

Total 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_A : chlorure de fer (III)	$2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion SCN^-	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.

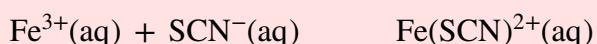
Tube n°	Solution	Concentration en quantité de matière	Volume (en mL)
1	eau	–	1,0
2	S'_A : chlorure de fer (III)	$20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion Fe^{3+}	1,0
3	S'_B : thiocyanate de potassium	$20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion SCN^-	1,0



Mettre en œuvre le protocole.

Exploitation

1. 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.
2. Dans l'hypothèse où la réaction est totale, déterminer le réactif limitant pour le mélange de l'étape 1.
3. Quelle est l'utilité du tube 1 ?
4. 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.
5. 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.
6. Déterminer le caractère total ou non de la transformation qui a eu lieu à l'issue de l'étape 1.
7. 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 mol·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 mol·L⁻¹ !)

Protocole

- Le spectrophotomètre est réglé sur 475 nm.
- Les cuves spectrophotométrique 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
$[\text{FeSCN}^{2+}]_f$ (mol·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 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

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.
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° .

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 ⁻¹)					
$[SCN^-]_i$ (mol·L ⁻¹)					
$[FeSCN^{2+}]_f$ (mol·L ⁻¹)					
$[Fe^{3+}]_f$ (mol·L ⁻¹)					
$[SCN^-]_f$ (mol·L ⁻¹)					
$Q_{r,eq}$					

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.

$$K(T) = \pm$$