

DOSAGES DES IONS Ca^{2+} ET Mg^{2+} AGREGATION 2006

Données relatives à l'ensemble du sujet

Constantes physiques :

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques et masses molaires (g.mol^{-1}) :

Elément	H	O
Numéro atomique	1	8
Masse molaire	1,0	16,0

Unité :

Debye : $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

Données sur la molécule d'eau :

Angle entre les deux liaisons OH, $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$, noté α , $\alpha = 104,5^\circ$

Longueur de la liaison OH : $d_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$

Enthalpie standard de sublimation de la glace III : $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 51 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide à 298 K : $\mu = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Données sur la molécule de cyclohexane :

Densité par rapport à l'eau du cyclohexane liquide à 298 K : $d = 0,779$

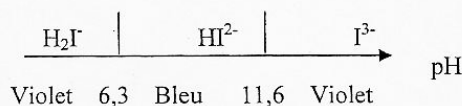
Masse molaire du cyclohexane : $M = 84,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Données sur quelques solvants :

Solvant	Permittivité relative ϵ_r	Moment dipolaire en D
H_2O	78,4	1,85
Benzène	2,28	0
Acide acétique	6,15	1,71

Constantes d'acidité à 298 K :

- Acide éthylènediaminetétraacétique : H_4Y de pK_{ai} : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3
- Couple $\text{NH}_4^+(\text{aq}) / \text{NH}_3(\text{aq})$: $\text{pK}_a = 9,2$
- NET : Noir Eriochrome T, triacide dont une partie du diagramme de prédominance est le suivant :



Constantes de dissociation à 298 K :

- Ligand Y^{4-}

	$[\text{MgY}]^{2-}$	$[\text{CaY}]^{2-}$	$[\text{NiY}]^{2-}$	$[\text{HgY}]^{2-}$
pK_d	8,7	10,7	18,6	21,0

- Ligand I^{3-} du NET :

	$[\text{CaI}]^-$	$[\text{MgI}]^-$	$[\text{NiI}]^-$
pK_d	5,4	7,0	21

On précise que $[\text{MgI}]^-$ et $[\text{CaI}]^-$ sont de couleur rouge violacé.

Potentiel standard à 298 K et à $\text{pH} = 0$:

couple $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) / \text{Hg}(\text{l})$ $E^\circ = 0,86 \text{ V}$

couple $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$ $E^\circ = 0,96 \text{ V}$

2 Dosage du calcium ou du magnésium dans une solution aqueuse

2.1 Préparation d'une solution tampon ammoniacal

- 2.1.1 Donner la définition d'une solution tampon acido-basique et préciser ses propriétés.
- 2.1.2 Donner la définition du pK_a d'un couple acido-basique puis l'appliquer aux couples de l'eau.
- 2.1.3 Donner une définition précise du pH en indiquant la signification de tous les termes utilisés. Justifier la définition proposée aux élèves au niveau d'une classe de l'enseignement secondaire.
- 2.1.4 A partir d'une solution d'ammoniac et d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer les volumes d'acide, V_a , et de base, V_b , nécessaires à la réalisation de $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'une solution tampon de $\text{pH} = 9,5$.

2.2 Dosage du magnésium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de magnésium. Le mode opératoire suivant est proposé.

Mode opératoire 1

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (noté EDTA) de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au $1/20$ de cm^3 .

Dans un bécher, verser :

- une prise d'essai de $V_1 = 25,00 \text{ cm}^3$ de la solution de nitrate de magnésium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal $\text{pH} \approx 9,5$
- $0,1 \text{ g}$ de NET dans NaCl (une pointe de spatule)

Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{el} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

- 2.2.1 Ecrire la formule semi-développée de l'acide éthylènediaminetétraacétique.
- 2.2.2 Pourquoi utilise-t-on le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique dans le dosage proposé ?
- 2.2.3 Quelle est la particularité du ligand Y^{4-} ? Donner la géométrie du complexe $[\text{MgY}]^{2-}$.
- 2.2.4 Définir succinctement la notion de réaction prépondérante.
- 2.2.5 Ecrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu dans le bécher, avant l'ajout d'EDTA, pendant l'ajout d'EDTA avant l'équivalence, puis celle qui permet de visualiser l'équivalence et préciser à chaque fois les espèces colorées présentes ainsi que leur couleur. On rappelle que l'EDTA est sous la forme H_2Y^{2-} dans la burette.
- 2.2.6 Comment visualise-t-on l'équivalence ?
- 2.2.7 Un professeur propose à ses élèves quelques expériences en tube à essais décrites dans un tableau consigné en annexe, à rendre avec la copie. Acheter de remplir le tableau. Interpréter ces expériences et montrer leur intérêt.

- 2.2.8 Définir la notion d'équivalence lors d'un dosage quelconque.
- 2.2.9 Un élève a consigné dans sa copie les résultats de ses mesures de la façon présentée ci-après.

Extrait d'une copie :

V_{e1} (cm ³)	10,30	10,4
-----------------------------	-------	------

Volume retenu : $V_{e1} = 10,35$

Concentration retenue : $C_1 = 0,021 \text{ mol.L}^{-1}$

Proposer toutes les annotations que vous seriez susceptible de porter sur sa copie. La partie théorique afférente au sujet a été rédigée au préalable, seule la partie résultat est donc à considérer.

- 2.2.10 Peut-on doser une solution d'ion nickel Ni^{2+} par cette méthode et avec cet indicateur ? Justifier votre réponse.
- 2.2.11 La solution tampon préparée à la question 2.1.4 a un pouvoir tampon $\beta = 7,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Est-elle adaptée au dosage proposé ? Justifier votre réponse.

2.3 Dosage du calcium

On souhaite doser une solution aqueuse de nitrate de calcium. Deux modes opératoires sont proposés.

Mode opératoire 2

Placer la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une burette au 1/20 de cm³.

Dans un bécher, verser :

- $V_2 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution de nitrate de calcium à doser
- 10 cm^3 de tampon ammoniacal de pH $\approx 9,5$
- 10 gouttes de solution d'ion $[\text{MgY}]^{2-}$
- une pointe de spatule de NET

Verser la solution d'EDTA disodique jusqu'à l'équivalence. Soit V_{e2} le volume équivalent. Procéder à deux dosages concordants. Le dosage a une précision évaluée à 1 %.

- 2.3.1 Ecrire, **en milieu tampon ammoniacal**, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu successivement au cours de l'ajout des réactifs dans le bécher puis au cours du dosage, en justifiant l'ordre proposé. On suppose que le NET est introduit en défaut par rapport à $[\text{MgY}]^{2-}$.
- 2.3.2 Montrer que l'introduction de $[\text{MgY}]^{2-}$ ne perturbe pas le dosage. Pourquoi parle-t-on de dosage par substitution ?
- 2.3.3 Un élève a trouvé les résultats consignés ci-dessous.

V_{e2} (cm ³)	10,30	10,50
-----------------------------	-------	-------

Le dosage ayant une précision évaluée à 1%, ces mesures sont-elles concordantes ? Justifier.

- 2.3.4 Calculer la concentration molaire volumique en ion calcium Ca^{2+} .

- 2.3.5 Justifier, compte tenu du document 1, la nécessité d'introduire dans le milieu les ions $[\text{MgY}]^{2-}$.

Mode opératoire 3

Dans un bécher introduire :

- $V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution S de nitrate de calcium
- environ 25 cm^3 de tampon ammoniacal molaire à $\text{pH} \approx 9,5$
- une goutte de complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$
- environ 100 mL d'eau permutée.

Installer une électrode au calomel saturé et une électrode à cupule de mercure.

Remplir la burette au $1/20$ de cm^3 avec la solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique de concentration $C_{\text{EDTA}} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tracer les variations de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes en fonction du volume d'EDTA disodique versé.

Repérer le volume équivalent en utilisant une courbe dérivée. Soit V_{eq} le volume équivalent.

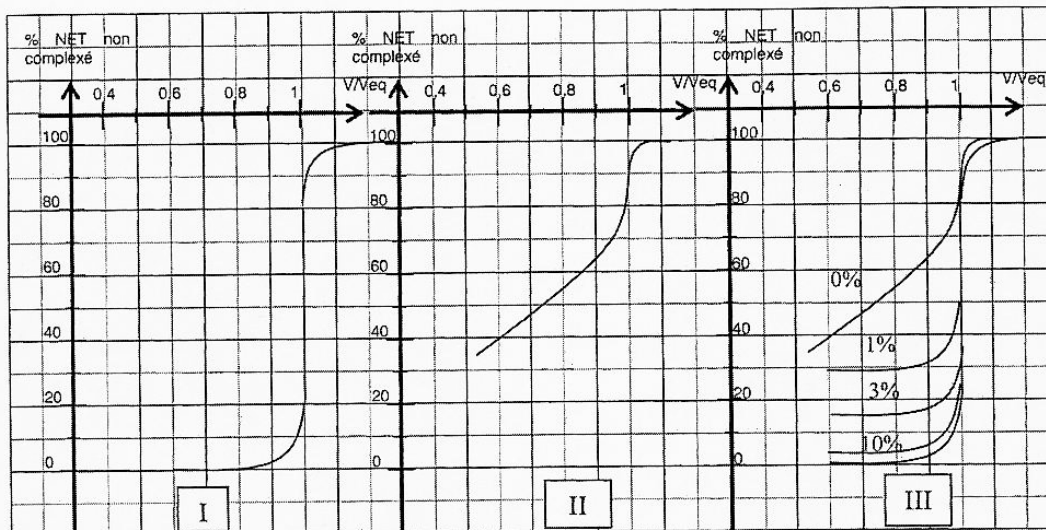
2.3.6 Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

2.3.7 Exprimer le potentiel de Nernst E pris par l'électrode indicatrice choisie. Justifier que l'on puisse considérer que la concentration en $[\text{HgY}]^{2-}$ soit constante au cours du dosage. Montrer que dans les conditions de l'expérience, le potentiel E est fonction de la concentration en ions Y^{4-} .

2.3.8 En déduire que E est fonction du rapport $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$. Dessiner alors, en la justifiant mais sans calcul, l'allure de la courbe obtenue.

2.3.9 Etablir la relation permettant de calculer la concentration molaire volumique en ions calcium.

Document 1



Virage de l'indicateur NET au cours du dosage direct à $\text{pH} = 10$:

(I) de Mg^{2+} , (II) de Ca^{2+} , (III) de Ca^{2+} en présence de $[\text{MgY}]^{2-}$ (sur chaque courbe est noté le pourcentage en mol introduit par rapport à la quantité de Ca^{2+})

En abscisse : rapport V/V_{eq} de solution d'EDTA versée