

## EXERCICE RÉSOLU 2

### Suivi d'une réaction par spectrophotométrie

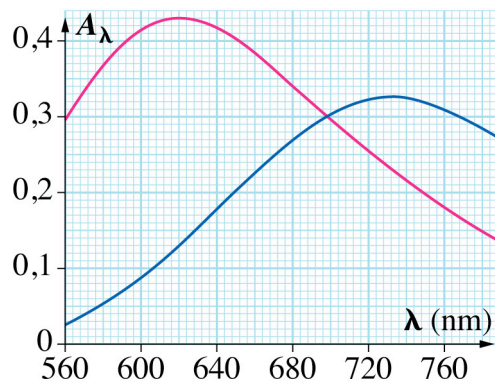
#### Énoncé

On s'intéresse à la réaction des ions cuivrique  $\text{Cu}^{2+}$  en solution aqueuse basique (de pH contrôlé) avec une espèce anionique appelée EDTA et symbolisée par la formule  $\text{Y}^{4-}$ . L'équation de la réaction est la suivante :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CuY}^{2-}$ .

On a représenté ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ;  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) (courbe rose) et d'une solution ( $\text{CuY}^{2-}(\text{aq})$ ;  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) (courbe bleue).

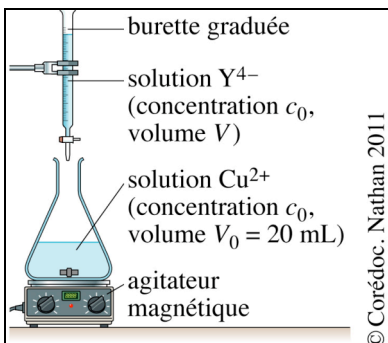
Les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2}$  mol, placées dans des cuves de largeur  $\ell = 1,0$  cm. Seules les espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{CuY}^{2-}$  sont colorées.

**Énoncé**  
Bien repérer les échelles sur le graphique.



© Corédoc. Nathan 2011

1. Déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption  $\lambda_m$ . Quelle est la couleur correspondante ?
2. De quelle couleur apparaît la solution ?
3. Déterminer la valeur de l'absorbance maximale  $A_{\max}$ . En déduire le coefficient d'absorption molaire de  $\text{Cu}^{2+}$ , noté  $\epsilon_{\text{Cu}}$ , à la longueur d'onde  $\lambda_m$ .
4. Quelle est la valeur de l'absorbance de la solution de  $\text{CuY}^{2-}$  à la longueur d'onde  $\lambda_m$  déterminée précédemment ?
5. En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire de  $\text{CuY}^{2-}$ , noté  $\epsilon_Y$ , à la longueur d'onde  $\lambda_m$ .
6. On envisage d'ajouter progressivement une solution d'ions  $\text{Y}^{4-}$  à une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Le dispositif expérimental est représenté ci-contre.



© Corédoc. Nathan 2011

Dans l'erlenmeyer, comment évoluent les concentrations en ions  $\text{Cu}^{2+}$  et en ions  $\text{CuY}^{2-}$ , respectivement notées  $c_{\text{Cu}}$  et  $c_Y$ , lorsque l'on ajoute les ions  $\text{Y}^{4-}$  ?

7. Montrer que le volume  $V$  de la solution de  $\text{Y}^{4-}$  versé est égal à  $V_0$ , et que la concentration  $c_Y$  est égale à  $\frac{c_0}{2}$ .

8. Que vaut alors la concentration  $c_{\text{Cu}}$  ?

9. On prélève un échantillon de la solution de l'erlenmeyer et on la verse dans la cuve d'un spectrophotomètre de longueur  $\ell$  pour en mesurer l'absorbance  $A_{\lambda_m}$  à la longueur d'onde  $\lambda_m$ .

Donner l'expression de l'absorbance  $A_{\lambda_m}$  en fonction de  $c_{\text{Cu}}$  et  $c_Y$ .

Calculer cette absorbance pour un volume  $V$  de solution de  $\text{Y}^{4-}$  versés  $V = 0$ , puis pour  $V = V_0$ .

**Une solution**

**Rédiger**

Expliquer le lien entre la couleur absorbée et la couleur observée.

1. On repère le maximum d'absorption sur le spectre de  $\text{Cu}^{2+}$  (courbe rose). L'abscisse de ce point est  $\lambda_m = 620 \text{ nm}$ . La couleur correspondant à cette longueur d'onde est le rouge orangé.
2. La couleur de la solution est la couleur complémentaire de celle qui est absorbée, c'est-à-dire celle qui correspond à  $\lambda_m$ . D'après le cercle chromatique, il s'agit du bleu-vert.
3. Sur le spectre, on lit l'ordonnée du maximum d'absorption :  $A_{\max} = 0,43$ .

**Connaissances**

La loi de Beer-Lambert permet de déterminer le coefficient d'absorption molaire qui dépend de la longueur d'onde et de l'espèce colorée.

→ D'après la loi de Beer-Lambert :  $A_{\max} = \epsilon_{\text{Cu}} \ell c_0$ , d'où :  $\epsilon_{\text{Cu}} = \frac{A_{\max}}{\ell c_0}$ .

A.N. :  $\epsilon_{\text{Cu}} = \frac{A_{\max}}{\ell c_0} = \frac{0,43}{1 \times 0,05} = 8,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

4. Sur le spectre de  $\text{CuY}^{2-}$ , on lit, pour la longueur d'onde  $\lambda_m = 620 \text{ nm}$ , une absorbance  $A_{620} = 0,13$ .

5. On en déduit, comme précédemment :  $\epsilon_Y = \frac{A_{620}}{\ell c_0}$ .

A.N. :  $\epsilon_Y = \frac{A_{620}}{\ell c_0} = \frac{0,13}{1 \times 0,05} = 2,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Raisonner**

La réaction qui se produit entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ions  $\text{Y}^{4-}$  modifie les quantités de matière des espèces en solution. D'après l'équation bilan, pour consommer  $n$  moles d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , il faut ajouter  $n$  moles d'ions  $\text{Y}^{4-}$ . Il se forme  $n$  moles d'ions  $\text{CuY}^{2-}$ .

6. Lorsqu'on verse la solution de  $\text{Y}^{4-}$  dans la solution de  $\text{Cu}^{2+}$ , la réaction étudiée se produit. Elle consomme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (réactif) dont la concentration  $c_{\text{Cu}}$  diminue, et forme des ions  $\text{CuY}^{2-}$  (produit) dont la concentration  $c_Y$  augmente.

→ 7. Lorsqu'on a versé un volume  $V_0$  de solution de  $\text{Y}^{4-}$ , on a ajouté une quantité de matière  $n_Y = c_0 V_0$  d'ions  $\text{Y}^{4-}$  égale à la quantité de matière initiale d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  (même concentration, même volume). La réaction consomme ces deux réactifs entièrement et produit une quantité de matière d'ion  $\text{CuY}^{2-}$  égale à  $c_0 V_0$ . Le volume de la solution dans l'erenmeyer est alors de  $2 V_0$  et la concentration en ions  $\text{CuY}^{2-}$  est donc :

$$c_Y = \frac{c_0 V_0}{2V_0} = \frac{c_0}{2}$$

8. Tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été consommés par la réaction, donc  $c_{\text{Cu}} \approx 0$ .
9. La solution contient deux espèces colorées. La loi de Beer-Lambert pour les mélanges s'écrit :  $A_{\lambda_m} = \epsilon_{\text{Cu}} \ell c_{\text{Cu}} + \epsilon_Y \ell c_Y$ .

Pour  $V = 0$ , Il n'y a que des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, à la concentration  $c_0$ . La relation précédente devient :  $A_{\lambda_m} = \epsilon_{\text{Cu}} \ell c_0$ .

A.N. :  $A_{\lambda_m} = 8,6 \times 1 \times 0,05 = 0,43$ .

Pour  $V = V_0$ , d'après la question 7., il n'y a plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution et la concentration en ions  $\text{CuY}^{2-}$  est  $c_Y = \frac{c_0}{2}$ . L'absorbance s'écrit alors  $A_{\lambda_m} = \epsilon_Y \ell \frac{c_0}{2}$ .

A.N. :  $A_{\lambda_m} = 2,6 \times 1 \times \frac{0,05}{2} = 0,065$ .

**Connaissances**

La loi de Beer Lambert est additive.