Colle N°6 – Semaine pronote N°10 : 03 au 07 Novembre 2025

▪ Au programme des exercices

→ **Chapitre EM1 : Electrostatique -** 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.

Pas d'exercices avec le seul théorème de Gauss

→ **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)**

▪ Questions de cours seules

1. 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.

2. ❤ 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 $z = 0$.

3. ❤ 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.

4. 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.

5. **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.

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

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

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

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

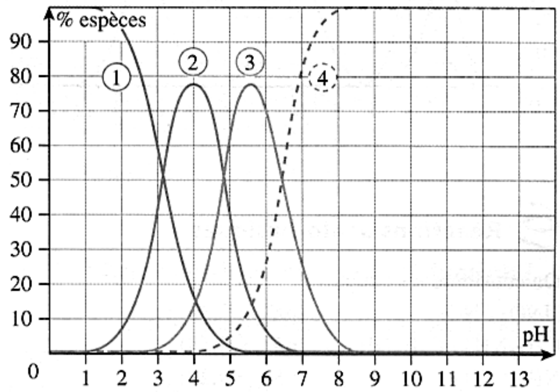
Ce signal est échantillonné à $f_e = 15$ kHz. Représenter le spectre du signal échantillonné entre 0 et 15 kHz. A-t-on repliement spectral ? quelle fréquence minimale d'échantillonnage faut-il choisir ? Comment s'appelle le critère utilisé ?

8. ❤ Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+à la concentration $c = 3.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$? 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 $\mathrm{pH} = 11{,}5$?

9. ❤ 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 : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$.

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 ($\mathrm{p}K_{A,i} = 2{,}1$; 7,2 ; 12,4). L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique $C_6H_8O_7$ ($\mathrm{p}K_A = 3{,}1$) Le pH du jus de citron frais étant voisin de 2,5, quelle est l'espèce qui prédomine dans ce jus ?

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 $\mathrm{p}K_{Ai}$ et K_{Ai} des différents couples. Considérons une solution d'acide citrique à la concentration $c = 2.10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$: déterminer la composition du mélange à $\mathrm{pH} = 6$.



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 ($\mathrm{p}K_A = 2{,}1$; 7,2 ; 12,4); $CO_{2,aq} = H_2CO_3$ ($\mathrm{p}K_A = 6{,}3$; 10,3).

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

Questions de cours avec éléments de réponse

1. 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	

2. ❤ 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

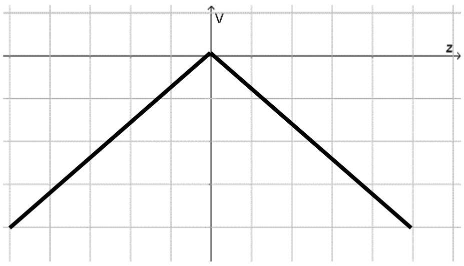
Source de champ de dimension infinie : on ne peut pas poser $V_{ext}(\infty) = 0$. On prend l'origine en O.

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

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

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

5 – Graphe $\boldsymbol{V(r)}$



3. ❤ 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 $Ep = qV$:

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

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

4. 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.

5. **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 $\vec{E}$:

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

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 :

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

La force électrostatique est donc une force conservative.

6. 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* $\boldsymbol{\vec{E}}$ *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.* $\boldsymbol{\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)}$*).*

→ *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.*

7. ❤ 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 $\boldsymbol{f_e > 2f_{max} = 2 \times 7f_0 = 28}$ ***kHz***

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

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

9. ❤ 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	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$ $\quad K° = K_A = 10^{-pKa} = 10^{-4{,}8}$
EI	$c \quad / \quad 0 \quad 0$
EF	$c(1-\alpha) \quad / \quad c\alpha \quad c\alpha$

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

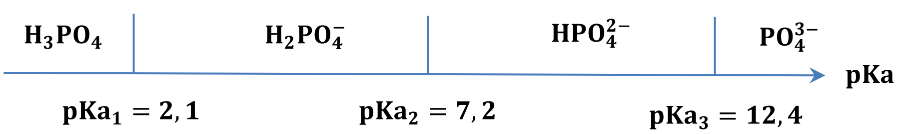
$\alpha \in [0;1]$, *d'où seule solution physiquement acceptable :* $\alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} + \sqrt{\Delta}}{2}$

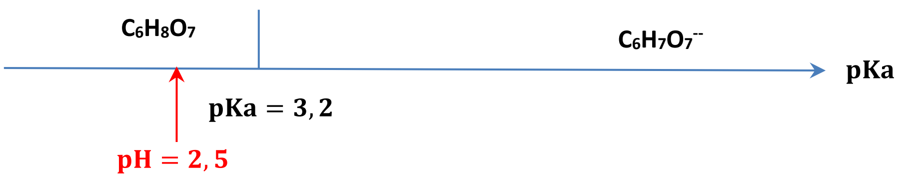
10. ❤ Etablir les domaines de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_{A,i} = 2{,}1$; $7{,}2$; $12{,}4$). L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique $C_6H_8O_7$ ($pK_A = 3{,}1$) Le pH du jus de citron 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, $\quad pH \underbrace{=}_{\substack{L.A.M.\\ logarithmique}} pK_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$

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

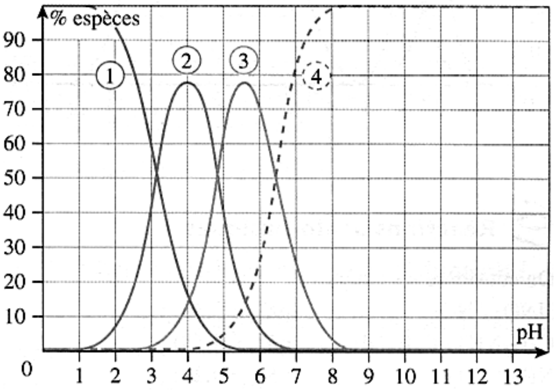
Forme acide prédominante : $[B] < [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0 \Leftrightarrow pH < pKa$





*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 $\mathrm{p}K_{Ai}$ 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 $\mathrm{pH} = 6$.



1) A $\mathrm{pH} = 0$, 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) = % $\mathrm{H_2A^-}$, puis de la même manière : (3) = % $\mathrm{HA^{2-}}$ et (4) = % $\mathrm{A^{3-}}$

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

Pour chaque couple, $K_{Ai} = 10^{-\mathrm{p}K_{Ai}}$.

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

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

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

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

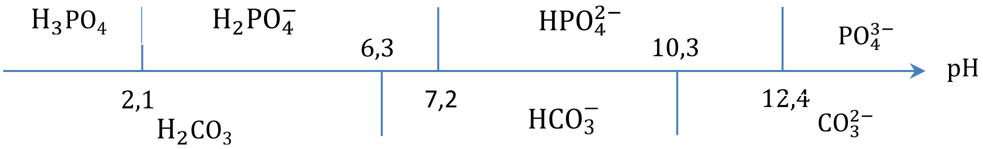
$[\mathrm{A^{3-}}] \approx 0{,}26 \times c \approx 5{,}2.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$

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 $CO_{2,aq} = H_2CO_3$ et d'ions phosphate $\mathrm{PO_4^{3-}}$;

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

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



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

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

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

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

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

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^- $\quad K° = K_b = K_e/K_A = 10^{-4{,}8}$
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 $[NH_4^+] = [HO^-] = \omega = 10^{-2{,}9}\ mol/L = 1{,}2.10^{-3}\ mol/L$

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

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