

## 2.2 Correction Planche 2

### Exercice : Dosage spectrophotométrique et équilibre de complexation

#### Partie 1 : Étalonnage

##### 1. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

où :

- $A$  est l'absorbance (sans unité)
- $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- $\ell$  est la longueur de la cuve (cm)
- $c$  est la concentration ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

##### 2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

En traçant  $A = f([\text{Fe}^{2+}])$ , on constate que les points sont alignés et passent par l'origine. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

##### 3. Coefficient d'absorption molaire

La pente de la droite d'étalonnage vaut :  $p = \varepsilon \cdot \ell$

Calcul de la pente entre deux points (par exemple (0; 0,00) et (10,0; 0,89)) :

$$p = \frac{0,89 - 0,00}{10,0 - 0,0} = 0,089 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Avec  $\ell = 1,0 \text{ cm}$  :

$$\varepsilon = \frac{p}{\ell} = \frac{89}{1,0} = 89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\boxed{\varepsilon = 89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

##### 4. Concentration de la solution inconnue

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{A}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{0,63}{89 \times 1,0} = 7,08 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}] = 7,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

#### Partie 2 : Complexation et équilibre

##### 5. Concentrations initiales après dilution

Utilisation de la relation de dilution :  $C_i V_i = C_f V_f$

Pour  $\text{Fe}^{2+}$  :

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = \frac{C_1 \times V_1}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,020 \times 10,0}{100} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour L :

$$[L]_0 = \frac{C_2 \times V_2}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,030 \times 15,0}{100} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [L]_0 = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

##### 6. Tableau d'avancement volumique

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) +$	$3 \text{ L}(\text{aq}) =$	$[\text{FeL}_3]^{2+}(\text{aq})$
État initial	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	0
En cours	$2,0 \times 10^{-3} - x$	$4,5 \times 10^{-3} - 3x$	$x$
État final	$2,0 \times 10^{-3} - x_{\text{eq}}$	$4,5 \times 10^{-3} - 3x_{\text{eq}}$	$x_{\text{eq}}$

##### 7. Expression de $Q_r$ et $K^o$

Pour la réaction  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{ L}(\text{aq}) = [\text{FeL}_3]^{2+}(\text{aq})$  :

$$Q_r = \frac{a_{[\text{FeL}_3]^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \times a_{\text{L}}^3} = \frac{[[\text{FeL}_3]^{2+}]/C^o}{([\text{Fe}^{2+}]/C^o) \times ([L]/C^o)^3}$$

Avec  $C^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

$$Q_r = \frac{[\text{FeL}_3]^{2+}}{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{L}]^3}$$

À l'équilibre :  $K^o = Q_r^{eq}$

### 8. Avancement volumique à l'équilibre

D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_0 - x_{eq}$$

Donc :

$$x_{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{2+}]_{eq} = 2,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-4}$$

$$x_{eq} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 9. Concentrations à l'équilibre

$$[\text{Fe}^{2+}]_{eq} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (donné)}$$

$$[\text{L}]_{eq} = 4,5 \times 10^{-3} - 3 \times 1,5 \times 10^{-3} = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{FeL}_3]^{2+}_{eq} = x_{eq} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{eq} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad ; \quad [\text{L}]_{eq} = 0 \quad ; \quad [\text{FeL}_3]^{2+}_{eq} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 10. Constante d'équilibre

**Problème :**  $[\text{L}]_{eq} = 0$ , ce qui rend le calcul impossible directement !

Cela signifie que le ligand L est le réactif limitant et que la réaction est quasi-totale. En réalité, il reste toujours une très faible quantité de L à l'équilibre (en dessous de la limite de détection).

Si on suppose que la réaction est totale et que L est limitant : -  $x_{max} = \frac{[\text{L}]_0}{3} = \frac{4,5 \times 10^{-3}}{3} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  - On retrouve bien  $x_{eq} = x_{max}$ , donc réaction totale

$$K^o \gg 10^4 \text{ (réaction quantitative)}$$

### 11. Favoriser la formation du complexe

Deux méthodes :

**Méthode 1 :** Ajouter un excès de ligand L - Augmente  $[\text{L}]$  donc diminue  $Q_r$  - Comme  $Q_r < K^o$ , le système évolue dans le sens direct

**Méthode 2 :** Retirer le complexe  $[\text{FeL}_3]^{2+}$  au fur et à mesure - Diminue le numérateur de  $Q_r$  - Donc  $Q_r < K^o$  et formation favorisée

$$\text{Ajouter un excès de L ou retirer le complexe formé}$$