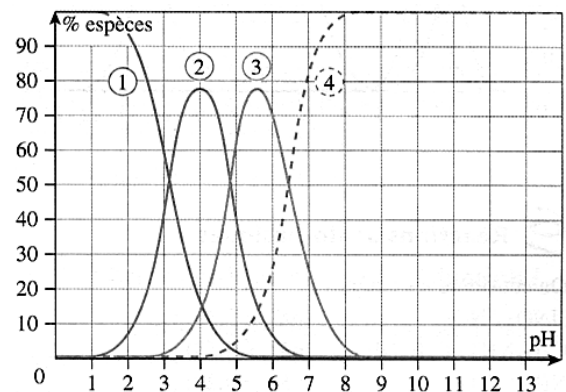


■ Au programme des exercices

- **Chapitre MK0** : Révisions et compléments de mécanique de 1^{ère} année - suite : *uniquement les exercices avec oscillateurs (régimes libre et forcé).*
- **Chapitre CHIM.2** : Réactions acido-basiques - titrages (*pas de méthode de la R.P. au programme, une seule réaction à prendre en compte*)

■ Questions de cours

1. ** Numérisation d'un signal : détermination expérimentale du pas de quantification
2. ** 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 .
3. 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 .
4. ❤ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$? 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 $pH = 11,5$?
5. ❤ 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 : $K_A = 10^{-4,8}$.
6. ❤ 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 ?
7. ❤ 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 $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: déterminer la composition du mélange à $pH = 6$.



8. 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 $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$ et d'ions phosphate PO_4^{3-} ;

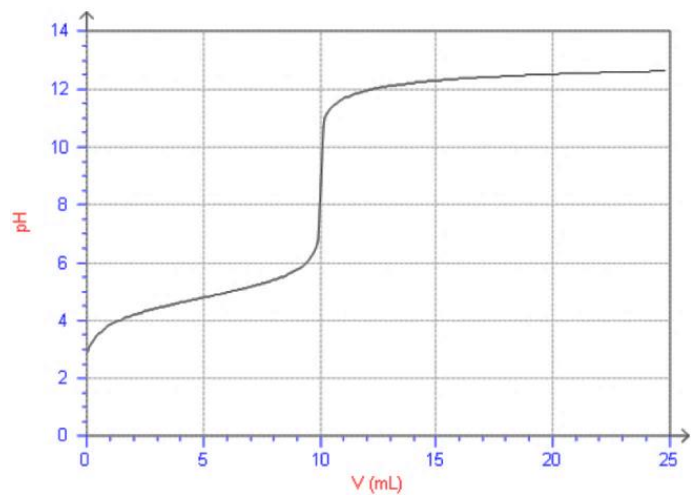
b) Mélange d'hydrogencarbonate de sodium HCO_3^- ; Na^+ et d'hydrogénophosphate de disodium HPO_4^{2-} ; 2Na^+ .

Données : H_3PO_4 ($pK_{A1} = 2,1$; $7,2$; $12,4$) ; $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$ ($pK_{A1} = 6,3$; $10,3$).

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

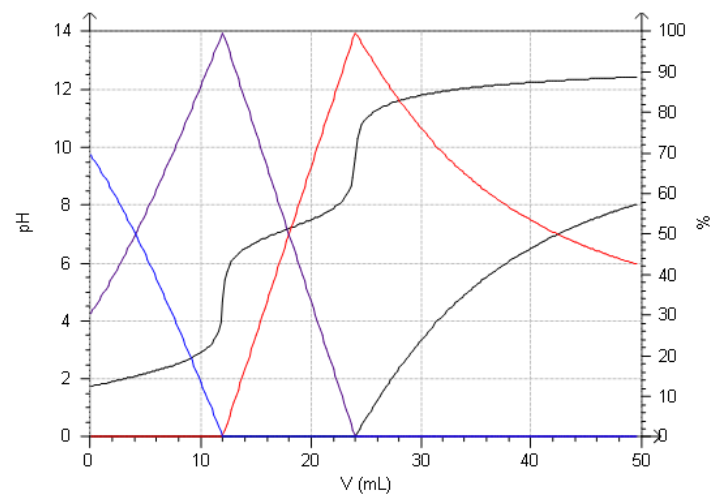
10. ❤️ La courbe ci-contre correspond au titrage avec suivi pH-métrique d'un volume $V_0 = 100$ mL d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration c_a par de la soude à la concentration $c = 0,1$ mol.L $^{-1}$.

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.



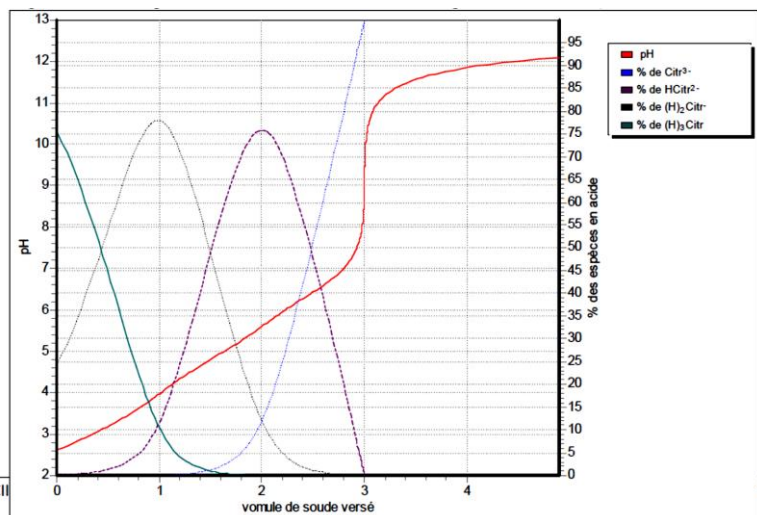
11. Titrage d'un polyacides : Etablir les expressions aux équivalences pour les titrages suivants faits par la soude NaOH à la concentration $c = 0,1$ mol.L $^{-1}$:

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 $pK_{A1} = 3,2$; $pK_{A2} = 4,7$; $pK_{A3} = 6,4$)



12. ❤️ Déterminer par application du théorème de Gauss le champ électrostatique créé en tout point de l'espace par une sphère de rayon R uniformément chargée en volume, avec une densité volumique de charge ρ .

■ Questions de cours avec éléments de réponses

1. ** 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).

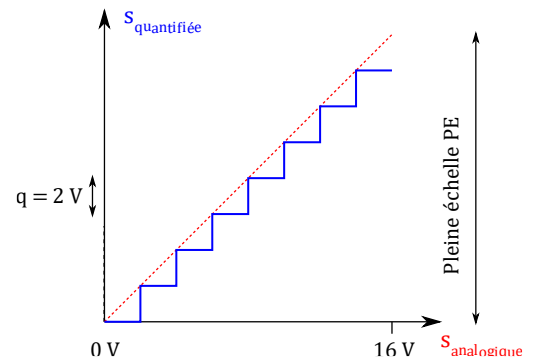
Tension de pleine échelle PE du CAN : largeur de l'intervalle de valeurs permises ; $PE = 2C$.

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 :

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



2. ** 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 $dP = P(z + dz) - P(z) = -\mu g dz$

3. 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 .

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

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

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

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

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

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

5. ♥ 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

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

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

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

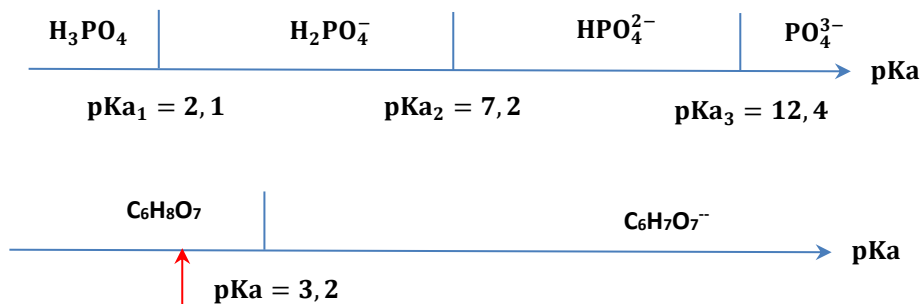
6. ♥ Etablir les domaines de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{p}K_{A,i} = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$). L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($\text{p}K_A = 3,1$) 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,

$$\text{pH} \stackrel{\substack{\text{L.A.M.} \\ \text{logarithmique}}}{=} \text{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

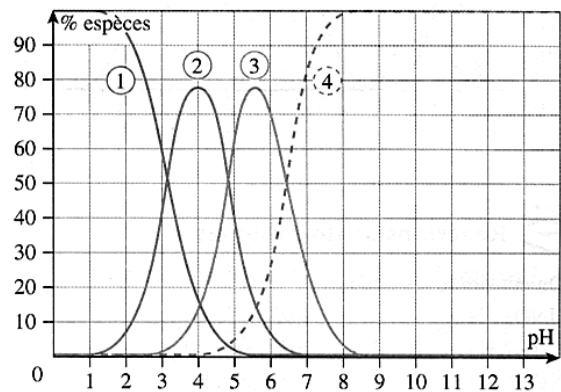
Forme basique prédominante : $[B] > [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0 \Leftrightarrow \text{pH} > \text{p}K_A$

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



A ce pH, domaine de prédominance de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

7. ♥ 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 $\text{p}K_{A,i}$ et $K_{A,i}$ des différents couples. Considérons une solution d'acide citrique à la concentration $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: déterminer la composition du mélange à $\text{pH} = 6$.



- 1) A $\text{pH} = 0$, 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 $\text{pH} = \text{p}K_A$, soit ici : intersection de (1) et (2) : $\text{pH} = \text{p}K_{A1} = 3,2$ (ou 3,3) ; intersection de (2) et (3) : $\text{pH} = \text{p}K_{A2} = 4,7$ (ou 4,8) ; intersection de (3) et (4) : $\text{pH} = \text{p}K_{A3} = 6,4$.

Pour chaque couple, $K_{A,i} = 10^{-\text{p}K_{A,i}}$.

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 $\text{p}K_A$! Par exemple, pas de détermination de $\text{p}K_A$ par le biais de l'intersection de (1) et (3).

- 3) Par lecture graphique à $\text{pH} = 6$: % $\text{H}_3\text{A} = 0$; % $\text{H}_2\text{A}^- \approx 6\%$; % $\text{HA}^{2-} \approx 68\%$; % $\text{A}^{3-} \approx 26\%$ (en arrondissant de manière à avoir un total à 100 % 😊)

Avec une concentration totale $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a $[A_i] = \%A_i \times c$:

$[\text{H}_3\text{A}] = 0$; $[\text{H}_2\text{A}^-] \approx 0,06 \times c \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HA}^{2-}] \approx 0,68 \times c \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

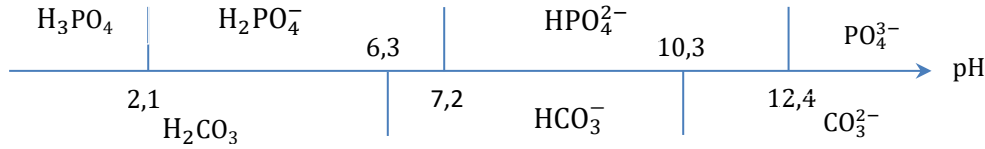
$[\text{A}^{3-}] \approx 0,26 \times c \approx 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

8. 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.

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

9. 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. :

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

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

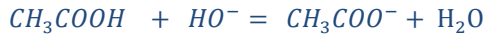
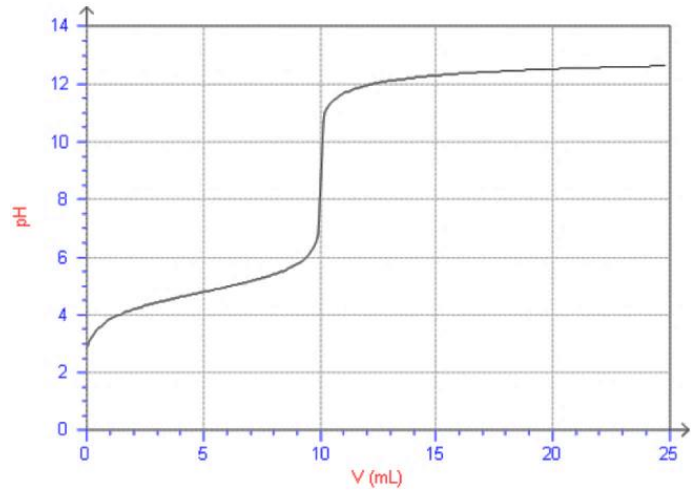
Hypothèse validée, on a donc $[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] = \omega = 10^{-2,9}$ mol/L = $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L

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

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

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

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



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

Réactions quantitatives pour $K^\circ > 4$ soit $pK_{A,\text{acide}} < 10$; 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
El	$c_a V_0$		cV		0		excès
EF pour $V = V_{\text{éq}}$	$c_a V_0 - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$cV_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} \approx 0$		$\xi_{\text{éq}} = cV_{\text{éq}} = c_a V_0$		excès

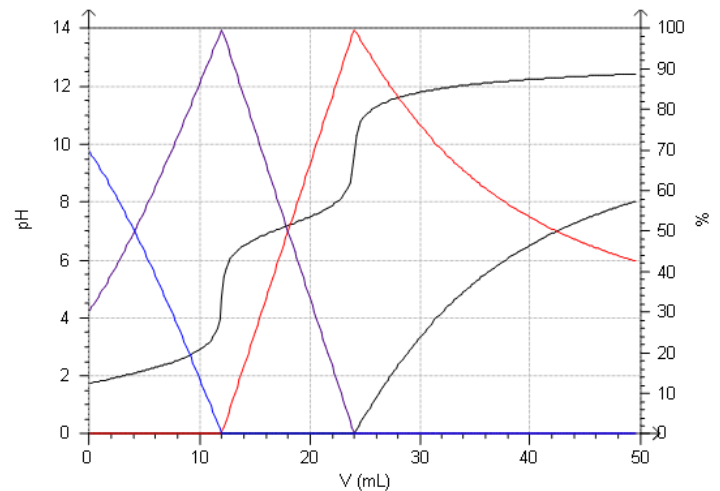
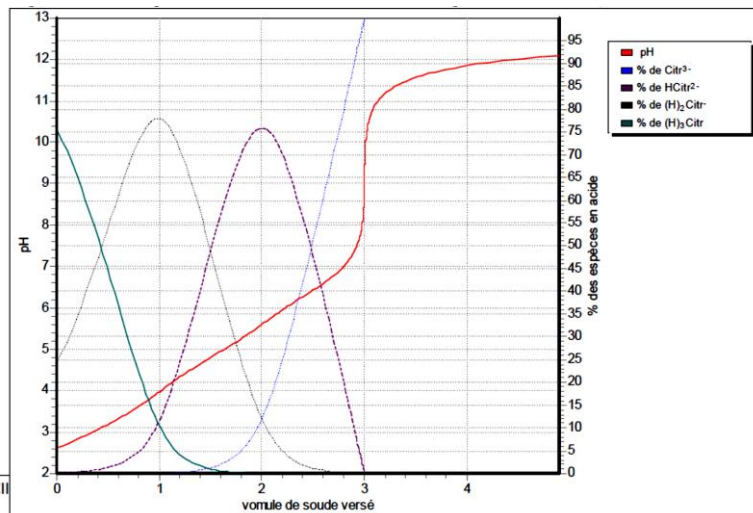
A l'équivalence, $c_a V_0 - \xi_{\text{éq}} = c_b V_{\text{éq}} - \xi_{\text{éq}} = 0$ d'où $c_b V_{\text{éq}} = c_a V_0 \Leftrightarrow c_a = \frac{cV_{\text{éq}}}{V_0}$

En exploitant le saut de pH (ici, par lecture directe) : $V_{\text{éq}} = 10$ 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 : $\text{pH}_{\text{éq}} \approx 9$ et la zone de virage doit être comprise dans le saut de pH soit entre 7 et 10,5 unités pH

11. 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 $K^\circ_1 = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{11,9}$; $K^\circ_2 = 10^{6,8}$; $K^\circ_3 = 10^{1,6}$

La troisième acidité est très faible, le dosage n'est donc pas quantitatif (critère de quantitatativité pour le dosage d'une 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 $V = V_{\text{éq1}}$, titrage de H_3PO_4 $cV_{\text{éq1}} = c_a V_A$

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

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

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 $V = V_{\text{éq}}$, dosage des trois acidités : $cV_{\text{éq}} = 3c_a V_a$

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

Pour les calculs de champ électrostatique, être particulièrement vigilant quant à la rigueur de la démarche !! étapes attendues :

- 1) Choix des coordonnées,
- 2) Choix du point M quelconque étudié : le représenter, faire apparaître les vecteurs de la base utilisée
- 3) étude des symétries et invariances de la distribution, conséquences sur le champ \vec{E} ,
- 4) choix de la surface de Gauss (soigneusement la définir et vérifier qu'elle passe par M)
- 5) Calcul de la charge intérieure avec éventuelle disjonction des cas,
- 6) calcul du flux sortant à travers la surface de Gauss,
- 7) application du théorème de Gauss, la disjonction de cas sur la charge intérieure se répercutant sur \vec{E}
- 8) vérification de l'homogénéité du résultat attendu...

Distribution	Sphère chargée uniformément en volume (ρ)
Champ électrostatique	$r \leq R : \vec{E} = \frac{\rho r}{3 \epsilon_0} \vec{e}_r$ $r \geq R : \vec{E} = \frac{\rho R^3}{3 \epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$