

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Réactions de complexation

SUJET

2023 Session 1

Données :

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

A $T = 298 \text{ K}$: $RT\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

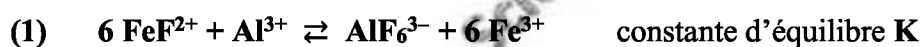
Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 1

En solution aqueuse, l'ion fluorure F^- forme un complexe avec l'ion ferrique Fe^{3+} et avec l'ion aluminium Al^{3+} . Le complexe FeF^{2+} est caractérisé par $\text{p}K_d = 5,2$ (K_d désignant la constante de dissociation) et le complexe AlF_6^{3-} par $\log(\beta_6) = 20$ (β_6 désignant la constante de formation globale).

Initialement, on mélange 0,1 mole d'ion aluminium Al^{3+} avec 0,6 mole de complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ dans 1 litre d'eau.

On considère la réaction (1) suivante :



Question 27 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la réaction (1) et sa constante d'équilibre K ?

A) $K = \beta_6 \times (K_d)^6$

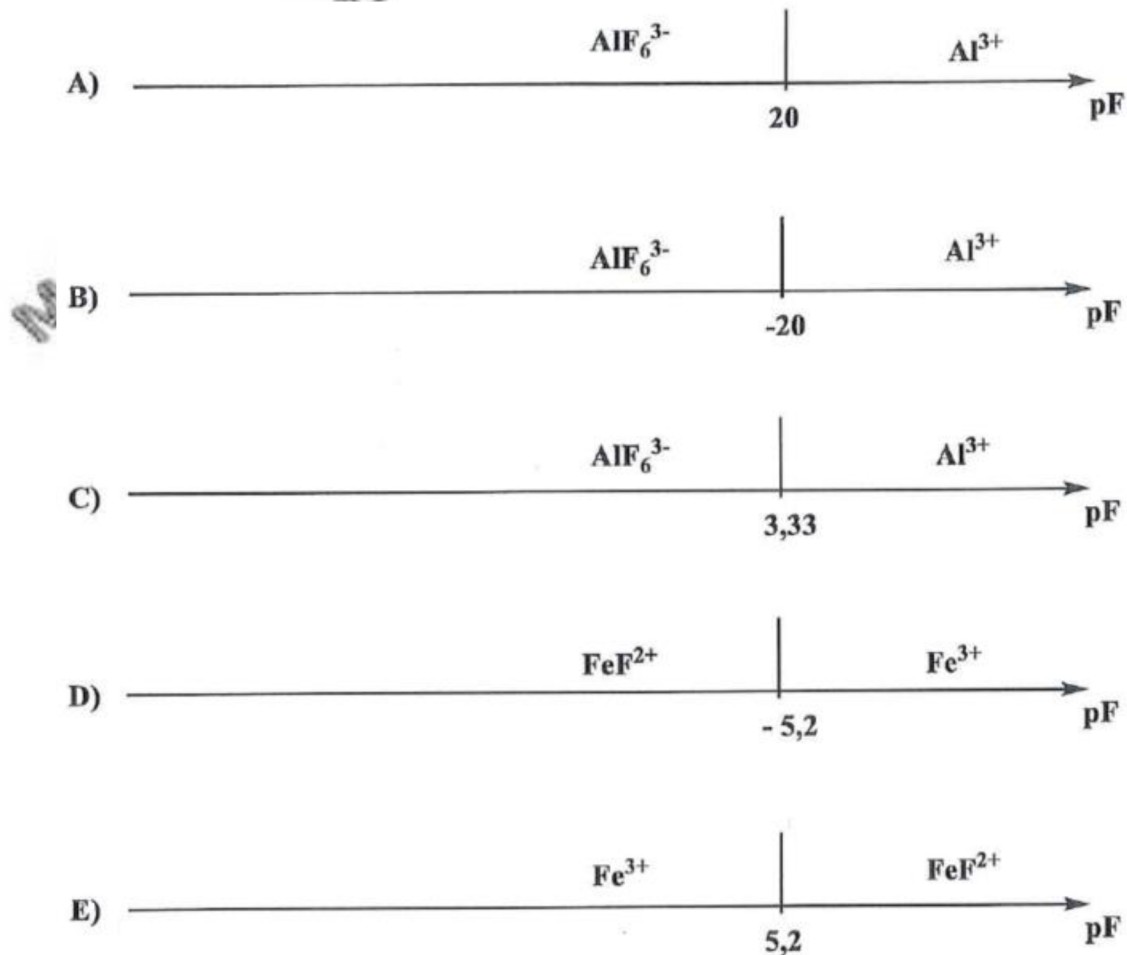
B) $K = \beta_6 / (K_d)^6$

C) $K = \beta_6 \times K_d$

D) $K = 10^{14,8}$

E) $K = 10^{-11,2}$

Question 28 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant les diagrammes de prédominance des espèces AlF_6^{3-} , Al^{3+} et FeF^{2+} , Fe^{3+} en fonction de $\text{pF} = -\log([\text{F}^-])$?



Question 29 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant l'état d'équilibre de la réaction (1) ?

A) Les ions Fe^{3+} et le complexe AlF_6^{3-} sont les espèces majoritaires à l'équilibre.

B) $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 6 [\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}}$

C) $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 6 [\text{AlF}_6^{3-}]_{\text{eq}}$

D) $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,100 \pm 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

E) $[\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

On s'intéresse au couple redox $\text{AlF}_6^{3-} / \text{Al}$ de potentiel standard E° à 298K.

Données : Potentiels standard à 298K

Couple (1) $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ $E^\circ_1 = -1,66 \text{ V}$

Couple (2) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_2 = 0,77 \text{ V}$

Question 30 : Quelle est la proposition exacte concernant le potentiel standard E° ?

- A) $E^\circ = E^\circ_1 + 0,06 \log(\beta_6)$
- B) $E^\circ = \frac{1}{6} [E^\circ_1 + 0,06 \log(\beta_6)]$
- C) $E^\circ = E^\circ_1 + 0,01 \log(\beta_6)$
- D) $E^\circ = E^\circ_1 - 0,02 \log(\beta_6)$
- E) $E^\circ = \frac{1}{6} [E^\circ_1 - 0,06 \log(\beta_6)]$

2022 Session 1

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

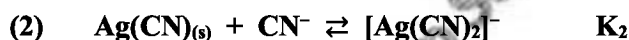
x	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	16	21
exp(x)	1,2	1,3	1,5	1,6	1,8	2	8 900	10 ⁹
Ln(x)	-1,6	-1,2	-0,9	-0,7	-0,5	-0,35	2,8	3,0
Log(x)	-0,7	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,15	1,2	1,3
10 ^x	1,6	2,0	2,5	3,2	4	5	10 ¹⁶	10 ²¹

Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 2

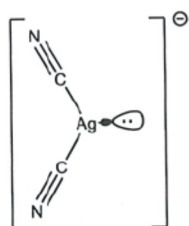
En solution aqueuse, l'ion Ag^+ forme avec les ions CN^- un précipité $\text{Ag}(\text{CN})_{(s)}$ ($pK_s = 16$) puis un complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{21}$.

On note (1) et (2) les réactions ci-dessous de constantes d'équilibre associées respectives K_1 et K_2 :

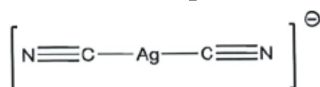


Question 33 : Quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) concernant la structure du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ et le degré d'oxydation de l'argent dans ce complexe?

A) En VSEPR, le complexe est trigonal plan comme indiqué ci-dessous :



B) En VSEPR, le complexe est linéaire comme indiqué ci-dessous :



C) Dans ce complexe, l'ion argent est au degré d'oxydation - I.

D) Dans ce complexe, l'ion argent est au degré d'oxydation 0.

E) L'ion Ag^+ est réduit par complexation avec les deux ions cyanure CN^- .

2022 Session 2

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{A } T = 300 \text{ K :} \quad & RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ & F = 10^5 \text{ C.mol}^{-1} \quad RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\ln(x) = 2,3 \times \log(x)$$

Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,2	0,7	2,6	4,5	9,6	$10^{5,2}$
exp(x)	1,2	2	13,5	90	14764	/
Ln(x)	-1,6	-0,35	1,0	1,5	2,3	12,0
Log(x)	-0,7	-0,15	0,4	0,65	0,98	5,2
10^x	1,6	5	398	31622	$4 \cdot 10^9$	/

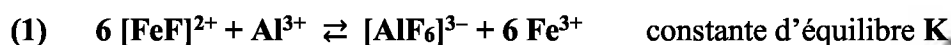
Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 1

L'ion fluorure F^- forme un complexe avec l'ion ferrique Fe^{3+} et avec l'ion aluminium Al^{3+} . Le complexe $[FeF]^{2+}$ est caractérisé par $pK_d = 5,2$ (K_d désignant la constante de dissociation) et le complexe $[AlF_6]^{3-}$ par $\log(\beta_6) = 20$ (β_6 désignant la constante de formation globale).

Initialement, on mélange 0,1 mole d'ion aluminium Al^{3+} avec 0,6 mole de complexe $[FeF]^{2+}$ dans 1 litre d'eau.

On considère la réaction (1) suivante :



Question 1 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la réaction (1) et sa constante d'équilibre K ?

- A) La réaction est fortement déplacée vers la droite.
- B) $K < 1$
- C) $K = \beta_6 \times K_d$
- D) $K = 10^{14,8}$
- E) $K = 10^{-11,2}$

Question 2 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant l'état d'équilibre de la réaction (1) ?

A) Les ions Fe^{3+} et le complexe $[\text{AlF}_6]^{3-}$ sont les espèces majoritaires à l'équilibre.

B) $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 6 [\text{FeF}]^{2+}_{\text{eq}}$

C) $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 6 [\text{AlF}_6]^{3-}_{\text{eq}}$

D) $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,098 \pm 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

E) $[\text{FeF}]^{2+}_{\text{eq}} = 0,585 \pm 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2021 Session 1

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

A T= 300 K : $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\text{Ln}(x) = 2,3 \times \log(x)$

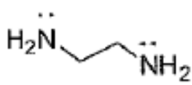
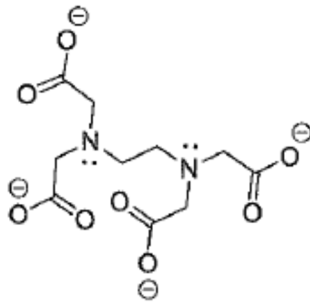
Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,4	0,6	2,5	24	120	180	10^8
exp(x)	1,5	1,8	12,2	$2,6 \cdot 10^{10}$	$1,3 \times 10^{52}$	$1,5 \times 10^{78}$	/
Ln(x)	- 0,9	- 0,5	0,9	3,2	4,8	5,2	18
Log(x)	- 0,4	- 0,2	0,4	1,4	2,1	2,3	8
10^x	2,5	4	316	10^{24}	10^{120}	10^{180}	/

Les numérotations des réactions et des composés est spécifique à chaque exercice.

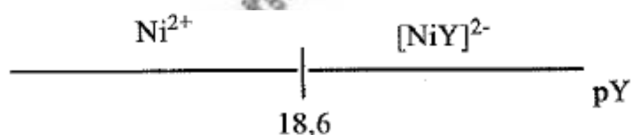
Exercice 3

Données :

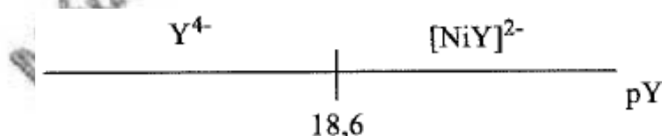
 en	 Y^{4-}
Ligand Ethylènediamine en	Ligand EDTA (EthylèneDiamineTetraAcétate) Y^{4-}
Couple $[Ni(en)_3]^{2+} / Ni^{2+}$ $K_d(en) = 10^{-17,6}$	Couple $[NiY]^{2-} / Ni^{2+}$ $K_d(Y) = 10^{-18,6}$

Question 47 : Quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) concernant les complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{NiY}]^{2-}$?

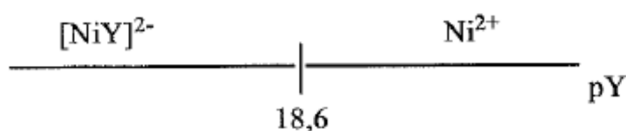
- A) Le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ est plus stable que le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.
 B) Le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ est moins stable que le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.
 C) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Y^{4-} est le suivant :



- D) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Y^{4-} est le suivant :



- E) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Y^{4-} est le suivant :



A 1L d'une solution aqueuse contenant le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ à une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10^{-3} mole d'ion Y^{4-} sans variation de volume. On considère la réaction (1) de constante d'équilibre K_1 suivante :



Question 48 : Quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) concernant la constante d'équilibre K_1 ?

A) $K_1 = \frac{[[\text{NiY}^{2-}]]_{\text{eq}} [\text{en}]_{\text{eq}}}{[[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}}$

B) $K_1 = \frac{[[\text{NiY}^{2-}]]_{\text{eq}} [\text{en}]_{\text{eq}}^3}{[[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}}$

C) $K_1 = K_{\text{d}(\text{en})} \times K_{\text{d}(\text{Y})}$

D) $K_1 = \frac{K_{\text{d}(\text{en})}}{K_{\text{d}(\text{Y})}}$

E) $K_1 = \frac{K_{\text{d}(\text{Y})}}{K_{\text{d}(\text{en})}}$

Question 49 : En admettant que la réaction (1) est très fortement déplacée vers la formation du complexe $[\text{NiY}]^{2-}$, avec $K_1 = 10$, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) concernant la concentration des espèces à l'équilibre ?

- A) $[\text{NiY}]_{\text{eq}}^{2-} \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- B) $[\text{en}]_{\text{eq}} = 3[\text{NiY}]_{\text{eq}}^{2-}$.
- C) $[\text{Ni(en)}_3]_{\text{eq}}^{2+} \approx 9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- D) $[\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} \approx 3 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$.
- E) $[\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} \approx 0,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2021 Session 2

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

A T = 300 K : $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $F = 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$ $RT\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

$\ln(x) = 2,3 \times \log(x)$

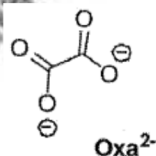
Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,02	0,4	0,7	16	38	$10^{2,7}$	10^8
exp(x)	1	1,5	2	8 900	32	$4,6 \cdot 10^{217}$	/
Ln(x)	- 3,9	- 0,9	- 0,35	2,8	3,6	6,2	18
Log(x)	- 1,7	- 0,4	- 0,15	1,2	1,6	2,7	8
10^x	1	2,5	5	10^{16}	10^{38}	/	/

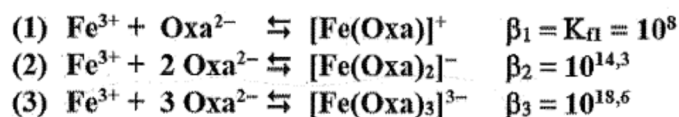
Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 3

Les ions Fe^{3+} forment différents complexes avec le ligand oxalate (Oxa^{2-}) en fonction des quantités mises en jeu.

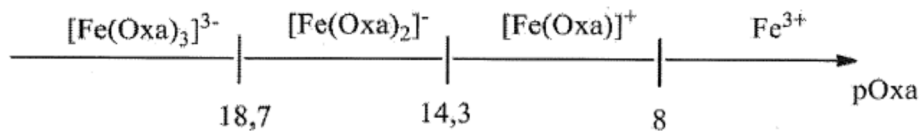


On donne les réactions de formation globale des complexes avec les constantes d'équilibre globales correspondantes notées β_1 , β_2 et β_3 :

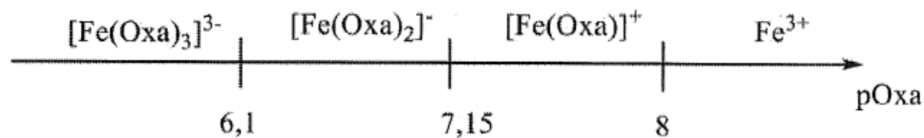


Question 35 : A propos du diagramme de prédominance des complexes de Fe^{3+} avec les ions oxalate, quelle est la proposition exacte ?

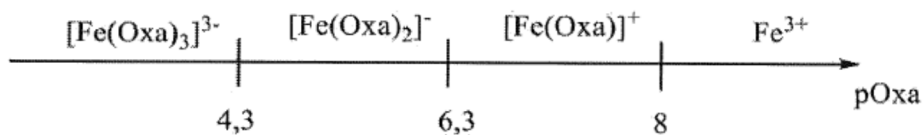
A) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Oxa^{2-} est le suivant :



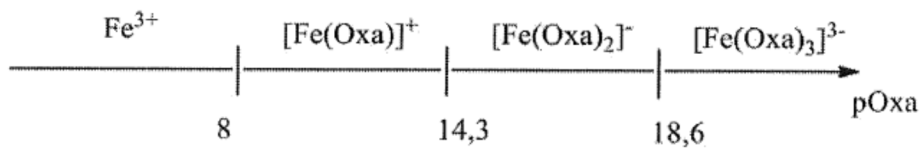
B) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Oxa^{2-} est le suivant :



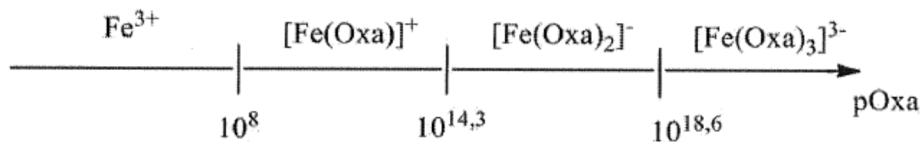
C) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Oxa^{2-} est le suivant :



D) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Oxa^{2-} est le suivant :



E) Le diagramme de prédominance en fonction du ligand Oxa^{2-} est le suivant :



Médishop Sciences

On dispose d'un litre d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, à laquelle on ajoute 0,2 mole d'oxalate de sodium Na_2Oxa (sans variation de volume). On admettra qu'à ces concentrations, ces deux sels sont totalement solubles dans l'eau.

Question 36 : A propos de la solution obtenue juste après addition de l'oxalate de sodium, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$
- B) $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- C) $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$
- D) $[\text{Oxa}^{2-}]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- E) $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,5 \times [\text{SO}_4^{2-}]_0$.

Question 37 : A propos de la solution à l'état d'équilibre, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) $[\text{Oxa}^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$
- B) $[\text{Oxa}^{2-}]_{\text{eq}} = 2 \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$
- C) $[\text{Oxa}^{2-}]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- D) $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \approx \sqrt[3]{\frac{[\text{Fe}^{3+}]_0}{4\beta_2}}$
- E) $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \approx \frac{1}{\beta_1}$