

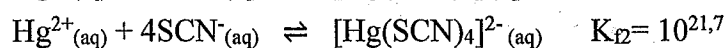
Examen de Chimie Inorganique - Réactivité des solides

Durée 2 h

*Il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction de la copie.
Toute réponse doit être clairement justifiée.*

I - Complexation des ions mercuriques Hg^{2+} par les ions thiocyanates SCN^-

On donne les constantes de formation des complexes solubles dans l'eau :



1 - Donner les expressions des constantes de formation K_{f1} et K_{f2} en fonction des concentrations des espèces.

2 - Déterminer, en fonction de $p\text{SCN} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{SCN}^-]}{c^0} \right)$, les domaines de prédominance des trois espèces solubles du mercure. On calculera la valeur de $p\text{SCN}$ pour chaque frontière séparant les domaines de deux espèces A et B en prenant comme convention $[A] = [B]$ sur la frontière.

3 - Dans un bécher, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de mercure (II) à 0,05 mol.L⁻¹ puis 50 mL d'une solution aqueuse de thiocyanate de potassium à 1 mol.L⁻¹. Ces deux sels sont solubles dans l'eau et entièrement dissociés sous forme d'ions libres en solution. Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique susceptible de se produire, construire un tableau d'avancement et calculer les concentrations de toutes les espèces à l'état initial après dilution puis à l'équilibre dans le bécher.

II - Diagramme potentiel - $p\text{SCN}$ du mercure

Dans le problème suivant, on assimilera activité et concentration des espèces dissoutes dans l'eau. Le système est étudié à 25°C. On donne en annexe le diagramme E - $p\text{SCN}$ (E est le potentiel d'oxydo-réduction et $p\text{SCN} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{SCN}^-]}{c^0} \right)$) de l'élément mercure, tracé pour une concentration totale de mercure dissout en solution égale à 1 mol.L⁻¹.

Les trois espèces dérivées de l'élément mercure considérées dans ce problème sont :

- Hg liquide, non soluble dans l'eau,
- l'ion Hg_2^{2+} soluble dans l'eau,

- le précipité $\text{Hg}_2(\text{SCN})_{2(s)}$,
- l'ion Hg^{2+} soluble dans l'eau,
- les ions complexes $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ et $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ solubles dans l'eau

- 1 - Calculer le degré d'oxydation du mercure dans chacune de ces espèces.
- 2 - Indiquer sur le diagramme joint en annexe à quelle espèce chimique correspond chacun des domaines A, B, C, D, E et F. Préciser dans chaque domaine à quel état d'oxydation se trouve le mercure.
- 3 - A l'aide du diagramme, déterminer la valeur du produit de solubilité de $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$.
- 4 - En présence d'un large excès d'ions thiocyanates, le thiocyanate de mercure $\text{Hg}_2(\text{SCN})_{2(s)}$ peut se dismuter. Donner l'équation-bilan de cette réaction de dismutation.
- 5 - Déterminer la constante d'équilibre K de cette réaction de dismutation par lecture directe sur le diagramme. Justifier votre réponse.

III – Théorie du champ cristallin

On considère le complexe octaédrique $[\text{CoCl}_6]^{3-}$.

- 1 - Sachant que le numéro atomique de Co est $Z = 27$ et que Cl^- est un ligand à champ faible, donner la structure électronique du complexe en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d selon le modèle du champ cristallin. Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- 2 - L'addition d'éthylènediamine (notée « en »), de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, à une solution aqueuse de $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ (de couleur rose), conduit à la formation de l'ion complexe $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$. Sachant que l'éthylènediamine est un ligand bidentate à champ fort, donner la structure électronique du complexe ainsi obtenu en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d selon le modèle du champ cristallin. En déduire ses propriétés magnétiques. Observera-t-on un changement des propriétés optiques du complexe lors de cette addition ?
- 3 - Montrer à l'aide d'une formule développée plane comment s'effectue la coordination entre le métal Co, les ligands « - en - » et les chlorures Cl.
- 4 - Représenter les différents isomères de $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

Nom – Prénom :

Annexe

(à rendre avec la copie)

Diagramme $E = f(\text{pSCN})$ du mercure en solution aqueuse à 25°C
pour une concentration de 1 mol.L^{-1}

