

PSI* 2014 - 2015
TD CHIMIE N°1
REDOX

Exercice 1 : Couples rédox

Donner les nombres d'oxydation des éléments (hors O et H) dans les espèces chimiques appartenant aux couples suivants :

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
- $\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(g)}$
- ClO^-/Cl^-
- $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$
- $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}_{(s)}$

Exercice 2 : Potentiel d'électrode

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution d'ions permanganate MnO_4^- de concentration 0.1 mol.L^{-1} et d'ions manganoux Mn^{2+} de concentration 0.01 mol.L^{-1} .
- de fer plongée dans une solution d'ions ferreux Fe^{2+} de concentration 0.1 mol.L^{-1} .
- d'argent plongée dans une solution d'ions argent Ag^+ de concentration 0.01 mol.L^{-1} et d'ions sulfures de concentration 0.1 mol.L^{-1} . L'ion argent forme avec les ions sulfures un précipité de $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} et d'ions cyanures de concentration 0.1 mol.L^{-1} . L'ion cuivrique forme avec les ions cyanures CN^- un complexe tétracoordiné.

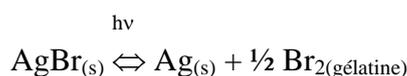
Pour chaque question on réfléchira aux données thermodynamiques nécessaires à la résolution et on les demandera au professeur.

Exercice : Photographie

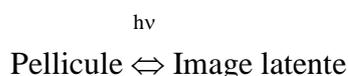
Une pellicule photographique est composée de cristaux photosensibles de bromure d'argent $\text{AgBr}_{(s)}$ dispersés dans un liant, la gélatine, que nous assimilerons à une solution aqueuse. Nous nous intéresserons au procédé de développement du film, dans le cas de la photo en noir et blanc.

Les données nécessaires à la résolution du problème se trouvent en fin de texte.

Au cours de l'exposition de la pellicule à la lumière, les photons atteignent des grains de bromure d'argent. Quelques ions bromure perdent un électron qui est alors "piégé" par un ion argent selon le bilan schématique suivant :



Apparaissent ainsi des agrégats d'une certaine d'atomes d'argent métallique de taille beaucoup trop petite pour que l'image soit visible : ils forment l'image latente (non visible) :



Le développement consiste à rendre visible l'image latente en multipliant le nombre d'atomes d'argent par 10^{10} environ; il comporte deux étapes :

1) Révélateur

Image latente \leftrightarrow Négatif

2) Fixateur

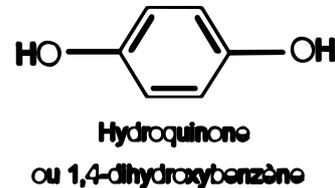
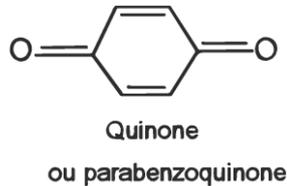
La révélation conduit au négatif : le révélateur réduit préférentiellement les ions argent des grains qui ont été exposés à la lumière.

L'opération de fixage vise à rendre le négatif permanent.

Etude de la révélation :

Le mode de préparation du révélateur couramment utilisé peut être décrit comme suit : "dissoudre dans 100 mL d'eau distillée, 15 g de sulfite de sodium Na_2SO_3 , 1 g de bromure de sodium NaBr , 2,5 g d'hydroquinone H_2Q , puis ajouter 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-) à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'hydroquinone ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) notée H_2Q pour simplifier, peut s'oxyder en quinone ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) notée Q :



Etudions tout d'abord l'évolution du pouvoir réducteur de l'hydroquinone en fonction du pH à 298 K.

- 1.a. Déterminer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'hydroquinone en fonction du pH.
- 1.b. Tracer le diagramme potentiel-pH du couple quinone / hydroquinone, avec les conventions de frontière suivantes :
 - sur la frontière, deux espèces seulement sont prépondérantes : les concentrations des autres espèces seront négligées,
 - sur la frontière, ces deux espèces ont même concentration.Adopter les échelles suivantes :
 - en abscisse 1 cm / unité de pH,
 - en ordonnée 1 cm / 0,1 V (domaine de -0,1 V à +1 V)Indiquer les domaines de prédominance de chaque espèce.
- 1.c. Déterminer la concentration en ions bromure du révélateur.
Quel est le potentiel rédox du couple AgBr / Ag dans la solution constituée de la pellicule plongée dans le révélateur ?

Il est admis que les couples rédox réagissent si la différence entre leurs potentiels rédox est au minimum égale à 0,05 V.

- 1.d. En utilisant les conditions de la question précédente pour l'argent et celles du tracé du diagramme potentiel-pH pour le révélateur, évaluer la valeur minimale du pH du révélateur pour que cette réduction puisse s'effectuer. Que penser de la précision du tracé dans le domaine de pH considéré ?

- 1.e. Calculer le pH réel de la solution du révélateur.
Ecrire alors l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction de la révélation.
- 1.f. Pourquoi cette opération doit-elle avoir une durée limitée ?
On plonge alors la pellicule dans un bain d'arrêt. Quel peut être son principe de fonctionnement ?

Etude de l'opération de fixage

Les ions sulfite du révélateur stabilisent la quinone formée et permettent de maintenir la solution limpide. Afin de stabiliser le négatif et pour pouvoir l'exposer à la lumière du jour, on plonge la pellicule quelques minutes dans le fixateur.

Le fixateur est préparé par dissolution de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau. Les cristaux de bromure d'argent non sensibilisés par la lumière sont éliminés grâce à une opération de rinçage, par formation de l'ion complexe dithiosulfatoargentate(I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ qui passe en solution.

- 2.a. Ecrire la réaction de dissolution des cristaux de bromure d'argent dans ces conditions et calculer sa constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$.
- 2.b. Dans l'industrie, 5 litres de solution de fixateur permettent de fixer 2000 films environ; en supposant qu'il reste en moyenne 120 mg de bromure d'argent sur chaque film après révélation, quelle masse de thiosulfate de sodium faut-il dissoudre dans 5 litres d'eau ?
3. Pourquoi utilise-t-on le mot négatif pour désigner la pellicule photographique à ce stade du développement ?

DONNEES :

Constantes d'acidité (à 298 K) : H_2Q est un diacide, $\text{pK}'_{\text{a}1} = 10,0$; $\text{pK}'_{\text{a}2} = 11,5$

Produit de solubilité (à 298 K) : AgBr , $\text{pK}_s = 12,3$

Constante de complexation (à 298 K) : $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $\log\beta_2 = 13,5$

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K : $E_1^\circ(\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}) = 0,70 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ à 298 K. Constante de FARADAY : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Masse molaires : Na : $23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Br : $80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Ag : $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour l'exercice 2 :
E° du Mn : 1,51 V
E° du Fe : -0.44V
E° du cuivre : 0.34 V
E° de l'argent : 0.8 V
 $\log(\beta_4) = 27,3$
 $pK_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 49,2$