



DEVOIR SURVEILLÉ 9 – PHYSIQUE-CHIMIE

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

20.06.2020

Durée de l'épreuve : 3h00

L'usage de la calculatrice est autorisé.

L'énoncé de ce devoir comporte 6 pages.

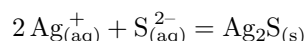
- La numérotation des exercices doit être respectée.
- Les résultats doivent être systématiquement encadrés.
- Les pages doivent être numérotées de la façon suivante : n° page courante / nombre total de pages.
- Il ne faudra pas hésiter à formuler des commentaires. Le barème tiendra compte de ces initiatives ainsi que des qualités de rédaction de la copie.
- Si, au cours de l'épreuve, vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez le sur votre copie et poursuivez votre composition en expliquant les raisons des initiatives que vous êtes amené à prendre.

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 K, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.

A – Détermination du produit de solubilité du sulfure d'argent Ag_2S

On fait barboter du sulfure de dihydrogène H_2S gazeux dans une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-2}$ de façon à obtenir une concentration constante en H_2S dissous de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il se forme un composé solide de sulfure d'argent Ag_2S selon la réaction :



Le sulfure de dihydrogène en solution aqueuse est un diacide de constantes d'acidité $pK_{a1} = 7$ (couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$) et $pK_{a2} = 13$ (couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$). - On mesure un pH de 2,3 et on relève la valeur de $pAg = -\log[\text{Ag}^+] = 15,8$.

1. On dispose d'une électrode standard de potentiel E_{std} constant et d'une électrode d'argent. Proposer une méthode et un montage permettant d'accéder expérimentalement à la valeur de pAg .
2. Écrire l'équation de réaction H_2S et S^{2-} . En déduire la concentration en ions sulfure $[\text{S}^{2-}]$.
3. En déduire le produit de solubilité K_s du sulfure d'argent Ag_2S .

B – Corrosion de l'argent

Les objets en argent se recouvrent d'une couche d'un composé noir ou gris foncé de sulfure d'argent Ag_2S . Ce ternissement est dû à la présence de sulfure de dihydrogène H_2S dans l'atmosphère. L'eau vient s'adsorber en surface et forme un film qui agit comme un électrolyte et permet l'hydrolyse du sulfure de dihydrogène selon : $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$.

On donne à $pH = 0$ et à 298 K les potentiels rédox standard E° des différents couples :

	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$
$E^\circ(\text{V})$	1,23	0	0,8

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

L’eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur. Les pressions partielles des gaz sont assimilées à la pression standard.

- Écrire les deux demi-équations rédox dans lesquelles interviennent les couples de l’eau.
- Tracer, en justifiant les équations utilisées, le diagramme $E = f(pH)$ de l’eau de $pH = 0$ à $pH = 14$.

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

Le diagramme potentiel- pH de l’argent dans une solution de sulfures 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 : $\text{Ag}_{(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.

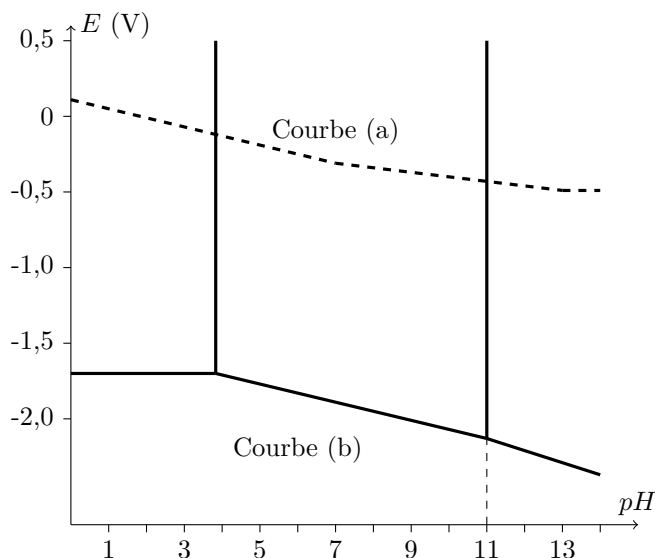
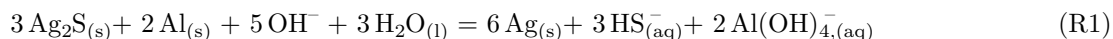


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH

- Recopier l’allure de ce diagramme sur votre copie et préciser les domaines de prédominance des deux espèces $\text{Ag}_{(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.
- Expliquer les changements de pente à $pH = 7$ et $pH = 13$. Retrouver par le calcul les valeurs numériques des différentes pentes.
- Retrouver par le calcul la valeur du potentiel de la zone frontière du couple $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}$ pour un $pH > 13$.
- Interpréter l’oxydation de l’argent par le dioxygène de l’atmosphère sous forme de sulfure d’argent et écrire la réaction d’oxydoréduction correspondante pour un pH de l’ordre de 8.

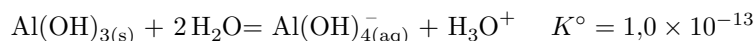
C – Traitement des métaux argentés

On peut lire dans la littérature que l’on peut faire disparaître le sulfure d’argent noir en faisant chauffer une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 avec l’objet à traiter dans une casserole en aluminium. Nous allons vérifier la pertinence de cette affirmation. La réaction est :



Sur le diagramme $E - pH$ donné fig.1, on a également tracé le diagramme $E - pH$ de l’aluminium (courbe (b)). Il est tracé pour une concentration en ion aluminium de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en l’absence de phase solide.

On s’intéresse aux espèces : $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}^-$, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.
 $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}) = 32,3$



- Préciser sur le diagramme fig.1, le domaine de prédominance de chaque espèce.

11. On utilise une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel est le pH de la solution ?
 pK_a des couples du CO_2 : $pK_{a1}(\text{CO}_{2,(aq)}, \text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
12. La réaction (R1) est-elle réaliste ? Justifier en utilisant le diagramme $E - pH$.
13. Le potentiel standard à 298 K et à $pH = 0$ pour le couple $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}_{(s)}$ est $E_1^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}_{(s)}) = -1,2 \text{ V}$ et le potentiel rédox standard apparent en présence d’ions HS^- en concentration $[\text{HS}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la demi-équation rédox : $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{HS}_{(aq)}^- + \text{H}_2\text{O}$ vaut $E_2^{\circ} = -0,28 \text{ V}$.
On donne le produit ionique de l’eau à 298 K : $K_e = 1 \times 10^{-14}$.
En déduire la valeur K_1° , constante d’équilibre de la réaction (R1) à 298 K.

Problème 2 – Principe d’un sismomètre vertical

Le sismographe est un appareil destiné à enregistrer les vibrations du sol sous l’action d’un séisme. Nous envisageons un mouvement du sol décrit par une vibration verticale harmonique. **L’étude est menée dans le référentiel terrestre non galiléen.**

1. Principe mécanique du sismographe

Le sismographe est constitué d’un support rigide auquel on suspend une masse m par l’intermédiaire d’un ressort sans masse, de raideur k et de longueur à vide l_0 (fig.2). Lors d’un séisme, le point A suit les mouvements du sol et vibre selon la fonction $z_A(t)$ dans le référentiel géocentrique. Dans le référentiel terrestre, cela se traduit par l’apparition d’une force d’inertie $\vec{f}_{ie} = -m\ddot{z}_A(t)\vec{e}_z$. Dans ce même référentiel, la masse, repérée par la coordonnée $z(t)$, est alors animée d’un mouvement vertical amorti par un frottement fluide de coefficient de frottement $\lambda > 0$: $\vec{f} = -\lambda\vec{v}$.

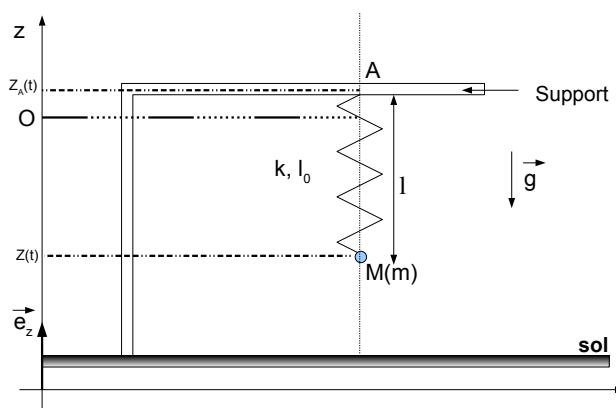


FIGURE 2 – Principe du sismographe

Nous considérons une vibration harmonique du sol et donc du support du sismographe :

$$z_A(t) = z_0 \cos \omega t$$

1.1 Montrer qu’en l’absence de vibration, la position d’équilibre de la masse vaut :

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

1.2 Déterminer l’équation différentielle donnant le mouvement de la masse m , repérée par la cote $z(t)$.

En déduire celle sur $Z(t) = z(t) - z_e$. On posera $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ et $2\sigma = \frac{\lambda}{m}$.

1.3 Déterminer l’amplitude A du mouvement de la masse m en régime établi et tracer l’allure de la courbe donnant $\left| \frac{A}{z_0} \right|$ en fonction de ω en supposant l’amortissement faible. Commenter.

1.4 On donne le sismographe d’un séisme fig.3.

Quelle est la durée typique d’une oscillation ? En déduire un ordre de grandeur des fréquences contenues dans le signal.

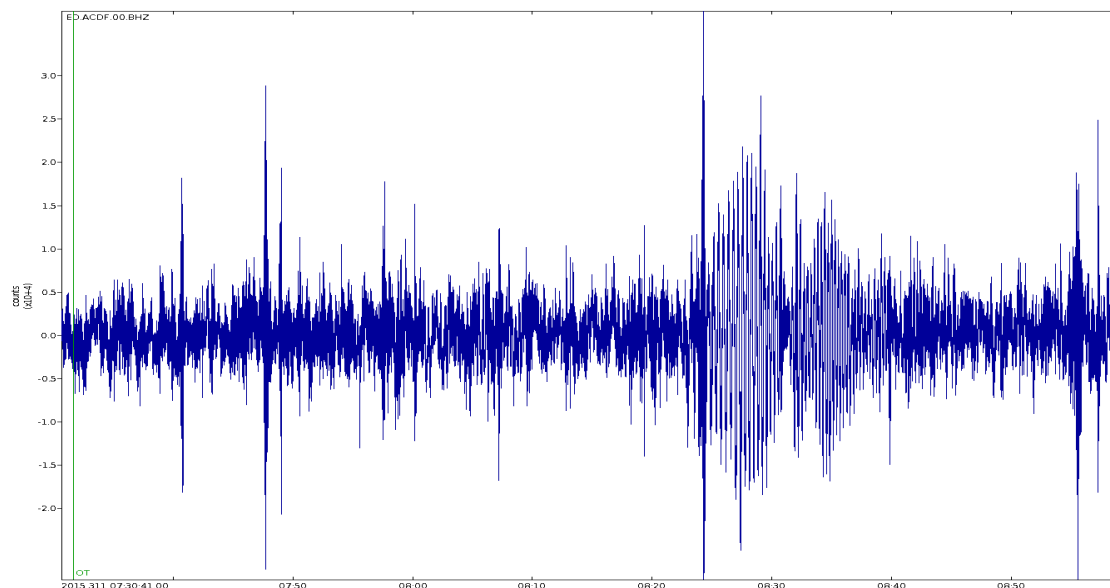
1.5 On souhaite que le mouvement de la masse ait une amplitude très voisine de celle du point A . Proposer une valeur numérique pour ω_0 .

2. Enregistrement des mouvements sismiques

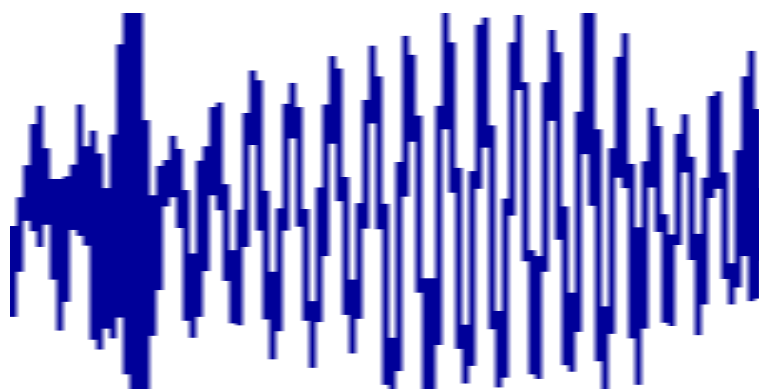
On considère à nouveau le sismographe décrit dans la partie précédente, soumis à la même vibration du sol :

$$z_A(t) = z_0 \cos \omega t$$

On suspend à la masse m une bobine de N spires circulaires de rayon a , de masse négligeable, de résistance électrique R et de coefficient d’auto-inductance L . Les extrémités du fil constituant la bobine sont reliées



(a) Sismogramme



(b) Zoom sur 5 min

FIGURE 3 – Sismogramme d’un séisme récent

aux points C et D par des fils infiniment souples et sans influence électrique ou mécanique à une résistance R_1 .

La bobine mobile reste toute entière dans l’entrefer d’un aimant d’axe de symétrie D créant au niveau des spires un champ magnétique radial de module B constant (voir fig.4).

On admettra que le comportement électromécanique de la bobine (fig.4a) est équivalent à celui du barreau mobile du système des rails de Laplace (fig.4b) pourvu de lui donner la longueur $d = 2\pi Na$. Certains calculs relatifs au couplage électromécanique pourront être réalisés en raisonnant sur ce système équivalent

- 2.1 Écrire l’équation mécanique couplant i et Z .
- 2.2 Écrire l’équation électrique couplant i et Z .
- 2.3 Déterminer les deux équations liant les représentations complexes $\hat{i}(t)$ et $\hat{Z}(t)$ en régime établi.
- 2.4 Comment choisir la résistance R_1 pour que la tension aux bornes de la bobine $v_1(t)$ soit approximativement proportionnelle à la vitesse de déplacement de la masse $\dot{Z}(t)$? *En considère cette condition satisfaite par la suite.*
- 2.5 Au bornes de la bobines, on branche le filtre fig.5a dont on donne le diagramme de Bode (fig.5b) en fonction de $x = \frac{\omega}{\omega_c}$ où ω_c est la pulsation de coupure du filtre.

Proposer une valeur de ω_c pour obtenir en sortie du filtre une tension $v_2(t)$ image du mouvement $Z(t)$ et donc de la vibration du sol $z_A(t)$.

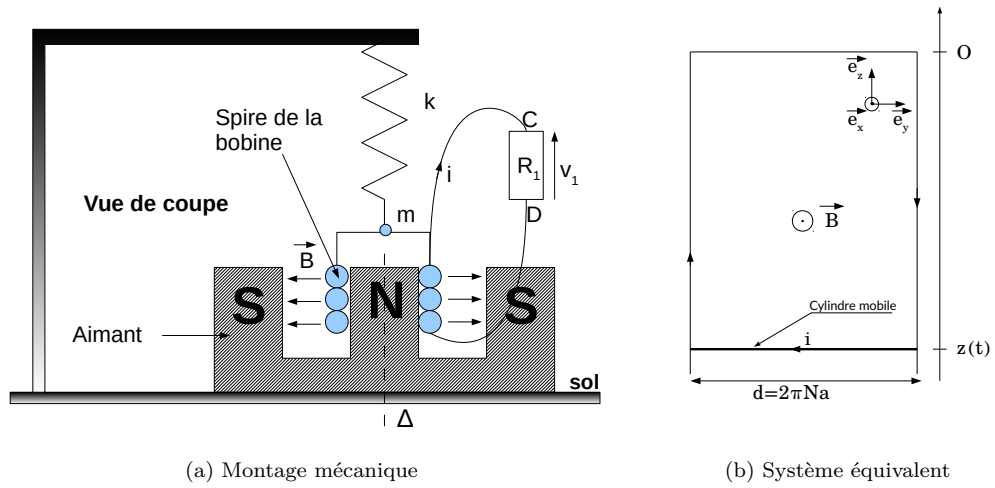


FIGURE 4 – Sismographe avec enregistrement du mouvement par induction électromagnétique

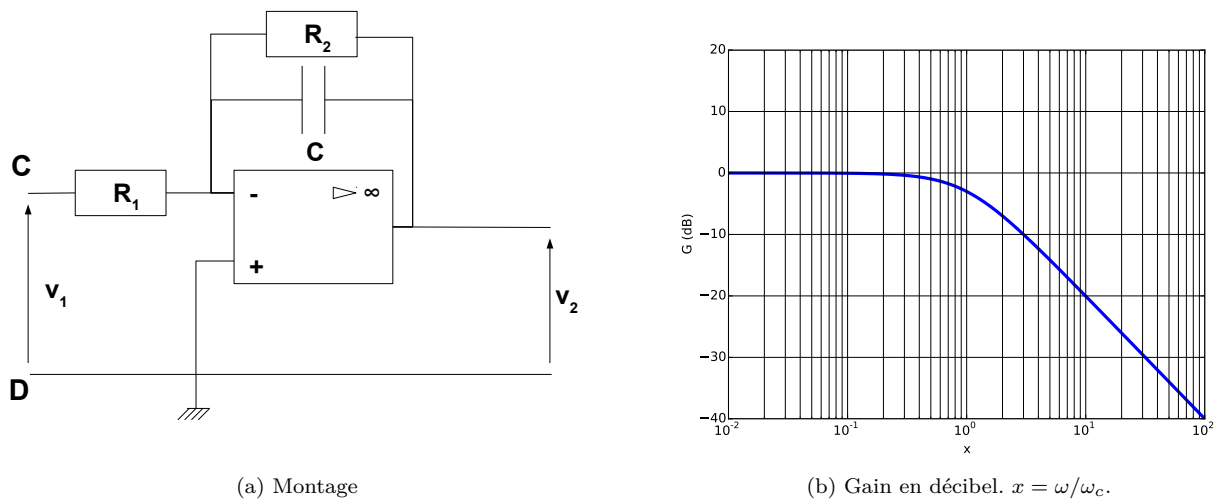


FIGURE 5 – Filtre