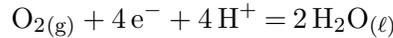


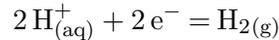
## Correction du DM 7

### Exercice 1 : Corrosion de l'argent

**Q.1** Les couples de l'eau interviennent dans les demies-équation :



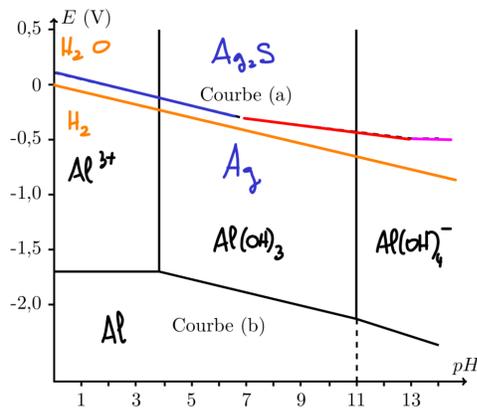
donnant un potentiel  $E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = E^0(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 0,06 \text{pH}$  puis



donnant un potentiel  $E(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = -0,06 \text{pH}$ .

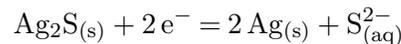
**Q.2** Voir figure ci-dessous.

**Q.3** Dans  $\text{Ag}_{(\text{s})}$ , l'argent est au degré d'oxydation 0 et dans  $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$ , l'argent est au degré d'oxydation +I (le soufre est à -II car plus électronégatif que l'argent), soit le diagramme :



**Q.4** Lors de la modification du  $\text{pH}$ , l'espèce soufrée prédominante change. Ce n'est donc pas tout le temps la même espèce qu'il faut considérer dans l'équation de dissolution de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ainsi :

- pour  $\text{pH} > 13$ ,  $\text{S}^{2-}$  est la forme prédominante, donc l'équilibre s'écrit :



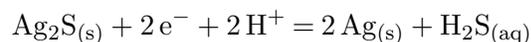
formant une frontière d'équation :  $E = E^0(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) - 0,03 \log \left( \frac{[\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}]}{C^0} \right)$ , soit une pente nulle d'après la convention de tracé.

- pour  $7 < \text{pH} < 13$ ,  $\text{HS}^-$  est la forme prédominante, donc l'équilibre s'écrit :



formant une frontière d'équation :  $E = E^0(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) - 0,03 \log \left( \frac{[\text{HS}_{(\text{aq})}^-]}{C^0} \right) - 0,03 \text{pH}$ , soit une pente de  $-0,03$  d'après la convention de tracé.

- pour  $\text{pH} < 7$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  est la forme prédominante, donc l'équilibre s'écrit :



formant une frontière d'équation :  $E = E^0(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) - 0,03 \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}]}{C^0} \right) - 0,06 \text{pH}$ , soit une pente de  $-0,06$  d'après la convention de tracé.

**Q.5** On a vu que  $E = E^0(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) - 0,03 \log \left( \frac{[\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}]}{C^0} \right)$ , mais on a aussi  $E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]}{C^0} \right)$ .

Comme on se trouve à la frontière, on doit avoir  $[\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}] = C_{tr} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et existence du précipité. L'équilibre  $\text{Ag}_2\text{S} = 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$  étant réalisé sur la frontière, on sait donc que :

$$\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^2 [\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}]}{(C^0)^3} = K_s \implies \frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]}{C^0} = \sqrt{\frac{K_s C^0}{C_{tr}}}$$

Finalement, on obtient  $E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,03pK_s - 0,03 \log \left( \frac{C_{tr}}{C^0} \right) \simeq -0,49 \text{ V}$ .

**Q.6** Les domaines de stabilité thermodynamique de l'argent métallique et du dioxygène sont disjoints donc la réaction est quantitative. Pour  $pH = 8$ , c'est  $\text{HS}^-$  qui est la forme stable du soufre en solution. Les demies-équations mises en jeu sont donc :



soit la réaction :  $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 4\text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{HS}_{(\text{aq})}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$ .

**Q.7** Voir figure ci-dessus. Dans  $\text{Al}_{(\text{s})}$  l'aluminium est au degré d'oxydation 0 et dans  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3_{(\text{s})}$ , il est au degré d'oxydation +III.

**Q.8** On écrit la réaction prépondérante :  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ , de constante  $K = 10^{10,3-14} = 10^{-3,7} \ll 1$ . Cette réaction est très peu favorisée et on atteint donc un équilibre caractérisé par un avancement  $\xi$ . À l'équilibre, on a ainsi :

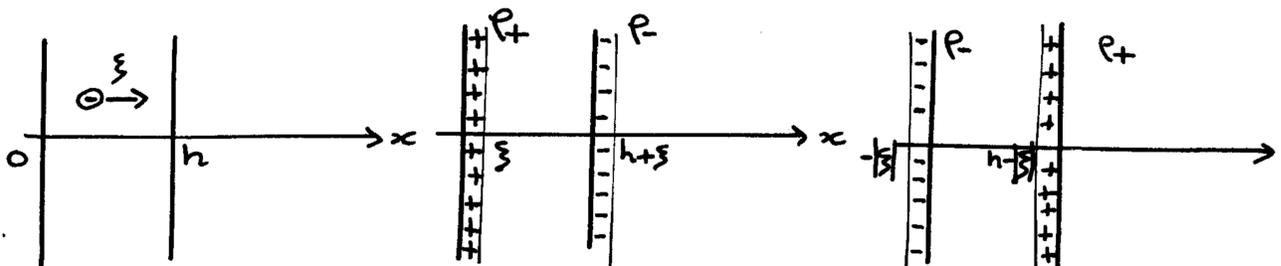
$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}] [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]} = \frac{\xi^2}{c - \xi} \simeq \frac{\xi^2}{c}$$

On trouve donc  $[\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = \xi = \sqrt{cK} = 10^{-2,35} (\ll c)$ , soit  $pH \simeq 11,7$ .

**Q.9** D'après le diagramme, à  $pH = 11,7$  ce sont bien  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{HS}^-$  qui prédominent donc la réaction proposée est bien envisageable.

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

**Q.1** Si on observe une coupe du plasma dans un plan  $(xOy)$  ou  $(xOz)$ , on peut tracer les schéma suivants :



représentant respectivement un déplacement nul, un déplacement  $\xi > 0$  et un déplacement  $\xi < 0$ . Il y a apparition, pour un déplacement non nul, de deux couches chargées positivement ou négativement, avec  $\rho_{\pm} = \pm Ne$ .

**Q.2** Comme  $\xi \ll h$ , l'épaisseur de ces deux couches est négligeable par rapport aux autres dimensions du problème, donc on peut les assimiler à des plans infinis uniformément chargés en surface. La densité surfacique de charge en  $x = 0$  s'écrit alors  $\sigma = +Ne\xi$  (son signe est bien identique à celui de  $\xi$ ) et elle vaut  $-\sigma$  en  $x = h$ .

**Q.3** Le champ électrique est donc celui d'un condensateur plan infini, dont le champ vaut  $\vec{E} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{u}_x = \frac{Ne\xi}{\varepsilon_0} \vec{u}_x$  (on vérifie que ce champ est bien toujours orienté de l'armature positive vers l'armature négative). La force subie par un électron est alors  $\vec{F} = -e\vec{E} = -\frac{Ne^2}{\varepsilon_0} \xi \vec{u}_x$ .

**Q.4** Pour chacun des électrons entre les deux armatures précédentes, on peut écrire le principe fondamental de la dynamique en projection sur l'axe  $(Ox)$  :  $m \frac{d^2\xi}{dt^2} = -\frac{Ne^2}{\varepsilon_0} \xi \implies \frac{d^2\xi}{dt^2} + \omega_p^2 \xi = 0$   
avec  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}$  la pulsation des oscillations (qui est en fait la pulsation plasma!).

**Q.5** On utilise ici la relation de Maxwell-Faraday, qui s'écrit en notation complexe :

$$-ik\vec{u}_x \wedge \vec{E} = -i\omega\vec{B} \implies \vec{B}(M, t) = \vec{0}$$

**Q.6** Un électron n'est donc soumis qu'au champ électrique, soit une force  $\vec{F} = -e\vec{E}(M, t)$  et un PFD qui s'écrit en notation complexe :  $m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}(M, t) \implies \vec{v} = \frac{ie}{m\omega} \vec{E}(M, t) = -\frac{1}{Ne} \vec{j}$ .

Le vecteur densité de courant électrique vaut ainsi :  $\vec{j} = -\frac{iNe^2}{m\omega} \vec{E}(M, t)$ .

**Q.7** On cherche la relation de dispersion. Les équations de Maxwell Faraday et Maxwell flux sont triviales puisque le champ magnétique est nul. L'équation de Maxwell Faraday donne :

$$\vec{0} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \implies i\varepsilon_0 \omega \vec{E} = \frac{iNe^2}{m\omega} \vec{E}$$

soit comme le champ électrique n'est pas nul :  $\omega = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}} = \omega_p$ .

**Q.8** Le champ magnétique étant nul, le vecteur de Poynting également. On en conclut que cette onde ne propage pas d'énergie.

**Q.9** Par définition, la densité volumique d'énergie électromagnétique est donnée par :

$$u(x, t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \|\Re(\vec{E})\|^2 = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz)$$

et la densité volumique d'énergie cinétique des électrons est donnée par :

$$e_c(x, t) = \frac{m}{2} \|\Re(\vec{v})\|^2 = \frac{m}{2} \frac{Ne^2}{m^2 \omega^2} E_0^2 \sin^2(\omega t - kz) = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2 \sin^2(\omega t - kz)$$

On remarque que  $u(x, t) + e_c(x, t) = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2 = cste$ , ce qui signifie que l'échange d'énergie entre l'onde et le plasma se fait sans pertes. On vient de voir que le champ électrique accélère les électrons. Ces charges accélérées forment des dipôles oscillant (voir le dernier chapitre d'électromagnétisme), qui vont à leur tour générer un champ électrique et ainsi de suite.