

TP18 – Analyse d'une eau



Utiliser la colorimétrie pour repérer l'équivalence dans le cas de titrage complexométrique ou de titrage redox.

Travail préparatoire

1. Titrage des ions calcium et magnésium dans une eau (données utiles fournies plus loin) :

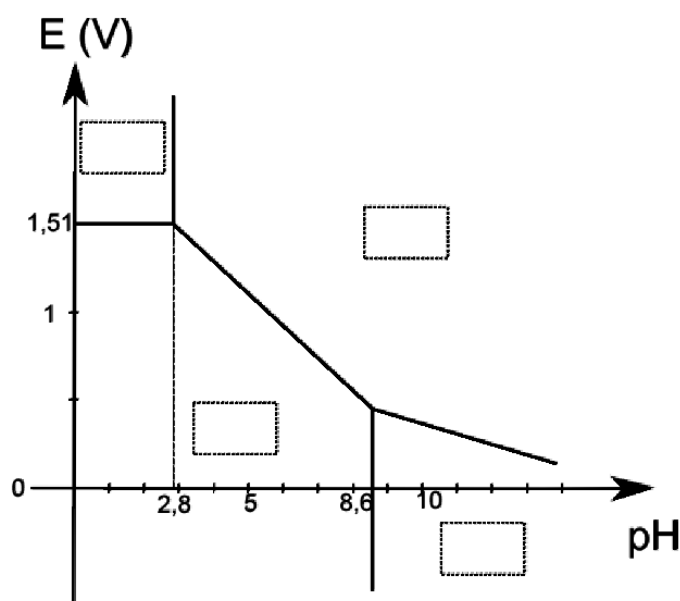
- Ecrire l'équation de réaction support du titrage des ions Ca^{2+} en milieu tamponné par NH_4^+ et NH_3 , et calculer la valeur de sa constante d'équilibre en fonction de β , K_{A4} et K_A .
- Faire de même pour Mg^{2+} .
- Conclure sur le caractère successif ou simultané de ces réactions de titrage si l'on titre un mélange de ces ions.
- Prévoir la couleur de la solution (eau minéralisée + NET) avant le début du titrage, puis après l'équivalence.

2. Titrage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler :

- Attribuer les domaines du diagramme potentiel-pH aux espèces : $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$.
- Ajouter sur le diagramme :
 - Les frontières du domaine de stabilité de l'eau
 - La frontière du couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ ($E^\circ = 0,54 \text{ V}$) en considérant qu'à la frontière les concentrations des formes dissoutes de l'iode sont égales à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Titrage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

La méthode de Winkler permet de quantifier le dioxygène dissous dans une eau. Elle met en jeu une série de transformations redox provoquées par des modifications de pH de manière à disposer d'espèces aux domaines de stabilité disjoints.



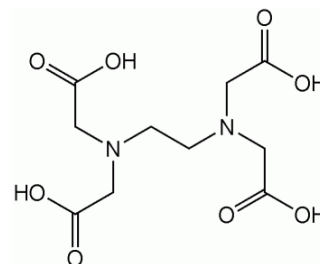
- Remplir un erlenmeyer de 250 mL avec de l'eau de ville, y placer un barreau aimanté, supprimer toutes bulles d'air et noter la température de l'eau.
 - Ajouter 8 pastilles de soude (**attention, corrosif**) et environ, 2 g de sulfate de manganèse(II), remplir à ras-bords et fermer rapidement avec un bouchon étanche soucoupe en veillant à ce qu'il n'y ait pas d'air gazeux dans le récipient.
 - Démarrer l'agitation, attendre 20 minutes.
 - Séquence à opérer rapidement : ajouter un peu d'acide sulfurique concentré (**attention, corrosif**) jusqu'à ce que le pH soit inférieur ou égal à 2, contrôler plusieurs fois, puis 2 g d'iodure de potassium et reconstrôler le pH.
 - Prélever 100 mL de la solution et la doser par la solution de thiosulfate.
- ✓ Ecrire les équations de réaction des transformations successives ayant eu lieu.
 - ✓ Relier les équations à vos observations au cours du dosage.
 - ✓ Déterminer la concentration du dioxygène dissous dans l'eau à la température de la pièce.

2. Titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une eau

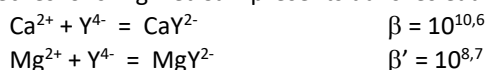
2.1. Présentation

L'ion Y^{4-} (tétrabase de l'EDTA) est très souvent utilisé pour les titrages par complexation car sa complexation avec de nombreux cations métalliques répond aux critères de quantitativité, rapidité et unicité nécessaires pour un titrage.

Ci-contre : formule de l'EDTA H_4Y dont les constantes d'acidité K_A sont : $\text{p}K_A = 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3$



L'EDTA réagit avec les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents dans les eaux selon :

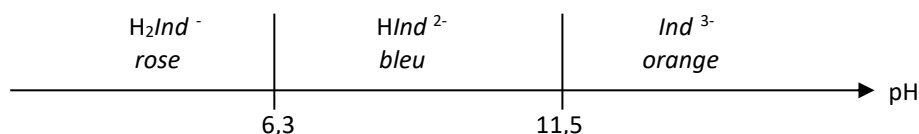


Afin que d'éventuelles réactions acide-base ne viennent pas perturber la réaction de dosage, on travaille en milieu tamponné, le plus souvent aux alentours de $\text{pH} = 10$. Ce pH est obtenu grâce à un tampon ammoniacal (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $\text{p}K_A = 9,2$).

La solution titrante est préparée à partir du sel dissodique de l'EDAT, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, en raison de la plus grande solubilité de cette forme de l'EDTA dans l'eau. Cependant, à $\text{pH} = 10$, la forme prédominante est HY^{3-} .

2.2. Repérage de l'équivalence

L'indicateur coloré utilisé pour repérer la fin du titrage est le noir ériochrome T (NET). C'est un triacide H_3Ind dont la première acidité est forte. Les suivantes ont des $\text{p}K_A$ respectifs de 6,3 et 11,5. A $\text{pH} = 10$, c'est sous la forme HInd^{2-} qui prédomine.



On donne les constantes d'association des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec la forme Ind^{3-} :



Les complexes CaInd^- et MgInd^- ont une couleur rouge violacé.

2.3. Dureté d'une eau

Une eau est qualifiée de dure si elle est riche en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . La dureté de l'eau est mesurée en degré français (°f). Cet indicateur permet de classer les eaux de « Très douce » à « Très dure ».

TH (°f)	0 à 5	5 à 10	10 à 20	20 à 40	supérieur à 40
Dureté	Très douce	Douce	Moyennement dure	Dure	Très dure

1 degré français correspond 4 mg de calcium par litre ou à 2,4 mg de magnésium par litre.

La dureté totale exprime approximativement la teneur de l'eau en sels de calcium et de magnésium.

La dureté d'une eau est une donnée importante car :

- Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} forment des précipités avec les savons, ce qui diminue leur pouvoir détergent. Les fabricants de lessive indiquent sur les emballages des consignes de dosage en fonction de la dureté de l'eau.
- Une dureté excessive entraîne une détérioration prématurée des appareils électriques (cafetière, fer à repasser, ...), car la formation de dépôts « calcaires » est favorisée.

Les eaux potables de bonne qualité ont une dureté inférieure à 15 °f. Elles sont acceptables jusqu'à 50 °f mais au-delà de 60 °f, leur adoucissement doit être envisagé. En ce qui concerne le calcium, une eau potable de bonne qualité en renferme de 100 à 140 mg.L^{-1} .

2.4. Activité expérimentale

Etalonnage de la solution d'EDTA



En colorimétrie, on réalise généralement deux dosages concordants. Le résultat du premier titrage sert de témoin de couleur.

- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire successivement :
 - 10 mL de nitrate de magnésium à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - 10 mL de nitrate de calcium à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Compléter à 100 mL environ avec de l'eau distillée, faire tiédir à 40°C.
- Verser dans un bécher et ajouter 20 mL de tampon ammoniacal.
- Ajouter très progressivement la poudre de NET dans le but d'arriver à une teinte pastel soutenue.
- Doser avec l'EDTA, l'équivalence est obtenue quand la couleur n'évolue plus.

Dosage du calcium dans l'eau de ville

- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire successivement :
 - 10 mL de nitrate de magnésium à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - **50 mL d'eau de ville**
- Compléter à 100 mL environ avec de l'eau distillée, faire tiédir à 40°C.
- Verser dans un bécher et ajouter 20 mL de tampon ammoniacal, puis très progressivement la poudre de NET.
- Doser avec l'EDTA.

- ✓ Déterminer la concentration en ions calcium de l'eau de ville (exempte d'ions magnésium).
- ✓ En déduire le degré français de l'eau de ville.

3. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Evacuation des solutions contenant des cations métalliques dans une poubelle spécifique :



- La pailasse est lavée et remise en ordre à la fin de la séance.
- Se laver les mains avant de quitter la salle.