

## Devoir surveillé n°06 (correction)

### 1 Température dans le tunnel de Fréjus (Mines PC 2016)

#### 1.1 Évolutions saisonnières de la température dans le sol

1. La fonction cosinus étant de moyenne nulle,  $\langle T(z=0) \rangle = \theta_0$ .  
 Durant l'été, on peut envisager une température moyenne sur le jour et la nuit d'une dizaine de degrés et, en hiver, une température moyenne de l'ordre de  $-10^\circ\text{C}$ , on peut donc proposer  $T_0 = 10^\circ\text{C}$ .

2. Par définition :  $\delta Q = \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} dt$ , le vecteur courant représente l'énergie thermique qui traverse une surface unité en un temps unité, il est dirigé selon le flux thermique du chaud vers le froid.

La dimension du vecteur courant est :

$$[j_Q] = \frac{[\delta Q]}{[dS dt]} = \frac{E}{L^2 \cdot T} = \frac{M \cdot L^2 \cdot T^{-2}}{L^2 \cdot T} \Rightarrow [j_Q] = \frac{E}{L^2 \cdot T} = M \cdot T^{-3}$$

3. La loi de Fourier indique que le vecteur densité de courant thermique est proportionnel au gradient de température et dirigé en sens opposé, « du chaud vers le froid ». En notant  $\kappa$ , la constante de proportionnalité (au signe près), on obtient :

$$\vec{j}_Q = -\kappa \times \overrightarrow{\text{grad}T}$$

La loi de Fourier nécessite un milieu homogène ( $\kappa$  indépendant du point) et isotrope ( $\kappa$  identique pour les trois directions). C'est une loi d'ordre 1 qui suppose une évolution spatiale de température « raisonnable ». Concernant la dimension de la conductivité thermique :

$$[\kappa] = \frac{[j_Q]}{[\overrightarrow{\text{grad}T}]} = \frac{E \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}}{\Theta \cdot L^{-1}} \Rightarrow [\kappa] = E \cdot T^{-1} \cdot \Theta^{-1} \cdot L^{-1} = M \cdot L \cdot T^{-3} \cdot \Theta^{-1}$$

C'est à dire, dans le système international d'unités, en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

4. On applique le premier principe de la thermodynamique pour cette couche indéformable entre deux instants voisins  $t$  et  $t + dt$  :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q = j_Q(z, t) S dt - j_Q(z + dz) S dt \Rightarrow dU = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} dz S dt$$

L'énergie interne de la couche a pour expression :  $dU = \rho_s c_s S dz dT = \rho_s c_s S dz \frac{\partial T}{\partial t} dt$ , on en déduit :

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

5. En utilisant la loi de Fourier, pour ce problème unidimensionnel ne dépendant que de la variable  $z$  :

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

avec  $D = \frac{\kappa}{\rho_s c_s}$  et pour dimension  $[D] = L^2 \cdot T^{-1}$  (d'après l'équation de la chaleur).

6. L'équation de la chaleur étant linéaire, pour une excitation forcée à  $\omega$ , le milieu réagit à la même pulsation, le terme spatial traduit en particulier l'effet de retard dû à la propagation au sein du milieu. De plus, cette condition vérifie la condition aux limites.

En reportant l'expression proposée dans l'équation de la chaleur, on obtient :

$$i\omega T_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z)} = D \times (-i\underline{k})^2 T_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z)} \Leftrightarrow i\omega = -D \underline{k}^2 \Leftrightarrow \underline{k}^2 = \frac{\omega}{D} e^{-i\pi/2}$$

Les racines de l'équation sont données par :  $\underline{k} = \pm \sqrt{\frac{\omega}{D}} e^{-i\pi/4} = \pm \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (1 - i)$ . La solution en « - » entraîne une divergence non physique de la température pour  $z \rightarrow +\infty$ , on conserve donc la racine positive, ce qui donne :

$$\underline{T}(z, t) = \theta_0 + T_0 \exp\left(i\left[\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right]\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right)$$

C'est à dire, pour la grandeur réelle :

$$T(z, t) = \theta_0 + T_0 \cos\left[\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right] \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right)$$

7. À la limite, on cherche  $z_e$  tel que :

$$\exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z_e\right) = \frac{1}{100} \Leftrightarrow z_e = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \ln(100) = \sqrt{\frac{2\kappa}{\omega\rho_s c_s}} \ln(100)$$

Application numérique :

$$z_e = \sqrt{\frac{2 \times 3,00}{2\pi/(365 \times 24 \times 3600) \times 2650 \times 8,50 \times 10^3}} \ln(100) \Rightarrow \boxed{z_e = 5,32 \text{ m}}$$

8. Avec des fluctuations journalières :

$$\exp\left(-\sqrt{\frac{\omega_j}{2D}}z_e\right) = \exp\left(-\sqrt{\frac{2\pi/(24 \times 3600) \times 2650 \times 8,50 \times 10^3}{2 \times 3,00}} \times 5,32\right) = 6,67 \times 10^{-39}$$

Les fluctuations de plus haute fréquence sont considérablement atténuées. Le sol se comporte comme un **filtre passe-bas**.

## 1.2 Température d'origine géophysique

1. En régime stationnaire, dans une tranche de croûte terrestre de surface  $S$ , comprise entre  $z$  et  $z + dz$ , les apports thermiques doivent compenser les pertes, ce qui s'écrit :

$$j_Q(z)Sdt + P(z)dzSdt = j_Q(z + dz)Sdt \Rightarrow P(z) = \frac{dj_Q}{dz} = -\kappa \frac{d^2T}{dz^2} \Rightarrow \boxed{-\kappa \frac{d^2T}{dz^2} = P_0 e^{-z/H}}$$

2. On intègre une première fois par rapport à  $z$  :

$$-\kappa \frac{dT}{dz} = -P_0 H e^{-z/H} + cste$$

Compte tenu de la condition sur le vecteur courant en  $z = L_c$  :

$$j_{m,z}(z = L_c) = -j_m = -\kappa \frac{dT}{dz}(z = L_c) = -P_0 H e^{-L_c/H} + cste \Leftrightarrow cste = -j_m + P_0 H e^{-L_c/H}$$

On en déduit :  $-\kappa \frac{dT}{dz} = -j_m + P_0 H e^{-L_c/H} - P_0 H e^{-z/H}$ . On intègre une nouvelle fois :

$$-\kappa T(z) = (-j_m + P_0 H e^{-L_c/H}) \times z + P_0 H^2 e^{-z/H} + cste'$$

Compte tenu de la condition sur la température en  $z = 0$  :

$$-\kappa \times \theta_0 = P_0 H^2 + cste' \Rightarrow -\kappa \times \theta_0 - P_0 H^2 = cste'$$

On en déduit finalement :  $T(z) = \theta_0 + \frac{1}{\kappa} (j_m - P_0 H e^{-L_c/H}) \times z + \frac{P_0 H^2}{\kappa} (1 - e^{-z/H})$ .

3. Grâce aux relations précédentes, on en déduit :

$$j_S(z = 0) = -\kappa \frac{dT}{dz}(z = 0) = -j_m + P_0 H e^{-L_c/H} - P_0 H e^{-0/H} \Rightarrow \boxed{j_S(z = 0) = -j_m + P_0 H (e^{-L_c/H} - 1)}$$

4. Avec les valeurs fournies :  $P_0 H e^{-L_c/H} = 2,50 \times 10^{-6} \times 10,0 \times 10^3 \times e^{-4,5} = 2,77 \times 10^{-4} \text{ W.m}^{-2}$ . On ne conserve que le terme en  $j_m$  :

$$T(z) = \theta_0 + \frac{j_m}{\kappa} \times z + \frac{P_0 H^2}{\kappa} (1 - e^{-z/H})$$

Application numérique :

$$T(z_F) = \frac{0,035}{3,00} \times 1,70 \times 10^3 + \frac{2,5 \times 10^{-6} \times (10^4)^2}{3,00} \times (1 - e^{-0,17}) \Rightarrow \boxed{T(z_F) = 32,9^\circ\text{C}}$$

### 1.3 Prise en compte du relief

1. Dans les parties précédentes, on a supposé une invariance selon  $x$ , ce qui ne prend pas en compte le relief de la montagne. La montagne est toujours absente (surface en  $z = 0$ ) mais la température de surface est cohérente avec la présence d'un relief.
2. En l'absence de terme source et en régime permanent, l'équation vérifiée par la température est simplement :

$$\Delta T = \frac{\partial T^2}{\partial x^2} + \frac{\partial T^2}{\partial z^2} = 0$$

Si  $T : (x, z) \rightarrow T(x, z)$  est solution de l'équation précédente, il en est de même de  $\theta : (x, z) \rightarrow T(x, z) - T_s$  avec  $T_s$  une constante. En reportant la forme proposée pour  $\theta$  dans l'équation aux dérivées partielles, on en déduit :

$$\forall x, \forall z \geq 0, T_1 \times \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)g(z) + T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)g''(z) = 0 \Leftrightarrow \forall z \geq 0, g''(z) - \frac{4\pi^2}{\lambda^2}g(z) = 0$$

La solution générale de cette équation est de la forme :

$$\forall z \geq 0, g(z) = Ae^{-kz} + Be^{kz} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

La non divergence pour  $z \rightarrow +\infty$  impose  $B = 0$  et  $A = 1$  pour respecter la condition aux limites à la surface. On en déduit finalement :

$$\forall x, \forall z \geq 0, T(x, z) = T_s + T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)e^{-kz} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

3. On cherche une fonction qui vérifie maintenant en tenant compte des sources internes et de la dépendance spatiale en  $x$  (Cf. 1.3.2 et 1.2.1) :

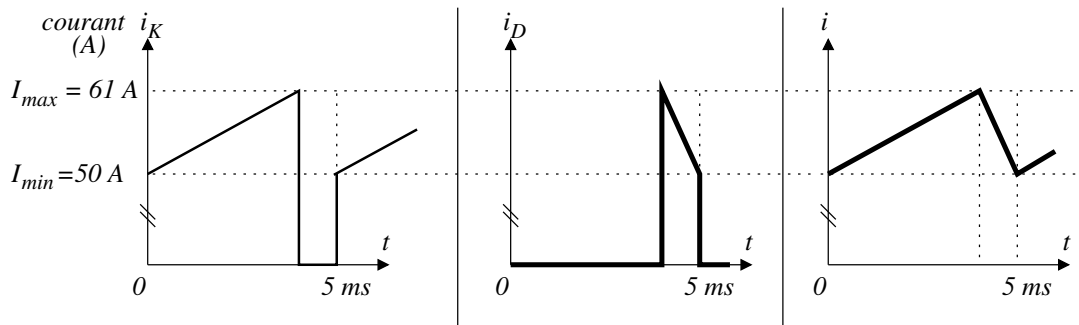
$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\frac{P_0}{\kappa}e^{-z/H}$$

En sommant une solution de l'équation sans second membre (qui tient compte de la dépendance spatiale) et qui vérifie :  $\frac{\partial^2 T_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2} = 0$  et une solution qui tient compte du seul terme source :  $\frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = -\frac{P_0}{\kappa}e^{-z/H}$ , on forme une solution  $T(x, z) = T_a(x, z) + T_b(z)$  qui est bien solution de l'équation générale. En tenant compte de la condition aux limites à la surface et compte tenu des expressions obtenues en 1.2.4 et 1.3.2, on obtient :

$$\forall x, \forall z \geq 0, T(x, z) = T_s + T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)e^{-\frac{2\pi z}{\lambda}} + \frac{j_m}{\kappa} \times z + \frac{P_0 H^2}{\kappa} (1 - e^{-z/H})$$

## 2 Alimentation d'un moteur à courant continu (CCP PSI 2010)

1. En supposant que la vitesse du véhicule soit la même dans les deux phases, il en est de même de la vitesse angulaire du rotor. Pour un moteur à courant continu,  $E' = \Phi_0 \Omega$  est elle-aussi fixée.  
La puissance absorbée par la force contre-électromotrice vaut  $P = E' \langle I \rangle$ . Lors du fonctionnement en montée, la puissance du couple électromoteur doit être supérieure pour compenser la puissance du poids, **le chronogramme associé à la montée est donc le chronogramme 2.**
2. Le courant représenté étant discontinu, il ne peut s'agir du courant  $i$  qui traverse la bobine. Le transistor  $K$  étant passant sur  $[0, \alpha T[$  et bloqué le reste de la période, **le courant représenté est le courant  $i_K$ .** Lors du fonctionnement de roue-libre, en l'absence d'aspect résistif, l'évolution du courant  $i = i_D$  est une portion de droite reliant  $I_{max}$  à  $I_{min}$ . Le courant  $i_D$  est nul durant la phase  $[0, \alpha T[$ . Le courant  $i$  est la somme des courants  $i_K$  et  $i_D$ .



3. Avec  $T = 5,0 \text{ ms}$ , on obtient pour la fréquence de hachage  $f = 2,0 \times 10^2 \text{ Hz}$ . Graphiquement  $\alpha \simeq 4/5 = 0,8$ .
4. Durant la première phase, le transistor commandé est équivalent à un fil, la tension  $u_D$  (en convention récepteur) aux bornes de la diode vaut  $-U$  et la diode se comporte comme un circuit ouvert, la loi des mailles s'écrit alors :

$$U = L \frac{di}{dt} + E' \Leftrightarrow \frac{di}{dt} = \frac{U - E'}{L}$$

Le second membre étant une constante, l'intégration est immédiate et on obtient pour l'ondulation de courant :

$$\Delta i = \frac{U - E'}{L} \times \alpha T$$

5. Sur l'intervalle  $[\alpha T, T]$ , le transistor se bloque, la continuité du courant  $i$  impose que la diode devienne passante et la loi des mailles conduit à :

$$0 = L \frac{di}{dt} + E' \Leftrightarrow \frac{di}{dt} = \frac{-E'}{L}$$

Ce qui donne par intégration, en prenant garde que  $i$  passe de  $I_{max}$  à  $I_{min}$  :

$$\frac{-\Delta i}{(1 - \alpha)T} = \frac{-E'}{L} \Leftrightarrow \Delta i = \frac{E'}{L}(1 - \alpha)T$$

6. À l'aide des deux équations précédentes, on obtient :  $E' = \alpha U$ .

Compte tenu des valeurs numériques :  $E' = 0,80 \times 400 = 320 \text{ V}$ .

On déduit la constante de couplage sachant que «  $\Omega_1 = 3,0 \times 10^3 \text{ tr/min}$ , on a  $E'_1 = 276 \text{ V}$  », on en déduit :

$$\Phi_0 = \frac{E'_1}{\Omega_1} = \frac{276}{3,0 \times 10^3 \times 2\pi/60} = 0,88 \text{ Wb}$$

On peut alors en déduire la vitesse angulaire pour la force contre électromotrice de fonctionnement :

$$\Omega = \frac{E}{\Phi_0} = \frac{320}{0,88} \Rightarrow \Omega = 364 \text{ rad.s}^{-1} = 3,5 \times 10^3 \text{ tr/min}$$

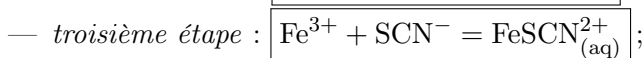
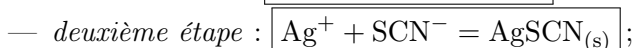
7. Sachant que  $\Delta i = 11 \text{ A}$  :

$$L = \frac{(U - E')\alpha T}{\Delta i} = \frac{(400 - 320) \times 0,8 \times 5 \times 10^{-3}}{11} \Rightarrow L = 0,029 \text{ H}$$

### 3 L'argent en solution aqueuse (Centrale MP 2011)

#### 3.1 Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier-Volhard

1. Équations de réaction :



2. Si la solution n'est pas très acide, on risque d'observer la formation de l'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ , ce qui empêchera la troisième réaction.
3. La constante associée à la formation du complexe  $\text{FeSCN}_{(aq)}^{2+}$  permet d'obtenir, à l'apparition de la couleur « rose saumon » :

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \Rightarrow [\text{SCN}^-] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{\beta \times [\text{Fe}^{3+}]} = \frac{5 \times 10^{-6}}{10^{2,9} \times 10^{-5}} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le précipité du thiocyanate d'argent étant présent, on peut alors en déduire la concentration en ions argent dans la solution :

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = K_{S2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-12}}{6,3 \times 10^{-4}} \Rightarrow \boxed{[\text{Ag}^+] = 1,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Cette concentration est très faible vis à vis de la concentration initiale des ions argent  $C_{\text{Ag}^+}$  et même, *a priori*, de la concentration des ions argent en excès ; on peut donc considérer qu'à l'apparition de la couleur « rose saumon », quasiment tous les ions argent en excès ont été dosés par la deuxième réaction et que cette coloration marque bien la fin de la réaction (2).

4. D'après l'équation de réaction de la deuxième étape, dosage des ions  $\text{Ag}^+$  par les ions  $\text{SCN}^-$  :

$$n_{\text{Ag}^+} = C_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{eq}} = 2,5 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{n_{\text{Ag}^+} = 50 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

Comme on a prélevé  $V_0 = 50 \text{ mL}$  d'une solution de  $V_T = V_S + V_1 + V_2 = 160 \text{ mL}$ , la quantité d'ions argent en excès était :

$$n_{\text{Ag}^+}^{\text{excès}} = C_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{eq}} \times \frac{V_T}{V_0} \Rightarrow n_{\text{Ag}^+}^{\text{excès}} = 160 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

On a initialement versé :  $n_{\text{Ag}^+}^o = C_{\text{Ag}^+} \times V_1 = 250 \times 10^{-5} \text{ mol}$ . Il y a donc  $n_{\text{Ag}^+}^r = n_{\text{Ag}^+}^o - n_{\text{Ag}^+}^{\text{excès}} = 90 \times 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ag}^+$  qui ont réagi avec les ions chlorure. Compte tenu des coefficients de la réaction de précipitation :

$$\boxed{n_{\text{Cl}^-} = 90 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$

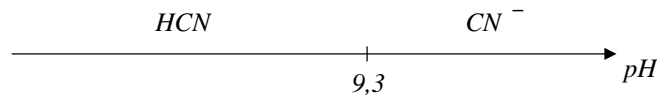
Ce qui donne pour la teneur en gramme de chlorure pour 100 g de poudre de lait :

$$m_{\text{Cl}} = n_{\text{Cl}^-} \times M \times \frac{100}{6,33} = 90 \times 10^{-5} \times 35,5 \times \frac{100}{6,33} \Rightarrow \boxed{m_{\text{Cl}} = 0,51 \text{ g}}$$

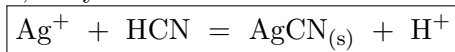
Ce qui est en parfait accord avec la valeur proposée.

### 3.2 Diagramme E-pH

1. L'espèce acide domine pour  $pH < pK_a$ , la base pour  $pH > pK_a$  :



2. Compte tenu de la valeur du pH, le cyanure est sous forme HCN en solution :



Ce qui donne pour la constante d'équilibre :

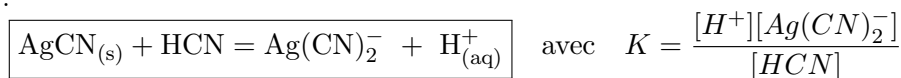
$$K = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \times \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]} \Rightarrow \boxed{K = \frac{K_A}{K_{S4}} = 10^{6,6}}$$

Connaissant la valeur de  $K$  et sachant, qu'à l'apparition du précipité, la totalité de l'argent est encore en solution, on obtient :

$$K = 10^{6,6} = \frac{[\text{H}^+]}{10^{-4} \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{\text{pH}_1 = 0,4}$$

3. Lorsque le précipité disparaît, l'argent au niveau d'oxydation (I) se trouve sous forme du complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

Pour  $pH < 9,3$ , la forme majoritaire du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  est HCN ; on en déduit pour l'équation de redissolution :



En multipliant le numérateur et le dénominateur de la fraction par  $[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2$ , on fait apparaître l'expression souhaitée :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{HCN}][\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \times \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \times [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$$

$$K = K_A \beta_2 K_{S4} = 10^{-4,1}$$

4. À la redissolution du précipité, le cyanure est présent sous forme de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{HCN}$ , avec pour la concentration  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = C_{\text{Ag}^+}$ , la conservation de la matière impose :

$$C_{\text{CN}^-} = 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{HCN}] = 2C_{\text{Ag}^+} + [\text{HCN}]$$

On reporte dans l'expression de la constante de réaction :

$$K_A K_{S4} \beta_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+]C_{\text{Ag}^+}}{C_{\text{CN}^-} - 2C_{\text{Ag}^+}} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_A K_{S4} \beta_2 (C_{\text{CN}^-} - 2C_{\text{Ag}^+})}{C_{\text{Ag}^+}}$$

On en déduit :

$$pH_2 = -\log \left( \frac{K_A K_{S4} \beta_2 (C_{\text{CN}^-} - 2C_{\text{Ag}^+})}{C_{\text{Ag}^+}} \right)$$

Application numérique :

$$pH_2 = -\log \left( \frac{10^{-4,1} \times (10^{-3} - 2 \times 10^{-4})}{10^{-4}} \right) \Rightarrow \boxed{pH_2 = 3,2}$$

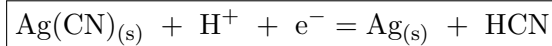
5. Pour  $pH < pH_1$ , les espèces à considérer sont  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}_{(s)}$  :

$$E = E^\circ + 0,06 \log ([\text{Ag}^+])$$

Compte tenu de la concentration de travail pour l'argent en solution, on en déduit :

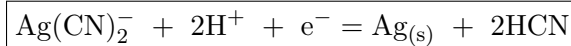
$$E = 0,800 + 0,06 \log (10^{-4}) \Rightarrow \boxed{E = 0,56 \text{ V}}$$

6. Pour  $pH_1 \leq pH \leq pH_2$ , la forme  $\text{HCN}$  est la forme dominante du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ , on équilibre donc la demi-équation à l'aide  $\text{HCN}$  :



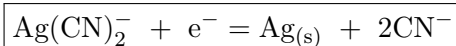
On en déduit une pente de  $\boxed{-0,06 \text{ V/pH}}$ .

7. Pour  $pH_2 \leq pH \leq pK_A$ , la forme  $\text{HCN}$  est toujours la forme dominante du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ , on en déduit :



On en déduit une pente de  $\boxed{-0,12 \text{ V/pH}}$ . La pente est bien plus prononcée que dans le domaine précédent.

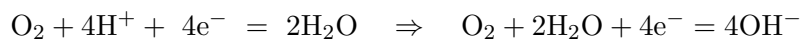
8. Pour  $pH > pK_A$ , la forme  $\text{CN}^-$  est maintenant la forme dominante du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ , on en déduit :



Le potentiel est indépendant du  $pH$  dans ce domaine, **la pente est nulle**.

9. On observe la réduction du dioxygène et l'oxydation de l'argent solide en argent (I) au sein du complexe cyanuré.

On écrit la demi-équation de réduction du dioxygène, d'abord en milieu acide puis en milieu basique ( $pH > 9,3$ ) :



On combine cette relation avec la demi-équation de l'oxydation de l'argent :  $\text{Ag}_{(s)} + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^-$ , pour en déduire :



On constate que l'argent et le dioxygène de l'air ont des domaines disjoints, **la réaction est donc thermodynamiquement favorisée**.