

## DM 7

### *Oxydoréduction, Électromagnétisme*

#### Exercice 1 : Corrosion de l'argent

Les objets en argent se recouvrent d'une couche d'un composé noir ou gris foncé de sulfure d'argent  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ . Ce ternissement est dû à la présence de sulfure de dihydrogène gazeux  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'atmosphère, dont une partie peut être dissoute sous forme  $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$  dans un film d'eau naturellement présent à la surface du métal.

On donne :

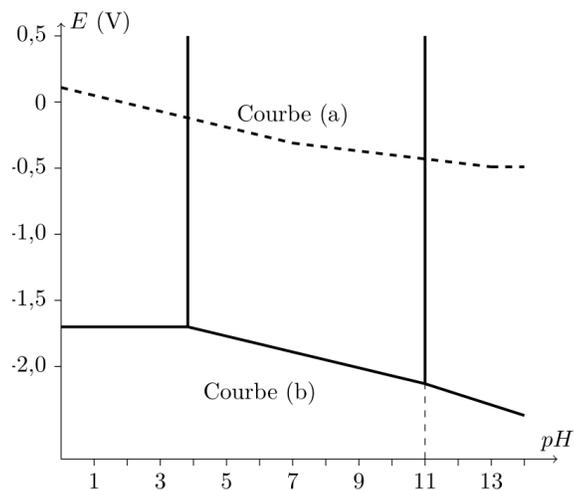
- les potentiels rédox standards des différents couples :  $E^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Ag}_{(aq)}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,8 \text{ V}$  à  $pH = 0$  et à  $298 \text{ K}$
- Les  $pK_a$  successifs du sulfure d'hydrogène :  $pK_{a1} = 7$  (couple  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ) et  $pK_{a2} = 13$  (couple  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ ).
- Le produit de solubilité du sulfure d'argent  $K_s = 10^{-49}$ .

**Q.1** Écrire les deux demies-équations rédox dans lesquelles interviennent les couples de l'eau.

**Q.2** Tracer, en justifiant, le diagramme  $E - pH$  de l'eau pour un  $pH$  compris entre 0 et 14.

Le diagramme  $E - pH$  de l'argent dans une solution de sulfures est donné ci-contre (courbe (a)).

Il a été tracé pour une concentration en soufre dissout 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  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ .



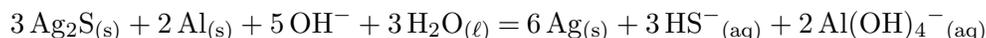
**Q.3** Recopier l'allure de ce diagramme et préciser les domaines de prédominance des deux espèces  $\text{Ag}_{(s)}$  et  $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ .

**Q.4** Expliquer les changements de pente à  $pH = 7$  et  $pH = 13$ . Retrouver par le calcul les valeurs numériques des différentes pentes.

**Q.5** 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  $pH > 13$ .

**Q.6** 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.

On peut lire dans la littérature que l'on peut faire disparaître ce dépôt noir de sulfure d'argent en faisant chauffer une solution aqueuse de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec l'objet à traiter dans une casserole en aluminium. Nous allons vérifier la pertinence de cette affirmation. La réaction concernée serait :



Sur le diagramme  $E - pH$  précédent, on a également tracé le diagramme de l'aluminium (courbe (b)) pour une concentration en ion aluminium de  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces considérées sont :  $\text{Al}_{(s)}$ ,  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-_{(aq)}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)}$ .

- Q.7** Préciser le domaine de prédominance de chaque espèce.
- Q.8** On utilise une solution de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Quel est le  $pH$  de la solution ?  
On donne :  $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$  et  $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .
- Q.9** La réaction proposée pour traiter le métal est-elle réaliste ?

## Exercice 2 : Propagation d'ondes longitudinales dans un plasma

On considère un plasma, électriquement neutre, qui comporte  $N$  ions positifs et  $N$  électrons par unité de volume. Les électrons portent une charge  $-e$  et une masse  $m$ . La permittivité  $\epsilon_0$  et la perméabilité  $\mu_0$  sont celles du vide.

On considère dans un premier temps le volume de plasma compris entre deux plans perpendiculaires à  $(Ox)$  distants de  $h$  entre  $x = 0$  et  $x = h$ . On considérera que  $h$  est beaucoup plus petit que les dimensions du plasma dans les deux autres directions. Les ions sont supposés fixes alors que les électrons peuvent se déplacer suivant l'axe  $(Ox)$ . On perturbe la distribution d'équilibre en déplaçant tous les électrons du volume d'une distance  $\xi$  telle que  $|\xi| \ll h$ .

- Q.1** Montrer qu'il apparaît alors au sein du plasma deux couches chargées dont on donnera la position et l'épaisseur. Faire un dessin dans le cas  $\xi > 0$  et préciser l'expression de la densité volumique de charge pour chaque couche. Idem dans le cas  $\xi < 0$ .
- Q.2** Expliquer pourquoi on peut assimiler ces deux couches à deux plans infinis chargés en surface avec des densités surfaciques de charge  $\sigma$  et  $-\sigma$ , à exprimer en fonction des données du problème.
- Q.3** Déterminer le champ  $\vec{E}$  entre ces deux plans et en déduire l'expression de la force  $\vec{F}$  agissant sur un électron situé entre les deux couches par suite de cette perturbation.
- Q.4** Écrire l'équation différentielle du mouvement d'un électron de ce cylindre dont la position sur l'axe  $(Ox)$  est repérée par  $\xi$  (la position d'équilibre est en  $\xi = 0$ ). Déterminer la pulsation  $\omega_p$  de ces oscillations en fonction de  $N$ ,  $e$ ,  $m$  et  $\epsilon_0$ .

Le plasma est de nouveau à l'équilibre et on se propose maintenant d'étudier la possibilité de propagation dans le plasma d'ondes de la forme :

$$\vec{E}(M, t) = \underline{E}(x, t)\vec{u}_x = E_0 \exp[i(\omega t - kx)] \vec{u}_x$$

$k$  est un réel supposé connu et on cherche l'expression de la pulsation  $\omega(k)$ .

- Q.5** Déterminer l'expression du champ magnétique associé.
- Q.6** Par application du principe fondamental de la dynamique à un électron, déterminer l'expression de la densité volumique de courant  $\vec{j}$  en fonction de  $\underline{E}$ ,  $\omega$  et des constantes définissant le plasma.
- Q.7** À l'aide des équations de Maxwell, montrer que  $\omega$  est ici indépendant de  $k$  et déterminer sa valeur.
- Q.8** Exprimer le vecteur de Poynting  $\vec{\Pi}$ . Que peut-on en conclure ?
- Q.9** Donner l'expression de la densité volumique d'énergie électromagnétique  $u(x, t)$  et de la densité volumique d'énergie cinétique  $e_c(x, t)$  des électrons. Commenter l'expression obtenue pour  $u(x, t) + e_c(x, t)$ .