

Chimie Systématique Inorganique

(1 heure 30 avec QCM, aucun document autorisé)

Partie A - Réactions à équilibrer

Pour les 8 réactions suivantes, #1 Ecrire les deux couples redox mis en jeu puis #2 Proposer une réaction équilibrée et #3 Proposer une réaction équilibrée sans espèce chargée.

⊕ N°1 : On plonge une tige de fer dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique HCl. On observe un dégagement de bulles d'hydrogène et une coloration verte de la solution qui est caractéristique du Fer(II).

⊕ N°2 : L'acide nitrique HNO_3 est utilisé comme décapant des alliages cuivreux et des bronzes. Le mode d'action de cet acide diffère selon sa concentration. Dans un cas l'action est modérée et doit être activée par chauffage, alors que dans l'autre cas, la réaction est violente avec dégagement de fumées rouges. Dans le premier cas, on obtient de l'oxyde d'azote (II) alors que dans le second cas, on obtient de l'oxyde d'azote (IV). Ecrire les deux écritures dans le cas de l'oxydation du Cuivre en Cuivre (II) en justifiant les conditions opératoires.

⊕ N°3 : L'acide hypochloreux HClO est instable en solution aqueuse. On observe une transformation de ce dernier en chlorure Cl^- et chlorate ClO_3^- . Proposer l'équation de cette décomposition.

⊕ N°4 : Les chlorates ClO_3^- sont instables en solution aqueuse. On observe une décomposition en chlorure Cl^- et perchlorate ClO_4^- . Proposer l'équation de cette décomposition.

⊕ N°5 : Les azotures N_3^- sont les sels de l'acide azothydrique HN_3 . On observe une dismutation de ce dernier en ammoniac NH_3 et azote N_2 .

⊕ N°6 : Le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se présente sous la forme de cristaux orange. L'échauffement de ce composé provoque une réaction de décomposition intrinsèque qui conduit à l'obtention d'un solide vert. Au delà de 225°C , la réaction devient spontanée avec un important dégagement de chaleur et de lumière, conduisant à une pulvérisation relativement violente du solide vert. Il s'avère, après analyse, que ce dernier est constitué d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Sachant que l'analyse des gaz révèle la présence d'azote N_2 et de vapeur d'eau H_2O , proposer une réaction équilibrée pour cette décomposition intrinsèque.

⊕ N°7 : Si on humecte la poudre de dichromate d'ammonium, on observe également une réaction du même type que précédemment mais l'analyse des gaz révèle la présence de monoxyde d'azote NO et d'ammoniac NH_3 à la place de N_2 .

1/2

⊕ N° 8 : Le chauffage du réalgar ou sulfure d'arsenic As_2S_3 (sulfures idem aux oxydes) conduit à des vapeurs de trioxyde de soufre et de l'oxyde d'arsenic (III) après réaction d'oxydation par l'oxygène de l'air. Proposer un schéma réactionnel basé sur l'oxydation concomitante du soufre et de l'arsenic par l'oxygène. On écrira les trois couples redox mis en jeu pour l'arsenic, le soufre et l'oxygène, puis on proposera une réaction équilibrée pour le grillage du réalgar.

Partie B – Décoloration capillaire

La kératine est la composante essentielle du cheveu. C'est une protéine constituée par la combinaison de 18 acides aminés, parmi lesquels il faut citer la cystéine, riche en soufre, qui joue un rôle important dans la cohésion du cheveu. La kératine est produite par les kératinocytes. Ces cellules, situées au fond du bulbe pileux, se multiplient et se différencient : alors que certaines se répartissent à la périphérie du follicule pileux pour former les gaines épithéliales externes et internes, d'autres s'allongent pour former la tige pileuse. Au cours de ce trajet, elles se chargent de fibres de kératine. Ensuite, les kératinocytes meurent. Après un trajet d'environ 0,5 mm à l'intérieur de la racine, le cheveu est définitivement constitué et il ne recevra plus aucun apport des tissus qui l'ont créé. Dans le corps du cheveu, la kératine est organisée en protofibrilles. La cohésion de cet ensemble est assurée par des liaisons, spécifiquement disulfures. En agissant sur ces liaisons on peut modifier la forme du cheveu. Les pH acides permettent de refermer les gaines épithéliales externes et internes alors que les pH basiques permettent de les ouvrir.

La mélanine est responsable de la couleur naturelle du cheveu. Produite au fond de la racine par les mélanocytes, elle est ensuite transmise aux kératinocytes alors que le cheveu est en formation. Ainsi, dès sa naissance, le cheveu est coloré. La gamme immense de couleurs naturelles des chevelures est absolument surprenante. Pourtant, la mélanine ne représente que 1% de la composition totale du cheveu et elle n'existe que sous la forme de deux pigments : l'eumélanine, plutôt sombre, et la phaeomélanine, plutôt claire (source : www.hair-science.fr).

- 1- Les traitements de décoloration capillaire utilisent des oxydants pour oxyder la mélanine. Un oxydant très utilisé est le peroxyde d'oxygène ou eau oxygénée de formule H_2O_2 . Le nombre d'oxydation de l'oxygène est -1. Proposez l'équation du couple redox H_2O_2 / H_2O .
- 2- Ecrire l'équation d'oxydation de l'iodure I^- en iode I_2 par l'eau oxygénée.
- 3- L'eau oxygénée peut aussi produire de l'oxygène. Proposez l'équation du second couple redox O_2 / H_2O_2 .
- 4- Ecrire l'équation d'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate MnO_4^- sachant que ce dernier se transforme en Mn^{2+} .
- 5- La combinaison des deux couples redox de 1- et 3-, respectivement H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2 , permet d'obtenir l'équation de dismutation de l'eau oxygénée. Combiner les deux couples redox et écrire cette équation de dismutation.
- 6- Dans la décoloration capillaire, on utilise la capacité oxydante de l'eau oxygénée vis-à-vis de la mélanine. On associe souvent l'eau oxygénée à de l'ammoniaque. Expliquer la différence entre ammoniaque et ammoniac. Donner l'état d'oxydation de l'azote.
- 7- Expliquer le rôle joué par l'ammoniaque dans le processus de décoloration capillaire.
- 8- Dans le cas de concentration élevée en eau oxygénée, l'association avec l'ammoniaque conduit à un mélange beaucoup plus oxydant. Ce mélange est utilisé pour blanchir le bois. Proposez logiquement le ou les réactifs produits.