

1/ Complexes du fer (thiocyanate, fluorure):

On mélange 500 mL d'une solution à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferrique et 500 mL d'une solution à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de thiocyanate d'ammonium. Il se forme un complexe de couleur rouge, visible à partir d'une concentration égale à $10^{-5,5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Combien de grammes de fluorure de sodium faut-il ajouter à cette solution pour faire disparaître cette couleur rouge ?

On admettra des conditions de pH telles que l'on ne tiendra pas compte de l'action sur l'eau des ions F^- et SCN^- .

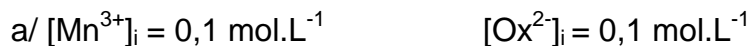
données: $K_D(\text{FeSCN}^{2+}) = 10^{-2,1}$ $K_D(\text{FeF}^{2+}) = 10^{-5,5}$
 $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{F}} = 19 \text{ g.mol}^{-1}$

2/ Complexes du manganèse:

On donne les constantes de formation successives de:



Déterminer les concentrations des diverses espèces à l'équilibre dans les deux cas suivants:



On négligera les phénomènes acido-basiques.

3/ Complexe fer – thiosulfate:

On donne la constante de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ $K = 10^{2,1}$.

1) Donner le nom de ce complexe.

2) Déterminer la composition de la solution obtenue en mélangeant 20 mL de nitrate de fer III à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

4/ Complexe argent – cyanure:

On dispose d'une solution de volume 250 mL où l'on a dissous 10 g de nitrate d'argent AgNO_3 et 20 g de cyanure de potassium KCN.

1) Déterminer la composition de la solution .

2) Se produit-il un précipité (si oui, lequel ?) si l'on dissout dans cette solution 10 g d'iode de potassium KI ? Que peut-on conclure ?

Données:

complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $pK_d = 18,75$
 $pK_s (\text{AgI}) = 16$

Masses molaires en g/mol:

Ag : 108	C : 12	O : 16
N : 14	K : 39	I : 126

5/ Formation du complexe de l'aluminium:

1) On dissout en milieu très acide 0,05 mole de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dans un litre d'eau. On augmente progressivement le pH sans variation de volume. A quel pH l'hydroxyde d'aluminium commence-t-il à précipiter ?

2) Le précipité disparaît en milieu basique par formation du complexe suivant:



La constante de cet équilibre est $K = 40$.

A quel pH a-t-on disparition du précipité ?

3) On considère un litre d'un mélange M contenant 2 moles d'ammoniac et 2 moles de chlorure d'ammonium. Quel est le pH de M ?

On ajoute 0,05 mole de sulfate d'aluminium dans M. (On considérera que le pH reste inchangé.)

Calculer la solubilité de l'aluminium dans le mélange M.

Données:

$\text{Al}(\text{OH})_3$: $K_s = 10^{-33}$ $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $pK_a = 9,2$

6/ Indicateur coloré:

On désire étudier les différentes couleurs d'un indicateur coloré H_3In en présence d'ions magnésium Mg^{2+} .

H_3In est un acide fort (pour la première acidité)

H_2In^- (rose) / HIn^{2-} (bleu) $pK_{a1} = 6,3$

HIn^{2-} (bleu) / In^{3-} (orange) $pK_{a2} = 11,5$

Le magnésium forme avec les ions In^{3-} le complexe MgIn^- (rouge) dont le pK_D est 7,0.

1/ Représenter sur un axe de pH les domaines de prédominance des différentes formes non complexées de l'indicateur.

2/ Dans les domaines ainsi définis, rechercher la limite de prédominance entre la forme libre et la forme complexée de l'indicateur. La limite est atteinte pour un rapport de 1 entre le complexe $MgIn^-$ et la forme libre de l'indicateur. Chaque limite se traduit par une relation entre pMg et pH . Représenter $pMg = f(pH)$.

3/ En déduire les domaines de prédominance des différentes formes colorées de l'indicateur en présence d'ions Mg^{2+} .

4/ On utilise cet indicateur pour mettre en évidence la fin d'une réaction au cours de laquelle le pH augmente et la concentration en ions Mg^{2+} vérifie la relation $pMg = 2 pH - 18$.

Comment va se traduire le virage de l'indicateur et pour quelle valeur du pH ?

7/ Complexation du fer avec les fluorure :

A un litre de solution de nitrate de fer III à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute sans variation de volume, du fluorure de sodium solide. Il se forme le complexe FeF^{2+} dont la constante de dissociation est K_D est $10^{-5,5}$. Calculer la concentration molaire en ions Fe^{3+} non complexés dans les deux cas suivants :

1/ si on introduit 0,1 mole de fluorure de sodium

2/ si on introduit 1 mole de fluorure de sodium

8/ Complexe avec l'ion salicylate :

On mélange 50 mL de solution de salicylate de sodium $Na_2C_7H_4O_3$ de concentration c_1 avec 50 mL de solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ de concentration c_2 . On notera l'ion salicylate $C_7H_4O_3^{2-}$ par le symbole sal^{2-} .

Les ions Al^{3+} et sal^{2-} forment le complexe $[Al(sal)]^+$ dont la constante de formation β est telle que $\log \beta = 14,1$.

Déterminer la composition de la solution obtenue dans les cas suivants :

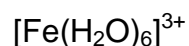
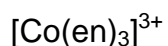
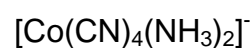
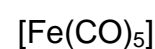
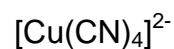
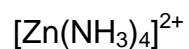
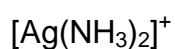
a/ $c_1 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_2 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$

b/ $c_1 = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

c/ $c_1 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

9/ Nomenclature:

Donner le nom des complexes suivants:



10/ Complexe fer – thiocyanate:

On considère 10 mL d'une solution contenant $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Fe^{3+} . On introduit 0,01 moles d'ions thiocyanate (sans variation de volume) susceptibles de former le complexe thiocyanatofer (III).

Une mesure expérimentale permet de déterminer la concentration des ions Fe^{3+} à l'équilibre: on trouve $8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la constante de dissociation et le pK_D du complexe.

11/ Complexations après mélanges:

Calculer dans chacun des cas suivants les concentrations des différentes espèces à l'équilibre après mélange.

a/ 20 mL de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 40 mL de NH_3 à 1 mol.L^{-1} .

b/ 0,1 mole de CuCl_2 et 500 mL de NH_3 à 1 mol.L^{-1} .

c/ 1 mole de NiCl_2 et 300 mL de NH_3 à $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\text{pK}_D = 7,2$
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{pK}_D = 12$
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\text{pK}_D = 7,2$

12/ Complexe argent – ammoniac:

L'addition d'acide nitrique dans une solution du sel complexe d'argent $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ provoque la formation d'un précipité; pourtant le nitrate d'argent est soluble.

Quelles sont la nature et l'origine de ce précipité ?

Données: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $\text{pK}_D = 7,2$ $\text{pK}_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

13/ Complexe argent – thiosulfate:

Quelle masse de bromure d'argent peut-on dissoudre dans 1 L d'une solution à 1 mol.L^{-1} de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, où il se forme alors un complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$?

Comparer cette quantité à celle que l'on peut dissoudre dans 1 litre d'eau.

Données: $K_f [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 3,2 \times 10^{13}$ $K_S \text{AgBr} = 4,95 \times 10^{-13}$
 $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{Br}} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

masses molaires en g.mol^{-1} : Ag: 108 C: 12 O: 16
N: 14 K: 39 I: 126

14/ Complexe cuivre- ammoniac:

On mélange 50 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de couleur bleu roi et 50 mL d'ammoniaque à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

a/ Déterminer la concentration des espèces en solution (on considère que l'hydroxyde de cuivre n'est pas présent)

Montrer que l'on peut négliger le caractère basique de l'ammoniaque.

b/ Il se produit un changement de coloration de la solution lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique: lequel et pourquoi ?

c/ Pour quel pH de la solution le complexe sera-t-il détruit à 99,9 % ?

Calculer le nombre de moles d'acide chlorhydrique nécessaire pour atteindre cet état.

Données: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (bleu turquoise) $pK_D = 13$
 $pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

15/ Complexation du cérium:

A 10 mL de solution de fluorure de sodium NaF à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10 mL de solution de sulfate de cérium (III) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A la solution obtenue on ajoute sans dilution une quantité n d'acide chlorhydrique pour que 50 % du cérium soit complexé.

a/ Déterminer les concentrations des espèces en solution avant l'ajout d'acide chlorhydrique.

b/ Même question après l'ajout.

c/ En déduire le pH de la solution puis n en vous aidant de l'écriture de l'électroneutralité de la solution.

Données: $\log \beta ([\text{CeF}]^{2+}) = 4,1$ $pK_A (\text{HF} / \text{F}^-) = 3,2$

16/ Complexes fer – fluorure:

L'ion fluorure donne avec l'ion Fe^{3+} 4 complexes successifs d'indice de coordination 1,2,3 et 4. Les constantes globales de formation β_i sont telles que:

$\log \beta_1 = 6$ $\log \beta_2 = 10,7$ $\log \beta_3 = 13,7$ $\log \beta_4 = 16,1$

a/ Déterminer les constantes successives de dissociation des 4 complexes.

b/ Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $pF = -\log [\text{F}^-]$

c/ On considère une solution obtenue en mélangeant une solution de sulfate de fer (III) et une solution de fluorure de sodium. Déterminer l'espèce majoritaire dans la solution si :

- $pF = 4,1$
- $[F^-] = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

17/ Complexe argent – thiosulfate:

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ donne avec l'ion Ag^+ le complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ de constante de formation globale $\log \beta_2 = 13,5$. Il donne aussi avec l'ion Hg^{2+} le complexe $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$ de constante de formation globale $\log \beta'_2 = 29$.

On mélange 20 mL de solution de nitrate d'argent à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 mL de solution de thiosulfate de potassium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

a/ Déterminer la composition du mélange obtenu.

b/ A la solution ci-dessus on ajoute 50 mL de solution de nitrate de mercure (II) à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer alors la composition de la solution obtenue.

18/ Disparition de la couleur d'un complexe:

Dans un becher contenant 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3$ à la concentration initiale de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 0,97 g de thiocyanate de potassium solide.

a/ Indiquer à l'équilibre la concentration finale en ions Fe^{3+} , en ions SCN^- et en ions complexes $FeSCN^{2+}$

b/ L'ion fluorure donne avec l'ion Fe^{3+} 4 complexes successifs d'indice de coordination 1,2,3 et 4

Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $pF = -\log [F^-]$

c/ On ajoute à la solution du a/ (couleur rouge sang caractéristique du complexe) du fluorure de sodium.

-Indiquer qualitativement pourquoi après un certain volume d'ajout la coloration disparaît.

- On admet que la coloration disparaît quand la concentration de complexe devient inférieure à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire alors la concentration en ions Fe^{3+} en négligeant la dilution due à l'addition de fluorure de sodium.

données: $pK_D [FeSCN]^{2+} = 2,3$

Les constantes globales de formation β_i des complexes fluorés du fer sont telles que:

$\log \beta_1 = 6$ $\log \beta_2 = 10,7$ $\log \beta_3 = 13,7$ $\log \beta_4 = 16,1$

masses molaires (g.mol^{-1}) : S: 32 K: 39 N: 14 C: 12

19/ Dissolution d'un précipité par complexation:

1/ Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau.

2/ On considère maintenant 1L de solution saturée de chlorure d'argent en présence de 0,05 moles de précipité. On ajoute une solution d'ammoniac à 5 mol.L^{-1} . Indiquer qualitativement ce qui se passe puis calculer la constante d'équilibre de la réaction

Déterminer alors le volume de solution d'ammoniac pour le redissoudre complètement.

données: $pK_s (\text{AgCl}) = 9,75$

$$pK_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

$$\log \beta ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$$

20/ Complexe fer – acétate:

On mélange 50 mL de solution de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL de solution d'acétate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2/ On ajoute sans dilution de l'acide chlorhydrique.

a/ Décrire brièvement l'évolution de la solution.

b/ Déterminer le pH de la solution si moins de 1% du fer est complexé.

Indiquer également toutes les concentrations finales en complexe, en acide acétique, en ion acétate et en ion Fe^{3+} .

données:

$$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

$$\log \beta ([\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}) = 3,2$$

21/ Complexe du mercure:

L'ion mercure Hg^{2+} donne avec les ions thiocyanate SCN^- un complexe tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{21,7}$ et avec les ions cyanure CN^- un complexe également tétracoordiné de constante de formation globale $\beta_4 = 10^{42,5}$.

1/ Écrire les équations-bilans de formation de ces deux complexes.

2/ On mélange 50 mL de solution de nitrate de mercure $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL de solution de thiocyanate de potassium à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition du mélange obtenu.

3/ A la solution obtenue au 2/, on ajoute un volume de 100 mL de solution de cyanure de potassium à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit en justifiant brièvement. Calculer sa constante d'équilibre.

- en déduire la composition de la solution finale.

22/ Dissolution du sulfure de mercure:

Le mercure est préparé industriellement par grillage de son minerai, le cinabre. Ce minerai contient essentiellement du sulfure de mercure (II), HgS, solide rouge très insoluble dans l'eau. Au laboratoire, on veut essayer d'attaquer ce solide HgS par un acide fort.

1/ Dans quel milieu : eau distillée ou solution aqueuse très acide, la solubilité de HgS est-elle la plus importante ?

Un raisonnement qualitatif est demandé pour justifier la réponse.

2/ Écrire l'équation bilan de la réaction de "dissolution" de HgS solide en milieu acide fort, en supposant $\text{pH} = 0$.

Calculer la constante thermodynamique K de cette réaction à 25 °C.

3/ Le pH de la solution étant maintenu constant à $\text{pH} = 0$, on ajoute de l'iodure de potassium. Les ions iodure forment avec l'ion mercure (II) un complexe très stable, de formule $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

a/ Écrire l'équation de la réaction de "dissolution" de HgS solide dans ces conditions. Evaluer sa constante thermodynamique K' à 25 °C.

b/ Quelle doit être la concentration C en ions iodure dans le mélange initial, pour atteindre une solubilité de HgS solide égale à $s' = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

- produit de solubilité du sulfure de mercure (II) HgS $\text{pK}_s = 52,4$

- constantes d'acidité de $\text{H}_2\text{S}_{\text{aqueux}}$ $\text{pK}_{a1} = 7,0$

et $\text{pK}_{a2} = 12,9$

- constante de formation du complexe $[\text{HgI}_4]^{2-}$ $\log \beta = 29,8$

23/ Complexations de l'ion Fe^{3+} :

a/ L'ion Fe^{3+} peut former trois complexes avec l'ion fluorure F^- : FeF^{2+} , FeF_2^+ et FeF_3 .

Représenter le diagramme de prédominance de ces différentes espèces en fonction de pF. On précise que $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$ (le pH du milieu est tel que l'ion F^- est largement prédominant par rapport à son acide conjugué HF).

b/ Dans un becher contenant 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) à la concentration initiale $c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 0,97 g de thiocyanate de potassium solide.

Indiquer, à l'équilibre, la concentration finale en ions Fe^{3+} , en ions SCN^- , et en ions complexes FeSCN^{2+} .

Constantes de formation globale des complexes:

Pour un équilibre de complexation $M(aq) + n L(aq) \rightleftharpoons ML_n(aq)$, on note β_n la constante de formation globale.

Complexe	Constante de formation globale
$FeSCN^{2+}(aq)$	$\log \beta'_1 = 2,3$
$FeF^{2+}(aq)$	$\log \beta_1 = 5,2$
$FeF_2^+(aq)$	$\log \beta_2 = 9,2$
$FeF_3(aq)$	$\log \beta_3 = 11,9$

$$M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_S = 32,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_K = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

24/ Dissimulation du cuivre par un complexe:

A 100 cm^3 d'une solution contenant $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre II, on ajoute 100 cm^3 d'une solution d'ammoniac à 1 mol.L^{-1} . Il se forme le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

a/ Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe et l'expression de la constante de dissociation K_D .

b/ Calculer la concentration en Cu^{2+} libre de la solution.

$$K_D ([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 3,60 \times 10^{-13} \text{ (298 K)}$$

25/ Détermination d'une concentration en ammoniac:

Le produit de solubilité de $AgCl$ est à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_S = 10^{-10}$

On veut dissoudre $0,1$ mole de chlorure d'argent dans 1 L de solution d'ammoniac. Calculer la concentration molaire minimale en ammoniac qui permet cette dissolution.

$$K_D ([Ag(NH_3)_2]^+) = 10^{-7,2}$$