

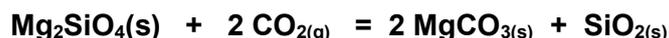
La magnésite

Question simple :

Définir la notion de complexation. Donner des exemples et une application à un dosage.

Question ouverte :

La magnésite (variété de carbonate de magnésium) se forme en profondeur dans les sous-sol basaltiques, en Islande entre autres, par action du dioxyde de carbone gazeux sur la forstérite (silicate de magnésium), pour des pressions allant de 1 à 30 bars, selon la réaction bilan :



- 1) Faire une estimation de l'intervalle de profondeurs dans le sol islandais, dans lequel a lieu la formation de la magnésite.
- 2) La magnésite est une variété hydratée de carbonate de magnésium solide : $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Proposer un protocole permettant de déterminer x.

Document 1

Données à 298 K

Espèce	Mg_2SiO_4 (s)	CO_2 (g)	MgCO_3 (s)	SiO_2 (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-2170	-394	-1090	-905
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	95,0	214	65,5	43,4

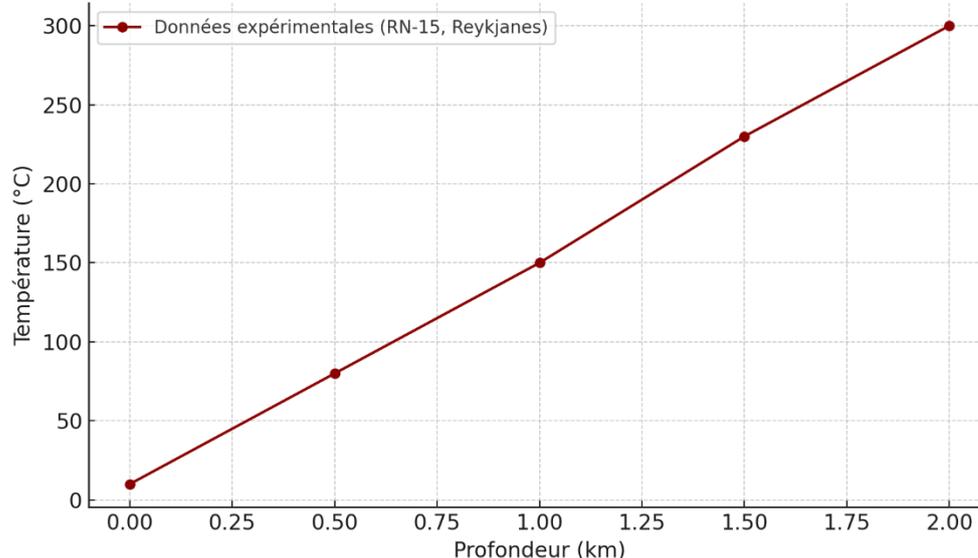
Constantes d'acidité K_A : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_A = 6,3$ $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_A = 10,3$

Produits de solubilité K_S : $\text{MgCO}_3(\text{s})$: $\text{p}K_S = 5,1$ $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$: $\text{p}K_S = 11,4$

Masses atomiques molaires (en g.mol⁻¹) : H : 1 C : 12 O : 16 Mg : 24,3

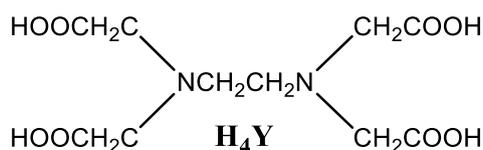
Document 2 : gradient géothermique de la terre en Islande.

Profil de température mesuré dans un puits géothermique islandais (RN-15)



Document 3 : l'EDTA

L'EDTA est la tétrabase Y^{4-} dérivée de l'acide éthylènediaminetétracétique (H_4Y).



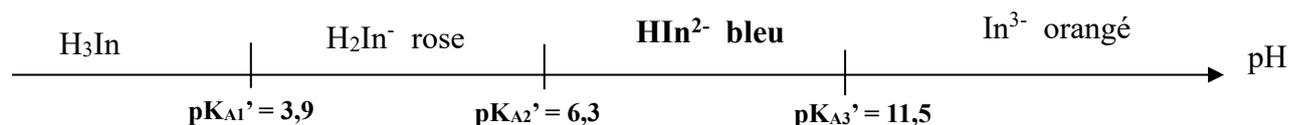
H_4Y : **tétraacide** ($pK_{A1} : 2,0$; $pK_{A2} : 2,7$; $pK_{A3} : 6,2$; $pK_{A4} : 10,3$). L'EDTA est commercialisée sous forme de sel dissodique Na_2H_2Y .

La tétrabase Y^{4-} est un **ligand hexadentate** qui forme des complexes avec de nombreux cations métalliques, entre autres Mg^{2+} :

Constante de formation de MgY^{2-} : $\beta_1 = 10^{8,7}$

Document 4 : le noir eryochrome T (NET)

Il s'agit d'un indicateur coloré dont les différentes formes acido-basiques ont des couleurs différentes en solution aqueuse.



Sa forme totalement déprotonée In^{3-} forme un complexe stable $MgIn^-$ de couleur **rose** violacée avec le cation magnésium ;

Constante de formation de $MgIn^-$: $\beta_2 = 10^7$.

Document supplémentaire : Protocole de dosage du magnésium par l'EDTA.

- Dissoudre sous agitation $m = 0,2$ g de magnésite solide dans un erlenmeyer contenant 200 mL d'eau distillée. Ajouter 10 mL de tampon ammoniacal $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.
- Ajouter quelques gouttes d'une solution de noir éryochrome T.
- Verser la solution d'E.D.T.A. (sous forme $2Na^+ + H_2Y^{2-}$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans la burette jusqu'au changement de coloration de la solution. Effectuer d'abord un premier dosage en versant rapidement le réactif à la burette puis deux dosages précis en versant le réactif goutte à goutte dès que l'on se rapproche de l'équivalence. Le volume équivalent relevé est de 14,5 mL.

Corrigé : La magnésite

1°) LAM appliquée à l'équilibre de formation de la magnésite : $Q = \frac{P^{o2}}{P_{CO_2}^2} = K^\circ$

Limites de l'intervalle cherché obtenues à partir des valeurs limites de P_{CO_2} associées chacune à une profondeur donc à une température :

$$P_{CO_2} = 1 \text{ bar} \Rightarrow K^\circ(T_1) = 1 \text{ et } P_{CO_2} = 30 \text{ bars} \Rightarrow K^\circ(T_2) = 1,11 \cdot 10^{-3}$$

Relation entre K° et T à partir de $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$ en supposant $\Delta_r H$ et $\Delta_r S^\circ$ constantes (approximation d'Ellingham).

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{MgCO_3} + \Delta_f H^\circ_{SiO_2} - \Delta_f H^\circ_{Mg_2SiO_4} - 2\Delta_f H^\circ_{CO_2} = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ_{MgCO_3} + S_m^\circ_{SiO_2} - S_m^\circ_{Mg_2SiO_4} - 2S_m^\circ_{CO_2} = -348,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

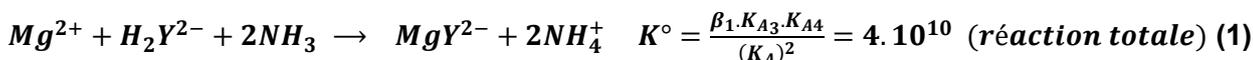
$$T_1 = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K^\circ(T_1)} = 364,3 \text{ K} = 91,3 \text{ }^\circ\text{C} \text{ température relevée à environ 500 m de profondeur (Doc 2)}$$

$$T_2 = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K^\circ(T_2)} = 434,9 \text{ K} = 162 \text{ }^\circ\text{C} \text{ température relevée à environ 1,1 km de profondeur.}$$

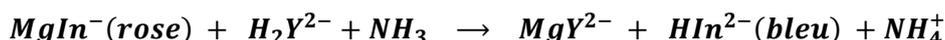
⇒ **Formation de la magnésite entre 500m et 1,1 km de profondeur.**

2°) Il faut dissoudre une masse connue précisément de magnésite dans l'eau à un pH tamponné entre 6,3 et 11,5 afin de doser le cation magnésium par l'EDTA en présence de NET dont on ajoute une très petite quantité à la solution de magnésite avant le dosage => Formation d'une très petite quantité du complexe $MgIn^-$ (rose).

L'EDTA sous forme H_2Y^{2-} versé ensuite à la burette permet la complexation des cations magnésium selon le bilan (en choisissant un tampon NH_4^+/NH_3) pour $V < V_{eq}$:



Lorsque les cations magnésium ont été consommés par cette réaction (équivalence) l'ajout d'une goutte d'EDTA supplémentaire entraîne la libération des cations magnésium présents dans le complexe coloré avec le NET car ce complexe est moins stable que celui du magnésium avec l'EDTA ($\beta_2 < \beta_1$) ; l'indicateur est alors libéré sous sa forme bleue majoritaire au pH du tampon :



Le document supplémentaire est fourni après compréhension du dosage uniquement pour faire les A.N. :

L'équivalence de (1) => $n_{Mg^{2+} \text{ dosé}} = n_{EDTA \text{ versé}} = 0,1 \times 14,5 \cdot 10^{-3} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. L'échantillon de masse $m = 2g$ comportait donc $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $MgCO_3 \cdot xH_2O$. La masse molaire de la variété hydratée de la magnésite est donc $M = 2/1,45 \cdot 10^{-3} = 137,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = M_{Mg} + M_{CO_3} + x M_{H_2O} \Rightarrow x = 3$

Formule **$MgCO_3 \cdot 3H_2O$**

Questions possibles au cours de l'oral :

Avec quelle verrerie les volumes d'eau et de tampon doivent-ils être mesurés ? Faut-il les mesurer précisément ?

Vérifier que $MgCO_3$ est bien totalement dissous à pH = 9,2 (en début de dosage):

A pH = 9,2 HCO_3^- est l'espèce carbonée majoritaire .

La formule du sel => $[HCO_3^-] = [Mg^{2+}] = 1,45 \cdot 10^{-3} / 210 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{A2}[HCO_3^-]}{[H^+]} = 10^{-10,3} \cdot \frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{10^{-9,2}} = 5,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-3} \cdot 5,48 \cdot 10^{-4} = 3,78 \cdot 10^{-6} < K_{S(MgCO_3)} \Rightarrow \text{pas de précipité.}$$

Vérifier que $Mg(OH)_2$ ne précipite pas à pH = 9,2 (en début de dosage):

$$\Rightarrow [HO^-] = 10^{-4,8} \quad Q = [Mg^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 6,9 \cdot 10^{-3} \times (10^{-4,8})^2 = 1,73 \cdot 10^{-12} < K_{S(Mg(OH)_2)} \Rightarrow \text{pas de précipité.}$$