



Exercice avec préparation : Photographie noir et blanc

Données on se placera à 298 K

L'hydroquinone est un composé organique noté H_2Q dans ce sujet.

Constantes d'acidités	$pK_{a1}(H_2Q/HQ^-) = 10,0$	$pK_{a2}(HQ^-/Q^{2-}) = 11,5$	
Potentiel redox standard	$E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$	$E^\circ(Br_2/Br^-) = 1,06 \text{ V}$	$E^\circ(Q/H_2Q) = 0,70 \text{ V}$
Produit de solubilité	$pK_s(AgBr_{(s)}) = 12,3$		
Constante de formation	$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$		$\log(\beta) = 13$

L'émulsion photosensible utilisée en photographie est constituée de microcristaux de $AgBr_{(s)}$ dispersés dans la gélatine. L'obtention d'un négatif nécessite trois étapes.

1. Exposition à la lumière avec formation d'une image latente

La formation de l'image latente a lieu, lors d'une brève exposition à la lumière, selon la réaction d'équation



- a. Préciser quel est l'élément oxydé et quel est l'élément réduit.
- b. Calculer la constante d'équilibre K^0 .

2. Développement avec un révélateur l'hydroquinone

Le rôle du révélateur est de réduire les cristaux de $AgBr_{(s)}$ au voisinage des atomes d'argent produits dans l'image latente. Un réducteur largement utilisé est l'hydroquinone H_2Q .

On considère le diagramme $E = f(pH)$ de l'hydroquinone, tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $C_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce diagramme est contenu dans le fichier graphe 2D fourni. Les espèces présentes sont : Q , H_2Q , HQ^- et Q^{2-} .

- a. Les différents domaines du diagramme sont repérés de A à D. Attribuer à chaque espèce son domaine d'existence ou de prédominance, en justifiant la réponse.
- b. Retrouver, par le calcul, les équations des frontières B/C et C/D.
- c. Retrouver, par le calcul, les équations des frontières A/B, A/C et A/D.
- d. Le bain de révélateur contient un excès d'ions Br^- à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - i. Calculer le potentiel redox du couple $AgBr_{(s)}/Ag_{(s)}$.
 - ii. En déduire le domaine de pH nécessaire à la révélation.
 - iii. Écrire l'équation de la réaction de révélation sachant que le bain de révélateur a un pH voisin de 13.
- e. Après avoir retiré l'émulsion du bain de révélateur, on la plonge dans une solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque. Quel est le but de cette opération ?

3. Fixation avec complexation des ions Ag^+ par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Pour éviter un noircissement complet de l'émulsion photographique lorsqu'elle est replacée à la lumière, on immerge l'émulsion dans le bain de fixateur constitué de thiosulfate de sodium.

- a. La solubilité du bromure d'argent est la quantité de matière maximale de bromure d'argent qu'on peut dissoudre dans 1 L de solution.
 - i. Écrire l'équation de dissolution du bromure d'argent dans l'eau pure et en déduire la solubilité du bromure d'argent dans l'eau pure.
 - ii. Écrire l'équation de dissolution du bromure d'argent dans une solution de thiosulfate de sodium et en déduire la solubilité du bromure d'argent dans une solution de thiosulfate de sodium de concentration initiale $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- b. Conclure quand au rôle du fixateur.
- c. Pourquoi parle-t-on de négatif pour désigner la pellicule photographique à ce stade du développement ?

Exercice sans préparation : Diagramme binaire

L'eau H_2O et le tétrachlorométhane CCl_4 sont des liquides à température ambiante. Ils sont totalement non miscibles. La température d'ébullition du tétrachlorométhane est 77°C .

Ils forment un hétéroazéotrope à $T = 67^\circ\text{C}$ pour $x_{\text{eau}} = 0,27$ sous $P = 1 \text{ bar}$.

1. Donner l'allure du diagramme binaire liquide-vapeur à pression constante du mélange tétrachlorométhane/eau.
2. Sous quelle forme se trouve un mélange tel que $x_{\text{eau}} = 0,8$ et $T = 60^\circ\text{C}$?
3. Décrire soigneusement ce qui se passe lorsqu'on chauffe ce mélange.