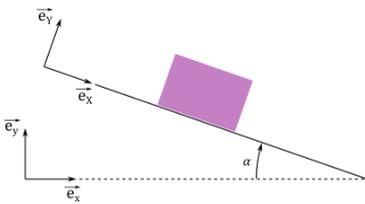


■ Au programme des exercices

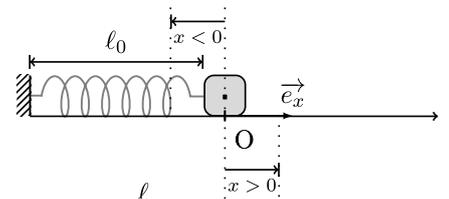
- **Chapitre MK0** : Révisions et compléments de mécanique de 1^{ère} année : *uniquement les exercices avec poussée d'Archimède*
- **Chapitre MK.1** : Lois de Coulomb du frottement solide
- **Chapitre CHIM.2** : Réactions acido-basiques (*le cours sur les titrages n'a pas encore été fait, pas de méthode de la R.P. au programme, une seule réaction à prendre en compte*)

Liste des questions de cours sans corrigés



1. ❤ On pose sans vitesse initiale un solide de masse m sur un plan incliné d'angle α , sur lequel il peut glisser avec un coefficient de frottement solide f . Etablir si le solide se met à glisser ou pas en fonction de la valeur de l'angle α .

2. ❤ Un solide M, assimilé à un point matériel de masse m , est mobile sur un plan selon un axe horizontal (Ox) et relié à un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 , dont l'autre extrémité est attachée à un point fixe. On choisit comme origine O de l'axe la position du solide lorsque le ressort est à sa longueur à vide ℓ_0 (voir schéma ci-contre). Des frottements solides de coefficient de frottement f existent entre le mobile et le plan. À l'instant initial, M est abandonné avec une vitesse nulle à l'abscisse x_0 . Vous répondrez **au choix de l'examineur à l'une des questions suivantes**. On suppose que la condition sur x_0 pour que M se mette initialement en mouvement : $x_0 > x_s = \frac{fmg}{k}$, est vérifiée, avec $x_0 > 0$. Etablir l'équation différentielle du mouvement lors de la première phase du mouvement, et indiquer de quelle manière elle sera modifiée si le système fait demi-tour après que sa vitesse se soit annulée pour la première fois.



- 3. Donner la définition et l'interprétation du gradient, ses principales caractéristiques ainsi que son expression en coordonnées cartésiennes.
- 4. ❤ Considérons un signal créneau de fréquence $f_0 = 2$ kHz, décrit par ses premiers harmoniques :

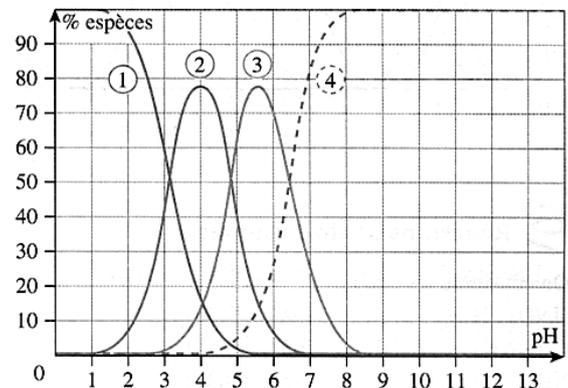
$$s(t) = A \sin(2\pi f_0 t) + \frac{A}{3} \sin(2\pi 3f_0 t) + \frac{A}{5} \sin(2\pi 5f_0 t) + \frac{A}{7} \sin(2\pi 7f_0 t).$$

Ce signal est échantillonné à $f_e = 15$ kHz. Représenter le spectre du signal échantillonné entre 0 et 15 kHz. A-t-on repliement spectral ? quelle fréquence minimale d'échantillonnage faut-il choisir ? Comment s'appelle le critère utilisé ?

- 5. ** Numérisation d'un signal : détermination expérimentale du pas de quantification
- 6. ** Établir la relation de la statique des fluides dans le seul champ de pesanteur, en admettant que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée verticale z .

7. ♥ Considérons la chute d'une sphère homogène de rayon R et de masse volumique ρ_c , dans un fluide de masse volumique ρ_e . Le fluide exerce sur la sphère une force de frottement $\vec{f} = -6\pi\eta_e R_c \vec{v}$ où η_e est la viscosité dynamique du fluide. Définir le poids apparent et établir l'équation différentielle vérifiée par la vitesse \vec{v} de la sphère en fonction de $\eta_e, \rho_c, \rho_e, R$ et g .
8. ♥ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$? d'une solution 10 fois plus concentrée ? 100 fois moins concentrée ? Quelle est la concentration en ions oxonium H_3O^+ et en ions hydroxyde HO^- d'une solution d'eau de Javel de $pH = 11,5$?
9. ♥ On met en solution de l'acide éthanóique CH_3COOH à la concentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ dans de l'eau pure. Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre ainsi que le pH de la solution ainsi obtenue. Donnée : constante d'acidité de l'acide éthanóique CH_3COOH : $K_A = 10^{-4,8}$.
10. ♥ Etablir les domaines de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_{A,i} = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$). L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique $C_6H_8O_7$ ($pK_A = 3,1$) Le pH du jus de citron frais étant voisin de 2,5, quelle est l'espèce qui prédomine dans ce jus ?

11. ♥ Le document ci-contre donne le diagramme de distribution de l'acide citrique, triacide noté H_3A , en fonction du pH. Identifier chacune des courbes et en déduire les constantes $pK_{A,i}$ et $K_{A,i}$ des différents couples. Considérons une solution d'acide citrique à la concentration $c = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: déterminer la composition du mélange à $pH = 6$.



12. ♥ Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur un diagramme de prédominance, puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.

a) Mélange d'acide carbonique $CO_{2, aq} = H_2CO_3$ et d'ions phosphate PO_4^{3-} ;

b) Mélange d'hydrogénocarbonate de sodium HCO_3^- ; Na^+ et d'hydrogénophosphate de disodium HPO_4^{2-} ; $2Na^+$.

Données : H_3PO_4 ($pK_A = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$); $CO_{2, aq} = H_2CO_3$ ($pK_A = 6,3 ; 10,3$).

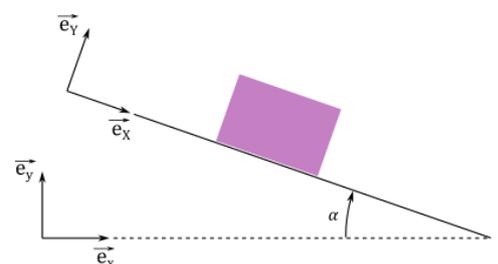
13. ♥ Calculer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 à $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ($pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$).

■ Questions de cours avec éléments de réponses

1. ♥ On pose sans vitesse initiale un solide de masse m sur un plan incliné d'angle α , sur lequel il peut glisser avec un coefficient de frottement solide f . Etablir si le solide se met à glisser ou pas en fonction de la valeur de l'angle α .

On recherche les conditions de non glissement.

Système : solide de masse m étudié dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen.



Etude cinématique : voir schéma. base $(\vec{e}_x; \vec{e}_y)$; $\vec{a} = \vec{0}$ à l'équilibre

BAME : dans la base $(\vec{e}_x; \vec{e}_y)$

$$\text{Poids } \vec{P} = m\vec{g} = \begin{pmatrix} mg \sin(\alpha) \\ -mg \cos(\alpha) \end{pmatrix}; \text{ réaction normale } \vec{R}_N = \begin{pmatrix} 0 \\ \|\vec{R}_N\| \end{pmatrix}; \text{ réaction tangentielle } \vec{R}_T = \begin{pmatrix} -\|\vec{R}_T\| \\ 0 \end{pmatrix}$$

La réaction tangentielle permet d'assurer l'équilibre en compensant la composante tangentielle du poids qui est dirigée selon $+\vec{e}_x$; elle est donc orientée selon $-\vec{e}_x$.

$$\text{PFD : } m\vec{a} = \vec{P} + \vec{R}_N + \vec{R}_T$$

$$\text{Projection sur } \vec{e}_x : mg \sin(\alpha) + 0 - \|\vec{R}_T\| = 0 \Leftrightarrow \boxed{\|\vec{R}_T\| = mg \sin(\alpha)}$$

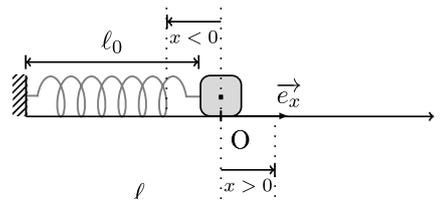
$$\text{Projection sur } \vec{e}_y : -mg \cos(\alpha) + \|\vec{R}_N\| + 0 = 0 \Leftrightarrow \boxed{\|\vec{R}_N\| = mg \cos(\alpha)}$$

$$\text{D'après les lois de Coulomb, } \|\vec{R}_T\| \leq f_s \|\vec{R}_N\| \Leftrightarrow \frac{\|\vec{R}_T\|}{\|\vec{R}_N\|} \leq f_s \Leftrightarrow \frac{\|\vec{R}_T\|}{\|\vec{R}_N\|} = \tan(\alpha) \leq f_s = \tan(\alpha_{lim})$$

Le solide reste immobile par rapport au support tant que la réaction reste dans le cône de frottement d'angle α_{lim} , tel que $\tan(\alpha_{lim}) = f_s$

Si $\alpha > \alpha_{lim}$, la condition d'équilibre est rompue, il va y avoir mouvement du solide sur le plan.

2. Un solide M, assimilé à un point matériel de masse m , est mobile sur un plan selon un axe horizontal (Ox) et relié à un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 , dont l'autre extrémité est attachée à un point fixe. On choisit comme origine O de l'axe la position du solide lorsque le ressort est à sa longueur à vide ℓ_0 (voir schéma ci-contre). Des frottements solides de coefficient de frottement f existent entre le mobile et le plan. À l'instant initial, M est abandonné avec une vitesse nulle à l'abscisse x_0 . On suppose que la condition sur x_0 pour que M se mette initialement en mouvement : $x_0 > x_s = \frac{fmg}{k}$, est vérifiée, avec $x_0 > 0$. Etablir l'équation différentielle du mouvement lors de la première phase du mouvement, et indiquer de quelle manière elle sera modifiée si le système fait demi-tour après que sa vitesse se soit annulée pour la première fois.



Système point M de masse m étudié dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen.

Cinématique : $\vec{OM} = x \vec{e}_x$; $\vec{a} = \ddot{x} \vec{e}_x$

BAME : poids $\vec{P} = m\vec{g}$; réaction du sol : $\vec{R}_N + \vec{R}_T$; Force de rappel élastique exercée par le ressort : $\vec{F}_e = -kx\vec{e}_x$

Projections de la **seconde loi de Newton** (théorème de la résultante dynamique) sur \vec{e}_x :

$$\|\vec{R}_N\| = mg$$

$$m\ddot{x} = R_T - kx$$

Où $\vec{R}_T = R_T \vec{e}_x$ avec R_T algébrique.

Première phase : $x_0 > \frac{fmg}{k} = x_s > 0$, à $t = 0$ mouvement, soit d'après la loi de Coulomb :

$$\|\vec{R}_T\| = f \|\vec{R}_N\| = fmg \text{ et } R_T \dot{x} < 0 \text{ (réaction tangentielle opposée à la vitesse de glissement).}$$

À $t = 0$, avec $x_0 > 0$, le ressort est étiré, on a donc $\dot{x}(t=0) < 0$, soit $R_T > 0$, donc $R_T = fmg$. Or $m\ddot{x} = R_T - kx$, d'où :

$$m\ddot{x} + kx = fmg$$

$$\boxed{\ddot{x} + \omega_0^2 x = fg \quad \text{où} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m}}$$

Après arrêt, le mouvement va reprendre en sens inverse avec $\dot{x} \left(\frac{T}{2} \right) < 0$. La nouvelle situation ressemble en tous points à celle de la question précédente, hormis le sens d'évolution de x donc le signe de R_T .

le ressort est comprimé, on a donc $\dot{x}(t) > 0$, soit $R_T < 0$, donc $R_T = -fmg$, or $m\ddot{x} = R_T - kx$, d'où :

$$m\ddot{x} + kx = -fmg$$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -fg \quad \text{où} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

3. Donner la définition et l'interprétation du gradient, ainsi que son expression en coordonnées cartésiennes et ses principales caractéristiques.

Définition intrinsèque : $d\mathbf{f} = \overrightarrow{\text{grad}}(f) \cdot d\overrightarrow{\mathbf{M}}$ et $\Delta f = \int_A^B \overrightarrow{\text{grad}}f \cdot d\overrightarrow{\mathbf{M}}$

Le gradient exprime les variations dans l'espace d'un champ scalaire

En coordonnées cartésiennes :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(f) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \vec{e}_x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z,x} \vec{e}_y + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \vec{e}_z$$

Caractéristiques du gradient :

opérateur vectoriel linéaire de dimension $[\overrightarrow{\text{grad}}(f)] = [f] \cdot L^{-1}$.

Un champ scalaire uniforme a un gradient nul et, réciproquement.

Direction : perpendiculaire aux courbes iso- f , et selon la direction privilégiée de variation de f (ligne qu'il faut suivre localement pour faire varier f le plus possible).

Sens : valeurs croissantes de f (des plus petites valeurs vers les plus grandes).

Norme : plus elle est élevée, plus la grandeur f varie de manière importante dans l'espace ($|\overrightarrow{\text{grad}}f| \sim \frac{\Delta f}{\Delta x}$).

4. ♥ Considérons un signal créneau de fréquence $f_0 = 2$ kHz, décrit par ses premiers harmoniques :

$$s(t) = A \sin(2\pi f_0 t) + \frac{A}{3} \sin(2\pi 3f_0 t) + \frac{A}{5} \sin(2\pi 5f_0 t) + \frac{A}{7} \sin(2\pi 7f_0 t).$$

Ce signal est échantillonné à $f_e = 15$ kHz. Représenter le spectre du signal échantillonné entre 0 et 15 kHz. Commenter. Quelle fréquence minimale d'échantillonnage faudrait-il choisir ? Comment s'appelle le critère utilisé ?

Composantes du signal : pics à $f_0, 3f_0, 5f_0$ et $7f_0$ d'amplitudes respectives $A, \frac{A}{3}, \frac{A}{5}$ et $\frac{A}{7}$

Réplication du spectre : entre 0 et 15 kHz, fréquences supplémentaires à $f_e - 7f_0 = 1$ kHz (amplitude $\frac{A}{7}$) $f_e - 5f_0 = 5$ kHz (amplitude $\frac{A}{5}$), $f_e - 3f_0 = 9$ kHz (amplitude $\frac{A}{3}$), $f_e - f_0 = 14$ kHz (amplitude A): **phénomène de recouvrement** entre les composantes du spectre du signal analogique et celles associées à ses répliques, menant dans la plage $f < f_N = f_e/2$ à la présence de « fausses fréquences » ou fréquences « fantômes » (repliement spectral).

Critère de Shannon : il faut au minimum $f_e > 2f_{\max} = 2 \times 7f_0 = 28$ kHz

5. ** Numérisation d'un signal : détermination expérimentale du pas de quantification

Quantification : approximation de chaque valeur du signal $s(t)$ par un multiple entier d'une quantité élémentaire q ou p appelée **pas** ou **quantum de quantification**. Il s'agit de l'écart (en volt) entre deux valeurs successives possibles du signal numérisé : q correspond à la plus petite variation de tension que le convertisseur peut coder.

Calibre C : gamme de valeurs $\pm C$ que le signal numérisé est susceptible de prendre. Il est défini par le choix du calibre lors de l'acquisition et doit être supérieur à la valeur maximale du signal analogique sous peine de saturation (valeurs maximales écrêtées).

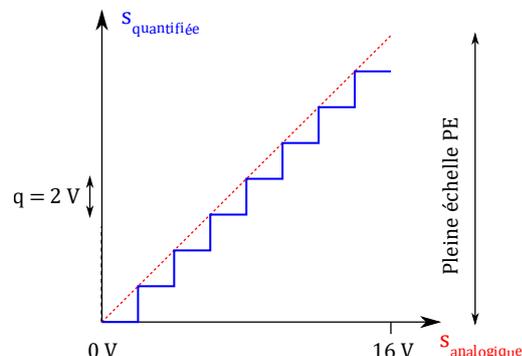
Tension de pleine échelle PE du CAN : largeur de l'intervalle de valeurs permises ; $PE = 2C$.

Résolution N : nombre de bits sur lequel le signal numérisé est codé : 2^N valeurs sont possibles dans l'intervalle $[-C, +C]$ (intervalle divisé en $2^N - 1$ intervalles de largeur identique).

$$q = p = \frac{PE}{2^N - 1} \approx \frac{PE}{2^N}$$

Expérimentalement, choisir des paramètres d'affichage permettant de mesurer p , relever la valeur du calibre et en déduire le nombre de bits N :

$$N = \ln\left(\frac{PE}{q}\right) / \ln(2)$$



6. ** Établir la relation de la statique des fluides dans le seul champ de pesanteur, en admettant que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée verticale z .

Démonstration attendue : bilan sur une tranche mésoscopique cylindrique de surface S et d'épaisseur dz .

La tranche de fluide subit

des forces pressantes latérales : résultante nulle, les forces se compensent deux à deux par symétrie, la pression ne dépendant que de z .

la force pressante sur la face du bas : $+P(z)S \vec{e}_z$; sur la face du haut : $-P(z + dz)S \vec{e}_z$

son poids $dm \vec{g} = -dm g \vec{e}_z = -\mu S dz g \vec{e}_z$

A l'équilibre, $-\mu S dz g \vec{e}_z + P(z)S \vec{e}_z - P(z + dz)S \vec{e}_z = \vec{0}$ D'où $dP = P(z + dz) - P(z) = -\mu g dz$

7. ♥ Considérons la chute d'une sphère homogène de rayon R et de masse volumique ρ_c , dans un fluide de masse volumique ρ_e . Le fluide exerce sur la sphère une force de frottement $\vec{f} = -6\pi\eta_e R_c \vec{v}$ où η_e est la viscosité dynamique du fluide. Définir le poids apparent et établir l'équation différentielle vérifiée par la vitesse \vec{v} de la sphère en fonction de $\eta_e, \rho_c, \rho_e, R$ et g .

Systeme : sphère de masse $m = \rho_c \frac{4\pi R^3}{3}$ étudié dans le référentiel \mathfrak{R} terrestre supposé galiléen.

Bilan des forces : force de frottement visqueux $\vec{F}_S = -6\pi\eta_e R \vec{v}$

Poussée d'Archimède \vec{F}_A exercée par le fluide sur la sphère :

$$\vec{F}_A = -m_{\text{fluide, déplacé}} \vec{g} = -\rho_e V_c \vec{g} = -\rho_e \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{g}$$

Poids \vec{P} du coquillage : $\vec{P} = m_c \vec{g} = \rho_c V_c \vec{g} = \rho_c \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{g}$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique au système gouttelette dans le référentiel \mathfrak{R} terrestre supposé galiléen :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho_c \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d\vec{v}}{dt} = \underbrace{(\rho_c - \rho_e) \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{g}}_{\text{poids apparent}} - 6\pi\eta_e R \vec{v}$$

$$\rho_c \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d\vec{v}}{dt} + 6\pi\eta_e R \vec{v} = (\rho_c - \rho_e) \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{g}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{9\eta_e}{2\rho_c R^2} \vec{v} = \frac{(\rho_c - \rho_e)}{\rho_c} \vec{g}$$

8. ♥ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$? d'une solution 10 fois plus concentrée ? 100 fois moins concentrée ? Quelle est la concentration en ions oxonium H_3O^+ et en ions hydroxyde HO^- d'une solution d'eau de Javel de $pH = 11,5$?

Par définition : $pH = -\log(h) = -\log(c = 3.10^{-3}) = 2,5$;

$$pH' = -\log(c' = 10c) = -\log(10) - \log(c) = pH - 1 = 1,5$$

$$pH'' = -\log\left(c'' = \frac{c}{100}\right) = +\log(100) - \log(c) = pH + 2 = 4,5$$

Toute augmentation par 10 de la concentration en ions oxonium H_3O^+ se traduit par une diminution d'une unité du pH ; de même, toute dilution par 100 se traduit par une augmentation de deux unités pH

Par définition, $[H_3O^+] = h = 10^{-pH} = 10^{-11,5} \text{ mol. L}^{-1} = 3,2.10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$;

$$[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} = 10^{pH-14} = 10^{-2,5} \text{ mol. L}^{-1} = 3,2.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

9. ♥ On met en solution de l'acide éthanóïque CH_3COOH à la concentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ dans de l'eau pure. Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre ainsi que le pH de la solution ainsi obtenue. Donnée : constante d'acidité de l'acide éthanóïque CH_3COOH : $K_A = 10^{-4,8}$.

Constante d'acidité de l'acide éthanóïque CH_3COOH (couple CH_3COOH / CH_3COO^-) : $K_A = 10^{-4,8}$, correspondant par définition à la constante d'équilibre de mise en solution de l'acide dans l'eau

En mol/L	CH_3COOH	$+ H_2O =$	$CH_3COO^- + H_3O^+$	$K^\circ = K_A = 10^{-4,8}$
EI	c	/	0	0
EF	$c(1 - \alpha)$	/	$c\alpha$	$c\alpha$

Avec $K^\circ = K_A = 10^{-4,8} \ll 1$: Hypothèse : réaction très peu avancée, avec $c(1 - \alpha) \approx c$ soit L.A.M. :

$$K_A = 10^{-4,8} = \frac{h[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1 - \alpha)} \approx c\alpha^2$$

$$c\alpha^2 = K_A = 10^{-4,8} \Leftrightarrow \alpha^2 = \frac{K_A}{c} = 10^{-3,8} \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c}} = 10^{-1,9} \ll 1$$

Hypothèse validée, on a donc $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = h = c\alpha = 10^{-2,9} \text{ mol/L} = 1,2.10^{-3} \text{ mol/L}$

$$pH = -\log(h) = 2,9$$

Remarque 1 : expression générale du pH d'une solution d'un acide faiblement dissocié :

$$pH = -\log(h) = -\log(\sqrt{cK_A}) = 1/2 (pK_A + pc)$$

Remarque 2 : Résolution complète possible

$$\alpha^2 = \frac{K_A}{c} (1 - \alpha) \Leftrightarrow \alpha^2 + \frac{K_A}{c} \alpha - \frac{K_A}{c} = 0$$

$$\text{Avec } \Delta = \left(\frac{K_A}{c}\right)^2 + 4\frac{K_A}{c} \quad \alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$\alpha \in [0; 1], \text{ d'où seule solution physiquement acceptable : } \alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} + \sqrt{\Delta}}{2}$$

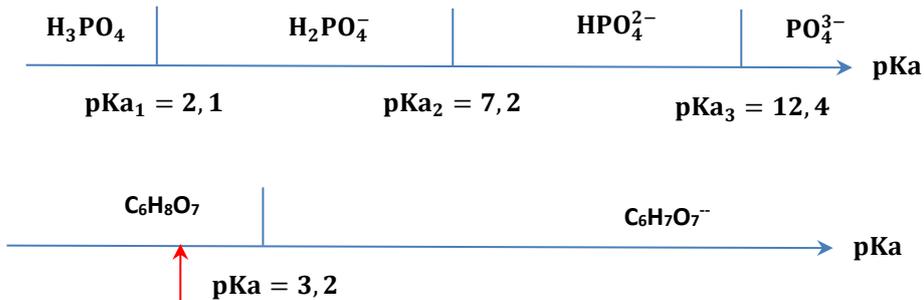
10. ♥ Etablir les domaines de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_{A,i} = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$). L'acidité du jus de citron est due à l'acide

citrique $C_6H_8O_7$ ($pK_A = 3,1$) Le pH du jus de citron frais étant voisin de 2,5, quelle est l'espèce qui prédomine dans ce jus ?

Dès qu'un acide faible est mis en solution, sa base faible se forme et il y a équilibre ; la L.A.M. définie par K_A est vérifiée. Ainsi, à l'équilibre,
$$pH \stackrel{\text{L.A.M.}}{=} pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$
 logarithmique

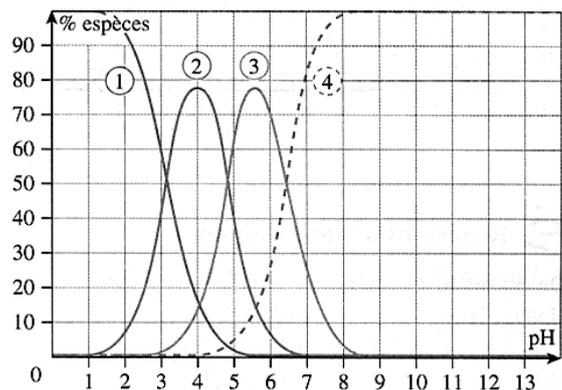
Forme basique prédominante : $[B] > [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0 \Leftrightarrow pH > pK_A$

Forme acide prédominante : $[B] < [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0 \Leftrightarrow pH < pK_A$



A ce pH, domaine de prédominance de $C_6H_8O_7$

11. ❤ Le document ci-contre donne le diagramme de distribution de l'acide citrique, triacide noté H_3A , en fonction du pH. Identifier chacune des courbes et en déduire les constantes pK_{Ai} et K_{Ai} des différents couples. Considérons une solution d'acide citrique à la concentration $c = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: déterminer la composition du mélange à $pH = 6$.



1) A $pH = 0$, l'espèce prédominante correspond nécessairement à l'acide le plus fort. Courbe 1 : (1) = % H_3A ; lorsque le pH augmente, la première espèce à se former à partir de l'acide le plus fort est sa base conjuguée, on a donc (2) = % H_2A^- , puis de la même manière : (3) = % HA^{2-} et (4) = % A^{3-}

2) A l'intersection des courbes de % de deux espèces d'un couple acide-base, on a $pH = pK_A$, soit ici : intersection de (1) et (2) : $pH = pK_{A1} = 3,2$ (ou 3,3) ; intersection de (2) et (3) : $pH = pK_{A2} = 4,7$ (ou 4,8) ; intersection de (3) et (4) : $pH = pK_{A3} = 6,4$.

Pour chaque couple, $K_{Ai} = 10^{-pK_{Ai}}$.

Attention ! le pH à l'intersection de deux courbes de % d'espèces ne correspondant pas à un même couple de donne pas accès à un pK_A ! Par exemple, pas de détermination de pK_A par le biais de l'intersection de (1) et (3).

3) Par lecture graphique à $pH = 6$: % $H_3A = 0$; % $H_2A^- \approx 6\%$; % $HA^{2-} \approx 68\%$; % $A^{3-} \approx 26\%$ (en arrondissant de manière à avoir un total à 100 % 😊)

Avec une concentration totale $c = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a $[A_i] = \%A_i \times c$:

$[H_3A] = 0$; $[H_2A^-] \approx 0,06 \times c \approx 1,2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[HA^{2-}] \approx 0,68 \times c \approx 1,4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

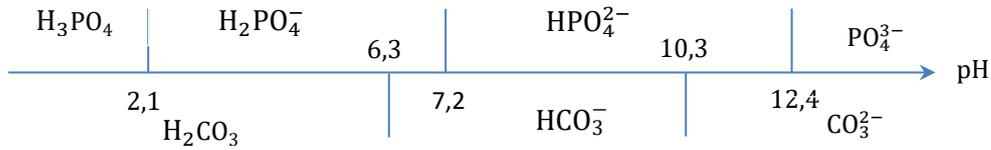
$[A^{3-}] \approx 0,26 \times c \approx 5,2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

12. ❤ Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur un diagramme de prédominance, puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.

c) Mélange d'acide carbonique $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$ et d'ions phosphate PO_4^{3-} ;

d) Mélange d'hydrogencarbonate de sodium HCO_3^- ; Na^+ et d'hydrogénophosphate de disodium HPO_4^{2-} ; 2Na^+ .

Données : H_3PO_4 ($\text{p}K_A = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$) ; $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$ ($\text{p}K_A = 6,3 ; 10,3$).



a) domaines de prédominance de H_2CO_3 et de PO_4^{3-} disjoints, réaction déplacée dans le sens direct.

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_{A,\text{base}} - \text{p}K_{A,\text{acide}}} = 10^{12,4 - 6,3} = 10^{6,1} \gg 1$$

b) domaines de prédominance de HCO_3^- et de HPO_4^{2-} avec une intersection non nulle, réaction peu favorisée, déplacée dans le sens indirect.

$$K^\circ = 10^{\text{p}K_{A,\text{base}} - \text{p}K_{A,\text{acide}}} = 10^{7,2 - 10,3} = 10^{-3,1} \ll 1$$

13. ♥ Calculer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 à $c = 10^{-2}$ mol/L ($\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$).

Constante de basicité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $K_b = K_e/K_A = 10^{-4,8}$, correspondant par définition à la constante d'équilibre de mise en solution de la base dans l'eau

En mol/L	NH_3	+	H_2O	=	NH_4^+	+	HO^-	$K^\circ = K_b = K_e/K_A = 10^{-4,8}$
EI	c		/		0		0	
EF	$c - \omega$		/		ω		ω	

Avec $K^\circ = K_b = 10^{-4,8} \ll 1$: Hypothèse : réaction très peu avancée, avec $c - \omega \approx c$ soit L.A.M. :

$$K_b = 10^{-4,8} = \frac{\omega[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(\omega)^2}{c - \omega} \approx \frac{\omega^2}{c}$$

$$\frac{\omega^2}{c} = K_b = 10^{-4,8} \Leftrightarrow \omega^2 = cK_b = 10^{-5,8} \Leftrightarrow \omega = \sqrt{cK_b} = 10^{-2,9} \ll 1$$

Hypothèse validée, on a donc $[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = \omega = 10^{-2,9}$ mol/L = $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$$\text{pOH} = -\log(\omega) = 2,9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,9 = 11,1$$