

TP 16

ÉTUDE DU COMPLEXE $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$

	 fiche(s) TP à maîtriser	 	 à préparer en amont
4 heures	- Fiche TP n° 1 : incertitudes - Fiche TP n° 6 : spectrophotométrie	Blouse tout le TP	Q1 à Q12

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse	Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d. Mettre en œuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.

La méthode de JOB consiste à déterminer le degré de coordination du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ ainsi que la constante de formation globale (β_n) de ce complexe. Dans toute la suite, seul le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ est stable.



Matériel à disposition :

- 1 spectrophotomètre UV-visible
- 2 cuves spectro
- 2 fioles jaugées de 100 mL
- 2 burettes graduées de 25 mL
- 2 pipettes jaugées de 1 mL
- 1 pipette jaugée de 20 mL
- 1 pipette jaugée de 10 mL
- pissette d'eau distillée.



Produits à disposition :

- solution aqueuse de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution de thiocyanate de potassium $\text{KSCN}(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution d'acide nitrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Partie du cours à revoir pour ce TP : formation et dissociation d'un complexe en solution aqueuse (partie II, chapitre SOLAQ1).

OBJECTIF(S) DU TP :

- Déterminer la stœchiométrie et la constante de formation globale d'un complexe.

I. Travail préparatoire

I.1 Structure du complexe

Question 1 - Représenter le schéma de LEWIS de l'ion thiocyanate SCN^- . Proposer deux formes limites et préciser la plus représentative sachant que le ligand se lie au métal par l'atome de soufre.

Question 2 - Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans le complexe et préciser la configuration électronique de l'ion fer associé ($Z_{\text{Fe}} = 26$). Préciser pourquoi cet état d'oxydation est particulièrement stable.

I.2 Détermination de la stœchiométrie du complexe – Méthode de Job

I.2.a Principe de la méthode

La réaction considérée est celle de la formation d'un complexe ML_n .



La méthode de JOB est basée sur l'idée que lorsque l'on mélange initialement des quantités différentes de solution de M (à la concentration a_0) et de L (à la concentration b_0) telles que $a_0 + b_0 = \text{constante}$ alors la concentration de ML_n à l'équilibre (notée x), est maximale quand M et L sont introduits en quantités stœchiométriques.

Question 3 - Exprimer β_n en fonction de x , a_0 , b_0 et n . Différentier le logarithme de cette expression (attention, seuls β_n et n sont des constantes).

Question 4 - Montrer que quand x est maximal, on trouve alors la relation : $b_0 = na_0$.

C'est ce résultat qui est utilisé pour déterminer la stoechiométrie du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$.

1.2.b Rappels de spectrophotométrie

Le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ est fortement coloré (rouge) alors que les ions ferrique $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et thiocyanate $\text{SCN}_{(\text{aq})}^-$ sont pratiquement incolores. La mesure de l'absorbance A , au maximum d'absorption, de différents mélanges de Fe^{3+} et SCN^- respectant la condition $[\text{Fe}^{3+}]_0 + [\text{SCN}^-]_0 = \text{cte}$ nous conduira à la valeur de n .

Question 5 - *Rappeler les expressions de l'absorbance A et de la transmittance T . Préciser ce qu'est un spectre d'absorption.*

Question 6 - *Nommer l'appareil utilisé pour tracer un spectre d'absorption. Expliquer pourquoi il est nécessaire d'enregistrer l'absorbance d'une solution de référence appelée « blanc ».*

Question 7 - *Il est préférable de se placer au maximum d'absorption du complexe pour ce type d'étude. Expliquer (en outre à l'aide d'un schéma).*

Question 8 - *Rappeler la loi de Beer-Lambert. Quels peuvent être les causes de non-linéarité de la loi de Beer-Lambert?*

I.3 Détermination de la constante de formation du complexe

Dans cette partie, on réalisera des mélanges acidifiés de Fe^{3+} et de SCN^- tels que $a_0 \gg b_0$. La mesure de l'absorbance A permettra de déterminer la constante de formation β_n du complexe.

Question 9 - *Préciser pourquoi les solutions sont réalisées en milieu acide.*

Question 10 - *Montrer que dans l'hypothèse où $n = 1$, on a à l'équilibre :*

$$b_0 = x \left(\frac{1}{\beta_n a_0} + 1 \right)$$

Question 11 - En déduire la relation :

$$\frac{b_0}{A} = \frac{1}{\varepsilon_\lambda \ell} \left(\frac{1}{\beta_n a_0} + 1 \right)$$

où :

- A est l'absorbance de la solution ;
- ε_λ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ de $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$;
- ℓ la longueur du chemin optique dans la solution.

Proposer un tracé pour déterminer β_n .

II. Partie expérimentale

On dispose des solutions suivantes :

- **Solution A** : nitrate de fer (III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans $\text{HNO}_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- **Solution B** : thiocyanate de potassium, $\text{KSCN}(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- acide nitrique, HNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.1 Détermination de la stœchiométrie du complexe – Méthode de Job

Protocole à suivre

➦ Préparer les solutions suivantes :

- * **Solution C** : 1 mL de la **solution A** + 30 mL de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.
- * **Solution D** : 1 mL de la **solution B** + 30 mL de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.

➦ Placer ces solutions dans des burettes graduées.

➦ Réaliser les mélanges proposés dans le tableau suivant directement dans des cuvettes spectro. Agiter légèrement avec une pipette pasteur.

☞ Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde appropriée pour chaque mélange.

⚠ **Attention** : prendre un blanc *avant chaque mesure*.

mélange n°	1	2	3	4	5	6	7
solution C / mL	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
solution D / mL	2,8	2,4	2,0	1,6	1,2	0,8	0,4

Question 12 - Expliquer et justifier expérimentalement votre choix de longueur d'onde de mesure de A.

Question 13 - À l'aide d'un tableur type Excel/Regressi, vérifier que $[\text{Fe}^{3+}]_0 + [\text{SCN}^-]_0$ est constant et que $[\text{SCN}^-]_0 / [\text{Fe}^{3+}]_0$ est variable.

Question 14 - En utilisant les résultats de la partie préparatoire, déterminer la valeur de n .

II.2 Détermination de la constante de formation du complexe

Protocole à suivre

- ☞ Réaliser les mélanges suivants en vérifiant qu'ils correspondent à des concentrations initiales telles que $[\text{SCN}^-]_0 = \text{constante}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_0$ variable et très supérieure à la concentration précédente.

mélange n°	1'	2'	3'	4'
solution A / mL	0,5	1,0	1,5	2,0
solution D / mL	1,0	1,0	1,0	1,0
solution de HNO_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ / mL	1,5	1,0	0,5	0
Eau désionisée	q.s.p. 10 mL	q.s.p. 10 mL	q.s.p. 10 mL	q.s.p. 10 mL

Notes :

- * q.s.p. veut dire « quantité suffisante pour » ;
- * réfléchir à la manière dont est ajoutée la solution de HNO_3 .

Question 15 - Compléter le fichier Python *JobPython* de sorte à réaliser les tâches suivantes.

- Vérifier que $a_0 \gg b_0$.
- Porter les données sur le graphe prévu dans la partie préparatoire.
- Ajouter les barres d'erreurs en abscisses et en ordonnées sur les points expérimentaux (on prendra une tolérance de 0,005 sur l'absorbance et une incertitude-type relative de 5 % pour toutes les concentrations).
- Réaliser une régression linéaire à l'aide de la fonction `np.polyfit`.
- Tracer le graphe des écarts normalisés (résidus normalisés) et conclure.
- Déterminer la valeur de $\log \beta_n$.
- Déterminer l'incertitude-type sur $\log \beta_n$ à l'aide de la méthode de MONTE-CARLO.
- Calculer le z-score associé à la valeur de $\log \beta_n$ obtenue en comparaison avec la valeur trouvée dans la littérature (2,3). Conclure.

Données

- Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$
- Masses molaires atomiques :

atome	H	C	N	O	S
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	32,1

- Produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$: $pK_s = 36$

Compétences évaluées

À la fin du TP, je dois savoir...

- ☞ Mesurer l'absorbance d'une solution.
- ☞ Proposer une méthode pour déterminer la stœchiométrie d'un complexe métallique en solution aqueuse.
- ☞ Proposer une méthode pour déterminer la valeur de la constante de formation globale d'un complexe métallique en solution aqueuse.

compétence	capacité	évaluation		
				
APP S'approprier	Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale.			
ANA Analyser	Justifier un protocole.			
REA Réaliser	Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. Mettre en œuvre un protocole			
VAL Valider	Analyser les résultats de manière critique. Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux. Exploiter des mesures en estimant les incertitudes-type			
COM Communiquer	Rédiger un compte-rendu de TP Utiliser un vocabulaire scientifique adapté			

Sécurité

produit	pictogrammes de sécurité	phrases de risque H
thiocyanate de potassium (KSCN) $M = 97,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		H302 + H312 + H332 - Nocif en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation. H412 - Nocif pour les organisme aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
nitrate de fer (Fe(NO₃)₃) $M = 241,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
solution d'acide nitrique (HNO₃) $M = 63,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_a = -1,37$	  	H272 - Peut aggraver un incendie, comburant. H290 - Peut être corrosif pour les métaux. H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux. H331 - Toxique par inhalation.