COLLES DE PHYSIQUE - MPI – 2026-2027

Colle N°7 : 09 au 13 Novembre 2026

Au programme des exercices

→ **Chapitre EM1 : Electrostatique -** Distribution de charges, Champ $\vec{E}$, théorème de Gauss de l'électrostatique et de la gravitation, potentiel électrostatique, équations de Maxwell relatives au champ électrostatique et équations de Poisson et Laplace, cartes de champ et équipotentielles.

Les condensateurs ne sont pas abordés dans ce chapitre.

→ **Chapitre CHIM.2 :** Réactions acido-basiques **(pas de méthode de la R.P. au programme, une seule réaction à prendre en compte)**

Questions de cours seules

1. On étudie une fonction continue et monotone $f(x)$ sur un intervalle $[a; b]$ telle que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signes opposés. Expliquer le principe de l'algorithme de recherche par dichotomie du zéro de cette fonction (valeur x_0 telle $f(x_0) = 0$) et proposer le code en python.

2. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ gravitationnel créé en tout point de l'espace par un astre sphérique de rayon R et de masse volumique $\rho_0 = cte$.

3. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ électrostatique créé en tout point de l'espace par un cylindre infini de rayon R uniformément chargé en volume, avec une densité volumique de charge ρ.

4. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ électrostatique créé en tout point de l'espace par un plan infini uniformément chargé en surface, avec une densité surfacique de charge σ.

5. Le champ électrostatique créé par une sphère de rayon R uniformément chargée en volume, avec une densité volumique de charge ρ est $\begin{cases} r \leq R : \vec{E} = \frac{\rho\, r}{3\,\varepsilon_0}\vec{e}_r \\ r \geq R : \vec{E} = \frac{\rho\, R^3}{3\,\varepsilon_0\, r^2}\vec{e}_r \end{cases}$. Calculer le potentiel électrostatique créé par cette distribution de charge en tout point de l'espace, en précisant le choix d'origine des potentiels.

6. ❤️ Le champ électrostatique créé par un plan infini uniformément chargé en surface, avec une densité surfacique de charge σ est $\begin{cases} z > 0 : \vec{E} = \frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_z \\ z < 0 : \vec{E} = -\frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_z \end{cases}$. Calculer le potentiel électrostatique créé par cette distribution de charge en tout point de l'espace ; on prendra un potentiel nul en $z = 0$.

7. ❤️ Une particule chargée de masse m, de charge q, est accélérée d'un point M_1 vers un point M_2 par un système de deux électrodes planes parallèles situées à la distance L l'une de l'autre. On note V_1 et V_2 les potentiels en M_1 et M_2 et $U_{12} = V_1 - V_2$ la tension associée. Discuter selon le signe de la charge le signe de la tension U_{12} à appliquer entre ces points pour que la particule atteigne bien le point M_2 de la deuxième plaque. La particule quitte le point M_1 avec une vitesse faible, calculer l'énergie cinétique et la vitesse v_2 acquises par la particule lorsqu'elle atteint M_2.

8. **Enoncer l'équation de Maxwell-Gauss. Donner l'expression en coordonnées cartésiennes de l'opérateur vectoriel introduit. Retrouver le théorème de Gauss à l'aide de l'équation de Maxwell-Gauss.

9. **Enoncer l'équation de Maxwell-Faraday et donner son expression dans le cadre de l'électrostatique. Donner l'expression en coordonnées cartésiennes de l'opérateur vectoriel introduit. Etablir le passage à la formulation intégrale de cette équation et indiquer la conséquence associée.

10. a) Rappeler les principales caractéristiques des cartes de champs et de potentiels électrostatiques.

b) ** Faire le lien entre ces caractéristiques et les équations locales.

11. Soit une distribution de charge de densité volumique de charge $\rho(r) \approx -\frac{2q^2 n_0 V(r)}{k_B T}$, créant un champ de potentiel électrostatique $V(r)$. Montrer qu'il est de la forme $V(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\delta}}$ où A est une constante.

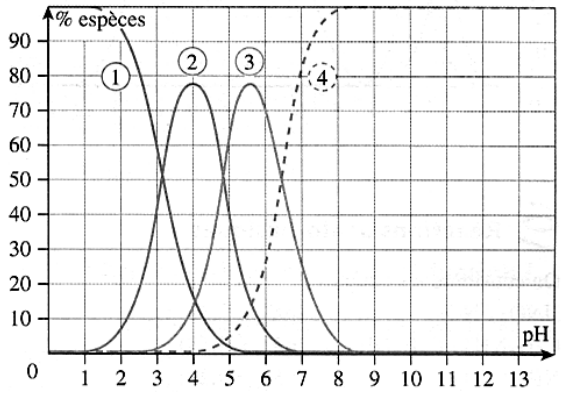
Donnée : en coordonnées sphériques pour $V(r)$: $\Delta V = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rV)$

12. ❤️ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3.10^{-3}$ mol. L^{-1} ? d'une solution 10 fois plus 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 ?

13. ❤️ Définir la constante d'acidité d'un couple acido-basique. On met en solution de l'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $c = 0{,}1$ 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 : Pour l'acide éthanoïque : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$.

14. ❤️ 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 ?

15. ❤️ 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 $c = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1} : déterminer la composition du mélange à pH = 6.



16. ❤️ les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, calculer la constante de réaction associée puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement (favorisée dans le sens direct ou indirect).

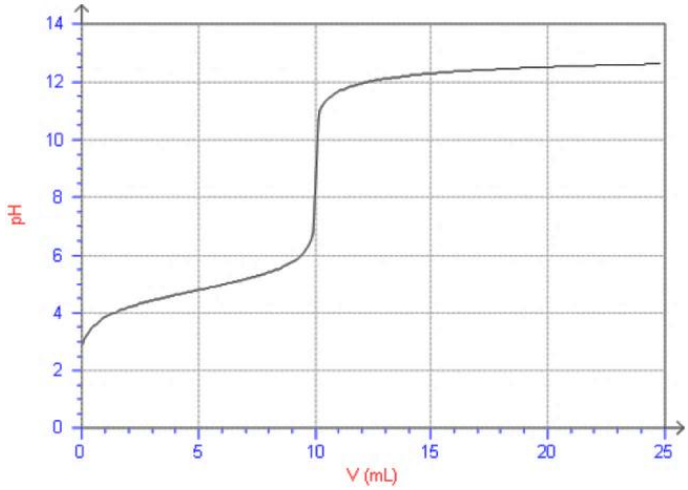
a) Mélange d'acide carbonique $CO_{2,aq} = H_2CO_3$ et d'ions phosphate PO_4^{3-} ;

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).

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

18. ❤️ La courbe ci-contre correspond au titrage avec suivi pH-métrique d'un volume $V_0 = 100\ \text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration c_a par de la soude à la concentration $c = 0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}$.



Donnée : pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8

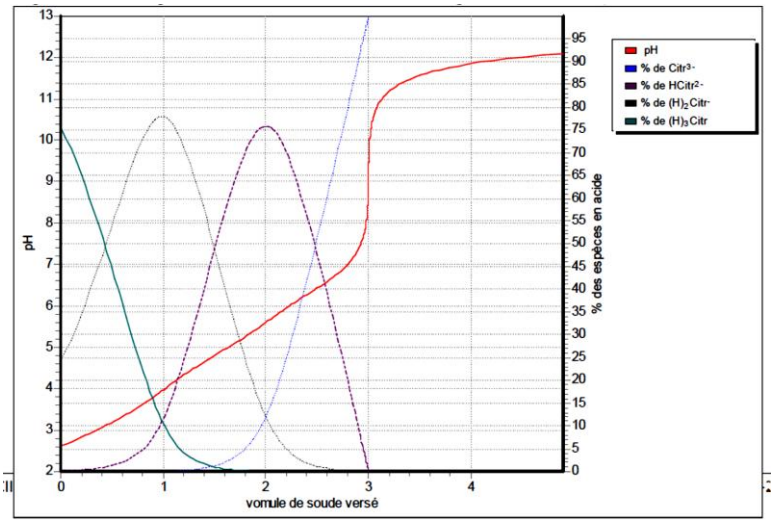
a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. Quel est le critère pour pouvoir la considérer comme quantitative ?

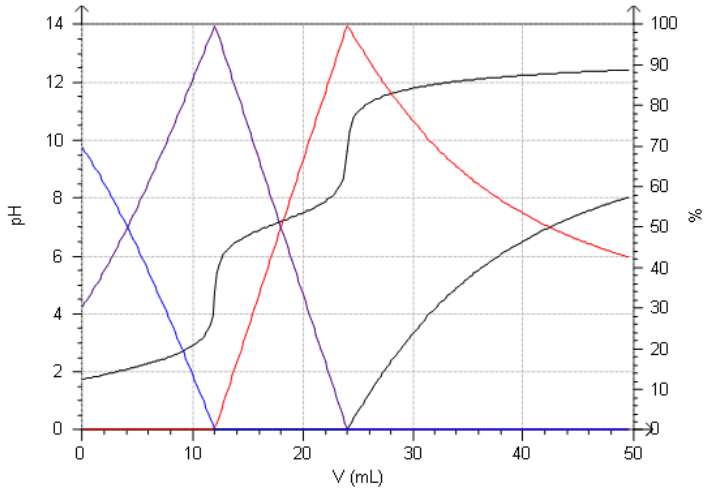
b. Déterminer la concentration c_a de l'acide éthanoïque.

c. Indiquer les caractéristiques des indicateurs colorés acido-basiques susceptibles d'être utilisés pour un suivi colorimétrique de ce dosage.

19. ** Titrage d'un polyacides : Etablir les expressions aux équivalences pour les titrages suivants faits par la soude NaOH à la concentration $c =$ 0,1 mol.L^{-1} :

a) titrage d'un volume $V_a = 20\ \text{mL}$ d'acide phosphorique H_3PO_4 à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}4$).





b) titrage d'un volume $V_a = 20\ \text{mL}$ d'acide citrique à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 3{,}2$; $pK_{A2} = 4{,}7$; $pK_{A3} = 6{,}4$)

20. ❤️ Etablir l'équation locale de conservation de la charge dans le cas à une dimension cartésienne.

21. On souhaite réaliser un filtrage numérique analogue à celui réalisé par un filtre de fonction de transfert $\underline{H} = \frac{1}{1+j\frac{\omega}{\omega_0}}$, la manière la moins coûteuse en temps étant d'exploiter directement dans le domaine temporel l'équation différentielle associée.

a) ❤️ Décrire le schéma d'Euler explicite nécessaire et le traduire en relation de récurrence. On prendra la période d'échantillonnage T_e comme pas de temps.

b) Décrire le schéma d'Euler implicite nécessaire et le traduire en relation de récurrence. On prendra la période d'échantillonnage T_e comme pas de temps.

Questions de cours avec éléments de réponse

1. On étudie une fonction continue et monotone $f(x)$ sur un intervalle $[a;b]$ telle que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signes opposés. Expliquer le principe de l'algorithme de recherche par dichotomie du zéro de cette fonction (valeur x_0 telle $f(x_0) = 0$) et proposer le code en python.

Comme f est continue et change de signe entre a et b, elle s'annule dans [a ; b] (théorème des valeurs intermédiaires). On se donne les bornes a et b de l'intervalle de recherche et une précision ε.

Tant que $|a-b| > \varepsilon$, on réalise la boucle suivante :

On définit le milieux de l'intervalle : $m = \frac{a+b}{2}$

→ Si $f(a) \times f(m) \leq 0$, f change de signe entre a et m : la solution appartient à $[a, m]$

nouvel intervalle de recherche : $a = a$ et $b = m$ (on réaffecte $b \leftarrow m$)

→ sinon : $f(a) \times f(m) > 0$, f(a) et f(m) ont le même signe, donc f change de signe entre m et b : la solution appartient à $[m, b]$, donc on réaffecte $a \leftarrow m$

nouvel intervalle de recherche : $a = m$ ($a \leftarrow m$) et $b = b$.

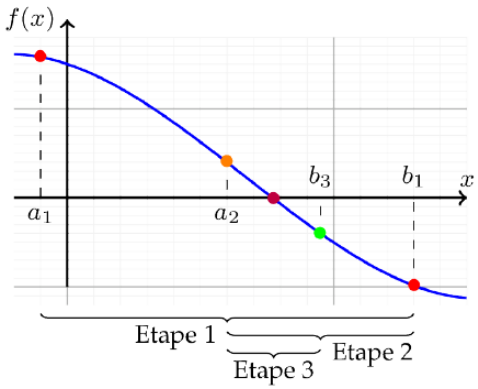
À chaque étape l'intervalle contient toujours le zéro et sa largeur est divisée par 2.

La boucle se poursuit tant que m n'est pas suffisamment proche de la valeur recherchée, soit tant que

$$|a-b| > \varepsilon$$

Lorsqu'on sort de la boucle, le zéro est donné par la valeur de m, à $\varepsilon/2$ près.

```
def dicho(f, a, b, eps):
    """zéro de f sur [a, b] ; on suppose f(a)*f(b) < 0"""
    g, d = a, b
    while d - g > eps:
        m = (g + d)/2
        if f(g)*f(m) > 0:   # même signe en g et m : le zéro est dans [m, d]
            g = m
        else:               # changement de signe (ou f(m) = 0) : le zéro est dans [g, m]
            d = m
    return (g + d)/2
```



2. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ gravitationnel créé en tout point de l'espace par un astre sphérique de rayon R et de masse volumique $\rho_0 = cte$.

3. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ électrostatique créé en tout point de l'espace par un cylindre infini de rayon R uniformément chargé en volume, avec une densité volumique de charge ρ.

4. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ électrostatique créé en tout point de l'espace par un plan infini uniformément chargé en surface, avec une densité surfacique de charge σ.

Distribution	**Astre sphérique de masse volumique ρ**	**Cylindre infini chargé en volume (ρ)**	**Plan $x = 0$ infini chargé (σ)**
Champ $\vec{G}$ ou $\vec{E}$	$r \leq R : \vec{G} = -4\pi\mathcal{G}\frac{\rho r}{3}\vec{e}_r$ $r \geq R : \vec{G} = -4\pi\mathcal{G}\frac{\rho R^3}{3\,r^2}\vec{e}_r = -\mathcal{G}\frac{M_{tot}}{r^2}\vec{e}_r$	$r \leq R : \vec{E} = \frac{\rho r}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_r$ $r \geq R : \vec{E} = \frac{\rho R^2}{2\,\varepsilon_0\,\mathrm{r}}\vec{e}_r$	$x > 0 : \vec{E} = \frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_x$ $x < 0 : \vec{E} = -\frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_x$

5. Le champ électrostatique créé par une sphère de rayon R uniformément chargée en volume, avec une densité volumique de charge ρ est $\begin{cases} r \leq R : \vec{E} = \frac{\rho\, r}{3\,\varepsilon_0}\vec{e}_r \\ r \geq R : \vec{E} = \frac{\rho\, R^3}{3\,\varepsilon_0\, r^2}\vec{e}_r \end{cases}$. Calculer le potentiel électrostatique créé par cette distribution de charge en tout point de l'espace, en précisant le choix d'origine des potentiels.

1ère méthode : $V = \int -\vec{E}\,.\overrightarrow{d\ell} = \int -E\ \overrightarrow{u_r}\,.\overrightarrow{d\ell} = -\int E\ dr + cte$

2ème méthode : $\vec{E} = E\ \overrightarrow{u_r} = -\overrightarrow{grad}\,V \Rightarrow E = -\frac{dV}{dr} \Rightarrow V = -\int E\ dr + cte$

$r < R$	$r > R$
$V_{int} = -\int E_{int}\, dr = -\int \frac{\rho r}{3\varepsilon_0}.dr$ $V_{int} = -\frac{\rho r^2}{6\varepsilon_0} + K_1$	$V_{ext} = -\int E_{ext}\, dr = -\int \frac{\rho R^3}{3\varepsilon_0 r^2}.dr$ $V_{ext} = \frac{\rho R^3}{3\varepsilon_0 r} + K_2$

2 – Origine du potentiel

Source de champ de dimension finie : on pose $V_{ext}(\infty) = 0$ puisqu'à l'infini l'influence de la charge source devient négligeable.

$$V_{ext}(\infty) = 0 = 0 + K_2 \Rightarrow K_2 = 0$$

3 –Continuité du potentiel

Distribution volumique donc la fonction potentiel est continue en tout point : $\Rightarrow V_{ext}(r = R) = V_{int}(r = R)$

$$-\frac{\rho R^2}{6\varepsilon_0} + K_1 = \frac{\rho R^3}{3\varepsilon_0 R}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{\rho R^2}{6\varepsilon_0}(2 + 1) = \frac{\rho R^2}{2\varepsilon_0}$$

$r < R$	$r > R$
$\boxed{V_{int} = -\frac{\rho r^2}{6\varepsilon_0} + \frac{\rho R^2}{2\varepsilon_0}}$	$\boxed{V_{ext} = \frac{\rho R^3}{3\varepsilon_0 r}}$

4 – Cohérence $[V] = \frac{[q]}{[\varepsilon_0]L}$ ...

$r < R$	$r > R$
$[V_{int}] = \frac{[\rho]L^2}{[\varepsilon_0]} = \frac{[charge]L^2}{[\varepsilon_0]L^3} = \frac{[charge]}{[\varepsilon_0]L}$	$[V_{ext}] = \frac{[\rho]L^3}{[\varepsilon_0]L} = \frac{[charge]}{[\varepsilon_0]L} = \frac{[charge]}{[\varepsilon_0]L}$
Homogène - cohérent	

6. ❤️ Le champ électrostatique créé par un plan infini uniformément chargé en surface, avec une densité surfacique de charge σ est $\begin{cases} z > 0 : \vec{E} = \frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_z \\ z < 0 : \vec{E} = -\frac{\sigma}{2\,\varepsilon_0}\vec{e}_z \end{cases}$. Calculer le potentiel électrostatique créé par cette distribution de charge en tout point de l'espace ; on prendra un potentiel nul en $z = 0$.

1 – Variable d'intégration

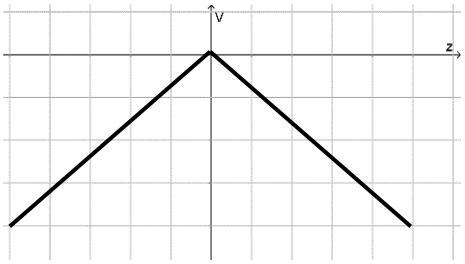
$$V = \int -\vec{E}\,.\overrightarrow{d\ell} + K = \int -E\ \overrightarrow{u_z}\,.\overrightarrow{d\ell} + K = -\int E\ dz + K = -\int \varepsilon \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}\ dz + K = -\varepsilon\frac{\sigma z}{2\varepsilon_0} + K$$

2 – Origine du potentiel

Source de champ de dimension infinie : on ne peut pas poser $V_{ext}(\infty) = O$. On prend l'origine en O.

$$V(0) = 0 = 0 + K \Rightarrow K = 0$$

$$\boxed{V = -\varepsilon\frac{\sigma z}{2\varepsilon_0}}$$



4 – Cohérence $[V] = \frac{[q]}{[\varepsilon_0]L}$ *… :* $\quad [V] = \frac{[\sigma]L}{[\varepsilon_0]} = \frac{[charge]}{[\varepsilon_0]L}$ *Cohérent*

5 – Graphe $\boldsymbol{V(r)}$

7. ❤️ Une particule chargée de masse m, de charge q, est accélérée d'un point M_1 vers un point M_2 par un système de deux électrodes planes parallèles situées à la distance L l'une de l'autre. On note V_1 et V_2 les potentiels en M_1 et M_2 et $U_{12} = V_1 - V_2$ la tension associée. Discuter selon le signe de la charge le signe de la tension U_{12} à appliquer entre ces points pour que la particule atteigne bien le point M_2 de la deuxième plaque. La particule quitte le point M_1 avec une vitesse faible, calculer l'énergie cinétique et la vitesse v_2 acquises par la particule lorsqu'elle atteint M_2.

Toute particule chargée soumise à un champ $\vec{E}$ subit la force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{E}$.

Une particule de charge positive se dirige donc dans le sens du champ $\vec{E}$, or $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}\ V$: le champ électrique est dirigé dans le sens des potentiels décroissants, et donc toute particule de charge positive se dirige vers les potentiels décroissants, tandis que toute particule de charge négative se dirige vers les potentiels croissants.

Pour accélérer une particule de charge positive, il faut donc $V_2 < V_1$, soit $U_{12} = V_1 - V_2 > 0$, tandis que pour une particule de charge négative, il faut $V_2 > V_1$, soit $U_{12} = V_1 - V_2 < 0$.

La tension doit donc être de même signe que la charge : $qU_{12} > 0$.

Théorème de l'énergie mécanique appliqué à la particule chargée, soumise à la seule force électrostatique dérivant d'une énergie potentielle telle que $Ep = qV$:

$\Delta Ec + \Delta Ep = 0 \qquad soit\ \ \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) = -q(V_2 - V_1) = qU_{12} \approx \frac{1}{2}mv_2^2 \quad soit \quad v_2 = \sqrt{\frac{2qU_{12}}{m}}$

On retrouve le critère énoncé question 1) : pour que la vitesse v_2 soit définie, il faut $\frac{2qU_{12}}{m} > 0$, soit $qU_{12} > 0$

8. Enoncer l'équation de Maxwell-Gauss. Donner l'expression en coordonnées cartésiennes de l'opérateur vectoriel introduit. Retrouver le théorème de Gauss à l'aide de l'équation de Maxwell-Gauss.

Equation de Maxwell-Gauss : $div(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$

$$div(\vec{a}) = \left(\frac{\partial a_x}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial a_y}{\partial y}\right)_{z,x} + \left(\frac{\partial a_z}{\partial z}\right)_{x,y}$$

Soient Σ une surface fermée quelconque

$\mathcal{V}$ le volume délimité par la surface fermée Σ

En intégrant l'équation de Maxwell Gauss sur la volume considéré, on obtient :

$$\iiint_V div(\vec{E})\ d\tau = \iiint_V \frac{\rho}{\varepsilon_0}\ d\tau = \frac{1}{\varepsilon_0}\iiint_V \rho\ d\tau = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0}$$

*Avec Q_{int} la charge comprise à l'intérieur du volume $\mathcal{V}$ délimité par la **surface Σ fermée (surface de Gauss).** Or, d'après le théorème d'Ostrogradski, en orientant la surface Σ vers l'extérieur :*

$$\oiint_{\Sigma_G} \vec{E}.d\vec{S} = \iiint_{V} div(\vec{E})\, d\tau$$

Soit finalement $\oiint_{\Sigma_G} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0}$

Cette équation correspond au théorème de Gauss, qui constitue donc l'expression intégrale de l'équation de Maxwell-Gauss locale.

9. **Enoncer l'équation de Maxwell-Faraday et donner son expression dans le cadre de l'électrostatique. Donner l'expression en coordonnées cartésiennes de l'opérateur vectoriel introduit. Etablir le passage à la formulation intégrale de cette équation et indiquer la conséquence associée.

Équation de Maxwell-Faraday en régime variable

En tout point M de l'espace :

$$\overrightarrow{rot}\left(\vec{E}(M)\right) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Équation de Maxwell-Faraday en régime stationnaire (cas de l'électrostatique)

$$\overrightarrow{rot}\left(\vec{E}(M)\right) = \vec{0}$$

Equation locale valable si et seulement si en régime stationnaire : le champ électrostatique est dit irrotationnel.

$$\overrightarrow{rot}(\vec{a}) = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_{z,x} \\ \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)_{x,y} \end{vmatrix} \wedge \begin{vmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial a_z}{\partial y}\right)_{z,x} - \left(\frac{\partial a_y}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial a_x}{\partial z}\right)_{x,y} - \left(\frac{\partial a_z}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial a_y}{\partial x}\right)_{y,z} - \left(\frac{\partial a_x}{\partial y}\right)_{z,x} \end{vmatrix}$$

Avec l'opérateur nabla : $\overrightarrow{rot}(\vec{a}) = \vec{\nabla} \wedge \cdot\, \vec{a}$

Passage de la formulation locale à la formulation intégrale à l'aide du théorème de Stokes

Soient Γ une courbe fermée orientée quelconque

S une surface s'appuyant sur Γ, orientée par celle-ci.

Théorème de Stokes appliqué à $\vec{E}$:

$$\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{M} = \iint_{S} \overrightarrow{rot}\left(\vec{E}\right) \cdot d\vec{S} \underbrace{=}_{\substack{Maxwell-Faraday \\ \overrightarrow{rot}\left(\vec{E}\right)=\vec{0}}} 0$$

Le champ <u>électrostatique</u>** est à **circulation conservative

Le champ électrostatique étant un champ à rotationnel nul, soit à circulation conservative, c'est donc un champ de gradient ; il existe une fonction scalaire dont $\vec{E}$ est le gradient :

$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$ soit $dV = -\vec{E} \cdot d\vec{l}$

La force électrostatique est donc une force conservative.

10. a) Rappeler les principales caractéristiques des cartes de champs et de potentiels électrostatiques.

b) ** Faire le lien entre ces caractéristiques et les équations locales.

→ *Dans une région de l'espace vide de charges, le champ $\vec{E}$ est à flux conservatif (cf. équation de Maxwell-Gauss), donc plus les lignes de champs se resserrent, plus le champ électrique est intense.*

→ *Un resserrement des équipotentielles traduit un champ électrique plus intense (cf. $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$).*

→ *Les lignes de champ électrique partent des charges positives et arrivent vers les charges négatives (cf. équation de Maxwell-Gauss) ; elles ne sont jamais refermées sur elles-mêmes (elles ne tourbillonnent jamais, cf. équation de Maxwell-Faraday).*

→ *Le potentiel ne présente pas d'extremum en dehors des charges (cf. équation de Poisson : $\Delta V > 0$ traduit l'existence d'un minimum local, $\Delta V < 0$ celle d'un maximum local.*

11. Soit une distribution de charge de densité volumique de charge $\rho(r) \approx -\frac{2q^2 n_0 V(r)}{k_B T}$, créant un champ de potentiel électrostatique $V(r)$. Montrer qu'il est de la forme $V(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\delta}}$ où A est une constante.

Donnée : en coordonnées sphériques pour $V(r)$: $\Delta V = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rV)$

Equation de Poisson : $\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$ soit ici en coordonnées sphériques avec $\rho(r)$ donc $V(r)$:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rV) \approx \frac{2q^2 n_0 V(r)}{\varepsilon_0 k_B T}$$

Soit $\frac{d^2}{dr^2}(rV) - KrV = 0$ en posant $K = \frac{2q^2 n_0}{\varepsilon_0 k_B T} = cte$

En posant $f(r) = rV(r)$ et $K = \frac{2q^2 n_0}{\varepsilon_0 k_B T} = cte = \frac{1}{\delta^2}$, soit $\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{2q^2 n_0}}$, on reconnait une équation différentielle du second ordre de forme canonique :

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{f}{\delta^2} = 0.$$

Résolution : l'équation caractéristique associée est de la forme $r^2 - \frac{1}{\delta^2} = 0$ d'où $r_\pm = \pm\frac{1}{\delta}$.

Solution générale à l'équation homogène = solution générale à l'équation complète en l'absence de second membre :

$$f(r) = Ae^{-\frac{r}{\delta}} + Be^{+\frac{r}{\delta}} = rV(r)$$

Soit

$$V(r) = \frac{A}{r}e^{-\frac{r}{\delta}} + \frac{B}{r}e^{+\frac{r}{\delta}}$$

En supposant le potentiel électrostatique nul à l'infini (possible car distribution finie), on en déduit que $B = 0$ (de plus, sans cela, on aurait un potentiel qui divergerait à l'infini, ce qui n'est pas physiquement possible) :

$$\boxed{V(r) = \frac{A}{r}e^{-\frac{r}{\delta}}}$$

12. ❤️ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3.10^{-3}$ mol. L^{-1} ? d'une solution 10 fois plus 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 : $pH = -log(h) = -log(c = 3.10^{-3}) = 2{,}5$;

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

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

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

13. ❤ On met en solution de l'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $c = 0{,}1$ 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 éthanoïque CH_3COOH : $K_A = 10^{-4,8}$.

Constante d'acidité de l'acide éthanoïque 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	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$	$K° = K_A = 10^{-pKa} = 10^{-4,8}$
EI	c / 0 0	
EF	$c(1-\alpha)$ / $c\alpha$ $c\alpha$	

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

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

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

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

$$pH = -log(h) = 2{,}9$$

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

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

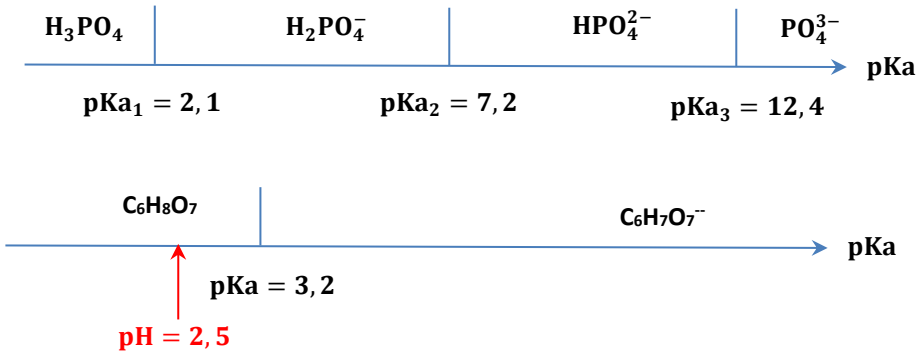
Avec $\Delta = \left(\frac{K_A}{c}\right)^2 + 4\frac{K_A}{c}$ $\quad \alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$

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

14. ❤ 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 ?

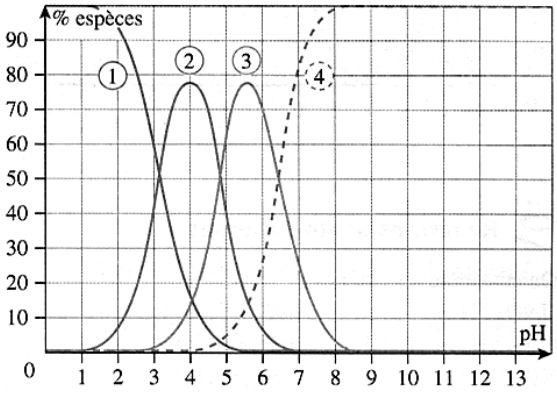
Forme basique prédominante : $[B] > [A] \Leftrightarrow pH > pKa$

Forme acide prédominante : $[B] < [A] \Leftrightarrow pH < pKa$



*A ce pH, domaine de prédominance de **$C_6H_8O_7$***

15. ❤️ 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 $c = 2.10^{-2}$ 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 $c = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1}, on a $[A_i] = \%A_i \times c$:

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

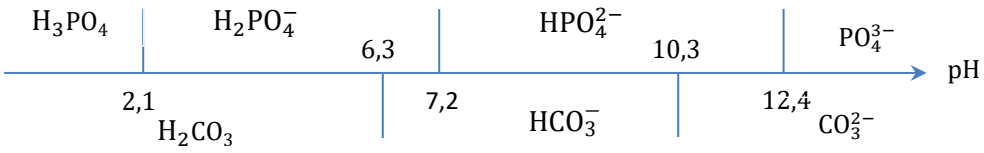
$[A^{3-}] \approx 0{,}26 \times c \approx 5{,}2.10^{-3}$ mol. L^{-1}

16. ❤️ Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, calculer la constante de réaction associée puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement (favorisée dans le sens direct ou indirect).

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

d) 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).



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

$$K° = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{12{,}4 - 6{,}3} = 10^{6{,}1} \gg 1$$

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.

$$K° = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{7{,}2 - 10{,}3} = 10^{-3{,}1} \ll 1$$

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

Constante de basicité du couple NH_4^+/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^-	$K° = K_b = K_e/K_A = 10^{-4{,}8}$

EI	c	/	0	0	
EF	$c-\omega$	/	ω	ω	

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

$$K_b = 10^{-4,8} = \frac{\omega[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{(\omega)^2}{c-\omega} \approx \frac{\omega^2}{c}$$

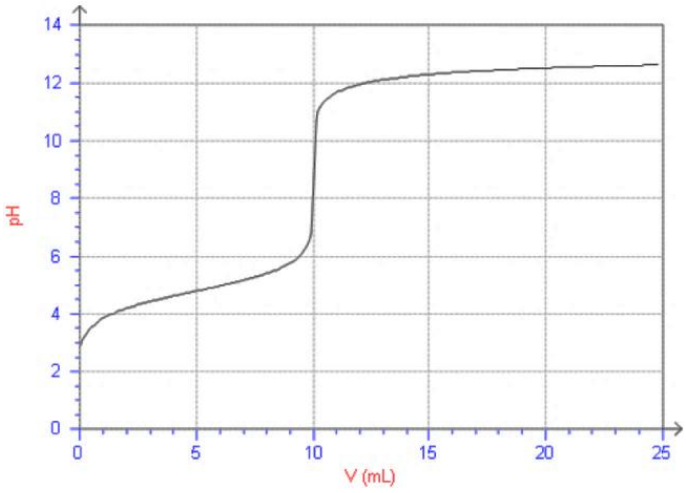
$$\frac{\omega^2}{c} = K_b = 10^{-4,8} \quad \Leftrightarrow \quad \omega^2 = cK_b = 10^{-5,8} \quad \Leftrightarrow \quad \omega = \sqrt{cK_b} = 10^{-2,9} \ll 1$$

Hypothèse validée, on a donc $[NH_4^+] = [HO^-] = \omega = 10^{-2,9}\ mol/L = 1{,}2.10^{-3}\ mol/L$

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

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

18. ❤️ La courbe ci-contre correspond au titrage avec suivi pH-métrique d'un volume $V_0 = 100\ mL$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration c_a par de la soude à la concentration $c = 0{,}1\ mol.L^{-1}$.



Donnée : pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. Quel est le critère pour pouvoir la considérer comme quantitative ?
2. Déterminer la concentration c_a de l'acide éthanoïque.
3. Indiquer les caractéristiques des indicateurs colorés acido-basiques susceptibles d'être utilisés pour un suivi colorimétrique de ce dosage.

$$CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$$

$K° = 10^{pK_{A,base}-pK_{A,acide}} = 10^{14-pK_{A,acide}} = 10^{9,2} \gg 1$

Réactions quantitatives pour $K° > 4$ *soit* $pK_{A,acide} < 10$ *; Pour des acides trop faibles, la réaction de titrage par la soude n'est pas quasi-quantitative ; le dosage ne peut être effectué de cette manière-ci.*

En mol	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O
EI	c_aV_0		cV		0		excès
EF pour $V = V_{éq}$	$c_aV_0 - \xi_{éq} \approx 0$		$cV_{éq} - \xi_{éq} \approx 0$		$\xi_{éq} = cV_{éq} = c_aV_0$		excès

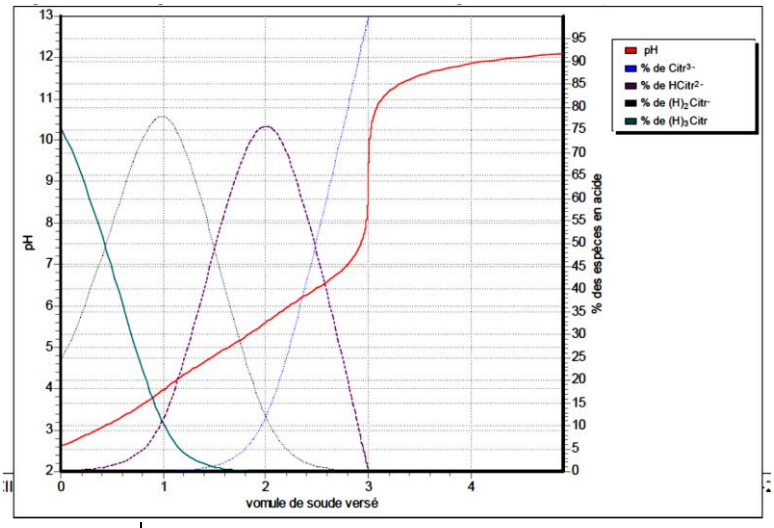
A l'équivalence, $c_aV_0 - \xi_{éq} = c_bV_{éq} - \xi_{éq} = 0$ *d'où* $c_bV_{éq} = c_aV_0 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{c_a = \frac{cV_{éq}}{V_0}}$

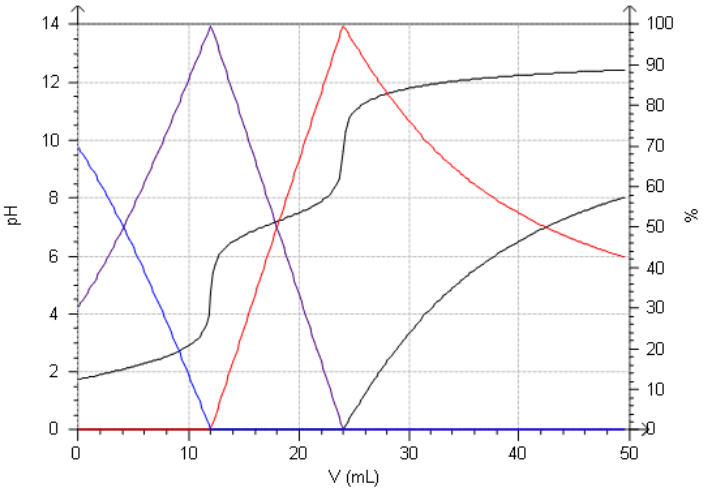
En exploitant le saut de pH (ici, par lecture directe) : $V_{éq} = 10\ mL$. *A.N. :* $c_a = \frac{c}{10} = 10^{-2}\ mol/L$

L'indicateur coloré le mieux adapté doit avoir sa zone de virage centrée sur le pH à l'équivalence : $pH_{éq} \approx 9$ *et la zone de virage doit être comprise dans le saut de pH soit entre 7 et 10,5 unités pH*

19. ** Titrage d'un polyacides : Etablir les expressions aux équivalences pour les titrages suivants faits par la soude NaOH à la concentration $c = 0{,}1$ mol.L^{-1} :

a) titrage d'un volume $V_a = 20$ mL d'acide phosphorique H_3PO_4 à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}4$).





b) titrage d'un volume $V_a = 20$ mL d'acide citrique à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 3{,}2$; $pK_{A2} = 4{,}7$; $pK_{A3} = 6{,}4$)

a) Trois réactions de titrage envisageables : H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} par HO^-, de constantes d'équilibre respectives $K°_1 = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{11{,}9}$; $K°_2 = 10^{6{,}8}$; $K°_3 = 10^{1{,}6}$

La troisième acidité est très faible, le dosage n'est donc pas quantitatif (critère de quantitativité pour le dosage d'un acide faible par une base forte : $pK_A > 10$).

Les deux autres acidités ont des pK_A très différents : $pK_{A2} - pK_{A1} = 5{,}1$: elles sont donc dosées successivement (critère de successivité : $\Delta pK_A > 3$ ou 4).

Relations aux équivalences :

***Equivalence 1** : de $V = 0$ à $V = V_{éq1}$, titrage de H_3PO_4* $\boxed{cV_{éq1} = c_a V_A}$

***Equivalence 2 :** de $V = 0$ à $V = V_{éq2}$, titrage de H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$:* $\boxed{cV_{éq2} = 2c_a V_A}$;

Aussi : de $V = V_{éq1}$ à $V = V_{éq2}$, titrage de $H_2PO_4^-$: $\boxed{c(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_a V_A}$

b) Il y a trois acidités caractérisées par les pK_{Ai} : 3,2 ; 4,7 ; 6,4, dosées simultanément : Cf. courbes de %, à la fin de l'unique saut de pH, il y a 100% de A^{3-}.

Le résultat aurait pu être prévu à l'aide des pK_A des couples : les trois pK_A sont inférieurs à 10 : réactions toutes quantitatives, mais les acidités sont très proches : $pK_{A2} - pK_{A1} = 1{,}5$, et $pK_{A3} - pK_{A2} = 1{,}7$, alors que le critère de successivité est $\Delta pK_A > 3$ ou 4

***Equivalence** : de $V = 0$ à $V = V_{éq}$, dosage des trois acidités :* $\boxed{cV_{éq} = 3c_a V_a}$

20. ❤ Etablir l'équation locale de conservation de la charge dans le cas à une dimension cartésienne.

Système : tranche de section S et d'épaisseur dx

Bilan de charges (grandeur conservative) : $\boldsymbol{d^2Q = \delta^2 q_{échangée}}$

$\delta Q(t)$ à l'instant t : $\delta Q(t) = \rho(x,t) d\tau = \rho(x,t)\, S\, dx$

$\delta Q(t + dt)$ à l'instant $t + dt$: $\delta Q(t + dt) = \rho(x, t + dt)\, S\, dx$

Expression de la variation de charge $d^2Q = \delta Q(t + dt) - \delta Q(t) = \big(\rho(x, t + dt) - \rho(x,t)\big) S\, dx = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x dt\ S\, dx$

Expression de la charge échangée :

$$\delta^2 q_{échangée} = \delta q_{entrant} - \delta q_{sortant} = (i(x,t) - i(x+dx,t))\,dt = -\left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_t dx\,dt$$

Vecteur densité de courant $\vec{j}$ uniforme sur une section de conducteur : $\vec{j} = \vec{j}(x,t) = j_x(x,t)\,\vec{e}_x$

Intensité traversant une section du conducteur : $i(x,t) = \iint_\Sigma \vec{j}\cdot d\vec{S} = j_x(x,t)S$ ***D'où*** $\left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_t dx = \left(\frac{\partial j_x}{\partial x}\right)_t S\,dx$

Finalement $\delta^2 q_{échangée} = -\left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_t dx\,dt = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x}\right)_t S\,dxdt$

En identifiant les deux expressions obtenues : $S\,dx\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x dt = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x}\right)_t S\,dx\,dt \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial j_x}{\partial x}\right)_t = 0$

21. On souhaite réaliser un filtrage numérique analogue à celui réalisé par un filtre de fonction de transfert $\underline{H} = \frac{1}{1+j\frac{\omega}{\omega_0}}$, la manière la moins coûteuse en temps étant d'exploiter directement dans le domaine temporel l'équation différentielle associée.

c) ❤️ Décrire le schéma d'Euler explicite nécessaire et le traduire en relation de récurrence.

d) Décrire le schéma d'Euler implicite nécessaire et le traduire en relation de récurrence.

$\underline{H} = \frac{1}{1+j\frac{\omega}{\omega_0}} = \frac{\underline{s}}{\underline{e}}$ *soit* $\underline{s}\left(1 + j\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \underline{e}$

Dans le domaine temporel : $s(t) + \frac{1}{\omega_0}\frac{ds}{dt} = e(t)$

***Schéma explicite** : on approxime la dérivée* $\frac{ds}{dt}$ *par* $\frac{s_{n+1}-s_n}{T_e}$*, les autres grandeurs étant considérées au pas de temps* n*, d'où*

$$s_n + \frac{1}{\omega_0}\frac{s_{n+1}-s_n}{T_e} = e_n$$

En posant $a = \omega_0 T_e$

$$s_n + \frac{s_{n+1}-s_n}{a} = e_n \quad \Leftrightarrow \quad a s_n + s_{n+1} - s_n = a e_n$$

$$s_{n+1} = a e_n + (1-a)s_n$$

***Schéma implicite** : on approxime la dérivée* $\frac{ds}{dt}$ *par* $\frac{s_{n+1}-s_n}{T_e}$*, les autres grandeurs étant considérées au pas de temps* $n+1$*, d'où*

$$s_{n+1} + \frac{1}{\omega_0}\frac{s_{n+1}-s_n}{T_e} = e_{n+1}$$

En posant $a = \omega_0 T_e$

$$s_{n+1} + \frac{s_{n+1}-s_n}{a} = e_{n+1} \quad \Leftrightarrow \quad (a+1)s_{n+1} - s_n = a e_{n+1}$$

$$s_{n+1} = \frac{a}{a+1}e_{n+1} + \frac{1}{a+1}s_n$$