

Totale ou non totale

La présence d'ion thiocyanate SCN^- dans le sang et les urines révèle une intoxication à l'ion cyanure (provenant d'un incendie, d'une eau contaminée, etc.). Pour détecter la présence de l'ion thiocyanate dans un échantillon d'urine, un test simple consiste à y ajouter l'ion fer (III) Fe^{3+} . Le test est positif si l'échantillon prend une teinte rouge, l'ion thiocyanate formant alors avec l'ion fer (III) un complexe : l'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.



Protocole

Étape 1 :

Préparer trois tubes à essais, numérotés de 1 à 3, contenant chacun les trois solutions suivantes :

Solution aqueuse	Concentration en quantité de matière	Volume (en mL)
S_1 : thiocyanate de potassium	$5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion SCN^-	2,0
S_2 : chlorure de fer (III)	$5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion Fe^{3+}	2,0

Étape 2 :

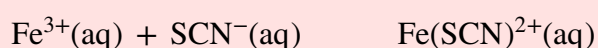
Ajouter la solution aqueuse indiquée dans le tableau ci-dessous dans le tube à essai mentionné.

Tube n°	Solution	Concentration en quantité de matière	Volume (en mL)
1	eau	—	1,0
2	S'_1 : thiocyanate de potassium	$50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion SCN^-	1,0
3	S'_2 : chlorure de fer (III)	$50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion Fe^{3+}	1,0

 Mettre en œuvre le protocole.

Exploitation

- Calculer les quantités de matière initiales $n_{i,\text{Fe}^{3+}}$ et n_{i,SCN^-} des deux réactifs mis en présence dans les 4 tubes à essai à l'étape 1.
- Dans l'hypothèse où la réaction est totale, déterminer le réactif limitant pour le mélange de l'étape 1.
- Quelle est l'utilité du tube 1 ?
- Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution S'_1 de thiocyanate de potassium dans le tube n° 2, lors de l'étape 2.
- Préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution S'_2 de nitrate de fer (III) dans le tube n° 3, lors de l'étape 2.
- Déterminer le caractère total ou non de la transformation qui a eu lieu à l'issue de l'étape 1.
- Compléter l'équation de la réaction entre l'ion thiocyanate et l'ion fer (III).



Constante d'équilibre

L'ion thiocyanate SCN^- réagit donc avec l'ion fer (III) Fe^{3+} suivant une transformation non totale. L'espèce colorée formée, l'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, servait autrefois de «faux sang» dans les films.

Protocole

- Numéroter six tubes à essais de 1 à 6.
- À l'aide de pipettes graduées, et selon les indications du tableau ci-contre, introduire dans chaque tube à essais :
 - un volume V_1 de la solution S_1 ;
 - un volume V_2 d'eau ;
 - un volume V_3 de la solution S_2 .
- Agiter le contenu des tubes à essais et attendre dix minutes que la réaction soit terminée.
- Mesurer l'absorbance $A_{475,j}$ des mélanges contenus dans les tubes à essais n° 1 à 6 ($\lambda = 475 \text{ nm}$).

Tube à essais	1	2	3	4	5	6
V_1 (en mL)	1	2	3	1	2	1
V_2 (en mL)	8	7	6	7	6	6
V_3 (en mL)	1	1	1	2	2	3

 Mettre en œuvre le protocole.

Exploitation

8. En supposant que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, montrer que l'avancement final x_f de la réaction est donné par la relation :

$$x_f = \frac{A_{475} \times V}{\epsilon_{475} \times \ell}$$

où $V = V_1 + V_2 + V_3$, $\epsilon_{475} = 9080 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le coefficient d'absorption molaire à 475 nm de l'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ et ℓ est la largeur de la solution traversée par le faisceau du spectrophotomètre.

9. Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{eq}}$ en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]_f$, $[\text{SCN}^-]_f$, $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f$ et c° .
10. Compléter le tableau suivant :

Tube à essais	1	2	3	4	5	6
$n_{\text{SCN}^-,i}$						
$n_{\text{Fe}^{3+},i}$						
x_f						
$[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f$						
$[\text{SCN}^-]_f$						
$[\text{Fe}^{3+}]_f$						
$Q_{r,\text{eq}}$						

11. Comparer les différentes valeurs de $Q_{r,\text{eq}}$ obtenues et commenter.
12. En déduire une valeur de la constante d'équilibre $K(T)$ de la réaction avec son incertitude-type.