des valences des ions carbonates CO_3^{2-} (et éventuellement une des valences des ions phosphates PO_4^{3-}).
On le mesure par dosage par une solution titrée d'acide en présence de phénolphthaléine. Si le pH d'une eau est inférieure à 8,2, la phénolphthaléine est incolore et le TA est nul.
 - ➔ **Le TAC mesure l'ensemble des anions suivants** : OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- (éventuellement PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} ainsi que HSiO_3^- pour certaines eaux naturelles).
La mesure du TAC se fait par dosage par une solution titrée d'acide en présence d'hélianthine.
Si le pH d'une eau est inférieure à 8,2, le TA est nul et le TAC mesure la concentration en ions bicarbonate HCO_3^- .
 - ➔ En l'absence de phosphates (ce qui est souvent le cas), il peut en principe exister dans les eaux non pures : du gaz carbonique dissous CO_2 , des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , des ions carbonate CO_3^{2-} et des ions hydroxydes OH^- des bases libres.
En fait, une eau ne peut pas contenir, en quantités significatives, plus de deux de ces quatre espèces.
Entre ces différentes espèces, peuvent en effet se produire les réactions suivantes :
$$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- ; \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- \text{ et } \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$$
- Titre hydrotimétrique TH qui mesure la dureté de l'eau
Le titre hydrotimétrique TH (ou TH total, ou dureté totale) mesure l'ensemble des ions alcalino-terreux (Ca^{2+} et Mg^{2+}).
On distingue :
 - le titre hydrotimétrique calcique (ou dureté calcique) qui mesure la concentration en ions Ca^{2+}
 - le titre hydrotimétrique magnésien (ou dureté magnésienne) qui mesure la concentration en ions Mg^{2+} .
 - la dureté carbonatée qui correspond à la teneur en carbonate et hydrogénocarbonate de calcium et magnésium.
 Le titre hydrotimétrique peut se mesurer par des méthodes volumétriques à l'aide de :
 - liqueur de savon : méthode qui consiste à ajouter une liqueur de savon jusqu'à apparition d'une mousse persistante.
 - liqueur complexométrique (solution d'EDTA)
 On qualifie la dureté d'une eau :
 - eau très douce : dont le TH est compris entre 1 et 5°f .
 - eau de faible dureté : dont le TH est compris entre 5 et 12°f
 - eau de dureté moyenne : dont le TH est compris entre 12 et 25°f .
 - eau très dure : dont le TH est compris entre 25 et 50°f
 - eau de dureté très élevée : dont le TH peut aller jusqu'à 150°f .

- Titre en acides forts : TAF

Il donne la concentration en acides forts (chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique) qui ne sont présents que si $\text{pH} < 4,5$ (ce qui n'est pas le cas des eaux naturelles). Ces acides sont dosés par une solution de soude en présence d'hélianthine.

- Titre en sels d'acides forts : SAF

Il représente la somme des anions forts : chlorure, nitrite, nitrate, sulfate, sulfite, phosphate. Cette mesure est faite après traitement de l'eau par une résine échangeuse de cations ; les sels sont alors transformés en acides que l'on dose en présence d'hélianthine.

- Carbone organique total : COT

Il s'agit du carbone contenu dans les matières organiques inertes dissoutes et dans les organismes vivants ; il est mesuré sous forme de CO_2 après oxydation complète.