

Question simple :

Mise en solution d'un solide ionique.

On pourra avantageusement prendre l'exemple du carbonate de calcium CaCO_3 .

Question ouverte :

Une coquille de l'œuf d'oiseau et les membranes coquillières qui la supportent renferment en moyenne 1,6 % d'eau, 3,3 à 3,5 % de matière organique et 95 % de matière minérale.¹



La coquille elle-même (sans sa cuticule) est composée majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 (environ 94 %) et d'une faible proportion de constituants organiques (2,3 %) inclus dans la partie minéralisée. Elle contient 37,5 % de calcium et 58 % de carbonate mais également du magnésium et du phosphore, ce dernier étant concentré dans les couches superficielles. Elle contient enfin de nombreux oligoéléments dont du manganèse ($7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dont l'apport alimentaire chez la poule favorise la solidité de la coquille probablement en influençant sa structure cristalline.

Proposer une méthode permettant de déterminer les teneurs en calcium et en carbonate dans une coquille d'œuf.

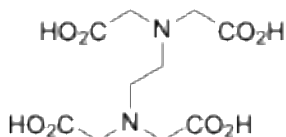
¹ Tous les pourcentages donnés sont des pourcentages en masse.

DOCUMENTS A DISPOSITION PENDANT LE TEMPS DE PRÉPARATION

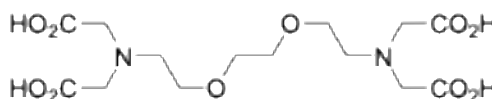
Document 1 : Données physico-chimiques de divers ligands

L'EDTA et l'EGTA :

L'EDTA et l'EGTA sont deux ligands polydentates susceptibles de former des complexes avec différents cations tels que le sodium, le magnésium et le calcium. Ce sont des espèces acides dont les formes les plus acides, notées H_4Y par exemple, et les pK_a associés sont donnés ci-dessous.



EDTA



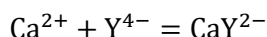
EGTA

$pK_{a,i}$ (EDTA) : 2 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3

$pK_{a,i}$ (EGTA) : 2 ; 2,7 ; 8,9 ; 9,4

Ces ligands peuvent complexer, sous leur forme basique notée Y^{4-} , un métal M^{z+} pour former un complexe incolore du type $MY^{(4-z)-}$.

On peut prendre l'exemple de la complexation du calcium Ca^{2+} :



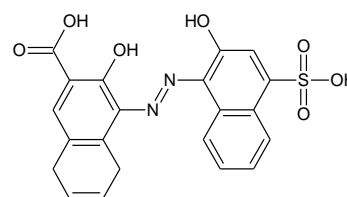
Constantes de formation globales de divers complexes à 298 K :

$\log(\beta)$	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
EDTA	1,9	8,7	10,7
EGTA	1,4	5,2	10,9

L'indicateur de Patton et Reeder :

L'indicateur de Patton et Reeder est un tétraacide organique de formule notée H_4R .

Il est commercialisé sous sa forme acide et complexe les ions Ca^{2+} .



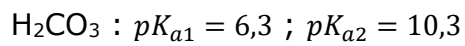
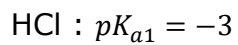
Indicateur de Patton et Reeder
(forme H_4R)

Diagramme de prédominance de l'indicateur de Patton et Reeder :

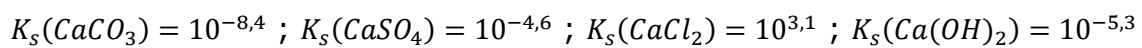
pH	0	1,5	3,8	9	13,5	14
forme	H_4R	H_3R^-	H_2R^{2-}	HR^{3-}	R^{4-}	
couleur	rouge			bleu	rose	
Formation du complexe	$Ca^{2+} + R^{4-} = CaR^{2-}$ (rouge)			$\beta (CaR^{2-}) = 10^{6,0}$		

Document 2 : Constantes thermodynamiques d'équilibre à 298 K

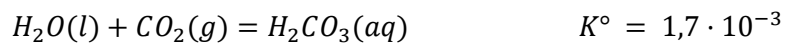
Constantes d'acidité :



Produits de solubilité :



Dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau :



Document 3 : Masses molaires (g·mol⁻¹)

H : 1,0

C : 12

N : 14

O : 16

Mg : 24

Ca : 40

DOCUMENTS SUPPLÉMENTAIRES

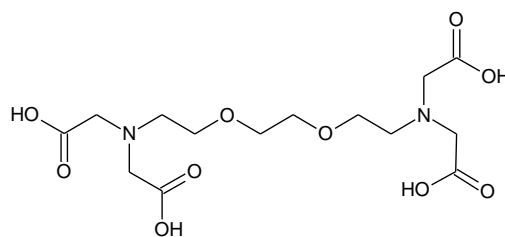
Document 4 : Indicateurs colorés

Phénolphtaléine	$pK_a = 9,6$	Zone de virage : 8,3 – 10,0
Bleu de bromothymol	$pK_a = 6,8$	Zone de virage : 6,0 – 7,6
Hélianthine	$pK_a = 3,7$	Zone de virage : 3,0 – 4,5

Document 5 : Caractérisation de l'EGTA

L'EGTA (acide egtazique) est un tétraacide organique de formule notée ici H_4Y .

Les solutions d'EGTA sont incolores en présence de calcium, de magnésium ou de sodium. L'EGTA commercial est disponible sous la forme de sel de tétrasodium (Na_4Y) ou sous la forme du tétraacide.



EGTA (forme H_4Y)

Diagramme de prédominance de l'EGTA :

pH	0	2,0	2,7	8,9	9,4	14
forme	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}	
couleur	incolore					

Document 6 : Détermination de la teneur en carbonate dans la coquille d'œuf

Après avoir retiré la peau intérieure d'une coquille d'œuf, on introduit exactement 1,050 g de coquille d'œuf dans un bécher. On ajoute alors 25,0 mL d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avant de mettre sous agitation.

On titre ensuite cette solution par une solution de soude (Na^+, OH^-) de concentration $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume équivalent, repéré à l'aide d'une méthode adaptée, est de 12,2 mL.

Document 7 : Détermination de la teneur en calcium dans la coquille d'œuf

Après avoir retiré la peau intérieure d'une coquille d'œuf, on introduit exactement 1,050 g de coquille d'œuf dans un bécher. On ajoute alors 25,0 mL d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avant de mettre sous agitation.

On ajoute en goutte-à-goutte une solution de soude (Na^+, OH^-) jusqu'à neutralisation, puis 20 mL d'une solution tampon à $\text{pH} = 10$.

On titre ensuite ce mélange par une solution d'EGTA de concentration $5,00\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On obtient un volume équivalent de 18,6 mL.