

Concours Centrale-Supélec 2011

Physique Chimie MP (annulée)

4 heures

Calculatrices autorisées

Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données.

L'étude de la physique des instruments de musique est un domaine de recherches contemporaines particulièrement riches par les techniques et les thèmes abordés. Cette recherche ne date pas d'hier et d'immenses figures de la physique (Helmholtz, Raman, ...) se sont penchées sur les problèmes qu'ils posent.

On se propose d'illustrer ceci en trois parties indépendantes : la **partie I** traite du mouvement d'une corde de violon mise en mouvement par le frottement d'un archet; la **partie II** s'intéresse à l'étude par interférométrie holographique du corps du violon; enfin la **partie III** aborde sous l'angle de la chimie, la restauration de certains instruments.

I Étude du mouvement de la corde frottée

II Étude de vibrations par interférométrie holographique

III Chimie et restauration des instruments de musique

On donne $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et à 298 K, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.

III.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 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de façon à obtenir une concentration constante en H_2S dissous de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il se forme un composé solide de sulfure d'argent Ag_2S selon la réaction : $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.

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 $pAg = -\log[\text{Ag}^+] = 15,8$.

III.A.1) Comment peut-on avoir accès expérimentalement à la valeur de pAg ? Proposer un montage expérimental.

III.A.2) Calculer le produit de solubilité K_s du sulfure d'argent Ag_2S .

III.B – Corrosion de l'argent

Les instruments à vent en laiton (saxophone par exemple) sont recouverts d'une fine couche d'argent en surface qui se ternit avec le temps. Il se forme un composé noir ou gris foncé de sulfure d'argent. 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 : $\text{H}_2\text{S}_{(g)} = \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$.

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

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

III.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 le diagramme $E = f(pH)$ de l'eau de $pH = 0$ à $pH = 14$.
- Préciser les propriétés oxydo-réductrices de l'eau pour chaque domaine délimité dans le diagramme.

III.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 **figure 1** (courbe (a)). Il a été tracé pour une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces de l'argent prises en compte sont : $\text{Ag}_{(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.

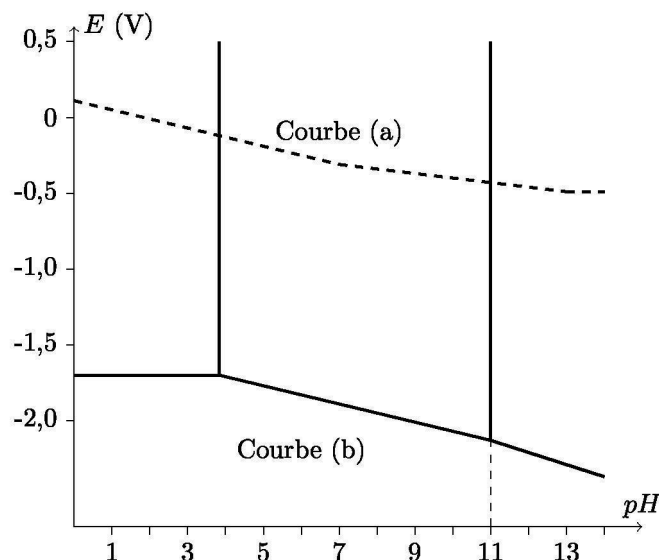
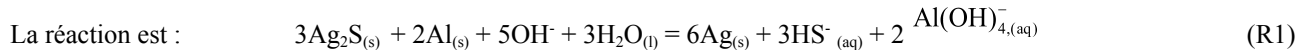


Figure 1

- Recopier l'allure de ce diagramme sur votre copie et préciser les domaines de prédominance des deux espèces $\text{Ag}_{(s)}$ et $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.
- Comment expliquer les changements de pente? 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 $\text{pH} > 13$.
- En utilisant le diagramme, 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.

III.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.



Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{Al}_{(s)}$		28,3
$\text{Al}(\text{OH})^-_{4,(aq)}$	-1490,3	117,2
$\text{Ag}_{(s)}$		42,5
$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	-33	144

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{HS}^-_{(aq)}$	-17,6	62,8
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,2	69,9
OH^-	-230	-10,8

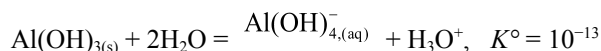
III.C.1) En utilisant les données thermodynamiques ci-dessus, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (R1) à 298 K.

III.C.2) Donner la valeur numérique de $\ln(K^\circ)$, K° représentant la constante d'équilibre de la réaction (R1) à 298 K.

III.C.3) D'un point de vue thermodynamique, la réaction (R1) est-elle favorisée par une température élevée ? Commenter.

III.C.4) Sur le diagramme E - pH donné **figure 1**, on a également tracé le diagramme E - pH de l'aluminium (courbe (b)). Il est tracé pour une concentration en ion aluminium de 10^{-2} mol . L⁻¹ en l'absence de phase solide.

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



- Préciser sur votre diagramme (cf. question **III.B.2.a**), le domaine de prédominance de chaque espèce.
- On utilise une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $c = 0,1$ mol . L⁻¹. Quel est le pH de la solution ?

pK_a des couples du CO_2 : $\text{pK}_{a1}(\text{CO}_{2(aq)}, \text{HCO}_3^-) = 6,3$; $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

- La réaction (R1) est-elle réaliste ? Justifier en utilisant le diagramme E - pH .

d) Le potentiel standard à 298 K et à $pH = 0$ pour le couple $\text{Al}(\text{OH})_{4,\text{(aq)}}^- / \text{Al}_{\text{(s)}}$ est $E_1^\circ(\text{Al}(\text{OH})_{4,\text{(aq)}}^- / \text{Al}_{\text{(s)}}) = -1,2 \text{ V}$ 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 : $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{(s)}} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Ag}_{\text{(s)}} + \text{HS}_{\text{(aq)}}^- + \text{H}_2\text{O}$ vaut $E_2^\circ = -0,28 \text{ V}$.

On donne le produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$.

En déduire la valeur de $\ln(K^\circ)$, K° représentant la constante d'équilibre de la réaction (R1) à 298 K. Comparer avec la valeur obtenue à la question **III.C.2**

... FIN ...