



Tutorat Lyon Est

Année Universitaire 2023 – 2024

Unité d'Enseignement Spécialité Pharmacie

Annales classées corrigées : équilibres de complexation en
solution aqueuse

Correction détaillée

Correction rapide

<u>Questions</u>	<u>Réponses</u>
Annale 2020-2021 PACES	
6	ABC
Annale 2019-2020	
6	BC
Annale 2018-2019	
6	AC
Annale 2017-2018	
2	D
Annale 2016-2017	
2	A
Annale 2015-2016	
1	E
3	C
Annale 2014-2015	
6	D
Annale 2013-2014	
6	AC
Annale 2012-2013	
13	E
Annale 2011-2012	
13	A
Annale 2010-2011	
14	CD

Question 6

Dans une solution du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ concentrée à 1M, la concentration en NH_3 libre à l'équilibre est égale à 10^{-3} M.

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est(sont) exacte(s) :

- A. Le métal central est chargé + II
- B. Le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ possède une plus grande constante de formation que celle du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- C. La constante de dissociation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est égale à $2,5 \cdot 10^{-16}$
- D. La constante de dissociation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est égale à $2,5 \cdot 10^{-7}$
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses

A VRAI. Le ligand ammine (NH_3) est un ligand neutre, il n'apporte pas de charge au complexe. Donc, étant donné que le complexe est chargé 2+, cela signifie que le métal central est chargé + II.

B VRAI $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est plus complexé et tient donc moins à ses ligands que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

C VRAI

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$		
1 M	$\frac{1}{4}[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M	10^{-3} M

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = \frac{2,5 \times 10^{-4} \times (10^{-3})^4}{1} = 2,5 \times 10^{-4} \times 10^{-12} = 2,5 \times 10^{-16}$$

D FAUX

E FAUX

Question 6

Dans une solution du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ concentrée à 2 M, la concentration en ions Ag^+ libres à l'équilibre est de 10^{-5} M.

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est(sont) exacte(s) :

- A. La charge des ions S_2O_3 libres est de -3.
- B. Le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ est plus instable que le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$.
- C. La constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ est égale à $2 \cdot 10^{-15}$.
- D. La constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ est égale à $1 \cdot 10^{-15}$.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses

A FAUX Nous pouvons observer que la (charge des ions S_2O_3 libres) $\times 2 + 1 = -3$. Donc la charge des ions S_2O_3 libres est de -2.

B VRAI $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ est plus complexé donc tient moins à ses ligands que $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$. Ainsi, K_d de $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ est plus grand et donc moins stable que $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$.

C VRAI La formule de la constante de dissociation est : $K_d = \frac{[M].[L]}{[ML]} = \frac{10^{-5} \cdot (2 \cdot 10^{-5})^2}{2} = 2 \cdot 10^{-15}$.

D FAUX Voir C.

E FAUX B et C sont vraies.

Question 6

Dans une solution du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ concentrée à 2 M, la concentration en ions cyanure libres à l'équilibre est de $2 \cdot 10^{-6}$ M.

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Il s'agit de l'ion complexe dicyanoargentate I.
- B. A l'équilibre, l'argent est majoritairement sous forme libre.
- C. Le complexe $[Ag(CN)]$ est plus stable que le complexe $[Ag(CN)_2]^-$.
- D. La constante de dissociation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ est égale à $2 \cdot 10^{-18}$.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A VRAI

Il s'agit de l'ion complexe dicyanoargentate I.

Le complexe est chargé négativement, il est donc anionique (terminaison en « ate »). On a bien deux groupements cyanos reliés au métal central qui est l'argent. La charge globale est de -1

B FAUX

A L'équilibre, l'argent est majoritairement sous forme libre.

A l'équilibre, l'argent est majoritairement sous forme liée. En effet, K_d représente la constante de dissociation. Le complexe de départ est peu stable, mais progressivement CN a de plus en plus d'affinité pour l'argent.

C VRAI

Le complexe $[Ag(CN)]$ est plus stable que le complexe $[Ag(CN)_2]^-$.

Le complexe $[Ag(CN)]$ est neutre et plus stable que le complexe $[Ag(CN)_2]^-$ qui porte une charge négative.

D FAUX

La constante de dissociation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ est égale à $2 \cdot 10^{-18}$.

Equation : $[Ag(CN)_2]^- \leftrightarrow Ag^{2+} + CN_2^-$

$[Ag(CN)_2]^- = 2 \text{ M}$

$C(CN^-) = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$

$K_d = (1 \times 10^{-2})^2 \times (2 \times 10^{-6}) = 10^{-18}$

Ne pas confondre avec le K_f : $K_f = 1/K_d$

E FAUX. Toutes les réponses précédentes sont fausses.

Question 2

Dans une solution, on met en présence des ions Cd^{2+} , Hg^{2+} et I^- en concentrations égales. Les ions I^- donnent les ions complexes $[\text{CdI}_4]^{2-}$ et $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

$$K_d[\text{CdI}_4]^{2-} = 10^{-7} \text{ et } K_d[\text{HgI}_4]^{2-} = 10^{-30}.$$

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Les deux complexes sont très instables.
- B. Ce sont les ions Cd^{2+} qui se complexent en premier avec les ions I^- .
- C. Si on ajoute deux fois plus d'ions I^- que d'ions Hg^{2+} la valeur du K_d de $[\text{HgI}_4]^{2-}$ augmente fortement.
- D. Ce sont les ions Hg^{2+} qui se complexent en premier avec les ions I^- .
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A FAUX. Un complexe est très instable lorsque son K_d est grand or le $K_d[\text{HgI}_4]^{2-}$ est très faible, donc le complexe est stable.

B FAUX. $K_d[\text{HgI}_4]^{2-} < K_d[\text{CdI}_4]^{2-}$ donc $[\text{HgI}_4]^{2-}$ se dissocie moins et donc s'associe plus. Ce sont les Hg^{2+} qui se complexent en premier avec les ions I^- .

C FAUX. K_d est une **constante** donc elle ne varie pas.

D VRAI. Cf. Item B

E FAUX.

Question 2

Soit 0,5 mole de $[Fe(C_2O_4)_2]$ dans 500 mL d'eau pure. À l'équilibre, la concentration en ions Fe^{2+} est égale à 10^{-3} mol/L.

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Le K_d de ce complexe est égal à $4 \cdot 10^{-9}$.
- B. Si l'on ajoute des ions Fe^{2+} , le K_d augmente.
- C. Ce complexe étant très peu stable, les ions sont majoritairement libres en solution.
- D. L'ajout d'ions Fe^{2+} entraîne une dissociation du complexe.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A VRAI.

$$K_d = \frac{[Fe^{2+}] \times [C_2O_4^-]^2}{[Fe(C_2O_4)_2]}$$

Ainsi pour déterminer la concentration en $C_2O_4^-$ on peut s'aider d'un tableau d'avancement :

$Fe(C_2O_4)_2 \rightarrow$	$Fe^{2+} +$	$2C_2O_4^-$
0,5/500mL soit 1M	10^{-3} M	$[Fe^{2+}] = 2 [C_2O_4^-]$ $\leftrightarrow [C_2O_4^-] = 2 \times [Fe^{2+}]$ $= 2 \times 10^{-3}$ M

On a donc : $K_d = \frac{10^{-3} \times (2 \times 10^{-3})^2}{1} = 4 \times 10^{-9}$

B FAUX. Le K_d est une constante comme son nom l'indique. Ainsi, sa valeur ne change pas.

C FAUX. K_d a une valeur faible, le complexe est plutôt stable.

D FAUX. Le K_d est une constante, donc, sa valeur ne change pas. En revanche, l'ajout de Fe^{2+} va déplacer l'équilibre dans le sens inverse de notre action. Le système essaie de diminuer la quantité de Fe^{2+} libre donc, il va faire plus de complexe.

E FAUX.

Question 1

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- B. Plus le K_s est grand, plus le complexe est instable.
- D. Dans le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, la charge de l'ion central est +VI.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

B FAUX. Le K_s mesure la solubilité, la stabilité d'un complexe est mesurée par le K_d . Plus le K_d est grand, plus le complexe est stable.

D FAUX. Sans les ions K^+ le complexe est $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, avec une charge globale de 4- donc. Or -CN (cyano) est un ligand anionique on détermine alors la charge x de l'ion central par la formule : $x + (-6) = -4$. On trouve alors $x = +2$. La charge de l'ion central est donc de +2.

E VRAI.

Question 3

Soit le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en solution aqueuse (K_d globale = 10^{-18}).

Parmi les propositions suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ se dissocie facilement.
- B. Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est plus stable que le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$.
- C. Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est appelé ion complexe diammine argent I.
- D. Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ est appelé ion complexe amine argent I.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A FAUX. Le K_d est extrêmement faible donc le complexe se dissocie très difficilement.

B FAUX. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ est une forme dissociée de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, son K_d est donc plus petit. Or plus le K_d est petit, plus le complexe est stable. Par ailleurs plus il y a de ligands, plus ceux-ci sont dissociables plus le complexe est instable.

C VRAI. Le ligand NH_3 (ammine) est neutre la charge de l'atome central est donc de +I. Le complexe est chargé donc c'est un ion complexe. Et il porte bien deux ligands ammine.

D FAUX. Il s'agit de l'ion complexe ammine argent I.

E FAUX.

Question 6

Dans une solution du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ à la concentration de 1 mol/L, la concentration en NH_3 libre est de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Quelle est la valeur de la constante globale de dissociation K_d pour ce complexe :

- A. $4 \cdot 10^{-3}$.
- B. $1 \cdot 10^{-10}$.
- C. $25 \cdot 10^{-12}$.
- D. $2,5 \cdot 10^{-16}$.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$		
1 M	$\frac{1}{4}[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M	10^{-3} M

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = \frac{2,5 \times 10^{-4} \times (10^{-3})^4}{1} = 2,5 \times 10^{-4} \times 10^{-12} = 2,5 \times 10^{-16}$$

Donc **D VRAI**.

Question 6

Concernant les équilibres en solution aqueuse, parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) exacte(s).

Dans une solution aqueuse, on met en présence des ions Cd^{2+} , Hg^{2+} et CN^- en concentrations sensiblement égales. Les ions CN^- donnent les ions complexes $[\text{CdCN}_4]^{2-}$ et $[\text{HgCN}_4]^{2-}$ ($\text{pKd} = 39$).

- A. Le complexe $[\text{CdCN}_4]^{2-}$ est nommé ion tétracyanocadmiate II.
- B. Le complexe $[\text{HgCN}_4]^{2-}$ est nommé tétracyanomercurate -II.
- C. Les deux complexes sont très stables.
- D. À l'équilibre, les ions CN^- sont en majorité libres en solution.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A VRAI.

B FAUX.

$[\text{HgCN}_4]^{2-}$ **ion** tétracyanomercurate + II.

C VRAI.

D FAUX. Le complexe est très stable, les ions ne sont donc pas en majorité libres dans la solution mais complexés au métal.

E FAUX.

Question 13

Concernant les équilibres en solution aqueuse, parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) exacte(s).

- C. Dans le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, H_2O est un ligand hexadentate.
- D. Le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est instable en milieu basique.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

C FAUX.

Un ligand hexadentate est une seule espèce qui se lie 6 fois au métal central. Dans ce complexe, ce sont 6 molécules d' H_2O qui se lie chacune une fois au métal Al^{3+} . H_2O n'est donc pas un ligand hexadentate.

D FAUX. Il est nécessaire d'avoir une solution basique pour apporter les ions OH^- au métal Al^{3+} pour former le complexe.

E VRAI.

Question 13

Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Dans le complexe $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, le métal central étant le cobalt Co^{2+} , l'EDTA est un ligand hexadentate.
- E. Toutes les propositions précédentes sont fausses.

A VRAI

$\text{X} + \text{II} = -\text{II} \leftrightarrow \text{X} = -\text{IV} \rightarrow 4 \text{COO}^- + 2 \text{N} \rightarrow \text{Ligand hexadentate.}$

E FAUX.

Question 14

Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- C. À pH = 12, l'EDTA ($pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,8$; $pK_{a4} = 10,3$) est un ligand hexadentate.
- D. Le complexe $[MgY]^{2-}$ formé entre le magnésium Mg^{2+} et l'EDTA, sous forme Y^{4-} , est un chélate.
- E. L'ajout d'un acide dans une solution du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ augmente sa stabilité ($pK_d [Ag(NH_3)_2]^+ = 7,2$ et $pK_a NH_4^+/NH_3 = 9,25$).

C VRAI

D VRAI

E FAUX. Plus le pH tend vers 0, moins il y aura des ions NH_3 , moins le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ sera stable.