

DOC1/ La dureté d'une eau

▪ La **dureté totale** d'une eau ou **titre hydrotimétrique TH** est liée à la quantité d'ions calcium Ca^{2+} et d'ions magnésium Mg^{2+} qu'elle contient. Elle s'exprime en degré hydrométrique français °f

Eau douce	Eau dure	Eau très dure
TH < 15°f	15°f < TH < 35°f	TH > 35°f

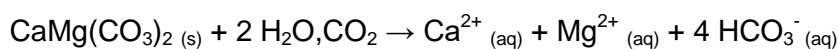
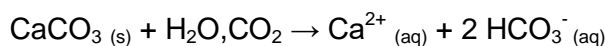
▪ Le titre hydrotimétrique de 1°f signifie que la concentration en ions calcium et magnésium vaut 10^{-4} mol.L⁻¹

$$\Rightarrow \text{TH} = 1^\circ\text{f si } [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

DOC2/ Origine de la dureté d'une eau

▪ La légère acidité de l'eau de pluie due à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'atmosphère entraîne la lente érosion de certaines roches carbonatées.

La calcite CaCO_3 et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, par exemple, se dissolvent dans l'eau en participant aux réactions suivantes :



Ainsi la dureté d'une eau dépend de la nature géologique des terrains qu'elle a traversés : un sol crayeux ou calcaire donnera « une eau dure » (*Nord, Bassin Parisien*), alors qu'un sol granitique donnera plutôt une « eau douce » (*Bretagne, Vosges*).

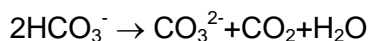
DOC3/ Inconvénients d'une eau trop dure

▪ L'eau dure n'a pas d'effets nocifs sur la santé. Cependant, une eau trop dure peut présenter des inconvénients d'utilisation.

↪ L'eau dure diminue les propriétés détergentes des lessives et savons qu'il faut utiliser en plus grande quantité. Ceci entraîne un surcoût et une pollution accrue des eaux.

↪ Une eau trop dure provoque l'entartrage des circuits d'eau chaude.

Dans une eau chaude, les ions hydrogénocarbonate de l'eau se transforment en ions carbonate



Les ions carbonate CO_3^{2-} s'unissent aux ions calcium Ca^{2+} de l'eau dure pour donner le carbonate de calcium CaCO_3 : $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$

Le carbonate de calcium, dénommé également tartre ou calcaire, se dépose dans les chaudières et les tuyauteries.

Il adhère aux parois lorsque la température est supérieure à 70°C, et empêche ensuite une bonne transmission de la chaleur.

Un dépôt de calcaire de 1 mm sur les résistances ou les échangeurs (machine à laver, chauffe-eau, chauffage) provoque une surconsommation d'énergie d'environ 15%.

DOC4/ Inconvénients d'une eau trop douce

▪ Une eau trop douce présente aussi des inconvénients : contrairement à ce que l'expression "eau douce" peut suggérer, elle devient agressive et peut entraîner des phénomènes de corrosion sur les métaux favorisant la formation de fuites. Or les bactéries se développent préférentiellement aux points de fuite et de corrosion. En outre, la corrosion augmente la concentration en cuivre, étain ou plomb de l'eau, (suivant le matériau dont sont faites les conduites), toutes substances nocives à la consommation.

Une eau trop douce est donc une eau qui contribue à la dégradation de la qualité de l'eau dans les canalisations.

▪ Ainsi, l'utilisation permanente d'eau distillée ou déminéralisée (débarrassée du calcaire et du magnésium) dans des fers à repasser, des centres de repassage ou des nettoyeurs vapeur permet certes d'éviter l'entartrage, mais pas la corrosion des éléments en contact avec l'eau (semelle du fer, chaudière p.ex.).

Dureté de quelques eaux minérales

→ Calculer le titre hydrotimétrique des eaux minérales suivantes :

ions	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Concentration massique des ions			
		Contrex	Vittel	Hépar	Courmayer
Ca ²⁺	40,1	468 mg/L	240 mg/L	555 mg/L	517 mg/L
Mg ²⁺	24,3	74,5 mg/L	42 mg/L	110 mg/L	67 mg/L

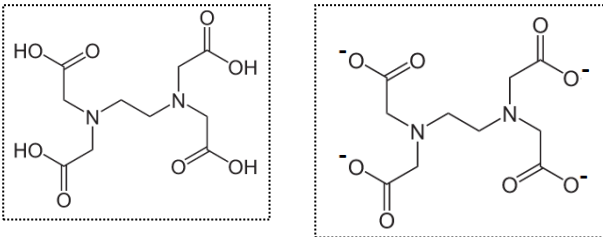


↪ On désire vérifier expérimentalement quelques-unes de ces valeurs...

Principe du dosage

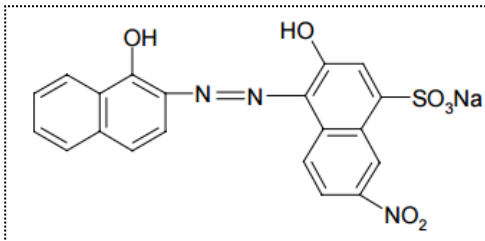
▪ **L'EDTA** ou acide **Éthylène Diamine TétraAcé-**tique est un acide diaminotétracarboxylique de formule $C_{10}H_{16}N_2O_8$

En milieu basique l'EDTA forme l'ion éthylène-diamine-tétraacétate, de formule $C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$, qui sera noté **Y⁴⁻** par la suite...



▪ **Le NET** ou **Noir Ériochrome T** est un indicateur coloré utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté d'une eau

Formule brute : $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$; le NET sera noté **Ind** par la suite...



►► Complexations compétitives

▪ Un flacon contient du noir ériochrome (NET) en milieu basique

!! attention cette solution contient de l'ammoniaque ; ne pas inhaler et bien refermer le flacon après usage !!

- Verser environ 1 mL de NET dans 3 tubes à essais ; boucher les tubes.

- Rajouter :

dans le tube 2 : un peu d'une solution contenant des ions magnésium

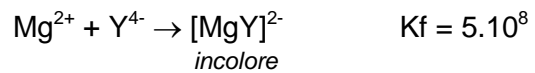
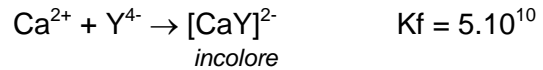
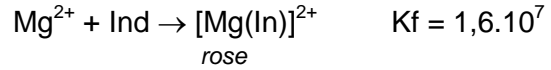
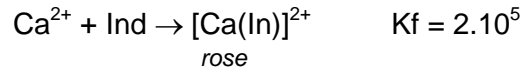
dans le tube 3 : un peu d'une solution contenant des ions calcium

→ Observer les couleurs dans les 3 tubes.

- Rajouter ensuite, goutte à goutte, dans les tubes 2 et 3, une solution d'EDTA

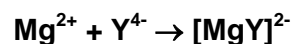
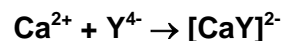
→ Qu'observe-t-on ?

→ Comment peut-on interpréter ces observations à l'aide des constantes de formation des complexes suivants :



►► Principe du dosage

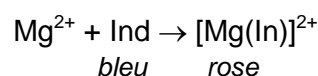
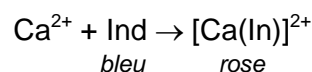
▪ L'ion éthylène-diamine-tétraacétate, Y⁴⁻, donne avec de nombreux cations des complexes très stables, mais généralement incolores. Avec les ions calcium et magnésium, les réactions de complexation s'écrivent :



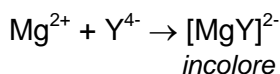
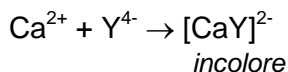
↳ Pour que ces réactions puissent être utilisées pour le dosage de ces ions, il faut procéder dans des conditions opératoires particulières :

- il faut effectuer la réaction dans une solution de pH très voisin de 10
- il faut utiliser un indicateur de fin de réaction (le N.E.T.) car l'équivalence n'est pas directement repérable (les réactifs et les produits des réactions étant incolores)

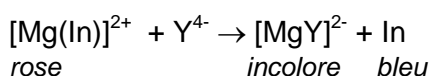
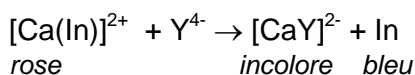
▪ En début de dosage, le NET est rajouté dans le bécher contenant l'eau à doser ; il forme alors des **complexes roses** avec les ions calcium et magnésium :



- On introduit ensuite progressivement la solution titrante d'EDTA au mélange, à l'aide d'une burette graduée ; l'EDTA complexe les cations libres Ca^{2+} et Mg^{2+} (non complexés par le NET)



- Puis lorsque tous les cations libres sont complexés par l'EDTA, l'EDTA réagit sur les complexes $[\text{Ca}(\text{In})]^{2+}$ et $[\text{Mg}(\text{In})]^{2+}$



- Lorsque tous les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents initialement dans l'échantillon d'eau ont été complexés par l'EDTA, le milieu réactionnel contient des complexes incolores et le NET sous sa forme libre (« seul », libéré des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}) en milieu basique, donc bleu.

- On détecte le passage à l'équivalence lorsque le NET passe de la couleur rose à la couleur bleue**

Mesure de la dureté d'une eau

- Afin de calculer le titre hydrotimétrique d'une eau de *Contrex*, *Vittel*, *Hépar*, *Courmayeur* (ou eau du robinet), on réalise le dosage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents dans l'eau à l'aide d'une solution d'EDTA et d'un indicateur coloré : du noir ériochrome (NET)

- On notera :

- V_{eau} le volume d'eau dosé.
- C la concentration en ions Y^{4-} dans la solution d'EDTA
- V_{eq} le volume de la solution d'EDTA versée à l'équivalence du dosage
- $[\text{Mg}^{2+}]$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ les concentrations molaires des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans l'eau dosée

- Avec une fiole jaugée, prélever $V_{\text{eau}} = 10,0 \text{ mL}$ de l'eau à doser

- Verser l'eau dans un erlenmeyer.

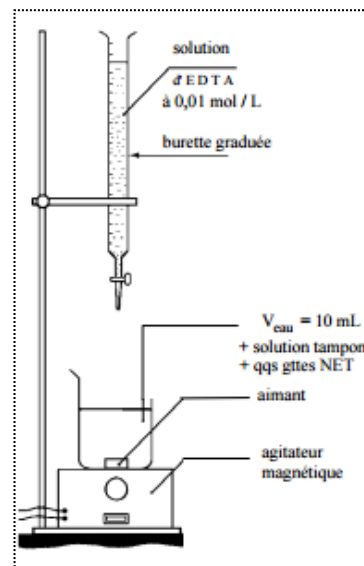
- Introduire $20,0 \text{ mL}$ de la solution tampon dans le bécher

- Ajouter quelques gouttes de NET dans l'erlenmeyer et le turbulent.

- Remplir la burette graduée avec une solution EDTA à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Placer l'erlenmeyer sous la burette graduée et verser progressivement la solution d'EDTA dans l'erlenmeyer.

- Verser la solution d'EDTA, jusqu'au changement de couleur du NET.



- Noter le volume V_{eq} , versé à l'équivalence.

- Quelle relation existe-t-il à l'équivalence entre la quantité de matière de Y^{4-} introduite et le somme des quantités initiales d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ?

- Montrer qu'à l'équivalence du dosage, on a la

$$\text{relation : } [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{C \times V_{\text{eq}}}{V_{\text{eau}}}$$

- Calculer $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$

- En déduire le titre hydrotimétrique TH de l'eau dosée

- Calculer l'incertitude sur la mesure de TH

$$\text{UTH} = \text{TH} \times \sqrt{\left(\frac{\text{UC}}{C}\right)^2 + \left(\frac{\text{UV}_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{UV}_{\text{eau}}}{V_{\text{eau}}}\right)^2}$$

$$\text{UC} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \text{UV}_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mL}$$

$$\text{UV}_{\text{eau}} = 0,05 \text{ mL}$$

- Exprimer TH sous la forme $\text{TH} = (\dots \pm \dots) \text{ } ^\circ\text{f}$

- Calculer l'écart relatif de la valeur déterminée expérimentalement par rapport à la valeur théorique