



Fiche : Méthode de Job

Table des matières

1	Introduction	1
2	Protocole	1
2.1	Produits	1
2.2	Protocole	2
2.2.1	Préparation des solutions mères	2
2.2.2	Détermination de la stoechiométrie du complexe	2
2.2.3	Détermination de la constante de formation du complexe	2
3	Autour de la manipulation	2
3.1	Détermination de la stoechiométrie du complexe	2
3.2	Détermination de la constante de formation du complexe	3
3.3	Compléments	3

1 Introduction

Cette manipulation peut être trouvée dans différents livres, j'ai choisi ici de prendre le protocole présenté dans le Gruber p.193.

On étudie le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$. Les objectifs peuvent être doubles :

- **Déterminer la stoechiométrie du complexe**
- **Déterminer la constante de formation du complexe**

C'est une méthode intéressante d'un point de vue conceptuel. On arrive à bien à caractériser le concept. On peut placer cette manipulation à un niveau L2-L3.

Gestes manipulateurs : Préparation de solution, Spectrographie UV, manipulation informatique

2 Protocole

2.1 Produits

Nom	Formule brute	Masse molaire (g.mol^{-1})	Sécurité
chlorure de fer (III) anhydre	FeCl_3	162.2	
solution d'acide nitrique à 0.2 mol.L^{-1}	HNO_3	63.01	
Thiocyanate de potassium	KSCN	97.18	

TABLE 1 – Liste des produits

2.2 Protocole

2.2.1 Préparation des solutions mères

- Introduire **32.4 mg** (0.2 mmol) de trichlorure de fer (III) dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec un solution d'acide nitrique à 0.2 mol.L^{-1} . Cette solution sera notée **A**
- Introduire **19.4 mg** (0.2 mmol) de KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **B**
- Introduire **324 mg** (2 mmol) de trichlorure de fer (III) dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec un solution d'acide nitrique à 0.2 mol.L^{-1} . Cette solution sera notée **C**
- Introduire **73.3 mg** (0.75 mmol) de KSCN dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **D**

2.2.2 Détermination de la stoechiométrie du complexe

On prépare dans des fioles de 10 mL (ou des béchers) les solutions suivantes. **On utilise une burette pour verser**

Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V_{solA}	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
V_{solB}	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

TABLE 2 – Solutions à préparer

On enregistre le spectre UV-Visible de la solution 4 entre 350 et 750 nm. On note λ_{max} tel que A soit maximale. On mesure l'absorbance des autres solutions à cette longueur d'onde. Normalement, la longueur d'onde d'absorption maximale devrait se situer vers 457 nm

2.2.3 Détermination de la constante de formation du complexe

Dans des fioles jaugées de 20 mL, préparer les solutions suivantes : On complète avec de l'acide nitrique HNO_3

Solution	11	12	13	14	15	16
V_{solC}	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
V_{solD}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

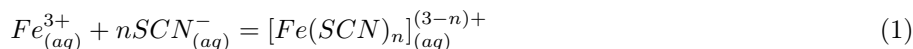
TABLE 3 – Solutions à préparer

à 0.2 mol.L^{-1} . Faire le blanc avec l'acide nitrique. On note les absorbance à λ_{max} .

3 Autour de la manipulation

3.1 Détermination de la stoechiométrie du complexe

On étudie l'équilibre dans cette partie :



On fait l'hypothèse que seul ce complexe absorbe à la longueur d'onde. On trace alors $A = f(y) = f(\frac{V_{solA}}{V_{tot}})$ avec un maximum tel que :

$$n = \frac{1 - y_{max}}{y_{max}} \quad (2)$$

On va démontrer cela à partir de la loi de Beer-Lambert on a :

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

Les concentrations en ions Fe^{3+} de la solution **A** et en ions SCN^- de la solution **B** sont identiques. Par la suite, on met :

$$V_{total} = V_{solA} + V_{solB} \quad (4)$$

L'expression de la constante de formation apparente K_f du complexe s'écrit :

$$K_f = \frac{c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}}}{c_{Fe^{3+}}(c_{SCN^-})^n}(c^0)^n \quad (5)$$

Soit :

$$x = \frac{K_f}{(c^0)^n} c_{Fe^{3+}}(c_{SCN^-})^n \quad (6)$$

D'autre part, pour chaque solution, la conservation de la matière se traduit par les relations suivantes (toujours en faisant l'hypothèse d'un complexe unique).

$$c_{Fe^{3+}} + c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}} = c_0 y \quad (7)$$

$$c_{SCN^-} + n c_{[Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}} = c_0(1 - y) \quad (8)$$

D'où :

$$x = \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1 - y) - nx)^n (c_0 y - x) \quad (9)$$

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

$$\frac{dx}{dy} = -n(c_0 y - x) + (c_0(1 - y) - nx) = 0 \rightarrow n = \frac{1 - y}{y} \quad (10)$$

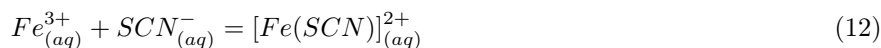
D'après la loi de Beer-Lambert, x est proportionnel à l'absorbance A donc :

$$y / \frac{dx}{dy} = 0 \rightarrow y / \frac{dA}{dy} = 0 \quad (11)$$

L'acide nitrique permet la formation d'hydroxyde de fer. On trouve une stoechiométrie de 1.

3.2 Détermination de la constante de formation du complexe

On s'intéresse à l'équilibre de formation du complexe.



La constante d'équilibre est :

$$K_f = \frac{c_{[Fe(SCN)]^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}(c_{SCN^-})}(c^0) \quad (13)$$

On exprime les concentrations en fonction de l'absorbance :

$$K_f = \frac{(\frac{A}{\epsilon l})c^0}{(c_M - \frac{A}{\epsilon l})(c_L - \frac{A}{\epsilon l})} \quad (14)$$

On peut négliger le terme en $(\frac{A}{\epsilon l})^2$ par rapport aux autres termes donc la relation devient :

$$\frac{A}{c_M c_L} = \epsilon l \frac{K_f}{c^0} - A \frac{(c_L + c_M)K_f}{c_L c_M c^0} \quad (15)$$

En traçant :

$$\frac{A}{c_M c_L} = f(A \frac{c_L + c_M}{c_L c_M}) \quad (16)$$

On peut obtenir les valeurs de K_f et ϵ . Les valeurs tabulées pour cela : $\log(K_f) = 2.3$ et $\epsilon = 4.2 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3 Compléments

En solution aqueuse, le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ est de couleur rouge intense ce qui peut s'expliquer par un transfert de charge métal-ligand (SCN^- présente des orbitales π^* vacantes basses en énergie).

Le pH est de 1, il faut que ce soit suffisamment acide car $Fe(OH)_3$ précipite dès que le pH dépasse 3.

Attention, on ne se place pas ici à volume constant, la couleur de la solution ne donne pas d'indication directe sur la stoechiométrie comme par exemple dans le protocole du JFLM où on reste à V constant. Ici, on balaye juste les différentes proportions pour tracer la parabole.

Les complexes de fer jouent le rôle primordial dans la biochimie des êtres vivants, par exemple l'hémoglobine.