

# Oxydo-réduction – Exercices - Devoirs

## Exercice 1 corrigé disponible

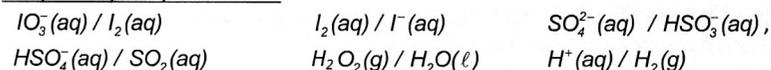
1. Définir un oxydant et un réducteur
2. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant entre l'oxydant du couple  $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$  et le réducteur du couple  $Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$
3. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant entre l'oxydant du couple  $MnO_{4(aq)}^-/Mn_{(aq)}^{2+}$  et le réducteur du couple  $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$
4. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction se produisant entre l'oxydant du couple  $Cr_2O_{7(aq)}^{2-}/Cr_{(aq)}^{3+}$  et le réducteur du couple  $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}$

## Exercice 2 corrigé disponible

### Fabrication du diiode.

En 1811, le salpêtrier Courtais observe des fumées violettes lors de la calcination du goémon en Bretagne. C'est Gay-Lussac, en 1813, qui donnera son nom à ce nouvel élément : iode, du grec iodios signifiant violet. L'élément iode est présent en très faible quantité dans l'eau de mer (environ 50 µg par litre). Pendant longtemps, il fut extrait des algues qui concentrent cet élément dans leurs tissus. Aujourd'hui cet élément présente un regain d'intérêt.

### Couples oxydant/réducteur :



1. Actuellement, le procédé le plus courant de fabrication du diiode se fait à partir du nitrate du Chili. Ce nitrate naturel est utilisé pour obtenir des engrais. Lors de la préparation des engrais, des eaux de rinçage sont recueillies. Ces eaux contiennent des ions iodate  $IO_3^-$  qu'on fait réagir avec les ions hydrogénosulfite  $HSO_3^-$ . A partir des demi-équations, donner l'équation de la réaction de la transformation étudiée.
2. Une autre possibilité est d'utiliser les ions iodure. Par réaction avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), ils donnent du diiode. A partir des demi-équations, donner l'équation de la réaction de la transformation étudiée.
3. Définir ce qu'est un réducteur et indiquer dans les 2 transformations le réducteur.

## Exercice 3 corrigé disponible

### Dosage d'une solution de diiode (solution de Tarnier).

Pour déterminer la concentration C1 en diiode  $I_2(aq)$  d'une solution de Tarnier, on dose un volume  $V_1=25,0$  mL de solution de Tarnier par une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_2=0,0200$  mol/L.

Données :  $I_2(aq) / I^-(aq)$  et  $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$

Le volume versé à l'équivalence est égal à  $V_{2E}=12,1$  mL.

1. Etablir l'équation de la réaction de dosage.
2. Etablir un tableau d'avancement.
3. En déduire une relation entre  $n(I_2)$  et  $n(S_2O_3^{2-})$ .
4. Déterminer la concentration C1 du diiode.

## Exercice 4 corrigé disponible

### formation d'ammoniac.

On fait réagir 2,70 g d'aluminium sur 50,0 mL de solution d'acide nitrique à 0,100 mol/L. Il se forme des ions aluminium et il se dégage de l'ammoniac.

1. L'aluminium est-il un oxydant ou un réducteur ? Quelle est la transformation qu'il subit ? Justifier.
2. Ecrire l'équation de la réaction.
3. A l'aide d'un tableau d'avancement, calculer en fin de réaction la masse des solides restants.

Données :  $Al^{3+}(aq) / Al(s)$                        $NO_3^-(aq) / NH_3(g)$

L'aluminium a un numéro atomique égal à 13 et une masse atomique égale à 27,0 g/mol

## Exercice 5 corrigé disponible

### L'eau oxygénée.

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour des plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment.

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) intervient dans deux couples oxydant-réducteur :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ .

Le peroxyde d'hydrogène est capable dans certaines conditions de réagir sur lui-même c'est à dire de se dismuter.

1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.
2. En déduire l'équation de la réaction étudiée.

L'eau oxygénée du commerce se présente en flacons opaques afin d'éviter que la lumière favorise la transformation chimique précédente. Le flacon utilisé dans cette étude porte la mention suivante : eau oxygénée à 10 volumes. Cette indication est appelée le titre de l'eau oxygénée.

Par définition, le titre est le volume de dioxygène (exprimé en litres) libéré par un litre de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène suivant la réaction de dismutation dans les conditions normales de température et de pression. On considérera, en première approximation, que les conditions de l'expérience sont assimilables aux conditions normales (pression 1,0 bar et température 0,0 °C).

On désire vérifier l'indication donnée sur le flacon concernant le titre de l'eau oxygénée de la solution commerciale utilisée.

3. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.
  - a) Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène  $V(O_2)$  serait libéré par un volume  $V = 1,00$  L de la solution commerciale au cours de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène ?
  - b) Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.
  - c) La transformation précédente étant considérée comme totale, vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée  $[H_2O_2]_{th}$  de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur :  $[H_2O_2]_{th} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Exercice 6

1) Etablir les demi-équations redox des couples suivants (aq) :

- a)  $IO_3^-(aq) / I_2(aq)$
- b)  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$
- c)  $Cr_2O_7^{2-}(aq) / Cr^{3+}(aq)$

2) On introduit une lame de cuivre dans une solution d'ions  $NO_3^-$  en milieu acide. La solution prend une coloration bleue.

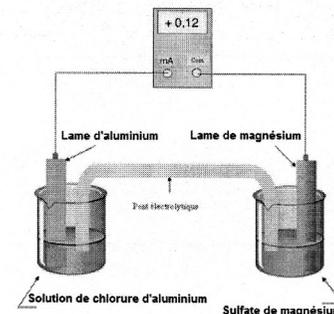
Ecrire l'équation de la réaction sachant que les couples redox sont  $NO_3^-(aq) / NO(g)$  et  $Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$

## Exercice 7

### Pile Aluminium/Magnésium

On considère la pile Aluminium/Magnésium représentée ci-contre. L'ampèremètre indique + 0,12 mA.

Lors du fonctionnement de la pile, il se forme un dépôt d'aluminium sur l'électrode d'aluminium, et la concentration en ions magnésium augmente dans le bécher de la demi-pile de magnésium.



### Données :

L'intensité est positive lorsque le courant entre par la borne mA et ressort par COM.

Formule des solutions aqueuses : chlorure d'aluminium ( $Al^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$ ) ; sulfate de magnésium ( $Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ )

1. D'après les indications fournies par l'ampèremètre, indiquer le sens du courant dans le circuit extérieur à la pile et la polarité des électrodes en le justifiant.
2. En déduire le sens de déplacement des électrons.
3. Ecrire les demi-équations qui traduisent les observations aux électrodes et le sens de déplacement des électrons dans le circuit.
4. En déduire les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu.
5. Ecrire l'équation de fonctionnement de la pile.
6. Une des lames peut-être remplacée par une électrode de graphite (conductrice). Laquelle ? Justifier.

## Exercice 8 corrigé disponible

Une pile est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium). La première demi-pile est constituée d'une lame d'aluminium de masse  $m_1 = 1,0$  g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate d'aluminium ( $2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration en ion aluminium  $[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La seconde est constituée d'une lame de cuivre de masse  $m_2 = 8,9$  g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série.

- Réaliser le schéma annoté de la pile.
- L'ampèremètre indique que le courant circule de la plaque de cuivre vers la plaque d'aluminium à l'extérieur de la pile. Préciser, en le justifiant, la polarité de la pile. Compléter votre schéma en indiquant cette polarité.
- L'équation d'oxydoréduction de fonctionnement de la pile est :



Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode.

- Étude de la pile en fonctionnement.
  - Déterminer les quantités de matière initiales en moles des réactifs de l'équation chimique (I). Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système (voir annexe 3 à rendre avec la copie). En déduire la valeur de l'avancement maximal.
  - Calculer la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile.

**Données :**  $F = 9,6 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Couples redox :  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$        $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$

## ANNEXE 3

Tableau descriptif du système :

Équation		$3 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})} = 3 \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0			$14 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
En cours de transformation	x				

## Exercice 9 corrigé disponible

Le principe des piles à combustible a été découvert par l'électrochimiste William Grove en 1839, mais leur utilisation réelle ne date que des années 1960, à l'occasion des programmes spatiaux de la NASA.

Ces piles alimentaient en électricité les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Appolo et fournissaient l'eau de consommation.

En effet, par comparaison aux piles salines et alcalines, les piles à combustible, type hydrogène-oxygène, présentent deux avantages: faire appel à des réactifs (dioxygène de l'air et dihydrogène) disponibles en grande quantité et être non polluantes car libérant de l'eau.

Le principe de fonctionnement est simple: la cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte (exemple: l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Elle est alimentée en dihydrogène et en dioxygène en continu.

Le fonctionnement de la pile repose sur une réaction d'oxydoréduction au niveau des électrodes.

**Données:**

Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro:  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire:  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Faraday:  $1 F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 1. Schéma de la pile à combustible

- 1.1. Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile?
- 1.2. Légendre le schéma de la pile (voir annexe N°1) en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique  $I$  et le sens de circulation des porteurs de charges, à l'extérieur de la pile (en ajoutant des flèches bien orientées). (L'annexe complétée sera rendue avec la copie)

## 2. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont: $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$

- 2.1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- 2.2. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

## 3. Le réactif qui est réduit est appelé le "combustible" de la pile.

- 3.1. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible? Justifier la réponse en définissant la réaction de réduction.
- 3.2. Préciser le nom de l'électrode où se produit la réduction. Cette électrode est-elle le pôle positif ou négatif de la pile?

## 4. Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

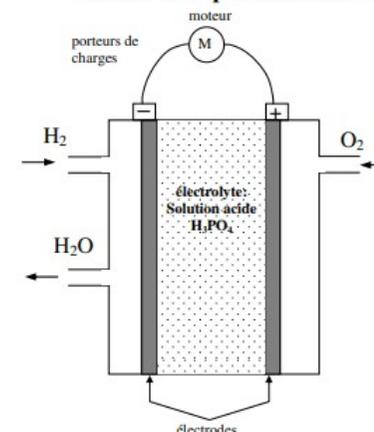
- 4.1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène  $n(H_2)$  correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène  $V(H_2)$  en mètre-cube ( $m^3$ ), dans les conditions où le volume molaire  $V_m$  est égal à  $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 4.2. Justifier le fait que les piles à combustible ne soient pas encore utilisées dans les voitures, en utilisant la réponse à la question 4.1.
- 4.3. Rappelons la loi des gaz parfaits:  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  avec:  
 $P$  (pression du gaz);  $V$  (volume du gaz);  $n$  (quantité de matière de gaz);  
 $R$  (constante des gaz parfaits);  $T$  (température du gaz).

Proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, pour la quantité de matière  $n$  de gaz calculée précédemment. Justifier la réponse à l'aide de la loi précédente.

## 5. Dans la navette spatiale, les piles à combustibles débitent un courant d'intensité $I = 200 \text{ A}$ .

- 5.1. Calculer la charge électrique  $Q$  libérée en 24 heures.
- 5.2. En déduire la quantité de matière  $n_p$  des porteurs de charge, ayant circulé dans le circuit de la navette, pendant 24 heures et la quantité de matière  $n(H_2)$  de dihydrogène consommée.

## Annexe 1 : À rendre avec la copie Schéma de la pile à combustible



## Exercice 10

On réalise une pile formée à partir des couples  $Zn^{2+} / Zn$  et  $Fe^{2+} / Fe$ . Chaque solution a pour volume  $V = 100 \text{ mL}$  et la concentration initiale des ions positifs est  $C = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Données :**  $M(Zn) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M(Fe) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

### I. Réalisation de la pile :

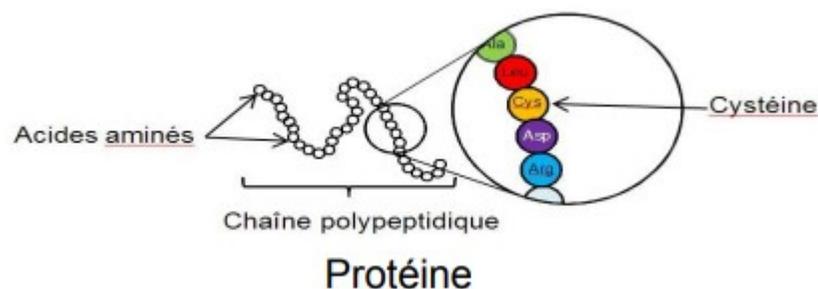
- 1) Schématiser la pile. Un conducteur ohmique est branché entre ses électrodes.
- 2) L'électrode positive de cette pile est l'électrode de fer. Préciser sur le schéma le sens du courant et celui des déplacements d'électrons dans le circuit extérieur.
- 3) Préciser le rôle du pont salin.
- 4) Ecrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes. Préciser à chaque électrode s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
- 5) Ecrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.

### II. Etude de la pile :

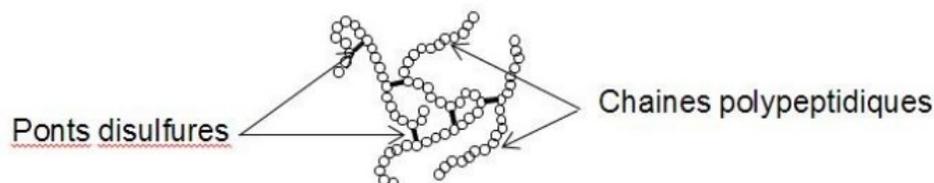
- La masse d'électrode de zinc plongée dans la solution est  $m = 1,0 \text{ g}$ .
- 6) Dresser un tableau d'avancement et calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction.
  - 7) Quel est le réactif limitant ?
  - 8) En déduire la variation de masse de l'électrode de fer.
  - 9) Calculer la concentration finale en ions  $Zn^{2+}$ .
  - 10) La pile ayant fonctionné pendant 8 heures et a débité un courant de 100 mA. Déterminer la capacité de la pile en coulomb.

## Exercice 11

Une bactérie est un être unicellulaire dont la taille varie de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Elle contient 70% d'eau. Rapporté à son poids sec, une bactérie est constituée à 55% de protéines [...]. Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans toutes les cellules vivantes. Elles sont constituées d'enchaînements d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques. Parmi les acides aminés présents dans ces enchaînements, certains sont susceptibles de réagir avec le diiode libéré progressivement par la polyvidone iodée. L'un d'entre eux est la cystéine, notée Cys sur l'illustration ci-dessous. Les symboles Ala, Leu, Asp... sont relatifs à d'autres acides aminés, qui ne sont pas étudiés dans cet exercice.

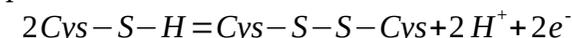


La réaction entre le diiode et la cystéine entraîne la formation de liaisons chimiques appelées « ponts disulfures » entre deux parties différentes d'une même protéine ou entre deux protéines différentes. Les protéines forment alors des agrégats qui entraînent la mort de la bactérie.



La cystéine forme un couple oxydant-réducteur avec la cystine.

En notant la cystéine  $\text{Cys-S-H}$  et la cystine  $\text{Cys-S-S-Cys}$ , la demi-équation électronique du couple s'écrit :



2.1. Nommer l'oxydant du couple oxydant-réducteur formé par la cystéine et la cystine ? Justifier.

2.2. Écrire la demi-équation électronique du couple diiode/ion iodure noté  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ .

2.3. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation chimique entre le diiode  $\text{I}_2$  et la cystéine notée  $\text{Cys-S-H}$ .

2.4. L'action bactéricide de la Bétadine® présentée ici, est-elle la conséquence d'une oxydation ou d'une réduction des protéines ? Justifier.

## Exercice 12

L'objectif de cet exercice est d'étudier une propriété du bleu de méthylène puis d'effectuer un contrôle de qualité, par dosage spectrophotométrique, d'une préparation microscopique utilisée dans le domaine de la santé.

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:

-  $\text{BM}^+(\text{aq}) / \text{BMH}(\text{aq})$

-  $\text{RCOOH}(\text{aq}) / \text{RCHO}(\text{aq})$

- le glucose est noté  $\text{RCHO}(\text{aq})$ .

- la forme oxydée du bleu de méthylène, noté  $\text{BM}^+$ , est la seule espèce colorée en solution aqueuse.

1.1. Donner la définition d'un oxydant.

1.2. Donner la définition d'une réduction.

1.3. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples du bleu de méthylène  $\text{BM}^+(\text{aq}) / \text{BMH}(\text{aq})$  et du glucose  $\text{RCOOH}(\text{aq}) / \text{RCHO}(\text{aq})$

1.4. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation décrite dans l'extrait du protocole.

## Exercice 13

En chimie, une végétation métallique est un type de dendrites produites par certaines transformations chimiques. La découverte de ces « feuillages métalliques » est attribuée à des alchimistes au Moyen-Age, qui croyaient y voir un phénomène magique. L'alchimie, malgré son statut de pseudoscience (c'est à dire de « fausse » science), a eu un rôle important dans le développement, au cours du XVIII<sup>e</sup> siècle, de la chimie en tant que discipline scientifique s'appuyant sur des faits expérimentaux.



Figure 1. Un des premières publications d'une végétation chimique par Athanase Kircher, dans *Mundus subterraneus* en 1660 (d'après : [wikipedia.org/Athanasius-Kircher-Mundus-subterraneus.jpg](https://wikipedia.org/Athanasius-Kircher-Mundus-subterraneus.jpg))

On s'intéresse dans cet exercice à la modélisation du phénomène de « végétations métalliques » à l'aide des outils de la chimie moderne, en s'interrogeant notamment sur la nature de ce métal qui se dépose comme les feuilles d'un arbre.

### Données :

- Couples oxydant/réducteur
  - couple ion argent/argent :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ;
  - couple ion cuivre/cuivre :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .
- Couleurs des solutions aqueuses :
  - les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  donnent une couleur bleue aux solutions aqueuses ;
  - les ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et les ions nitrate  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  sont incolores en solution aqueuse.
- Masses molaires atomiques :  
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g/mol}$ .
- Électronégativités selon l'échelle de Pauling : O : 3,2 , C : 2,6 , H : 2,2.

Les alchimistes décrivent l'arbre de Diane comme une végétation d'argent se déposant sur un tronc fait en cuivre.

On souhaite fabriquer un arbre de Diane au laboratoire. Pour ce faire, on place un fil de cuivre, de masse initiale  $m' = 5,6 \text{ g}$  dans un bécher contenant  $V = 220 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent à la concentration en quantité de matière égale à  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 1. Préparation de la solution métallique pour réaliser l'arbre de Diane

Pour les chimistes, l'eau est un solvant très utilisé. Ses propriétés sont utilisées dans la réalisation de la végétation métallique car l'eau est capable de dissoudre le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  et les autres ions intervenant dans le phénomène.

- 1.1. Donner le schéma de Lewis d'une molécule d'eau, justifier sa forme coudée et indiquer ses propriétés en lien avec les électronégativités des atomes qui la constituent.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution du nitrate d'argent dans l'eau. Préciser l'état physique des différentes espèces chimiques.
- 1.3. On note  $c$  la concentration en quantité de matière apportée en nitrate d'argent dans une solution. Exprimer, en fonction de  $c$ , la concentration en ions argent dissous  $[\text{Ag}^+]$ , si la dissolution est totale.
- 1.4. En déduire la quantité de matière  $n$  d'ions argent  $\text{Ag}^+$  contenue dans 250 mL de la solution de nitrate d'argent de concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et indiquer la masse  $m$  de nitrate d'argent nécessaire pour préparer cette solution.
- 1.5. Proposer un protocole pour préparer cette solution avec le matériel et les éléments de verrerie usuels au laboratoire, dont on précisera le nom et le volume si nécessaire.

### 2. Modélisation de la transformation chimique intervenant dans l'arbre de Diane

On réalise l'expérience, et on prend en photos le système chimique dans son état initial et dans son état final. Dans l'état initial, la solution est incolore (photographie de gauche ci-après). Après plusieurs heures, la solution se colore progressivement en bleu, et le fil de cuivre se recouvre d'un solide brillant déposé sous forme de « feuillage métallique », qui porte le nom d'« arbre de Diane » (photographie de droite ci-après).



État initial



État final (après plusieurs heures)

- 2.1. Justifier qu'une transformation chimique a bien eu lieu.
- 2.2. Identifier les couples mis en jeu lors de la formation d'un arbre de Diane et écrire les deux demi-équations correspondantes.
- 2.3. En déduire que l'équation de la réaction modélisant la formation de l'arbre de Diane s'écrit :  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
- 2.4. Avec la méthode de votre choix, montrer que le cuivre est en excès. La quantité initiale  $n$  d'ions argent sera prise égale à  $2,2 \times 10^{-2}$  mol.
- 2.5. Avec la méthode de votre choix, déterminer la masse d'argent qui se forme sur le fil de cuivre si l'avancement maximal est atteint.

### 3. Prédiction de l'état final à l'aide d'un script en Python

Le programme suivant, écrit en langage Python, permet de calculer la masse d'argent déposée sur le fil de cuivre.

```
### Saisie des données initiales ###
```

```
m_cu = float(input("Masse du fil en g : "))
c = float(input("Concentration de la solution de nitrate d'argent en mol/L : "))
v = 0.001 * float(input("Volume de la solution en mL : "))
```

```
### Calcul des quantites initiales ###
```

```
n_cu = m_cu / 63.5
n_ag = c * v
```

```
### Quantité initiale minimale de cuivre ###
```

```
n_mini = n_ag / 2
```

```
### Verification du cuivre en excès ###
```

```
if n_cu < n_mini :
    print("""La masse choisie pour le fil de cuivre est insuffisante.
    Le fil risque de casser avant que le système n'ait atteint
    son état final.""")
else :
    ### Calcul de la masse d'argent déposée ###
    m_ag_solide = n_ag * 107.9
    print("""La masse d'argent déposée vaut : """, m_ag_solide, "" g """)
```

Ce programme permet aussi de s'assurer que le cuivre est bien introduit en excès : dans le cas contraire, le fil, qui joue aussi le rôle de support, risquerait de casser et l'on perdrait la végétation métallique qui met plusieurs heures à se former. On exécute le programme. Tout d'abord on indique les conditions expérimentales initiales de l'expérience décrites précédemment. On obtient l'écran suivant :

Masse du fil en g : 5.6

Concentration de la solution de nitrate d'argent en mol/L : 0.1

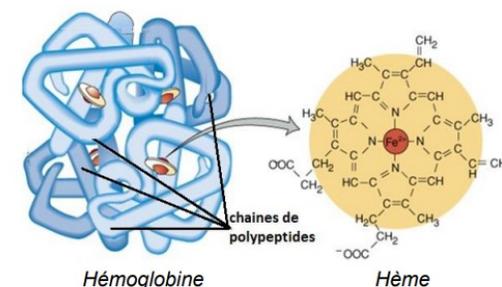
Volume de la solution en mL : 220

Écrire la ligne qui apparaîtrait dans la console d'exécution à la suite de la saisie des données initiales ci-dessus. Justifier.

## Exercice 14

Transportées par les globules rouges, les molécules d'hémoglobine assurent, par la circulation sanguine, l'apport du dioxygène aux différents organes des animaux vertébrés.

L'hémoglobine est un assemblage de quatre sous-unités qui abritent chacune une structure chimique particulière nommée hème. Chaque hème contient un ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ . Cet ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  est responsable de la fixation d'une molécule de dioxygène.



Hémoglobine

Hème

D'après <https://slideplayer.com/slide/7662391/>

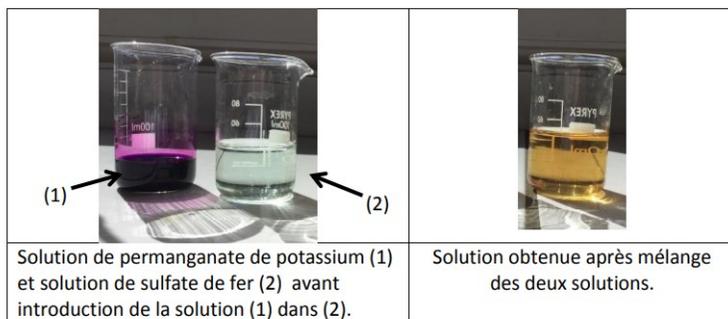
Certains polluants ou toxines présents dans le sang peuvent oxyder les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  qui n'ont pas la capacité de fixer le dioxygène. Il est donc important que l'élément fer de l'hème ne soit pas oxydé et reste sous la forme d'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dans cet exercice, on étudie d'abord l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques. Ensuite, une méthode de dosage de l'hémoglobine dans le sang et le traitement d'une carence en fer sont abordés.

### 1. Oxydation des ions ferreux.

Une expérience est menée en laboratoire pour illustrer la capacité de l'ion permanganate à oxyder les ions ferreux.

Dans un bécher contenant 40 mL d'une solution de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière égale à  $2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on introduit 20 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  contenant aussi des ions  $\text{H}^+$ . Les solutions avant mélange et après le mélange ont été photographiées et figurent ci-dessous.



(1) Solution de permanganate de potassium (1) et solution de sulfate de fer (2) avant introduction de la solution (1) dans (2).

Solution obtenue après mélange des deux solutions.

#### Données :

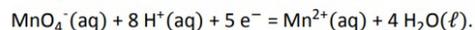
➤ La présence des espèces chimiques citées dans le tableau ci-dessous confère une coloration à une solution aqueuse.

Espèce chimique	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+}$
Coloration de la solution aqueuse	Verdâtre	Orangée	Violacée coloration intense	Incolore

➤ Couples oxydant/réducteur :

-  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ;

-  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  dont la demi-équation électronique s'écrit :



1.1. À l'aide des observations, montrer qu'une transformation chimique a bien eu lieu.

1.2. Identifier les oxydants et les réducteurs consommés et ceux qui sont produits.

1.3. On souhaite modéliser la transformation par une réaction oxydant-réducteur.

1.3.1. Écrire la demi-équation électronique du couple  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

1.3.2. Vérifier que l'équation de la réaction oxydant-réducteur modélisant la transformation chimique s'écrit :  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

1.3.3. Justifier, à l'aide des données, que  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$  et  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  sont introduits en proportions stœchiométriques dans le mélange initial.

Cette modélisation de la transformation sert de support pour rédiger un programme en langage python. Ce programme permet de visualiser l'évolution des quantités de matière des ions permanganate et des ions ferreux dans le système précédent en fonction de l'avancement de la réaction noté  $x$ .

#### Extrait du programme rédigé en langage python :

```

4
5 ni_MnO4 = 2.0 # quantité de matière initiale de permanganate MnO4- en mmol
6 ni_Ferreux = 10 # quantité de matière initiale d'ions Fe2+ en mmol
7 ni_Ferrique = 0 # quantité de matière initiale d'ions Fe3+ en mmol
8 ni_Mn2 = 0 # quantité de matière initiale d'ions Mn2+ en mmol
9 # H2O solvant (non simulé)
10 # H+ Large excès (non simulé)
11
12 n_MnO4=[ni_MnO4]
13 n_Ferreux=[ni_Ferreux]
14 n_Ferrique=[ni_Ferrique]
15 n_Mn2=[ni_Mn2]
16
17 avancement=[0]
18 x=0
19
20 while n_MnO4[-1]>=0 and n_Ferreux[-1]>=0:
21     x=x+0.05
22     n_MnO4.append((ni_MnO4 - 1*x))
23     n_Ferreux.append(ni_Ferreux - 5*x)
24     n_Mn2.append((ni_Mn2 + 1*x))
25     avancement.append(x)
26
27 xmax=avancement[-1]

```

#### Représentations graphiques de l'évolution des quantités de matière calculées par le programme :

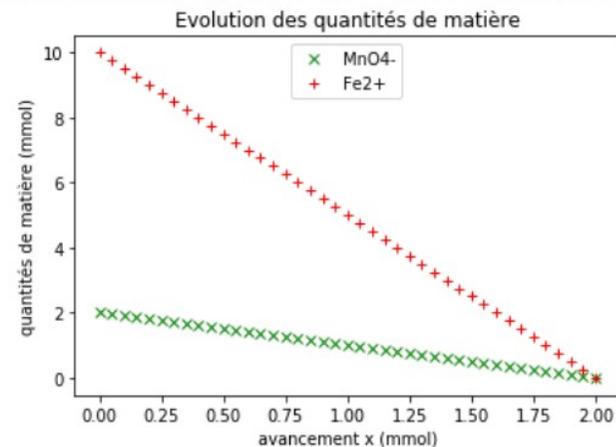


Figure 1 : Évolution des quantités de matière en fonction de l'avancement

- 1.4. Indiquer la ligne du programme codant l'information correspondant à une transformation totale. Justifier.
- 1.5. Établir un tableau d'avancement de la réaction et vérifier que la valeur de l'avancement maximal est compatible avec le tracé de la figure 1.
- 1.6. Dédire du tableau d'avancement l'expression de la quantité de matière des ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  en fonction de l'avancement.
- 1.7. Écrire l'instruction permettant de calculer la quantité de matière de  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  pour une valeur d'avancement  $x$  et proposer un numéro de ligne où elle pourrait être insérée dans le programme.
- 1.8. Reproduire la figure 1 sur votre copie et tracer la représentation graphique de l'évolution de la quantité de matière d'ions  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  et celle de la quantité de matière d'ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ .