

MESURE D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE - TP

1. Principe

- En milieu acide, les ions ferriques (Fe^{3+}) et thiocyanate (SCN^-) forment des complexes successifs $\{\text{FeSCN}\}^{2+}$, $\{\text{Fe}(\text{SCN})_2\}^+$... (en milieu basique il y a compétition avec le ligand OH^-).

Lorsque la concentration en SCN^- est très inférieure à celle de Fe^{3+} , on peut admettre que seul le premier complexe se forme ; on étudie sa constante de dissociation K_d : $\{\text{FeSCN}\}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$.

La “seule” espèce colorée (c'est à dire absorbant en partie la lumière visible) est ici le complexe (les autres espèces ont un effet négligeable), on peut donc évaluer sa concentration par spectrophotométrie.

- On note $C = C(M) = [\text{Fe}^{3+}] + \{\{\text{FeSCN}\}^{2+}\}$ et $C' = C'(L) = [\text{SCN}^-] + \{\{\text{FeSCN}\}^{2+}\}$ les concentrations totales en métal (Fe^{3+}) et en ligand (SCN^-) liés ou non.

On note x l'avancement volumique de la réaction de complexation ; ainsi : $[\text{Fe}^{3+}] = C - x$; $[\text{SCN}^-] = C' - x$; $\{\{\text{FeSCN}\}^{2+}\} = x$. La constante de dissociation est alors : $K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{\{\{\text{FeSCN}\}^{2+}\}} = \frac{(C-x)(C'-x)}{x}$.

- On se limite par ailleurs à $C' \ll C$ (peu de ligand pour négliger les complexes suivants) ; on peut donc considérer $x < C' \ll C$ et simplifier : $K_d \approx \frac{C(C'-x)}{x}$. Ceci peut aussi s'écrire : $C' = x \left(1 + \frac{K_d}{C}\right)$.

- L'absorbance (ou “densité optique”) de la solution est définie par : $A = \log \left(\frac{I_0}{I_{tr}} \right)$. Elle varie selon une loi de la forme $A = \varepsilon \ell x$ où ε est le coefficient d'absorption moléculaire du complexe et où ℓ est l'épaisseur de solution traversée. On en déduit ainsi : $\frac{C'}{A} = \frac{1}{\varepsilon \ell} \left(1 + \frac{K_d}{C}\right)$.

La représentation graphique de $\frac{C'}{A}$ en fonction de $\frac{1}{C}$ est donc une droite dont le quotient de la pente par l'ordonnée à l'origine est K_d .

2. Manipulation

2.1. Étude du spectre d'absorption

- On utilise :
 - ♦ une solution de nitrate ferrique à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (de $\text{pH} \approx 1$ par adjonction d'acide nitrique) ;
 - ♦ une solution de thiocyanate de potassium à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Mélanger deux volumes égaux de ces solutions (par exemple 5 mL de chaque), puis mesurer l'absorbance du mélange pour une longueur d'onde $\lambda_0 \approx 450 \text{ nm}$ (zone du maximum d'absorption du complexe).
- ♦ remarque : si A était nettement supérieure à 0,6 (ici ce n'est pas le cas) il serait préférable de diluer les solutions mères car les spectrophotomètres “ordinaires” sont rarement linéaires pour $A > 0,6$.
- Après avoir réglé le zéro avec de l'eau distillée (réglage éventuellement nécessaire pour chaque λ) tracer la courbe représentant $A = A(\lambda)$ pour $350 < \lambda < 600 \text{ nm}$. Commenter l'allure de la courbe (vérifier λ_0).

2.2. Étude de la constante d'équilibre

2.2.1. Méthode A

- On étudie ensuite une série de mélanges préparés comme suit (mesurés avec des burettes graduées) :
5 mL de solution de thiocyanate ;
0,5 à 4,5 mL de solution de Fe^{3+} , par pas de 0,5 mL ;
4,5 à 0,5 mL d'eau distillée, pour compléter à 10 mL.

♦ remarque : chaque mélange doit être préparé par plusieurs groupes de chaque séance (3 ou 4, pour comparer et réfléchir aux incertitudes), mais il n'est pas nécessaire d'en préparer autant que de groupes (inutile de gaspiller les réactifs).

- Pour chaque sorte de mélange, mesurer $A(\lambda_0)$ pour trois exemplaires du mélange (préparés par trois groupes différents) afin de réfléchir aux incertitudes sur la préparation du mélange et celles sur le spectrophotomètre utilisé.

2.2.2. Méthode B

- Une variante possible consiste à simplifier la préparation (deux burettes graduées suffisent) :
0,5 à 4,5 mL de solution de Fe^{3+} , par pas de 0,5 mL ;
4,5 à 0,5 mL de solution de SCN^- , pour compléter à 5 mL.
- Pour chaque sorte de mélange, mesurer $A(\lambda_0)$ de même que pour la méthode A.

2.2.3. Méthode C

- Une autre variante consiste à préparer une solution mère de mélange : 10 mL de solution de Fe^{3+} et 10 mL de solution de SCN^- .
- On fait ensuite varier les concentrations par dilution : on prélève 10 mL du mélange précédent ; on dilue d'un facteur deux par addition de 10 mL d'eau distillée. L'inconvénient est ici de devoir rincer la verrerie utilisée pour chaque dilution.
- Pour chaque sorte de mélange, mesurer $A(\lambda_0)$ de même que pour la méthode A.

2.2.4. Interprétation

- Vérifier que les solutions mères ont une absorption négligeable pour cette longueur d'onde (ainsi, c'est bien le complexe qui provoque l'absorption).

Tracer la courbe représentant $\frac{C'}{A}$ en fonction de $\frac{1}{C}$ et en déduire K_d .

♦ remarque : si l'ordonnée à l'origine est trop imprécise (c'est généralement le cas), on peut utiliser la valeur $\varepsilon \approx 650 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, valable pour $\lambda_0 \approx 450 \text{ nm}$ (en faisant attention en comparant les unités physiques et chimiques) ; les tables de chimie indiquent $\text{p}K_d = 2,1$.

MESURE D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE - TPMatérielPour chaque groupe (x8)

1 spectrophotomètre avec cuves de mesure adaptées (et notice)
3 burettes graduées 25 mL sur support(s)
1 éprouvette graduée 100 mL
2 pipettes graduées 10 mL (avec propipettes)
1 pissette à eau distillée
4 béchers (\approx 50 mL)

Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
feutres pour verre	plusieurs
eau distillée (réserve)	2 L
solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL
(acidifiée avec HNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} \approx 1$)	
solution KSCN $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	500 mL