

DS n° 4 — Sujet 2

Splution

Partie I : Chute d'une gouttelette d'eau dans l'air... (Banque PT 2024)

1 Cas d'une atmosphère sèche

1. La norme de la poussée d'Archimède s'écrit

$$\|\vec{P}_A\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a g.$$

2. Le poids de la gouttelette en norme étant

$$\|\vec{P}\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e g$$

le rapport demandé s'écrit

$$\frac{\|\vec{P}_A\|}{\|\vec{P}\|} = \frac{\rho_a}{\rho_e} = 10^{-3}.$$

On a donc $\|\vec{P}_A\| \ll \|\vec{P}\|$: on peut négliger la poussée d'Archimède devant le poids.

3. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la gouttelette s'écrit alors

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{P} + \vec{f}$$

d'où en projection sur l'axe (Oz) vertical descendant

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e g - 6\pi\eta_a R v(t)$$

soit

$$\frac{dv}{dt} + \frac{9\eta_a}{2\rho_e R^2} v(t) = g.$$

4. L'équation précédente peut s'écrire

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v(t)}{\tau} = g$$

en posant le temps caractéristique

$$\tau = \frac{2\rho_e R^2}{9\eta_a}.$$

On calcule

$$\tau = \frac{2 \times 10^3 \times (2 \times 10^{-4})^2}{9 \times 2 \times 10^{-5}} = \frac{4}{9}$$

soit $\tau = 0,4 \text{ s}$.

5. La solution générale de l'équation différentielle est

$$v(t) = A e^{-t/\tau} + \tau g.$$

On a $v(0) = A + \tau g = 0$, d'où

$$v(t) = \tau g (1 - e^{-t/\tau}).$$

6. La vitesse limite est $v_1 = \tau g = 0,4 \times 10$, soit $v_1 = 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

7. Le nombre de Reynolds associé à l'écoulement de l'air autour de la gouttelette est

$$\text{Re} = \frac{\rho_a v_1 2R}{\eta_a} = \frac{1 \times 4 \times 4 \times 10^{-4}}{10^{-3}}$$

soit $\text{Re} = 80$.

La loi de traînée adoptée correspond à un coefficient de traînée C_x proportionnel à $1/\text{Re}$; elle est valide pour $\text{Re} < 1$. Le nombre de Reynolds n'est certes pas très élevé, mais la loi de traînée s'écarte sensiblement de la force proposée.

8. Si le rayon de la gouttelette augmente de dr pendant dt , son volume augmente de

$$dV = 4\pi r^2 dr.$$

L'augmentation du volume étant proportionnelle à la surface, on peut écrire

$$dV = kS dt = k4\pi r^2 dt,$$

d'où

$$4\pi r^2 dr = k4\pi r^2 dt$$

soit $dr = k dt$ qui s'intègre en

$$r(t) = r_0 + kt.$$

9. La masse de la gouttelette est

$$m(t) = \frac{4}{3}\pi r^3(t) \rho_e = \frac{4}{3}\pi (r_0 + kt)^3 \rho_e.$$

En dérivant, on obtient

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi k \rho_e (r_0 + kt)^2.$$

10. Le principe fondamentale de la dynamique appliqué à la gouttelette s'écrit

$$\frac{d(m(t)\vec{v})}{dt} = m(t)\vec{g} - 6\pi\eta_a r(t)\vec{v}$$

soit en projection selon (Oz)

$$m \frac{dv}{dt} + v \frac{dm}{dt} = mg - 6\pi\eta_a r(t)v.$$

D'après les résultats précédents, on a

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi\rho_e(r_0+kt)^3\frac{dv}{dt} + 4\pi\rho_ek(r_0+kt)^2v(t) \\ = \frac{4}{3}\pi\rho_e(r_0+kt)^3g - 6\pi\eta_a(r_0+kt)v(t) \end{aligned}$$

soit

$$\frac{dv}{dt} + \left[\frac{3k}{r_0+kt} + \frac{9\eta_a}{2\rho_e(r_0+kt)^2} \right] v(t) = g.$$

On a donc

$$\frac{dv}{dt} + \left[\frac{A}{r_0+kt} + \frac{B}{(r_0+kt)^2} \right] v(t) = g$$

avec

$$A = 3k \quad \text{et} \quad B = \frac{9\eta_a}{2\rho_e}.$$

11. On considère

$$\frac{dv}{dt} + \frac{3k}{r_0+kt}v(t) = g.$$

C'est une équation linéaire du premier ordre, avec second membre, mais à coefficient non constant.

L'équation homogène associée est

$$\frac{dv}{dt} + \frac{3k}{r_0+kt}v(t) = 0.$$

Séparons les variables :

$$\frac{dv}{v} = -\frac{3k dt}{r_0+kt}.$$

La solution de l'équation homogène est donc donnée par

$$\ln v_h(t) = -3\ln(r_0+kt) + C = \ln[(r_0+kt)^{-3}] + C$$

où C est une constante. On a donc

$$v_h(t) = e^C (r_0+kt)^{-3}$$

soit

$$v_h(t) = \frac{K}{(r_0+kt)^3}$$

où K est une constante ($K = e^C$).

On cherche une solution particulière de l'équation complète sous la même forme que le second membre, c'est-à-dire un polynôme d'ordre un en t :

$$v_p(t) = \alpha + \beta t$$

où il s'agit de trouver les constantes α et β . L'équation différentielle donne alors

$$\beta + \frac{3k}{r_0+kt}(\alpha + \beta t) = g$$

soit

$$(r_0\beta + 3k\alpha - gr_0) + [4k\beta - gk]t = 0 \quad \forall t.$$

Cette expression polynomiale en t est identiquement nulle si ses coefficients sont tous nuls, soit

$$r_0\beta + 3k\alpha - gr_0 = 0 \quad \text{et} \quad 4k\beta - gk = 0.$$

On en déduit

$$\beta = \frac{g}{4} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{gr_0}{4k}$$

d'où

$$v_p(t) = \frac{gt}{4} + \frac{gr_0}{4k}.$$

La solution générale de l'équation complète est

$$v(t) = v_h(t) + v_p(t)$$

soit

$$v(t) = \frac{K}{(r_0+kt)^3} + \frac{gt}{4} + \frac{gr_0}{4k}.$$

On trouve la constante K à l'aide de la condition initiale

$$v(0) = 0 = \frac{K}{r_0^3} + \frac{gr_0}{4k}$$

d'où $K = -gr_0^4/(4k)$ et

$$v(t) = \frac{gr_0}{4k} \left(1 - \frac{r_0^3}{(r_0+kt)^3} \right) + \frac{gt}{4}.$$

12. C'est la **tension superficielle** qui est responsable de la forme sphérique des gouttelettes d'eau de petite taille.

Partie II : Remplissage d'une nappe phréatique... (Banque PT 2024)

1. Le fluide étant visqueux, sa vitesse est nulle au contact d'une paroi immobile, d'où

$$v(r=a) = 0.$$

2. En projection selon (Oz) , l'équation proposée s'écrit

$$\rho_e g + \frac{\eta_e}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{\rho_e g}{\eta_e} r.$$

Une première intégration conduit à

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{\rho_e g}{2\eta_e} r^2 + A.$$

En prenant $r = 0$, on obtient $A = 0$, d'où

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{\rho_e g}{2\eta_e} r.$$

Intégrons à nouveau :

$$v(r) = -\frac{\rho_e g}{4\eta_e} r^2 + B.$$

La condition $v(a) = 0$ donne

$$B = \frac{\rho_e g}{4\eta_e} a^2.$$

On a donc

$$v(r) = K(a^2 - r^2) \quad \text{avec} \quad K = \frac{\rho_e g}{4\eta_e}.$$

3. La vitesse est maximale en $r = 0$ et vaut

$$v_{\max} = \frac{\rho_e g}{4\eta_e} a^2.$$

Le temps de parcours minimal vaut $\Delta t_{\min} = H/v_{\max}$, soit

$$\Delta t_{\min} = \frac{4\eta_e H}{\rho_e g a^2}.$$

On calcule

$$\Delta t_{\min} = \frac{4 \times 10^{-3} \times 10^3}{10^3 \times 10 \times (10^{-6})^2}$$

soit $\Delta t_{\min} = 4 \times 10^8 \text{ s}$.

La durée minimum mise par une gouttelette pour rejoindre la nappe phréatique est de l'ordre de **13 ans**.

4. Le débit volumique est donné par

$$\begin{aligned} D_v &= \int_0^a v(r) 2\pi r \, dr = 2\pi K \int_0^a (a^2 - r^2) r \, dr \\ &= 2\pi K \left(a^2 \frac{a^2}{2} - \frac{a^4}{4} \right) = \frac{\pi K a^4}{2} \end{aligned}$$

soit

$$D_v = \frac{\rho_e g \pi a^4}{8\eta_e}.$$

5. La vitesse moyenne, ou vitesse débitante, est donnée par

$$D_v = \pi a^2 v_{\text{moy}},$$

d'où

$$v_{\text{moy}} = \frac{\rho_e g a^2}{8\eta_e}.$$

Le temps moyen de parcours est donné par

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{H}{v_{\text{moy}}}$$

soit

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{8\eta_e H}{\rho_e g a^2}.$$

On calcule

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{8 \times 10^{-3} \times 10^3}{10^3 \times 10 \times (10^{-6})^2}$$

soit $\Delta t_{\text{moy}} = 8 \times 10^8 \text{ s}$.

La durée moyenne mise par une gouttelette d'eau pour rejoindre la nappe est de l'ordre de **26 ans**.

6. Lorsque l'eau s'évapore pour former un nuage, elle n'emporte pas les sels minéraux qu'elle contient. L'eau de pluie est donc très pure (vis-à-vis des sels minéraux; elle peut en revanche se charger en polluants contenus dans l'air).

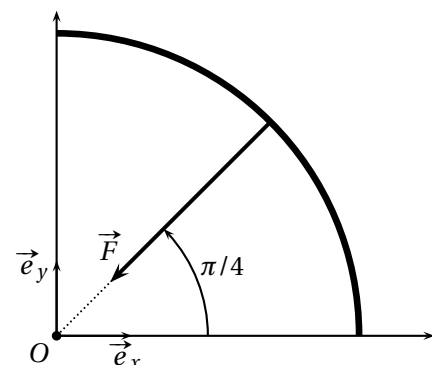
L'eau de source met plusieurs années pour rejoindre la nappe phréatique, en s'écoulant au contact de roches, se chargeant ainsi en minéraux. L'eau de source est donc riches en sels minéraux.

Partie III : Production hydroélectrique d'un barrage... (Banque PT 2024)

1. Le plan bissecteur des axes Oxy (qui fait un angle $\pi/4$ avec (Ox)) est un plan de symétrie du système. La résultante des forces de pression est donc ¹ portée par ce plan.

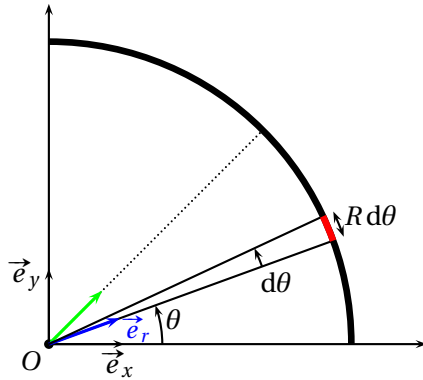
La pression dans l'eau étant supérieure à la pression dans l'air, la résultante des forces de pression est dirigée vers le centre O .

En tout point du barrage, la force de pression est perpendiculaire à (Oz) ; la résultante des forces de pression est donc aussi horizontale (perpendiculaire à (Oz)).



1. En considérant deux éléments de surface symétriques par rapport à ce plan, la somme des deux forces de pression est portée par la direction bissectrice.

2. Considérons comme élément de surface la « bande » verticale de hauteur H , de largeur $R d\theta$.



La résultante des forces de pression de l'air sur cet élément de surface s'écrit

$$d\vec{F}_{\text{air}} = P_0 dS \vec{e}_r = P_0 dS (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) \\ = P_0 RH (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) d\theta.$$

Pour la totalité du barrage, on a

$$\vec{F}_{\text{air}} = P_0 RH \int_0^{\pi/2} (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) d\theta \\ = P_0 RH \left[\sin\theta \vec{e}_x - \cos\theta \vec{e}_y \right]_0^{\pi/2} \\ = P_0 RH [(1-0) \vec{e}_x - (0-1) \vec{e}_y]$$

soit

$$\vec{F}_{\text{air}} = P_0 RH (\vec{e}_x + \vec{e}_y).$$

Variante

On a vu à la question précédente que la force est portée par le vecteur unitaire

$$\vec{u} = \frac{\vec{e}_x + \vec{e}_y}{\sqrt{2}}.$$

On a donc

$$\vec{F}_{\text{air}} = F_{\text{air}} \vec{u} = \int_0^{\pi/2} d\vec{F}_{\text{air}} = \int_0^{\pi/2} P_0 dS \vec{e}_r$$

d'où la composante

$$F_{\text{air}} = \vec{F}_{\text{air}} \cdot \vec{u} = P_0 \int_0^{\pi/2} dS \vec{e}_r \cdot \vec{u} = P_0 RH \int_0^{\pi/2} \cos\left(\frac{\pi}{4} - \theta\right) d\theta \\ = P_0 RH \left[-\sin\left(\frac{\pi}{4} - \theta\right) \right]_0^{\pi/2} = 2P_0 RH \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = P_0 RH \sqrt{2}.$$

On retrouve alors

$$\vec{F}_{\text{air}} = P_0 RH \sqrt{2} \vec{u} = P_0 RH (\vec{e}_x + \vec{e}_y).$$

3. La relation de la statique des fluides s'écrit

$$\vec{\text{grad}} P = \rho_e \vec{g}$$

soit ici

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_e g.$$

Avec $P(H) = P_0$ on obtient

$$P(z) = P_0 + \rho_e g (H - z).$$

4. On suit le même raisonnement que précédemment, en considérant comme élément de surface l'arc $R d\theta$ compris entre z et $z + dz$. On a donc

$$d\vec{F}_{\text{eau}} = -P(z) dS (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) \\ = -[P_0 + \rho_e g (H - z)] R (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) d\theta dz.$$

On en déduit

$$\vec{F}_{\text{eau}} = -R \int_0^H [P_0 + \rho_e (H - z)] dz \int_0^{\pi/2} (\cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y) d\theta \\ = -R \left[P_0 H + \rho_e g \left(H^2 - \frac{H^2}{2} \right) \right] (\vec{e}_x + \vec{e}_y)$$

soit

$$\vec{F}_{\text{eau}} = -R \left(P_0 H + \rho_e g \frac{H^2}{2} \right) (\vec{e}_x + \vec{e}_y).$$

5. La résultante des forces de pression sur la barrage est

$$\vec{F} = \vec{F}_{\text{air}} + \vec{F}_{\text{eau}} = -R \rho_e g \frac{H^2}{2} (\vec{e}_x + \vec{e}_y).$$

Comme $\|(\vec{e}_x + \vec{e}_y)\| = \sqrt{2}$, on en déduit sa norme

$$F = \frac{R \rho_e g H^2}{\sqrt{2}}.$$

6. La longueur de l'arc de cercle est

$$\frac{\pi R}{2} = 568 \text{ m}$$

d'où $R \approx 3,6 \times 10^2 \text{ m}$.

On calcule

$$F = \frac{3,6 \times 10^2 \times 10^3 \times 10 \times 305^2}{1,4}$$

soit $F = 2 \times 10^{11} \text{ N}$.

Partie IV : Le conseil... (CCINP PSI 2024)

1. Plaçons-nous à la limite de flottaison du verre, quand l'eau affleure le sommet du verre. Le volume immergé est alors

$$V_{\text{im}} = hS.$$

Calculons la masse m_p de pièces nécessaire pour maintenir l'équilibre du verre à cette limite de flottaison.

Le système {verre+pièce} est soumis à son poids et à la poussée d'Archimède de norme

$$\Pi_A = \rho_e V_{\text{im}} = \rho_e hS.$$

L'équilibre s'écrit alors

$$0 = (m_p + M) - \rho_e hS$$

d'où

$$m_p = \rho_e hS - M.$$

On calcule

$$m_p = 10^3 \times 0,1 \times 2 \times 10^{-3} - 0,125 = 0,2 - 0,125$$

soit

$$m_p = 0,075 \text{ kg} = 75 \text{ g}.$$

Avec 7 pièces, la masse des pièces est inférieure à m_p et le verre flotte, tandis qu'à la huitième pièce, le verre coule.

Le verre coule à la huitième pièce déposée.

Si le Maître du temps joue en premier, il joue tous les coups impairs et le candidat les coups pairs.

C'est donc le candidat qui dépose la 8^e pièce faisant couler le verre.

C'est le Maître du temps qui remporte le duel.

2. Quand on ajoute une pièce, la masse de l'ensemble {verre+pièce} augmente de $m = 10 \text{ g}$, soit une variation du poids $\Delta P = mg$.

La poussée d'Archimède doit augmenter d'autant à l'équilibre, soit une variation du volume immergé donné par

$$\rho_e \Delta V_{\text{im}} g = mg.$$

Le fond du verre baisse donc de la hauteur Δz_v donnée par $\Delta V_{\text{im}} = S \Delta z_v$, soit

$$\Delta z_v = \frac{m}{S \rho_e}.$$

Le sommet de la pile de pièce s'est élevé par rapport au verre de la hauteur e , épaisseur d'une pièce.

Par rapport à la surface de l'eau, l'altitude du sommet de la pile a varié de

$$\Delta z = e - \Delta z_v$$

soit

$$\Delta z = e - \frac{m}{S \rho_e}.$$

On calcule

$$\Delta z = 2 \times 10^{-3} - \frac{10^{-2}}{2 \times 10^{-3} \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$$

soit

$$\Delta z = -3 \text{ mm}.$$

On a $\Delta z < 0$: **le sommet de la pile est descendu.**

Partie V : Traitement des effluents... (CCINP PSI 2022)

1 Déchromation

1. Pour calculer le nombre d'oxydation du chrome ici, on peut prendre n.o.(O) = -II et n.o.(H) = +I.

Pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, on a donc $2\text{n.o.}(\text{Cr}) + 7 \times (-2) = -2$, d'où n.o.(Cr) = VI.

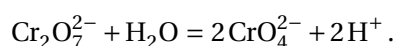
On fait de même pour les espèces proposées.

Cr(x)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$	CrO_4^{2-}
0	+VI	+II	+III	+III	+VI

Dans les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} , le chrome est au même nombre d'oxydation; elles ne forment donc pas un couple rédox.

Elles forment un couple acide-base si on peut passer d'une espèce à l'autre par échange de proton(s) H^+ . On

peut écrire²



Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$ forme donc bien un couple acido-basique.

L'acide est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, la base est CrO_4^{2-} .

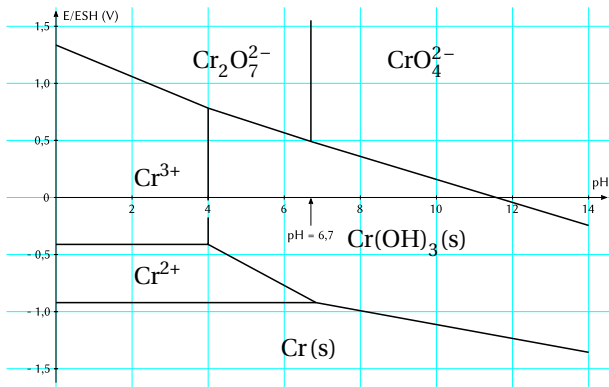
► $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un diacide.

On positionne les espèces sur le diagramme :

— par nombre d'oxydation croissant « de bas en haut » ;
— en plaçant l'acide à gauche des frontières verticales.

Le couple HClO/ClO^- est un couple acide-base, l'acide étant HClO .

2. Les plus perspicaces auront remarqué que cette équation est donnée à la question suivante dans l'énoncé...



2. L'hydroxyde de chrome III précipite à pH = 4 (frontière verticale entre Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.)

La réaction $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Cr}^{3+} + 3\text{HO}^-$ a pour constante d'équilibre

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}][\text{HO}^-]^3.$$

À la frontière verticale, on a $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{fr}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_{\text{fr}} = 4$, d'où $[\text{HO}^-]_{\text{fr}} = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La frontière correspond à la limite d'apparition du précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$; on peut donc écrire

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}]_{\text{fr}}[\text{HO}^-]_{\text{fr}}^3 = 10^{-1} \times 10^{-30} = 10^{-31}.$$

Le produit de solubilité vaut $K_s = 10^{-31}$.

3. À la frontière entre les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} , écrivons l'égalité en concentration *en élément* chlore :

$$2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{fr}} = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{fr}}.$$

Écrivons la concentration totale *en élément* chlore à la frontière :

$$2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{fr}} + [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{fr}} = c_0$$

avec $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On en déduit

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{fr}} = \frac{c_0}{4} \quad \text{et} \quad [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{fr}} = \frac{c_0}{2}.$$

La constante d'équilibre à la frontière s'écrit

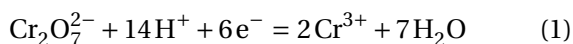
$$K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{fr}}^2 [\text{H}^+]_{\text{fr}}^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{fr}}}.$$

Avec $\text{pH} = 6,7$ à la frontière, on en déduit

$$K_1 = \frac{(0,05)^2 \times (10^{-6,7})^2}{0,025} = 10^{-14,4}$$

d'où $\text{p}K_1 = 14,4$.

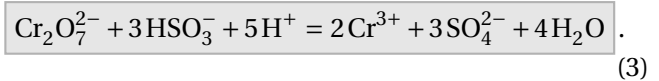
4. Écrivons les réactions électrochimiques relatives aux couples rédox en jeu :



et



La réaction étudiée a donc pour bilan



On a la relation

$$(3) = (1) - 3(2)$$

d'où

$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - 3\Delta_r \tilde{G}_2^\circ.$$

On a donc

$$\begin{aligned} -RT \ln K_2 &= -6FE_1^\circ - 3F \times (-2E_2^\circ) \\ &= -6F(E_1^\circ - E_2^\circ) \end{aligned}$$

soit

$$(E_1^\circ - E_2^\circ) = \frac{RT}{6F} \ln K_2 = \frac{0,06}{6} \log K_2 = 0,01 \log K_2.$$

On en déduit

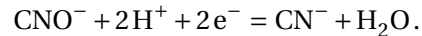
$$K_2 = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,01} = 10^{(1,33 - 0,17)/0,01},$$

soit $K_2 = 10^{116}$.

On a $K_2 \gg 1$: la réaction est quantitative.

2 Décyanuration

5. Il faut superposer le diagramme E -pH du cyanure à celui du chlore. On a



Le potentiel de Nernst est donné par

$$E = E^\circ(\text{CNO}^-/\text{CN}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{CNO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{CN}^-]}.$$

À la frontière entre les espèces CNO^- et CN^- , on a $[\text{CNO}^-] = [\text{CN}^-]$, d'où l'équation de la frontière

$$E = E^\circ(\text{CNO}^-/\text{CN}^-) - 0,06\text{pH} = -0,13 - 0,06\text{pH}.$$

Elle correspond donc à des potentiels négatifs, et est située bien en dessous de la frontière concernant Cl^- .

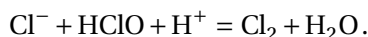
Les ions cyanure CN^- et les ions ClO^- ont donc des **domaines disjoints** : ils ne peuvent coexister de façon significatives et **réagissent selon une réaction quasi-totale**.

6. L'eau de Javel est un mélange équimolaire de Cl^- et de ClO^- , en milieu forcément basique (domaine de prédominance de la base ClO^-).

Quand $\text{pH} < 7,5$, on est dans le domaine de prédominance de l'acide HClO , qui a une frontière commune avec Cl^- tant que la solution n'est pas trop acide.

En milieu très acide, Cl^- et HClO ont des domaines de prédominance disjoints; ils ne peuvent donc coexister en solution et réagissent de façon quantitative selon la réaction

Les domaines de prédominances de Cl^- et ClO^- sont donc disjoints; ces deux espèces réagissent alors de façon quantitative selon la réaction



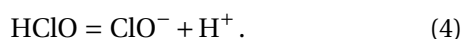
Il s'agit d'une réaction de **médiamutation**.

On peut résumer l'ajout d'un acide à une solution d'eau de Javel par la réaction



La réaction s'accompagne d'un dégagement de Cl_2 gazeux, toxique.

7. Couple acide-base :



La constante de cet équilibre est

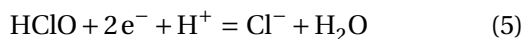
$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]},$$

d'où la relation

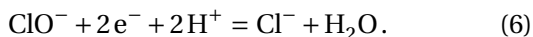
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}.$$

À la frontière, on a $[\text{HClO}]_{\text{fr}} = [\text{ClO}^-]_{\text{fr}}$ et $\text{pH} = 7,5$, d'où $\text{p}K_a = 7,5$.

Les équations électrochimiques considérées sont



et



On a

$$(5) = (6) + (4)$$

d'où

$$\Delta_r \tilde{G}_5^\circ = \Delta_r \tilde{G}_6^\circ + \Delta_r G_4^\circ$$

soit

$$-2FE^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = -2FE^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - RT \ln K_a.$$

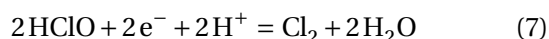
On en déduit

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) &= E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{2F} \ln K_a \\ &= E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + 0,03 \log K_a = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - 0,03 \text{p}K_a. \end{aligned}$$

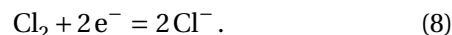
On calcule $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,73 - 0,03 \times 7,5$ soit

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,51 \text{ V}.$$

8. Le dichlore intervient dans deux couples rédox : HClO/Cl_2 et Cl_2/Cl^- . Les équations électrochimiques correspondantes sont



et



Il est donc susceptible de réagir pour donner HClO et Cl^- selon la réaction



Cette réaction est une réaction de **dismutation**.

L'**enthalpie libre de réaction** permet de déterminer le sens d'évolution d'un système réactif :

$\Delta_r G < 0$ le système évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$.

$\Delta_r G > 0$ le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$.

On remarque que

$$(\text{R}) = \frac{(8) - (7)}{2}.$$

On a donc

$$\Delta_r G_R = \frac{\Delta_r \tilde{G}_8 - \Delta_r \tilde{G}_7}{2}.$$

L'enthalpie libre de la réaction électrochimique (7) est donné par

$$\Delta_r \tilde{G}_7 = -2FE_7.$$

À la frontière entre $\text{HClO}(\text{aq})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})$, on a $[\text{HClO}] = c_0$ et $a(\text{Cl}_2(\text{g})) = P(\text{Cl}_2/P^\circ) = 1$, d'où

$$\begin{aligned} E_7 &= E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + 0,03 \log(c_0^2 [\text{H}^+]^2) \\ &= E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + 0,06 \log c_0 - 0,06 \text{pH}. \end{aligned}$$

On a de même pour la réaction (8)

$$\Delta_r \tilde{G}_8 = -2FE_8.$$

avec

$$\begin{aligned} E_8 &= E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \\ &= E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - 0,06 \log c_0. \end{aligned}$$

Finalement

$$\Delta_r G_R = \frac{-2FE_8 + 2FE_7}{2} = F(E_7 - E_8),$$

soit

$$\begin{aligned} \Delta_r G_R &= F [E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,12 \log c_0 - 0,06 \text{pH}] \\ &= F [1,63 - 1,36 - 0,12 - 0,06 \text{pH}]. \end{aligned}$$

On a donc

$$\Delta_r G_R = F [0,15 - 0,06 \text{pH}].$$

La réaction (R) se produit dans le sens $\xrightarrow{1}$ si $\Delta_r G_R < 0$, c'est-à-dire pour

$$\text{pH} > \frac{0,15}{0,06} = 2,5.$$

Le dichlore se dismute pour $\text{pH} > 2,5$.