

On donne :	couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{pK}_a = 10,2$
	Masses molaires :	$M(\text{K}) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$
		$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
		$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
Potentiels standards rédox :	Ag^+ / Ag	$E_1^0 = + 0,80 \text{ V}$
	Q / QH_2	$E_2^0 = + 0,69 \text{ V}$

Un révélateur a été préparé en mettant dans de l'eau distillée, entre autre :

- de l'hydroquinone (1,4 dihydroxybenzène)
- du carbonate de potassium anhydre : K_2CO_3
- ...

PARTIE A Généralités

- III.A.1. Rappeler brièvement les différentes étapes du développement photographique.
- III.A.2. Sous quelle forme chimique se trouve le carbonate de potassium dans le révélateur ? Quel est son rôle ?
- III.A.3. Ecrire la formule semi-développée de l'hydroquinone et préciser clairement son rôle dans le développement.

PARTIE B Propriétés acido-basiques

Le révélateur contient 69 g.L^{-1} de carbonate de potassium. L'ion carbonate réagit avec l'eau et il s'établit un équilibre acido-basique ne faisant intervenir, dans ces conditions, que les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} .

- III.B.1. Calculer la concentration molaire initiale $c = [\text{CO}_3^{2-}]_i$ des ions carbonate mis en solution.
- III.B.2. Ecrire la réaction de l'ion carbonate avec l'eau et expliquer simplement pourquoi une solution aqueuse de carbonate de potassium est basique.
- III.B.3. Faire un schéma donnant les zones de prédominance de ces ions. En déduire une valeur approximative de la valeur du pH de cette solution.

PARTIE C Etude du processus de révélation

- III.C.1. Ecrire les deux demi-réactions électroniques, puis l'équation-bilan de la réaction chimique ayant lieu lors de la révélation entre une couche sensible de bromure d'argent et l'hydroquinone que l'on notera QH_2 tandis que la quinone sera notée Q.
- III.C.2. A l'aide la loi de NERNST, donner l'expression littérale du potentiel d'oxydo-réduction pour chaque couple intervenant dans le développement.
On appellera E_1 le potentiel redox du couple Ag^+/Ag et E_2 celui du couple Q/QH_2 .
- III.C.3. Dans les conditions du développement, on supposera que la situation chimique est la suivante :
- concentration des ions Ag^+ : $[\text{Ag}^+] = 6,75 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$
 - concentrations égales de quinone Q et d'hydroquinone QH_2 :
 $[\text{Q}] = [\text{QH}_2]$
 - $\text{pH} = 11,9$

Expliquer, en calculant les deux valeurs numériques de E_1 et E_2 , pourquoi la réaction de développement est possible.

III.C.4. La solution de carbonate de potassium, étudiée précédemment, est une solution basique.

a) Pourquoi est-il important que le pH reste franchement basique ?

b) La solution est une solution tampon : donner la définition d'une telle solution et expliquer pourquoi, en l'absence de cette solution tampon, le processus de développement pourrait s'arrêter. Justifier votre réponse.

EXERCICE 2 :

Sujet de BTS : BLANCHIMENT D'UN FILM

Le développement d'un film couleur fait apparaître l'élément argent sous forme métallique Ag, ce qui noircit l'image couleur finale. Il est donc nécessaire, pour obtenir une bonne image finale, d'éliminer cet argent métallique : c'est ce qu'on appelle l'opération de blanchiment : cette opération consiste à oxyder les atomes Ag en ions argent Ag^+ .

Aucune connaissance relative à la photographie couleur n'est nécessaire pour traiter cet exercice.

1. Préparation de la solution de blanchiment S :

On mélange :

- une solution S_1 de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$)

$$V_1 = 800 \text{ mL} \quad c_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- solution S_2 d'acide chlorhydrique :

$$V_2 = 200 \text{ mL} \quad c_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.1. Calculer le nombre de moles n_1 d'ions MnO_4^- présents dans la solution S_1 .

1.2. Donner la formule chimique de l'acide chlorhydrique et calculer le nombre de moles n_2 d'ions H_3O^+ présents dans la solution S_2 .

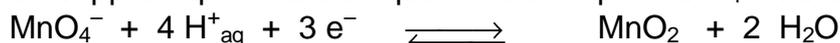
1.3. Calculer la concentration $[MnO_4^-]$, ainsi que la concentration $[H_3O^+]$ dans le mélange S et montrer que le pH a pour valeur $pH = 1$.

2. Propriétés de la solution de blanchiment :

L'oxydation des atomes d'argent Ag se fait par les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide.

Dans cette réaction chimique, les ions MnO_4^- se transforment en dioxyde de manganèse MnO_2 , **insoluble dans le milieu.**

2.1. On rappelle que la demi-équation du couple MnO_4^- / MnO_2 s'écrit :



En utilisant la relation de Nernst, donner l'expression littérale du potentiel rédox E de ce couple en fonction du pH. Comment varie E en fonction du pH ?

2.2. Sachant que $E^0 = + 1,69 \text{ V}$, calculer la valeur numérique de E de la solution de blanchiment S.

3. Le blanchiment : Le film est maintenant plongé dans la solution de blanchiment S.

3.1. Ecrire, dans le bon sens, la demi-équation relative au couple Ag^+/Ag .

- 3.2. Ecrire, dans le bon sens, la demi-équation relative au couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?
- 3.3. Ecrire l'équation bilan globale entre Ag et MnO_4^- .
- 3.4. Les ions Ag^+ formés au cours de cette réaction étant en présence des ions Cl^- apportés par l'acide chlorhydrique, que va-t-il se passer ?
4. Elimination du dioxyde de manganèse :
 Dans le but d'éliminer le dépôt de dioxyde de manganèse MnO_2 qui s'est formé au cours de l'opération de blanchiment, le film, après rinçage, est plongé dans une solution d'hydrogénosulfite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$)
 On donne : pour le couple $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$: $E^\circ_1 = + 1,23 \text{ V}$
 pour le couple $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$: $E^\circ_1 = + 0,12 \text{ V}$
- 4.1. Ecrire, dans le bon sens, les demi-équations rédox pour chacun des couples $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$.
- 4.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le dioxyde de manganèse MnO_2 et les ions hydrogénosulfite $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$.
- 4.3. Pourquoi peut-on dire que le dioxyde de manganèse a été éliminé.
5. Après le blanchiment intervient le fixage du film. Expliquer brièvement en quoi consiste, chimiquement, cette opération et quel est son but.