

# BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE -- SESSION 2008

SÉRIE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE LABORATOIRE ET DE PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Épreuve : **PHYSIQUE - CHIMIE**

**CHIMIE**

Durée 3 h

Coefficient 4

*Calculatrice autorisée*

## L'ARGENT : STRUCTURE DE L'ATOME ET SOLUBILITÉ DU SULFATE D'ARGENT

**Les questions 1. et 2. sont indépendantes.**

**Données (à 25 °C)**

Conductivités molaires ioniques ( $\lambda^\circ$ ) à dilution infinie, en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  :

$$\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,2 \times 10^{-3} \quad \lambda^\circ(\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}) = 8,0 \times 10^{-3} \quad \text{ou} \quad \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0 \times 10^{-3}$$

**1.** Le numéro atomique Z de l'élément argent est 47.

**1.1.** Indiquer la composition d'un atome d'argent de symbole  ${}^{107}_{47}\text{Ag}$

**1.2.** Donner la configuration électronique de l'atome d'argent dans son état fondamental.

**1.3.** Donner la configuration électronique de l'ion argent (I),  $\text{Ag}^+$ .

**2.** Le sulfate d'argent est peu soluble dans l'eau. On cherche à déterminer son produit de solubilité. Pour cela, à 25 °C, on introduit du sulfate d'argent dans 1,0 L d'eau pure de façon à obtenir une solution saturée. On mesure la conductivité  $\gamma$  de la solution saturée obtenue : on trouve  $0,449 \text{ S.m}^{-1}$ .

**2.1.** Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate d'argent.

**2.2.** Exprimer le produit de solubilité  $K_S$  du sulfate d'argent en fonction des concentrations molaires des espèces présentes en solution puis en fonction de la solubilité s.

**2.3.** Exprimer la conductivité  $\gamma$  en fonction des concentrations molaires des espèces présentes en solution. Indiquer l'unité de chaque grandeur. En déduire l'expression de la conductivité  $\gamma$  en fonction de la solubilité s.

**2.4.** Calculer la solubilité s du sulfate d'argent dans l'eau pure, puis le produit de solubilité  $K_S$ .

**2.5.** Comment évoluerait qualitativement la solubilité s si l'on ajoutait du sulfate de sodium à la solution précédente, à 25 °C ? Aucun calcul n'est demandé.

**Les questions 1., 2., 3. et 4. sont indépendantes.**

**Données (à 25 °C)**

Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Célérité de la lumière :  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \lg(x)$ , en V

Potentiels redox standard :  $E_1^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E_2^0 (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$  à pH = 0

Produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14,0$

$pK_a (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$        $pK_a (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$        $pK_a (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$

$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$

$pK_s (\text{AgBr}) = 12,3$

$pK_D ([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 12,8$

En 1816, le français Nicéphore Niepce utilise pour la première fois les "sels d'argent" pour réaliser une photographie. Depuis les procédés argentiques ont peu évolué : les pellicules photographiques sont toujours constituées de cristaux photosensibles (principalement du bromure d'argent) liés dans une gélatine et déposés sur un support.

Pour obtenir un négatif, quatre étapes sont nécessaires :

- l'impression,
- le développement ou la révélation,
- l'arrêt,
- le fixage.

**1. L'impression**

L'objet à photographier envoie de la lumière. Cette lumière permet la transformation des cristaux de bromure d'argent exposés en argent métallique. Les atomes d'argent formés constituent l'image latente.

Calculer, en J puis en eV, l'énergie  $E$  d'un photon correspondant à une radiation bleue de longueur d'onde  $\lambda = 470 \text{ nm}$ .

**2. Le développement**

À ce stade, l'image est imperceptible : il faut augmenter la quantité d'argent métallique. On réduit donc les ions  $\text{Ag}^+$  à l'aide d'un réducteur, l'hydroquinone.

**2.1.** L'hydroquinone  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  est oxydée en quinone  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .

Écrire la demi-équation électronique relative au couple  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .

**2.2.** Écrire la demi-équation relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

**2.3.** En déduire l'équation de la réaction des ions  $\text{Ag}^+$  avec l'hydroquinone.

**2.4.** Exprimer le potentiel  $E_2$  du couple  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  en fonction des différentes concentrations.

**2.5.** La solution révélatrice, de pH égal à 12,2, contient un mélange dans lequel :

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]$ . Calculer  $E_2$ .

**2.6.** Le pH de 12,2 est obtenu grâce à une solution tampon.

**2.6.1.** Indiquer les propriétés d'une solution tampon.

**2.6.2.** Expliquer pourquoi son emploi est nécessaire ici.

**2.6.3.** On dispose de quatre solutions différentes contenant chacune une espèce phosphorée :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Donner le diagramme de prédominance de ces quatre espèces en fonction du pH et en déduire celle(s) présente(s) dans la solution tampon de pH =12,2 (aucun calcul n'est demandé).

### **3. L'arrêt**

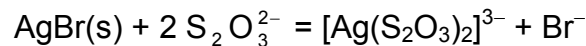
Le négatif obtenu après révélation est trempé dans un bain d'arrêt constitué d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C_A = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**3.1.** Déterminer le pH de ce bain d'arrêt en détaillant les étapes du raisonnement et en justifiant les approximations utilisées.

**3.2.** Préciser le rôle de ce bain.

### **4. Le fixage**

Afin d'assurer sa conservation dans le temps, le négatif est trempé dans une solution de thiosulfate de sodium. Les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  permettent la dissolution du bromure d'argent par formation d'un complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  selon la réaction :



**4.1.** Exprimer la constante K de cette réaction en fonction des concentrations des différentes espèces.

**4.2.** Écrire l'équation de dissociation du complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  et exprimer la constante de dissociation  $K_D$  en fonction des concentrations des différentes espèces.

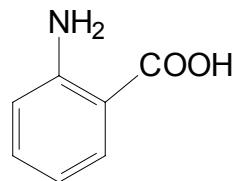
**4.3.** Exprimer K en fonction de  $K_D$  et  $K_S$  (produit de solubilité du bromure d'argent) ; calculer K.

**4.4.** Indiquer alors si la dissolution du bromure d'argent nécessite ou non un grand excès de thiosulfate (aucun calcul n'est demandé).

## AUTOUR DE L'ACIDE ANTHRANILIQUE

Les questions 1, 2 et 3 sont indépendantes.

L'acide anthranilique a pour formule semi-développée :



Il est utilisé dans la synthèse de différents produits industriels dont :

- un composé à odeur de raisin, utilisé en parfumerie et dans l'industrie des arômes ;
- un composé utilisé comme indicateur de pH : le rouge de méthyle.

### 1. Synthèse de l'acide anthranilique (composé D)

On obtient ce composé à partir du benzène par une suite de réactions.

1.1. La monoalkylation du benzène par le chlorométhane conduit à A.

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction ; préciser les conditions opératoires.

1.1.2. Nommer le composé A.

1.1.3. Préciser le type de réaction mis en jeu.

1.2. La nitration de A produit B (isomère ortho) et B' (isomère de B).

1.2.1. Écrire l'équation de la réaction permettant le passage de A à B. Préciser les conditions opératoires.

1.2.2. Donner la formule semi-développée de B'.

1.2.3. Nommer les composés B et B'.

1.3. L'oxydation de B par le dichromate de potassium en milieu acide donne le composé C, l'ion dichromate,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , étant réduit en ion chrome(III),  $\text{Cr}^{3+}$ .

1.3.1. Écrire les demi-équations électroniques puis l'équation de la réaction traduisant le passage de B à C.

1.3.2. Nommer C.

1.4. L'acide anthranilique D est finalement obtenu par réaction de C avec le fer métallique en milieu acide, suivie d'une neutralisation convenable.

1.4.1. Donner le nom officiel de D.

1.4.2. Le passage de C à D est-il une oxydation, une réduction ou une substitution ? Justifier la réponse.

### 2. Synthèse d'un arôme à odeur de raisin

Elle se fait en une étape : l'acide anthranilique D réagit avec le méthanol en milieu acide pour donner le composé E.

2.1. Écrire l'équation de la réaction conduisant de D à E.

2.2. Nommer cette réaction et préciser ses caractéristiques.

### 3. Synthèse d'un colorant : le rouge de méthyle

Elle se fait en deux étapes :

- réaction du composé D avec l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) donnant le composé F ;

- réaction du composé F avec la N,N-diméthylaniline donnant le colorant G.

3.1. Donner le nom de chacune de ces réactions.

3.2. Écrire l'équation de la réaction conduisant de D à F ; préciser comment l'acide nitreux est préparé au laboratoire.

3.3. Écrire l'équation de la réaction conduisant de F au colorant G.

## UN IMPORTANT SOLVANT ORGANIQUE

On cherche la structure d'un important solvant organique **K** et on étudie deux réactions qui le font intervenir en tant que réactif.

### Données

Élément	C	H	O
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	12,0	1,0	16,0
Numéro atomique	6	1	8

### 1. Détermination de la structure de **K**

On dispose sur **K** des renseignements suivants :

R<sub>1</sub> : **K** est composé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ; le pourcentage en masse de carbone est 62,1 % et le pourcentage en masse d'oxygène est 27,6 %.

R<sub>2</sub> : la masse molaire de **K** est de 58 g.mol<sup>-1</sup>.

R<sub>3</sub> : **K** donne un précipité orange avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH).

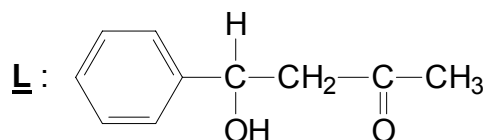
R<sub>4</sub> : la réaction du diode en milieu basique avec **K** conduit à l'apparition d'un précipité jaune.

1.1. Donner la formule brute de **K**.

1.2. Expliciter ce que permettent de conclure les renseignements R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> pour **K**.

1.3. Donner la formule semi-développée et le nom officiel de **K**.

2. **K** réagit mole à mole avec le benzaldéhyde en milieu basique pour former **L** dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



2.1. Donner l'équation et le nom de la réaction mise en jeu.

2.2. **L** possède un atome de carbone asymétrique : lequel ?

2.3. Faire le classement des priorités des substituants de l'atome asymétrique de **L** ; représenter le couple d'énantiomères correspondants en représentation de Cram et indiquer leur configuration R ou S.

2.4. Le composé **L** se déshydrate facilement en **M**. Donner la formule semi-développée de **M** et le nom de la réaction.

3. Le solvant **K** est maintenant traité par le bromure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre. On obtient **N** qui est ensuite hydrolysé en milieu acide pour donner un produit **P**.

3.1. Écrire, pour chacune de ces étapes, l'équation de la réaction mise en jeu.

3.2. Donner le nom officiel du produit **P**.