

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 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Remarque : cet ion servait autrefois de «faux sang» dans les films.



Protocole

Étape 1 :

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

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

⚠ Attention, les solutions utilisées dans ce TP sont toutes acidifiées et donc corrosives.

Étape 2 :

Ajouter à chacun de ces tubes 1,0 mL de la solution indiquée dans le tableau ci-dessous.

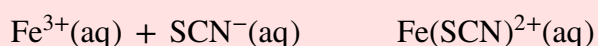
| Tube n° | Solution | Concentration en quantité de matière | Volume (en mL) |
|---------|--------------------------------------|---|----------------|
| 1 | eau | — | 1,0 |
| 2 | S_{A^*} : chlorure de fer (III) | $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion Fe^{3+} | 1,0 |
| 3 | S_{B^*} : thiocyanate de potassium | $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion SCN^- | 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 3 tubes à essai à l'étape 1.
- Dans l'hypothèse où la réaction est totale, quelles seraient les quantités de matières finales des deux réactifs à l'issue de l'étape 1 ?
- Quelle est l'utilité du tube 1 ?
- Lors de l'étape 2, préciser l'espèce chimique mise en évidence par l'ajout de la solution S_{B^*} de thiocyanate de potassium dans le tube n° 2, puis celle mise en évidence par l'ajout de la solution S_{A^*} de chlorure de fer (III) dans le tube n° 3.
- Déterminer alors le caractère total ou non de la transformation qui a eu lieu lors de l'étape 1.
- Compléter l'équation de la réaction entre l'ion thiocyanate et l'ion fer (III).



Détermination de $\epsilon_{475} \times \ell$ pour la solution de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

Les solutions


- S_{A^*} : (Fe^{3+} ; 3 Cl^-) à $C_{A^*} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (préparée dans solution de HCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⚠)
- S_B : (K^+ ; SCN^-) à $C_B = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (préparée dans solution de HCl à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ⚠)

Protocole

- Le spectrophotomètre est réglé sur 475 nm.
- Les cuves spectrophotométriques à disposition contiennent un échantillon des solutions 0 à 4, mélanges de S_{A^*} , S_B et d'eau en différentes proportions indiquées dans le tableau ci-dessous.

| | Solution 0 | Solution 1 | Solution 2 | Solution 3 | Solution 4 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Volume de S_{A^*} (mL) | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Volume de S_B (mL) | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| Volume d'eau distillée (mL) | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 1,0 | 0 |
| A | | | | | |
| $[\text{FeSCN}^{2+}]_f \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | | | | | |
| $\epsilon_{475} \times \ell$ | | | | | |

- Le blanc est fait avec une solution de 10,0 mL de S_{A^*} et 4,0 mL d'eau (tube 0).
- Mesurer l'absorbance des tubes 1 à 4.

 Mettre en œuvre le protocole.

Rq : on pourra considérer la transformation **quasi-totale** dans cette partie. C'est la grande différence de concentration entre S_{A^*} et S_B qui nous le permet.

Exploitation

- Déterminer la concentration en quantité de matière en ions $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ (en considérant la transformation comme quasi-totale) puis compléter la ligne correspondante du tableau.
- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- Déterminer $\epsilon_{475} \times \ell$ où ϵ_{475} 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, puis compléter la ligne correspondante du tableau.
- Calculer la valeur moyenne de $\epsilon_{475} \times \ell$:

$$\epsilon_{475} \times \ell =$$

Détermination de la constante d'équilibre

Comme vu dans la partie introductive, l'ion thiocyanate SCN^- réagit avec l'ion fer (III) Fe^{3+} suivant une transformation non totale.

On va maintenant tâcher de déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

Les solutions

- S_A : (Fe^{3+} ; 3 Cl^-) à $C_A = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (préparée dans solution de HCl à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⚠)
- S_B : (K^+ ; SCN^-) à $C_B = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (préparée dans solution de HCl à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⚠)

Protocole

- Numéroter cinq tubes à essais de 1 à 5.
- À l'aide de pipettes graduées, et selon les indications du tableau ci-contre, introduire dans chaque tube à essais :
 - un volume V_A de la solution S_A ;
 - un volume V_E d'eau ;
 - un volume V_B de la solution S_B .
- 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 5 ($\lambda = 475 \text{ nm}$).

| Tube à essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| V_A (en mL) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| V_E (en mL) | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 |
| V_B (en mL) | 7,0 | 6,0 | 5,0 | 4,0 | 3,0 |



Mettre en œuvre le protocole.

Exploitation

- Dresser le tableau d'avancement de la transformation.
- 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 $V = V_A + V_E + V_B$.

- Déterminer $[\text{Fe}^{3+}]_f$, $[\text{SCN}^-]_f$ et $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f$
- 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° .

15. Compléter le tableau suivant :

| Tube à essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| V_A (en mL) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| V_E (en mL) | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 |
| V_B (en mL) | 7,0 | 6,0 | 5,0 | 4,0 | 3,0 |
| A | | | | | |
| $[\text{Fe}^{3+}]_i$ (mol·L ⁻¹) | | | | | |
| $[\text{SCN}^-]_i$ (mol·L ⁻¹) | | | | | |
| $[\text{FeSCN}^{2+}]_f$ (mol·L ⁻¹) | | | | | |
| $[\text{Fe}^{3+}]_f$ (mol·L ⁻¹) | | | | | |
| $[\text{SCN}^-]_f$ (mol·L ⁻¹) | | | | | |
| $Q_{r,eq}$ | | | | | |

16. Comparer les différentes valeurs de $Q_{r,eq}$ obtenues et commenter.

17. En déduire une valeur de la constante d'équilibre $K(T)$ de la réaction avec son incertitude-type pour la température où a été faite les expériences.

$$K(T) = \quad \pm$$