

**CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
ÉPREUVE SPÉCIFIQUE – FILIÈRE MP
CHIMIE**

DUREE : 2 heures

I – Étude d'un révélateur

a) Au dessus des courbes, c'est le domaine de l'oxydant, soit **R**. Sous les courbes, de gauche à droite, on a respectivement **RH₂**, **RH⁺** et **R²⁻**.

b) Le révélateur est un réducteur. Il est d'autant plus efficace que son potentiel est faible. On aura un potentiel minimum pour **pH³ 11,5**.

c) Pour le couple Ag(I)/Ag(0), la relation de Nernst donne $E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$.

Or, AgBr est un composé peu soluble $\text{AgBr}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$ de produit de solubilité $K_{s\text{AgBr}} = 10^{-12}$, ce qui conduit à $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = s = (K_{s\text{AgBr}})^{1/2}$. On obtient alors

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - \frac{0,059}{2} pK_{s\text{AgBr}}$$

A.N. : **E₁ = 0,446 V**.

d) Couple $\text{AgBr}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$: $\text{AgBr}_{(s)} + e^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Br}^-$ pour lequel $\Delta_r \tilde{g}_1^0 = -FE_1^0$

Couple R / R^{2-} : $\text{R} + 2e^- = \text{R}^{2-}$ pour lequel $\Delta_r \tilde{g}_2^0 = -2FE_{R/R^{2-}}^0$

L'équation-bilan $2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{R}^{2-} = 2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{Br}^- + \text{R}$ est telle que $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$

Comme $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{g}_1^0 - \Delta_r \tilde{g}_2^0$, il vient $-RT \ln K^0 = -2FE_1^0 + 2FE_{R/R^{2-}}^0$

Pour le couple Ag(I)/Ag(0), la relation de Nernst donne

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E_1^0(\text{AgBr}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Br}^-]}, \text{ soit}$$

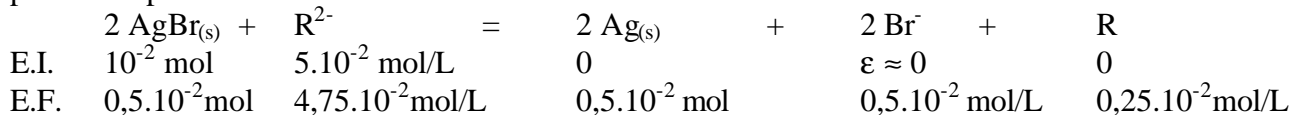
$$E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log \frac{K_{s\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = E_1^0(\text{AgBr}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Br}^-]}, \text{ ce qui donne}$$

$$E_1^0(\text{AgBr}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,059 pK_{s\text{AgBr}} = 0,092 \text{ V}$$

On obtient donc $\log K^0 = \frac{2}{0,059} (E_1^0 - E_{R/R^{2-}}^0) = 0,407$ soit **K⁰ = 2,55**.

Au départ, $[\text{R}] = 0$ donc $\Pi_0 = \frac{[\text{R}]_0 \cdot [\text{Br}^-]_0^2}{[\text{R}^{2-}]_0} = 0 < K^0$: **la réaction va se produire dans le sens direct.**

e) La réaction qui se produit doit détruire 50% du bromure d'argent présent et par ailleurs le volume de solution utilisé étant de 1 litre, les concentrations et les quantités s'expriment par les mêmes nombres pour les espèces solubles.



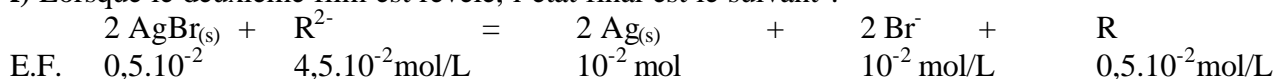
$$E_2(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,059 \log \frac{K_{s\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = 0,800 - 0,059 \log \frac{10^{-12}}{0,5 \cdot 10^{-2}}$$

E₂ = 0,228 V.

$$E_3(\text{R} / \text{R}^{2-}) = E^\circ(\text{R} / \text{R}^{2-}) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{R}]}{[\text{R}^{2-}]} = 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,25 \cdot 10^{-2}}{4,75 \cdot 10^{-2}}, \text{ soit } \mathbf{E_3 = 0,042 V}$$

Le produit des activités est $\Pi_1 = \frac{[\text{R}] \cdot [\text{Br}^-]^2}{[\text{R}^{2-}]} = 1,32 \cdot 10^{-6} < K^0$ la réaction pourra donc se poursuivre pour révéler un prochain film.

f) Lorsque le deuxième film est révélé, l'état final est le suivant :



$$E_2(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,800 - 0,059 \log \frac{10^{-12}}{10^{-2}} = 0,210 \text{V} \quad \text{et} \quad E_3 = 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,5 \cdot 10^{-2}}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 0,052 \text{V}$$

g) Après n films révélés, on aura

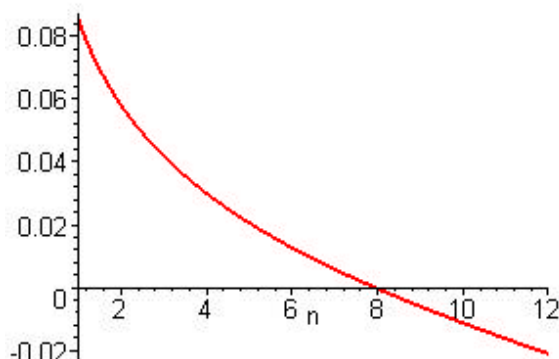
$$[\text{R}^{2-}] = (5 - 0,5 \cdot n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L},$$

$$[\text{R}] = (0,5 \cdot n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ et}$$

$$[\text{Br}^-] = (n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$E_2 - E_3 = 0,800 + 0,059 \log \frac{10^{-12}}{n \cdot 10^{-2}} - 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,5 \cdot n}{10 - 0,5 \cdot n}$$

$E_2 - E_3 - 0,100 > 0$ est vrai pour n supérieur ou égal à 8, ce qui prouve que l'on peut développer 8 films avec un litre de révélateur.



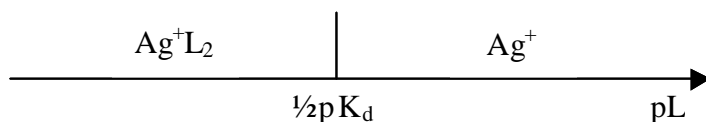
II – Étude de fixateurs

a) Pour $\text{Ag}^+ \text{L}_2 = \text{Ag}^+ + 2 \text{L}$, on a $K_d^0 = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{L}]^2}{[\text{Ag}^+ \text{L}_2]}$.

Ag^+ sera l'espèce prédominante si

$$[\text{Ag}^+] > [\text{Ag}^+ \text{L}_2],$$

soit si $pL > \frac{1}{2} pK_d$, d'où le diagramme de prédominance ci-contre :



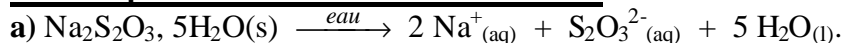
b) Le meilleur fixateur est celui qui élimine le

plus les ions argent. Il faut utiliser le moins possible de fixateur, donc pL le plus élevé possible pour une quantité donnée de Ag^+ à fixer (par exemple la moitié, lorsque $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+ \text{L}_2]$).

On voit que $\frac{1}{2} pK_{d3} > \frac{1}{2} pK_{d2} > \frac{1}{2} pK_{d1}$ donc **le meilleur ligand est CN^-** .

c) Du fait du **caractère toxique des ions cyanure CN^-** , on utilise alors $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

III – Préparation d'une solution de fixateur



b) La loi de Hess donne $\Delta_r H^0 = \sum_i n_i \Delta_f H^0 = 2 \cdot (-239,66) + (-644,33) + 5 \cdot (-285,85) - (-2602)$, soit

$$\Delta_r H^0 = +49,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c) La réaction est endothermique et comme la pression est constante, $Q_p = \Delta H = \xi \Delta_r H^0$. Comme la dissolution est totale, $\xi = m/M$, avec $M = 248,2 \text{ g/mol}$.

On a donc **$Q_p = 39,56 \text{ kJ}$** .

Les échanges avec le milieu extérieur étant nuls, on a $Q_p + Q_{\text{eau}} = 0$, soit $\xi \Delta_r H^0 + m_{\text{eau}} C_{P(\text{eau})} (\theta_f - \theta_i) = 0$.

On obtient $\theta_f - \theta_i = -10,1 \text{ }^\circ\text{C}$ et **$q_i = 34,5 \text{ }^\circ\text{C}$** .

d) On a $\Delta q = -\frac{m}{M \cdot m_{\text{eau}} C_{P(\text{eau})}} \Delta_r H^0$. Avec les différentielles logarithmiques, il vient $\frac{d|\Delta q|}{\Delta q} = -\frac{dm}{m}$,

toutes les autres grandeurs étant supposées exactes. $\frac{dm}{m} = -\frac{dq_f - dq_i}{\Delta q}$, soit $\frac{\Delta m}{m} \leq \frac{2 \Delta q_f}{q_f - q_i} \approx 10\%$

Pour une température finale de 35°C , la masse de thiosulfate est 211g, soit une $211 \pm 21 \text{ g}$.

IV – Lavage, séchage

a) C_1, C_4 : courbes d'ébullition (commençante) ; C_2, C_3 : courbes de rosée

D_1 : liquide ; D_3 : vapeur ; D_2, D_4 : mélange liquide-vapeur.

b) C est un **azéotrope** : la température de changement d'état est constante pour une pression donnée, comme s'il s'agissait d'un corps pur.

c) La température d'ébullition est de 92°C pour le MEP. La température d'ébullition diminue lorsqu'on ajoute de l'eau, c'est-à-dire lorsque la fraction molaire en P diminue. Le mélange est donc représenté par un point **à droite de C**. On a $x_{P1,AV} = 0,87$ et $x_{P1,AP} = 0,80$.

d) de 25°C à 88°C , on chauffe le liquide, avec une composition constante $x_{P1} = 0,2$.

A 88°C , l'ébullition commence.

De 88°C à 92°C , x_{P1} est donné par C_1 (il diminue de 0,20 à 0,03) et y_{P1} est donné par C_2 (il diminue de 0,40 à 0,20).

A 92°C , l'ébullition cesse.

De 92°C à 94°C , la vapeur s'échauffe, avec une composition constante $y_{P1} = 0,2$.

e) $n(\text{H}_2\text{O}) = 545,5/18 = 30,3$ mol et $n(\text{P1}) = 454,5/60 = 7,6$ mol, donc $x = 7,6/37,9 = 0,20$.

Le théorème des moments donne $n_L \cdot ML = n_V \cdot MV$, soit $1,5 \cdot n_L = 1,0 \cdot n_V$.

Comme $n_L + n_V = 37,9$ mol, on a $n_L = 15,2$ mol et $n_V = 22,7$ mol.

A 90°C , $x_{P1} = 0,05$, on a $m_{LP1} = 0,05 \cdot 15,2 \cdot 60 = 45,6$ g et $m_{LEAU} = 0,95 \cdot 15,2 \cdot 18 = 259,9$ g, ce qui donne une masse totale liquide **$m_{LTO} = 305,5$ g.**

A 90°C , $y_{P1} = 0,30$, on a $m_{VP1} = 0,30 \cdot 22,7 \cdot 60 = 408,5$ g et $m_{VEAU} = 0,70 \cdot 22,7 \cdot 18 = 286,0$ g, ce qui donne une masse totale liquide **$m_{VAP} = 694,5$ g.**

On retrouve $m_{P1} = 45,6 + 408,5 = 454,2$ g $\approx 454,5$ g.

f) Pour $x_{P1} = 0,2$, le **distillat sera l'azéotrope et le résidu sera l'eau**, tandis que pour $x_{P1} = 0,6$, le **distillat sera l'azéotrope et le résidu sera le propan-1-ol P1**.

V – Récupération de l'argent

a) $2 \text{Ag}^+ + \text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(s)}$.

b) $E = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,664$ V

c) La réaction est telle que $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$, tandis que les demi-équations électroniques sont telles que $\Delta_r \tilde{g}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) = -FE_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}}^0$ et $\Delta_r \tilde{g}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) = -2FE_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}}^0$.

On a $-RT \ln K^0 = -2FE_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}}^0 + 2FE_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}}^0$, d'où $\log K^0 = \frac{2}{0,059} \left[E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}}^0 \right] = 42,03$

$K^0 = 1,08 \cdot 10^{42}$. Cette constante est très élevée, ce qui conduira à une **réaction quasi-totale utilisable pour un dosage si elle est rapide**.

d) La réaction, supposée totale, conduit au bilan suivant :

	2Ag^+	$+$	$\text{Fe}_{(s)}$	$=$	Fe^{2+}	$+$	$2 \text{Ag}_{(s)}$
État initial	$5 \cdot 10^{-3}$		excès		0		excès
État final	$\varepsilon \approx 0$		excès		$2,5 \cdot 10^{-3}$		excès

La loi de Nernst donne $E = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,517$ V

VI – Fusion de l'argent récupéré

a) $4 \text{Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{O}$ (1)

$2 \text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{O}_2$ (2)

$2 \text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{O}_3$ (3)

b) Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température. Par ailleurs,

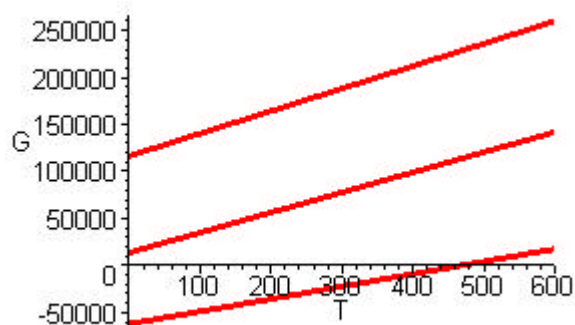
$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P^0}{P(\text{O}_2)}$.

La loi de Hess permet de déterminer les différentes valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, ce qui donne :

$$\Delta_r G_1 = -62,2 \cdot 10^3 + 132,8 \cdot T + RT \ln \frac{P^0}{P(O_2)}$$

$$\Delta_r G_2 = +13,6 \cdot 10^3 + 213,8 \cdot T + RT \ln \frac{P^0}{P(O_2)}$$

$$\Delta_r G_3 = +116,4 \cdot 10^3 + 239,2 \cdot T + RT \ln \frac{P^0}{P(O_2)}$$



c) Le diagramme d'Ellingham est tracé pour l'enthalpie libre standard.

On trouve, du bas vers le haut : Ag, AgO, Ag₂O₂ et Ag₂O₃.

d) Si $P(O_2) = P^0 = 1$ bar, la température d'équilibre est telle que $\Delta_r G^0 = 0$. On obtient **T_{EO} = 468 K.**

e) Si $P(O_2) = 1/5$ bar, la température d'équilibre est telle que $\Delta_r G = 0$. On obtient **T_{EO} = 425,5 K.**

f) Pour que l'oxyde d'argent ne puisse être obtenu, il faut que $\Delta_r G$ soit positif. On voit qu'une pression en O₂ qui diminue favorise cette situation. On voit aussi qu'il faut que la température soit, pour une pression de un bar, supérieure à 468 K, mais pour une pression de 0,2 bars, cette température doit être supérieure à 425,5 K. **Il faut donc atteindre le plus rapidement possible la température de 425,5 K.**

VI – Rendement de la récupération de l'argent

a) La structure c.f.c. comprend un atome à chaque sommet du cube et un au centre de chaque face.

Chacun des 8 sommets est commun à 8 mailles et chaque centre de face est commun à 2 mailles, cela donne $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) =$ **4 atomes par maille.**

b) Les sites octaédriques sont situés au centre de la maille et au milieu de chaque arête. Chacune des 12 arêtes est commune à 4 mailles, ce qui donne **4 sites octaédriques par maille.**

Les sites tétraédriques sont situés au centre des cubes d'arête $a/2$, ce qui donne **8 sites tétraédriques par maille.**

c) Il s'agit d'un empilement de type ABCA, le plus compact possible, de coordinnence 12.

d) La compacité est définie comme le rapport entre le volume réellement occupé et le volume total

occupé. Dans une maille, on a $c = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$. La tangence le long d'une diagonale donne $a\sqrt{2} = 4r$. On

obtient finalement $c = \frac{P}{3\sqrt{2}} = 0,74$

e) Pour une maille, $r = \frac{m}{v} = \frac{4 \frac{M}{N}}{a^3} = 10,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

f) **Le rendement est de 80%.**