

Devoir du samedi 22 mars 2017

Le calcium est un élément relativement abondant tant dans l'écorce terrestre que dans les êtres vivants. La majorité des questions sont indépendantes.

I Propriétés de l'élément calcium

1) Donner la configuration électronique, dans son état fondamental, de l'atome de calcium Ca (numéro atomique $Z = 20$). Dans quelle colonne de la classification périodique se trouve l'élément calcium ? Quel nom portent les éléments de cette famille chimique ?

2) A quel ion stable peut-il mener ? Justifier.

II Test à l'eau de chaux

L'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}_{(s)}$ réagit totalement sur l'eau pour donner l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ assez soluble.

Données : Calcaire CaCO_3 $pK_s = 8,3$ (donne Ca^{2+} et CO_3^{2-}) hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $pK_s' = 5,4$
Dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$
Solubilité de $\text{CO}_{2(g)}$: $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = 3 \cdot 10^{-2}$

1) Exprimer K_s , K_s' , K_{a1} , K_{a2} et K° en fonction des concentrations et pressions partielles à l'équilibre des espèces.

2) Déterminer la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

3) Pour détecter rapidement la présence de CO_2 dans un gaz, on fait barboter celui-ci dans une solution d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) préparée à la limite de saturation. La solution se trouble en présence de CO_2 .

a) Expliquer succinctement pourquoi le précipité formé est nécessairement CaCO_3 et non $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b) Ecrire la réaction prépondérante bilan intervenant dans ce processus et calculer sa constante d'équilibre.

c) Quelle pression partielle de CO_2 est détectable ? Justifier et commenter.

III Etude de la dureté d'une eau

L'eau contient un certain nombre d'ions, dont les ions calcium et magnésium. On appelle «dureté d'une eau» la grandeur sans dimension d définie en fonction des concentrations molaires en ions calcium et magnésium (exprimées en mol.L^{-1}) par la relation suivante :

$$d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{1,0 \cdot 10^{-4}}$$

L'eau est considérée comme dure si $d \geq 30$.

1) Dosage des ions calcium et magnésium

On utilise un dosage complexométrique par l'EDTA, dans un milieu tamponné à $\text{pH} = 9$ environ. On dose les deux ions simultanément selon le protocole suivant :

- Pipeter exactement $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$ de l'eau étudiée et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL.
- Ajouter la solution tampon.
- Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET) de telle sorte que la solution soit colorée de manière soutenue tout en laissant encore la lumière traverser la solution (indicateur coloré).
- Doser la solution obtenue par l'EDTA à $C_I = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. On repère pour l'expérience ainsi réalisée $V_I = 10,7 \text{ mL}$.

L'EDTA (ou éthylène diammine tétraacétate) est une tétrabase, notée Y^{4-} , associée au tétraacide H_4Y . À $\text{pH} = 9$, Y^{4-} est considérée, pour simplifier dans ce dosage, comme la forme majoritaire.

Le NET donne en présence d'ions Mg^{2+} une coloration rouge due à la formation d'un complexe coloré. En l'absence d'ions Mg^{2+} , et dans le domaine de pH considéré, la couleur d'une solution contenant du NET est bleue. On supposera que l'eau étudiée contient suffisamment d'ions Mg^{2+} pour que le changement de couleur serve d'indication de dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} .

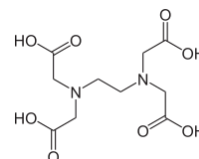
a) L'EDTA sous sa forme H_4Y a la formule ci-contre :

Dessiner et qualifier le ligand Y^{4-} et dessiner schématiquement ce ligand autour de l'ion Ca^{2+} .

b) Qu'est ce qu'une solution tampon ? Comment fabriquer le tampon nécessaire à ce titrage sachant

qu'on a à disposition une solution de soude, une solution d'acide chlorhydrique, une solution d'ammoniac NH_3 (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pK_a égal à 9,2) et une solution d'acide éthanóique CH_3COOH (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ de pK_a égal à 4,8), chacune de ces solutions ayant même concentration relativement élevée ?

c) L'eau dosée est-elle dure ? On exprimera, à l'équivalence, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eau}}$ en fonction de C_I , V_I et V_{eau} .



2) Dosage sélectif des ions Ca^{2+}

Sur un nouvel échantillon d'eau de $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$, on ajoute de la soude à 5 mol.L^{-1} jusqu'à $\text{pH} = 12$ environ. On ajoute un peu de NET et on dose l'échantillon par l'EDTA comme précédemment. On mesure un nouveau volume équivalent $V_2 = 4,3 \text{ mL}$.

1) Afin de justifier le choix du pH auquel ce nouveau dosage a lieu, on se propose d'établir un diagramme d'existence de deux précipités en fonction du pH. On considère une solution pour laquelle $[\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume de la soude pour rendre la solution de plus en plus basique.

a) Déterminer les pH d'apparition des deux précipités $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. On donne pour $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{p}K_{S1} = 5,4$ et pour $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ $\text{p}K_{S2} = 10,6$.

b) En déduire les diagrammes d'existence des deux précipités. Pourquoi sont-ce des diagrammes d'existence et non de prédominance ? Conclure.

2) L'EDTA est la tétrabase du tétraacide H_4Y dont les $\text{p}K_a$ valent 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3. Donner le diagramme de prédominance de cet acide et donner l'équation du titrage en justifiant.

3) Pour l'eau étudiée, calculer $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}}$.