

Détermination de constantes de complexation à partir de la loi de Nernst

I. LA LOI DE NERNST : GENERALITES.

On sait qu'elle relie le potentiel d'une électrode aux concentrations du réducteur et de l'oxydant d'un même couple selon :

$$e = e_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{ox})}{(\text{Red})}$$

si le couple redox s'écrit :



Dans ce qui suit, nous utiliserons le couple $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ qui se prête bien d'une part à la vérification expérimentale de la loi de Nernst et dont l'oxydant Fe^{3+} d'autre part, peut participer à la formation de nombreux complexes. Nous étudierons le complexe FeSCN^{2+} .

II. VERIFICATION DE LA LOI DE NERNST.

Elle peut être étudiée systématiquement dans le cadre d'une autre étude. Ici, on se propose de la vérifier dans l'intervalle nécessaire à l'étude des complexes.

II.1. Mode opératoire.

On introduit dans un bécher de 150 ml 5 cm³ de nitrate ferrique $\text{CMV} = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, 50 cm³ d'eau et 3 gouttes d'acide perchlorique au 1/20 environ.

On plonge dans la solution, d'une part une électrode au calomel et d'autre part une lame de platine (dite improprement électrode de platine).

On mesure à l'aide d'un voltmètre numérique, la f.é.m. de la pile : calomel — $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

On ajoute d'autre part, une solution de Fe^{2+} jusqu'à ce que la f.é.m. descende vers 480 mV. Cette solution de Fe^{2+} doit être exempte de Cl^- ou de SO_4^{2-} , anions qui complexent Fe^{3+} . On peut la préparer en pesant 10^{-3} mole de sel de Mohr et $2 \cdot 10^{-3}$ mole de perchlorate de baryum : après dissolution séparée, on mélange les deux solutions. Le sulfate disparaît dans le précipité. Remarquons qu'ici, un excès de perchlorate de baryum ne gêne pas.

La burette contient du nitrate ferrique $CMV = 0,1$ mole/l. L'addition de Fe^{3+} provoque l'élévation du potentiel du couple Fe^{2+}/Fe^{3+} .

11.2. Résultats et calculs.

Soit e_v le potentiel de la lame de platine correspondant au volume total v du mélange en Fe^{3+} ($v = 5$ cm³ + le volume versé à la burette) :

$$e_v = e_0 + 0,06 \log \frac{(Fe^{3+})_v}{(Fe^{2+})_v}$$

au départ, pour $v = 5$:

$$e_5 = e_0 + 0,06 \log \frac{(Fe^{3+})_5}{(Fe^{2+})_5}$$

Par différence :

$$e_v - e_5 = 0,06 \log \frac{(Fe^{3+})_v}{(Fe^{3+})_5} \times \frac{(Fe^{2+})_5}{(Fe^{2+})_v}$$

On vérifie facilement que la quantité sous logarithme est égale à $\frac{v}{5}$, donc : $\Delta e = 60 \log \frac{v}{5}$ (Δe étant exprimé en mV).

v total	Fe^{3+}	$e_v = V_{Pt} - V_{Cal}$ mV	Δe calculé	Δe mesuré
5		488		
6		493	4,8	5
7		497	8,8	9
8		500	12,2	12
9		503	15,3	15
10		506	18,1	18
11		509	20,5	21
12		511	22,8	23
13		513	24,9	25
14		515	26,8	27
15		516	28,6	28
16		518	30,3	30
17		519	31,9	31
18		521	33,4	33
19		522	34,8	34

20	523	36,1	35
22	526	38,6	38
23,5	527	40,7	39
25	529	41,9	41
30	533	46,7	45

Il serait vain d'espérer une vérification plus précise dans la mesure où l'on assimile l'activité à la concentration molaire volumique.

III. CONSTANCE DE DISSOCIATION DU COMPLEXE FER III - THIO-CYANATE.

III.1. Généralités.

● Le fer III donne avec le thiocyanate, une série de complexes dont le premier, FeSCN^{2+} est beaucoup plus stable que les suivants. Tant que l'ion SCN^- n'est pas introduit en grande quantité par rapport au Fe^{3+} , on peut considérer que seul le premier complexe se forme.

● L'ion Fe^{3+} réagit sur l'eau. On diminue cette interaction par addition de quelques gouttes d'acide perchlorique dilué. Mais on ne peut opérer en milieu trop acide car SCN^- est la base d'un couple dont le pK_A est 0,9.

● Là encore, il convient d'exclure la présence d'ions Cl^- , SO_4^{2-} qui complexent Fe^{3+} .

L'idéal serait peut-être de remplacer NO_3^- par ClO_4^- qui ne complexe pas du tout Fe^{3+} . Il faudrait alors veiller à une oxydation possible par cet ion, de Fe^{2+} en Fe^{3+} . En milieu dilué, NO_3^- complexe Fe^{3+} très faiblement et d'autre part, il n'oxyde pas Fe^{2+} .

III.2. Mode opératoire.

Le bécher contient :

— de l'eau, 10 cm³ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ CMV $\frac{1}{10}$ de mole par litre,

— quelques gouttes de HClO_4 au $\frac{1}{20}$ et de l'eau.

On plonge comme précédemment l'électrode de calomel et la lame de platine puis on ajoute la solution de Fe^{2+} préparée comme précédemment jusqu'à ce que la f.é.m. de la pile soit voisine de 520 mV.

La burette contient du thiocyanate de potassium :

$$\text{CMV} = 0,1 \text{ mol l}^{-1},$$

qu'on verse progressivement dans le b cher.

Quand l'opération est terminée, on verse le contenu du b cher dans une éprouvette graduée, de façon à en connaître le volume nécessaire aux calculs.

III.3. Résultats et calculs.

Volume total : 100 cm³. Donc volume V₀ avant addition de thiocyanate = 90 cm³.

volume <i>v</i> de SCN ⁻	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V _{Pt} - V _{Cal}	520	518	516	513	511	508	506	504	502	500	498

On voit que le potentiel baisse, ce qui correspond à une diminution de Fe³⁺ libre.

Désignons par *v* le volume de SCN⁻,

par (Fe³⁺)_{*v*} la CMV en Fe³⁺, dans le b cher lorsqu'on a vers  *v* cm³ de thiocyanate.

On établit facilement que :

$$(\text{Fe}^{3+})_v = \frac{10^{-\frac{\Delta e}{60}}}{V_0 + v} \quad (*)$$

en posant Δ*e* = f.à.m. pour *v* ≈ 0, - f.à.m. pour *v*.

(Δ*e* en mV et V₀ et *v* en ml)

$$(\text{FeSCN}^{2+})_v = \frac{1}{V_0 + v} - (\text{Fe}^{3+})_v \quad (*)$$

$$(\text{SCN}^-)_v = \frac{0,1 \times v}{V_0 + v} - (\text{FeSCN}^{2+})_v$$

$$\text{et : } \text{pK}_D = -\log \frac{(\text{Fe}^{3+})_v (\text{SCN}^-)_v}{(\text{FeSCN}^{2+})_v}$$

De tels calculs, impensables en classe il y a quelques années, s'effectuent facilement à l'aide des calculatrices. Si le professeur

(*) *N.D.L.R.* : Ces formules peuvent sembler non homogènes ; en fait, elles comprennent un facteur 1 produit de 10 ml par 10⁻¹ mole.l⁻¹ concentration de la solution mère de Fe³⁺.

possède une calculatrice programmable, il peut immédiatement contrôler le travail des élèves.

Résultats des calculs.

ν_{SCN^-}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pK_D	2,44	2,42	2,65	2,56	2,63	2,57	2,53	2,51	2,5	2,49

III.4. Conclusion.

Le pK_d obtenu à partir de cette série de mesure est donc environ 2,5. Les résultats sont bien reproductibles.

La comparaison de cette valeur avec les données de la littérature est satisfaisante : CHARLOT donne $\text{pK}_d = 2,1$ mais en opérant en milieu NaNO_3 molaire, LOURIE indique $\text{pK}_d = 3,03$ mais en précisant à force ionique nulle. Ceci met bien en évidence que les « constantes » de stabilité des complexes et plus généralement les « constantes » des équilibres ioniques ne sont vraiment des constantes que si l'on fait intervenir l'activité des espèces ; les constantes calculées précédemment à partir des concentrations varient évidemment avec la nature du milieu et plus précisément avec sa force ionique.

Pour une classe de l'enseignement secondaire, on doit considérer ce résultat comme bon et ne pas soulever ces difficultés.

GENER R. (*Tavernolles*).