

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
ÉPREUVE SPÉCIFIQUE – FILIÈRE MP
CHIMIE

DURÉE : 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 **pH > 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

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

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/R2- : $\text{R} + 2e^- = \text{R}^{2-}$ pour

lequel EMBED EQUATION $\Delta_r \tilde{G}_2^0 = -2FE_{R/R^{2-}}^0$

L'équation-bilan $2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{R}^{2-} = 2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{Br}^- +$

R est telle que $\Delta_r \tilde{G}_2^0 = -2FE_{R/R^{2-}}^0$ Comme EMBED

EQUATION $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$, il vient EMBED EQUATION

$\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$ Pour le couple AgI/Ag(0), la relation de

Nernst donne EMBED EQUATION $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$, soit

EMBED EQUATION $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$, ce qui donne

EMBED EQUATION $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$ On obtient donc

EMBED EQUATION $\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$ soit $K^\circ = 2,55$. Au départ, $[\text{R}] = 0$ donc EMBED EQUATION

$\Delta_r G^0 = 2\Delta_r \tilde{G}_1^0 - \Delta_r \tilde{G}_2^0$: 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.
 $2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{R}^{2-} = 2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{Br}^- + \text{R}$ E.I.10-2
mol 5.10-2 mol/L 0 0E.F. 0,5.10-2 mol 4,75.10-2 mol/L 0,5.10-2 mol 0,5.10-2 mol/L
0,25.10-2 mol/L

EMBED EQUATION $E_2 = 0,228 \text{ V}$.

EMBED EQUATION, soit $E_3 = 0,042 \text{ V}$.

Le produit des activités est EMBED EQUATION la réaction pourra donc se poursuivre pour révéler un prochain film.

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

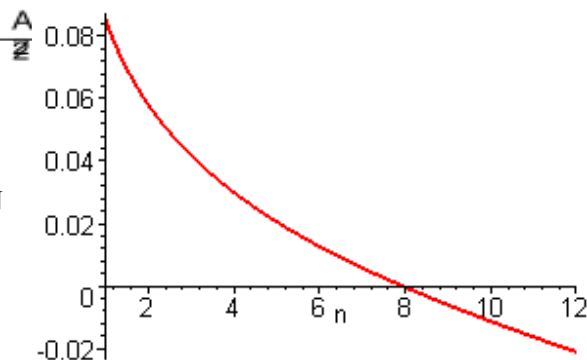
$2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{R}^{2-} = 2 \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{Br}^- + \text{R}$
E.F. 0,5.10-2 4,5.10-2 mol/L 10-2 mol 10-2 mol/L 0,5.10-2 mol/L

$$E_3 = 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,5 \cdot 10^{-2}}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 0,052 \text{ V}$$

EMBED EQUATION et EMBED EQUATION

révélés, on aura $[\text{R}^{2-}] = 5 - 0,5 \cdot n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{R}] = 0,5 \cdot n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{Br}^-] = n/2) \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ EMBED EQUATION

g) Après n films



$$E_3 = 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,510^{-2}}{4,5.10^{-2}} = 0,052V$$

$E_2 - E_3 - 0,100 > 0$ 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) Pour $Ag+L_2 = Ag+ + 2 L$, on a

$$E_3 = 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,510^{-2}}{4,5.10^{-2}} = 0,052V$$

EQUATION . $Ag+$ sera l'espèce prédominante si $[Ag+] > [Ag+L_2]$, 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 $[Ag+] = [Ag+L_2]$.

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 $S_2O_3^{2-}$.

III – Préparation d'une solution de fixateur

a) $Na_2S_2O_3, 5H_2O(s)$ EMBED EQUATION $2 Na+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq) + 5 H_2O(l)$.

b) La loi de Hess donne EMBED EQUATION , soit

EMBED EQUATION

c) La réaction est endothermique et comme la pression est constante, $Q_P = (H = ($ EMBED EQUATION . Comme la dissolution est totale, $(= m/M$, avec $M = 248,2$ g/mol.

On a donc $Q_P = 39,56$ kJ.

Les échanges avec le milieu extérieur étant nuls, on a $Q_P + Q_{eau} = 0$, soit (EMBED EQUATION + $meauCP(eau)((f - (i) = 0$. On obtient $(f - (i = -10,1$ °C et $(i = 34,5$ °C.

d) On a EMBED EQUATION . Avec les différentielles logarithmiques, il vient EMBED EQUATION , toutes les autres grandeurs étant supposées exactes. EMBED EQUATION , soit EMBED EQUATION . Pour une température finale de 35°C, la masse de thiosulfate est 211g, soit une 211(21 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) $n(H_2O) = 545,5/18 = 30,3$ mol et $n(P_1) = 454,5/60 = 7,6$ mol, donc $x = 7,6/37,9 = 0,20$.

Le théorème des moments donne $n_L.M_L = n_V.M_V$, soit $1,5.n_L = 1,0.n_V$.

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

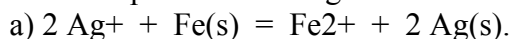
A 90°C, $x_{P1} = 0,05$, on a $m_{LP1} = 0,05*15,2*60 = 45,6$ g et $m_{LEAU} = 0,95*15,2*18 = 259,9$ g, ce qui donne une masse totale liquide $m_{LIQ} = 305,5$ g.

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

On retrouve $m_{P1} = 45,6 + 408,5 = 454,2$ g (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 P_1 .

V – Récupération de l'argent



b) EMBED EQUATION

c) La réaction est telle que , tandis que les demi-équations électroniques sont telles que EMBED EQUATION et EMBED EQUATION.

On a EMBED EQUATION, d'où EMBED EQUATION

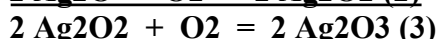
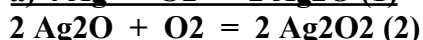
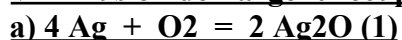
$K^\circ = 1,08.10^4$. Cette constante est très élevée, ce qui conduira à une réaction quasi-totale utilisable pour un dosage si elle est rapide.

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

	2Ag^+	+	Fe(s)	=	Fe^{2+}	+	2Ag(s) .
État initial	5.10^{-3}		excès		0		excès
État final	((0		excès		$2,5.10^{-3}$		excès

La loi de Nernst donne EMBED EQUATION

VI – Fusion de l'argent récupéré



b) Dans l'approximation d'Ellingham, EMBED EQUATION et EMBED EQUATION sont indépendantes de la température. Par ailleurs, EMBED EQUATION et EMBED EQUATION . La loi de Hess permet de déterminer les différentes valeurs de EMBED EQUATION et EMBED EQUATION , ce qui donne :

EMBED EQUATION

EMBED EQUATION

EMBED EQUATION

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 $P(\text{O}_2) = P^\circ = 1$ bar, la température d'équilibre est telle que EMBED EQUATION = 0. On obtient $T_{\text{EQ}} = 468$ K.

e) Si $P(\text{O}_2) = 1/5$ bar, la température d'équilibre est telle que EMBED EQUATION = 0. On obtient $T_{\text{EQ}} = 425,5$ K.

f) Pour que l'oxyde d'argent ne puisse être obtenu, il faut que EMBED EQUATION 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 coordinence 12.

d) La compacité est définie comme le rapport entre le volume réellement occupé et le volume total occupé. Dans une maille, on a EMBED EQUATION . La tangence le long d'une diagonale donne EMBED EQUATION . On obtient finalement EMBED EQUATION

e) Pour une maille, EMBED EQUATION

f) Le rendement est de 80%.