

PREMIERE PARTIE : L'argent en solution aqueuse – Centrale MP 2011 (extrait)**Les données nécessaires à la résolution se trouvent en fin d'énoncé (page 7)**

L'argent est un métal à la fois précieux et industriel. Le nom scientifique vient du latin « *argentum* » qui dérive du mot grec « *ἀργός* » signifiant « blanc étincelant ». On le trouve à l'état natif ainsi qu'associé à d'autres éléments comme par exemple le soufre dans le minerai appelé argentite de formule Ag_2S . C'est ce minerai qui servait à préparer autrefois l'argent par mise en fusion puis oxydation du sulfure à l'air.

Actuellement on obtient principalement l'argent comme sous-produit de la préparation d'autres métaux comme le plomb, le cuivre ou l'or. Une grande partie de l'argent provient également du recyclage comportant divers procédés comme l'électrolyse.

II.A – Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode a pour but de déterminer la concentration des ions chlorure dans le lait. Il s'agit d'un dosage indirect qui utilise les ions argent Ag^+ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions Ag^+ et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

Première étape — Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.

Deuxième étape — Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SCN}^-_{(aq)}$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(s)}$.

Troisième étape — Repérage de la fin de précipitation de $\text{AgSCN}_{(s)}$ grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de Fe(III), qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate SCN^- , un complexe de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Protocole

On dissout une masse $m = 6,33$ g de poudre de lait dans $V_S = 100$ mL d'eau tiède. On ajoute $V_1 = 50$ mL de solution de nitrate d'argent à la concentration $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis on procède à la minéralisation. Le milieu est rendu acide par ajout de $V_2 = 10$ mL d'acide nitrique.

On prélève $V_0 = 50$ mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La couleur rose saumon apparaît pour un volume $V_{eq} = 20$ mL de thiocyanate d'ammonium versé.

II.A.1) Parmi les différents volumes à prélever, quels sont ceux qui doivent être mesurés de façon précise ? Quelle verrerie doit-on utiliser dans ce cas ?

II.A.2) Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.

II.A.3) La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.

II.A.4) La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En considérant que la concentration **totale** en indicateur coloré est sensiblement constante et égale à $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer la concentration en ions Ag^+ à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?

II.A.5) Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume $V_0 = 50$ mL, puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse $m = 6,33$ g de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg de Cl^- dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

II.B – Diagramme E-pH

Étudions ici le système eau-argent-cyanure à l'aide des diagrammes E-pH.

On donne sur la **figure 1** le diagramme E-pH de l'argent en présence de cyanure et pour les conventions de tracé suivantes : $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{CN}^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

C_{Ag^+} représente la concentration totale en Ag(I), sous toutes ses formes, en solution et C_{CN^-} la concentration totale en cyanure, sous toutes ses formes, en solution.

On a superposé le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'argent.

II.B.1) Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces HCN et CN^- en solution aqueuse.

II.B.2) On cherche à justifier l'allure du diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré. On part d'une solution très acide d'ions Ag^+ et on augmente progressivement le pH. On note pH_1 le pH à partir duquel précipité de cyanure d'argent $\text{AgCN}_{(s)}$ apparaît et pH_2 le pH à partir duquel le précipité disparaît. On cherche à retrouver, par le calcul, les valeurs de pH_1 et pH_2 du diagramme E-pH donné **figure 1**.

Le précipité apparaît pour une valeur de pH_1 telle que $0 < \text{pH}_1 < 1$. En utilisant la réponse à la **question II.B.1**, écrire la réaction de précipitation du cyanure d'argent. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A et K_{S4} puis calculer numériquement sa valeur. En déduire pH_1 .

II.B.3) Le précipité disparaît pour une valeur de pH_2 telle que $3 < \text{pH}_2 < 4$. Sous quelle forme majoritaire se trouve Ag(I) dans la solution? Écrire l'équation de dissolution du précipité en faisant intervenir les espèces majoritairement présentes. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A , K_{S4} et β_2 puis calculer numériquement sa valeur.

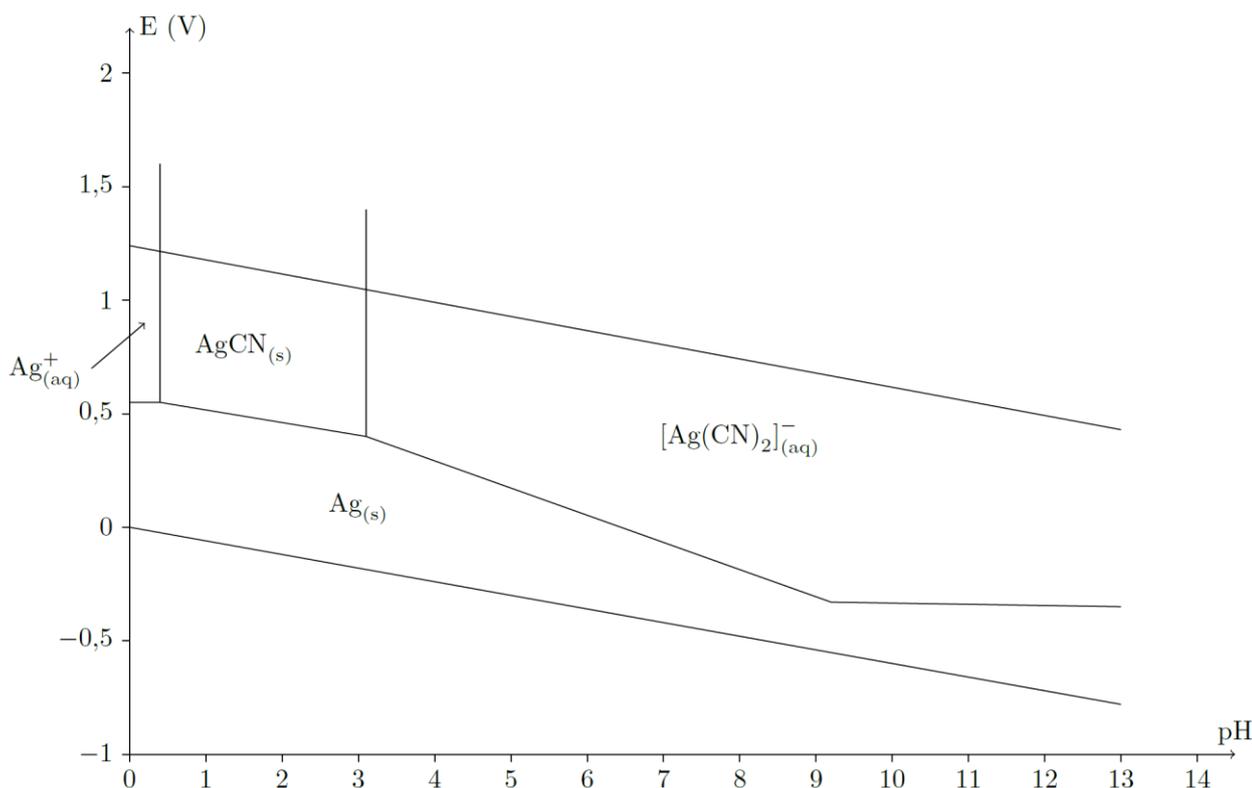


Figure 1 Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré

II.B.4) Écrire l'équation de conservation de matière du cyanure en ne considérant que les espèces majoritaires à pH_2 . Déterminer l'expression littérale de pH_2 en fonction de K_{S4} , β_2 , K_A , C_{Ag^+} et C_{CN^-} puis calculer la valeur de pH_2 . Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.B.5) On s'intéresse maintenant au potentiel du système $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$. On considère les 4 domaines de pH suivants : $\text{pH} \leq \text{pH}_1$, $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$, $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_A$, $\text{p}K_A \leq \text{pH}$.

On considère le domaine où $\text{pH} \leq \text{pH}_1$. Écrire la demi-équation électronique correspondant au système $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$. Exprimer la relation de Nernst correspondante puis calculer le potentiel redox du couple. Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.B.6) On considère ensuite le domaine où $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$. Écrire la demi-équation électronique en considérant les espèces cyanurées qui prédominent dans ce domaine. Exprimer littéralement la relation de Nernst pour ce couple et montrer que le potentiel redox s'exprime par une fonction affine du pH et en déduire la valeur de la pente.

II.B.7) On considère le domaine où $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_A$. Répondre aux mêmes questions qu'au **II.B.6**.

II.B.8) Pour $\text{pH} > \text{p}K_A$, donner les espèces prédominantes puis écrire la demi-équation électronique. En déduire la valeur de la pente et comparer à celle donnée par le diagramme.

II.B.9) On a superposé les diagrammes E-pH de l'argent et de l'eau. On s'intéresse à l'oxydation de l'argent par le dioxygène en milieu cyanuré basique à $\text{pH} > 9,3$.

Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment la superposition des diagrammes E-pH nous permet-elle de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorisée ?

II.C – Traitements de surface en orfèvrerie : argentage et traitements des bains contenant des cyanures

L'argenture est le dépôt d'une couche d'argent sur un support quelconque. En orfèvrerie on réalise l'argenture de pièces métalliques grâce à une électrolyse. L'anode est une plaque d'argent tandis que la cathode est constituée de la pièce à argenter (le plus souvent constituée d'un alliage). Le bain d'argentage est obtenu en mélangeant du cyanure d'argent $\text{AgCN}_{(s)}$ et du cyanure de potassium en solution. La dissolution du cyanure d'argent en présence de cyanures conduit, comme cela a été vu précédemment, au complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Nous considérerons que le bain d'argenture a la composition suivante : la concentration en complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ est égale à $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration en CN^- à $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.C.1) Quel est le pH du bain d'argenture ?

II.C.2) Donner les équations des réactions électroniques possibles à l'anode ? À la cathode ? On fera dans chaque cas intervenir les espèces prédominantes en solution.

II.C.3) L'électrolyse peut être qualifiée d'électrolyse à « anode soluble ». En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

II.C.4) On réalise l'argenture d'un seau à champagne de surface $S = 780 \text{ cm}^2$ avec un dépôt d'épaisseur $e = 10 \text{ } \mu\text{m}$. L'intensité I du courant d'électrolyse est de 45 A et la tension U aux bornes des électrodes est de $0,80 \text{ V}$. Le rendement de l'électrolyse est de 96% .

Calculer la durée minimale de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique consommée.

DEUXIEME PARTIE : MODELISATION FREQUENTIELLE DE DIPOLES

MINES PSI 2009 (extrait)

I. — Étude d'un circuit à amplificateur opérationnel

Dans tout le problème, on suppose que la seule cause de fonctionnement en régime non-linéaire d'un amplificateur opérationnel est la saturation de sa tension de sortie : les tensions de saturation sont supposées opposées et notées V_{sat} et $-V_{sat}$.

I.A. — Étude d'un dipôle

On considère le circuit de la figure 1 dans lequel l'amplificateur opérationnel est supposé idéal.

□ 1 — Dans l'hypothèse d'un fonctionnement idéal de l'amplificateur opérationnel en régime linéaire, déterminer l'impédance d'entrée $Z_e = V_e/I_e$ du circuit de la figure 1. Tracer la partie de la caractéristique $V_e = f(I_e)$ en régime linéaire : on exprimera les limites du domaine de validité de V_e en fonction de V_{sat} , R_2 et R_3

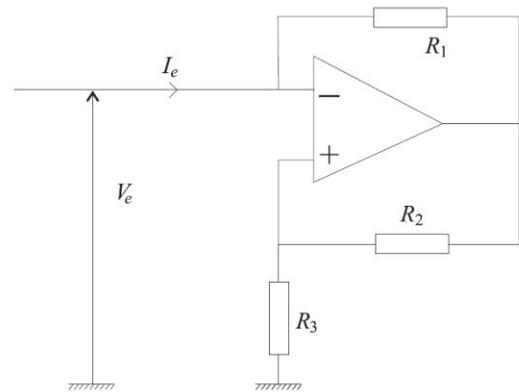


FIG. 1 – Montage à amplificateur

□ 2 — Compléter la caractéristique $V_e = f(I_e)$ du circuit de la figure 1 dans les régions qui correspondent à un fonctionnement non-linéaire de l'amplificateur opérationnel : on donnera les expressions $V_e = f(I_e)$ correspondantes en justifiant précisément les domaines de V_e sur lesquels elles sont valides. On précisera les points remarquables.

I.B. — Visualisation expérimentale de la caractéristique du dipôle

On considère à présent le montage de la figure 2. Ce dernier est celui de la figure 1 auquel on a rajouté une résistance R_g et un générateur de fonction idéal qui délivre une tension $E(t)$.

Lorsque la tension du générateur est continue $E(t) = E_0 = \text{cste}$, le couple (V_e, I_e) prend la valeur (V_{e0}, I_{e0}) . Ce point de la caractéristique $V_e = f(I_e)$ est appelé *point de fonctionnement* du circuit.

L'amplificateur opérationnel est encore supposé idéal.

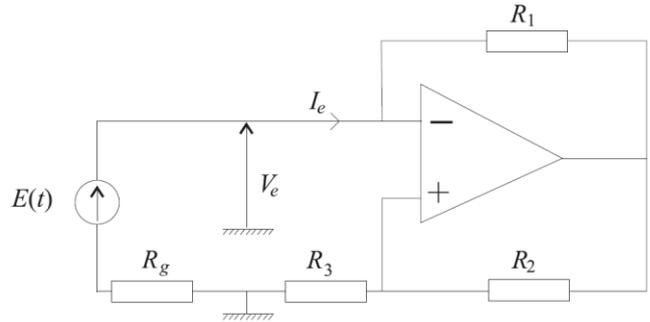


FIG. 2 – Montage avec entrée

❑ 3 — Indiquer comment le montage de la figure 2 permet une visualisation à l'oscilloscope de la caractéristique $V_e = f(I_e)$: on précisera les branchements à effectuer et les éventuelles précautions matérielles à prendre.

❑ 4 — Étudier en fonction de la valeur de R_g , les différentes possibilités pour le point de fonctionnement du circuit dans le cas $E_0 = 0V$.

I.C. — Stabilité du point de fonctionnement

Lorsque l'on réalise expérimentalement le montage de la figure 2 avec $E = 0V$ et $R_g < R_1 R_3 / R_2$, on constate que le point de fonctionnement du montage se trouve arbitrairement soit en un point $M(I_{e01}, V_{e01})$ associé à un courant I_{e01} négatif, soit en un point $P(I_{e02}, V_{e02})$ associé à un courant I_{e02} positif. Ces deux points sont distincts et présentent la propriété d'être symétriques l'un de l'autre par rapport à l'origine O du plan (I_e, V_e) .

❑ 5 — Dans quel régime se trouve l'amplificateur opérationnel si le point de fonctionnement du montage est situé en M ou en P ? On justifiera la réponse en précisant les coordonnées de ces points.

Pour expliquer que les seuls points de fonctionnement accessibles soient les points M ou P lorsque $R_g < R_1 R_3 / R_2$ et $E = 0V$, on ne peut plus supposer que l'amplificateur opérationnel soit de gain infini. Dans le régime linéaire, on peut le modéliser comme indiqué sur la figure 3 : les courants d'entrée i_+ et i_- sont toujours nuls, mais $\varepsilon(t) = V_+ - V_- \neq 0$. Dans ce régime et pour des signaux sinusoïdaux, on peut modéliser l'amplificateur opérationnel par une relation entre les représentations complexes de $\varepsilon(t)$ et $V_S(t)$:

$$\underline{V}_S(j\omega) = \frac{A_0}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}} \underline{\varepsilon}(j\omega)$$

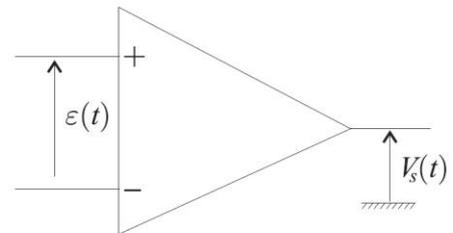


FIG. 3 – Amplificateur opérationnel réel

❑ 6 — Rappeler les ordres de grandeurs des constantes A_0 et $f_0 = \omega_0 / 2\pi$ pour un amplificateur opérationnel usuel. En utilisant la modélisation de l'amplificateur opérationnel définie par la figure 3, établir l'équation différentielle vérifiée en régime linéaire par le courant $I_e(t)$ du montage de la figure 2 dans le cas où $E(t) = 0V$. On utilisera les paramètres A_0 , ω_0 , R_g , R_1 et $A = R_3 / (R_2 + R_3)$.

❑ 7 — En prenant en compte le fait que $AA_0 \gg 1$, montrer que, l'équation différentielle de la question 6 permet de justifier l'observation expérimentale relative aux points de fonctionnement. Expliquer qualitativement, comment s'établit le basculement vers M ou P .

I.D. — Réalisation d'un oscillateur

L'amplificateur opérationnel est à nouveau supposé idéal. On adjoint maintenant au circuit de la figure 1 une résistance R , un condensateur C et une bobine idéale d'inductance L pour obtenir le montage de la figure 4.

❑ 8 — Écrire l'équation différentielle régissant le courant I_e traversant la résistance R en supposant que le circuit de la figure 1 soit modélisable en première approximation par un dipôle d'impédance Z_e calculée à la question 1.

❑ 9 — À quelle condition le montage de la figure 4 est-il le siège d'une oscillation purement sinusoïdale ? Que vaut alors la fréquence f_c d'oscillation ? La condition précédente n'étant jamais rigoureusement réalisable expérimentalement, indiquer à quelle condition on constate effectivement le démarrage d'une oscillation.

❑ 10 — En fait, la bobine présente dans le montage de la figure 4 est une bobine à air de résistance r_b et d'inductance L . Quelle est l'origine physique du terme de résistance r_b ?

On constate expérimentalement que la valeur de la résistance r_b de la bobine à air dépend de la pulsation ω du courant sinusoïdal qui la parcourt. Dans un domaine de basse et moyenne pulsation, la dépendance fréquentielle de r_b s'écrit :

$$r_b(\omega) = r_0 (1 + \alpha \omega^2) \quad (1)$$

Typiquement, pour une bobine à air d'inductance égale à 100 mH comprenant 1000 spires réparties sur plusieurs couches, la loi précédente est très bien vérifiée pour $\omega < 2,00 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$; on trouve expérimentalement $r_0 = 92,0 \Omega$ et $\alpha = 5,00 \times 10^{-10} \text{ s}^2$.

❑ 11 — Comment pourrait-on, à l'aide du montage de la figure 4, valider la dépendance quadratique en la pulsation de $r_b(\omega)$? On décrira avec soin le protocole expérimental proposé. Estimer la variation relative de la résistance r_b de la bobine à air précédente composée de 1000 spires pour des pulsations variant de 0 à $2,00 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$.

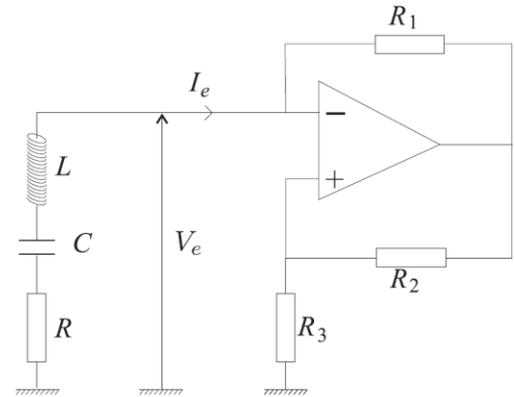


FIG. 4 — Oscillateur à amplificateur opérationnel

I.E. — Modélisation électrocinétique de la bobine

On souhaite traduire le comportement fréquentiel de la bobine de la figure 4 par la modélisation électrocinétique de la figure 5. On fixe $r_0 = 92,0 \Omega$, $L = 100 \text{ mH}$, le paramètre de cette modélisation étant l'expression et la valeur de la résistance R_p .

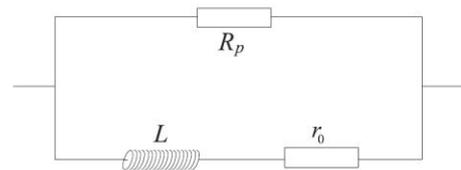


FIG. 5 — Bobine réelle

❑ 12 — Montrer que, sous les hypothèses $r_0 \ll R_p$ et $L^2 \omega^2 \ll R_p^2$, la loi expérimentale de l'équation (1) est compatible avec l'impédance complexe $\underline{Z}(\omega)$ du dipôle de la figure 5. On exprimera R_p en fonction de α , r_0 et L et on calculera sa valeur numérique. Vérifier a posteriori les hypothèses de calcul pour des pulsations variant de 0 à $2,00 \times 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$.

❑ 13 — On considère le montage de la figure 4. Écrire l'équation différentielle régissant le courant I_e en supposant toujours que le circuit de la figure 1 soit modélisable en première approximation par un dipôle d'impédance Z_e calculée à la question 1 mais en remplaçant la bobine idéale par sa modélisation électrocinétique définie à la figure 5. Cette équation différentielle sera établie sans faire les hypothèses de la question 12.

□ **14** — Simplifier l'équation différentielle de la question 13 en considérant que simultanément $r_0 \ll R_p$ et $(R + Z_e) \ll R_p$. On présentera l'équation simplifiée sous la forme

$$L \frac{d^2 I_e}{dt^2} + R_T \frac{dI_e}{dt} + \frac{1}{C} I_e = 0 \quad (2)$$

dans laquelle on exprimera R_T en fonction de R, Z_e, r_0, R_p, L et C . Donner l'expression du coefficient de qualité Q et de la pulsation propre ω_0 du circuit $R_T L C$ série équivalent à celui de la figure 4.

□ **15** — Dans le cas $R_T < 0$ et $R_T^2 < 4L/C$, exprimer la solution générale de l'équation différentielle (2) en fonction de Q et ω_0 . Tracer l'allure de $I_e(t)$ correspondante. Que se passe-t-il lorsque $R_T \rightarrow 0^-$? Interpréter alors l'expression de R_T à l'aide de l'équation (1).

I.F. — Stabilisation de l'amplitude des oscillations

□ **16** — On considère encore le montage de la figure 4. Dans le cas où la bobine à air est une inductance idéale L , comment se réécrit l'équation différentielle (2) ? Que vaut alors R_T ? Dans quel type d'oscillations se trouve l'amplitude du courant I_e si $R_T < 0$?

□ **17** — On constate expérimentalement que sous la condition $R_T < 0$, une oscillation d'amplitude constante apparaît après un régime transitoire. Quelle est l'origine physique de la limitation de l'amplitude des oscillations ? Cette limitation apparaît-elle dans l'équation différentielle de la question 16 ?

□ **18** — Afin de mieux comprendre le mécanisme de stabilisation de l'amplitude des oscillations, on se propose de tenir compte du caractère non-linéaire de la caractéristique $V_e = f(I_e)$ établie dans la question 2. Pour ce faire, on modélise cette caractéristique par un polynôme du troisième degré passant par les zéros de la caractéristique et ayant même pente à l'origine : déterminer dans ces conditions l'expression de V_e en fonction de I_e .

□ **19** — Réécrire l'équation différentielle régissant le courant $I_e(t)$ en incorporant l'expression de la caractéristique déterminée dans la question précédente. Interpréter qualitativement la stabilisation de l'amplitude de $I_e(t)$.

Valeurs numériques

	Élément argent	Élément chlore
Numéro atomique	$Z_{\text{Ag}} = 47$	$Z_{\text{Cl}} = 17$
Masse molaire	$M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique	$\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Charge de l'électron

$$q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Constante d'Avogadro

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante molaire des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Composition de l'air

20% O₂, 80% N₂

À $T = 298 \text{ K}$ on a :

Produits de solubilité des solides ou gaz

$\text{AgCl}_{(s)}$	$K_{S1} = 10^{-9,80}$
$\text{AgSCN}_{(s)}$	$K_{S2} = 10^{-12,0}$
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	$K_{S3} = 10^{-38,0}$
$\text{AgCN}_{(s)}$	$K_{S4} = 10^{-15,9}$
$\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2(aq)}$	$K_{diss} = 10^{-1,4}$

p*K*_A des couples acide-base

HCN/CN^-	$\text{p}K_A = 9,30$
$\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-$	$\text{p}K_{A1} = 6,40$
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{p}K_{A2} = 10,3$

Constantes de formation β des complexes

$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$\log \beta = 2,90$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\log \beta_2 = 21,1$

Produit ionique de l'eau

$$K_e = 1,00 \times 10^{-14}$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction E°

$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$	$E_1^\circ = +0,800 \text{ V}$
$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$E_2^\circ = +1,23 \text{ V}$
$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	$E_3^\circ = 0,00 \text{ V}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$