

Mots-clés : traitement des eaux

I – La dureté de l'eau

Document 1 Les différentes origines de l'eau

L'eau de consommation possède trois origines différentes :

- l'eau du robinet provient de rivières, de lacs ou de nappes souterraines (nappes phréatiques) et sa composition en sels minéraux peut varier ;

- l'eau de source provient de nappes souterraines protégées et sa composition en sels minéraux peut varier. Sa minéralisation est inférieure à 1500 mg/L ;

- l'eau minérale provient de nappes souterraines protégées et sa composition en sels minéraux est constante. Une eau minérale peut être faiblement, moyennement ou fortement minéralisée.

Pour être consommables, les eaux du robinet et de source sont régulièrement contrôlées et doivent respecter des critères physico-chimiques de **potabilité** : qualité organoleptique (saveur, odeur, couleur) ; qualité microbiologique (absence de microorganismes pathogènes) ; paramètres physico-chimiques (pH, température, minéralisation) ; absence ou quantité limitée de certaines substances toxiques ou indésirables (métaux lourds, nitrates, phosphates, pesticides, hydrocarbures).

Remarque : les eaux minérales n'obéissent pas aux normes de potabilité des eaux du robinet ou de source.



Document 2 La composition de l'eau

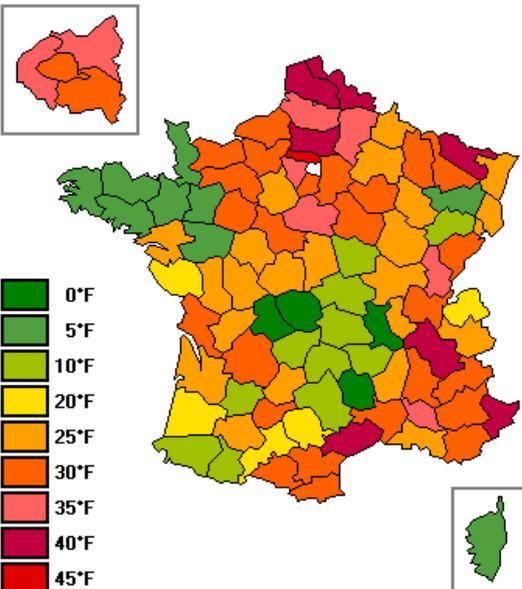
Aucune eau n'est chimiquement pure, car c'est un solvant qui dissout de nombreuses substances et, notamment, des cristaux ioniques, souvent appelés sels minéraux. Boire chaque jour l'eau du robinet assure à l'organisme un apport bénéfique en calcium et magnésium et autres minéraux et oligoéléments indispensables à notre santé.

Pour analyser les natures des ions présents dans une eau, il est possible de réaliser des tests de caractérisation qui permettent de prouver la présence d'un ion (ou son absence) et de donner une idée de sa quantité.

Document 3 Le titre hydrotimétrique (TH) ou dureté de l'eau

C'est un indicateur de la minéralisation de l'eau. En effet, une eau dure contient beaucoup de sels dissous, principalement des sels de calcium et de magnésium, comme, par exemple, du carbonate de calcium (calcaire). À l'inverse, une eau douce en contient peu.

La dureté s'exprime degré français (symbole °F ou °f ou TH) en France. 1 TH correspond à 10⁻⁴ mol.L⁻¹ soit 4 milligrammes de calcium ou 2,4 milligrammes de magnésium par litre d'eau.



Plage de valeurs du titre hydrotimétrique					
TH (°F)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	> 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

Document 4 La dureté de l'eau en France

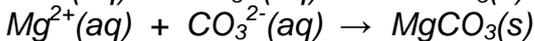
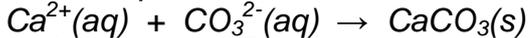
Ci-contre, en °F

Document 5 Les conséquences d'une trop grande dureté de l'eau

La dureté d'une eau est sans conséquence sur la santé humaine, le calcium et le magnésium étant des constituants majeurs de notre organisme. En revanche, elle possède d'autres inconvénients. Ainsi, elle :

- provoque la formation de calcaire dans les canalisations d'eau ce qui peut les boucher ;
- provoque la formation de calcaire sur les résistances de chauffe des lave-linge, lave-vaisselle ou des cafetières d'où une consommation énergétique accrue et un risque de détérioration des appareils électroménagers ;
- laisse des dépôts blancs de calcaire sur la vaisselle et les sanitaires ;
- mousse difficilement ce qui augmente la consommation de détergents et de savon ;
- laisse une sensation de vêtements ou de peau rêches.

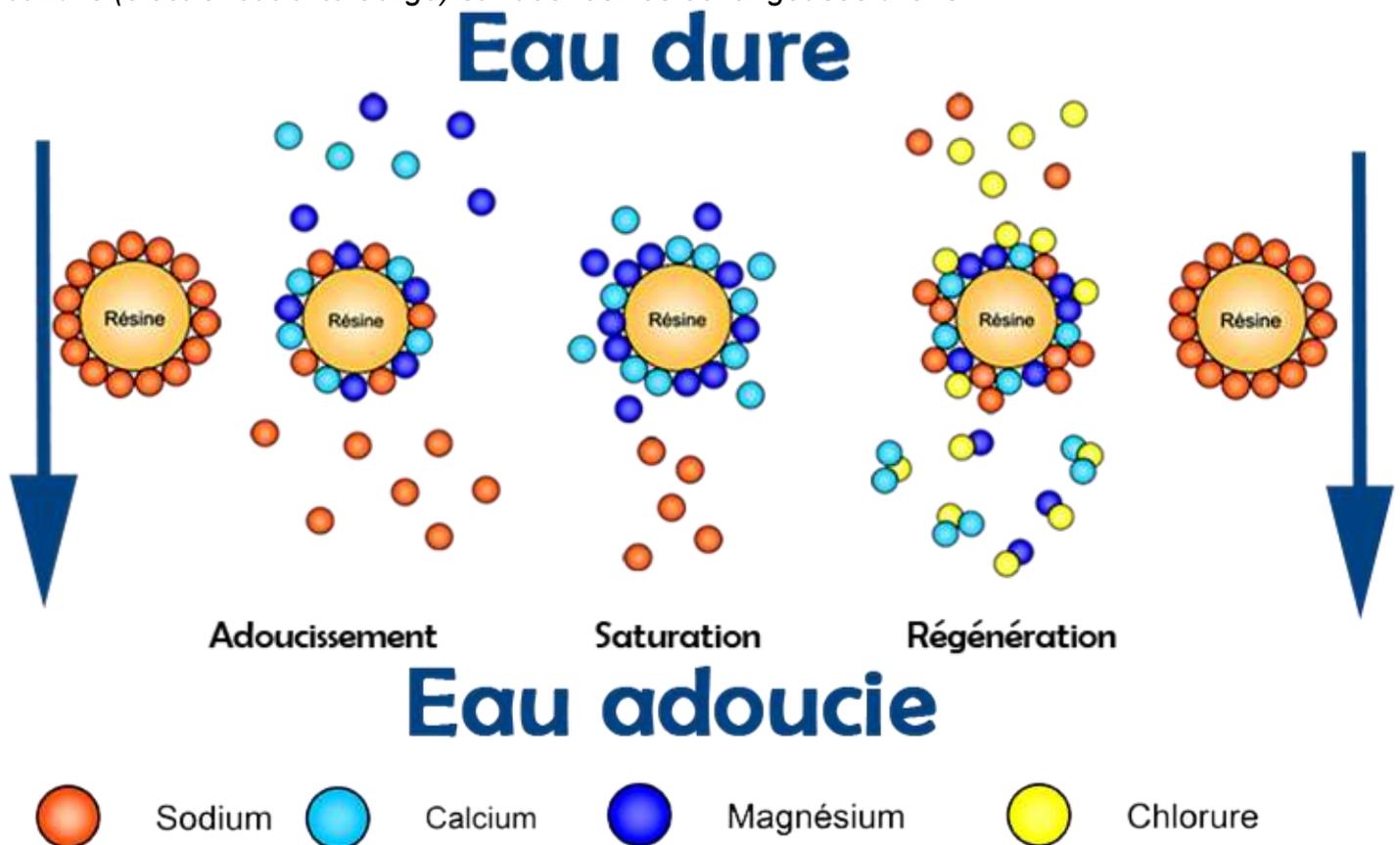
L'un de ses principaux défauts consiste en la formation de **tartre** dans les canalisations d'eau chaude, qui est du carbonate de calcium ou du carbonate de magnésium



Document 6 Adoucir l'eau dans les canalisations

Équiper son habitation d'un adoucisseur n'est absolument pas nécessaire dans les régions dont l'eau est de dureté raisonnable. En revanche, on peut y réfléchir à partir de 20-25°f et c'est seulement à partir de 30°f qu'il devient intéressant pour protéger les circuits d'eau chaude.

Le rôle de l'adoucisseur va consister à diminuer la teneur de l'eau des canalisations en ions calcium et magnésium à l'origine de la formation de calcaire en les remplaçant par d'autres cations (électroneutralité oblige) sur des résines échangeuses d'ions.



Trois phases

- Adoucissement : les ions calcium et magnésium sont captés par la résine échangeuse d'ions qui libèrent des ions sodium à la place.
- Saturation : la résine est saturée et ne peut donc plus adoucir l'eau ; elle va donc devoir être régénérée.
- Régénération : une solution concentrée de chlorure de sodium passe sur la résine, libère les ions calcium et magnésium qui sont évacués tandis que les ions sodium se replacent sur la résine et celle-ci est de nouveau prête à fonctionner.

Attention ! Cette eau adoucie ne présente pas que des avantages. Trop douce, elle devient corrosive pour les tuyaux métalliques et l'eau du robinet devient polluée en ions métalliques. De plus, cette eau-là n'est plus obligatoirement bonne à boire, car elle est appauvrie en sels minéraux mais enrichie en sodium, ce qui lui donne un goût particulier, parfois très prononcé et qui augmente la teneur en sel ingérée par jour, ce qui est fortement déconseillé. De plus, le calcium et surtout le magnésium devront ainsi être puisés dans d'autres sources alimentaires.

Document 7 Carafes filtrantes ou pas ?

Description fabricant : « Les cartouches d'une carafe filtrante contiennent du charbon actif et une résine échangeuse d'ions. Le but du charbon est d'absorber le chlore, les pesticides et les éventuelles impuretés organiques, d'améliorer le goût, d'éliminer les odeurs et d'éviter la formation d'écume à la surface de l'eau. Le charbon contient également un agent combattant les bactéries et prévenant leur croissance. La résine échangeuse d'ions remplace les cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , etc...) par des ions sodium (Na^+). Le thé et le café révèlent tous leurs arômes et la carafe prolonge la durée de vie des appareils ménagers en limitant leur entartrage. »

Selon « Que choisir », voici les **résultats en laboratoire**, pour 7 carafes (mai 2010) :

- La suppression du goût du chlore est réelle. Cependant, le résultat sera identique en laissant pendant une heure une carafe d'eau au réfrigérateur.
- 6 carafes sur 7 ont une « certaine efficacité » pour diminuer les teneurs en plomb (à moins de $10 \mu.L^{-1}$), lorsqu'elles sont neuves, résultats à relativiser, car les canalisations en plomb sont de plus en plus rares.
- Les carafes sont par contre totalement inefficaces pour supprimer les nitrates.
- « L'efficacité des carafes filtrantes est très moyenne » pour éliminer les pesticides et, en particulier, le glyphosate, un des pesticides les plus utilisés.
- La réduction du calcaire est réelle, mais modeste. De plus, le calcium étant indispensable au bon fonctionnement du corps humain, il est donc ridicule de vouloir le supprimer de l'eau.
- Les cartouches qui utilisent également des sels d'argent pour la filtration en relarguent dans l'eau. Même à doses faibles, comment justifier le fait d'en retrouver après filtration alors qu'au départ ce métal n'est pas présent dans l'eau du robinet ?

Chez les particuliers, les **résultats sont catastrophiques**. En effet, l'analyse de l'eau filtrée par ces carafes chez une trentaine de familles donne des résultats pires que l'eau du robinet avant filtration. Le plomb, les nitrates, le calcaire, les pesticides, les micro-organismes, le relargage d'argent, sont tous retrouvés dans de plus grandes proportions, car la carafe doit être manipulée avec énormément de précaution (hygiène des mains, etc.) sans quoi les microbes se multiplient considérablement (surtout à l'air ambiant). De plus, le remplacement des cartouches peut devenir fastidieux et coûteux ou tout simplement être oublié d'où ses conséquences négatives.

II – Analyse et synthèse de documents

- 1) Quels sont les critères qui définissent le caractère potable d'une eau ?
- 2) Nommer les ions principalement responsables de la dureté de l'eau. Sont-ils dangereux ou nécessaires pour la santé ? Justifier.
- 3) Quelles sont les conséquences d'une eau trop dure ? d'une eau trop adoucie ?
- 4) Expliquez le fonctionnement d'un adoucisseur d'eau. Dans quel cas la pose de cet appareil devient-elle nécessaire ?
- 5) Alors, pour ou contre l'utilisation d'une carafe filtrante ? Ne pas limiter son argumentation aux éléments des documents.
- 6) Rechercher et exposer un protocole expérimental permettant de :
 - a. mettre en évidence le caractère filtrant d'une carafe.
 - b. régénérer la cartouche d'une carafe.



III – Étude expérimentale : dosage à l'EDTA

Document 1 Le dosage colorimétrique

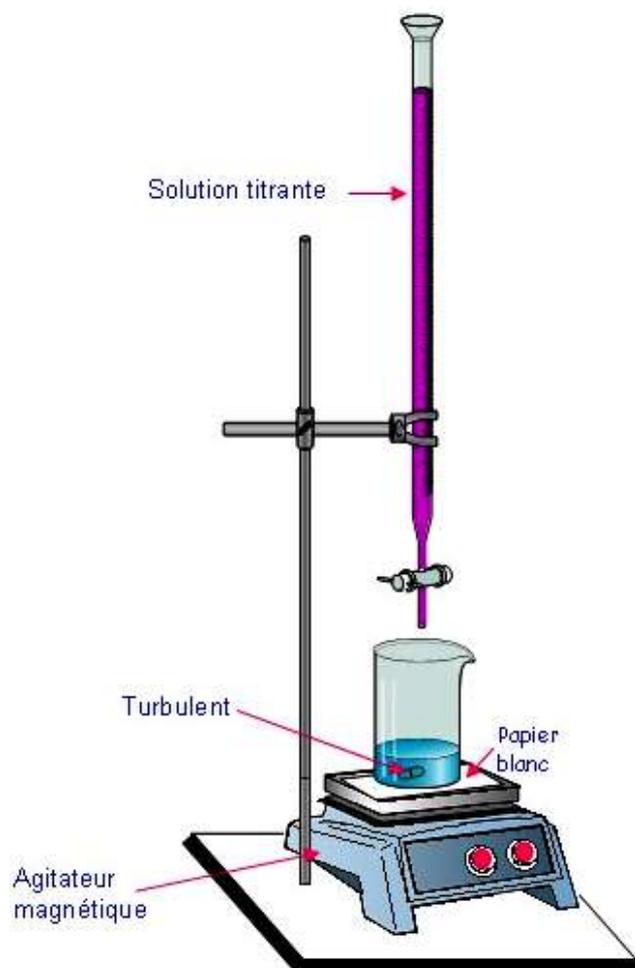
Principe

En chimie, un **dosage** est l'action qui consiste à déterminer la quantité d'une substance précise présente dans une autre ou dans un mélange.

Le **titrage** est une technique de dosage qui permet de déterminer la concentration d'une espèce en solution. Le plus souvent, c'est un titrage volumétrique. Cette technique utilise une réaction totale et rapide entre deux espèces, une espèce titrante B placée dans la burette et une espèce à titrer A placée dans un bécher.

À l'**équivalence**, les espèces titrante et titrée sont dans les **conditions stœchiométriques** données par l'équation de réaction.

Le matériel



Il faut :

- une pipette jaugée du volume à prélever V ;
- un bécher de volume $V' \gg V$;
- une burette sur son support ;
- un agitateur et un barreau aimanté ;
- bécher de garde, pissette d'eau distillée, papier absorbant.

Comment ?

Il faut :

- pipeter le volume V et le transférer dans le bécher ;
- placer un bécher de garde sous la burette, rincer cette dernière à l'eau distillée puis avec un peu de la solution titrante ;
- remplir la burette avec un bécher contenant la solution titrante ;
- ajuster le zéro, bas du ménisque sur la graduation et yeux face à cette graduation en tournant délicatement le robinet à la base de la burette ;
- remplacer le bécher de garde par le bécher contenant la solution à titrer. Ajouter l'aimant dans ce dernier ;
- placer un papier blanc sous le bécher dans le cas d'un dosage colorimétrique ou plonger la sonde conductimétrique rincée à l'eau distillée dans le bécher dans le cas d'un dosage conductimétrique ;
- mettre en route l'agitation.

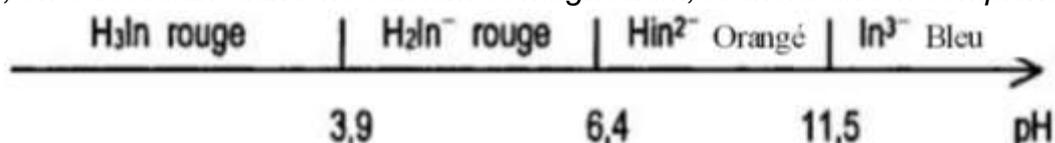
Dosages rapide puis précis en colorimétrie

Réaliser un premier dosage en versant la solution titrante mL par mL. Encadrer la valeur de l'équivalence (changement de coloration entre 10 et 11 mL par exemple).

Recommencer l'expérience, versez goutte à goutte à partir de 1 mL avant la valeur inférieure de l'encadrement pour déterminer précisément le point d'équivalence. Noter la valeur du volume par lecture sur la burette.

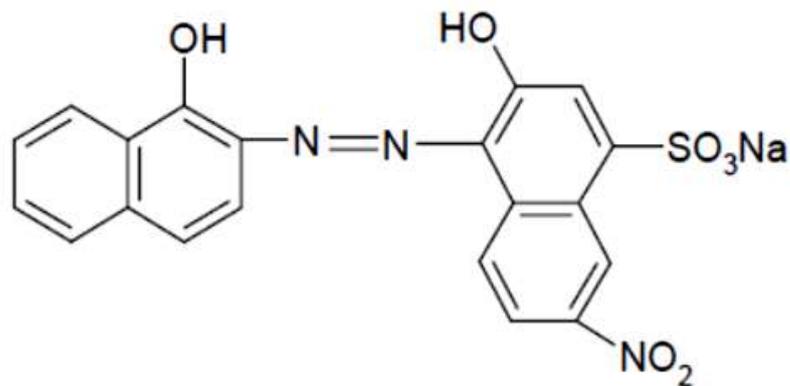
Document 2 Un indicateur coloré : le NET

Le Noir ériochrome T (NET) est un indicateur coloré utilisé lors des titrages d'ions métalliques (ions calcium et magnésium) en solution par complexation. Le NET (noté H_3Ind) est une espèce chimique, qui en fonction du pH, change de forme. En milieu basique (pH > 10) le NET sera sous sa forme Ind^{3-} (bleue) qui, en s'associant aux ions calcium et magnésium, formera un ion complexe de couleur rose violacé.



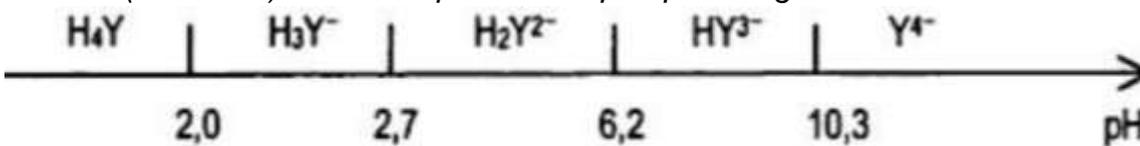
Noir d'Eriochrome T:

3-Hydroxy-[1-hydroxy-2-naphtaleny]azo]7-nitro-naphtaleno-sulfonate de sodium



Document 3 Le réactif titrant : l'EDTA

L'EDTA (noté H_4Y) est une espèce chimique qui change de forme en fonction du pH.



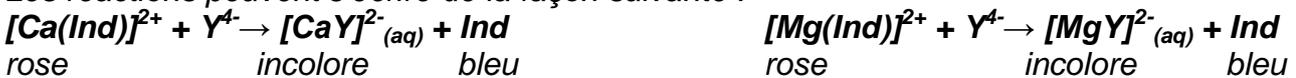
En milieu basique ($pH > 10$) l'EDTA sera sous sa forme Y^{4-} qui, en s'associant avec des ions calcium et magnésium, formera un ion complexe incolore.

Document 4 NET : indicateur de fin de réaction

Dans une solution fortement basique ($pH > 10$), le NET et les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} forment un ion complexe coloré (rose violacé) de formule simplifiée $Ca(Ind)^{2+}$ et $[Mg(Ind)]^{2+}$. Or cette quantité d'ion complexe est relativement faible puisque seules quelques gouttes de NET ont été versées et, donc, la plupart des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont libres en solution. Lorsqu'on ajoute de l'EDTA, en milieu très basique, celui-ci passe immédiatement sous la forme Y^{4-} de l'EDTA et s'associe immédiatement aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de la solution. Cependant, le complexe rose violacé est moins stable que celui incolore et, une fois que tous les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de la solution ont réagi, l'EDTA récupère les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans le complexe avec le NET. Celui-ci, libéré reprend sa forme Ind^{3-} bleu : c'est le virage coloré rose-bleu qui définit l'équivalence.



Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :



Une des précautions expérimentales est de maintenir un pH constant de l'ordre de 10 grâce à l'ajout d'une solution tampon dans la solution.

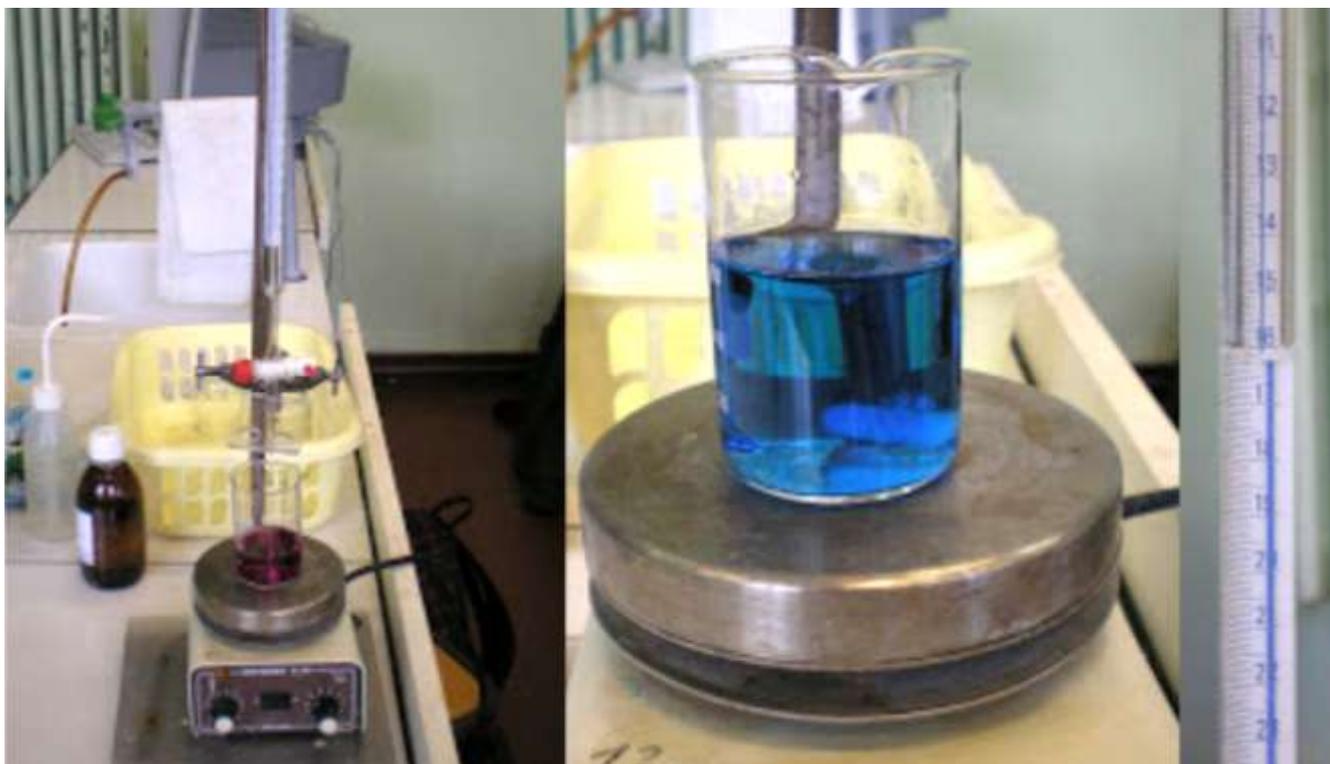
Document 5 L'expérience en images et en résultats



1

2

3



4

5

6

Dans cette expérience, la dureté d'une eau est déterminée grâce à un titrage complexométrique par l'EDTA (acide EthylèneDiamineTétraAcétique) en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction et d'une solution tampon permettant de maintenir le pH de la solution entre 9 et 10. La concentration de la solution d'EDTA utilisée est $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On souhaite comparer la dureté de l'eau du robinet (appelée eau n° 1) à celle obtenue après filtration avec une carafe filtrante (appelée eau n° 2).

Descriptif de la carafe : « La carafe filtrante améliore l'eau du robinet en réduisant le tartre, le chlore, certains métaux lourds comme le plomb. Le thé et le café révèlent tous leurs arômes et la carafe filtrante prolonge la durée de vie des appareils ménagers en limitant leur entartrage. »

Deux titrages successifs sont alors réalisés :

- un titrage d'un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'eau n° 1 ;
- un titrage d'un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'eau n° 2.

Résultats des titrages	Eau non filtrée (eau n° 1)	Eau filtrée (eau n° 2)
Volume V_E (en mL) d'EDTA versé pour atteindre l'équivalence	6,7	2,9

Exploitation

- 1) Donner le principe d'un titrage colorimétrique.
- 2) Quel est l'intérêt de contrôler la teneur en ions calcium et magnésium ?
- 3) Faire un schéma légendé complet du montage permettant de réaliser le titrage d'une eau par l'EDTA. Préciser la verrerie à utiliser pour le prélèvement de la prise d'essai.
- 4) En utilisant les différentes données des documents, établir le protocole expérimental précis du titrage d'une des eaux. Relier certains de ses éléments aux étapes numérotées de 1 à 6 dans le document 5.
- 5) À quoi correspond l'équivalence ?
- 6) Par quel changement de coloration l'équivalence peut-elle être repérée ? Expliquer ce changement de couleur dans le mélange réactionnel.
- 7) Quelle relation existe entre les quantités de matières des espèces titrante et titrée à l'équivalence ?
- 8) En utilisant le document 3 du I, déterminer les titres hydrotimétriques des eaux n°1 et n°2.
- 9) Conclure quant à l'efficacité de la carafe filtrante.



IV – Étude expérimentale : analyse d'une eau minérale

Le goût n'est pas suffisant pour connaître avec précision la concentration d'une espèce dissoute dans une eau de boisson. Les normes (en particulier les critères de potabilité) imposent la détermination précise de la concentration de nombreuses espèces chimiques dissoutes dans les eaux, comme par exemple celle des ions hydrogénocarbonate présents dans une eau minérale. Le travail du chimiste dans l'analyse des eaux n'est pas seulement qualitatif, il est surtout quantitatif. **L'objectif de ce problème est de savoir si l'eau minérale analysée par un technicien chimiste répond à un des critères de potabilité imposés à l'eau du robinet.**

Les eaux minérales

Les eaux minérales sont des eaux de source qui présentent des propriétés particulières : elles contiennent des minéraux et des oligo-éléments qui peuvent leur conférer certaines vertus thérapeutiques. En France, une eau ne peut être qualifiée de « minérale » que si elle a été reconnue par l'Académie Nationale de Médecine.

Cependant, les eaux minérales n'obéissent pas aux normes de potabilité des eaux du robinet ou des eaux de source.

Une eau minérale ne respecte donc pas forcément les critères d'une eau potable.

Une eau minérale n'en est pas pour autant impropre à la consommation. Ses qualités thérapeutiques proviennent même de sa forte minéralisation.

Concentration massique en mg.L^{-1} de quelques ions dans une eau minérale (précision à 5 %)	Contrex	Évian	Courmayeur	Volvic
Sodium Na^+	9,1	5	1	9,4
Calcium Ca^{2+}	486	78	517	9,9
Magnésium Mg^{2+}	84	24	67	6,1
Hydrogénocarbonate HCO_3^-	403	357	168	65,3

Données :

• Titre alcalimétrique et titre alcalimétrique complet

Dans les eaux minérales destinées à l'alimentation, l'alcalinité (synonyme de basicité) est principalement due à la présence d'ions carbonate CO_3^{2-} et hydrogénocarbonate HCO_3^- .

L'alcalinité d'une eau est déterminée à l'aide de titrages réalisés avec un acide fort.

Par convention, on exprime cette alcalinité par le Titre Alcalimétrique (TA) et par le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) ; ces deux titres sont exprimés en degré français (°f).

Le TA d'une eau permet de connaître la teneur d'une eau en ions carbonate et en bases fortes grâce à un titrage en présence de phénolphthaléine.

Le TAC permet de connaître la teneur d'une eau en bases fortes, en ions carbonate et hydrogénocarbonate grâce à un titrage en présence de vert de bromocrésol rhodamine.

Le TAC, exprimé en degrés français (°f), est la valeur du volume d'acide (exprimée en mL) à une concentration molaire $C_A = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions oxonium H_3O^+ nécessaire pour doser 100,0 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol rhodamine.

Le TAC peut être déterminé aisément dans le cas d'une eau minérale dont le pH est inférieur à 8,2 car, dans ce cas, l'eau contient uniquement comme bases des ions HCO_3^- et ne contient pratiquement pas d'ions carbonate CO_3^{2-} . Pour cette eau, une valeur de TAC d'un degré français (1°f) équivaut alors à $12,2 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-).

Le TAC doit être inférieur à 50°f pour une eau potable.

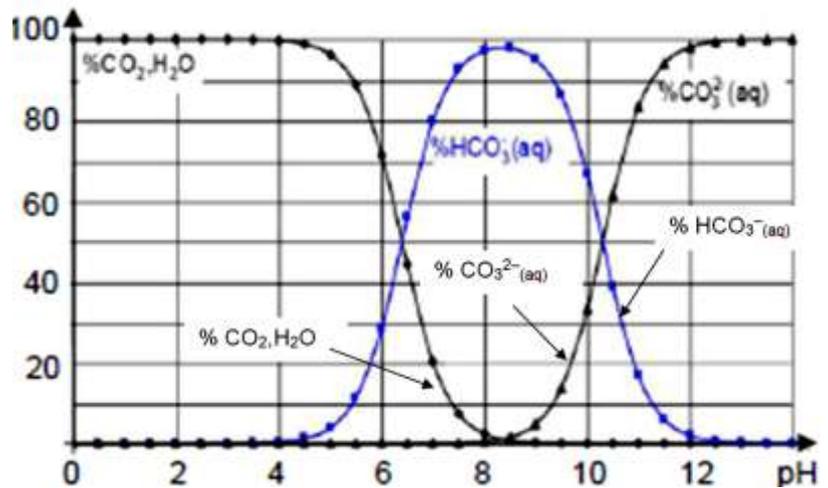
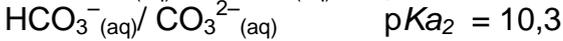
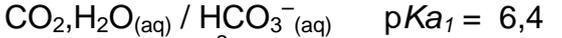
• Zone de virages de quelques indicateurs colorés

Indicateur coloré	Couleur		Zone de virage	Largeur de la zone de virage
	Forme acide	Forme basique		
Bleu de bromophénol	Jaune	Bleu	3,1 – 4,5	2,4
Vert de bromocrésol rhodamine	Jaune	Bleu	3,8 – 5,4	1,6
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 – 7,6	1,6
Phénolphthaléine	incolore	Rose	8,2 – 10,0	1,8

- Masse molaire des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- : $M = 61,0 \text{ g.mol}^{-1}$

- Diagramme de distribution, en fonction du pH, des différentes espèces chimiques des couples acide/base dans lesquels sont engagés les ions hydrogénocarbonate et carbonate

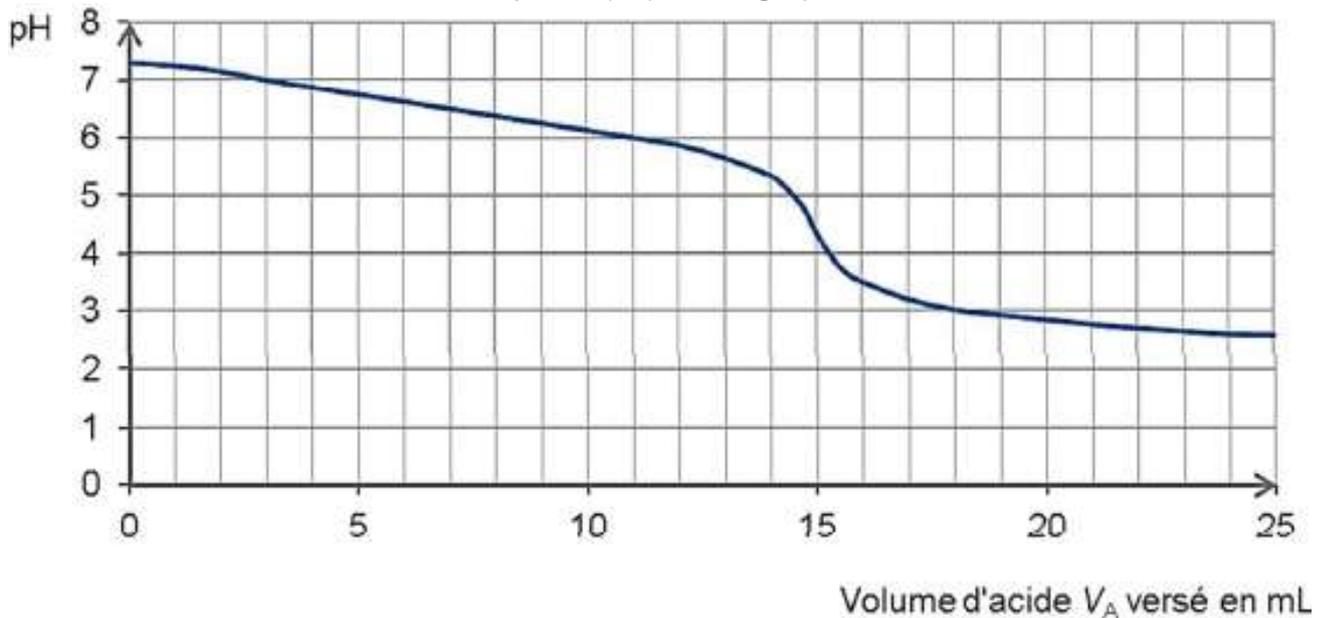
Couples acido-basiques et pK_a :



- Analyse de l'eau minérale réalisée par le technicien chimiste

Le titrage a été effectué sur un échantillon prélevé de volume $V = 50,0 \text{ mL}$ d'eau minérale à étudier. Cet échantillon a été titré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_A = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions H_3O^+ .

Le suivi par pHmétrie de ce titrage a amené le technicien chimiste à tracer la courbe d'évolution du pH en fonction du volume d'acide versé $pH = f(V_A)$ sur le graphe ci-dessous.



Questions préalables

1. Justifier, à l'aide des données et des connaissances acquises, l'affirmation qui figure dans les données sur le TAC : « On détermine le TAC si le pH d'une eau est inférieur à 8,2 car dans ce cas, l'eau contient pratiquement et uniquement des ions HCO_3^- et ne contient pratiquement pas d'ions carbonate CO_3^{2-} ».

2. Écrire l'équation de la réaction du titrage réalisé par le technicien et justifier le choix du vert de bromocrésol rhodamine comme indicateur coloré pour doser les ions hydrogénocarbonate dans cette eau.

Problème

Quelle est l'eau minérale analysée ? Celle-ci satisfait-elle au critère de potabilité imposé à l'eau du robinet ?

L'analyse des données ainsi que la démarche suivie sont évaluées et nécessitent d'être correctement présentées.