

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Réactions de complexation

CORRIGÉ

TABLEAU DE RÉPONSES

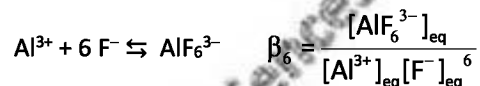
2023	2022		2021	
Session 1	Session 1	Session 2	Session 1	Session 2
Q27 : AE	Q33 : B	Q1 : BE	Q47 : BE	Q35 : C
Q28 : C		Q2 : CDE	Q48 : BD	Q36 : BD
Q29 : CD			Q49 : ABCD	Q37 : BD
Q30 : D				

2023 Session 1

Q27

A. **VRAI** / B, C. **FAUX**

- β_6 caractérise la réaction :



- K_d caractérise la réaction :



- La constante d'équilibre K de la réaction s'écrit :

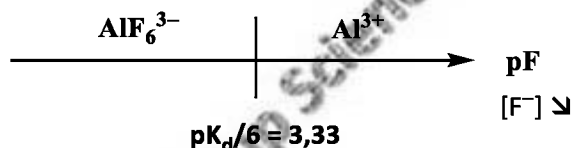
$$K = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]_{\text{eq}} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^6}{[\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}}^6 [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{F}^-]_{\text{eq}}^6 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^6}{[\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}}^6} = \beta_6 \times (K_d)^6$$

D. **FAUX** / E. **VRAI** : $K = \beta_6 \times (K_d)^6 = 10^{20} \times (10^{-5,2})^6 = 10^{-11,2}$

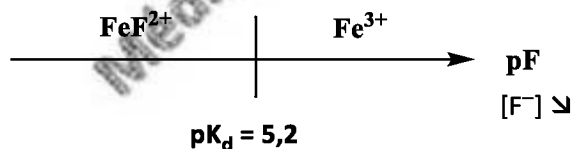
Q28

Pour le couple M/ML_n , $[M] = [\text{ML}_n]$ pour $\text{pL} = (1/n) \text{pK}_d$ avec $\text{pK}_d = \log \beta_n$.

A, B. **FAUX** / C. **VRAI** : Pour le couple $\text{Al}^{3+}/\text{AlF}_6^{3-}$, $[\text{Al}^{3+}] = [\text{AlF}_6^{3-}]$ pour $\text{pF} = (1/6) \times \log \beta_6 = 3,33$.



D. **FAUX** / E. **FAUX** : Pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{FeF}^{2+}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeF}^{2+}]$ pour $\text{pF} = \text{pK}_d = 5,2$.



Q29

Le tableau d'avancement de la réaction (1) à l'équilibre s'écrit en mol.L⁻¹ :

	$6 \text{ FeF}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{AlF}_6^{3-} + 6 \text{ Fe}^{3+}$			
Initial	0,6	0,1	0	0
Equilibre	$0,6 - 6x$ $\approx 0,6$	$0,1 - x$ $\approx 0,1$	x	$6x$

On fait l'hypothèse que la réaction (1) est très peu déplacée vers la droite ($K = 10^{-11,2}$ petite) ; dans ce cas, les réactifs initialement introduits en quantité stoechiométrique, ne sont quasiment pas consommés.

A. **FAUX** : Les ions Al^{3+} et le complexe FeF^{2+} sont les espèces majoritaires à l'équilibre.

B. **FAUX** : A l'équilibre de la réaction (1), $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}}/6$

C. **VRAI**

D. **VRAI** / E. **FAUX** : A partir de l'expression de la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]_{\text{eq}} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^6}{[\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}}^6 [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}} = \frac{x \times (6x)^6}{(0,6)^6 \times 0,1} = 10^{-11,2}$$

$$\Leftrightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où : } [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,1 - 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,0975 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{FeF}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,6 - 6 \times 2,5 \cdot 10^{-3} = 0,585 \text{ mol.L}^{-1}$$

Q30

- La demi-équation redox associée au couple $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ s'écrit : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$

$$\text{Le potentiel d'électrode s'écrit : } E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{3} \times \log [\text{Al}^{3+}]$$

- La demi-équation redox associée au couple $\text{AlF}_6^{3-} / \text{Al}$ s'écrit : $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$

$$\text{Le potentiel d'électrode s'écrit : } E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \times \log \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{F}^-]^6}$$

- Le couple $\text{AlF}_6^{3-} / \text{Al}$ (E° inconnu) est en équilibre avec $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$ ($E^\circ_1 = -1,66 \text{ V}$).

A l'équilibre, il y a unicité du potentiel dans la solution soit : $E = E_1$

$$E^\circ + 0,02 \times \log \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{F}^-]^6} = E^\circ_1 + 0,02 \times \log [\text{Al}^{3+}]$$

$$\Leftrightarrow E^\circ = E^\circ_1 + 0,02 \times \log \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{F}^-]^6}{[\text{AlF}_6^{3-}]}$$

$$\Leftrightarrow E^\circ = E^\circ_1 - 0,02 \times \log (\beta_6) \rightarrow \text{D. VRAI}$$

2022 Session 1

Q33

A. **FAUX** / B. **VRAI** : En VSEPR, un complexe possédant $n = 2$ ligands est **linéaire**.

C, D, E. **FAUX** : Lors de la coordination d'un ligand au métal, le degré d'oxydation formel du métal **ne change pas**. Dans ce complexe, l'ion argent Ag^+ est au degré d'oxydation **+ I**.

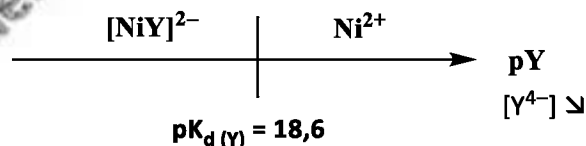
2021 Session 1

Q47

A. **FAUX** / B. **VRAI** : Plus K_d est faible, plus le complexe est stable. Puisque $K_{d(en)} > K_{d(Y)}$, le complexe $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ est **moins stable** que le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.

C, D. **FAUX** / E. **VRAI** : Pour le couple M/ML, $[M] = [ML]$ pour $pL = pK_d$.

Pour le couple $\text{Ni}^{2+}/[\text{NiY}]^{2-}$, $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{NiY}^{2-}]$ pour $pY = pK_{d(Y)} = 18,6$.



Q48

- $K_{d(en)}$ caractérise la réaction :



- $K_{d(Y)}$ caractérise la réaction :



- La constante d'équilibre K_1 de la réaction (1) s'écrit :

$$K_1 = \frac{[\text{NiY}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{en}]_{\text{eq}}^3}{[\text{Ni(en)}_3]_{\text{eq}}^{2+} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{en}]_{\text{eq}}^3 [\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ni(en)}_3]_{\text{eq}}^{2+}} \times \frac{[\text{NiY}^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}} = \frac{K_{d(en)}}{K_{d(Y)}} \rightarrow \text{A, C, E. FAUX / B, D. VRAI}$$

Q49

Le tableau d'avancement de la réaction (1) à l'équilibre s'écrit en mol.L⁻¹ :

	$[\text{Ni(en)}_3]^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{NiY}]^{2-} + 3 \text{ en}$			
Initial	10^{-2}	10^{-3}	0	0
Equilibre	$10^{-2} - x$ $\approx 9.10^{-3}$	$10^{-3} - x$ ≈ 0	x $\approx 10^{-3}$	$3x$ $\approx 3.10^{-3}$

On admet que la réaction (1) est fortement déplacée vers la droite ($K_1 = 10$) ; dans ce cas, le réactif introduit en défaut (Y^{4-}) est quasiment totalement consommé. L'avancement x de la réaction à l'équilibre vaut donc $x = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

A. **VRAI**

B. **VRAI**

C. **VRAI**

D. **VRAI** / E. **FAUX** : Pour avoir la concentration exacte en Y^{4-} à l'équilibre, il faut résoudre l'équation suivante (issue de l'expression de la constante d'équilibre K_1) :

$$K_1 = \frac{[\text{NiY}^{2-}]_{\text{eq}} [\text{en}]_{\text{eq}}^3}{[\text{Ni(en)}_3^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}}} = \frac{x \times (3x)^3}{(10^{-2} - x) \times [Y^{4-}]_{\text{eq}}} = 10$$

En prenant $x = 10^{-3}$, l'équation devient :

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} \approx \frac{10^{-3} \times (3.10^{-3})^3}{(10^{-2} - 10^{-3}) \times 10} = 3.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$