Problème n°1 Quelques aspects de la physique du piano

Le piano est un instrument de musique à cordes frappées inventé par l'italien Bartolomeo Cristofori au milieu du XVIII$^{\text{ème}}$ siècle et perfectionné principalement au XIX$^{\text{ème}}$ siècle, le piano à queue moderne ayant atteint sa maturité au début du XX$^{\text{ème}}$ siècle. Ce problème se propose d'aborder différents aspects du fonctionnement et de la conception de l'instrument. Les différentes parties sont largement indépendantes.

I Vibrations d'une corde de piano fixée à ses deux extrémités

Lorsque l'instrumentiste frappe une touche du clavier, celle-ci actionne un mécanisme, qui actionne à son tour un marteau[1], qui vient frapper une corde[2]. Celle-ci entre alors en vibration libre (tant que la touche est enfoncée). On s'intéresse donc dans cette partie aux vibrations libres d'une corde du piano.

Sauf avis contraire, on supposera que la corde peut être supposée sans raideur et on négligera toujours les effets de la pesanteur.

La corde de masse linéique μ est tendue avec la tension T_0. Au repos, la corde est rectiligne et parallèle à l'axe horizontal (Ox). On étudie les mouvements de la corde autour de sa position d'équilibre. On note $y(x,t)$ le déplacement du point de la corde à l'abscisse x à l'instant t. L'axe (Oy) est l'axe vertical ascendant.

I.A – Mise en équation du mouvement transversal d'une corde de piano sans raideur

I.A.1) Que signifie l'expression « corde sans raideur » ? Qu'entend-on par « hypothèse des petits mouvements » ?

I.A.2) Dans le cadre de l'approximation des petits mouvements, établir les deux équations liant les dérivées partielles par rapport à t et à x de la vitesse transversale d'un point de la corde $v_y(x,t) = \dfrac{\partial y}{\partial t}(x,t)$ et de la projection sur l'axe (Oy) de la force de tension exercée à l'abscisse x par le morceau de corde situé à droite de cette abscisse sur la partie située à gauche $T_y(x,t)$. On fera apparaitre la tension T_0 en le justifiant.

I.A.3) Montrer que la fonction $y(x,t)$ vérifie l'équation aux dérivées partielles

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T_0 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \qquad \text{(I.1)}$$

Identifier la célérité c des ondes transversales sur la corde et en donner l'expression. Comment s'appelle cette équation ? Citer au moins deux autres phénomènes régis par la même équation.

I.A.4) On peut lire dans une documentation technique que « une corde de piano est tendue à 85 kg ». Pouvez-vous en déduire un ordre de grandeur de la tension T_0 d'une corde ? Pour une corde en acier donnant la note « La 4 », le diamètre de la corde est de 1,1 mm. La masse volumique de l'acier valant $7{,}8 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, calculer la célérité c des ondes transversales sur la corde.

I.B – Modes propres d'une corde de piano sans raideur, fixée aux deux extrémités. Position du marteau sur la corde

La corde est fixée à ses deux extrémités, $x = 0$ et $x = L$, ce qui impose les conditions aux limites : $y(0,t) = y(L,t) = 0$.

I.B.1) Qu'appelle-t-on onde stationnaire ? Montrer que les solutions en ondes stationnaires, physiquement acceptables, de l'équation (I.1) sont de la forme $y(x,t) = y_0 \cos(\omega t + \varphi)\,\cos(kx + \psi)$. Quelle est la relation entre ω et k ?

I.B.2) Qu'appelle-t-on « modes propres » et « fréquences propres » de la corde ? Exprimer les fréquences propres f_n de la corde en fonction de c et L. Donner l'expression de la solution $y_n(x,t)$ correspondant au mode propre numéro n. Dessiner l'aspect de la corde à plusieurs instants bien choisis pour $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$.

I.B.3) La solution générale de l'équation (I.1) correspondant aux conditions aux limites $y(0,t) = y(L,t) = 0$ est une superposition des modes propres, qui s'écrit

$$y(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos\left(n\frac{\pi c t}{L}\right) + b_n \sin\left(n\frac{\pi c t}{L}\right)\right) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

La corde est frappée à l'instant initial par un marteau de largeur $2a$ (faible), situé à l'abscisse x_0 (pendant un intervalle de temps supposé infiniment court). Ce marteau communique une vitesse initiale transversale à la corde. On se donne les conditions initiales suivantes (juste après l'attaque de la corde par le marteau) en tout point de la corde :

– la forme initiale de la corde donnée par $y(x,0) = 0$;

[1] Les marteaux sont réalisés en bois recouvert de feutre.
[2] Dans le médium et l'aigu, chaque marteau frappe simultanément deux ou trois cordes identiques pour chaque note.

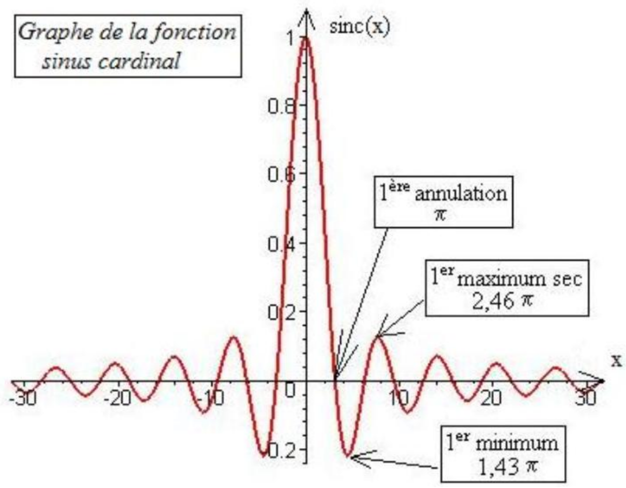
– la vitesse initiale de la corde donnée par

$$\frac{\partial y}{\partial t}(x,t) = \begin{cases} u_0 & \text{pour } x \in [x_0 - a,\, x_0 + a] \\ 0 & \text{en dehors de cet intervalle} \end{cases}$$

a) On donne le résultat du calcul :

$$y(x,t) = \frac{4u_0 a x_0}{cL} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left(n\frac{\pi a}{L}\right)}{n\frac{\pi a}{L}} \frac{\sin\left(n\frac{\pi x_0}{L}\right)}{n\frac{\pi x_0}{L}} \sin\left(n\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(n\frac{\pi c t}{L}\right)$$

On donne ci-contre le graphe de la fonction « sinus cardinal » qui à x associe $sinc\,(x)$, avec $sinc(x) = \frac{\sin(x)}{x}$



Quel est l'effet de la largeur a du marteau ? Pour une corde de piano de longueur $L = 65\,\text{cm}$ (« Do 4 », fréquence fondamentale $f_1 = 262\,\text{Hz}$), donner l'ordre de grandeur de la fréquence au-delà de laquelle cet effet est sensible. La largeur du marteau vaut $2a = 2\,\text{cm}$. Commentaire ?

b) Comment choisir le point d'attaque si l'on veut supprimer l'harmonique de rang n ?

I.C – Conséquences sur la conception des cordes d'un piano

La hauteur du son produit par une corde est fixée par la fréquence f de son mode fondamental $n = 1$. Les 88 notes d'un piano moderne s'échelonnent du « La 0 » (fréquence fondamentale $f = 28\,\text{Hz}$) au « Do 8 » (fréquence fondamentale $f = 4{,}2\,\text{kHz}$).

I.C.1) Rappeler la relation liant la longueur L d'une corde à la fréquence de son fondamental f.

On rappelle que pour la fréquence fondamentale $f = 262\,\text{Hz}$, on a une longueur de corde $L = 65\,\text{cm}$. Quelles sont les valeurs extrêmes des longueurs de corde prévues dans l'extrême grave et dans l'extrême aigu ?

On suppose ici que c est de même valeur dans toutes les cordes.

I.C.2) Les longueurs calculées ci-dessus sont excessives dans le grave (problèmes d'encombrement et de fragilisation de la structure à cette échelle) : en pratique, la longueur d'un piano à queue de concert moderne n'excède pas 3 m (la longueur la plus courante étant autour de 2,75 m). La longueur des cordes obéit assez bien à la loi étudiée au I.C.1 pour les notes au-delà du « Do 4 ». Pour les notes plus graves, on utilise des cordes filées : il s'agit de cordes d'acier, autour desquelles on a enroulé un fil de cuivre. La longueur de corde variant peu dans ce domaine du clavier, expliquer l'intérêt de ce procédé. Pourrait-on envisager de jouer sur la tension T_0 des cordes ?

I.C.3) On donne la masse volumique du cuivre : $\rho(\text{Cu}) = 9{,}0 \times 10^3\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En assimilant l'enroulement de cuivre à une couche homogène d'épaisseur 1 mm recouvrant le cœur d'acier de diamètre 1,6 mm, et pour la tension $T_0 = 850\,\text{N}$, calculer la longueur de la corde du « La 0 » (note la plus grave du piano, de fréquence fondamentale $f = 28\,\text{Hz}$).

I.D – Prise en compte de la raideur : dispersion et inharmonicité

En réalité, à cause de l'élasticité du matériau constituant une corde, il faut prendre en compte sa raideur. Cela est particulièrement vrai pour les cordes de grand diamètre[3]. Il nous faut donc raffiner le modèle adopté jusqu'à présent. On considère toujours que les mouvements de la corde sont transversaux, et contenus dans le plan vertical xOy. La théorie de l'élasticité montre que la tension $\vec{T}(x,t)$ n'est plus tangente à la corde et que pour permettre la courbure de la corde, il faut prendre en compte un couple de moment $\vec{\Gamma} = \pm\Gamma(x,t)\vec{u}_z$ dont l'expression est donnée par

[3] C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on enrobes les cordes de grave avec du cuivre enroulé, plutôt que d'augmenter encore le diamètre du cœur d'acier.

$$\Gamma(x,t)=\frac{\pi r^4}{4}E\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

où r désigne le rayon de la corde. E, appelé « module d'Young », traduit les propriétés d'élasticité du matériau constituant la corde et s'exprime en Pascal. On considère ici une corde en acier de masse volumique $\rho(\text{acier})=7{,}8\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ et de module d'Young $E=190\,\mathrm{GPa}$.

La portion de corde comprise entre les abscisses x et $x+\mathrm{d}x$ est donc soumise aux forces de tension et aux couples

$\vec{T}_g(x,t)=-\left(T_x(x,t)\vec{u}_x+T_y(x,t)\vec{u}_y\right)$	$-\Gamma(x,t)\vec{u}_z$	en x
$\vec{T}_d(x+\mathrm{d}x,t)=T_x(x+\mathrm{d}x,t)\vec{u}_x+T_y(x+\mathrm{d}x,t)\vec{u}_y$	$\Gamma(x+\mathrm{d}x,t)\vec{u}_z$	en $x+\mathrm{d}x$

I.D.1)

a) Vérifier l'homogénéité de la relation donnant $\Gamma(x,t)$.

b) En appliquant le théorème de la résultante cinétique à la portion $\{x,x+\mathrm{d}x\}$, montrer que T_x ne dépend que du temps. On supposera que T_x est en réalité une constante notée T_0. Établir également une équation aux dérivées partielles liant $y(x,t)$ et $T_y(x,t)$.

c) En appliquant le théorème du moment cinétique barycentrique à la portion $\{x,x+\mathrm{d}x\}$, établir une nouvelle équation aux dérivées partielles liant $y(x,t)$, $T_y(x,t)$ et $\Gamma(x,t)$. À cette fin, on négligera en justifiant cette approximation le moment d'inertie de la portion $\{x,x+\mathrm{d}x\}$ par rapport à l'axe Gz.

d) En déduire l'équation aux dérivées partielles régissant les mouvements de la corde

$$\mu\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}-T_0\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+E\frac{\pi r^4}{4}\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}=0$$

où μ désigne toujours la masse linéique de la corde.

I.D.2) On s'intéresse à l'influence de la raideur sur les fréquences propres de la corde. On se place donc dans un mode propre de vibration et on suppose $y(x,t)=y_0\cos(kx+\psi)\cos(\omega t)$.

a) Établir la relation de dispersion $\omega(k)$ d'un tel mode.

b) Montrer que les fréquences propres de la corde tendue entre ses extrémités fixées en $x=0$ et $x=L$ s'écrivent

$$f_n=n\frac{c}{2L}\sqrt{1+Bn^2}$$

où n est un entier naturel non nul, c la célérité des ondes sur la corde sans raideur et B une constante qu'on exprimera en fonction de E, T_0, r et L. Pouvez-vous en déduire un des avantages présentés par un piano à queue par rapport à un piano droit ?

c) Tracer sur un même graphique les courbes représentatives de f_n en fonction de n pour une corde sans raideur et pour la même corde avec raideur. Commenter.

d) Calculer numériquement B (on prendra $L=0{,}65\,\mathrm{m}$, $r=0{,}55\,\mathrm{mm}$, $T_0=850\,\mathrm{N}$ et $E=190\,\mathrm{GPa}$). En déduire l'expression approchée de l'inharmonicité de raideur i_n, définie par le rapport $i_n=(f_n-f_n^0)/f_n^0$ où f_n^0 désigne la fréquence propre du mode n pour une corde sans raideur.

e) À partir de quel rang n la fréquence propre f_n de la corde avec raideur est-elle plus élevée d'un demi-ton que celle de la corde idéale, f_n^0 ? Donnée : deux notes séparées d'un demi-ton ont des fréquences fondamentales qui sont dans un rapport $2^{1/12}$.

II Couplage entre une corde de piano et la table d'harmonie : le rôle du chevalet

Une corde vibrante est un « radiateur » acoustique très peu efficace. Si l'on veut produire du son efficacement, il faut utiliser une structure de bien plus grande taille : il s'agit de la table d'harmonie, mince planche d'épicéa, qui par ses vibrations, rayonne du son dans l'espace environnant. On s'intéresse à la manière dont la corde vibrante peut transférer une partie de son énergie à la table d'harmonie par l'intermédiaire d'une pièce de bois collée sur la table : le chevalet.

II.A – Impédance caractéristique d'une corde vibrante

II.A.1) On considère une onde progressive sinusoïdale se propageant vers les x croissants le long de la corde sans raideur étudiée dans la partie I.A. On conserve les notations de la partie I. Montrer que pour cette onde progressive, le rapport $T_y(x,t)/v_y(x,t)$ est constant et prend la valeur $-\mu c$. On appelle « impédance caractéristique » de la corde la grandeur $Z_C=\mu c$. Quelle est la dimension de Z_C ?

II.A.2) Que devient ce rapport si l'onde progressive sinusoïdale se propage vers les x décroissants ?

II.B – Couplage corde-chevalet

La « partie utile » (ou longueur vibrante) de la corde est tendue entre l'extrémité gauche (en $x = 0$) où l'agrafe la maintient immobile : $y(0, t) = 0$, et l'extrémité droite (en $x = L$) où elle repose sur le chevalet.

Figure 1

II.B.1) On propose de modéliser l'extrémité droite de la corde (située en $x = L$) par la condition aux limites $T_y(L,t)/v_y(L,t) = -R$, où R est une constante positive caractérisant le couplage corde–chevalet. Cette constante R se nomme l'impédance mécanique de l'ensemble chevalet–table d'harmonie. Pourquoi ce modèle est-il pertinent selon vous ? De quel phénomène rend-il compte ? On se contentera d'une réponse qualitative.

II.B.2) On cherche des solutions en ondes stationnaires de la forme $y(x,t) = f(x)\exp(st)$ où s est un nombre complexe. Montrer que $f(x) = A\sinh(sx/c)$ et que $\tanh(sL/c) = -1/r$ où l'on a posé $r = R/Z_C$. Ce dernier résultat peut se récrire

$$\exp\left(\frac{2Ls}{c}\right) = \frac{r-1}{r+1}$$

Problème n°2 : plongée sous-marine

A chaque question numérique, donner une expression littérale avant le calcul numérique.

DONNEES GENERALES

Caractéristiques de l'eau dans laquelle s'effectue la plongée :
masse volumique : $\rho_e = 1\,000$ kg m^{-3} ; température : $\theta_e = 10{,}0$°C

Caractéristiques de l'air respiré par le plongeur : l'air sera assimilé à un gaz parfait de :
masse molaire : $M = 29\text{g.mol}^{-1}$; rapport des capacités thermiques : $\gamma = 1{,}40$

Caractéristiques de la bouteille de plongée :
- volume total : $V_T = 22{,}5$ dm^3
- volume d'air comprimé : $V_{ac} = 20{,}0$ dm^3
- masse de la bouteille vide d'air : m = 20,0 kg

Constantes :
- accélération de la pesanteur : g = 9,81 m s^{-2}
- constante des gaz parfaits : R = 8,31 J K^{-1} mol^{-1}
- pression à la surface de l'eau : $p_0 = 1{,}00$ bar

RELATION ENTRE PRESSION et PROFONDEUR

1°) Établir l'expression de la pression p à la profondeur h en fonction de h et d'autres paramètres jugés utiles.

AUTONOMIE du PLONGEUR

Données :

L'air que respire le plongeur provient d'une bouteille dont les caractéristiques sont données au début de l'énoncé. En début de plongée, la bouteille contient de l'air sous la pression $p_1 = 200$ bar. Lorsque la pression de l'air dans la bouteille tombe à $p_2 = 20{,}0$ bar, le plongeur doit impérativement remonter (limite de sécurité). La bouteille est en équilibre thermique avec l'eau au cours de la plongée ($\theta_e = 10{,}0$°C).
Quelle que soit sa profondeur, le plongeur consomme v = 20,0 litres d'air par minute. Grâce à un détendeur, cet air est à la pression régnant à la profondeur de la plongée. Cet air est en équilibre thermique avec le corps du plongeur ($\theta_p = 37{,}0$°C).

2°) Exprimer le volume d'air V effectivement utilisable lors de la plongée (ce volume étant ramené aux

conditions de pression et de température du corps du plongeur), en fonction de la pression p à la profondeur h de plongée.
3°) Exprimer, en minutes, la durée maximale de la plongée Δt en fonction de h (négliger les phases de descente et de remontée).
4°) Application numérique : Calculer Δt_1 et Δt_2 dans les deux cas suivants : $h_1 = 60{,}0$ m ; $h_2 = 20{,}0$ m.

<u>EQUILIBRE et STABILITE du PLONGEUR</u>
<u>Hypothèse et convention :</u>
Le plongeur, sans sa bouteille, a la même masse volumique que l'eau.
La force totale subie par le plongeur équipé (c'est-à-dire avec sa bouteille) est comptée positivement si elle est dirigée vers le haut.

5°) Calculer la masse m_1 de la bouteille en début de plongée ($p_1 = 200$ bar).
6°) Calculer la force totale F_1 subie par le plongeur en début de plongée.
7°) Calculer la masse m_2 de la bouteille en fin de plongée ($p_2 = 20{,}0$ bar).
8°) Calculer la force totale correspondante F_2.

<u>Nouvelles hypothèses :</u>
En fait, la masse volumique du plongeur dépend du volume variable d'air contenu dans ses poumons. Ce volume peut varier entre les 2 limites suivantes :
$V_3 = 1{,}00$ litre (limite de l'écrasement des poumons) ;
$V_4 = 5{,}00$ litres (limite de l'éclatement des poumons).
La pression de l'air contenu dans les poumons reste toujours égale à la pression de l'eau qui l'entoure. Sa température est la température θ_p du corps du plongeur.

Soit le plongeur équipé en équilibre à la profondeur $h_0 = 20{,}0$ m avec le volume d'air $V_0 = 3{,}00$ litres dans ses poumons. On suppose qu'il change de profondeur sans inspirer ni expirer d'air.
9°) Calculer la profondeur h_3 pour laquelle ses poumons seraient à la limite de l'écrasement et calculer, avec son signe, la force totale F_3 qu'il subit.
10°) Calculer la profondeur h_4 pour laquelle ses poumons seraient à la limite de l'éclatement et calculer, avec son signe, la force totale F_4 qu'il subit.
11°) L'équilibre, à la profondeur h_0, est-il stable ou instable ?
12°) Depuis quelle profondeur h_6 est-il possible de remonter à la surface sans respirer ni souffler, avec initialement 3,00 litres d'air dans les poumons sans que ceux-ci n'éclatent ?
13°) A quelle profondeur maximum h_7 peut-on descendre depuis la surface, et quel volume initial d'air V_7 faut–il inspirer initialement, si l'on s'impose de ne jamais franchir les limites V_3 et V_4 du volume pulmonaire ?

Problème n°3 :

A) Basicité et carbonatation d'un béton

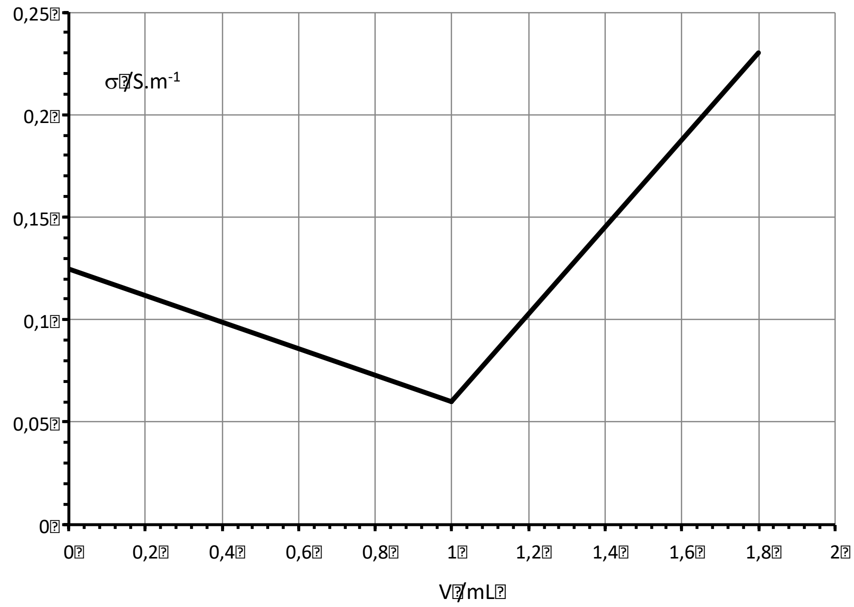
L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ *confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions* Ca^{2+} *et* OH^- *(compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à* $V_0=100{,}0$ mL, *il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré* (H_3O^+, Cl^-) *de concentration* $c=0{,}50$ mol.L^{-1}. *Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité* σ*) de la solution titrée en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.*

Q1. Ecrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.

Q2. En exploitant le graphe ci-contre, déterminer le pH de la solution prélevée à la surface du béton.

Q3. Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(V)$ obtenue.

Q4. Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique, préciser la valeur qu'aurait eu le pH au point équivalent.



Données pour la partie A :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en mS.m^2.mol^{-1})

Ion	$H^+(aq)$	$Cl^-(aq)$	$HO^-(aq)$
Λ^0	35,0	7,6	19,8

B) ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC

La métallurgie du zinc repose sur la réduction, à l'abri de l'air, de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone en présence de carbone en excès.

Données :

- L'activité de toutes les espèces solides est égale à 1.
- Constante des gaz parfaits : R = 8,3145 J.mol^{-1}.K^{-1}
- T(K) = θ(°C) + 273,15
- Une espèce A est notée A_s à l'état solide, A_g à l'état gazeux et A en solution aqueuse.
- Tous les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits.
- Pression standard de référence : P° = 1,0000 bar.
- Enthalpie libre standard à 1 000,00 °C :

$2\ Zn(g) + O_2(g) = 2\ ZnO(s)$ [1] $\Delta_{r,1}G°$(I 000,00°C) = - 410,58 kJ.mol^{-1}

$2\ C(s) + O_2(g) = 2\ CO(g)$ [2] $\Delta_{r,2}G°$(1 000,00°C) = - 449,11 kJ.mol^{-1}

$2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ C0_2(g)$ [3] $\Delta_{r,3}G°$(1 000,00°C) = - 344,58 kJ.moL^{-1}

1. L'équilibre chimique de Boudouard.
Il s'agit de la réaction : $C(s) + CO_2(g) = 2\ CO(g)$ [4]

Q5. Déterminer la valeur numérique de l'enthalpie libre standard à 1 000,00°C de cette réaction : $\Delta_{r,4}G°$(1 000,00°C).

Q6. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre : $K°_4$ (1 000,00°C).

2. La réduction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone à 1 000,00°C est :

$$CO(g) + ZnO(s) = CO_2(g) + Zn(g) \quad [5]$$

Q7. Calculer l'enthalpie libre standard ($\Delta_{r,5}G°$(1 000,00°C)) et la constante d'équilibre ($K°_5$ (1 000,00°C)) de cette réaction à 1 000,00°C.

Q8. Calculer les pressions partielles P_{CO} , P_{Zn}. et P_{CO2} à l'équilibre, à 1000,00°C, en considérant que dans l'état initial le système n'est constitué que par du monoxyde de carbone et par de l'oxyde de zinc en excès et que la pression totale est constante et égale à 1,0000 bar.

3. En présence d'un excès de carbone, la réaction globale de réduction de l'oxyde de zinc en zinc est :

$$C(s) + ZnO(s) = CO(g) + Zn(g) \quad [6]$$

Q9. Déduire sa constante d'équilibre ($K°_6$ (1 000,00°C)) des questions 1-2. et 2-1.

C) ÉVOLUTION DES SOLUTIONS ACIDES AQUEUSES DE CrO_5

Les solutions de CrO_5 ne sont pas stables en milieu acide aqueux et il est observé une diminution de l'absorbance à 580 nm, la production de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène. En fin de réaction, tout l'élément chrome est au nombre d'oxydation +III, sous la forme d'ions $Cr^{3+}_{(aq)}$. La mesure de la quantité de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène produits montre la formation de 1,5 équivalent de dioxygène et 0,5 équivalent de peroxyde d'hydrogène pour un équivalent de CrO_5.

Q19- Écrire la réaction observée. Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Justifiez votre réponse, en précisant, le cas échéant, l'oxydant et le réducteur.

L'étude cinétique de la réaction de CrO_5 a été conduite dans des conditions de dégénérescence de l'ordre vis à vis des ions oxonium H_3O^+ et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif en défaut est toujours CrO_5. Les mesures montrent que le comportement du système nécessite de prendre en compte la forme protonée de CrO_5. On introduit la constante d'acidité de CrO_5H^+ :

$$CrO_5H^+ + H_2O \rightleftharpoons CrO_5 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][CrO_5]}{[CrO_5H^+]}$$

La concentration totale en CrO_5 protoné ou non est donnée par : $[CrO_5]_{tot} = [CrO_5] + [CrO_5H^+]$.

Dans les conditions opératoires choisies, la vitesse r de la réaction est de premier ordre apparent :

$$r = -\frac{d[CrO_5]_{tot}}{dt} = k_d[CrO_5]_{tot}$$

où la grandeur k_d dépend de la concentration en ions oxonium et des constantes k_1, k_2 et K_a. Cette vitesse globale de disparition est la somme des deux vitesses d'évolution de CrO_5 d'une part, de CrO_5H^+ d'autre part. On pose :

$$r = -\frac{d[CrO_5]}{dt} - \frac{d[CrO_5H^+]}{dt} = k_1[CrO_5][H_3O^+] + k_2[CrO_5H^+][H_3O^+]$$

Q20- Donnez l'expression de k_d en fonction de $[H_3O^+]$, k_1, k_2 et K_a.

Q21- Comment vérifier, à partir des mesures de k_d dans différentes conditions opératoires, que cette loi est effectivement suivie si la constante d'acidité K_a est connue ? Comment accède-t-on aux valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_2 ?

A la température de 20°C, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$k_1 = 0{,}13\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \text{ et } k_2 = 1{,}1\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

Q22- Calculer le temps de demi-réaction lorsque le pH de la solution est 2.

***Annexe 2**. Constantes d'acidité (à 298 K).*

$H_2CrO_4/HCrO_4^-$: $pK_{a1} = -0{,}8$

$HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$: $pK_{a2} = 5{,}9$

CrO_5H^+/CrO_5 : $K_a = 8$