

**Pb n°1 : Techniques de contrôle non destructif****Onde ultrasonore et barre métallique****A / Etude de la barre en traction**

□ A.1-  $F = YS \frac{\Delta L}{L}$  de la forme  $F = K_{eq} \Delta L$  avec  $K_{eq} = \frac{YS}{L}$ .

□ A.2- App num :  $K_{eq} = \frac{2,1 \cdot 10^{11} \cdot 5,10^{-4}}{0,5} = 2,1 \cdot 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\Delta L = \frac{F}{K_{eq}} = \frac{10^4}{2,1 \cdot 10^8} = 48 \mu\text{m}$

□ A.3- Dans  $d^3$ , il y a 1 atome, donc  $nd^3 = 1$ .

□ A.4- On peut remplacer deux ressorts identiques parallèles de raideur  $K$  par un seul de raideur  $K_p = 2K$ , puisque l'allongement est le même pour les trois ressorts, et la force dans le ressort équivalent est la somme des forces dans chacun des deux autres.

On peut remplacer deux ressorts identiques de raideur  $K$ , en série, par un seul de raideur  $K_s = K/2$ , puisque la force de tension est la même pour les trois ressorts, et les allongements des deux ressorts s'ajoutent pour donner celui du ressort unique.

Le nombre de ressorts en série par chaîne est  $N_s = L/d$ . Le nombre de ressorts en parallèle est  $N_p = S/d^2$ .

□ A.5- Compte tenu des formules établies à la question précédente, on a  $K_{eq} = \frac{K \cdot S}{L \cdot d}$ , donc  $K_{eq} = K \frac{S}{Ld}$ .

D'après le A.3,  $Y = \frac{K_{eq} L}{S}$ , d'où  $Y = \frac{K}{d}$ .

**B / Chaîne infinie d'oscillateurs**

□ B.1- En isolant l'atome de rang  $q$ , dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, et en lui appliquant la relation fondamentale de la dynamique puis en la projetant selon  $Ox$ , on obtient le résultat classique du cours :

$$m\ddot{u}_q = K(u_{q+1} - u_q) - K(u_q - u_{q-1}), \text{ soit encore } \ddot{u}_q + 2\omega_0^2 u_q = \omega_0^2 (u_{q+1} + u_{q-1}).$$

□ B.2- On remplace dans l'équation différentielle  $u_q$  par  $A \cos(\omega t - kqd)$  et on obtient

$$(2\omega_0^2 - \omega^2) A \cos(\omega t - kqd) = A \omega_0^2 (\cos(\omega t - kqd - kd) + \cos(\omega t - kqd + kd)),$$

soit :  $(2\omega_0^2 - \omega^2) \cos(\omega t - kqd) = 2\omega_0^2 \cos(\omega t - kqd) \cos(kd)$

Puisque ceci doit être vrai à tout instant  $t$ , on en tire :  $(2\omega_0^2 - \omega^2) = 2\omega_0^2 \cos(kd)$ , ou encore  $\omega^2 = 4\omega_0^2 \sin^2\left(\frac{kd}{2}\right)$ , que l'on peut

écrire :  $\omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{kd}{2}\right) \right|$ .

On voit bien que  $\omega$  ne peut dépasser la pulsation de coupure donnée par  $\omega_c = 2\omega_0$ .

App num :  $K = Yd = 2,1 \cdot 10^{11} \cdot 228 \cdot 10^{-12} = 48 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\omega_c = 2 \sqrt{\frac{K}{M/N_A}} = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ .

□ B.3-  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(qd, t) + 2\omega_0^2 u(qd, t) = \omega_0^2 \left[ u(qd, t) + d \frac{\partial u}{\partial x}(qd, t) + \frac{1}{2} d^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(qd, t) \right] + \left[ u(qd, t) - d \frac{\partial u}{\partial x}(qd, t) + \frac{1}{2} d^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(qd, t) \right]$ , qui se simplifie en l'équ. de d'Alembert :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(qd, t) = \omega_0^2 d^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(qd, t), \text{ avec une célérité } V = \omega_0 d = d \sqrt{\frac{K}{m}} = \sqrt{\frac{Yd^3}{m}} = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}.$$

La solution générale de cette équation de d'Alembert 1D peut s'écrire sous la forme :  $u(x, t) = f(t - x/V) + g(t + x/V)$ , c'est-à-dire la somme de 2 ondes planes progressives se propageant en sens inverse parallèlement à  $Ox$ .

Une onde est progressive si la vibration se répète identique à elle-même en se déplaçant dans l'espace à la célérité  $V$ .

Application numérique :  $V = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} = 5,2 \text{ km/s}$ .

□ B.4- Une tranche de longueur  $dx$  de la barre contient  $\frac{S}{d^2}$  chaînes, et est équivalente à une masse  $\frac{S}{d^2} \frac{dx}{d} m$  et un ressort de raideur  $\frac{S}{d^2} \frac{d}{dx} K$

L'énergie cinétique de cette tranche est ainsi  $\frac{1}{2} \rho S dx \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2$ , ou

$$\delta E_c = \frac{s}{d^2} \frac{1}{2} \left( \frac{dx}{d} m \right) \left( \frac{\partial u}{\partial t} (x, t) \right)^2 = \frac{Sm}{2d^3} dx A^2 \omega^2 \sin^2(\omega t - \omega x/V), \text{ et l'énergie potentielle :}$$

$$\delta E_p = \frac{s}{d^2} \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dx} K \right) \left( \frac{\partial u}{\partial x} (x, t) dx \right)^2, \text{ le terme élevé au carré représentant l'allongement de cette tranche } dx.$$

On a donc :  $\delta E_p = \frac{1}{2} (SK/d) \left( \frac{\partial u}{\partial x} (x, t) \right)^2 dx = \frac{SK}{2d} \frac{A^2 \omega^2}{V^2} \sin^2(\omega t - \omega x/V) dx$  Or,  $\frac{K}{V^2 d} = \frac{m}{d^3}$ . On voit donc que pour toute tranche, on a à tout instant égalité entre les deux :  $\delta E_p = \delta E_c$ , il y a équipartition de l'énergie dans le cas d'une onde OPPH.

La contrainte de traction subie par l'acier en tout point de la barre est  $\sigma(x, t) = Y \frac{\partial u}{\partial x} (x, t)$ .

On en déduit  $\frac{\partial \sigma}{\partial t} (x, t) = Y \frac{\partial v}{\partial x} (x, t)$ . On pourrait d'ailleurs utiliser cette relation pour introduire l'impédance acoustique de la barre.

Puisque l'onde considérée ici est harmonique, on a même en notation complexe :  $j\omega \underline{\sigma} = -\frac{j\omega}{V} Y \underline{v}$ , soit  $\underline{\sigma} = -\frac{Y}{V} \underline{v}$ . Et en

repassant aux expressions réelles :  $\sigma = -\frac{Y}{V} v$ .

□ **B.5**- La puissance surfacique transportée par cette onde est celle communiquée par une tranche  $dx$  à celle qui lui est accolée par la droite. C'est donc le produit de la force surfacique exercée par une tranche sur sa voisine de droite, multipliée par la vitesse de l'interface selon  $Ox$ . Telle qu'elle a été définie, la contrainte de traction  $\sigma$  est la force surfacique exercée par une tranche sur sa voisine de gauche, d'où la nécessité du signe  $-$ .

$$D'où  $P(x, t) = \frac{Y}{V} v^2(x, t) = \frac{Y}{V} A^2 \omega^2 \sin^2(\omega t - x/V)$ , et la moyenne :  $\langle P \rangle = \frac{Y}{2V} A^2 \omega^2$ . A.N.  $\langle P \rangle = 80 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ .$$

$$L'énergie totale moyenne emmagasinée par unité de longueur est :  $\frac{dE}{dx} = 2 \frac{Sm}{2d^3} A^2 \omega^2 \frac{1}{2} = 7,7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-1}$ .$$

□ **B.6**- On calcule les coefficients énergétiques de réflexion et transmission à l'interface acier-air :  $T = 3,9 \cdot 10^{-5}$  et  $R = 1 - T \approx 1$ . Quasiment toute l'énergie est réfléchiée à l'extrémité de la barre.

## C / Fréquences propres d'une barre

□ **C.1**- La solution  $u_i(x, t) = f_i(x)g_i(t)$  est ce qu'on appelle un mode propre, c'est-à-dire une solution sinusoïdale pure.

En remplaçant dans l'équation de d'Alembert du B3, on obtient :  $-k_i^2 u_i - \frac{1}{V^2} (-\omega_i^2 u_i)$ , d'où  $k_i^2 = \frac{\omega_i^2}{V^2}$ .

□ **C.2**- Les conditions aux limites sont  $u(0, t) = 0$  (pas de mouvement en 0) et  $\sigma(L, t) = 0$  (pas de force en L).

La première condition entraîne  $A_i = 0$  pour tout  $i$ .

La seconde donne  $\frac{\partial u}{\partial x}(L, t) = 0$ , d'où  $\cos(k_i L) = 0$ . Les solutions sont  $k_i = (2i + 1) \frac{\pi}{2L}$ .

$$i = 0, k_0 = \frac{\pi}{2L} \text{ et } u_0(x, t) = U_0 \sin\left(\frac{\omega_0 x}{V}\right) \cos(\omega_0 t + \phi_0), \text{ avec } \omega_0 = \frac{\pi V}{2L}, \text{ donné dans l'énoncé.}$$

$$i = 1, k_1 = \frac{3\pi}{2L} \text{ et } u_1(x, t) = U_1 \sin\left(\frac{3\omega_0 x}{V}\right) \cos(3\omega_0 t + \phi_1).$$

$$i = 2, k_2 = \frac{5\pi}{2L} \text{ et } u_2(x, t) = U_2 \sin\left(\frac{5\omega_0 x}{V}\right) \cos(5\omega_0 t + \phi_2).$$

Puisque  $\sigma(x, t) = Y \frac{\partial u}{\partial x} (x, t)$  (cf B4), les points P où la contrainte est maximale sont les nœuds de vibration, donc les points d'intersections des courbes sur les axes des abscisses.

## D / Régime forcé sinusoïdal

□ **D.1**- On remplace dans l'équation de d'Alembert :  $f''(x) + \frac{\omega^2}{V^2} f(x) = 0$  qui donne bien  $f(x) = A \cos kx + B \sin kx$  avec  $k = \omega/V$ . La condition  $f(0) = A_0$  entraîne  $A = A_0$ .

$$\text{Et } \sigma(L, t) = Y \frac{\partial u}{\partial x}(L, t) = 0 \text{ conduit à } f'(L) = 0, \text{ d'où } -A_0 \frac{\omega}{V} \sin\left(\frac{\omega}{V} L\right) + B \frac{\omega}{V} \cos\left(\frac{\omega}{V} L\right) = 0, \text{ soit } B = A_0 \tan\left(\frac{\omega}{V} L\right)$$

□ **D.2**- Certaines fréquences conduisent à une divergence de  $B$ . Cela correspond à un phénomène de résonance d'amplitude. Elles ont lieu pour  $\frac{\omega}{V} L = (2m + 1) \frac{\pi}{2}$ ,  $m$  étant entier. C'est-à-dire  $\omega = (2m + 1) \omega_0$ , ou encore  $f = (2m + 1) f_0$ . Ce sont les fréquences des modes propres (les fréquences propres).

Pour trouver la valeur du module d'Young, on place un vibreur en  $x = 0$  et un accéléromètre en  $x = L$ . Le vibreur excite la barre de façon harmonique. Ainsi l'accélération est proportionnelle au mouvement. D'après le D1, les vibrations les plus importantes seront obtenues pour les modes propres et alors l'extrémité en  $L$  sera assimilable à un ventre de vibration, et aussi un ventre d'accélération.

Ainsi, en cherchant les **pulsations qui conduisent à des maxima d'amplitudes de l'accélération en  $L$** , on identifie les pulsations propres, d'où  $\omega_0$ , puis  $Y = 4\rho \frac{L^2 \omega_0^2}{\pi^2}$

□ **D.3-** Les 3 valeurs données pour les fréquences sont dans un rapport : 1 ; 3 ; 5. Il vient  $\omega_0 = 2\pi \times 2655$ ,

d'où  $Y = 4.7800 \cdot \left(\frac{0,5.2.\pi.2655}{\pi}\right)^2 = 2,2.10^{11} \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ . On est assez proche de la valeur donnée au A.

Pour l'incertitude, on peut utiliser la formule de propagation des erreurs :

$\Delta Y = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial \rho} \Delta \rho\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial L} \Delta L\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial f_0} \Delta f_0\right)^2}$ , d'où  $\Delta Y = \sqrt{(16 \cdot f_0^2 \cdot L^2 \cdot \Delta \rho)^2 + (32 \cdot \rho \cdot f_0^2 \cdot L \cdot \Delta L)^2 + (32 \cdot \rho \cdot f_0 \cdot L^2 \cdot \Delta f_0)^2}$ , ce qui donne  $\Delta Y = 1,7.10^8 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$  puis  $\Delta Y / Y \approx 0,08\%$ .

## Pb n°2 : Diffusion Thermique

### 1. Équation de la chaleur

1.1 Par analyse dimensionnelle,  $[J_Q] = \frac{[Puissance]}{[L]} = [\lambda] \frac{[\theta]}{[L]}$  donc  $[\lambda] = \frac{[Puissance]}{[L\theta]}$  en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

1.2. Puisqu'il n'y a pas de terme de création ici, le premier principe de la thermodynamique appliqué à la tranche pendant  $dt$  donne : (variation de l'énergie interne de la tranche d'épaisseur  $dx$  pendant  $dt$ ) = (Énergie qui entre en  $x$ ) - (énergie qui sort en  $x + dx$ ). La tranche de taille mésoscopique ayant une énergie interne  $\delta U = \mu c S dx T$ , à  $x$  fixé dans la tranche et pendant la durée  $dt$ , sa variation d'énergie interne vaut  $d(\delta U) = \mu c S dx \frac{\partial T}{\partial t} dt$ ,

d'où  $d(\delta U) = S dx \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = [J_{Qx} S]_x - [J_{Qx} S]_{x+dx}$  ou encore  $-S \frac{\partial J_{Qx}}{\partial x} = S \mu c \frac{\partial T}{\partial t}$ . En simplifiant par  $S dx$ , il vient :

$$\frac{\partial J_{Qx}}{\partial x}(x, t) + \mu c \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = 0$$

1.3. Si l'on remplace maintenant l'expression de la loi locale de Fourier dans l'équation de conservation à une dimension, il vient  $\frac{\lambda}{\mu c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) = \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t)$  appelée pour des raisons historiques **équation de la « chaleur »**.

$$D = \frac{\lambda}{\mu c} \text{ en } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

### 2. Contact avec deux sources de chaleur idéales

2.1. En régime permanent,  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  alors  $\frac{d^2 T}{dx^2} = 0$ , d'où  $T(x) = Ax + B$ . Comme  $T(0) = B = T_0$  et  $T(L) = AL + B = T_a$ , il vient  $T(x) = \frac{T_a - T_0}{L} x + T_0$  et  $\Phi = J_Q a e = -\lambda \frac{T_a - T_0}{L} a e$ .

2.2. **L'équivalent de  $\Phi$  est l'intensité du courant** qui est le flux de charges. **L'équivalent de  $T$  est  $V$**  donc

$$R_{th} = \frac{T_0 - T_a}{\Phi_{0 \rightarrow a}} = \frac{L}{\lambda a e} \text{ en } \text{K} \cdot \text{W}^{-1}.$$

### 3. Transfert conducto-convectif

3.1.  $[h] = \frac{[Puissance]}{[L][\theta]}$  donc  $h$  est en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . Par analogie au cas précédent,  $R_C = \frac{T - T_a}{P} = \frac{1}{hS}$

3.2.

•  $[\delta^2] = \frac{[Puissance]}{[L\theta]} \frac{[L][L^2][\theta]}{[Puissance]} = [L^2]$ :  **$\delta$  est une longueur caractéristique, en m.**

• On applique à nouveau le premier principe à la tranche  $dx$  : (variation de l'énergie interne de la tranche d'épaisseur  $dx$  pendant  $dt$ ) = (énergie qui entre en  $x$ ) - (énergie qui sort en  $x + dx$ ) - (énergie qui sort latéralement par conducto-convection). En régime permanent, le membre de gauche est nul, d'où :  $0 = a e [J_{Qx}]_x - [J_{Qx}]_{x+dx} - 2h(T - T_a) a dx$  puis  $a e \frac{dJ_{Qx}}{dx} + 2h(T(x) - T_a) a = 0$ . (La surface latérale est  $2(a + e)dx \approx 2a dx$ ).

Si l'on remplace maintenant l'expression de la loi locale de Fourier, il vient :

$$-e \lambda \frac{d^2 T}{dx^2}(x) + 2h(T(x) - T_a) = 0 \text{ soit } \frac{d^2 \theta}{dx^2} - \frac{2h}{e \lambda} \theta = 0, \text{ ou encore } \frac{d^2 \theta}{dx^2} - \frac{\theta}{\delta^2} = 0.$$

• La solution est de la forme :  $\theta(x) = A \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) + B \exp\left(\frac{x}{\delta}\right)$ . Comme  $\theta(0) = A + B = T_0 - T_a$  et  $\theta(L) = A \exp\left(-\frac{L}{\delta}\right) + B \exp\left(\frac{L}{\delta}\right) = 0$ , il vient  $A = -B \exp\left(\frac{L}{\delta}\right)$  soit  $B \left(1 - \exp\left(\frac{2L}{\delta}\right)\right) = T_0 - T_a$  :

$$B = \frac{T_0 - T_a}{1 - \exp\left(2\frac{L}{\delta}\right)} \text{ et } A = -\frac{\exp\left(2\frac{L}{\delta}\right)(T_0 - T_a)}{1 - \exp\left(2\frac{L}{\delta}\right)}$$

$$\theta(x) = \frac{T_0 - T_a}{1 - \exp\left(2\frac{L}{\delta}\right)} \left( -\exp\left(2\frac{L}{\delta}\right) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right) + \exp\left(\frac{x}{\delta}\right) \right) \text{ ou } \theta(x) = (T_0 - T_a) \frac{\text{sh}\left(\frac{L-x}{\delta}\right)}{\text{sh}\left(\frac{L}{\delta}\right)}$$

- Quand  $L \gg \delta$  (barre très longue),  $\theta(x) \approx (T_0 - T_a) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$ .

4. Application : comportement thermique d'un transistor de puissance

4.1. En régime permanent, le système est équivalent à deux résistances thermiques en série :

$$T - T_a = (R + R_{rad})\Phi \text{ d'où } R_{rad} = \frac{T - T_a}{\Phi} - R$$

4.2. Numériquement,  $R_{rad} = \frac{140-20}{40} = 0,5 = 2,5 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ . (ou °C · W<sup>-1</sup>). L'abscisse sur le graphe donne **60 mm**.

5. Analyse en régime transitoire

5.1. Pour le système constitué du transistor, premier principe de la thermodynamique donne

$$dU = CdT = \left( \Phi - \frac{T - T_R}{R} \right) dt \text{ soit } C \frac{dT}{dt} = \Phi - \frac{T - T_R}{R} \quad (1)$$

Pour le système constitué du radiateur,  $dU = C_R dT_R = \left( \begin{array}{l} \text{Puissance reçue} \\ - \left( \frac{T_R - T_a}{R_{rad}} \right) + \left( \frac{T - T_R}{R} \right) \\ \text{puissance} \\ \text{cédée} \\ \text{à l'extérieur} \end{array} + \begin{array}{l} \text{puissance} \\ \text{reçue} \\ \text{du transistor} \end{array} \right) dt$  donc  $C_R \frac{dT_R}{dt} = -\frac{(T_R - T_a)}{R_{rad}} + \frac{(T - T_R)}{R} \quad (2)$

5.2. Comme  $\Phi \Leftrightarrow I$ ,  $C \frac{d\theta}{dt} \Leftrightarrow C \frac{dU_c}{dt}$  courant dans un condensateur, les équations précédentes sont équivalentes à la loi des nœuds en électricité en deux "nœuds" aux températures  $T$  et  $T_R$ , la "masse" étant la température  $T_a$ . Au premier nœud, les courants viennent d'une "source idéale de courant"  $C_1 = C$  et d'une résistance  $R_1 = R$ . Au second, les courants viennent d'un "condensateur"  $C_2 = C_R$  et de 2 résistances  $R_2 = R_{rad}$  et  $R_1 = R$ . D'où le schéma équivalent.

5.3. Nous allons utiliser la notion d'impédances et simplifier le montage : L'"impédance" équivalente entre  $T$  et  $T_a$ . Nous avons

$$Y_2 = \frac{1}{R_2} + jC_2\omega \text{ soit } Y_{eq} = jC_1\omega + \frac{1}{R_1 + \frac{R_2}{1 + jR_2C_2\omega}} = jC_1\omega + \frac{1 + jR_2C_2\omega}{R_1 + R_2 + jR_1R_2C_2\omega}$$

$$Y_{eq} = \frac{1 + j\omega(R_2C_2 + R_1C_1 + R_2C_1) - R_1R_2C_2C_1\omega^2}{R_1 + R_2 + jR_1R_2C_2\omega} \text{ alors } \Phi = Y_{eq}(T - T_a)$$

La fonction de transfert électrique est  $H = \frac{1}{Y_{eq}} = \frac{R_1 + R_2 + jR_1R_2C_2\omega}{1 + j\omega(R_2C_2 + R_1C_1 + R_2C_1) - R_1R_2C_2C_1\omega^2}$

et son analogue thermique est  $H = \frac{R + R_{rad} + jRR_{rad}C_R\omega}{1 + j\omega(R_{rad}C_R + RC + R_{rad}C) - RR_{rad}C_R C\omega^2}$

5.4. Si  $RR_{rad}C_R C\omega^2 \ll 1$ ,  $H = \frac{T - T_a}{\Phi} = \frac{R + R_{rad} + jRR_{rad}C_R\omega}{1 + j\omega(R_{rad}C_R + RC + R_{rad}C)}$  ce qui donne un système d'ordre 1 avec une constante de temps  $\tau = R_{rad}C_R + RC + R_{rad}C = 2.5(200) + 0.5(100) + 2.5(100) = 8,0 \cdot 10^2 \text{ s}$ .

**Pb n°3 : Mines-Ponts PSI 2018 (extrait)**

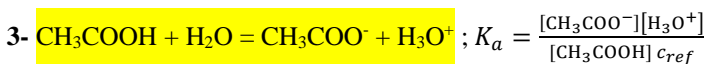
1- Le potentiel d'une espèce croît lorsque son nombre d'oxydation croît.  
n.o. de Mn :

VII	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	→	domaine 1
VI	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	→	domaine 2
IV	MnO <sub>2(s)</sub>	→	domaine 3
II	Mn <sup>2+</sup> , Mn(OH) <sub>2(s)</sub>	→	domaines 4 et 5
0	Mn <sub>(s)</sub>	→	domaine 6

2- La réaction Mn(OH)<sub>2(s)</sub> = Mn<sup>2+</sup> + 2 OH<sup>-</sup> a pour constante K<sub>s</sub>. A l'équilibre on a K<sub>s</sub> = [Mn<sup>2+</sup>].[OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup>.

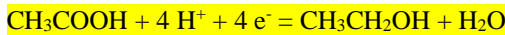
En limite d'apparition du solide, [Mn<sup>2+</sup>] = C et [HO<sup>-</sup>] =  $\sqrt{\frac{K_s C_{ref}}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-12,7}}{10^{-2}}} = 10^{-5,3}$

pOH = 5,3 et pH = 14 - pOH = 8,7. **Équation de la frontière verticale entre les espèces 4 et 5 : pH = 8,7.**



Sur la frontière entre les deux espèces, les [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] = [CH<sub>3</sub>COOH], donc  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{ref}}$ .

**Équation de la frontière verticale entre CH<sub>3</sub>COOH et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : pH = 4,8.**

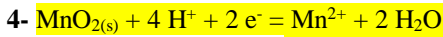


La relation de Nernst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] c_{ref}^4} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \right) - 0,06 \text{pH}$$

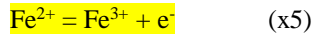
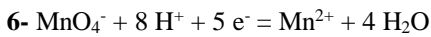
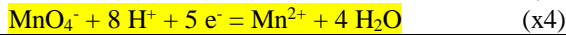
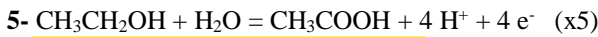
Sur la frontière  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ .

**Équation de la frontière entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  :  $E = 0,037 - 0,06 \text{pH}$ .**



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}] c_{ref}^3} \right) = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log(10^{-2}) - 0,12 \text{pH}$$

$$E^\circ = E(\text{pH} = 0) - 0,06 = 1,3 - 0,06 ; \quad \mathbf{E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,24 \text{V}}$$



7- On ne dose pas directement l'éthanol par  $\text{MnO}_4^-$  **car la réaction est très lente** ; c'est pourquoi il est nécessaire de chauffer, en plaçant l'Érlenmeyer dans un cristalliseur rempli d'eau chaude pendant 20 à 30 minutes".

8- Lors du dosage en retour par les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , on dose ce que l'énoncé appelle les ions  $\text{MnO}_4^-$  en excès, c'est-à-dire ceux qui restent après la réaction avec l'éthanol. Notons  $n_{exc}$  ce nombre de moles.

On a donc  $5n_{exc} = C_4V_E$  lors de l'équivalence de la réaction de dosage en retour.

De plus, en notant  $n_{conso}$  le nombre de moles d'ions  $\text{MnO}_4^-$  consommés par la réaction avec l'éthanol, l'étape 3 donne le nombre  $n_2$  de moles d'éthanol dans la solution  $S_2$  :  $n_2 = \frac{5}{4}n_{conso} = \frac{5}{4} \left( C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5} \right)$ .

Le volume de  $S_2$  étant  $V_2$ , on a  $C_2 = \frac{n_2}{V_2}$ , puis  $C_1 = 10C_2$ .

$$\text{En définitive, } \mathbf{C_1 = \frac{25}{2V_2} \left( C_3V_3 - \frac{C_4V_E}{5} \right) = \frac{25}{4,0} \left( 1,0 \cdot 10^{-2} * 100 - 0,20 * \frac{10}{5} \right) = 3,8 \text{ mol. L}^{-1}}$$

9- On ajoute de l'acide sulfurique pour **éviter la formation de  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$**  lors de la 3<sup>ème</sup> étape : on se place dans le domaine de prédominance de  $\text{Mn}^{2+}$ .

L'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible, car **la règle du  $\gamma$  est favorable**.