

## Totale ou non totale

La présence d'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  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)  $\text{Fe}^{3+}$ . 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 $\text{SCN}^-$	2,0
$S_2$ : chlorure de fer (III)	$5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion $\text{Fe}^{3+}$	2,0

### Étape 2 :

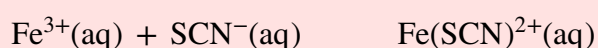
Ajouter la solution aqueuse indiquée dans le tableau ci-dessous dans le tube à essai mentionné.

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 $\text{SCN}^-$	1,0
3	$S'_2$ : chlorure de fer (III)	$50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion $\text{Fe}^{3+}$	1,0

 Mettre en œuvre le protocole.

## Exploitation

- Calculer les quantités de matière initiales  $n_{i,\text{Fe}^{3+}}$  et  $n_{i,\text{SCN}^-}$  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  $\text{SCN}^-$  réagit donc avec l'ion fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  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 :

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

où  $V = V_1 + V_2 + V_3$ ,  $\varepsilon_{475} = 9080 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  est le coefficient d'absorption molaire à 475 nm de l'ion  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  et  $\ell$  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  $c^\circ$ .
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.