

## Pratique expérimentale



## Analyse de documents scientifiques



## Titrage des ions calcium et magnésium dans une eau minérale

### Dureté d'une eau, effet d'une résine échangeuse d'ion

## Objectifs

- Comprendre ce qu'est la dureté d'une eau en chimie et mettre en œuvre une nouvelle technique de titrage.
- Comprendre et mesurer un effet d'une technique particulière de traitement d'une eau.

## Document ① : étiquettes de quelques eaux minérales

	Eau du robinet Code de la Santé Publique (mg/l)	Eau du Grand Lyon (mg/l)
Dureté (°f)		20,5
PH	6,5 à 9	7,6
Calcium		69
Magnésium		6
Sodium	≤ 200	6,5
Potassium		1,7
Sulfates	≤ 250	29
Chlorures	≤ 250	12
Nitrates	≤ 50	5,4
Fluorures	≤ 1,5	0,08

eau du Grand Lyon

Un goût & une minéralisation uniques  
Unieke smaak & mineralengehalte

Pour 1 litre / Voor 1 liter: en mg AR\*  
ADH\*

Ca<sup>2+</sup> Calcium • 468 • 58%  
Mg<sup>2+</sup> Magnésium • 74,5 • 19%  
Na<sup>+</sup> Sodium • 9,4  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Sulfate • 1121  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Bicarbonate • 372

Résidu sec à 180°C | 2078 mg/l  
Droogrest op 180°C

Convient pour un régime pauvre en sodium. Geschikt voor een zoutarm dieet.

\*Apports Journaliers Recommandés.  
\*Aanbevolen Dagelijkse Hoeveelheid.

N°Azur 0 810 501 282  
Uniquement valable en France depuis un poste fixe.  
PRIX APPEL LOCAL

Contrex

LE MAGNÉSIUM A SA SOURCE

Minéralisation caractéristique en mg/l

Magnésium	119	Plus de 75% des femmes adultes ont un déficit en magnésium*. Boire 1 litre d'HÉPAR, c'est couvrir 31% des AR**.
Sulfate	1530	*Source : Galan et al. J Am Diet Assoc, 2002, 102 : 1658-1662
Hydrogencarbonate	383,7	**Apport de référence.
Nitrate	4,3	
Calcium	549	1 l d'HÉPAR vous apporte également 68% des AR** en calcium.
Sodium	14,2	Convient pour un régime pauvre en sodium.
Résidu sec à 180°C	2513	Eau minérale naturelle riche en minéraux.

pH=7,2. Buvez 1L d'HÉPAR par jour pour une bonne hydratation. Pour un mode de vie sain, mangez équilibré et varié. Ne pas utiliser chez le nourrisson, sauf avis médical. Convient aux femmes enceintes ou allaitantes.

Hépar

## Document ② : La dureté d'une eau

Certaines publicités pour des lessives nous montrent des machines à laver en panne à cause d'un dépôt de calcaire. Ceci est lié à l'utilisation d'une eau trop dure (ou eau trop « calcaire »).

Ce dépôt est dû aux ions calcium Ca<sup>2+</sup> et magnésium Mg<sup>2+</sup> que contient l'eau. Plus la concentration de ces ions dans l'eau sera grande, plus elle sera dite *dure*.

La dureté d'une eau *quantifie* la concentration en ions magnésium Mg<sup>2+</sup> et calcium Ca<sup>2+</sup>.

En France, la grandeur quantifiant la dureté d'une eau est le titre hydrotimétrique (T.H.) dont l'unité est le degré français (°f).

T.H. (en °f) = 10 000 x ( [Ca<sup>2+</sup>] + [Mg<sup>2+</sup>] ) où les concentrations sont en mol.L<sup>-1</sup>

Soit encore : 1°f = 0,10 mmol.L<sup>-1</sup> d'ions calcium et magnésium réunis

Une autre conséquence concrète d'une dureté importante est que le savon mousse difficilement.

Le tableau ci-dessous permet de caractériser approximativement la dureté d'une eau en fonction de son T.H.

TH(°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	Supérieur à 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

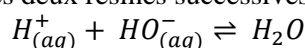
## Document ③ : Fonction et principe de fonctionnement d'une résine échangeuse d'ions

Une résine échangeuse d'ions permet de modifier les ions présents dans une solution. Elle peut donc par exemple permettre de diminuer la dureté d'une eau. Pour éliminer des cations, on utilise une résine cationique. Une telle résine contient des groupes d'atomes anioniques de type sulfonate, phosphate ou carboxylate fixés sur un solide insoluble (souvent des billes de plastique).

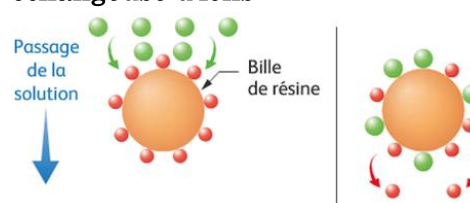
Chacun des anions fixés sur la résine doit être neutralisé par un cation, mobile, qui va pouvoir être échangé avec un autre ion présent dans l'eau si l'affinité pour ce nouveau cation est plus grande pour celui initialement présent.

Par exemple la fixation des ions sodium d'une eau par une résine cationique ayant des ions H<sup>+</sup> comme ions mobile peut être modélisée par :  $(R - SO_3^-, H^+) + Na^+_{(aq)} \rightleftharpoons (R - SO_3^-, Na^+) + H^+_{(aq)}$ .

Pour éliminer les anions d'une eau, il faut la faire passer sur une résine anionique qui par exemple contient des ions mobiles HO<sup>-</sup>. Les ions H<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> cédés par les deux résines successives réagissent selon la réaction :



L'eau est ainsi déminéralisée.



**A- Détermination de la dureté d'une eau minérale****A1. Principe du titrage**

On dose les ions calcium et magnésium par une solution d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique, que l'on notera  $\text{HY}^{3-}$ ) de concentration en soluté apporté  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L, en présence d'une solution tampon  $\text{pH} = 9,4$ . On utilise comme **indicateur de fin de réaction** le noir ériochrome noté NET, de couleur **bleue**. En effet, les ions calcium et magnésium peuvent réagir :

- avec le NET pour former des espèces chimiques notées  $[\text{CaNET}]^{2+}$  et  $[\text{MgNET}]^{2+}$  de couleur **violette** ;
- avec l'EDTA selon les équations :  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HY}^{3-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{CaHY}]^{-}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HY}^{3-}_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{MgHY}]^{-}_{(\text{aq})}$  ; les espèces chimiques obtenues sont incolores.

C'est la deuxième de ces réactions qui est préférentielle : les ions calcium et magnésium réagissent préférentiellement avec l'EDTA lorsque EDTA et NET sont présents.

Le NET est mis dans l'eau dès le début du titrage, en excès de façon à faire réagir tous les ions calcium et magnésium.

**A2. Questions préliminaires**

- Faire un schéma légendé du dispositif permettant le titrage (on indiquera la localisation avant équivalence des espèces chimiques présentes impliquées dans le titrage).
- Remplir le tableau ci-dessous en ne mentionnant que les espèces chimiques que vous jugez pertinentes pour la compréhension du titrage

EC présentes avant l'équivalence	EC présentes après l'équivalence
couleur de la solution : .....	couleur de la solution : .....

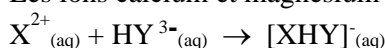
**A3. Protocole**

Eau minérale utilisée : .....

- Introduire dans un bécher, à l'aide d'une pipette jaugée, 10,0 mL d'eau à analyser.
- Ajouter avec une éprouvette 10 mL de solution tampon puis une dizaine de gouttes de NET dans le bécher.
- Remplir la burette avec la solution d'EDTA. Faire le zéro.
- Mettre l'agitateur magnétique en marche.
- Préparer un bécher témoin, contenant 15 mL de solution tampon et une dizaine de gouttes de NET.
- Verser progressivement la solution de l'EDTA jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. On pourra réaliser un second dosage plus précis en cas de doute. Noter la valeur du volume  $V_E$  versé à l'équivalence  $V_E$  :  
.....

**A4. Exploitation**

Les ions calcium et magnésium étant dosés ensemble, on les note  $\text{X}^{2+}_{(\text{aq})}$ . L'équation de la réaction de titrage s'écrit alors



- Établir la relation entre  $n(\text{X}^{2+})$ , quantité de matière d'ions calcium et magnésium présents dans l'échantillon d'eau et  $n_E(\text{EDTA})$ , quantité d'ions  $\text{HY}^{3-}_{(\text{aq})}$  versés à l'équivalence.
- En déduire la valeur « expérimentale » de  $[\text{X}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ , somme des concentrations en ions calcium et magnésium de l'eau.
- Calculer le degré hydrotimétrique en °T.H. de l'eau utilisée.
- A partir des indications de l'étiquette, calculer le T.H. théorique de l'eau.

Données :

Concentration massique en ion calcium indiquée sur l'étiquette : ..... Masse molaire du calcium : 40,1 g/mol

Concentration massique en ion magnésium indiquée sur l'étiquette : ..... Masse molaire du magnésium : 24,3 g/mol

- Comparer à celui trouvé expérimentalement.
- Quel volume équivalent aurions-nous approximativement obtenu avec 10 mL de l'eau du Grand Lyon ?

**B- Analyse de l'effet d'une filtration dans une carafe ou d'une résine échangeuse d'ions.**

Une carafe filtrante a pour fonction de "purifier" l'eau...

**Mais a-t-elle pour effet d'adoucir l'eau ?**

1. Proposer (par écrit) un protocole qui permet de répondre à cette question.
2. Après validation par le professeur, réaliser ce protocole, indiquer vos résultats et conclure.
3. Comment procéder pour vérifier que la résine échangeuse d'ions disponible est une résine cationique ?
4. Pour expliquer l'action de la résine cationique permettant de diminuer la dureté, compléter le schéma du document ③ en indiquant ce que représentent les différents disques.
5. Comment peut-on vérifier que les ions mobiles de la résine sont des ions  $H^+$  ?

**Document annexe (partie C)****Les résines échangeuses d'ions**

Ce sont de minuscules billes de plastique, d'un diamètre d'environ 0,6 mm. Ces billes sont poreuses et contiennent de l'eau, invisible et inamovible. On mesure la teneur en eau et on l'exprime en "rétention d'humidité". La structure de la résine est un polymère (comme tous les plastiques) sur lequel un **ion fixe** a été fixé de façon permanente. Cet ion ne peut pas être enlevé ou remplacé : il fait partie de la structure. Pour préserver la neutralité électrique de la résine, chacun de ces ions fixes doit être neutralisé par un **contre-ion** de charge opposée. Ce contre-ion est mobile et peut sortir de la résine ou y entrer. La figure 3 représente schématiquement des billes échangeuses de cations et d'anions. Les lignes grises représentent le squelette polymère de la résine : il est poreux et contient de l'eau. Les ions fixes de la bille échangeuse de cations sont des sulfonates ( $SO_3^-$ ) attachés au squelette. Dans cette image, les ions mobiles sont des cations sodium ( $Na^+$ ). Les résines échangeuses de cations, comme l'Amberjet 1000, sont souvent livrées sous forme sodium.

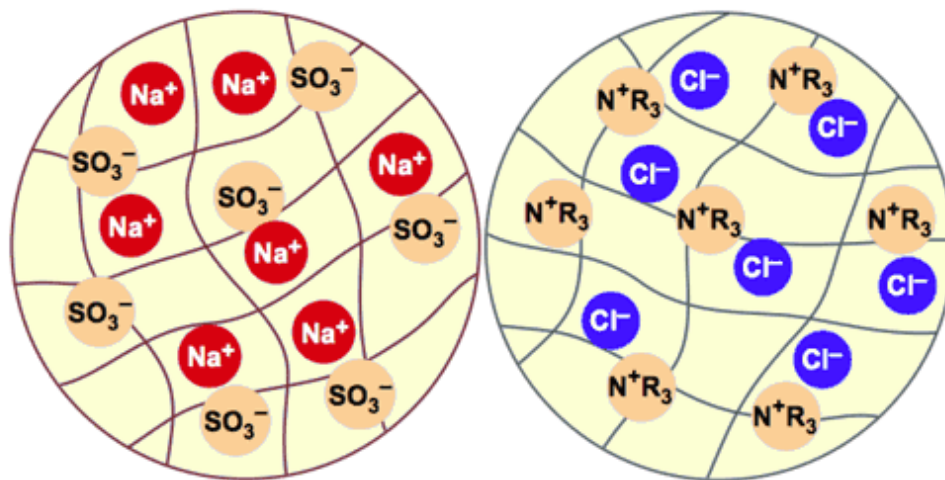


Figure 3 : Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions

La bille échangeuse d'anions a un squelette très semblable. Les groupes fonctionnels sont ici des ammoniums quaternaires, donc des cations, représentés par la formule  $N^+R_3$ ; une formule plus précise serait  $CH_2-N^+(CH_3)_3$ . Les ions mobiles présents dans la bille d'échangeur d'anions sont ici des anions chlorure ( $Cl^-$ ). La forme chlorure est également la forme de livraison de beaucoup d'échangeurs d'anions. Tout ion pénétrant dans la résine produit la sortie d'un ion de même charge pour préserver l'électroneutralité. C'est ce que l'on appelle **l'échange d'ions**. Seuls les ions de même signe sont échangés. On ne peut pas produire une résine qui échangerait à la fois les cations et les anions, car les cations fixes à l'intérieur de la bille neutraliseraient les anions fixes, et aucun échange avec le monde extérieur ne serait possible. Il faut donc fabriquer séparément les résines échangeuses de cations et les résines échangeuses d'anions.