

CCP Chimie MP 2001 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Agenet (ENS Ulm) ; il a été relu par Yannick Alméras (professeur en CPGE) et Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris).

Cette épreuve est consacrée aux étapes de la révélation de films photographiques ainsi qu'à leur retraitement.

Un large éventail des chapitres du programme de chimie est abordé : solutions aqueuses, thermochimie, diagrammes binaires, diagrammes d'Ellingham, cristallographie.

Les difficultés varient selon les différentes parties : comme l'indique l'énoncé, l'ordre de ces parties n'est pas le reflet d'une difficulté croissante. Il est donc conseillé de lire d'abord rapidement le sujet pour se rendre compte de la difficulté de chacune des parties.

Indications**Partie I**

- I.b Raisonner sur la thermodynamique de la réaction.
- I.c Utiliser la relation de Nernst.
- I.d Écrire la condition d'équilibre.
- I.e Faire un bilan de matière et utiliser la relation de Nernst.
- I.f Mêmes conseils que pour la question précédente.

Partie II

- II.a Écrire les constantes d'équilibre et en prendre le logarithme décimal.

Partie III

- III.b Utiliser la relation de Hess.
- III.c Il faut remarquer que la chaleur n'est échangée qu'avec l'eau.
- III.d Utiliser la relation établie à la question précédente.

Partie IV

- IV.b Utiliser le théorème de Gibbs-Konovalov.
- IV.c Utiliser le diagramme.
- IV.e Utiliser le théorème des moments.

Partie V

- V.a Écrire les demi-équations rédox.
- V.b Utiliser la relation de Nernst.
- V.c Utiliser la condition d'équilibre.
- V.d Faire un bilan de matière en tenant compte de la question précédente, puis utiliser la relation de Nernst.

Partie VI

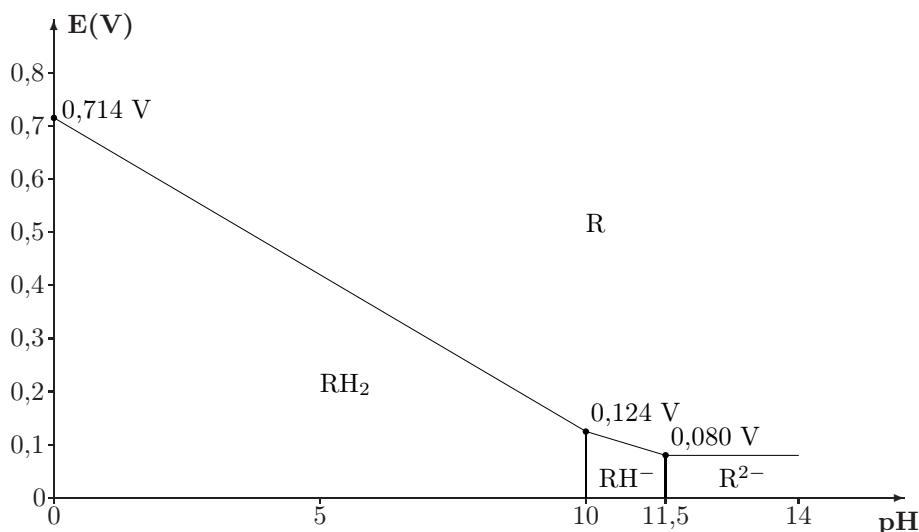
- VI.b Prendre garde aux unités pour l'application numérique.

Partie VII

- VII.a Des atomes de la maille ne comptent que pour une fraction effective d'atome à l'intérieur de la maille.

I. Étude d'un révélateur

I.a Voici les domaines de prédominance indiqués sur le diagramme potentiel-pH

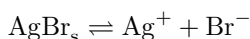


Pour savoir placer les domaines de prédominance, il faut se rappeler que les oxydants se situent aux potentiels élevés et que plus une espèce est protonée plus elle aura tendance à prédominer à un pH faible.

I.b Le pH pour lequel on obtient une efficacité optimale est compris entre 11,5 et 14. En effet on cherche à favoriser thermodynamiquement la réaction, il faut donc maximiser l'écart entre les potentiels des deux couples. Les qualités de réducteur de R^{2-} sont d'autant plus importantes que le potentiel rédox du couple R/R^{2-} est faible.

Ce résultat est en accord avec le pH choisi à la question suivante.

I.c Il faut considérer l'équilibre suivant,



de constante d'équilibre $K_s = [Ag^+][Br^-]$

Or, on a nécessairement $[Ag^+] = [Br^-]$

donc $[Ag^+] = \sqrt{K_s}$

La relation de Nernst appliquée au couple Ag^+/Ag est

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{nF} \log \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

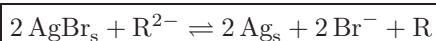
Il y a $n = 1$ électron échangé. D'autre part, d'après l'énoncé, $a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+]$ et $a_{\text{Ag}} = 1$ car Ag est un solide. C'est ainsi qu'on obtient

$$E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2F} \log K_s$$

soit numériquement

$$E_1 = 0,446 \text{ V}$$

I.d La réaction qui a lieu lors de la révélation est



$$K^\circ = \frac{[\text{Br}^-]^2 [\text{R}]}{[\text{R}^{2-}]} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{Br}^-]^2 [\text{R}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{R}^{2-}]} = K_s^2 K'$$

où $K' = \frac{[\text{R}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{R}^{2-}]}$ est la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction



Pour calculer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, on peut utiliser deux méthodes :

- Première méthode

À l'équilibre, on a égalité du potentiel des deux couples :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT \ln 10}{F} \log [\text{Ag}^+] = E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{[\text{R}]}{[\text{R}^{2-}]}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}^\circ = \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{[\text{R}]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{R}^{2-}]}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}^\circ = \frac{RT \ln 10}{2F} \log K'$$

donc

$$K' = 10^{\frac{2F}{RT \ln 10} (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}^\circ)}$$

- Deuxième méthode

Soit la demi-équation rédox $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

On définit alors l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ = -n F E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ$$

Ici on a

$$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad (2) \quad \Delta_r G_2^\circ = -F E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$$

$$\text{R} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} \quad (3) \quad \Delta_r G_3^\circ = -2 F E_{\text{R}/\text{R}^{2-}}^\circ$$