

**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 :

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

**Exercice 2 : Potentiel d'électrode**

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution d'ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'ions manganoux  $\text{Mn}^{2+}$  de concentration  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- de fer plongée dans une solution d'ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d'argent plongée dans une solution d'ions argent  $\text{Ag}^+$  de concentration  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'ions sulfures de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . 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  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'ions cyanures de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ion cuivrique forme avec les ions cyanures  $\text{CN}^-$  un complexe tétracoordiné.

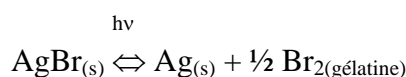
*Pour chaque question on réfléchira aux données thermodynamiques nécessaires à la résolution et on les demandera au professeur.*

**Exercice : Photographie**

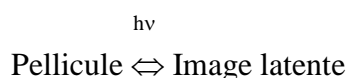
*Une pellicule photographique est composée de cristaux photosensibles de bromure d'argent  $\text{AgBr}_{(s)}$  dispersés dans un liant, la gélatine, que nous assimilerons à une solution aqueuse. Nous nous intéresserons au procédé de développement du film, dans le cas de la photo en noir et blanc.*

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

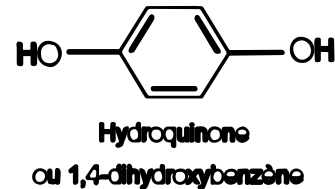
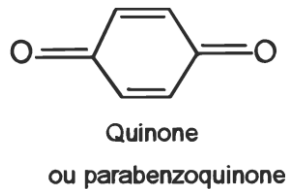
La révélation conduit au négatif : le révélateur réduit préférentiellement les ions argent des grains qui ont été exposés à la lumière.

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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1 g de bromure de sodium  $\text{NaBr}$ , 2,5 g d'hydroquinone  $\text{H}_2\text{Q}$ , puis ajouter 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) à  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'hydroquinone ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) notée  $\text{H}_2\text{Q}$  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  $\text{AgBr} / \text{Ag}$  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) :  $\text{H}_2\text{Q}$  est un diacide,  $\text{pK}'_{\text{a}1} = 10,0$  ;  $\text{pK}'_{\text{a}2} = 11,5$

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

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  
 $\log(\beta_4) = 27,3$   
 $pK_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 49,2$