Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2001, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- I. Étude d'un révélateur
- II. Étude de fixateurs
- III. Préparation d'une solution de fixateur
- IV. Lavage, séchage
- V à VII. Récupération, fusion et rendement

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie recomposée du sujet officiel, sans retouche de son contenu ; la mise en page diffère de l'original.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2001/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

SESSION 2001 MP009

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE MP
CHIMIE
DURÉE: 2 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Une feuille de papier millimétré devra être distribuée avec le sujet.

Chimie et photographie argentique

La photographie, depuis son invention, a fait appel à des procédés chimiques. L'utilisation de sels d'argent (bromure AgBr en particulier) a été largement développée.

Un film photographique comporte une couche de gélatine constituant un support pour AgBr solide (cristal ionique Ag^+ , Br^-). L'exposition à la lumière se traduit par une réduction d'une part infime d'ions Ag^+ en argent métallique Ag°(germes). On obtient une image qui ne peut être observée (image latente).

Lors du développement, le rôle du révélateur est de réduire un très grand nombre d'ions Ag^+ au voisinage des germes uniquement (zones noires).

Le rôle du fixateur est d'éliminer à l'aide d'une solution aqueuse par formation de complexes, les ions Ag^+ qui n'ont pas été atteints par la lumière ou par le révélateur (formation de zones transparentes).

On obtient ainsi une image négative où les zones exposées à la lumière sont noires et les autres transparentes (exemple : radiographie médicale).

Par simplification, on considère ici que la couche de gélatine laisse libre accès aux réactifs et que de ce fait, les réactions se produisent comme si l'on était en phase aqueuse. Les activités des solutés sont assimilées aux concentrations. Seules sont à considérer les réactions proposées ou dont les données sont fournies.

Les différentes parties ci-dessous :

I. Etude d'un révélateur,
II. Etude de fixateurs,
III. Préparation d'une solution de fixateur
IV. Lavage, séchage,
V. Récupération de l'argent,
VI. Fusion de l'argent récupéré,
VII. Rendement de la récupération de l'argent,

sont indépendantes.

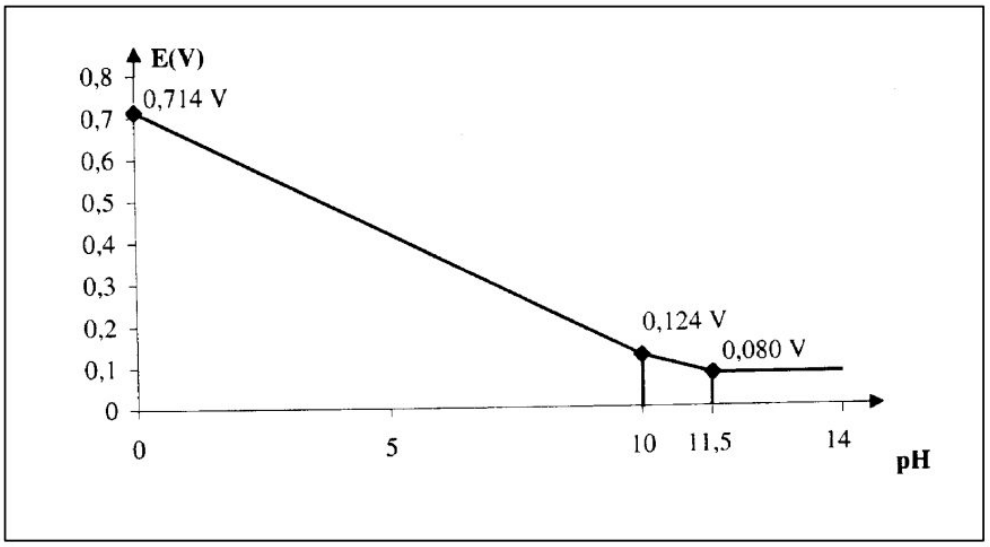
L'ordre de présentation des sept parties respecte la chronologie des étapes rencontrée dans un laboratoire photographique. Cet ordre ne représente pas un niveau de difficulté croissant tout au long de l'épreuve. Les candidats sont vivement invités à prendre rapidement connaissance de l'ensemble de l'épreuve avant d'aborder les différentes parties dans l'ordre qu'ils souhaitent.

I - Etude d'un révélateur

Avant développement, un film photographique contient 10^{-2} mol de AgBr solide dans la gélatine, et sa surface est de 1 m².

Le révélateur choisi est une substance $\mathbf{R^{2-}}$ (couple oxydo-réducteur $\mathbf{R/R^{2-}}$, les deux espèces sont solubles) que l'on utilise pour réduire les ions Ag^+ en Ag.

Le diagramme potentiel normal apparent-pH du révélateur est donné sur la figure 1. Le potentiel normal du couple $\mathbf{R/R^{2-}}$ **est** $\mathbf{E°(R/R^{2-}) = 0{,}080\ Volt}$. L'espèce R^{2-} peut exister sous forme $\mathbf{RH^-}$ **et** $\mathbf{RH_2}$.



pH Figure 1 - Diagramme potentiel apparent-pH du révélateur

a) Indiquer les domaines de prédominance.

b) Dans quelle zone de **pH** obtient-on une efficacité optimale du révélateur ?

c) Quel est le potentiel $\mathbf{E_1}$ d'une électrode d'argent **Ag** mise au contact du film photographique avant développement ?

On choisit d'utiliser 1 L d'un révélateur sous forme R^{2-} à la concentration initiale $\mathbf{[R^{2-}]_0 = 50\ 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$ **à pH = 12.**

d) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre $\mathbf{AgBr}$ **et** $\mathbf{R^{2-}}$ .Calculer la constante d'équilibre **K°** et le produit des activités $\mathbf{Q_0}$ à l'instant initial. Conclure.

e) Pour que l'image soit bien révélée (50% de zones noires - 50% de zones transparentes) dans un temps raisonnable, on se tient loin de l'équilibre thermodynamique. Calculer, après le traitement d'un film, les valeurs des potentiels E_2 **(** Ag^+ **/Ag)et** $\mathbf{E_3}$ **(**$\mathbf{R/R^{2-}}$**),** ainsi que le produit des activités $\mathbf{Q_1}$ **.**

f) Un deuxième film est révélé . Calculer les valeurs des potentiels $\mathbf{E_2}$ **et** $\mathbf{E_3}$ après traitement.

g) Pour des raisons cinétiques, le révélateur n'est plus utilisé lorsque $\mathbf{E_2 - E3 \leq 0{,}100V}$

Démontrer qu'un litre de révélateur peut traiter au maximum 8 films.

Données : Ks (AgBr) = $\mathbf{10^{-12}}$ **E°(** Ag^+ **/Ag) = 0,800V E°(R/**$\mathbf{R^{2-}}$**) =0,080 Volt ; ln10. RT/F = 0,059 V à 25°C.**

II - Etude de fixateurs

Pour complexer les ions Ag^+, on envisage la formation de complexes avec plusieurs ligands notés **L : ammoniac** $\mathbf{NH_3}$**, thiosulfate** $\mathbf{S_2O_3^{2-}}$ **, cyanure** $\mathbf{CN^-}$**.** On considère que l'argent à complexer est à une concentration de $\mathbf{10^{-3}\ mol.L^{-1}}$ en solution aqueuse. On ne considère que les complexes de type Ag^+L_2.

a) Tracer les domaines de prédominance de l'argent sous ses différentes formes pour chaque ligand en fonction de **pL = -log[L].**

b) Quel ligand choisir pour disposer du meilleur fixateur ? .

c) En fait, on utilise le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.Pourquoi ?

Données : Constantes globales de dissociation : $Ag(NH_3)_2^+$: $K° d_1 = 6.10^{-8}$; $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$: $K°d_2 = 10^{-12,8}$;

$Ag(CN)^-$ $K°d_3 = 10^{-21}$

III. Préparation d'une solution de fixateur

Pour fabriquer un fixateur, on utilise du thiosulfate de sodium pentahydraté **$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O** que l'on dissout dans de l'eau. On constate, lors de la dissolution de ce sel, une diminution de la température.

a) Ecrire la réaction de mise en solution d'une mole de **$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O .**

b) Calculer la quantité de chaleur mise en jeu par mole de $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O .

c) Pour préparer un fixateur, on dissout **200 g** de thiosulfate de sodium pentahydraté dans **1 L** d'eau.

Calculer la quantité de chaleur mise en jeu.

Quelle doit être la température de l'eau θ_e en °C, avant la dissolution, pour que la température enfin d'opération soit de $\theta_f = 25°C$.

NB : on considère qu'il n'y a pas d'échange avec le milieu extérieur.

d) Un opérateur distrait n'est pas sûr de la masse m_{thio} de thiosulfate de sodium utilisée. Avec quelle incertitude peut-il déterminer m_{thio}. s'il a mesuré θ_e et θ_f à ± 0,5°C et obtenu $\theta_e = 35°C$, $\theta_f = 25°C$? On supposera les autres valeurs exactes.

Données :

	$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$
$S_2O_3^{2-}$	-644,33
$Na^+(aq)$	-239,66
$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O	-2602
H_2O (ℓ)	- 285,85

aq: solution aqueuse s solide ; ℓ liquide

Cp (H_2O) = 75,3 J. $K^{-1}.mol^{-1}$ dans le domaine de température 0 à 100°C.

Masses atomiques en $g.mol^{-1}$: Na = 23,0 ; S = 32,1 ; O = 16,0 ; H = 1,0 .

Masse volumique de l'eau (considérée constante entre 25 et 35°C) : 996 kg $.m^{-3}$.

IV - Lavage, séchage

Après fixage, le film photographique est lavé longuement à l'eau pour éliminer tous les sels. Pour obtenir ensuite un séchage rapide, on emploie un mélange **eau-propan-1-ol noté MEP.** Le propan- 1 -ol est désigné par **P1**.

La température de début d'ébullition du MEP est θ_{eb} = 92°C. Après séchage d'une aire de 1 m² de film, on constate que la température de début d'ébullition du MEP est θ_{eb} = 90° C. On donne ci-dessous le diagramme d'ébullition du binaire MEP à pression constante P = 1,013bar (figure II). Il donne la température en fonction de la fraction molaire en Pl, **X_{P1} et Y_{P1}**

a) Indiquer le nom des différentes courbes (C1 à C4), des différents domaines (D1 à D4) d'existence des phases liquide et vapeur.

b) Quel est le nom attribué à un mélange représenté par le point C ? Quelles sont les propriétés de ce mélange ?

c) Quelle est la fraction molaire en Pl du MEP **avant ($X_{P,AV}$) et après ($X_{P1,AP}$) séchage** ?

d) Soit un mélange binaire MEP de fraction molaire en P1, **$X_{P1} = 0,2$** que l'on chauffe de θ = 25°C à θ = 94°C. Décrire les phénomènes et préciser l'évolution de la fraction molaire en P1dans chaque phase.

e) On porte un mélange contenant 545,5 g de H_2O et 454,5 g de Pl à θ= 90°C. Quelle est la masse de la vapeur et celle du liquide ?

f) Quelle est la composition des produits (distillat et résidu) obtenus par distillation fractionnée d'un MEP de composition **$X_{P1} = 0,2$** et d'un MEP de composition **$X_{P1} = 0,6$.**

Données :

Masses molaires ou atomiques en $g.mol^{-1}$: Pl= 60,0 ; O = 16,0 ; H = 1,0

Diagramme binaire eau-propan- 1 -ol établi à partir de points expérimentaux à P = 1,013bar.

Figure II Fraction molaire en propan-1-ol en liquide X_{P1} et en vapeur Y_{P1} .

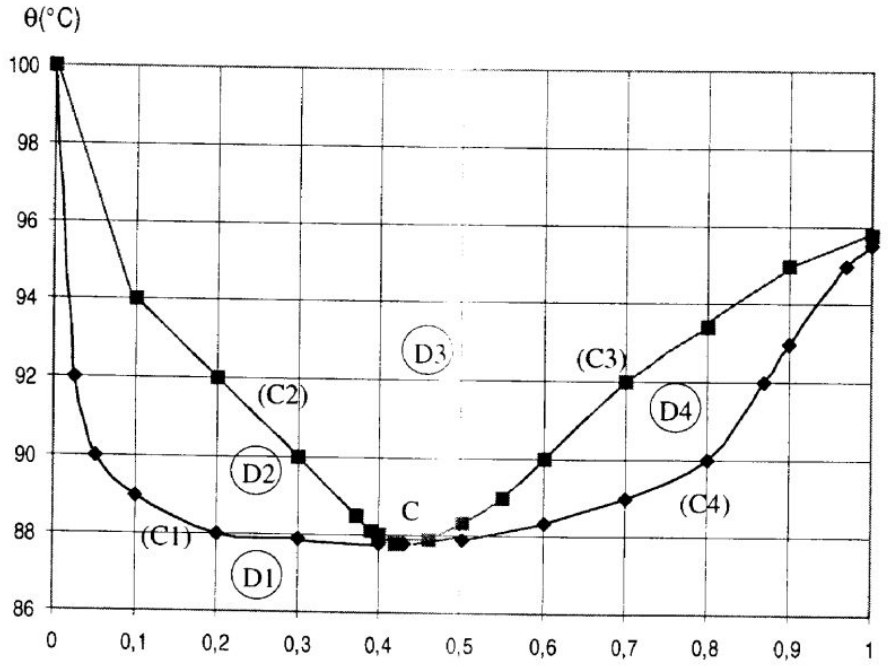


Figure II Fraction molaire en propan-1-ol en liquide X_{P1} et en vapeur Y_{P1}

V - Récupération de l'argent

Les films photographiques après utilisation (radiographies ...) sont traités pour récupérer l'argent qu'ils contiennent. Un traitement par des enzymes puis par de l'acide nitrique détruit la gélatine.

En fin de traitement, on obtient une solution aqueuse de nitrate d'argent contenant Ag^+ à la concentration de $\mathbf{5.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$. Pour récupérer l'argent sous forme métallique Ag, on fait réagir du fer à l'état métallique en excès qui peut s'oxyder en $\mathbf{Fe^{2+}}$.

On suit l'avancement de cette réaction R1 en mesurant le potentiel d'une électrode métallique d'argent plongée dans la solution.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction R1.

b) Quel est le potentiel $\mathbf{E_1}$ de l'électrode d'argent avant réaction, à 25°C ?

c) Quelle est la valeur de la constante d'équilibre **K°R1** , de la réaction R1 ? Commenter.

d) Quel est le potentiel $\mathbf{E_2}$ en fin de réaction R1 ?

Données :

$E°(Ag^+/Ag)$= 0,800V ; $E°(Fe^{2+}/Fe)$ = - 0,440 V R.T. ln10/ F = 0,059 V à 25°C

VI - Fusion de l'argent récupéré

L'argent récupéré est sous forme divisée. Pour obtenir un lingot, on envisage une fusion. Il s'agit de savoir s'il faut prendre des précautions lors de la montée en température (pas de contact avec de l'oxygène ou de l'air).

a) Ecrire pour une mole de O_2 les réactions d'oxydation de l'argent : $\mathbf{Ag_2O/Ag}$, $\mathbf{Ag_2O_2/Ag_2O}$, $\mathbf{Ag_2O_3/Ag_2O_2}$.

b) Etablir les expressions numériques de l'enthalpie libre des réactions en fonction de la température selon les approximations d'Ellingham.

c) Tracer le diagramme d'Ellingham dans le domaine de température de 0 à 600 K (graduations 1 cm pour 50 K et 1 cm pour 20 kJ). Préciser les domaines d'existence de chaque espèce. Commenter.

d) Calculer la température d'équilibre pour $\mathbf{Ag_2O/Ag}$ dans de l'oxygène pur à P = 1 bar.

e) Calculer la température d'équilibre pour $\mathbf{Ag_2O/Ag}$ dans de l'air à P = 1 bar (1/5 oxygène, 4/5 azote).

f) Conclure.

Données à T = 298 K ; R = 8,32 J. K^{-1}.mol^{-1}

	$\Delta_f H°$(kJ.mol^{-1})	$\Delta_f G°$(kJ.mol^{-1})	S° (J.K^{-1}.mol^{-1})
Ag(s)			**42,55**
Ag_2O (s)	**-31,1**	**- 11,2**	**121,3**
Ag_2 O_2 (s)	**-24,3**	**27,6**	**117,0**
Ag_2O_3 (s)	**33,9**	**121,4**	**100**
O_2 (g)			**205,2**

VII - Rendement de la récupération de l'argent

On traite **1000 m²** de film photographique contenant **0,5 g.m^{-2}** d'argent. Après les divers traitements chimiques et la fusion, on obtient un lingot dont le volume est de **V = 38,1 .10^{-6} m^3** . L'étude cristallographique par diffraction des rayons X montre que l'argent métallique a une structure cubique à faces centrées de paramètre a = 0,40853 nm.

a) Dessiner la maille de l'argent. Préciser le nombre d'atomes par maille.
b) Quel est le nombre de sites octaédriques. ? le nombre de sites tétraédriques ?
c) Calculer la coordinence.
d) Calculer la compacité.
e) Calculer la masse volumique de l'argent.
f) Quel est le rendement il de la récupération de l'argent ?

Données :

masse argent récupéré $\eta = \dfrac{\text{masse argent récupéré}}{\text{masse argent récupérable}} = \dfrac{m_r}{m_{rp}}$

Masse atomique Ag = 107,86 g.mol^{-1} ; Nombre d'Avogadro N = 6,023 .10^{23} mol^{-1}.

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Mesures et incertitudes
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp