

Dosage de Cu^{2+} par l'EDTA

1) Généralités

a) Grandeurs spectrophotométriques

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique de longueur d'onde λ , traversant un échantillon transparent et homogène d'épaisseur l . Soient I_0 et I les intensités du faisceau avant et après la traversée de l'échantillon.

La transmittance T de la substance est définie par le quotient I/I_0 ; on l'exprime généralement en %.

La densité optique D (ou absorbance A), de l'échantillon est le logarithme du rapport inverse : $D = \log(I_0/I)$.

b) Loi de Beer-Lambert

Dans le cas d'un soluté, l'absorbance obéit souvent à la relation $D = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$ où ϵ_{λ} est le coefficient d'absorption molaire (ou absorptivité), l l'épaisseur de la cuve, c la concentration molaire du soluté. On utilise généralement le cm comme unité de longueur. S'il y a plusieurs substances absorbantes, les densités optiques s'additionnent : $D = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i$

Cette loi n'est vérifiée rigoureusement que dans des conditions idéales :

- 1) La lumière doit être suffisamment monochromatique (ϵ dépend de la longueur d'onde).
- 2) Les concentrations en solutés ne doivent pas être trop élevées.
- 3) La loi n'est pas suivie dans le cas de substances fluorescentes.

c) Spectre d'absorption

La courbe donnant la transmittance ou l'absorbance en fonction de λ s'appelle le spectre d'absorption. Si l'on a besoin de la loi de Beer-Lambert, il vaut mieux tracer $D = f(\lambda)$; si l'on a besoin que de l'aspect qualitatif du spectre, on se contente généralement de $T = g(\lambda)$.

Le tracé d'un spectre d'absorption est un préalable à toute manipulation spectrophotométrique. En effet, c'est de lui que va dépendre le choix de la longueur d'onde de travail. On choisit, la plupart du temps, de se placer à un maximum d'absorption et ce pour deux raisons :

- C'est là que l'influence d'un écart sur la longueur d'onde est la plus faible puisque $dD/d\lambda = 0$.
- C'est là où l'influence d'un changement de concentration est maximale ; $dD = \epsilon_l \cdot l \cdot dc$; c'est-à-dire à dc donné, dD est d'autant plus grand que ϵ_λ est grand.

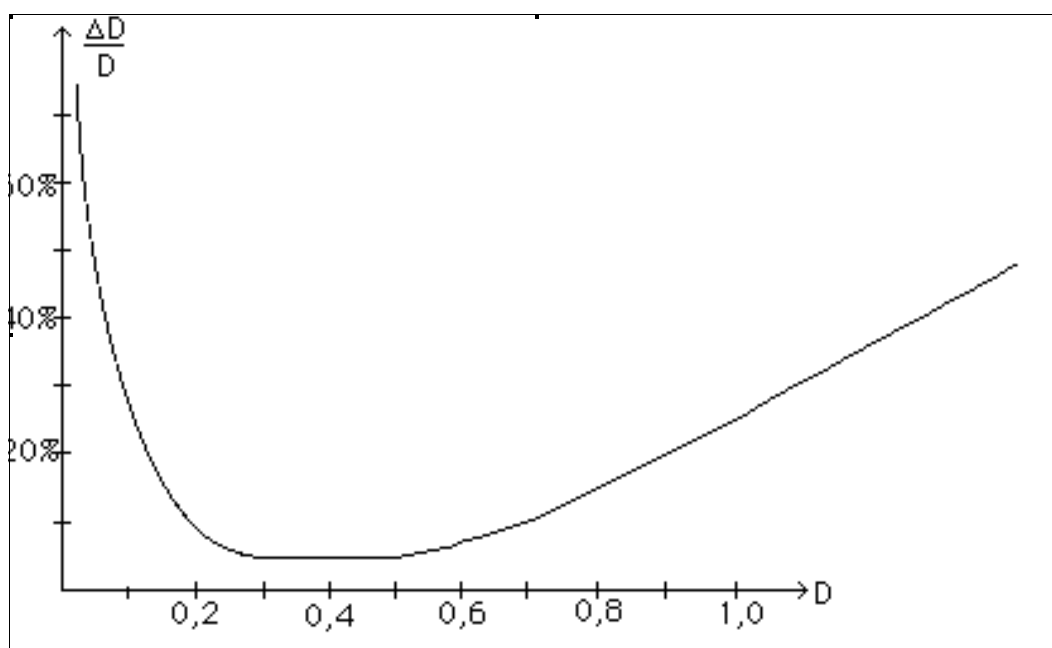
d) Incertitudes sur les mesures

Si on veut déterminer une concentration à l'aide de la loi de Beer-Lambert, en principe, les erreurs systématiques sont rendues négligeables par le constructeur et par le manipulateur : erreur sur l négligeable (cuves étalonnées), erreur sur λ négligeable (on se place au maximum d'absorption).

$$\Rightarrow \Delta D = \epsilon_l \cdot l \cdot \Delta c = 0,43 \cdot \Delta I / I = 0,4 \cdot \Delta I / I_0 \cdot 10^D$$

$$\Rightarrow \Delta c / c = 0,43 \cdot (\Delta I / I_0) \cdot (10^D / D) = \Delta D / D$$

$\Delta I / I_0$ est une caractéristique importante de l'appareil. Il est utile de connaître pour chaque longueur d'onde la valeur minimale possible de $\Delta I / I_0$. Pour $\Delta I / I_0$ donné $\Delta c / c$ est proportionnel à $10^D / D$.



Il est donc clair que l'on a intérêt à éviter les valeurs de D trop petites ou trop grandes. Par exemple, lire une densité optique de 0,01 au lieu de 0 n'a pas grand sens.

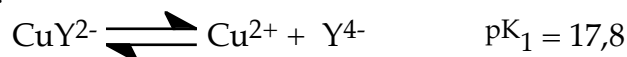
Afin de minimiser les erreurs, on veillera à n'utiliser que des cuves parfaitement propres et non rayées. On évitera, entre autre, de poser ses doigts sur les faces optiques.

e) Principe de l'appareil

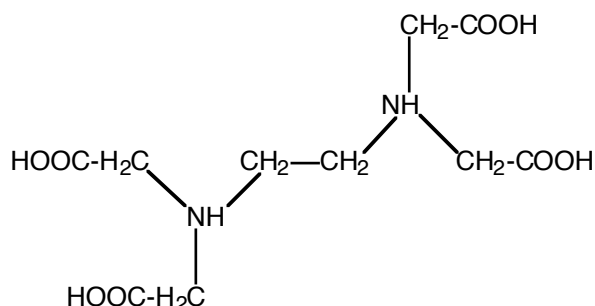
Les explications seront données sur place.

2) Principe du dosage

On donne :



H_4Y : acide éthylènediamine



3) Choix de la longueur d'onde

On se propose d'étudier la réaction de complexation des Cu^{2+} par spectrophotométrie : il se trouve, en effet, que les spectres d'absorption des différentes espèces présentes, ne sont pas identiques. On peut donc, en se plaçant à une longueur d'onde déterminée, étudier les variations de concentrations des différentes espèces grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$D = \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c_i \cdot l$$

La première partie du TP consiste donc à étalonner l'appareil de façon à pouvoir déterminer les $\varepsilon_{i,\lambda}$.

On dispose pour ce faire de solutions étalons 0,0200 M en Cu^{2+} et CuY^{2-} en tampon acétate molaire.

Tracer les spectres d'absorption de ces deux solutions.

À partir des solutions étalons, préparer des solutions 0,0150, 0,0100 et 0,00500 M en diluant grâce à une solution de tampon acétate molaire.

La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée pour les deux espèces aux deux longueurs d'ondes ?

Calculer les ε , coefficients d'absorptivités. Quelle sont leurs unités ?

À votre avis quelle est le meilleur choix de longueur d'onde pour réaliser le dosage ? Justifier votre réponse ?

4) Dosage

On dispose d'une solution de Cu^{2+} (en tampon acétate) de titre inconnu. Prélever dans un bécher 20 mL de cette solution et doser par de l'EDTA environ 0,04 M (titre exact fourni). À chaque mL ajouté, on fait un prélèvement que l'on introduit dans une cuve du spectrophotomètre. On mesure l'absorbance à la longueur d'onde choisie, puis on remet le contenu de la cuve dans le bécher.

Simuler la courbe de dosage à l'aide d'un logiciel ad hoc. Sous quelle forme se trouve principalement Cu^{2+} ?

Écrire la RP. Calculer sa constante. La réaction est-elle quantitative en tampon acétique ?

Tracer les courbes $A(v+v_0)$ en fonction de v , volume d'EDTA versé. Pourquoi est-il préférable de tracer $A(v+v_0)$ plutôt que A ?

Tracer sur le même graphe les courbes expérimentales et les courbes calculées à partir des ε_i

Déterminer le titre en cuivre de la solution fournie.