

**OBJECTIFS**

- Déterminer la concentration molaire en ions sulfate dans une eau minérale en utilisant une réaction de précipitation.
- Déterminer la concentration en ions calcium et magnésium dans une eau minérale en utilisant une réaction de complexation.

**I. TITRAGES DES IONS SULFATE DANS UNE EAU MINÉRALE PAR CONDUCTIMÉTRIE****a. Réaction de précipitation**

Un **précipité** est un solide peu soluble dans l'eau, généralement obtenu par réaction entre un anion et un cation.

**b. Réaction de dosage**

- Introduire environ **1 mL** d'une solution de sulfate de sodium à **0,10 mol.L<sup>-1</sup>** dans un tube à essais, puis ajouter quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum à **0,01 mol.L<sup>-1</sup>**.
- 1. *Noter les observations (schéma), puis écrire l'équation de la réaction de précipitation et donner l'expression de sa constante d'équilibre.*

**c. Protocole expérimental**

- Remplir une burette graduée avec une solution de chlorure de baryum de concentration **c<sub>2</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>**.
- Prélever avec une éprouvette graduée un volume **V<sub>1</sub> = 200,0 mL** d'eau minérale San Pellegrino et la verser dans un bécher.
- Après étalonnage, placer la sonde du conductimètre dans le bécher. Mettre en place l'agitateur magnétique.
- Ajouter la solution de chlorure de baryum, millilitre par millilitre, et mesurer la conductivité  $\sigma$  après chaque ajout. Noter vos résultats dans un tableau de mesures. Continuer l'opération jusqu'à **V<sub>2</sub> = 25,0 mL**.

Volume (mL)	0												
$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )													
Volume (mL)													
$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )													

- Tracer le graphique  $\sigma = f(V_2)$ .

**d. Exploitation des résultats**

2. *Avez-vous réalisé un dosage par étalonnage ou un dosage par titrage ?  
Si le dosage était par étalonnage : quelle est la grandeur physique mesurée ?  
Si le dosage était par titrage : était-ce un titrage direct ou indirect ? Acido-basique, d'oxydoréduction, par précipité, par complexation ?*
3. *Quel est le réactif titré ? Le réactif titrant ?*
4. *D'après l'équation de la réaction de précipitation, définir l'équivalence, puis écrire la relation entre les quantités de matière initiale introduite lorsque l'équivalence est atteinte.*
5. *À l'aide des indications figurant sur l'étiquette de la bouteille, faire l'inventaire de toutes les espèces chimiques présentes en solution dans le bécher avant et après l'équivalence*
6. *En négligeant la dilution, expliquer comment évoluent les concentrations des différentes espèces ioniques avant et après l'équivalence.*
7. *Justifier alors l'existence de deux portions de droite sur le graphique  $\sigma = f(V_2)$ .*
8. *Comment peut-on repérer l'équivalence sur ce graphique ? Quelle est la valeur du volume  $V_{2E}$  versé à l'équivalence ?*
9. *En déduire la valeur de la concentration en ions sulfate  $c_1$ , puis la concentration massique  $t(\text{SO}_4^{2-})$ . Comparer les résultats obtenus avec l'indication de l'étiquette.*

## II. TITRAGE DES IONS CALCIUM ET MAGNÉSIUM DANS UNE EAU MINÉRALE PAR COMPLEXATION

### a. Réaction de complexation.

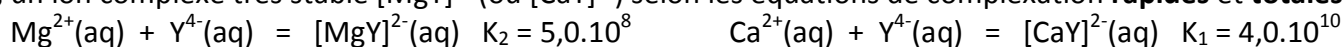
Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un **cation central** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.

#### Exemple :

- Ion central :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ...
- Ligand :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$  ...
- Complexe :  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ...

### b. Étude préparatoire

L'ion magnésium (ou l'ion calcium) donne avec l'E.D.T.A. (ion **ÉthylèneDiamineTétraAcétate**), noté  $\text{Y}^{4-}$  dans ce cas, un ion complexe très stable  $[\text{MgY}]^{2-}$  (ou  $[\text{CaY}]^{2-}$ ) selon les équations de complexation **rapides** et **totales** :



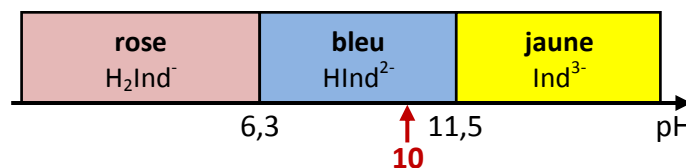
→ Verser dans un tube à essais **2 mL** de solution tampon de **pH = 10**. Celle-ci permet de maintenir le pH de la solution à 10 quelles que soient les autres espèces chimiques ajoutées.

→ Ajouter **1 mL** de solution contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis **1 mL** de solution d'E.D.T.A. à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Des ions complexes  $[\text{MgY}]^{2-}$  incolores se sont formés.

#### 10. Préciser la nature du ligand et de l'ion central.

Compte tenu de l'absence de teinte de l'ion complexe formé, le repérage de l'équivalence nécessite l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

→ Dans deux tubes à essais, verser environ **2 mL** de solution tampon de **pH = 10** et ajouter quelques gouttes d'une solution de *noir ériochrome T* (NET) en solution dans l'éthanol.



Domaine de prédominance des espèces conjuguées du NET

#### 11. Noter vos observations. Sont-elles en accord avec le diagramme de prédominance ? Préciser sous quelle forme se trouve le NET.

→ L'un des tubes servira de témoin. Dans l'autre, ajouter **1 mL** de solution d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , puis agiter. *Noter vos observations.* Une réaction de complexation a lieu entre les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et le NET.

#### 12. Écrire l'équation de la réaction de complexation et préciser la nature du ligand et de l'ion central. Quelle est l'espèce chimique responsable de la coloration observée ?

→ Ajouter ensuite gouttes à gouttes la solution d'E.D.T.A. à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et agiter. *Noter vos informations.*

#### 13. Au cours de cet ajout, l'ion complexe $[\text{MgY}]^{2-}$ peut se former par réaction entre l'ion $\text{Y}^{4-}$ et le complexe $\text{Mg}(\text{HInd})$ . Écrire l'équation de la réaction correspondante.

#### 14. Comment interpréter à l'aide de ces deux réactions, les observations expérimentales ?

*Préciser quelle est la réaction qui a d'abord lieu et interpréter le changement de teinte observé.*

#### 15. En admettant que la coloration bleue apparaît lorsque tous les ions magnésium de la solution étudiée ont été complexés par l'E.D.T.A., montrer que le NET peut servir d'indicateur de fin de réaction pour ce titrage.

### c. Protocole expérimental

→ Remplir une burette graduée avec une solution d'E.D.T.A. de concentration  $c_2 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ .

→ Prélever, avec une pipette jaugée, un volume  $V_1 = 25,0 \text{ mL}$  d'eau minérale Gerolsteiner et le verser dans un bécher. Ajouter environ **10,0 mL** de solution tampon de **pH = 10** mesurés avec une éprouvette, puis une dizaine de gouttes de solution de NET.

→ Installer le dispositif de dosage et l'agitateur magnétique.

→ Ajouter la solution d'E.D.T.A. dans le bécher jusqu'au virage au bleu de la solution. *Noter la valeur  $V_{2E}$  du volume de solution d'E.D.T.A. versé à l'équivalence, puis effectuer un second titrage pour déterminer avec plus de précision cette valeur.*

### c. Exploitation des résultats

#### 16. Quelle relation existe-t-il, à l'équivalence, entre la quantité d'E.D.T.A. versé et les quantités initiales d'ions $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ ?

#### 17. En déduire la valeur de la somme des concentrations en $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ dans l'eau minérale.

#### 18. Comparer cette valeur à celle déduite des indications figurant sur l'étiquette.



**Composition en mg/L**

Sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) = 445,0	Sodium ( $Na^+$ ) = 33,6
Bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) = 239,0	Silice ( $SiO_2$ ) = 7,6
Calcium ( $Ca^{2+}$ ) = 179,0	Strontium ( $Sr^{2+}$ ) = 3,0
Chlorure ( $Cl^-$ ) = 54,8	Nitrate ( $NO_3^-$ ) = 2,9
Magnésium ( $Mg^{2+}$ ) = 52,0	Potassium ( $K^+$ ) = 2,5
<b>pH = 7,7</b>	Résidu sec à 180°C = 948



**Composition en mg/L**

Sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) = 20	Sodium ( $Na^+$ ) = 12
Bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) = 652	Potassium ( $K^+$ ) = 3
Calcium ( $Ca^{2+}$ ) = 140	
Chlorure ( $Cl^-$ ) = 9	
Magnésium ( $Mg^{2+}$ ) = 49	