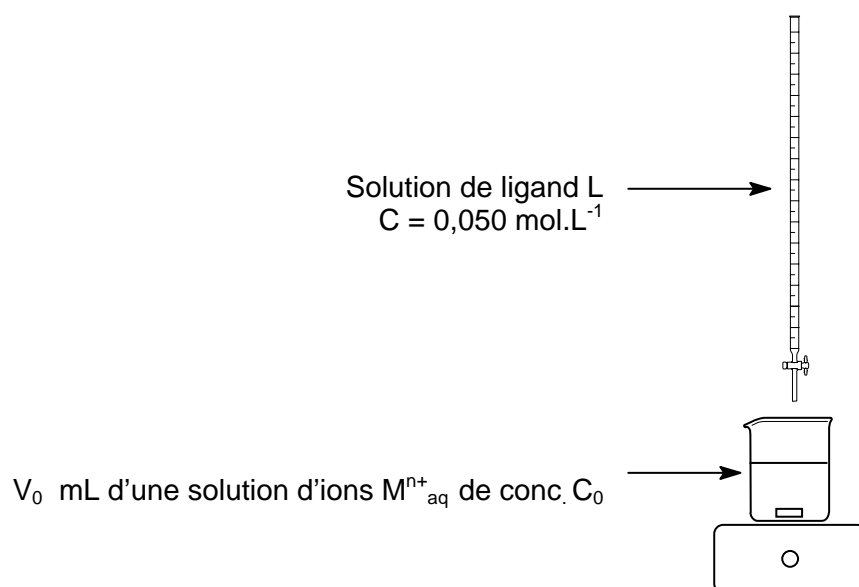


A1 : Suivi de l'avancement d'une réaction de complexation par spectrophotométrie

On envisage l'addition progressive de la solution du ligand L à une solution du cation métallique M^{n+}_{aq} .

L'équation associée à la réaction est : $M^{n+}_{aq} + L_{aq} = ML^{n+}_{aq}$



1. Etude expérimentale de l'avancement d'une réaction de complexation

Détermination de la valeur expérimentale de l'avancement à partir de l'absorbance de la solution :

Expression de l'absorbance de la solution :

$$\frac{A}{\ell} = \varepsilon(M^{n+}) \times c(M^{n+}) + \varepsilon(cpx) \times c(cpx)$$

$$\frac{A}{\ell} = \varepsilon(M^{n+}) \times \frac{C_0 V_0 - \xi}{V_0 + V} + \varepsilon(cpx) \times \frac{\xi}{V_0 + V}$$

$$\frac{A}{\ell} = \varepsilon(M^{n+}) \times \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} + \xi \frac{\varepsilon(cpx) - \varepsilon(M^{n+})}{V_0 + V}$$

$$\frac{A_c}{\ell} = \frac{A}{\ell} \frac{V_0 + V}{V_0} = \varepsilon(M^{n+}) \times \frac{C_0 V_0}{V_0} + \xi \frac{\varepsilon(cpx) - \varepsilon(M^{n+})}{V_0}$$

Soit

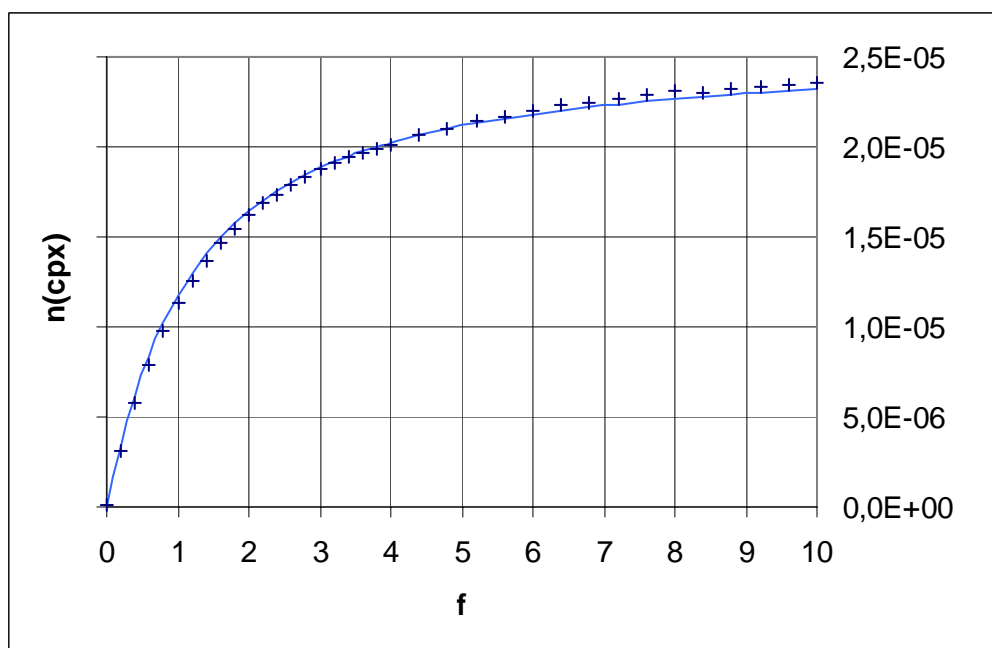
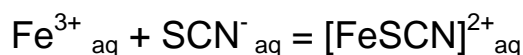
$$\frac{A_c}{\ell} = \frac{A_0}{\ell} + [\varepsilon(cpx) - \varepsilon(M^{n+})] \frac{\xi}{V_0} = \frac{A_0}{\ell} + B \times \xi$$

$$\frac{A_c}{l} - \frac{A_0}{l} = [\varepsilon(\text{cpx}) - \varepsilon(M^{n+})] \frac{\xi}{V_0}$$

$$\xi = \left[\frac{\frac{A_c}{l} - \frac{A_0}{l}}{\varepsilon(\text{cpx}) - \varepsilon(M^{n+})} \right] V_0$$

2. Résultats expérimentaux

2.1 : Etude de la complexation des ions fer(III) par les ions thiocyanate

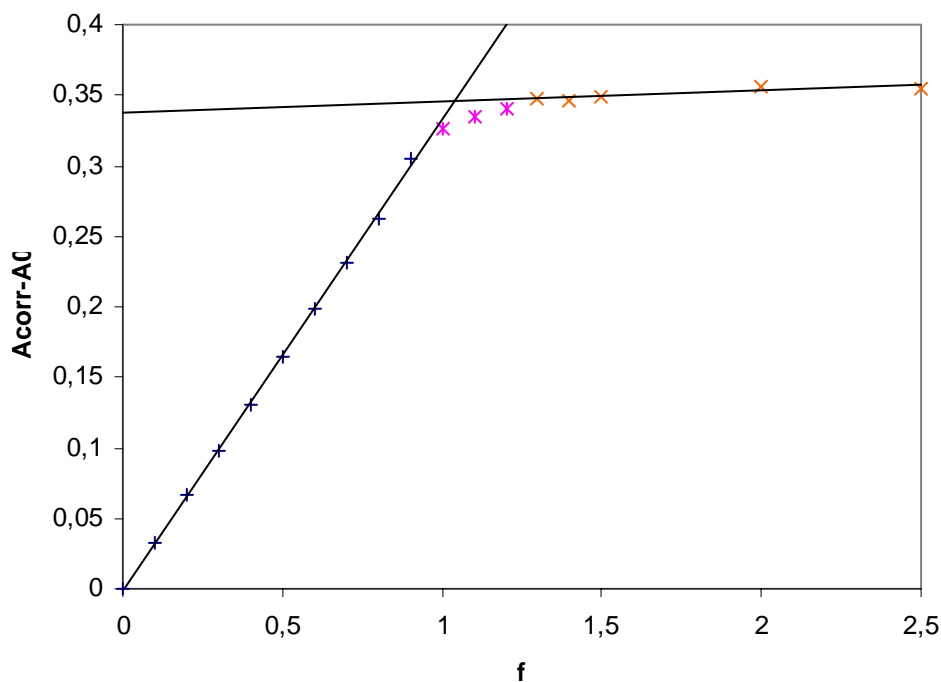
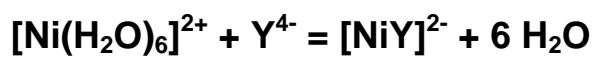


- Les valeurs expérimentales de l'avancement ξ , calculées à partir des mesures d'absorbance, à l'aide de la relation $\xi = \left[\frac{\frac{A_c}{l} - \frac{A_0}{l}}{\varepsilon(\text{cpx}) - \varepsilon(M^{n+})} \right] V_0$ sont représentées par des croix.

Les valeurs suivantes de $\varepsilon(\text{Fe}^{3+}) = 4,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\varepsilon(\text{FeSCN}^{2+}) = 4,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ont été utilisées (FOSSET B., LEFROU C., MASSON A. et MINTOTAUD C. Chimie Physique expérimentale, Hermann, 2000).

- La courbe en trait plein correspond aux valeurs de ξ calculées à l'aide de la relation $\xi_v = \frac{K_f C_0^*(f+1) + 1 - \sqrt{K_f^2 C_0^{*2} (f+1)^2 + 1 + 2K_f C_0^*(f+1) - K_f^2 f C_0^{*2}}}{2K_f}$ en utilisant la valeur $K_f = 4,2 \times 10^2$ obtenue par minimisation la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales et calculées de ξ .

3.2 : Complexation des ions nickel(II) par l'EDTA



Compte tenu de la valeur de la constante de formation ($\log k_f = 18,6$), l'avancement de la réaction est égal à l'avancement maximal.

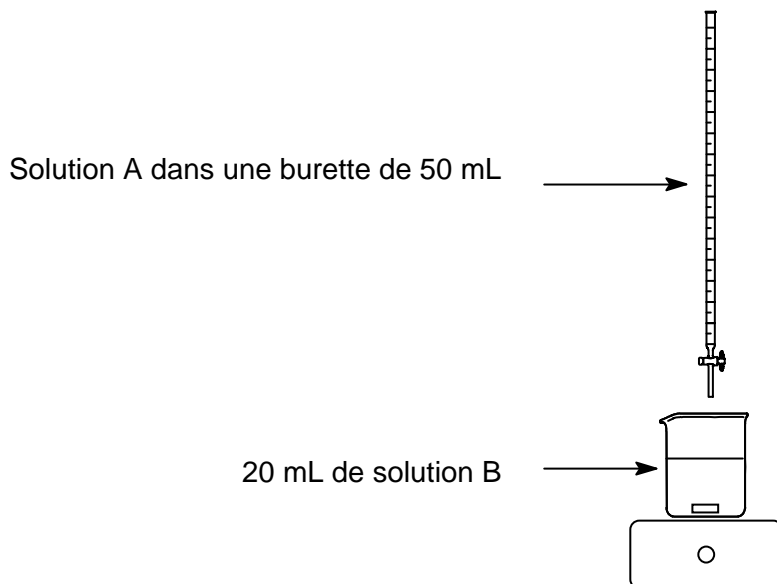
Partie expérimentale : complexation des ions fer(III) par les ions thiocyanate

Solution A : 10 mL d'une solution de thiocyanate de potassium de conc. $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
 75 mL d'une sol. d'acide perchlorique de conc. $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

H₂O : qsp 250 mL

Solution B : 10 mL d'une solution de nitrate de fer(III) de conc. $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 75 mL d'une sol. d'acide perchlorique de conc. $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

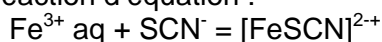
H₂O : qsp 250 mL



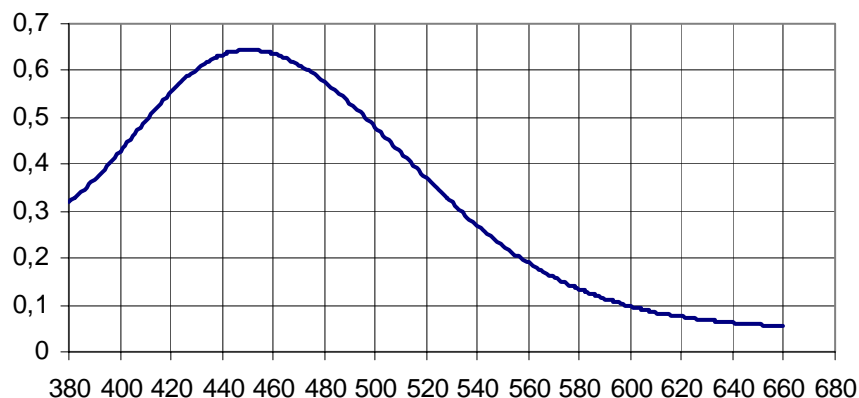
Soit V le volume de solution de L ajouté.

Pour chaque valeur de V , mesurer l'absorbance A de la solution à **460 nm** en prélevant quelques mL de solution dans une cuve. Après la mesure, replacer le contenu de la cuve dans le bécher.

La transformation est modélisée par la réaction d'équation :



Spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

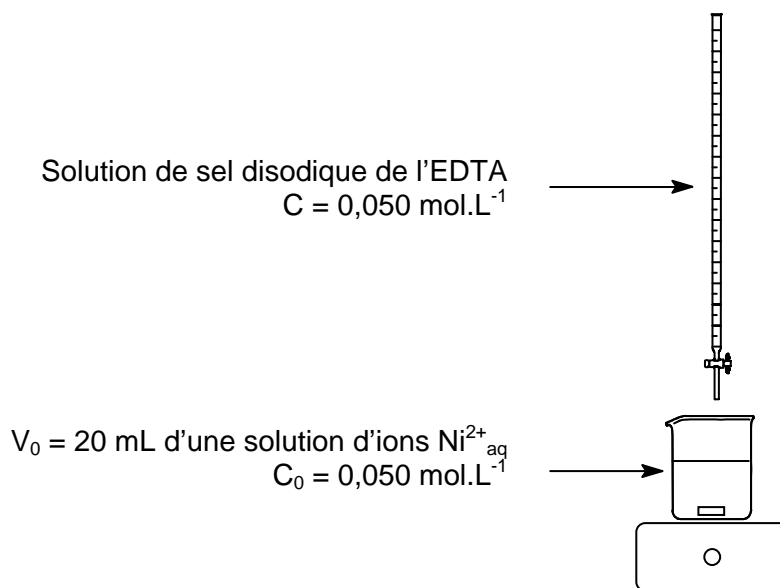


Résultats expérimentaux :

V	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	30	34	38	42	46	50	60	80	
A																							
A _c																							
A _c -A ₀																							

- Tracer la courbe représentative de $A_c - A_0$ en fonction de V .
- Tracer la courbe représentative de ξ en fonction de $f = \frac{n_0(\text{M})}{n_0(\text{L})} = \frac{CV}{C_0V_0}$ en utilisant la valeur $\varepsilon([\text{FeSCN}]^{2+}) = 4,2 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde de travail (460 nm).

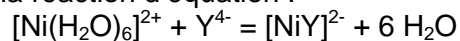
Partie expérimentale : complexation des ions nickel(II) par l'EDTA



Soit V le volume de solution de L ajouté.

Pour chaque valeur de V , mesurer l'absorbance A de la solution à 570 nm en prélevant quelques mL de solution dans une cuve. Après la mesure, replacer le contenu de la cuve dans le bécher.

La transformation est modélisée par la réaction d'équation :



Résultats expérimentaux :

V	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	38	30	35	40	45	50	
A																					
A_c																					
$A_c - A_0$																					

Tracer la courbe représentative de $A_c - A_0$ en fonction de V .