

DS6 : Mécanique et chimie – Corrigé

Exercice 1 : LA PLUIE

I – Vitesse des gouttes de pluie

- Un référentiel galiléen est un référentiel dans lequel un point matériel isolé (soumis à aucune force) est en mouvement de translation rectiligne uniforme.
- Le poids d'une goutte d'eau est $\vec{P} = m\vec{g}$. La masse m de la goutte d'eau est $m = \rho V = \rho \times \frac{4}{3}\pi r^3$. Avec $r = \frac{D}{2}$ on obtient finalement :

$$P = \|\vec{P}\| = \frac{\pi\rho D^3 g}{6} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ N} \quad (1)$$

- La poussée d'Archimède sur une goutte d'eau est $\vec{\Pi} = \rho_a V \vec{g}$. Le volume V de la goutte d'eau est $V = \frac{\pi D^3}{6}$, soit

$$A = \|\vec{A}\| = \frac{\pi\rho_a D^3 g}{6} = 1,8 \times 10^{-7} \text{ N} \quad (2)$$

On a $\underline{A \ll P}$ et on peut donc négliger la poussée d'Archimède par rapport au poids dans ce problème.

I.1 – Chute libre

- On applique le PFD à la goutte d'eau dans le référentiel terrestre que l'on suppose galiléen. Comme seul le poids s'applique sur la goutte, on a

$$m\vec{a} = \vec{P} \quad (3)$$

On se place dans un système de coordonnées cartésiennes, avec un mouvement qui s'effectue uniquement suivant l'axe z . On a donc $\vec{a} = \ddot{z}\vec{e}_z$. D'autre part, on a $\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{e}_z$. On obtient donc l'équation $m\ddot{z}\vec{e}_z = mg\vec{e}_z$ qui, projetée sur l'axe z devient $\underline{\ddot{z} = g}$.

- On intègre une première fois l'équation obtenue à la question précédente, pour obtenir $\dot{z}(t) = gt + K_1$. Comme la goutte a une vitesse nulle au moment où elle quitte le nuage, on a $\dot{z}(0) = 0$ et $K_1 = 0$.

On intègre à nouveau cette équation et on obtient $z(t) = \frac{1}{2}gt^2 + K_2$. Comme $z(0) = 0$, on a $K_2 = 0$ et $\underline{z(t) = \frac{1}{2}gt^2}$

- Le temps de chute de la goutte est le temps t_c tel que $z(t_c) = h$. En utilisant l'expression de $z(t)$ de la question précédente, on obtient $\underline{t_c = \sqrt{\frac{2h}{g}}}$. La vitesse de la goutte au moment de l'impact est $\underline{v_c = \dot{z}(t_c) = gt_c = \sqrt{2gh}}$.

On peut estimer les valeurs pour un nuage situé à une altitude $h = 100 \text{ m}$ et on obtient $\underline{t_c = 4,5 \text{ s}}$ et $\underline{v_c = 44 \text{ m s}^{-1}}$

I.2 – Frottements fluides

- On détermine les unités des deux membres de l'équation :

$$- [\vec{F}_{\text{frott}}] = \text{N} = \text{kg m s}^{-2}$$

$$- [-C\pi\rho_a D^2 v^2 \vec{e}_z] = [\rho_a][D]^2[v]^2 = \text{kg m}^{-3} \times \text{m}^2 \times \text{m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{kg m s}^{-2}$$

L'équation est donc homogène.

- Lors de sa chute, une goutte d'eau est accélérée par la gravité, sa vitesse commence par augmenter.
 - À mesure que la vitesse de la goutte augmente, l'intensité des frottements augmente et l'accélération de la goutte est plus faible.
 - Lorsque l'intensité de la force de frottement est égale à celle du poids, la goutte cesse d'accélérer, elle a atteint sa vitesse limite.

9. On a vu que la vitesse limite est atteinte lorsque la somme des forces appliquées à la goutte est nulle, soit $\vec{P} + \vec{F}_{\text{frott}} = 0$. C'est-à-dire :

$$\frac{\pi\rho D^3 g}{6} \vec{e}_z - C\pi\rho_a D^2 v_{\text{lim}}^2 \vec{e}_z = \vec{0} \Leftrightarrow \frac{\pi\rho D^3 g}{6} - C\pi\rho_a D^2 v_{\text{lim}}^2 = 0 \Leftrightarrow v_{\text{lim}} = \sqrt{\frac{\rho g}{6C\rho_a}} \sqrt{D} \quad (4)$$

On a donc bien $\vec{v}_{\text{lim}} = K\sqrt{D}\vec{e}_z$ avec $K = \sqrt{\frac{\rho g}{6C\rho_a}}$

L'application numérique donne $K = 145 \text{ m}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ et on obtient les valeurs suivantes de vitesses limites :

D (mm)	1	3	5
v_{lim} (m/s)	4,6	7,9	10

10. On remarque que les vitesses limites de chute des gouttes d'eau obtenues sont bien plus petites que la vitesse atteinte par la goutte lorsqu'on néglige les frottements (44 m s^{-1}). Il faut donc absolument prendre en compte les frottements pour étudier la chute de la goutte.
11. On remarque que le modèle théorique n'est validé que pour des gouttes de tailles intermédiaire (entre 2 mm et 3 mm). Les désaccords ont des origines différentes
- Pour les petites gouttes, il s'agit de l'écoulement de l'air autour de la goutte qui est plutôt laminaire que turbulent, ce qui implique une force de frottement proportionnelle à la vitesse. On remarque d'ailleurs que pour les petites gouttes, la relation entre v_{lim} et D semble linéaire.
 - Pour les grosses gouttes, la vitesse limite expérimentale est plus petite que la vitesse théorique. Une grosse goutte qui tombe est déformée par l'air et s'aplatit, ce qui augmente la surface de la goutte et augmente les frottements.

II – Disdromètre à impact

12. Les forces qui s'appliquent sur la platine en l'absence d'impact sont :

- Son poids $\vec{P} = Mg\vec{e}_z$;
- La force de rappel du ressort $\vec{F}_r = k(\ell_{\text{éq}} - \ell_0)\vec{e}_z$.
- La force de frottement de la platine est nulle car elle est immobile $\vec{f} = \vec{0}$.

On applique le PFD à la platine dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Comme la platine est immobile, on a $\vec{P} + \vec{F}_r = \vec{0}$ et donc

$$\ell_{\text{éq}} = \ell_0 - \frac{Mg}{k} \quad (5)$$

13. On applique à nouveau le PFD à la platine dans le référentiel du support, supposé galiléen. Il faut cette fois ajouter la force $\vec{F}(t)$ due à l'impact et la force \vec{f} d'amortissement de la platine. On obtient $M\vec{a} = \vec{F}_r + \vec{P} + \vec{f} + \vec{F}(t)$. On écrit les différents vecteurs en fonction de la coordonnée Z de la platine et de l'axe \vec{e}_z :

- $\vec{a} = \ddot{Z}(t)\vec{e}_z$;
- $\vec{F}_r = k(\ell - \ell_0)\vec{e}_z$, or la longueur du ressort est $\ell = \ell_{\text{éq}} - Z(t)$ donc on a $\vec{F}_r = k(\ell_{\text{éq}} - Z(t) - \ell_0)\vec{e}_z$ soit $\vec{F}_r = -k\left(Z(t) + \frac{Mg}{k}\right)\vec{e}_z$;
- $\vec{P} = Mg\vec{e}_z$;
- $\vec{f} = -\lambda\vec{v}_{\text{platine}} = -\lambda\dot{Z}(t)\vec{e}_z$;
- $\vec{F}(t) = F(t)\vec{e}_z$.

La projection du PFD sur l'axe \vec{e}_z donne alors :

$$M\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} = -k\left(Z(t) + \frac{Mg}{k}\right) + Mg - \lambda\frac{dZ(t)}{dt} + F(t) \quad (6)$$

Soit finalement

$$\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} + \frac{\lambda}{M}\frac{dZ(t)}{dt} + \frac{k}{M}Z(t) = \frac{F(t)}{M} \quad (7)$$

On a bien l'expression demandée avec $\gamma = \frac{\lambda}{M}$ et $\beta = \frac{k}{M}$.

14. Il s'agit de l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique amorti de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\beta} = \sqrt{\frac{k}{M}}$ et de facteur de qualité $Q = \frac{\sqrt{\beta}}{\gamma} = \frac{\sqrt{kM}}{\lambda}$.

15. Le temps τ correspond au temps de collision de la goutte avec la platine. L'ordre de grandeur de τ est le temps que la goutte met à parcourir son diamètre. En faisant cette estimation, on considère que la goutte s'écrase sur la platine à vitesse constante.

On reprend l'expression $v_{lim} = K\sqrt{D}$ de la vitesse limite atteinte par la goutte et on obtient $\tau(D) = \xi \frac{\sqrt{D}}{K}$ et $\tau(2,5 \text{ mm}) = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}$

16. Pour que la réponse du disdromètre soit la plus rapide possible, il faut que l'oscillateur soit en régime critique, c'est-à-dire que $Q = \frac{1}{2}$ soit $\gamma = 2\sqrt{\beta}$.

17. On doit résoudre l'équation différentielle pour $Q = \frac{1}{2}$. L'équation caractéristique associée est $r^2 + \gamma r + \beta = 0$ dont le discriminant est $\Delta = \gamma^2 - 4\beta = 0$. L'équation caractéristique a donc une racine double $r = -\frac{\gamma}{2}$.

La solution générale de l'équation homogène est alors $Z_h(t) = (A + Bt)e^{-\gamma t/2}$.

Pour $0 \leq t \leq \tau(D)$ la force $F(t)$ est constante, donc on cherche une solution particulière de l'équation différentielle sous la forme d'une constante et on trouve $Z_p = \frac{F_0}{\beta M} = \frac{F_0}{k}$.

La solution générale de l'équation différentielle est donc

$$Z(t) = (A + Bt)e^{-\gamma t/2} + \frac{F_0}{k} \tag{8}$$

On détermine A et B avec les conditions initiales $Z(0) = 0$ et $\dot{Z}(0) = 0$ (La platine est immobile à sa position d'équilibre). On obtient alors :

— $Z(0) = 0 \Leftrightarrow A + \frac{F_0}{k} = 0 \Leftrightarrow A = -\frac{F_0}{k}$.

— $\dot{Z}(0) = 0 \Leftrightarrow B - \frac{\gamma}{2}A = 0 \Leftrightarrow B = \frac{\gamma}{2}A = -\frac{\gamma}{2} \frac{F_0}{k}$

On obtient finalement

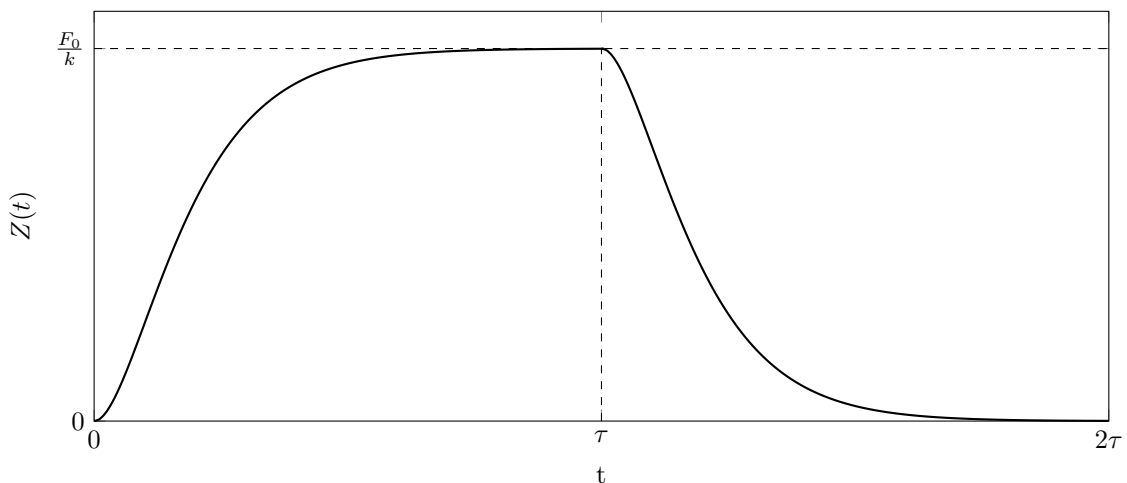
$$Z(t) = \frac{F_0}{k} \left(1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2}t \right) e^{-\gamma t/2} \right) \tag{9}$$

18. Pour que $Z(\tau) = \frac{F_0}{k}$, il faut que $e^{-\gamma\tau/2} \ll 1$ et donc on doit avoir $\frac{\gamma}{2} > 3\tau$ (environ). Dans ces conditions, on a

$$Z(\tau) = \frac{F_0}{k} = m(D) \frac{v_{lim}}{\tau(D)} \frac{1}{k} = \frac{4}{3}\pi \frac{D^3}{8k} \rho \frac{v_{lim}}{\xi \frac{D}{v_{lim}}} = \frac{\pi D^3}{6k} \rho \frac{K\sqrt{D}}{\xi \frac{D}{K\sqrt{D}}} \text{ soit } Z(\tau) = \frac{\pi \rho K^2}{6k\xi} D^3 \tag{10}$$

Donc $\alpha = 3$

19. On a l'évolution suivante :



20. La mesure de l'amplitude maximale de déplacement de la platine $Z(\tau)$ permet d'accéder à D , car on a la relation

$$D = \left(\frac{6k\xi Z(\tau)}{\pi \rho K^2} \right)^{1/3} \tag{11}$$

21. Les gouttes qui tombent sur la surface S pendant la durée 2τ sont les gouttes qui se trouvent dans un cylindre de base S et de hauteur $h = 2\tau v_{\text{lim}}$. Ce cylindre contient

$$G = S v_{\text{lim}} \times 2\tau \times N = 2SN v_{\text{lim}} \frac{\xi D}{v_{\text{lim}}} = 2SN\xi D \quad (12)$$

22. Pour que les signaux de deux impacts successifs ne se chevauchent pas, il faut que $\overline{G} < 1$, c'est-à-dire $S < \frac{1}{2N\xi D}$ et donc $\overline{S_{\text{max}}} = \frac{1}{2N\xi D}$.

Exercice 2 : LE NICKEL DE SABATIER

I – Étude thermodynamique de l'étape 1

- Pour déterminer le sens d'évolution d'un système chimique, on détermine le quotient réactionnel Q , puis
 - Si $Q < K^\circ$: le système évolue dans le sens direct ;
 - Si $Q = K^\circ$: le système est à l'équilibre, il n'évolue pas ;
 - Si $Q > K^\circ$: le système évolue dans le sens indirect.

Si on n'introduit que des solides dans le système, alors l'activité de CO_2 est nulle et le quotient réactionnel $Q = \frac{a(\text{CO}_2)a(\text{NiO})}{a(\text{NiCO}_3)} = 0$. La réaction évoluera donc dans le sens direct ($Q < K^\circ$).

- Si la réaction atteint un état d'équilibre, alors on a

$$Q = \frac{a(\text{CO}_2)a(\text{NiO})}{a(\text{NiCO}_3)} = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ} = K \quad (1)$$

Donc la pression partielle de CO_2 à l'équilibre est $p(\text{CO}_2) = 5,77 \times 10^{-2} \text{ bar} = 5,77 \times 10^3 \text{ Pa}$. La quantité de CO_2 formée est donnée par l'équation d'état des gaz parfaits $pV = nRT$ donc

$$n(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (2)$$

- Si le système est initialement dans un état d'équilibre, cela signifie que $Q = K^\circ$. En ajoutant du $\text{CO}_2(\text{g})$ à température et volume constants, on augmente la pression partielle de CO_2 et donc on augmente le quotient réactionnel qui devient plus grand que K° . La réaction évoluera donc dans le sens indirect.
- Si le système est initialement dans un état d'équilibre, cela signifie que $Q = K^\circ$. En augmentant le volume du réacteur à température constante, on diminue la pression partielle de CO_2 et donc on diminue le quotient réactionnel qui devient plus petit que K° . La réaction évoluera donc dans le sens direct.
- Comme la quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ formée est égale à la quantité de $\text{NiCO}_3(\text{s})$ consommée, l'état final sera un état d'équilibre tant qu'il restera en fin de réaction du $\text{NiCO}_3(\text{s})$. La quantité n_f de $\text{CO}_2(\text{s})$ formée doit donc être inférieure à n_0 . On a vu à la question 2 que $n_f = \frac{p(\text{CO}_2)V}{RT} = \frac{p^\circ K^\circ V}{RT}$, et donc, on doit avoir

$$\frac{p^\circ K^\circ V}{RT} < n_0 \quad \text{soit} \quad V < \frac{n_0 RT}{p^\circ K^\circ} = V_{\text{max}} = 4,29 \text{ l} \quad (3)$$

II – Étude thermodynamique de l'étape 2 (indépendamment de l'étape 1)

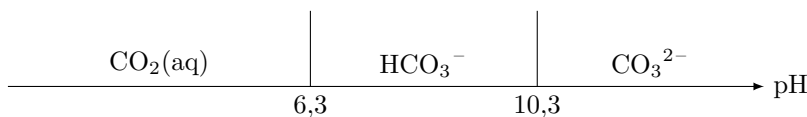
- comme H_2O et H_2 sont les seuls gaz présents, on a $p(\text{H}_2\text{O}) = P_{\text{tot}} - p(\text{H}_2)$ et donc la constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K^\circ_2 = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{P_{\text{tot}} - p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} \Leftrightarrow p(\text{H}_2) = \frac{P_{\text{tot}}}{K^\circ_2 + 1} = 2,82 \times 10^{-3} \text{ bar} \quad (4)$$

et $\overline{p(\text{H}_2\text{O})} = P_{\text{tot}} - p(\text{H}_2) = 1,50 \text{ bar}$

III – Étude du précurseur : le carbonate de nickel $\text{NiCO}_3(\text{s})$

7. On a le diagramme de prédominance suivant



L'espèce qui prédomine à $\text{pH} = 12$ est l'ion carbonate CO_3^{2-} .

8. On peut établir un tableau d'avancement de la dissolution de $\text{NiCO}_3(\text{s})$ dans une solution dont le pH est fixé à 12.

	$\text{NiCO}_3(\text{s})$	\rightleftharpoons	Ni^{2+}	+	CO_3^{2-}
État initial	n_0		0		0
État final	$n_0 - sV$		sV		sV
Concentrations finales	-		s		s

À l'équilibre, on a $s^2 = c^{\circ}K_s$ et donc $s = c^{\circ}\sqrt{K_s} = 7,94 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$

9. Comme la solution contient déjà des ions nickel, la solubilité s' du carbonate de nickel dans cette solution sera plus faible que s . Pour calculer s' on fait un nouveau tableau d'avancement

	$\text{NiCO}_3(\text{s})$	\rightleftharpoons	Ni^{2+}	+	CO_3^{2-}
État initial	n_0		c_0V		0
État final	$n_0 - s'V$		$c_0V + s'V$		$s'V$
Concentrations finales	-		$c_0 + s'$		s'

À l'équilibre, on a $s'(c_0 + s') = c^{\circ}K_s$ ce qui amène à l'équation $s'^2 + c_0s' - K_sc^{\circ} = 0$ dont la seule solution positive est $s' = \frac{1}{2} \left(-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_sc^{\circ}} \right) = 1,26 \times 10^{-8} \text{ mol } \ell^{-1}$

10. Lorsque le pH diminue, les ions CO_3^{2-} vont réagir pour donner des ions HCO_3^- ou du $\text{CO}_2(\text{aq})$. La quantité d'ions CO_3^{2-} en solution va donc diminuer et la solubilité de NiCO_3 va augmenter.

11. Si s est la solubilité du carbonate de nickel, alors dans la solution, on doit avoir

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (5)$$

car une partie des CO_3^{2-} formés sont transformés en HCO_3^- ou en $\text{CO}_2(\text{aq})$.

D'autre part, on a $[\text{Ni}^{2+}] = s$ car la quantité de Ni^{2+} en solution est égale à la quantité de NiCO_3 dissoute.

12. L'équilibre de l'équation de dissolution impose toujours

$$[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ni}^{2+}] = c^{\circ}K_s \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{c^{\circ}K_s}{s} \quad (6)$$

L'équilibre du couple $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ impose

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]c^{\circ}} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h}{K_{a2}} = \frac{c^{\circ}K_sh}{K_{a2}s} \quad (7)$$

Enfin, l'équilibre du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2(\text{aq})$ impose

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]c^{\circ}} \Leftrightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{[\text{HCO}_3^-]h}{K_{a1}} = \frac{c^{\circ}K_sh^2}{K_{a2}K_{a1}s} \quad (8)$$

En injectant les résultats des équations (6), (7), (8) dans l'équation (5), on obtient :

$$s = \frac{c^{\circ}K_s}{s} + \frac{c^{\circ}K_sh}{K_{a2}s} + \frac{c^{\circ}K_sh^2}{K_{a2}K_{a1}s} \Leftrightarrow \frac{s^2}{c^{\circ}} = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad (9)$$

13. En utilisant la relation obtenue à la question précédente, on a

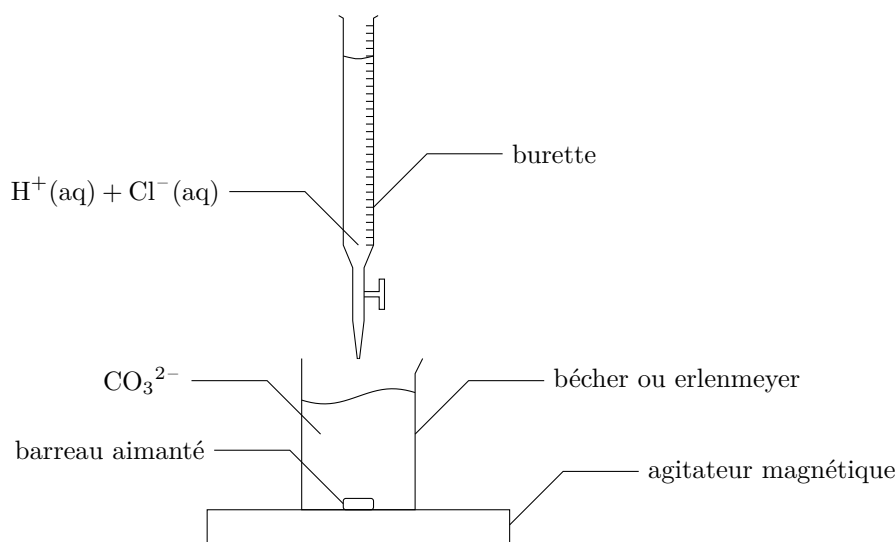
$$ps = \frac{1}{2} \left(pK_S - \log \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \right) \quad (10)$$

Il y a 3 cas à considérer :

- $pH > pK_{a2} + 1$: dans ce cas, $h \ll K_{a1}$ et $h \ll K_{a2}$ et on peut négliger les termes en h et h^2 dans l'expression de ps . Dans ce cas, ps ne dépend plus du pH et la pente de la droite (a) est nulle.
- $pK_{a2} - 1 > pH > pK_{a1} + 1$: dans ce cas, $h \ll K_{a1}$ et $h \gg K_{a2}$ et on peut négliger les termes en 1 et h^2 dans l'expression de ps . Dans ce cas, $ps = \frac{1}{2} (pK_S + pH - pK_{a2})$. La pente de la droite (b) vaut donc $\frac{1}{2}$.
- $pH < pK_{a1} - 1$: dans ce cas, $h \gg K_{a1}$ et $h \gg K_{a2}$ et on peut négliger les termes en 1 et h dans l'expression de ps . Dans ce cas, $ps = \frac{1}{2} (pK_S + 2pH - pK_{a2} - pK_{a1})$ et la pente de la droite (c) vaut 1.

IV – Dosage pH-métrique des ions carbonate

14. Schéma :



15. Plus le pH est faible plus c'est l'espèce acide qui prédomine. On peut donc faire directement les associations suivantes :

- Courbe (1) : CO_3^{2-} (Le pH est élevé)
- Courbe (2) : HCO_3^-
- Courbe (3) : $CO_2(aq)$ (Le pH est faible)

On retrouve les valeurs des pK_a en relevant le pH aux points où deux espèces sont en quantités égales (50%).

- pK_{a1} correspond au pH de la solution au volume où les courbes (2) et (3) se croisent, soit $pK_{a1} \approx 6,3$
- pK_{a2} correspond au pH de la solution au volume où les courbes (1) et (2) se croisent, soit $pK_{a1} \approx 10,3$

16. — Au début du dosage, la réaction prépondérante est $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$. La constante d'équilibre de cette réaction est $K_1 = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{10,3} > 10^4$ donc la réaction est totale, c'est une bonne réaction de dosage.
- Lorsque les CO_3^{2-} sont épuisés, la réaction prépondérante devient $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2(aq) + 2H_2O$. La constante d'équilibre de cette réaction est $K_2 = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{6,3} > 10^4$ donc la réaction est totale, c'est une bonne réaction de dosage.
- Les réactions sont successives car les pK_a des deux couples sont suffisamment différents (différence supérieure à 2).

17. On détermine les volumes équivalents en repérant les sauts de pH . On utilise la méthode des tangentes pour repérer plus précisément les volumes équivalents. On trouve $V_1 = 6,3 \text{ ml}$ et $V_2 = 12,5 \text{ ml}$

18. Le deuxième volume équivalent correspond à la réaction globale de dosage $CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2(aq) + 3H_2O$. Pour chaque mole de CO_3^{2-} ayant réagi, 2 moles de H_3O^+ ont été consommées. On a donc à la seconde équivalence $C_a V_2 = 2C_b V_b$, et $C_b = \frac{C_a V_2}{2V_b} = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$

19. On cherche le pH d'une solution d'ions CO_3^{2-} de concentration C_b . On établit un tableau d'avancement volumique avec la réaction qui a lieu lors de la mise en solution de CO_3^{2-} en négligeant l'autoprotolyse de l'eau :

	CO_3^{2-}	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCO_3^-	+	HO^-
État initial	C_b		-		0		0
État final	$C_b - x_f$		-		x_f		x_f

La constante d'équilibre de cette réaction est

$$K = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}c^\circ}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{10,3-14} = 10^{-3,7} \quad (11)$$

On détermine alors x_f :

$$K = \frac{x_f^2}{c^\circ (C_b - x_f)} \Leftrightarrow x_f^2 + Kx_fc^\circ - c^\circ C_b K = 0 \quad (12)$$

La seule solution positive de l'équation précédente est $x_f = \frac{1}{2} \left(-Kc^\circ + \sqrt{K^2 c^{\circ 2} + 4C_b K} \right) = 4,37 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$

Et finalement $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{K_e c^\circ}{[\text{HO}^-]} \right) = -\log \left(\frac{K_e c^\circ}{x_f} \right) = 11,6$.

On peut aussi considérer que la réaction est très peu avancée car la constante d'équilibre est très faible (elle n'est pas inférieure à 10^{-5} , mais pas loin). Dans ce cas, on considère que $x_f \ll C_b$ et donc $C_b - x_f \approx C_b$, ce qui donne $x_f = \sqrt{c^\circ K C_b} = 4,47 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$. La valeur trouvée étant bien plus petite que C_b , on peut considérer que l'hypothèse de départ était justifiée. LA comparaison avec la valeur exacte montre que l'erreur relative commise est de l'ordre de 2%.

On retrouve bien le même pH que sur le graphique fourni. L'hypothèse consistant à négliger l'autoprotolyse de l'eau est confirmée par le fait que le pH trouvé a une valeur beaucoup plus grande que 7.