



# DS9 – PHYSIQUE-CHIMIE – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2019-2020 – Lycée Jeanne d'Albret

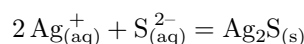
20.06.2020

## Problème 1 – Traitement des métaux argentés oxydés

On donne  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  et à  $298 \text{ K}$ ,  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ .

### A – Détermination du produit de solubilité du sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}$

On fait barboter du sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux dans une solution aqueuse de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-2}$  de façon à obtenir une concentration constante en  $\text{H}_2\text{S}$  dissous de  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il se forme un composé solide de sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}$  selon la réaction :



Le sulfure de dihydrogène en solution aqueuse est un diacide de constantes d'acidité  $pK_{a1} = 7$  et  $pK_{a2} = 13$ . On mesure un  $pH$  de  $2,3$  et on relève la valeur de  $pAg = -\log[\text{Ag}^+] = 15,8$ .

1. Pour mesurer  $pAg$ , on peut former une pile à l'aide de l'électrode standard et de l'électrode d'argent plongé dans la solution. D'après la loi de Nernst :

$$E(\text{Ag} + / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag} + / \text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}\right)$$

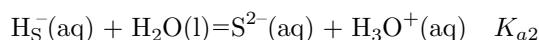
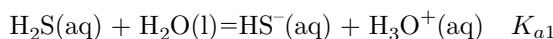
$$E(\text{Ag} + / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag} + / \text{Ag}) - 0,06pAg$$

Donc la mesure de la tension aux bornes de la pile ainsi formée :

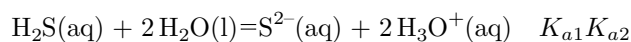
$$U = E(\text{Ag} + / \text{Ag}) - E_{\text{std}} = E^\circ(\text{Ag} + / \text{Ag}) - E_{\text{std}} - 0,06pAg$$

permet de mesurer  $pAg$ .

- 2.



donc :



Concentration en ions sulfure  $[\text{S}^{2-}]$  ? On applique la loi d'action de masse à l'équilibre précédent :

$$\begin{aligned} Q_{\text{eq}} &= \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_2\text{S}](c^\circ)^2} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}](c^\circ)} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-][\text{H}_2\text{O}]} \\ &\Leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}](c^\circ)^2} = K_{a1}K_{a2} \\ &\Leftrightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}](c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \\ &\Leftrightarrow \boxed{[\text{S}^{2-}] = K_{a1}K_{a2}10^{2pH}[\text{H}_2\text{S}]} \end{aligned}$$

A.N.  $[\text{S}^{2-}] = 3,98 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. Produit de solubilité  $K_s$  du sulfure d’argent  $Ag_2S$ . A l’état final, il existe du sulfure d’argent  $Ag_2S$  donc cet état est un état d’équilibre. D’après la loi d’action de masse :

$$K_s = \frac{[Ag^+]^2[S^{2-}]}{(c^\circ)^3}$$

avec  $[Ag^+] = 10^{-pAg}$

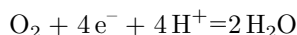
A.N. :  $K_s = 1,0 \times 10^{-49}$

**B – Corrosion de l’argent**

**B-1 – Étude des propriétés oxydo-réductrices de l’eau**

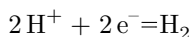
Couples de l’eau :

—  $O_2/H_2O$  :



$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,060pH$$

—  $H^+/H_2$  :



$$E(H_2O/H_2) = -0,060pH$$

**B-2 – Diagramme potentiel-pH de l’argent dans une solution de sulfures**

Le diagramme potentiel-pH de l’argent dans une solution de sulfure est donné fig.1(courbe (a)). Il a été tracé pour une concentration en soufre dissous égale à  $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces de l’argent prises en compte sont :  $Ag_{(s)}$  et  $Ag_2S_{(s)}$ .

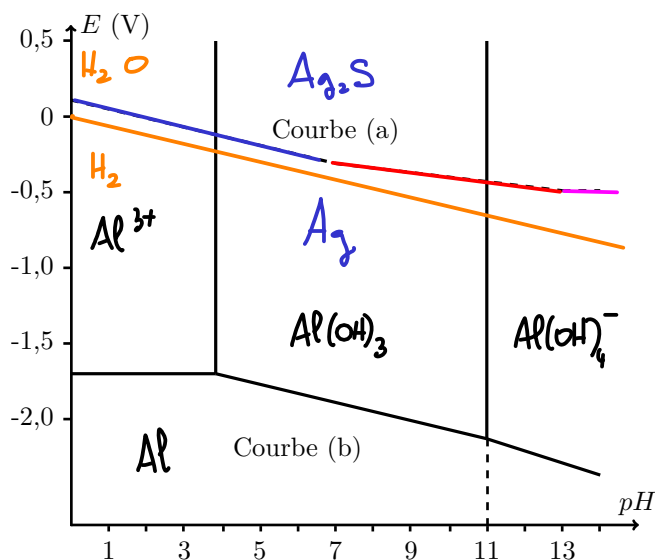
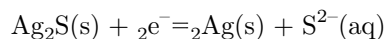


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH

4. Dans  $Ag_{(s)}$ , l’argent est au degré d’oxydation 0 et dans  $Ag_2S_{(s)}$ , l’argent est au degré d’oxydation +I (le soufre est à -II étant plus électronégatif que l’argent). Voir .
5.  $Ag_2S$  est susceptible de se dissoudre et de relarguer donc du soufre en solution sous forme de  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  ou  $H_2S$ .



- Pour  $pH > 13$ ,  $S^{2-}$  prédomine et il faut considérer la demi-équation :

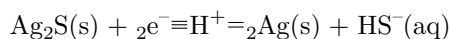


Équation de la frontière :

$$E = E^\circ(Ag_2S/Ag) + 0,03 \log \left( \frac{[S^{2-}]}{c^\circ} \right)$$

Pour  $pH > 13$ , la pente de ma frontière entre  $Ag_2S$  et  $Ag$  est nulle.

- Pour  $7 < pH < 13$ ,  $HS^-$  prédomine et il faut considérer la demi-équation :

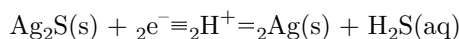


Équation de la frontière :

$$E = E^\circ(Ag_2S/Ag) + 0,03 \log \left( \frac{[HS^-]}{c^\circ} \right) - 0,03pH$$

Pour  $7 < pH < 13$ , la pente de ma frontière entre  $Ag_2S$  et  $Ag$  vaut  $-0,03 V$

- Pour  $pH < 7$ ,  $H_2S$  et il faut considérer la demi-équation :



Équation de la frontière :

$$E = E^\circ(Ag_2S/Ag) + 0,03 \log \left( \frac{[H_2S]}{c^\circ} \right) - 0,06pH$$

Pour  $pH < 7$ , la pente de ma frontière entre  $Ag_2S$  et  $Ag$  vaut  $-0,06 V$

6. Retrouver par le calcul la valeur du potentiel de la zone frontière du couple  $Ag_2S_{(s)}/Ag_{(s)}$  pour un  $pH > 13$ .  
On va vu que :

$$E = E^\circ(Ag_2S/Ag) + 0,03 \log \left( \frac{[S^{2-}]}{c^\circ} \right)$$

Par unicité du potentiel :

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log \left( \frac{[Ag^+]}{c^\circ} \right)$$

or à la frontière,  $[S^{2-}] = C_{tr} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et il existe  $Ag_2S$  donc :

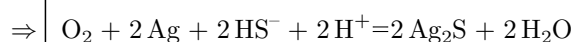
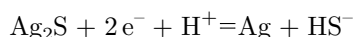
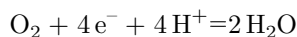
$$\frac{[Ag^+]^2[S^{2-}]}{(c^\circ)^3} = K_s \Leftrightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s}{C_{tr}}} (c^\circ)^{3/2}$$

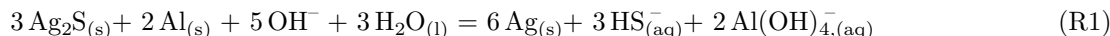
D’où :

$$E = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,03pK_s - 0,03 \log \left( \frac{C_{tr}}{c^\circ} \right)$$

A.N. :  $E = -0,49 V$  qui est bien la valeur lue graphiquement.

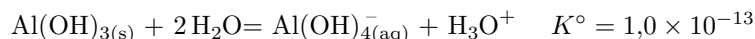
7. Les domaines de stabilité thermodynamique de l’argent métallique et du dioxygène sont disjoints donc la réaction est quantitative. Pour  $pH = 8$ , c’est  $HS^-$  qui est la forme stable du soufre en solution.



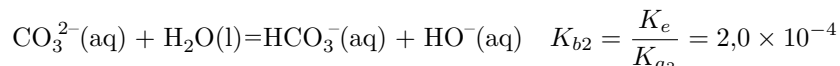
**C – Traitement des métaux argentés**

On s’intéresse aux espèces :  $\text{Al}_{(s)}$ ,  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ .

$$pK_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}) = 32,3$$



8. Voir fig.1. Dans  $\text{Al}_{(s)}$ , l’aluminium est au degré d’oxydation 0. Dans  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ , l’aluminium est au degré d’oxydation +III.
9.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se dissout en  $2 \text{Na}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . L’ion carbonate est une base faible, elle réagit avec l’eau suivant la réaction :



La réaction des ions  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  avec l’eau est négligeable devant cette première réaction.

D’après la loi d’action de masse :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{HO}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]c^\circ}$$

En négligeant l’apport d’ions  $\text{HO}^-$  par autoprotolyse de l’eau ( $pH > 8$ ), il vient  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-]$  et comme  $K_{b2} \sim 1 \times 10^{-4}$  alors  $[\text{CO}_3^{2-}] \approx c$  à l’équilibre. Alors :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_{b2}cc^\circ}$$

Donc :

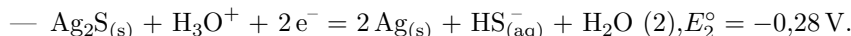
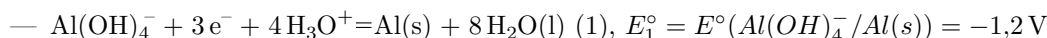
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}(c^\circ)^2 = \frac{K_e}{\sqrt{K_{b2}cc^\circ}}(c^\circ)^2$$

Et donc :

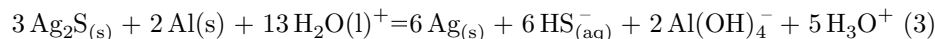
$$pH = pK_e - \frac{1}{2}pK_{b2} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{c}{c^\circ} \right)$$

A.N. :  $pH = 11,7$

10. D’après le diagramme fig.1, à  $pH = 11,7$  ce bien  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{HS}^-$  qui prédomine donc la réaction proposée est bien « réaliste ».
11. On a :



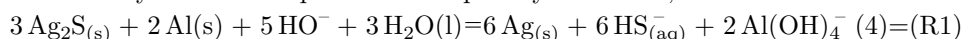
$$3 \times (2) - 2 \times (1)$$



Notons la  $K_3$  la constante de cette équilibre. Il y a 6  $\text{e}^-$  échangée donc :

$$K_3 = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,01}}$$

On soustrayant 5 fois l’équation d’autoprotolyse de l’eau, on obtient :



de constante d’équilibre :

$$K_1 = \frac{K_3}{K_e^5} = \frac{10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,01}}}{K_e^5}$$

A.N. :  $K_1 = 8,32 \times 10^{70}$

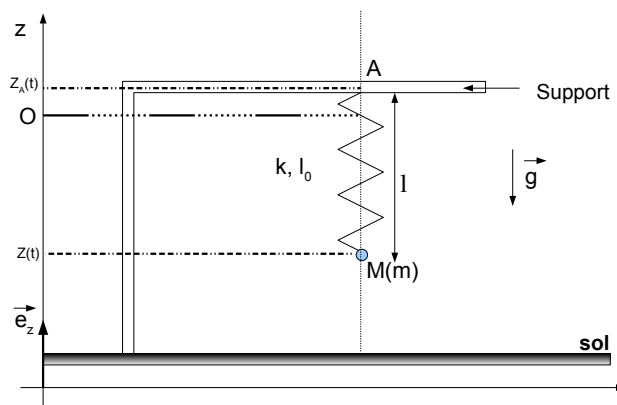


FIGURE 2 – Principe du sismographe

## Problème 2 – Principe d’un sismomètre vertical

### 1. Principe mécanique du sismographe

#### 1.1 A l’équilibre :

$$\vec{P} + \vec{T} = \vec{0} \quad \text{et} \quad z_A(t) = 0$$

$$\Leftrightarrow -mg + k(l - l_0) = 0$$

or  $l = -z(t) = -z_e$  d’où :

$$z_e = -l_0 - \frac{mg}{k}$$

#### 1.2 Syst : masselotte $M(m)$

Ref : géocentrique, galiléen

Bilan des forces :

— Poids  $\vec{P} = -mg\vec{e}_z$

— Tension du ressort :  $\vec{T} = +k(l - l_0)\vec{e}_z$  avec  $l = -z(t)$

— Frottements :  $\vec{f} = -\lambda\dot{z}\vec{e}_z$

— Force d’inertie d’entraînement :  $\vec{f}_{ie} = -m\ddot{z}_A\vec{e}_z = m\omega^2 z_0 \cos\omega t \vec{e}_z$

Théorème du centre de masse appliqué à la masselotte dans le référentiel géocentrique :

$$\begin{aligned} m\vec{a} &= \vec{P} + \vec{T} + \vec{f} + \vec{f}_{ie} \\ \Leftrightarrow m\ddot{z} &= -mg + k(-z(t) - l_0) - \lambda\dot{z} + m\omega^2 z_0 \cos\omega t \\ \Leftrightarrow \ddot{z} &= -g - \frac{k}{m}z(t) - \frac{k}{m}l_0 - \frac{\lambda}{m}\dot{z} + \omega^2 z_0 \cos\omega t \\ \Leftrightarrow \ddot{z} + \frac{\lambda}{m}\dot{z} + \frac{k}{m}z(t) &= -\frac{k}{m}z_e + \omega^2 z_0 \cos\omega t \\ \Leftrightarrow \ddot{Z} + 2\sigma\dot{Z} + \omega_0^2 Z(t) &= \omega^2 z_0 \cos\omega t \end{aligned}$$

1.3 Le régime établi est harmonique :  $z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ . La représentation complexe  $\underline{z}(t) = \underline{A}e^{j\omega t}$  vérifie l’équation :

$$-\omega^2 \underline{A} + 2j\sigma\omega \underline{A} + \omega_0^2 \underline{A} = \omega^2 z_0$$

$$\Leftrightarrow \underline{A} = \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + 2j\sigma\omega} z_0$$

$$\Rightarrow \left| \frac{A}{z_0} \right| = \frac{\omega^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\sigma^2\omega^2}}$$

C’est un filtre passe-haut d’ordre 2. Si l’amortissement est faible, il y a résonance pour une pulsation très voisine de  $\omega_0$ .

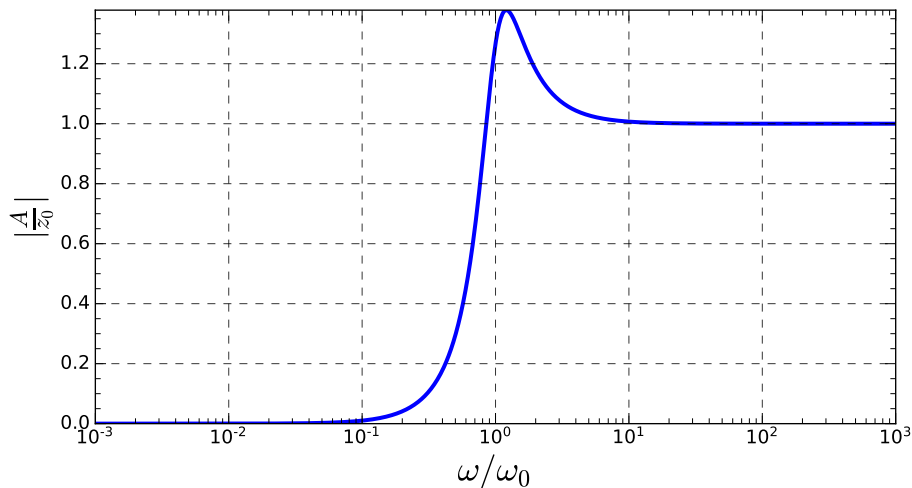


FIGURE 3 – Réponse du sismomètre à une vibration harmonique de pulsation  $\omega$ .

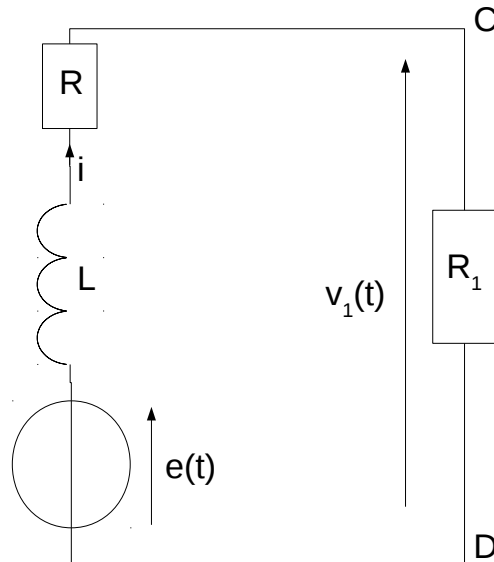
- 1.4 On compte environ 20 oscillations sur 5 min donc la durée typique d’une oscillation vaut environ  $\tau = 20$  s. En supposant que le signal est correctement échantillonné, on en déduit que les fréquences de la vibrations sont de l’ordre de  $f = \frac{1}{\tau}$  soit environ 0,05 Hz.
- 1.5 On veut  $A \approx z_0$  donc il faut choisir  $\omega_0 \ll \omega$  pour toutes les fréquences contenues dans la vibration donc  $\omega_0 \ll 2\pi f$  soit  $\omega_0 \ll 0,38 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le ressort doit donc être peu raide et la masselotte très massive.

## 2. Enregistrement des mouvements sismiques

- 2.1 L’équation mécanique est la même que précédemment en ajoutant la force de Laplace  $\vec{F}_L = iB2\pi Na\vec{e}_z$  (calculée sur les rails de Laplace) :

$$\ddot{Z} + 2\sigma\dot{Z} + \omega_0^2 Z(t) = \omega_0^2 z_A(t) + \frac{iB2\pi Na}{m}$$

- 2.2 Schéma électrique équivalent au système :



L'équation électrique est donnée par une simple loi des mailles :

$$e = Ri + R_1 i + L \frac{di}{dt}$$

avec la f.e.m d'induction  $e = -\frac{d\phi}{dt}$  calculée sur le système des rails de Laplace :

$$\phi = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S} = B2\pi N a z$$

d'où :

$$e(t) = -2\pi N a B \dot{z} = -2\pi N a B \dot{Z}$$

Ainsi :

$$\Leftrightarrow \boxed{-2\pi N a B \dot{Z} = Ri + R_1 i + L \frac{di}{dt}}$$

2.3 En régime sinusoïdal forcé  $i(t) = i_m \cos(\omega t + \varphi)$  et  $Z(t) = Z \cos(\omega t + \psi)$ . Alors :

$$\begin{cases} -\omega^2 \underline{Z} + 2j\sigma\omega \underline{Z} + \omega_0^2 \underline{Z} = -\omega^2 \underline{z}_0 + \frac{2\pi N a B}{m} \underline{i} \\ jL\omega \underline{i} + (R + R_1) \underline{i} = -2\pi N a B j\omega \underline{Z} \end{cases}$$

2.4  $v_1(t) = R_1 i(t)$ . En faisant l'approximation  $L\omega \ll R + R_1$ , on trouve :

$$(R + R_1) \underline{i} \approx -2\pi N a B j\omega \underline{Z}$$

Or  $j\omega \underline{Z} = \dot{\underline{Z}}$  donc :

$$\underline{i}_m \approx \frac{-2\pi N a B}{R + R_1} \dot{\underline{Z}}_m$$

$$\Leftrightarrow \boxed{i(t) \approx \frac{-2\pi N a B}{R + R_1} \dot{Z}}$$

La tension  $v_1(t)$  est alors proportionnelle à  $\dot{Z}$ .

2.5 Le montage proposé est un filtre passe-bas d'ordre 1. Afin d'obtenir une tension  $V_s(t)$  proportionnelle à l'amplitude du mouvement du sol, il faut que le circuit se comporte comme une intégrateur, donc que  $\omega_c \gg \omega$ . Comme  $\omega \sim 0,38 \text{ rad}$ , on peut choisir  $\omega_c \approx 3,8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  (un facteur 10 suffit à assurer le comportement intégrateur sans pour autant trop atténuer le signal de sortie par rapport à l'entrée).