

Exercices sur les chapitres 1 et 2

Durée : 1h

Exercice n°1 : Retour sur le bleu de méthylène avec ses propriétés oxydantes

Un extrait de protocole est donné ci-dessous :

« Dans un erlenmeyer contenant une solution aqueuse de glucose, on ajoute une solution de bleu de méthylène $\text{BM}^+(\text{aq})$. Le mélange, initialement bleu, devient progressivement incolore ».

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

- $\text{BM}^+(\text{aq}) / \text{BMH}(\text{aq})$
- $\text{RCOOH}(\text{aq}) / \text{RCHO}(\text{aq})$ où le glucose est noté $\text{RCHO}(\text{aq})$ de masse molaire $M = 180 \text{ g/mol}$.
- la forme oxydée du bleu de méthylène, noté BM^+ , est la seule espèce colorée en solution aqueuse.

1) (a) Donner la définition d'un oxydant.

(b) Définir ce qu'est une réaction d'oxydo-réduction.

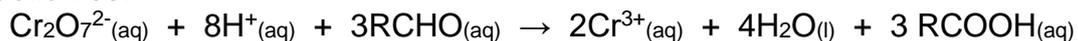
(c) Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples du bleu de méthylène BM^+/BMH et du glucose RCOOH/RCHO .

(d) En déduire l'équation de la réaction décrite dans l'extrait du protocole.

(e) En une phrase, prouver que la réaction étudiée est bien une réaction d'oxydo-réduction.

2) On remplace le bleu de méthylène par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ dans la réaction avec le glucose.

Écrire les 2 demi-équations correspondant à cette réaction, puis montrer que l'équation globale de la réaction est :



3) En milieu acide (ion H^+ en large excès), on introduit $V = 50\text{mL}$ d'une solution d'ion dichromate de $C = 0,20 \text{ mol/L}$, ainsi que $m = 7,2 \text{ g}$ de glucose.

(a) Déterminer les quantités de matières initiales en ion dichromate et glucose.

(b) A l'aide d'un tableau d'avancement, établir l'état final maximal.

(c) Une mesure à l'état final (réel) permet de savoir qu'on a obtenu $n_f(\text{Cr}^{3+}) = 0,020 \text{ mol}$. Que dire de la réaction étudiée ? Justifier.

Exercice n°2 : La détection du tabagisme passif

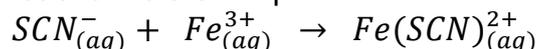
La fumée de cigarette est l'un des polluants atmosphériques les plus répandus dans l'environnement intérieur. Allumer une cigarette initie une série de processus chimiques impliquant la transformation ou la formation de plus de 4 000 espèces chimiques : des goudrons, des gaz toxiques, des composés irritants dont le cyanure d'hydrogène (HSCN), etc.

Le tabagisme passif est défini comme l'inhalation involontaire de la fumée de tabac présente dans l'air.

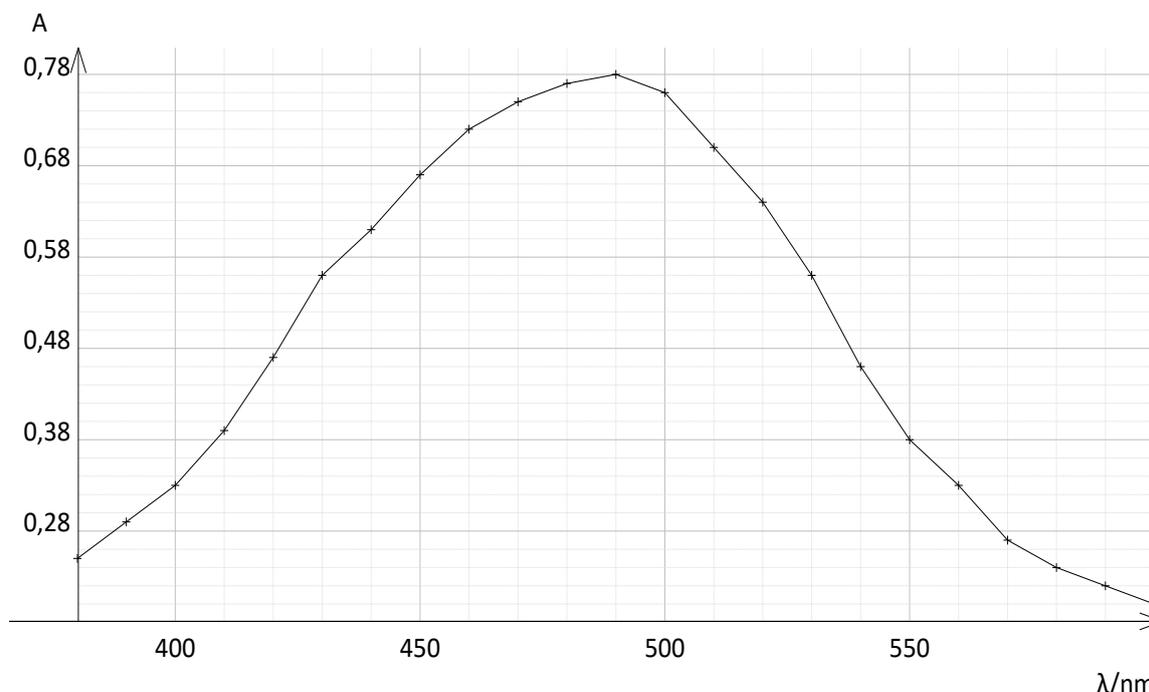
Dans cet exercice, on cherche à déterminer si une femme enceinte est victime d'un tabagisme passif grâce au cyanure d'hydrogène (HSCN). Ce dernier est absorbé par le corps, puis en partie dégradé en ions thiocyanate SCN^- que l'on retrouve ensuite dans la salive ou dans l'urine. Dans la salive, par exemple, les **concentrations en masse en ions thiocyanate sont en moyenne de $112 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ chez les non-fumeurs et de $349 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ chez les fumeurs**. Les ions thiocyanate peuvent donc être considérés comme des marqueurs biologiques du tabagisme car leur concentration renseigne sur l'exposition d'une personne à la fumée du tabac.

Principe du dosage :

Un échantillon noté **S** de $250 \mu\text{L}$ de salive d'une femme enceinte est prélevé. Les ions thiocyanate présents dans l'échantillon étant incolores et n'absorbant pas dans le proche ultraviolet, on les fait réagir avec une solution d'ions fer III, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$. On obtient $10,0 \text{ mL}$ d'une solution **S'** dans laquelle s'est formée l'espèce ionique de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, soluble dans l'eau. La transformation chimique est modélisée par la réaction totale d'équation suivante :



La courbe ci-dessous représente l'absorbance d'une solution aqueuse contenant l'espèce ionique $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ en fonction de la longueur d'onde.



- 1) Expliquer pourquoi les ions thiocyanate SCN^- ne peuvent pas être dosés directement par spectrophotométrie UV-visible. Indiquer l'intérêt de les faire réagir avec les ions Fe^{3+} .
- 2) Déterminer la couleur d'une solution de thiocyanate de fer III ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$).

Préparation de la gamme de solution étalon et tracé de la droite d'étalonnage :

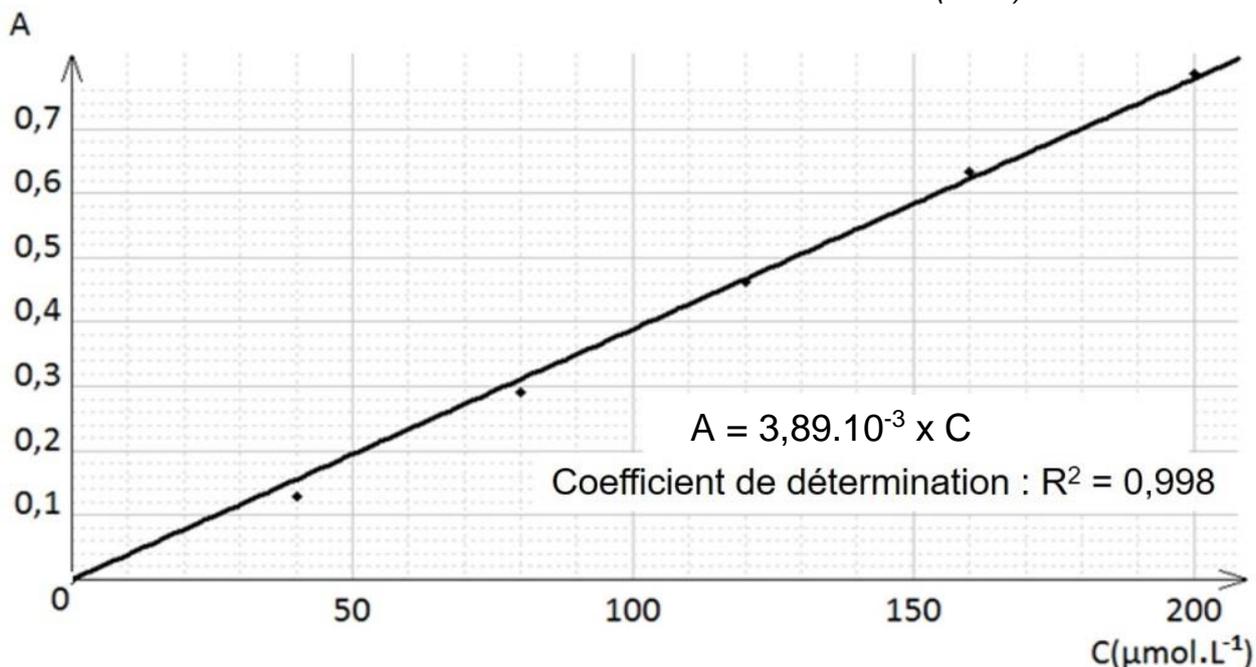
On cherche à doser l'espèce chimique $Fe(SCN)^{2+}$ présente dans la solution **S'**.

À partir d'une solution **S₀** de concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions $Fe(SCN)^{2+}$, on prépare la gamme d'étalonnage composée des solutions **S₀**, **S₁**, **S₂**, **S₃** et **S₄** dont les concentrations sont données dans le tableau ci-dessous.

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
$[Fe(SCN)^{2+}]$ en $\mu\text{mol.L}^{-1}$	200	160	100	80	40

- 3) Déterminer la verrerie nécessaire pour préparer 50,0 mL de solution **S₃** à partir de la solution **S₀** en justifiant votre raisonnement (il n'est pas demandé le protocole).

On mesure l'absorbance de chacune des solutions et on trace le graphique ci-dessous donnant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en ions $Fe(SCN)^{2+}$.



- 4) Indiquer pourquoi les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec la loi de Beer-Lambert, puis préciser l'unité du coefficient directeur k.

Détermination de la concentration en ions thiocyanate dans la salive :

Dans la solution **S'**, tous les ions thiocyanate contenus dans la salive de la femme enceinte ont réagi avec les ions Fe^{3+} présents en large excès. L'absorbance de la solution **S'** a pour valeur $A = 0,65$.

- 5) Déterminer la concentration C en quantité de matière des ions $Fe(SCN)^{2+}$ dans la solution **S'**.
En déduire leur quantité de matière n_f dans la solution de volume $V = 10,0$ mL.
- 6) A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la relation entre la quantité de matière n_f des ions $Fe(SCN)^{2+}$ à la fin de la transformation et la quantité de matière n_i en ions SCN^- initialement présente dans la solution.
- 7) Déterminer si la salive de cette dame la classe dans la catégorie tabagisme passif ou pas.

Donnée : Masse molaire de l'ion thiocyanate SCN^- : $M = 58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Correction

Exercice n°1 : Retour sur le bleu de méthylène

- 1) (a) Un oxydant est une espèce capable de gagner un ou plusieurs électrons.
- (b) Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction au cours de laquelle un réducteur transfère des électrons à un oxydant.
- (c)
$$\text{BM}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{BMH} \quad (\text{x1})$$

$$\underline{\text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \quad (\text{x1})$$
- (d)
$$\text{RCHO}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{BM}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{RCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{BMH}_{(\text{aq})}$$
- (e) Ceci est bien une réaction d'oxydo-réduction car le réducteur glucose transfère des électrons à l'oxydant bleu de méthylène.

- 2) Les demi-équations sont :
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad (\text{x1})$$

$$\underline{\text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \quad (\text{x3})$$
 D'où
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{RCHO}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 3\text{RCOOH}_{(\text{aq})}$$
 après simplification des e^- , H^+ et H_2O .

- 3) (a) Quantité d'ion dichromate :
 On a $C = n_{\text{ic}} / V$, donc $n_{\text{ic}} = C \cdot V$ avec $C = 0,20 \text{ mol/L}$ et $V = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}$
 $n_{\text{ic}} = 0,010 \text{ mol} = 10 \text{ mmol}$

Quantité de glucose :
 On a $n_{\text{ig}} = m / M$ avec $m = 7,2 \text{ g}$ et $M = 180 \text{ g/mol}$
 $n_{\text{ig}} = 0,040 \text{ mol} = 40 \text{ mmol}$

(b)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{RCHO}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 3\text{RCOOH}_{(\text{aq})}$						
E. I. (mmol)	$n_{\text{ic}} = 10$	Large excès	$n_{\text{ig}} = 40$	0	Large excès	0
En cours	$n_{\text{ic}} - x$	Large excès	$n_{\text{ig}} - 3x$	$2x$	Large excès	$3x$
E. F. max (mmol)	0	Large excès	$n_{\text{ig}} - 3x_{\text{max}} = 10$	$2x_{\text{max}} = 20$	Large excès	$3x_{\text{max}} = 30$

Détermination de x_{max} et du réactif limitant :

$n_{\text{ic}} - x_{\text{max}} = 0$ donc $x_{\text{max}} = n_{\text{ic}} = 10 \text{ mmol}$ donc $x_{\text{max}} = 10 \text{ mmol}$ et
 ou $n_{\text{ig}} - 3x_{\text{max}} = 0$ ou $x_{\text{max}} = n_{\text{ig}}/3 = 13 \text{ mmol}$ l'ion dichromate est limitant.

- (c) D'après le tableau, à l'état final $n_{\text{f}}(\text{Cr}^{3+}) = 2 x_{\text{f}} = 20 \text{ mmol}$, donc $x_{\text{f}} = 10 \text{ mmol}$.
 On a donc $x_{\text{f}} = x_{\text{max}}$, ainsi la réaction est totale.

Exercice n°2 : La détection du tabagisme passif

1) D'après l'énoncé, les ions SCN^- n'absorbent ni dans le domaine du visible, ni dans l'ultra-violet, on ne peut donc pas faire de mesure d'absorbance dans cette gamme de radiations. Par contre, les ions $FeSCN^{2+}$ absorbent dans le domaine du visible, donc des mesures d'absorbance deviennent possible.

2) D'après le spectre, la solution absorbe les radiation bleues et vertes, donc elle transmet les radiations rouges et la couleur de la solution est une nuance de rouge.

3) Détermination du volume V_0 à prélever :

Au cours d'une dilution, la quantité de soluté prélevée ne varie pas, donc on a
 $n_0 = n_3$, soit $C_0 \cdot V_0 = C_3 \cdot V_3$, soit encore $V_0 = C_3 \cdot V_3 / C_0$
 $V_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} L = 20 \text{ mL}$

Il faut donc utiliser un bécher pour contenir la solution mère, une pipette jaugée de 20mL pour le prélèvement et une fiole de 50,0mL pour la dilution.

4) Les points expérimentaux sont alignés avec l'origine, donc on a tracé une droite de modélisation passant par l'origine. Il y a donc une situation de proportionnalité entre concentration et absorbance conformément à la loi de Beer-Lambert.

Le coefficient de proportionnalité k est en $L/\mu\text{mol}$ pour que, multiplié par la concentration, on obtienne l'absorbance qui est sans unité.

5) En utilisation l'équation de modélisation, on obtient $C = A / k = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol/M}$
 $C = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

On a donc $n_f = C \times V = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.



E. I.	n_i	Large excès	0
En cours	$n_i - x$	Large excès	x
E. F. max	0	Large excès	$n_{fmax} = x_{max}$

Comme les ions fer sont en large excès, on sait que l'ion SCN^- est le réactif limitant et que $x_{max} = n_i$.

De plus, la réaction est totale, donc $x_f = x_{max}$, donc $n_f = n_{fmax} = x_{max} = n_i$

7) Détermination de la concentration C_{sal} de la salive :

Toute la quantité précédente se trouvait dans 250mL de salive, donc :

$C_{sal} = n_i / V_{sal}$ avec $n_i = n_f = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ et $V_{sal} = 250 \cdot 10^{-6} \text{ L}$
 $C_{sal} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Détermination de la concentration en masse C_{msal} de la salive :

On a $C_{sal} = C_{msal} / M$, donc $C_{msal} = C_{sal} \times M$ avec $M=58\text{g/mol}$ et $C_{sal}=6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $C_{msal} = 0,39 \text{ g/L} \approx 387 \text{ mg/L}$

Cette valeur est supérieure à 349 mg/L, donc on peut classer la dame dans la catégorie tabagisme passif.