

Etude du complexe $[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}$

Lucie Marpaux, complétée par Léo

1 Bibliographie

- Gruber
- Enoncé TP
- Site de Nathan Hue (iut)
- <https://fr.strephonsays.com/jobs-method-and-mole-ratio-method-7501>

2 Matériel et réactifs

Matériel :

- Un spectrophotomètre
- Agitateur magnétique
- 2 burettes
- Fioles jaugées, pipettes graduées et bechers

Réactif :

- Chlorure de fer (III) anhydre : $FeCl_3$
- Solution d'acide nitrique à 0,2 mol/L (HNO_3)
- Thiocyanate de potassium (KSCN)

3 Principe

La méthode de Job permet de déterminer la stoechiométrie d'un complexe en maintenant la somme des concentrations molaires des réactifs constantes. Ce sont les fractions molaires des réactifs qui change. Ici **ce n'est pas la méthode de Job**.

4 Protocole

4.1 Préparation des solutions

Solution A Introduire 32,4 mg (0,2 mmol) de trichlorure de fer (III) anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0,2 mol/L. Cette solution sera notée A. ($[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-3} mol/L$)

Solution B Introduire 19,4 mg (0,2 mmol) de thiocyanate de potassium KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée B. ($[SCN^-] = 2 \cdot 10^{-3} mol/L$)

Solution C Introduire 324 mg (2 mmol) de trichlorure de fer (III) $FeCl_3$ anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0,2 mol/L. Cette solution sera notée C. ($[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} mol/L$)

Solution D Introduire 73,3 mg (0,75 mmol) de thiocyanate de potassium KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée D. ($[SCN^-] = 7,5 \cdot 10^{-3} mol/L$)

4.2 Détermination de la stoechiométrie du complexe

Dans des bechers de 10 mL, à l'aide d'une burette remplie de la solution A et d'une burette remplie de la solution B, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{solution A}}$ (mL)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$V_{\text{solution B}}$ (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

FIGURE 1

Enregistrer le spectre UV-visible de la solution d'acide nitrique pure puis celui de la solution 4 entre 350 et 750 nm. (vérifier que l'acide nitrique n'absorbe pas dans cette gamme). Faire le blanc avec l'eau. Noter la longueur d'onde λ_{max} telle que l'absorbance de la solution soit maximale. Mesurer l'absorbance des dix solutions à cette même longueur d'onde.

Tracer $A=f(y)$ avec $y = \frac{V_{\text{solution A}}}{V_{\text{total}}}$ et noter y tel que l'absorbance soit maximal.

4.3 Détermination de la constante de formation du complexe

Dans des fioles jaugées de 20 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	11	12	13	14	15	16
$V_{\text{solution C}}$ (mL)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$V_{\text{solution D}}$ (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

FIGURE 2

Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0,2 mol/L. Faire le blanc du spectrophotomètre avec une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0,2 mol/L puis mesurer l'absorbance des solutions à la longueur d'onde λ_{max} déterminée dans la partie précédente.

5 Interprétation

5.1 Stoechiométrie du complexe

L'équilibre étudié est : $Fe_{aq}^{3+} + nSCN_{aq}^{-} = [Fe(SCN)_n]_{aq}^{(3-n)+}$

On suppose que seul le complexe $[Fe(SCN)_n]_{aq}^{(3-n)+}$ absorbe à la longueur d'onde considérée. L'absorbance est maximum en $y=y_{max}$ tel que $n=\frac{1-y_{max}}{y_{max}}$

Preuve :

Démonstration

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}}$$

Les concentrations en ions Fe^{3+} de la solution **A** et en ions SCN^{-} de la solution **B** sont identiques : $c_{Fe^{3+}A} = c_{SCN^{-}B} = c_0 = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$

Par la suite, on note :

$$V_{total} = V_{solution A} + V_{solution B}, y = \frac{V_{solution A}}{V_{total}} \text{ et } x = c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}}$$

L'expression de la constante de formation apparente K_f du complexe $[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}$ s'écrit :

$$K_f = \frac{c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}}}{c_{Fe^{3+}} (c_{SCN^{-}})^n} (c^o)^n$$

Soit,

$$x = \frac{K_f}{(c^o)^n} c_{Fe^{3+}} (c_{SCN^{-}})^n$$

D'autre part, pour chaque solution (de 1 à 10), la conservation de la matière se traduit par les relations suivantes (en ne considérant qu'un seul complexe) :

$$c_{Fe^{3+}} + c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}} = c_0 \cdot \frac{V_{solution A}}{V_{total}} = c_0 y$$

$$c_{SCN^{-}} + n c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}} = c_0 \cdot \frac{V_{solution B}}{V_{total}} = c_0 (1-y)$$

D'où,

$$x = \frac{K_f}{(c^o)^n} (c_0 (1-y) - nx)^n (c_0 y - x)$$

L'extrémum de la fonction polynomiale $x = f(y)$ est tel que $\frac{dx}{dy} = 0$.

FIGURE 3

On obtient que le complexe formé est $[Fe(SCN)]^{2+}$

En dérivant l'expression de $x = f(y)$ par rapport à y , on trouve que :

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{K_f}{(c^0)^n} n \left(c_0 + n \frac{dx}{dy} \right) (c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^n \left(c_0 - \frac{dx}{dy} \right)$$

Soit,

$$\frac{dx}{dy} = \frac{K_f}{(c^0)^n} c_0 \frac{-n(c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + (c_0(1-y) - nx)^n}{1 + n^2 \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^n}$$

$$\frac{dx}{dy} = 0 \Leftrightarrow -n(c_0 y - x) + (c_0(1-y) - nx) = 0 \Leftrightarrow n = \frac{1-y}{y}$$

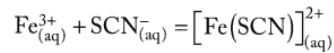
D'après la loi de Beer-Lambert, x est proportionnel à l'absorbance A , on a donc :

$$y / \frac{dx}{dy} = 0 \Leftrightarrow y / \frac{dA}{dy} = 0$$

FIGURE 4

5.2 Détermination de la constante de formation du complexe

L'équilibre étudié dans cette partie est :



La stœchiométrie du complexe ayant été déterminée dans la partie précédente, la constante de formation apparente du complexe s'exprime alors :

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_{(\text{aq})}^{2+}]}{c_{\text{Fe}^{3+}} c_{\text{SCN}^{-}}} c^0$$

En remplaçant les concentrations des espèces par leurs expressions en fonction de l'absorbance, la constante de formation apparente du complexe se réécrit :

$$K_f = \frac{\frac{A}{\epsilon l} c^0}{\left(c_M - \frac{A}{\epsilon l} \right) \left(c_L - \frac{A}{\epsilon l} \right)}$$

avec c_M , la concentration initiale en Fe^{3+}

c_L , la concentration initiale en SCN^{-}

On peut négliger le terme en $\left(\frac{A}{\epsilon l} \right)^2$ par rapport aux autres termes ($\epsilon \gg 1$). La

relation précédente devient alors :

$$\frac{A}{c_M c_L} = \epsilon l \cdot \frac{K_f}{c^0} - A \frac{(c_L + c_M) K_f}{c_L c_M c^0}$$

En traçant $\frac{A}{c_M c_L} = f\left(A \frac{c_L + c_M}{c_L c_M} \right)$, on peut en déduire les valeurs de K_f et ϵ .

FIGURE 5

6 Données

Masse molaire : Chlorure de fer (III) anhydre : $M=162,20$ g/mol Chlorure de fer (III) hexahydraté ; $M=270,33$ g/mol Acide nitrique : $M=63,01$ g/mol Thiocyanate de potassium : $M=97,18$ g/mol

7 Remarques

L'acide nitrique permet de fixer la force ionique de la solution (pour que les activités puissent être assimilées à des concentrations (constante de formation apparente la même pour toutes les solutions)) mais aussi d'éviter la formation d'hydroxyde de fer (solide donc perturberait la mesure de l'absorbance).

La valeur de l'absorptivité molaire du complexe $A_{comp} = 5,27 \cdot 10^3$ est très élevée, ce qui prouve que le complexe formé est un complexe de transfert de charge : ça veut dire que l'absorption d'un photon se traduit par le passage d'un électron de ligand SCN⁻ vers l'ion métallique. Le ligand possède en effet des π^* vacantes basses en énergie.

Autre méthode alternative : la méthode du rapport molaire. La concentration d'un réactif varie tandis que l'autre est maintenu constant.

Elle date de 1928.

8 Questions

- Particularité du ligand ? Coordination par S ou N (thiocyano ou thiocyanato)
- Comment on sait lequel est le site de coordination ? IR regarder la liaison CN
- Pourquoi on veut déterminer la stoechiométrie ? Calcul de la constante thermo (et info sur géométrie)
- Type de transition ? d-d
- Grave de pas avoir de réaction totale ? Non