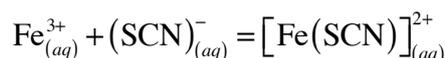


# TP EC1 : Mesure de la constante d'équilibre d'une réaction chimique

Objectif :

On souhaite déterminer expérimentalement la valeur de la constante de formation du complexe thiocyanatofer (III) en solution aqueuse, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction suivante :



En solution aqueuse, le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  possède une couleur rouge très intense, alors que les ions ferriques sont orange pâle et les ions thiocyanate sont incolores.

Remarque préliminaire :

Toutes les solutions utilisées dans ce TP contiennent une concentration  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide chlorhydrique HCl. Ceci permet de s'assurer que le milieu reste nettement acide afin qu'aucun précipité parasite n'apparaisse. Afin de maintenir cette concentration dans les solutions préparées, on utilisera exclusivement la solution d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  pour réaliser toutes les dilutions.

## 1. Réalisation des spectres d'absorption du complexe et de l'ion fer (III) seul

On dispose des deux solutions suivantes :

- une solution ( $S_0$ ) de K(SCN) de concentration  $C_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution ( $S_1$ ) de  $\text{FeCl}_3$  de concentration  $C_1 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

*Note :* Pour cette partie et la suivante, afin d'éviter toute contamination croisée des solutions et de limiter le nombre de pipettes utilisées, les prélèvements des solutions ( $S_0$ ) et ( $S_1$ ) seront toujours effectués avec la même pipette (burette graduée pour ( $S_0$ ) et pipette jaugée de  $25 \text{ mL}$  pour ( $S_1$ )).

- ➔ Dans une fiole jaugée de  $25 \text{ mL}$ , introduire précisément  $x = 2 \text{ mL}$  de solution ( $S_0$ ) (en utilisant la burette) et  $5 \text{ mL}$  de solution ( $S_1$ ) (avec une pipette jaugée de  $25 \text{ mL}$ ). Compléter au trait de jauge avec la solution d'acide chlorhydrique en mélangeant bien. Le changement de couleur observé peut s'interpréter par la formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , selon la réaction rappelée au début de cet énoncé. En effectuant l'hypothèse que cette réaction de complexation est quasi-totale, déterminer par bilan de matière la composition de la solution que vous venez de préparer.
- ➔ N.B. À la fin de la séance, lorsque la valeur de la constante d'équilibre aura été déterminée, on vérifiera la validité de cette hypothèse en calculant la concentration résiduelle en réactif limitant.
- ➔ Mesurer la valeur de l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda = 580 \text{ nm}$ , que l'on notera  $A_2$  (car  $x = 2 \text{ mL}$  de solution de K(SCN) ont été introduits dans la fiole).

- ➔ Dans une fiole jaugée de  $25\text{ mL}$ , introduire précisément  $5\text{ mL}$  de solution ( $S_1$ ) et compléter au trait de jauge avec la solution d'acide chlorhydrique en agitant bien.
- ➔ Mesurer l'absorbance  $A_0$ , à la longueur d'onde  $\lambda = 580\text{ nm}$ .

## 2. Réalisation de la droite d'étalonnage du complexe

- ➔ Dans la fiole jaugée de  $25\text{ mL}$ , préparer 5 solutions comme précédemment, en introduisant à chaque fois  $x\text{ mL}$  de solution ( $S_0$ ) avec la burette graduée et  $5\text{ mL}$  de solution ( $S_1$ ) et en complétant au trait de jauge avec la solution d'acide chlorhydrique. On choisira des valeurs de  $x$  dans l'intervalle  $[2; 4,5]$ , hormis la valeur 2 déjà réalisée dans l'étape précédente. Relever l'absorbance  $A_x$  de chacune des solutions à la longueur d'onde  $580\text{ nm}$ .
- ➔ Comme dans la première partie, en faisant l'hypothèse que la réaction de complexation est quasi-totale, déterminer quelle est la concentration  $\left[\left[\text{Fe}(\text{SCN})\right]_{(aq)}^{2+}\right]_x$  du complexe dans chaque solution préparée.
- ➔ Tracer alors la droite d'étalonnage du complexe à  $580\text{ nm}$ , en portant vos 6 points expérimentaux  $\left(\left[\left[\text{Fe}(\text{SCN})\right]_{(aq)}^{2+}\right]_x; A_x\right)$  sur un graphe. Réaliser une régression linéaire avec votre calculatrice. Peut-on valider le fait que les résultats expérimentaux suivent la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentrations étudié ? Déterminer alors la valeur expérimentale du coefficient  $\varepsilon_l$ , assortie de son incertitude-type.

## 3. Mesure de la constante de formation du complexe

Lors du tracé de la droite d'étalonnage précédente, on s'était placé en grand excès d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , afin de rendre la formation du complexe quasi-totale.

Comme on veut maintenant mesurer la constante de formation du complexe, on va se placer dans des conditions où les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $(\text{SCN})^-$  sont apportés dans des concentrations du même ordre de grandeur. On veillera toutefois à ce que la concentration apportée d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  soit supérieure à celle des ions  $(\text{SCN})^-$ ; en effet, un excès d'ions  $(\text{SCN})^-$  pourrait entraîner la formation non négligeable de complexes  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  (ou avec davantage encore d'ions thiocyanate), ce qu'on ne souhaite pas ici.

La réaction de formation du complexe n'étant plus quasi-totale, on pourra ainsi mesurer ou calculer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre avec une bonne précision, dans le but d'en déduire la valeur de la constante d'équilibre demandée.

On dispose désormais des deux solutions suivantes :

- La même solution ( $S_0$ ) de  $\text{K}(\text{SCN})$  de concentration  $C_0 = 2 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$
- une solution ( $S_2$ ) de  $\text{FeCl}_3$  de concentration  $C_2 = 4 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$
- ➔ Dans une fiole jaugée de  $25\text{ mL}$ , introduire précisément  $4\text{ mL}$  de solution ( $S_0$ ) et  $4\text{ mL}$  de solution ( $S_2$ ). Compléter au trait de jauge avec la solution d'acide chlorhydrique en agitant bien.

- ➔ Mesurer l'absorbance de votre solution à la longueur d'onde  $580 \text{ nm}$ . Grâce à la valeur de  $\varepsilon_l$  déterminée à la deuxième partie, en déduire la valeur de la concentration d'équilibre du complexe, en estimant l'incertitude.
- ➔ En posant un tableau d'avancement, déterminer les concentrations à l'équilibre des trois espèces apparaissant dans la réaction de formation du complexe, et en déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction, en évaluant l'incertitude.
- ➔ Rassembler les valeurs des constantes d'équilibre trouvées par l'ensemble des binômes, et en déduire par évaluation statistique la meilleure valeur possible pour l'ensemble du groupe, ainsi que l'incertitude.