# Détermination de la constante de l'équilibre

$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows FeSCN^{2+}$

# par spectrophotométrie

## I. JUSTIFICATION DES CONDITIONS OPERATOIRES.

● Le nitrate ferrique : Le nitrate est, après le perchlorate, l'ion qui complexe le moins $Fe^{3+}$. Il convient d'éviter les chlorures et les sulfates.

● Le pH doit être suffisamment bas afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde. Il ne doit pas l'être trop car la constante du couple SCN⁻/HSCN est 0,9.

● Le fer a été introduit en excès afin de faciliter les calculs.

● On ne peut pas introduire $SCN^-$ en excès à cause des complexations successives.

## II. MODE OPERATOIRE.

### 1re série de mesures.

On introduit dans une fiole de 100, 20 cm³ de $Fe(NO_3)_3$ $\frac{2\,M}{10}$ et on complète avec $HClO_4$ $\frac{M}{100}$. Cette solution servira de témoin.

Dans d'autres fioles de 100, on verse 20 cm³ de $Fe(NO_3)_3$ $\frac{2\,M}{10}$, puis de l'acide perchlorique $\frac{M}{100}$ jusqu'à environ 80 cm³. Selon le cas et juste avant la spectrophotométrie à 480 nm, on versera de 5 à 15 cm³ de $SCN^-$ $\frac{2\,M}{1000}$.

On ajuste ensuite avec $HClO_4$. Il faut éviter de verser $SCN^-$ sur $Fe^{3+}$ concentré afin d'éviter l'oxydation en $SCN^-$ par $Fe^{3+}$. Pour la même raison, on réalise le mélange peu avant la spectrophotométrie. Les solutions se conservent sans altération pendant une dizaine de minutes.

**2me série de mesures.**

Même mode opératoire mais on introduit seulement 4 cm³ de $Fe(NO_3)_3$ $\frac{2\,M}{10}$.

## III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1. On voit que $\frac{(FeSCN^{2+})}{(SCN^-)_0}$ [$(SCN^-)_0$ est la CMV initiale] est constant, ce qui est compatible avec l'existence d'une constante d'équilibre.

2. En comparant les deux séries d'expériences, on voit que la réaction n'est pas complète (absorptions différentes pour une même quantité de $SCN^-$ introduit).

3. Calcul de $K_D$.

Dans tous les cas $(Fe^{3+})_0 \simeq (Fe^{3+})$ car $Fe^{3+}$ est en gros excès.

$$\frac{(SCN^-)}{(FeSCN^{2+})} = \frac{K_D}{(Fe^{3+})} \quad \text{et} \quad (SCN^-)\left(1 + \frac{(Fe^{3+})}{K_D}\right) = (SCN^-)_0$$

$$\frac{(SCN^-)_0}{(FeSCN^{2+})} = 1' + \frac{K_D}{Fe^{3+}}.$$

4. Adoptons les indices 1 et 2 pour la 1re et la 2me série d'expériences. Pour une même valeur de $(SCN^-)_0$ :

$$\frac{(FeSCN^{2+})_1}{(FeSCN^{2+})_2} = \frac{1 + \dfrac{K_D}{(Fe^{3+})_2}}{2 + \dfrac{K_D}{(Fe^{3+})_1}}.$$

Le 1er membre est le rapport des densités optiques :

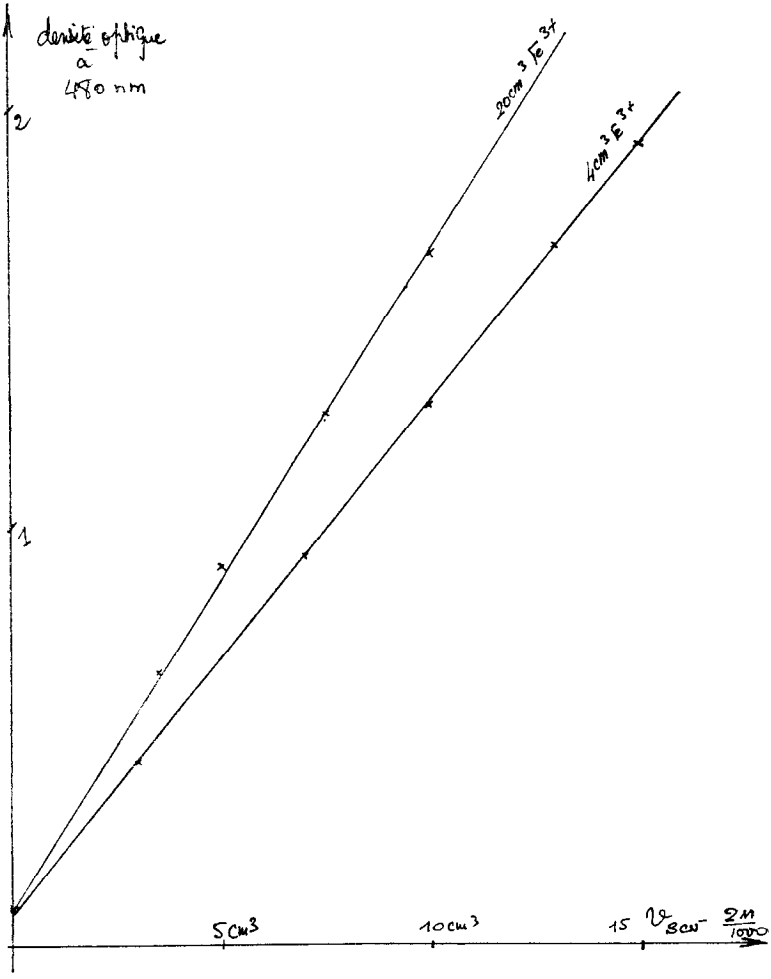
$$K_D = \frac{d_1/d_2 - 1}{\dfrac{1}{(Fe^{3+})_2} - \dfrac{d_1/d_2}{(Fe^{3+})_1}}.$$

*Application numérique :*

$$d_1/d_2 = \frac{158}{121} \qquad (Fe^{3+})_1 = 4\,10^{-2}$$

$$(Fe^{3+})_2 = 8\,10^{-3}$$

$$K_D = 3{,}3\,10^{-3} \qquad pK_D \simeq 2{,}5.$$




Toutes les mesures effectuées par ailleurs conduisent à un $pK_D$ voisin de 2,5. Ce qui est en accord avec la détermination précédente.

GENER R. (*Tavernolles*).