

EXERCICE RÉSOLU 2

Suivi d'une réaction par spectrophotométrie

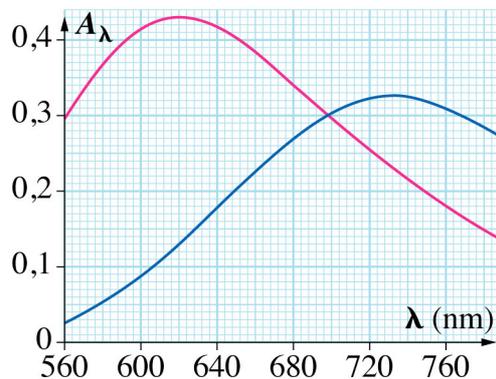
Énoncé

On s'intéresse à la réaction des ions cuivrique Cu^{2+} en solution aqueuse basique (de pH contrôlé) avec une espèce anionique appelée EDTA et symbolisée par la formule 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).

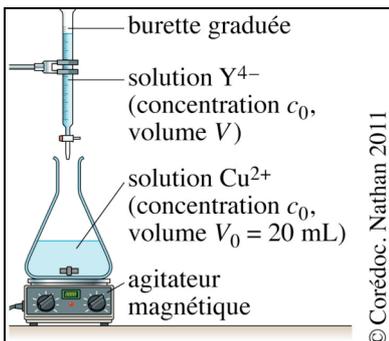
Les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration $c_0 = 5,0 \times 10^{-2}$ mol, placées dans des cuves de largeur $\ell = 1,0$ cm. Seules les espèces Cu^{2+} et CuY^{2-} sont colorées.

Énoncé
Bien repérer les échelles sur le graphique.



© Corédoc. Nathan 2011

1. Déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_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 Cu^{2+} , noté ϵ_{Cu} , à la longueur d'onde λ_m .
4. Quelle est la valeur de l'absorbance de la solution de CuY^{2-} à la longueur d'onde λ_m déterminée précédemment ?
5. En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire de CuY^{2-} , noté ϵ_Y , à la longueur d'onde λ_m .
6. On envisage d'ajouter progressivement une solution d'ions Y^{4-} à une solution d'ions Cu^{2+} . Le dispositif expérimental est représenté ci-contre.



© Corédoc. Nathan 2011

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

7. Montrer que le volume V de la solution de 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_{Cu} ?

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

Donner l'expression de l'absorbance A_{λ_m} en fonction de c_{Cu} et c_Y .

Calculer cette absorbance pour un volume V de solution de 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 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 λ_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 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 Cu^{2+} et les ions Y^{4-} modifie les quantités de matière des espèces en solution. D'après l'équation bilan, pour consommer n moles d'ions Cu^{2+} , il faut ajouter n moles d'ions Y^{4-} . Il se forme n moles d'ions CuY^{2-} .

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

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

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

Connaissances

La loi de Beer Lambert est additive.

8. Tous les ions 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 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 Cu^{2+} en solution et la concentration en ions 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. : $A_{\lambda_m} = 2,6 \times 1 \times \frac{0,05}{2} = 0,065$.