CONCOURS ENSAM - ESTP - ENSAIS - ECRIN - ARCHIMEDE

Epreuve de Chimie

Durée 3 heures

Ce problème traite de l'argent. Il comporte quatre parties indépendantes : l'élaboration du métal dans une première partie, l'utilisation du bromure d'argent pour la photographie en deuxième partie, l'étude de la structure de l'iodure d'argent en troisième partie et une application en chimie organique en quatrième partie.

Remarques préliminaires importantes : Il est rappelé aux candidat(e)s que

- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les calculs,
- Les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés,
- Dans tous les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont considérées comme non miscibles, de même les phases liquides. On utilise les indices suivants: (s) solide; (l) liquide; (g) gaz.
- Les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.

L'argent est l'un des métaux le plus anciennement connu, quoique très rare (2.10^{-5} % *de la lithosphère)* ; *il est disséminé sur toute la surface de la terre. Plus de la moitié de la production mondiale est absorbée par le Fonds Monétaire International; le reste est surtout utilisé pour l'orfèvrerie, la bijouterie et la photographie*.
On le trouve à l'état natif (Norvège, Océanie) ou bien dans des minerais halogénés comme la cérargyrite AgCl (Mexique, Pérou) qui contient 75 % *d'argent* ; *la source principale est constituée par les minerais sulfurés telle l'argentite* Ag_2S *(Chili, Mexique) avec des teneurs variant entre* 60 *et* 80%.

PREMIERE PARTIE
ELABORATION DE L'ARGENT PAR COUPELLATION

Les gisements argentifères de plomb et de zinc sont les plus couramment exploités (50% *de la production mondiale de l'argent).* A *l'échelle industrielle, le minerai est tout d'abord broyé dans des concasseurs puis enrichi par flottation. La récupération de l'argent se déroule en trois étapes : formation d'un alliage ternaire Ag-Zn-Pb (par fusion du minerai vers* 750 *K), puis élimination du zinc (par distillation* à 1520 *K), enfin coupellation de l'alliage argent-plomb restant (renfermant* 4% *d'argent).*
Ce *procédé dit de coupellation du plomb argentifère consiste* à *oxyder le mélange plomb/argent fondu dans une coupelle (creuset) vers* 1373 *K.*

Commençons par tracer un diagramme d'Ellingham *rapporté à une demi- mole de dioxvgène,* pour les oxydes de plomb et d'argent.

1. Rappeler le sens de l'expression "approximation d'Ellingham".
Elle sera appliquée dans toute la suite de cette partie.

2.a. Ecrire la réaction (1) d'oxydation de l'argent solide rapportée à une demi-mole de dioxygène. Calculer la variance du système et commenter la valeur obtenue.

2.b. Démontrer la loi de Van't Hoff. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1°$ à 298 K. Quelle est l'influence de la température sur l'oxydation de l'argent ?

2.c. Justifier le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1°$ à 298 K. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1°$ en fonction de la température, dans l'intervalle [298 K- 1235 K].

2.d. L'air sec sous une pression de 1 bar est-il susceptible de corroder l'argent à 298 K ? (on raisonnera à l'aide de l'affinité chimique)

2.e. A partir de quelle température l'argent est-il stable dans l'air sec sous une pression de 1 bar ?

2.f. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_rG_2°$ correspondant à la réaction (2) d'oxydation de l'argent liquide, dans l'intervalle de température [1235 K -1400 K]. *Dans* ce *problème la transformation de l'oxyde d'argent solide* à *haute température sera négligée.*

4. Représenter sous forme graphique les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_rG_1°$ et $\Delta_rG_2°$ en fonction de la température. Les échelles suivantes sont imposées :
   - en abscisse 1 cm / 100 K (domaine de 0 à 1400 K),
   - en ordonnée 1 cm / 20 kJ.mol-1 (domaine de -220 à 80 kJ.mol-1).

5. L'évolution de la pente des droites était-elle prévisible ?

6.a. Les enthalpies libres standard des réactions suivantes s'écrivent :

$Pb_{(s)} + ½\ O_{2(g)} \Leftrightarrow PbO_{(s)}$ (3)

$\Delta_rG_3° = -219 + 100.8.10^{-3}.T$ (kJ.mol^{-1}) T ε [298 K -588 K]

$Pb_{(l)} + ½\ O_{2(g)} \Leftrightarrow PbO_{(s)}$ (4)

$\Delta_rG_4° = -224 + 109.3.10^{-3}.T$ (kJ.mol^{-1}) T ε [588 K- 1160 K]

Représenter ces droites sur le graphe précédent.

6.b. Ecrire la réaction (5) relative à l'oxydation du plomb intervenant à une température supérieure à 1160 K. Déterminer l'expression de son enthalpie libre standard de réaction $\Delta_rG_5°$ en fonction de la température.

Ajouter le tracé de $\Delta_rG_5°$ sur le même graphe. Justifier l'évolution de la pente du tracé de part et d'autre de la température T = 1160 K.

7. En pratique, l'oxydation du mélange plomb/argent est réalisée en insufflant un courant d'air sec sous une pression p = 1 bar, à 1373 K. Justifier cette opération et décrire le procédé de récupération de l'argent.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION A LA PHOTOGRAPHIE

L'attaque de la grenaille d'argent par de l'acide nitrique HNO3 conduit au nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) qui traité par de l'acide bromhydrique HBr mène au bromure d'argent AgBr.

Une pellicule photographique est composée de cristaux photosensibles de bromure d'argent AgBr dispersés dans un liant, la gélatine, que nous assimilerons à une solution aqueuse. Cette gélatine est insérée dans un support plastique en celluloïd.

Nous nous intéresserons au procédé de développement du film, dans le cas de la ***photo*** **en** ***noir*** **et** ***blanc.***
Sauf pour la Question 2f. les opérations se déroulent à la température de 298 K.

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* :

$$AgBr_{(s} \xrightarrow{h} {}_{(s)} + ½\ Br_{2(gélatine)}$$

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

$$\text{Pellicul} \xrightarrow{h} \text{nage latente}$$

1. L'enthalpie libre standard de la réaction précédente est de l'ordre de 95 kJ.mol^{-1} ; conclure quant à la stabilité de l'image latente.

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* :

$$\text{Image latente} \xrightarrow[\text{2) Fixateur}]{\text{1) Révélateur}} \text{Négatif}$$

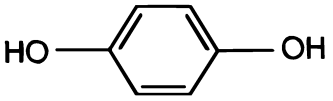
La révélation conduit au négatif : le révélateur réduit préférentiellement les ions argent des grains qui ont été exposés à *la lumière.*
L'opération de fixage vise à *rendre le négatif permanent.*

<u>Etude de la révélation</u> :

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 *mol.L*$^-$1 .

L 'hydroquinone ($C_6H_6O_2$) *notée* H_2Q *pour simplifier, peut s'oxyder en quinone* ($C_6H_4O_2$) *notée* Q :

Quinone
ou parabenzoquinone



Hydroquinone
ou 1,4-dihydroxybenzène

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

2.a. Déterminer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'hydroquinone en fonction du pH.

2.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.

2.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.*

2.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 ?

2.e. Calculer le pH réel de la solution du révélateur.
Ecrire alors l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction de la révélation.

2.f. La réaction rédox, supposée d'ordre zéro, est accélérée quand la température augmente, la vitesse de réaction obéissant à la loi d'Arrhénius. Pour ce révélateur, il est recommandé de traiter le film 3 min à 298 K ou 8 min à 290 K afin d'obtenir des résultats identiques. En déduire une relation simple entre le temps de traitement "t" en minutes et la température absolue T du révélateur .
Evaluer la durée du traitement à 293 K.

2.g. 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 ?

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.

Etude de l'opération de fixage

Le fixateur est préparé par dissolution de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3$, 5 H_2O) dans de l'eau.

3.a. Quelle est la structure de Lewis de l'ion thiosulfate ? Quelle est sa géométrie dans l'espace ? Indiquer les formes mésomères les plus importantes de l'ion thiosulfate.

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) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ qui passe en solution.

3.b. Ecrire la réaction de dissolution des cristaux de bromure d'argent dans ces conditions et calculer sa constante d'équilibre $K_{éq}$.

3.c. 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 ?

4. Pourquoi utilise-t-on le mot négatif pour désigner la pellicule photographique à ce stade du développement ?

TROISIEME PARTIE

L'iodure d'argent AgI existe à l'état naturel sous forme de cristaux hexagonaux jaunes (iodargyrite) ; on peut également l'obtenir au laboratoire en traitant à l'abri de la lumière une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ par l'acide iodhydrique HI (ou un iodure alcalin).
AgI fut utilisé par Daguerre dans ses toutes premières expériences de photographie. Etant réduit par la lumière beaucoup moins rapidement que le bromure AgBr, on l'emploie toujours en photographie dans le cas d'émulsions rapides. AgI présente au-dessus de 150°C une conductivité de type ionique élevée ce qui le destine à la réalisation de piles ou d'accumulateurs. Elaboré sous forme de fumées, AgI est dispersé dans les nuages pour provoquer des pluies artificielles.

AgI présente à la température ambiante deux variétés allotropiques : une forme cubique ayant la structure de la blende et une forme hexagonale ayant la structure de la würtzite. Lors de l'élaboration précédemment rappelée, on obtient un mélange des deux formes; un excès d'ions argent favorise la première, un excès d'ions iodure, la seconde.

Etudions la structure de type blende ZnS. Le paramètre a_c de la maille cubique, déterminé par diffraction X, est égal à 649 pm.

1. Sachant que la masse volumique ρc d'AgI cubique vaut 5710 $kg.m^{-3}$, déterminer le nombre de motifs par maille.

2. Représenter la maille élémentaire (en perspective et projection cotée) en plaçant les ions iodure aux sommets du cube.
Quel est le mode d'empilement de ces ions (sous-réseau I).

3. Préciser la position des ions argent : type de site et taux d'occupation. Sachant que l'un d'entre eux a pour coordonnées réduites [1/4, 1/4, 1/4], écrire celles des autres ions argent.

Evaluer la distance séparant deux ions argent plus proches voisins. En déduire la nature du sous-réseau ainsi formé (sous-réseau Ag). Préciser le décalage existant entre ces deux sous-réseaux.

4. Quelles sont les coordinences de l'argent et de l'iode ?

5. Calculer la distance d_c entre un anion et un cation plus proches voisins et la comparer à la somme de leurs rayons ioniques.

6. En vous aidant de votre schéma, déterminer l'angle I-Ag-I formé entre un ion argent et deux ions iodure plus proches voisins.

L'ionicité (ou pourcentage ionique) d'une liaison AB s'exprime (selon Pauling) par une relation empirique mettant en jeu les électronégativités des deux éléments A et B :

$$I_{AB} = 100[1 - \exp(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4})]$$

7. Rappeler la signification de l'électronégativité d'un élément. Calculer cette ionicité dans le cas de AgI.

8. Que vaudrait le paramètre a'_c de la maille cubique sur la base des rayons covalents de l'argent et de l'iode ?

9. En utilisant les résultats obtenus pour les quatre dernières questions, analyser la nature de la liaison chimique entre les atomes d'argent et d'iode dans cette variété cubique d'iodure d'argent.

QUATRIEME PARTIE

L'ARGENT EN CHIMIE ORGANIQUE

L'ion Ag^+ forme des complexes avec de nombreux alcènes (surtout les diènes conjugués), ce qui est utilisé pour séparer les composés insaturés des composés saturés. Un mélange, dans un solvant comme le pentane, est agité en présence d'une solution alcoolique saturée en nitrate d'argent; le complexe, analogue à un sel, passe dans la phase aqueuse; l'addition d'hydroxyde d'ammonium régénère l'alcène purifié.

Dans la suite nous étudierons une réaction mettant en jeu des halogénures d'alkyle, agents de synthèse très importants n'existant pas à l'état naturel.

1.a. Représenter la liaison carbone-halogène. Est-elle polaire ? Comment varient la longueur et l'énergie de cette liaison de l'iode au fluor ?

1.b. La polarisabilité de cette liaison décroît de l'iode au fluor. Interpréter ce résultat. Comparer la réactivité de ces liaisons carbone-halogène.

Réalisons les expériences suivantes: dans deux tubes à essai, introduisons 10 *mL d'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol. Dans l'un des tubes (tube* 1) *ajoutons* 10 *gouttes de 1-bromobutane et dans l'autre (tube* 2), 10 *gouttes de 2-bromo-2-méthylpropane.*

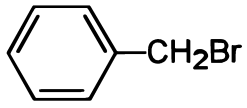
Un précipité apparaît instantanément dans le tube 2 ; *ce même précipité apparaît au bout de* 15 *secondes, à chaud, dans le tube* 1.

2.a. Ecrire l'équation bilan de la réaction de substitution par l'éthanol (choisir l'exemple du tube 1).

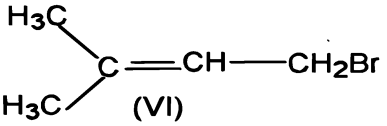
2.b. En présence d'ions métalliques Ag^+, cette substitution est reconnue de type SN_1 dans tous les cas; détailler ce mécanisme appliqué à l'exemple du tube 1.
Comparer les durées d'apparition du précipité dans chacun des tubes et expliquer.

2.c. Classer les molécules suivantes par ordre croissant de réactivité dans les conditions précédentes Justifier cet ordre :

CH_3-CHBr-CH_3 (I) ; $(CH3)_3$C-Br (II) ; $(CH_3)_3$C-I (III) ; $(CH3)_3$C-CH_2-Br (IV)



(V)



(VI)

2.d.En raison de la mésomérie, la molécule (VI) conduit à deux composés. Préciser lesquels.

DONNEES NUMERIQUES

On notera le logarithme népérien : ln et le logarithme décimal : log.

Données numériques générales :

Numéros atomiques : O : Z=8 ; S : Z=16 ; Ag : Z=47 ; Pb : Z=42

Masses molaires (en $g.mol^{-1}$) : H : 1 ; C : 12 ; 0 : 16 ; Na : 23 ; S : 32 ; Br : 80 ; Ag : 108 ; I :127.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Composition de l'air : 20 % O_2 ; 80 % N_2

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$	Entropie molaire standard à 298 K : $S°\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	Température de fusion T_f (K)	Enthalpie standard de fusion: $\Delta_r H°_f(kJ.mol^{-1})$
Ag (s)	0	42,5	1235	11,3
Ag_2O (s)	-31,0	121,3	décompositon	
PbO(s)	-219,0	66,5	1160	11,7
Pb (s)	0	64,8	588	5,0
O_2 (g)	0	205,0		

Masses volumiques : Argent liquide: $\rho Ag_{(l)} = 9750\ kg.m^{-3}$
Oxyde de plomb liquide : $\rho PbO_{(l)} = 9500\ kg.m^{-3}$

Constantes d'acidité (à 298 K) : SO_{2aq} (H_2SO_3) : diacide : $pKa_1 = 1,9$ $pKa_2 = 7,2$
H_2Q : diacide : $pK'a_1 = 10,0$ $pK'a_2 = 11,5$

Produit de solubilité (à 298 K) AgBr : pKs = 12,3

Constante de complexation (à 298 K) : $Ag^+ + 2\ S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ $\log\beta = 13.5$

Données électrochimiques :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K : $E_1°(Q/H_2Q) = 0,70$ V $E_2°(Ag^+/Ag) = 0,80$ V

$$\frac{RT\ln 10}{F} = 0.06V$$ à 298 K.

Constante de FARADAY : $F = 96500\ C.mol^{-1}$

Données cristallographiques :

Rayons ioniques :	$R(Ag^+)$ = 126 pm	$R(I^-)$ = 216 pm
Rayons covalents :	R(Ag) = 153 pm	R(I) = 133 pm
Electronégativités:	X(Ag) = 1,93	X(I) = 2,66

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

FIN DE L'EPREUVE