

# PROBLEME 1 : DES CORDES

## Partie I : Corde tendue : équation d'onde, cordes stationnaires et cordes agitées

1°) On néglige le poids de chaque tronçon de corde devant les forces de tension. En effet, à l'équilibre, la corde est quasi-rectiligne.

2°) On notera que ce que l'énoncé appelle  $\vec{T}$  est la force de tension de type  $\vec{T}_d$ , que l'on note aussi parfois  $\vec{T}_{+,-}$ . Dans l'approximation des petits mouvements que l'on fait,  $T_x = T \cos \alpha \simeq T$ , à l'ordre 1 en  $\alpha$ .

3°) On applique le principe fondamental de la dynamique (et plus précisément le théorème de la résultante dynamique) à une longueur  $ds$  de la corde, dans le référentiel terrestre supposé galiléen :  $\mu ds \frac{\partial^2 \vec{z}}{\partial t^2} = -\vec{T}(x, t) + \vec{T}(x + dx, t)$ .

En projetant sur l'axe  $(Ox)$ , cela donne  $-T_x(x, t) + T_x(x + dx, t) = 0$ , ce qui montre que  $T_x$  ne dépend pas de  $x$ . On peut ajouter que  $T_x$  ne dépend pas du temps non plus puisque l'on étudie les petits mouvements, donc la longueur de la corde ne varie quasiment pas au cours du temps, donc la tension en son sein non plus.

Et, d'après la question précédente,  $T_x \simeq T$ , donc la norme  $T$  de la tension dans la corde est une constante du problème.

4°) On reprend l'équation vectorielle précédente mais cette fois on la projette selon  $(Oz)$ . Et en développant  $\sin \alpha$  à l'ordre 1 en  $\alpha$ ,  $\mu ds \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -T \alpha(x, t) + T \alpha(x + dx, t)$ . Et puisque  $ds \simeq dx$ , on obtient  $\mu \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = T \frac{\partial \alpha}{\partial x}$ . De plus,  $\alpha \simeq \tan \alpha = \frac{\partial z}{\partial x}$ , d'où

$$\text{finalement : } \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \text{ avec } c = \sqrt{\frac{T}{\mu}}.$$

Du point de vue dimensionnel,  $[T] = M \cdot \frac{L}{T^2}$  et  $[\mu] = \frac{M}{L}$ , donc  $[c] = \frac{L}{T}$ , ce qui est bien homogène à une vitesse.

De plus, on voit que la célérité est d'autant plus grande que la corde est plus tendue, ou moins massive, ce qui est logique : plus c'est tendu, plus le mouvement d'un brin se transmet vite au suivant. Et plus c'est inerte, plus le brin sollicité met de temps à se déplacer et donc à transmettre le mouvement.

5°) Le terme  $f(ct - x)$  correspond à une onde plane progressive se propageant dans le sens des  $x$  croissants, et  $g(ct + x)$  correspond à une onde plane progressive se propageant dans le sens des  $x$  décroissants.

6°)

a) Les conditions aux limites de la corde sont  $z(0, t) = 0$  et  $z(L, t) = 0$ .

b) On en déduit  $(A + B)e^{j\omega t} = 0$  et  $(Ae^{-j\omega L/c} + Be^{j\omega L/c})e^{j\omega t} = 0$ , d'où  $B = -A$  et  $2B \sin\left(\frac{\omega L}{c}\right) = 0$ . La solution  $A = B = 0$  étant sans intérêt (pas d'onde), on en déduit  $\sin\left(\frac{\omega L}{c}\right) = 0$ , puis  $\omega_n = \frac{n\pi c}{L}$ ;  $f_n = \frac{nc}{2L}$ .

On sait juste de  $A$  et de  $B$  qu'ils sont opposés, donc de même amplitude et déphasés de  $\pi$ .

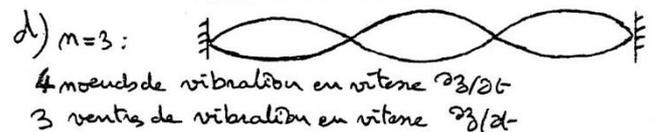
Ainsi, par un choix judicieux de l'origine des temps, on peut les choisir tous les deux réels, avec  $A > 0$  :

$$z(x, t) = A \cos\left(\omega t - \frac{\omega x}{c}\right) - A \cos\left(\omega t + \frac{\omega x}{c}\right), \text{ que l'on peut aussi écrire } z(x, t) = 2A \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\omega x}{c}\right).$$

C'est une onde plane stationnaire harmonique. Elle ne se propage pas.

c) La plus petite valeur permise pour la fréquence  $f_1$  est la fréquence fondamentale. Les suivantes sont les harmoniques.

d) La solution correspondant à  $n = 3$  est décrite ci-contre.



## Partie II - Corde composée : conditions de passage.

7°) L'onde transmise s'écrit  $z_t(x, t) = \frac{A}{c_2} \exp\left(j\omega\left(t - \frac{x}{c_2}\right)\right)$  et l'onde réfléchie  $z_r(x, t) = \frac{A}{c_1} \exp\left(j\omega\left(t + \frac{x}{c_1}\right)\right)$ . Elles sont de même pulsation que le signal incident du fait de la linéarité de l'équation de d'Alembert.

8°) À la frontière des deux milieux, les grandeurs continues sont :

- la position  $z$ , car les deux cordes sont reliées ;
- l'angle d'inclinaison  $\alpha$ , donc  $\frac{\partial z}{\partial x}$ , car il n'y a pas de masse locale au point de raccord, donc on peut utiliser le principe des actions réciproques et affirmer que les deux forces de tension sont de même direction (car opposées).

9°) La continuité de la position s'écrit  $z_i(0, t) + z_r(0, t) = z_t(0, t)$  et conduit à  $\frac{A}{c_1} + \frac{A}{c_1} = \frac{A}{c_2}$ .

La seconde s'écrit  $\frac{-j\omega A_i}{c_1} + \frac{j\omega A_r}{c_1} = \frac{-j\omega A_t}{c_2}$ , d'où  $\frac{A}{c_1} - \frac{A}{c_1} = \frac{c_1}{c_2} \frac{A}{c_1}$ .

En combinant les deux équations, on obtient  $\frac{A_r}{A_i} = \frac{c_2 - c_1}{c_2 + c_1}$  et  $\frac{A_t}{A_i} = \frac{2c_2}{c_2 + c_1}$ .

On définit le coefficient de réflexion par  $r = \frac{z_r(0,t)}{z_i(0,t)}$ , d'où  $r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{c_2 - c_1}{c_2 + c_1} = \frac{\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2}}{\sqrt{\mu_1} + \sqrt{\mu_2}}$ .

On définit le coefficient de transmission par  $t = \frac{z_t(0,t)}{z_i(0,t)}$ , d'où  $t = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2c_2}{c_2 + c_1} = \frac{2\sqrt{\mu_1}}{\sqrt{\mu_1} + \sqrt{\mu_2}}$ .

**Premier cas particulier :**  $\mu_2 = \mu_1$ . Cela donne  $r = 0$  et  $t = 1$ . Il n'y a pas d'onde réfléchie, ce qui est normal car les deux cordes sont identiques.

**Second cas particulier :**  $\mu_2 = 0$ . Cela donne  $r = 1$  et  $t = 2$ . Ceci correspond à un bout de corde libre. L'onde réfléchie revient sans se retourner.

**Troisième cas particulier :**  $\mu_2 = \infty$ . Cela donne  $r = -1$  et  $t = 0$ . Ceci correspond à un bout de corde fixe (la corde 2 est assimilable à un mur). L'onde réfléchie revient en se retournant.

10°) On considère  $A_i = A$ .

Puisque  $\mu_1 > \mu_2$ , on a  $0 < r < 1$ , et  $\tau > 1$ .

Pour  $z < 0$ , on peut écrire  $z(x, t) = A \cos\left(\omega t - \frac{\omega x}{c_1}\right) + rA \cos\left(\omega t + \frac{\omega x}{c_1}\right)$ , d'où :

$$z(x, t) = A(1 - r) \cos\left(\omega t - \frac{\omega x}{c_1}\right) + 2rA \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\omega x}{c_1}\right) \text{ (onde stationnaire plus onde progressive)}$$

Pour  $z > 0$ ,  $z(x, t) = \tau A \cos\left(\omega t - \frac{\omega x}{c_2}\right)$  (onde progressive seule).

11°) On peut faire les analogies suivantes entre les cordes et les lignes bifilaires :

Corde	Ligne électrique
$-T \frac{\partial z}{\partial x}$ c'est-à-dire $-T_z$	$v$
$\frac{\partial z}{\partial t}$ c'est-à-dire $v_z$	$i$
$c = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$	$C = \frac{1}{\sqrt{L\Gamma}}$
$\mu$	$\Lambda$
$T$	$\frac{1}{\Gamma}$

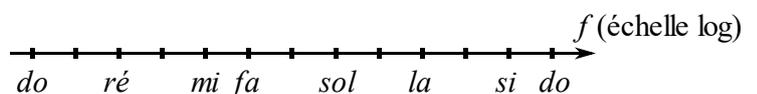
En effet,  $T_z = T \sin \alpha \approx T \tan \alpha = T \frac{\partial z}{\partial x}$ , et en dérivant son opposé par rapport au temps on obtient  $\frac{\partial}{\partial t}(-T_z) = -T \frac{\partial v_z}{\partial x}$ .

Et le théorème de la résultante dynamique appliqué au brin de corde s'écrit après projection :  $-\mu \frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\partial(-T_z)}{\partial x}$ .

Et, comme pour les lignes, on peut poser  $Z_c = \frac{-T_z}{v_z}$ , d'où  $Z_c = \mu c = \sqrt{\mu T}$ .

#### Partie IV - Application aux cordes de guitare.

12°) Compte tenu des indications de l'énoncé, on peut faire un dessin de la répartition des notes d'une octave (ci-contre).



Tout d'abord, la densité de l'acier étant notée  $d$ , la masse volumique de l'acier est  $\rho = d\rho_{eau}$  et la masse linéique est

$$\mu = \rho S = \frac{\rho \pi D^2}{4}$$

La corde la plus aigüe est la numéro 6 (mi 3) :  $f_{61} = f_{mi\ 3}$  ; or,  $\frac{f_{la\ 3}}{f_{mi\ 3}} = 2^{(5/12)}$ , d'où  $f_{61} = 440 \times 2^{(-5/12)} = 330 \text{ Hz}$ .

$$\text{De plus, } f_{61} = \sqrt{\frac{T_6}{\rho S_6}} \times \frac{1}{2L}, \text{ d'où } T_6 = 4\rho S_6 L^2 f_{61}^2 \text{ puis } T_6 = 100 \text{ N}, \text{ puisque le diamètre est de 0,3 mm.}$$

13°) a) Les barrettes sont disposées orthogonalement au manche et donc aux cordes pour pouvoir réduire les longueurs de toutes les cordes, afin de changer les notes. Si toutes les cordes sont réduites dans le même rapport, les 6 fréquences fondamentales sont modifiées mais restent dans le même rapport les unes par rapport aux autres.

b) On veut  $f'_{61} = 440 \text{ Hz} = f_{61} \times 2^{(5/12)}$ , donc il faut  $\frac{c_6}{2L'} = \frac{c_6}{2L} \times 2^{(5/12)}$ , d'où  $L' = L \times 2^{(-5/12)} = 48,1 \text{ cm}$ .

Il faut donc une barrette à  $d = L - L' = 16,1 \text{ cm}$  de la première.

14°) a) Pour avoir un son "harmonique", c'est-à-dire purement sinusoïdal, il faudrait parvenir, en grattant la corde, à n'exciter qu'un seul mode propre, ce qui est impossible en pratique car les conditions initiales sont trop difficiles à réaliser. On voit bien ici sur le relevé 1 qu'on n'a pas une sinusoïde pure. Ce n'est donc pas un son harmonique.

b) Relevés 1 et 2 : la raie la plus haute correspond à une fréquence d'environ 400 Hz, ce qui est bien en accord avec le relevé temporel sur lequel on perçoit, surtout vers la fin, une forme un peu sinusoïdale, de période de l'ordre de 2,5 ms.

On voit également sur le spectre que la fréquence fondamentale est de l'ordre de 80 Hz, ce qui correspond à la pseudo-enveloppe du relevé temporel. C'est donc bien un  $mi_1$ , de fréquence  $f_{mi_1} = 440 \times 2^{(-29/12)} = 82,4$  Hz.

On peut ajouter que l'harmonique 5 est assez fort, sans doute parce qu'on a frappé la corde près de la table, à environ  $L/10$ , qui serait ainsi un ventre de mouvement.

En frappant près de la rosace, à  $L/4$ , on favoriserait l'harmonique 2, soit environ 160 Hz.

On voit que la guitare n'est pas bien accordée car le fondamental  $f_{11}$  devrait être à 82,4 Hz, et il est à moins de 80 Hz, puisque  $5f_1 < 400$  Hz.

## Pb n°2

### Partie I

1. a) La loi de Fourier s'écrit :  $\vec{j}_{cd} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}T}$ .

b) Il n'y a pas ici de terme de création. En dimension 1, en appelant  $x$  l'axe unique selon lequel se fait la diffusion, le premier principe de la thermodynamique appliqué à une tranche de matériau de section  $s$  et d'épaisseur  $dx$  s'écrit  $dU = \delta Q$ , en négligeant les variations de volume, d'où :

$$\rho s dx c_v dT = j_{cd}(x) s dt - j_{cd}(x + dx) s dt \text{ puis } \frac{\partial j_{cd}}{\partial x} + \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = 0. \text{ Puis (loi de Fourier) } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

2. a) En régime stationnaire, l'équation précédente donne  $\frac{d^2 T}{dx^2} = 0$ , donc  $\frac{\partial T}{\partial x}$  ne dépend pas de  $x$ , ce qui revient bien à dire que  $\vec{j}_{cd}$  ne dépend pas de  $x$ , puisqu'ici  $\vec{j}_{cd} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \vec{u}_x$ .

b) La température est ici dans chaque couche une fonction affine de  $x$  :  $T_{c1}(x) = \alpha_1 x + \beta_1$  dans la couche 1 et  $T_{c2}(x) = \alpha_2 x + \beta_2$  dans la couche 2. Les conditions aux limite en  $x = 0$ ,  $x = a$  et  $x = a + d$  permettent de trouver ces 4 coefficients :  $T_{c1}(x) = \frac{T_m - T_1}{a} x + T_1$  et  $T_{c2}(x) = \frac{T_2 - T_m}{d} (x - a) + T_m$ .

3. a) Il y a continuité du flux thermique à l'interface entre les deux plaques (l'énergie thermique qui traverse la première ne peut pas aller ailleurs que dans la seconde). Il vient  $s \left( -\lambda \frac{\partial T_{c1}}{\partial x} \right) = s \left( -\lambda_0 \frac{\partial T_{c2}}{\partial x} \right)$  puis  $\lambda \frac{T_1 - T_m}{a} = \lambda_0 \frac{T_m - T_2}{d}$  et enfin  $\lambda = \lambda_0 \frac{T_m - T_2}{T_1 - T_m} \frac{a}{d}$ .  
 b) App. Num.  $\lambda = 1,6 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ .

4. Le flux thermique vers la droite à travers la première couche est  $\phi_{cd1} = \lambda \frac{T_1 - T_m}{a} s$ , donc la résistance thermique de la première couche est  $R_{th1} = \frac{T_1 - T_m}{\phi_{cd1}} = \frac{a}{\lambda s}$ . De la même façon,  $R_{th2} = \frac{d}{\lambda_0 s}$ .  
 Numériquement,  $R_{th1} = 0,76 \text{ K.W}^{-1}$  et  $R_{th2} = 0,19 \text{ K.W}^{-1}$ .

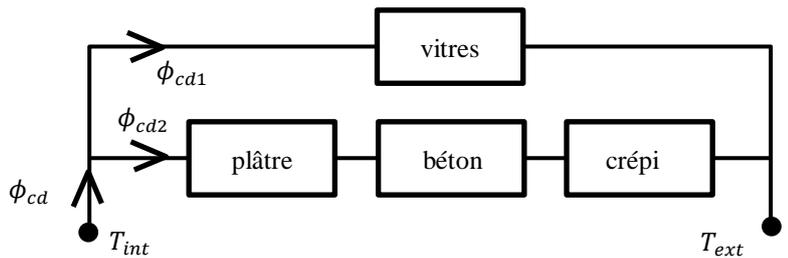
### Partie II

1. a) Schéma électrique équivalent :

b) La puissance des fuites thermiques à travers les surfaces vitrées est :

$$\phi_{cd1} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{thv}} \text{ avec } R_{thv} = \frac{L_v}{\lambda_p S_v}.$$

App. Num.  $\phi_{cd1} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ W}$ .



c) Puissance des fuites thermiques à travers les murs :  $\phi_{cd2} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{thp} + R_{thb} + R_{thc}} = \frac{(T_{int} - T_{ext}) S_m}{\frac{L_p}{\lambda_p} + \frac{L_b}{\lambda_b} + \frac{L_c}{\lambda_c}} = 5,8 \text{ kW}$ .

d) La puissance du système de chauffage nécessaire pour maintenir dans l'appartement une température, non pas de  $T_{int} = 20^\circ\text{C}$  comme dans la question précédente mais de  $T'_{int} = 25^\circ\text{C}$  (identique à celle des appartements voisins) est  $\phi'_{cd} = (T'_{int} - T_{ext}) \left[ \frac{1}{R_{thv}} + \frac{1}{R_{thp} + R_{thb} + R_{thc}} \right]$ .

$$\phi'_{cd} = 0,16 \text{ MW}$$

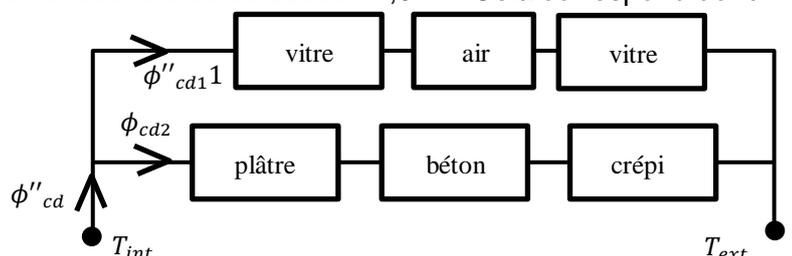
2. Le nouveau schéma de principe est le suivant :

a) On nous donne la résistance thermique d'une couche d'air de section  $1,0 \text{ m}^2$ . Cela correspond donc à  $R_{thas} = \frac{L_a}{\lambda_a \cdot 1}$ . Pour avoir la résistance thermique de la couche d'air, il faut donc

**diviser** la valeur donnée par la surface  $S_v$  des ouvertures vitrées :  $R_{tha} = \frac{L_a}{\lambda_a S_v}$ .

$$R_{tha} = \frac{R_{thas}}{S_v}$$

App Num :  $R_{tha} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ K.W}^{-1}$ .



b) Le flux thermique conductif  $\phi_{cd2}$  est le même qu'à la question 1.c. En revanche, le flux à travers les vitres va être bien diminué par rapport à la question 1.b, en raison du double-vitrage.

$$\phi''_{cd} = (T_{int} - T_{ext}) \left[ \frac{1}{2R_{thv} + R_{tha}} + \frac{1}{R_{thp} + R_{thb} + R_{thc}} \right] \quad \text{Numériquement, } \phi''_{cd} = 9,4 \text{ kW}.$$

**Partie III**

a) Parois sphériques ; le système de **coordonnées sphériques** est le plus adapté au problème. Les conditions aux limites c'est-à-dire les températures sur les sphères de rayon  $a$  et  $a + b$  admettent une invariance par rotation autour de leur centre. Il n'y a donc pas de raison pour qu'il en soit autrement dans l'épaisseur du mur. Ainsi, en coordonnées sphériques,  $T = T(r)$ .

Par suite, en appliquant la loi de Fourier, on a dans la base vectorielle des coordonnées sphériques :  $\vec{j}_{cd} = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial T}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi \right)$ , donc  $\vec{j}_{cd} = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \vec{u}_r \right)$ , ce qui prouve que  **$\vec{j}_{cd}$  est radial**. De plus, l'énergie thermique s'écoule des hautes températures vers les basses, donc  **$\vec{j}_{cd}$  est selon  $+\vec{u}_r$** .

b) Puisque  $T$  ne dépend que de  $r$ , **il en est de même** pour  $j_{cd} = -\lambda \frac{dT}{dr}(r)$ .

c) Si on appelle  $\phi_{cd1}$  et  $\phi_{cd2}$  les flux thermiques conductifs à travers ces surfaces sphériques orientées de façon fuyante par rapport à l'origine  $O$  du repère, on peut dire que  **$\phi_{cd1} = \phi_{cd2}$** . En effet, on est en régime **stationnaire** (puisque les conditions aux limites sur les parois sont indépendantes du temps, depuis très longtemps), et il n'y a **pas de terme de création**. Le vecteur densité de flux thermique conductif  **$\vec{j}_{cd}$  est donc à flux conservatif**.

d) On sait déjà que  $\vec{j}_{cd} = j_{cd}(r) \vec{u}_r$ .

$$\phi_{cd1} = \iint_{\text{sphère } r_1} \vec{j}_{cd} \cdot d\vec{S} = \iint_{\text{sphère } r_1} j_{cd}(r_1) \vec{u}_r \cdot dS \vec{u}_r = \iint_{\text{sphère } r_1} j_{cd}(r_1) dS = j_{cd}(r_1) \iint_{\text{sphère } r_1} dS = j_{cd}(r_1) 4\pi r_1^2$$

De même,  $\phi_{cd2} = j_{cd}(r_2) 4\pi r_2^2$ .

Puisqu'on a vu que  $\phi_{cd1} = \phi_{cd2}$ , il vient  $r_1^2 j_{cd}(r_1) = r_2^2 j_{cd}(r_2)$ , et ceci pour  $r_1$  et  $r_2$  quelconques compris entre  $a$  et  $a + b$ . On en déduit que  $j_{cd}$  est une fonction de  $r$  en  $\frac{1}{r^2}$  :  **$j_{cd}(r) = \frac{A}{r^2}$** ,  $A$  étant une constante.

e) La loi de Fourier donne alors  $\frac{A}{r^2} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\lambda \frac{dT}{dr}$ , et après intégration,  $T(r) = \frac{A}{\lambda r} + B$ . On utilise alors les conditions aux limites :  $T_{int} = \frac{A}{\lambda a} + B$  et  $T_{ext} = \frac{A}{\lambda(a+b)} + B$ .

Il vient  $\lambda(T_{int} - T_{ext}) = A \left( \frac{a+b-a}{a(a+b)} \right)$  puis  $A = \frac{\lambda a(a+b)(T_{int} - T_{ext})}{b}$  et  $B = T_{int} - \frac{(a+b)(T_{int} - T_{ext})}{b}$ .

Finalement,  $T(r) = T_{int} + \frac{a(a+b)(T_{int} - T_{ext})}{br} - \frac{(a+b)(T_{int} - T_{ext})}{b}$ , ou  **$T(r) = T_{int} + (T_{ext} - T_{int}) \left( \frac{a+b}{b} \right) \left( \frac{r-a}{r} \right)$** .

Le vecteur densité de courant thermique est  **$j_{cd}(r) = \frac{\lambda a(a+b)(T_{int} - T_{ext})}{br^2}$** .

f) La résistance thermique est  $R_{th} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{\phi_{cd}} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{j_{cd}(r_2) 4\pi r_2^2}$ , d'où  **$R_{th} = \frac{b}{4\pi \lambda a(a+b)}$** .

**Problème 3 CCINP PSI 2022**

**Q1.** Nombre d'oxydation du chrome dans les espèces chromées :

<b>+VI</b> pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{CrO}_4^{2-}$	<b>+III</b> pour $\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$
<b>+II</b> pour $\text{Cr}^{2+}$	<b>0</b> pour $\text{Cr}(\text{s})$

Pour savoir quelle est l'espèce acide et quelle est l'espèce basique entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $\text{CrO}_4^{2-}$ , le plus simple est de s'appuyer sur la réaction donnée à la question Q3 :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ .

**$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  libère des protons  $\text{H}^+$ , c'est un acide** ;  $\text{CrO}_4^{2-}$  est la base conjuguée.

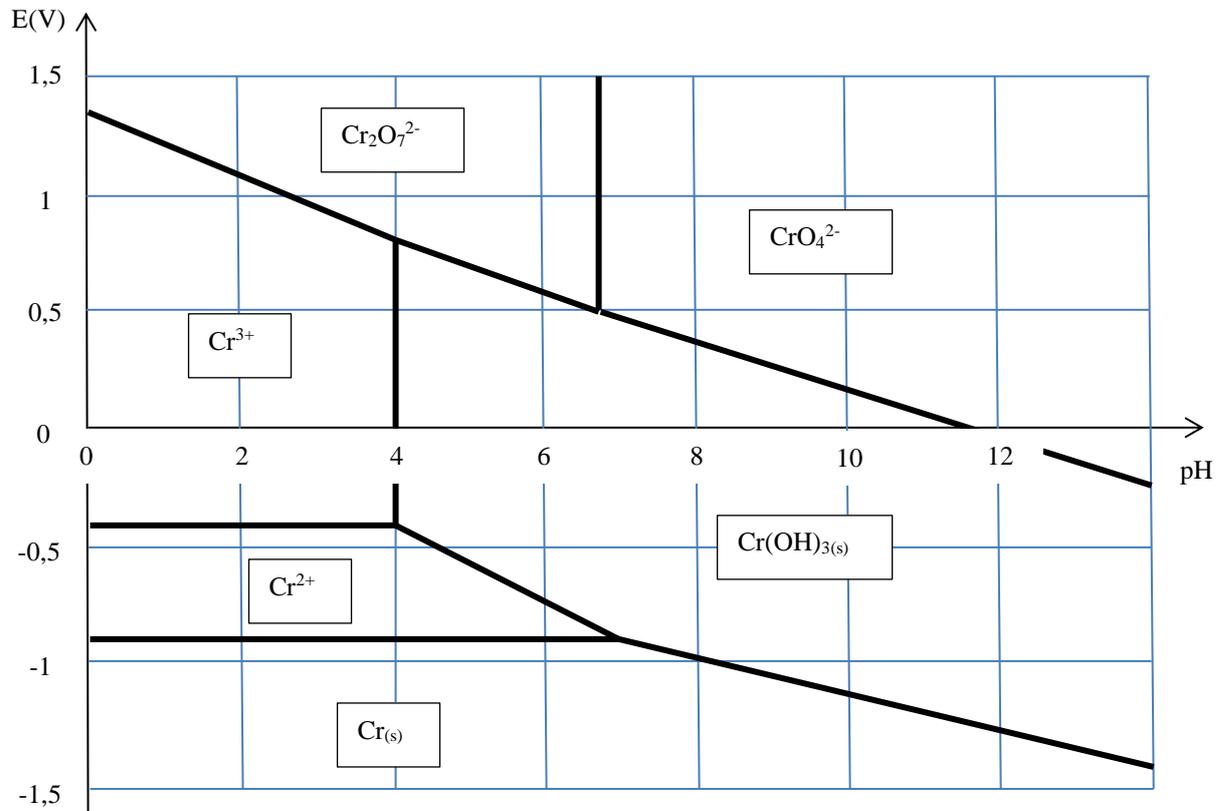
**Diagramme complété** : voir plus loin

**Q2.** pH de début de précipitation de  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  : **c'est la frontière verticale pH = 4**.

Sur cette frontière :  $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Cr}^{3+}] = c_{tra} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ . A l'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'écrit :

$$K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{c_{ref}^4} = 10^{-1} * 10^{-30} = \mathbf{10^{-31}}$$



**Q3.** A l'équilibre chimique,  $K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] c_{ref}^3}$

A la frontière entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , on a :  $\text{pH} = 6,7$  soit  $[\text{H}^+] = 10^{-6,7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Et l'égalité de quantité de l'élément chrome de part et d'autre donne :  $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]$ .

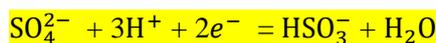
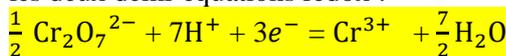
Du fait que la concentration totale en élément chrome dissous est limitée à  $c_{tra} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on a, sur la frontière,  $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

D'où  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

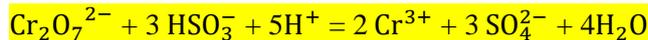
$$K_1 = \frac{(5 \cdot 10^{-2})^2 * (10^{-6,7})^2}{25 \cdot 10^{-3}} = \frac{(25 \cdot 10^{-4}) * (10^{-6,7})^2}{25 \cdot 10^{-3}} = 10^{-14,4}$$

$\text{p}K_1 = 14,4$ .

**Q4.** Pour trouver et équilibrer la réaction rédox globale, la meilleure méthode consiste à chercher, pour commencer, les deux demi-équations rédox :



Puis on fait une combinaison linéaire des deux  $\frac{1}{2}$  réactions de manière à éliminer les  $e^-$  :



A l'équilibre :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]^2 c_{ref}^{6,5}} = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^3}{[\text{HSO}_3^-] c_{ref}^3}$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{H}^+]^9}{[\text{HSO}_3^-]^3}$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) = 0,01 \log(K_2)$$

$$\log(K_2) = \frac{E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-)}{0,01}$$

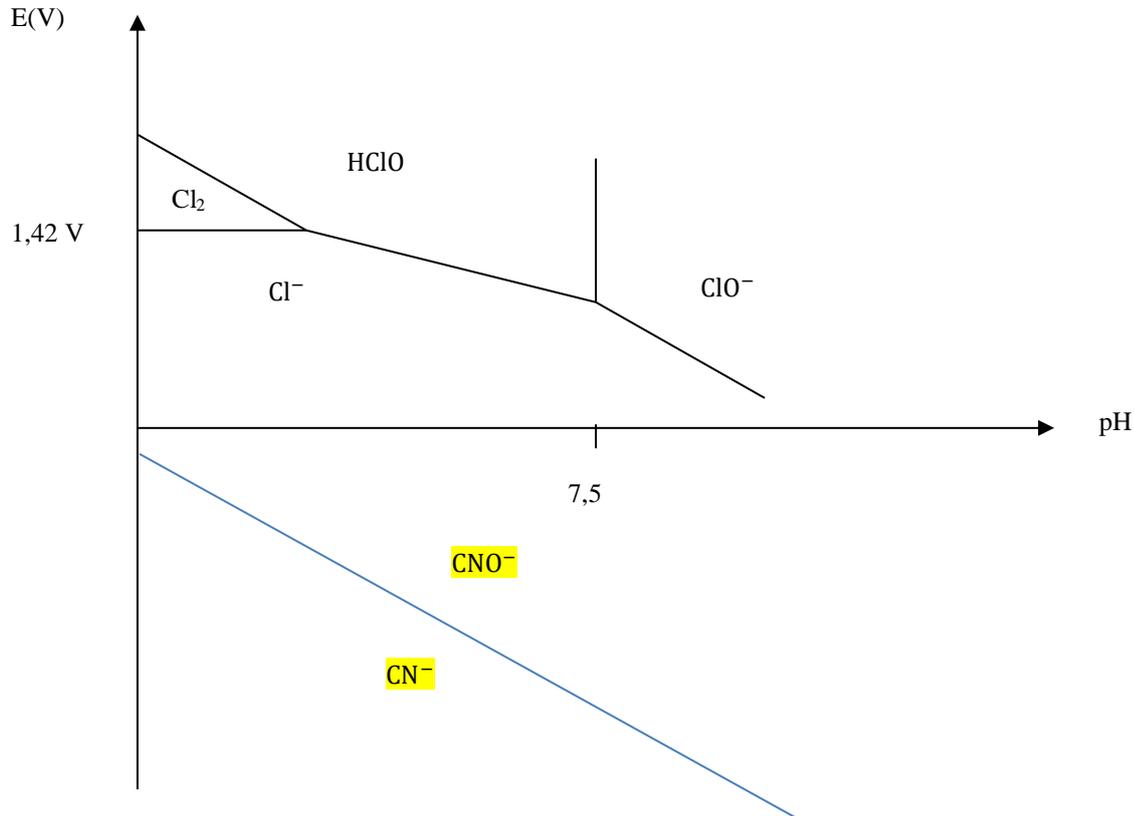
$$\log(K_2) = \frac{1,33 - 0,17}{0,01} = 116$$

$K_2 = 10^{116} \gg \gg 1$ . La réaction est quasi-totale.

**Q5.** Il nous faut superposer le diagramme E-pH du chlore et celui du cyanure.

Ce dernier est très simple : la demi-réaction rédox est :  $\text{CNO}^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Le potentiel de Nernst associé est  $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{CNO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{CN}^-]} \right)$ . Et sur la frontière,  $[\text{CNO}^-] = [\text{CN}^-]$ , donc  $E = E^0 - 0,06 \text{ pH} = -0,13 - 0,06 \text{ pH}$ .



Les domaines de prédominance de  $\text{CN}^-$  et  $\text{ClO}^-$  sont disjoints, donc  $\text{ClO}^-$  (bon oxydant car placé au-dessus d'une droite située haut) oxyde  $\text{CN}^-$  (bon réducteur car au-dessous d'une droite située bas) de façon quasi-totale suivant la réaction :  $\text{CN}^- + \text{ClO}^- = \text{CNO}^- + \text{Cl}^-$  (règle du gamma très favorable).

**Q6.** Point de vue thermodynamique : En acidifiant,  $\text{ClO}^-$  se transforme pour commencer, en  $\text{HClO}$ . Puis, lorsque le pH devient faible (inférieur à environ 2, cf diagramme E-pH), les domaines de prédominance de  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  sont disjoints. Il y a média-mutation de  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  en  $\text{Cl}_2$ .



Qui provient de  $\text{HClO} + e^- + \text{H}^+ = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  et  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- = \text{Cl}^-$

$\text{Cl}_2$  est très toxique, il ne faut pas acidifier une solution d'eau de Javel.