

DS 2 le 22 octobre 2012
OPTIQUE – MÉCANIQUE – CHIMIE

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Problème 1

- On désigne respectivement par f et f' les distances focales objet et image d'une lentille mince L de centre optique O et de foyers principaux objet F et image F' . Un objet \overline{AB} est disposé dans un plan de front de la lentille qui en donne une image $\overline{A'B'}$. Exprimer la relation de NEWTON donnant le grandissement transversal $G_t = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}}$ en fonction de la position \overline{FA} de l'objet par rapport au foyer objet F et de la distance focale f' .
- Établir la relation de conjugaison de NEWTON dans laquelle les positions sur l'axe optique A et A' des plans de front contenant l'objet et l'image sont respectivement repérées par rapport aux foyers objet F et image F' .
- Une lunette de GALILÉE destinée à observer les objets terrestres est constituée d'un objectif convergent assimilé à une lentille mince L_1 de centre optique O_1 , de distance focale image $f'_1 = 25$ cm et d'un oculaire divergent que l'on peut également assimiler à une lentille mince L_2 de centre optique O_2 et de distance focale image $f'_2 = -5$ cm. Les axes optiques des deux lentilles sont confondus et définissent l'axe optique de l'instrument.
Calculer numériquement la distance $e = O_1O_2$ entre les centres optiques pour que le système soit afocal, c'est à dire pour qu'un observateur dont l'œil est normal puisse voir sans accommoder l'image que donne la lunette d'un objet situé à l'infini.
- Un rayon lumineux entre dans l'instrument en faisant un angle α_1 avec l'axe optique. Exprimer l'angle α_2 que fait avec l'axe optique le rayon qui émerge de la lunette.

- On définit le grossissement G d'un instrument par le rapport $G = \frac{\alpha_i}{\alpha_o}$ de l'angle α_i sous lequel l'observateur voit un objet à travers l'instrument sur l'angle α_o de distance focale $f' = +5$ mm sous lequel il voit le même objet à l'œil nu.

Calculer le grossissement G de la lunette dans le cas de l'observation d'un objet à l'infini par un œil normal qui n'accomode pas.

- La lunette est toujours afocale, un objet de dimension \overline{AB} est disposé dans le plan de front orthogonal à l'axe optique à une distance finie $\overline{O_1A}$ de l'objectif de la lunette. L'objectif en donne une image intermédiaire $\overline{A'B'}$ reprise par l'oculaire qui en donne une image définitive $\overline{A''B''}$ observable par un œil qui doit maintenant accommoder.

Définir et calculer, dans ces conditions, le grandissement transversal γ de la lunette.

- On remplace maintenant l'oculaire divergent par une lentille convergente de distance focale $f' = +5$ mm.

Qu'appelle cercle oculaire pour cette lunette? Préciser sa position et sa taille. Dans quel cas peut-on estimer que le cercle oculaire se trouve dans le plan focal image de l'oculaire?

Quel est l'intérêt de la notion de cercle oculaire?

- L'œil normal peut voir tous les objets situés entre l'infini et une distance minimale d_m . Quels noms donne-t-on à ces deux positions limites?

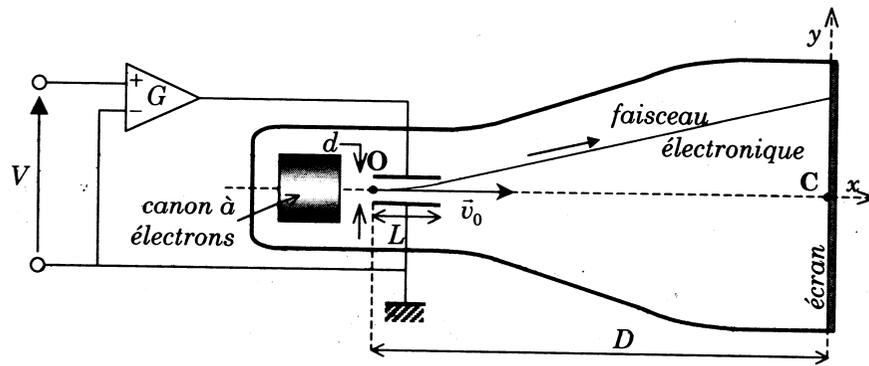
En conséquence un œil peut voir encore un objet à l'infini à travers la lunette lorsque le système n'est pas afocal.

Dans la suite, on raisonnera sur la lunette avec oculaire convergent de distance focale $f' = +5$ mm. En supposant que l'œil est placé dans le plan focal de l'oculaire, de combien peut-on éloigner l'oculaire de sa position initiale (celle d'une lunette afocale) de sorte que l'œil normal continue à voir une image nette de l'objet à l'infini à travers la lunette? On désigne cette distance par l'expression *latitude de mise au point de l'oculaire*.

Problème 2

La très grande majorité des oscilloscopes utilise un ou plusieurs faisceaux d'électrons produits par un canon à électrons à l'intérieur d'un tube cathodique vide en verre. L'impact des électrons sur l'écran fluorescent produit

une tache lumineuse, le spot, de très faible durée (environ 1 ns) et les électrons repartent à la terre par le blindage interne.



Le faisceau électronique peut être dévié verticalement proportionnellement à la tension V appliquée aux bornes de l'entrée Y de l'oscilloscope grâce à un ensemble de deux plaques métalliques horizontales parallèles distantes de d et longues de L , l'une étant à la masse (potentiel électrique nul), l'autre étant au potentiel GV (G est le gain de l'amplificateur vertical). Une déviation horizontale peut être obtenue par un second jeu de plaques disposées verticalement (balayage périodique, mode XY).

On s'intéresse ici à un électron quelconque du faisceau, de charge $q = -e$ et de masse m . Il sort du canon à électron avec une vitesse constante v_0 perpendiculaire à l'écran et dirigée vers le centre C (position du spot pour $V = 0$). Dans tout le calcul, on négligera son poids. On ne tiendra compte que de la force $\vec{F} = -e\vec{E}$ due au champ électrique entre les plaques. L'électron pénètre dans l'espace entre les plaques horizontales au point O central. Le champ électrique \vec{E} créé par la différence de potentiel GV prend la même valeur en tout point entre les plaques. Le champ électrique \vec{E} est perpendiculaire aux plaques, localisé exclusivement entre elles, dirigé de la plaque de potentiel positif vers la plaque de masse. On montre alors que $E = \|\vec{E}\| = \frac{GV}{d}$.

On choisit le repère (O, \vec{i}, \vec{j}) tel que $\vec{v}_0 = v_0\vec{i}$ est dirigé suivant Ox et $\vec{E} = -E\vec{j}$ suivant Oy . L'écran est à une distance $D = OC$.

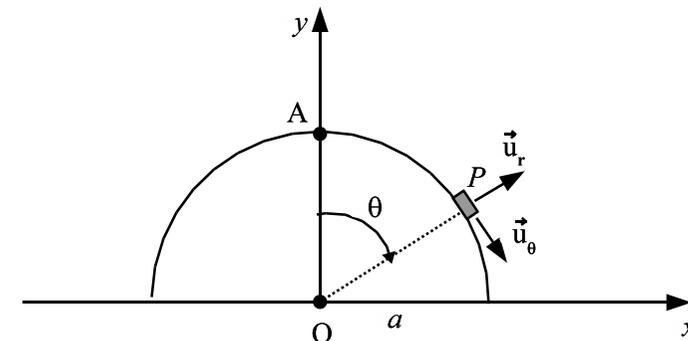
1. Écrire les coordonnées de l'accélération et de la vitesse de l'électron entre les plaques, puis après les plaques.
2. En déduire la nature des trajectoires entre les plaques, puis après les

plaques. On suppose que la tension V appliquée reste dans la plage du calibre permettant au faisceau de ne pas toucher les plaques.

3. Déterminer alors la position y_e du spot sur l'écran en fonction de V , G , d , e , m , L , D et v_0 . L'oscilloscope peut-il être utilisé comme voltmètre ?
4. *Application numérique* : on veut obtenir $y_e = 4$ cm pour le calibre $V = 10$ V avec $D = 20$ cm, $L = 2$ cm, $v_0 = 20000$ km.s⁻¹. On rappelle que $m = 9,1.10^{-31}$ kg et $e = 1,6.10^{-19}$ C. Calculer l'intensité du champ électrostatique E nécessaire. Le poids de l'électron est-il négligeable ?
5. Quelle doit être alors la valeur minimale de la distance d ? On fixe $d = 5$ mm. En déduire la valeur du gain G de l'amplificateur vertical.
6. Pour que le faisceau électronique puisse suivre les variations d'un signal sinusoïdal $V(t)$, il est nécessaire que le temps de transit τ des électrons entre les plaques de déviation reste faible devant la période T de ce signal. Quelle est la bande passante de l'oscilloscope en Hertz si l'on s'impose $\tau \leq \frac{T}{100}$?

Problème 3

Un palet P , assimilable à un point matériel de masse m , est abandonné sans vitesse en équilibre instable au point A le plus élevé ($y = a$) d'une demi-sphère S de rayon a et de centre O origine du repère d'étude. La demi-sphère est posée sur un plan horizontal Π d'équation $y = 0$. Le contact de S et de P est sans frottement.



1. À la suite d'un déséquilibre infinitésimal, P se met en mouvement en restant dans le plan vertical xOy . On admet que, dans une phase (1) de

son mouvement, P reste en contact avec S . Sa position est alors repérée par l'angle $\theta = (\overrightarrow{OA}, \overrightarrow{OP})$. Exprimer la projection N sur \overrightarrow{OP} de l'action de contact exercée par S sur P en fonction de m , g et θ seuls.

- Déterminer la valeur θ_0 de θ pour laquelle le contact de S et de P est rompu ainsi que la valeur v_0 de v correspondante.
- Expliciter sous la forme $y = f(x, a)$ l'équation de la trajectoire de P dans la phase (2) de son mouvement.
- Exprimer en fonction de a seulement l'abscisse X de l'intersection de cette trajectoire avec Π . Faire une figure.

Problème 4

L'objet de ce problème est d'étudier plusieurs solutions acido-basiques et d'exploiter la méthode de la réaction prépondérante pour réaliser des calculs de pH. Les questions sont très indépendantes les unes des autres.

- On considère un acide faible AH de concentration initiale c_0 et de constante d'acidité K_a . On appelle coefficient de dissociation de l'acide le rapport :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0}$$

Montrer que lorsque α est faible ($\alpha \ll 1$), on peut écrire :

$$\alpha \simeq \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

En déduire la *loi de dilution d'OSTWALD* : plus un acide faible est dilué, plus il est dissocié.

Reprendre le même raisonnement pour une base faible A^- .

- On considère une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration initiale $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'acide phosphorique étant un triacide de pK_a successifs 2,1 ; 7,2 et 12,1, tracer le diagramme de prédominance des espèces phosphorés.

Calculer le pH de la solution en considérant l'acide d'abord comme un simple monoacide faible.

Vérifier que les deuxième et troisième acidité n'interviennent pas en estimant les avancements des réactions correspondantes.

- On considère maintenant le cas d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration initiale $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La première acidité est forte, la seconde acidité est faible de pK_a 1,9.

Tracer le diagramme de prédominance et calculer le pH de la solution. Peut-on ici négliger la deuxième acidité ?

Commentaires et correction :

Problème 1

Problème portant sur les connaissances acquises en TP. Beaucoup ont été bloqué par le calcul du grossissement de la lunette, alors que la solution peut se lire sur un dessin bien pensé. À retravailler.

Problème 2

Problème très classique à savoir traiter sans faute. Il s'apparente à l'étude d'une chute libre puis d'un mouvement en l'absence de force. Seul l'énoncé plein d'informations était long à décoder. Le niveau des calculs était assez basique. Très décevant.

Problème 3

Petit problème proche de celui vu en cours et en TD, qui demande d'utiliser la RFD et le TEC. Bien relire la correction qui propose une autre solution utilisant uniquement la RFD.

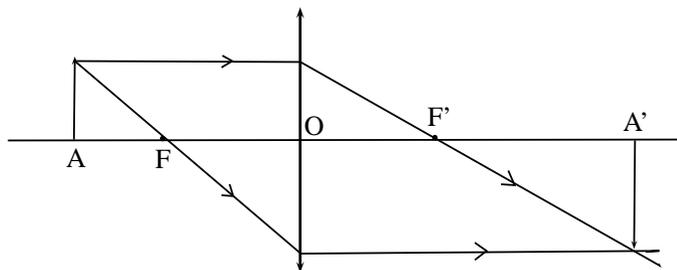
Pas un grand succès. À savoir faire absolument !

Problème 4

Problème dont le but est de passer en revue quelques calculs classiques de pH. Il était suffisamment détaillé pour être résolu par des étudiants de série MPSI. Bien traité par ceux qui l'on abordé.

Problème 1

1. La relation du grandissement de NEWTON se déduit de l'application de THALÈS sur la figure suivante :



$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} =$$

2. Par application du théorème de THALÈS, on a également :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} =$$

L'exploitation des deux expressions précédentes de γ permet d'aboutir à l'expression de la formule de NEWTON :

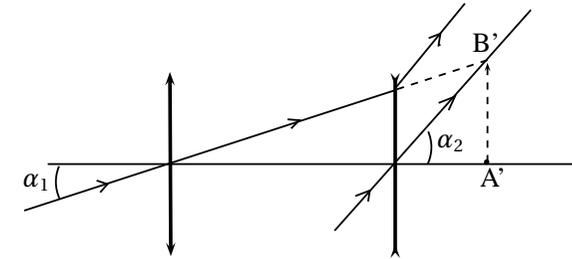
$$\Rightarrow \boxed{\overline{F'A'} \cdot \overline{FA} = \overline{F'O} \cdot \overline{FO} = -f'^2}$$

3. Pour que la lunette soit afocal, il faut que l'image d'un point objet à l'infini sur l'axe A_∞ ait pour image un point image à l'infini sur l'axe A'_∞ , ce qu'on représente par :

$$A_\infty \xrightarrow{L_1} A_1 \xrightarrow{L_2} A'_\infty$$

Le point A_1 correspond donc au point F'_1 et au point F_2 qui doivent donc être confondus. La distance e est donc égale à $e = 0$.

4. On considère le rayon dessiné sur la figure. Il provient d'un point B_∞ dont l'image est en B' à la sortie de la première lentille. Les rayons émis par B' ressortent de l'oculaire avec l'angle α_2



On constate que, pour des petits angles :

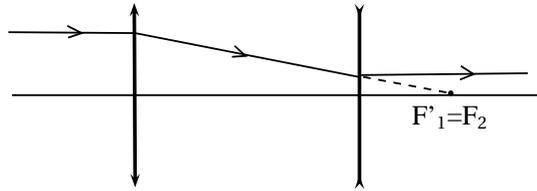
$$\alpha_1 = \frac{\overline{A'B'}}{f'_1} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{\overline{A'B'}}{-f'_2}$$

On en déduit que $\alpha_2 = \alpha_1 \cdot \frac{f'_1}{-f'_2}$

5. Comme l'angle α_1 correspond à l'angle sous lequel on voit un objet à l'œil nu la réponse à la question précédente permet d'obtenir

$$G = \frac{\alpha_i}{\alpha_o} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{f'_1}{f'_2}$$

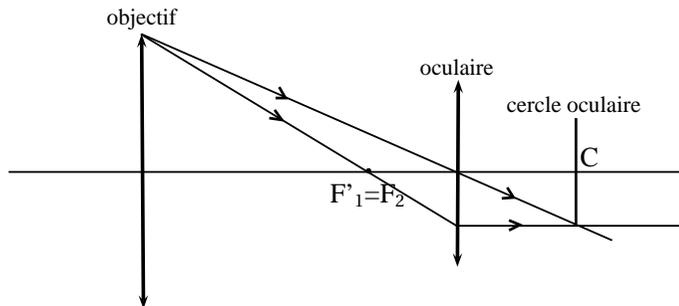
6. On considère le rayon venant de l'objet parallèlement à l'axe, il ressort aussi parallèle et l'image a la taille correspondant à ce rayon.



D'après le théorème de THALÈS, on a :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{-f'_2}{f'_1}$$

7. On appelle *cercle oculaire* l'image de l'objectif à travers l'oculaire. Pour calculer la position, on utilise la relation de conjugaison, avec $A = O_1$ (on note C le centre du cercle oculaire, image de O_1) :



$$\overline{F'_2 C} \cdot \overline{F_2 O_1} = -f'^2_2 \quad \text{d'où} \quad \overline{F'_2 C} = \frac{f'^2_2}{F_2 O_1} = 0,01 \text{ cm}$$

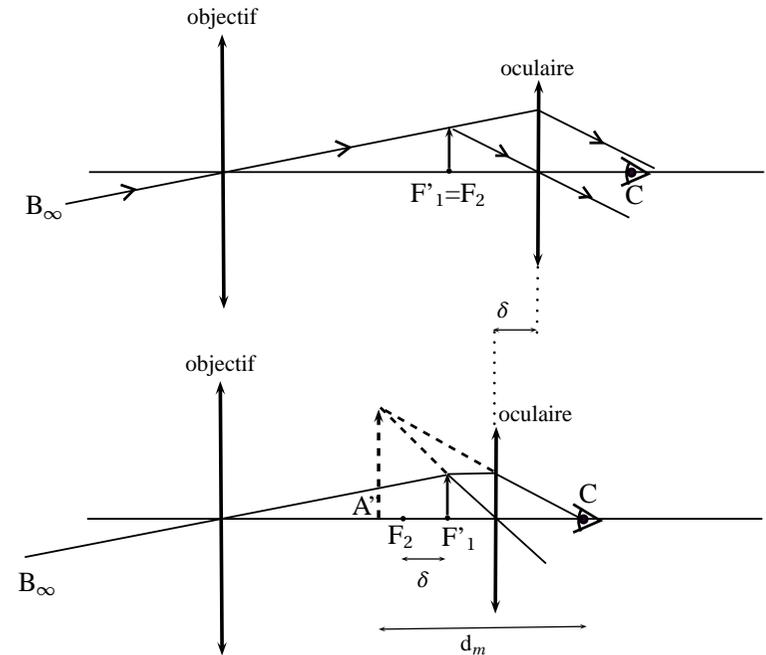
Pour la taille, on ne peut donner que l'expression du grandissement, car on ne connaît pas la taille de l'objectif

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{O_1 B}} = \frac{\overline{F'_2 C}}{\overline{F'_2 O_2}} = 0,02$$

Le cercle oculaire se trouve dans le plan focal de l'oculaire lorsque l'objectif est très éloigné de l'oculaire, c'est à dire que $f'_1 \gg f'_2$.

Le cercle oculaire est l'endroit recommandé pour placer l'œil car tous les rayons doivent y passer, puisqu'ils passent tous par l'objectif.

8. Le point de vision le plus éloigné (à l'infini) est appelé *punctum remotum*. Le point le plus proche *punctum proximum*. On constate sur la figure qu'on peut déplacer l'oculaire vers la gauche. On note δ le déplacement de l'oculaire lorsque l'œil voit une image finale en A'' à la distance d_m avec une accommodation maximale. On suppose l'œil en F'_2 .



Dans le cas limite $\overline{A''F'_2} = d_m$. La formule de NEWTON donne :

$$\overline{F'_2 A''} \cdot \overline{F_2 F'_1} = -f'^2_2 \quad \text{d'où} \quad (-d_m) \cdot \delta = -f'^2_2$$

Finalement on obtient $\delta = \frac{f'^2_2}{d_m} = 0,01 \text{ cm}$. Cette valeur est relativement faible.

Problème 2

1. Le champ électrique exerce la force $\vec{F} = -e\vec{E} = eE\vec{j}$. La Relation Fondamentale de la Dynamique (RFD) donne alors :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = eE\vec{j}$$

On a négligé le poids. En projection sur les axes, on obtient :

$$\begin{cases} m\ddot{x} = 0 \\ m\ddot{y} = eE \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases}$$

Après les plaques, $\vec{E} = \vec{0}$ et donc $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$ soit les équations :

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{y} = 0 \\ \ddot{z} = 0 \end{cases}$$

2. Entre les plaques, l'intégration des équations par rapport au temps conduit à :

$$\begin{cases} \dot{x} = \text{const.} = v_0 \\ \dot{y} = \frac{eE}{m}t + \text{const.} = \frac{eE}{m}t \text{ car } \dot{y}(t=0) = 0 \\ \dot{z} = \text{const.} = 0 \text{ car } \dot{z}(t=0) = 0 \end{cases}$$

puis

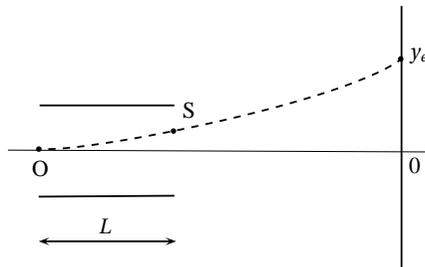
$$\begin{cases} x = v_0 t + \text{const.} = v_0 t \text{ car } x(t=0) = 0 \\ y = \frac{eE}{2m}t^2 + \text{const.} = \frac{eE}{2m}t^2 \text{ car } y(t=0) = 0 \\ z = \text{const.} = 0 \text{ car } z(t=0) = 0 \end{cases}$$

La trajectoire s'obtient en portant $t = \frac{x}{v_0}$ dans l'expression de y soit :

$$y = \frac{eE}{2mv_0^2}x^2$$

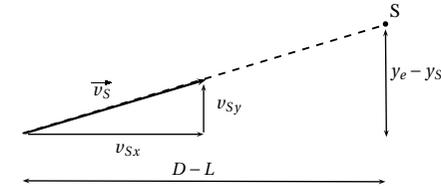
Il s'agit d'une portion de *parabole*. A la sortie $x = L$ d'où $y_S = \frac{eE}{2mv_0^2}L^2$

Entre S et l'écran, le mouvement est rectiligne uniforme à la vitesse \vec{v}_S .



3. Le théorème de THALÈS conduit à

$$\frac{v_{Sy}}{v_{Sx}} = \frac{y_e - y_S}{D - L}$$



avec $v_{Sx} = v_0$ et $v_{Sy} = \frac{eE}{m}t_S = \frac{eE}{m} \frac{L}{v_0}$. D'où

$$y_e = y_S + (D - L) \frac{\frac{eE}{m} \frac{L}{v_0}}{v_0} = \frac{eEL}{mv_0^2} \left(\frac{L}{2} + D - L \right)$$

soit $y_e = \frac{eEL}{mv_0^2} \left(D - \frac{L}{2} \right)$. y_e est proportionnel à E , donc à V . Le système peut donc être utilisé comme voltmètre.

4. Le champ E est donné par :

$$E = \frac{y_e m v_0^2}{eL \left(D - \frac{L}{2} \right)} = 24 \times 10^3 \text{ V.m}^{-1}$$

soit une force $eE = 3,8 \times 10^{-15} \text{ N}$ à comparer à $mg = 9,1 \times 10^{-30} \text{ N}$. On a bien

$$mg \ll eE$$

5. Il faut $|y_S| < \frac{d}{2}$ soit $d > \frac{eEL^2}{mv_0^2}$. La valeur minimale de d est :

$$d_{\min} = \frac{eEL^2}{mv_0^2} = 4,2 \text{ mm}$$

En fixant $d = 5 \text{ mm}$, le gain de l'amplificateur pour une tension $V = 10 \text{ V}$ doit être

$$G = \frac{Ed}{V} = 12$$

6. Le temps de transit entre les plaques vaut $\tau = \frac{L}{v_0}$. Le signal est correct si $\tau \leq \frac{1}{100f}$ soit pour une fréquence $f \leq \frac{v_0}{100L}$. Numériquement on obtient

$$f \leq 10 \text{ Mhz}$$

Problème 3

1. Dans le référentiel galiléen de la sphère S , la relation fondamentale de la dynamique (RFD) appliquée à P s'écrit :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{R}$$

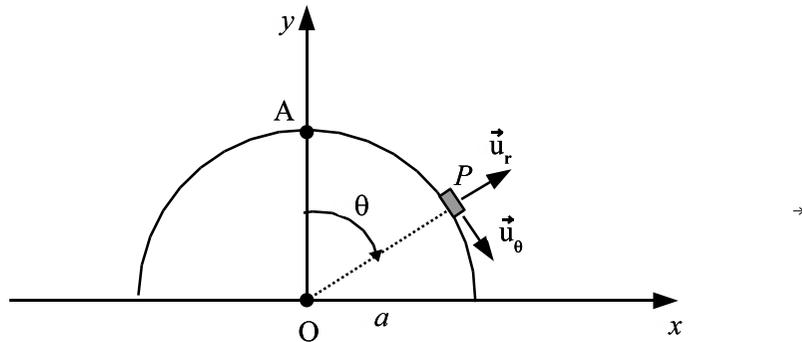
avec

$$\vec{P} = -mg \cos\theta \vec{u}_r + mg \sin\theta \vec{u}_\theta$$

$$\vec{R} = N \vec{u}_r \text{ où } N > 0 \text{ est la réaction de } S$$

En projection sur \vec{u}_r , on a :

$$N - mg \cos\theta = ma_N = -m \frac{v^2}{a} \quad (1)$$



La seule force non-conservative est \vec{R} dont le travail est nul (force perpendiculaire au mouvement). L'énergie mécanique E_m se conserve, c'est à dire que $E_m(t) = E_m(t=0)$ soit avec $E_m = E_c + E_p$:

$$mga = mgy(t) + \frac{1}{2}mv^2 \text{ où } y(t) = a \cos\theta$$

On a donc

$$mv^2 = 2mga(1 - \cos\theta) \quad (2)$$

En reportant dans (1) il vient :

$$N - mg \cos\theta = -2mg(1 - \cos\theta)$$

d'où

$$N = mg(3 \cos\theta - 2)$$

Remarque : On peut obtenir la relation (2) en utilisant la projection de la RFD sur le vecteur \vec{u}_θ .

$$ma\ddot{\theta} = mg \sin\theta$$

En multipliant par $\dot{\theta}$, cette relation s'intègre par rapport au temps en :

$$\int_0^t a\dot{\theta}\ddot{\theta} dt = \int_0^t g\dot{\theta} \sin\theta dt$$

$$\left[a \frac{\dot{\theta}^2}{2} \right]_0^t = [-g \cos\theta]_0^t$$

$$a \frac{\dot{\theta}^2}{2} - 0 = g(1 - \cos\theta)$$

Ce qui redonne bien (2).

2. Le contact est rompu lorsque $N = 0$, soit pour θ_0 tel que $3 \cos\theta_0 = 2$ donc :

$$\theta_0 = \arccos \frac{2}{3} = 48,2^\circ$$

La vitesse s'obtient à partir de l'équation (2) :

$$v_0^2 = 2ga(1 - \cos\theta_0) = 2ga \left(1 - \frac{2}{3}\right)$$

soit

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{3}ga}$$

3. Dans la phase (2) seul le poids intervient et $m\vec{a} = m\vec{g}$ d'où

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{y} = -g \end{cases}$$

et par intégration par rapport au temps

$$\begin{cases} \dot{x} = \text{const.} = v_0 \cos\theta_0 \\ \dot{y} = -g(t - t_0) - v_0 \sin\theta_0 \end{cases}$$

puis

$$\begin{cases} x = v_0 \cos\theta_0(t - t_0) + a \sin\theta_0 \\ y = -g \frac{(t - t_0)^2}{2} - v_0 \sin\theta_0(t - t_0) + a \cos\theta_0 \end{cases}$$

On a ainsi

$$t - t_0 = \frac{x_a \sin \theta_0}{v_0 \cos \theta_0 a}$$

qu'on peut reporter dans y . Ce qui conduit à :

$$y = -\frac{g}{2} \left(\frac{x_a \sin \theta_0}{v_0 \cos \theta_0 a} \right)^2 - \tan \theta_0 (x - a \sin \theta_0) + a \cos \theta_0$$

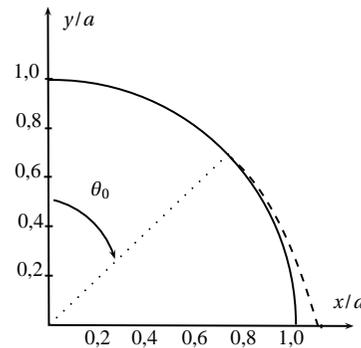
Avec $\cos \theta_0 = \frac{2}{3}$, $\sin \theta_0 = \frac{\sqrt{5}}{3}$ et $\tan \theta_0 = \frac{\sqrt{5}}{2ae}$ on a :

$$y = -\frac{27x^2}{16a} + \frac{5\sqrt{5}}{8}x + \frac{9a}{16}$$

4. $y = 0$ conduit à :

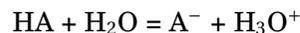
$$x = X = a \frac{5\sqrt{5} + 4\sqrt{23}}{27} = 1,12a$$

La figure suivante donne la trajectoire suivi :



Problème 4

1. La réaction prépondérante est :



On peut établir un tableau d'avancement en faisant apparaître le coefficient

de dissociation $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0}$

	HA	+ H ₂ O	= A ⁻	+ H ₃ O ⁺
$t = 0$	c_0	excès	0	0
t_{eq}	$c_0(1 - \alpha)$	excès	αc_0	αc_0

La loi de GULDBERG et WAAGE s'écrit :

$$K_a = \frac{a^2 c_0^2}{c_0(1 - \alpha)}$$

Dans l'hypothèse d'une faible dissociation $\alpha \ll 1$, on obtient :

$$K_a \approx \frac{a^2 c_0^2}{c_0}$$

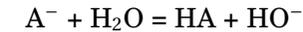
d'où

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

Plus l'acide est dilué (c_0 faible), plus il est dissocié (α grand) : c'est la loi de dilution d'OSTWALD.

Considérons maintenant une base A⁻ de concentration c_0

La réaction prépondérante est :



On peut établir un tableau d'avancement en faisant apparaître le taux de pro-

tonation $\tau = \frac{[\text{HA}]}{c_0}$

	A ⁻	+ H ₂ O	= HA	+ HO ⁻
$t = 0$	c_0	excès	0	0
t_{eq}	$c_0(1 - \tau)$	excès	τc_0	τc_0

La loi de GULDBERG et WAAGE s'écrit :

$$\frac{K_e}{K_a} = \frac{\tau^2 c_0^2}{c_0(1 - \tau)}$$

Dans l'hypothèse d'une faible protonation $\tau \ll 1$, on obtient :

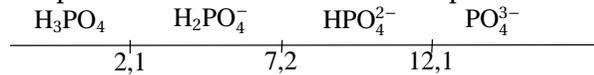
$$\frac{K_e}{K_a} \approx \frac{\tau^2 c_0^2}{c_0}$$

d'où

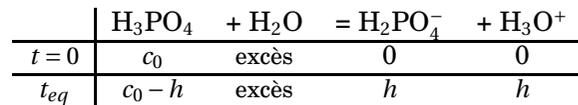
$$\tau \approx \sqrt{\frac{K_e}{K_a c_0}}$$

Plus la base est diluée (c_0 faible), plus elle est protonée (τ grand) : c'est la loi de dilution d'OSTWALD.

2. Le diagramme de prédominance des différentes espèces est :



La première réaction prépondérante est :



La loi de GULDBERG et WAAGE s'écrit :

$$K_1 = \frac{h^2}{c_0 - h}$$

Supposons l'acide peu dissocié $h \ll c_0$, on a alors

$$K_1 = \frac{h^2}{c_0} \Rightarrow h = \sqrt{K_1 c_0}$$

On a alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pc_0) = 2,1$$

On n'est pas dans le domaine de H_3PO_4 , l'hypothèse n'est pas valable et il faut résoudre l'équation du second degré :

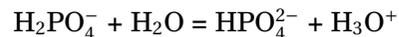
$$h^2 + K_1 h - K_1 c_0 = 0$$

La solution positive est

$$h = \frac{-K_1 + \sqrt{K_1^2 + 4K_1 c_0}}{2}$$

ce qui conduit à $\boxed{\text{pH} = 2,2}$.

La deuxième acidité correspond à la réaction



dont l'avancement vaut

$$x_1 = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Cette concentration peut s'estimer en écrivant la loi de Guldberg et Waage et en prenant les concentrations de H_3O^+ et H_2PO_4^- obtenues précédemment :

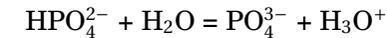
$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

d'où

$$x_1 = [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 6,3 \times 10^{-8}$$

ce qui est bien négligeable devant les concentrations en H_3O^+ et H_2PO_4^- . On ne tient donc pas compte de cette réaction.

La troisième acidité correspond à la réaction

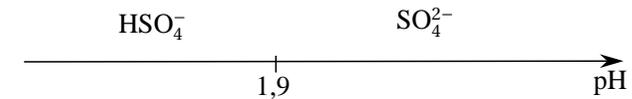


Sa constante $10^{-12,1}$ est encore plus faible, son avancement donné par $x_2 = [\text{PO}_4^{3-}]$ est encore plus négligeable que celui de la deuxième acidité.

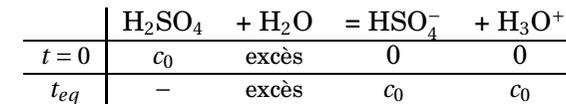
On aurait pu argumenter à partir du diagramme de prédominance en disant qu'à $\text{pH}=2,2$, on n'est pas dans les domaines de HPO_4^{2-} , ni de PO_4^{3-} .

Par ailleurs comme $\text{pH} < 6,5$ on ne tient pas compte de l'autoprotolyse de l'eau.

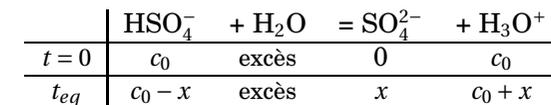
3. Le diagramme de prédominance dans le cas de l'acide sulfurique est le suivant :



La première réaction prépondérante est la réaction de l'acide fort sur l'eau :



La réaction prépondérante suivante est la réaction de HSO_4^- sur l'eau :



La loi de GULDBERG et WAAGE conduit à :

$$K_a = \frac{x(c_0 + x)}{c_0 - x}$$

ce qui s'écrit encore

$$x^2 + (c_0 + K_a)x - K_a c_0 = 0$$

La solution positive de cette équation est :

$$x = \frac{1}{2} \left(-(c_0 + K_a) + \sqrt{(c_0 + K_a)^2 + 4K_a c_0} \right)$$

Le pH est donné par :

$$\boxed{\text{pH} = -\log(c_0 + x) = 1,8}$$

Le diagramme montre qu'on est à la limite des deux domaines, les ions HSO_4^- sont pratiquement pour moitié dissociés.

La réaction suivante serait l'autoprotolyse de l'eau qu'on n'étudie pas car $\text{pH} < 6,5$.