

### 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)
$S_A$ : chlorure de fer (III)	$2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion $\text{SCN}^-$	2,0
$S_B$ : thiocyanate de potassium	$2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion $\text{SCN}^-$	2,0

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

#### Étape 2 :

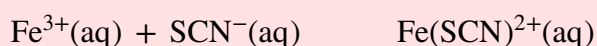
Ajouter à chacun de ces tubes 1,0 mL de la solution indiquée dans le tableau ci-dessous.

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 $\text{Fe}^{3+}$	1,0
3	$S'_B$ : thiocyanate de potassium	$20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ion $\text{SCN}^-$	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 3 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).



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

### Les solutions

- $S'_A$  : ( $\text{Fe}^{3+}$  ; 3  $\text{Cl}^-$ ) à  $C_{A'} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (préparée dans solution de HCl à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ⚠)
- $S_B$  : ( $\text{K}^+$  ;  $\text{SCN}^-$ ) 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
$[\text{FeSCN}^{2+}]_f \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$					
A					
$\epsilon_{475} \times \ell$					

- 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  $\epsilon_{475}$  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, 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

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


### Les solutions

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

12. 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  $V = V_A + V_E + V_B$ .

13. Dresser le tableau d'avancement de la transformation.
14. Déterminer  $[\text{Fe}^{3+}]_f$ ,  $[\text{SCN}^-]_f$  et  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f$ .
15. 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  $c^\circ$ .

16. Compléter le tableau suivant :

Tube à essais	1	2	3	4	5
$V_A$ (en mL)					
$V_E$ (en mL)					
$V_B$ (en mL)					
$[Fe^{3+}]_i$ (mol·L <sup>-1</sup> )					
$[SCN^-]_i$ (mol·L <sup>-1</sup> )					
$[FeSCN^{2+}]_f$ (mol·L <sup>-1</sup> )					
$[Fe^{3+}]_f$ (mol·L <sup>-1</sup> )					
$[SCN^-]_f$ (mol·L <sup>-1</sup> )					
$Q_{r,eq}$					

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

18. 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.

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