

I) On considère les deux couples acide-base (A₁/B₁) et (A₂/B₂) avec pK_{a1}=9,3.

A₁ est l'acide HCO₃⁻ et A₂ est l'acide HCN.

- 1) Donner les formules des bases conjuguées.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre B₁ et l'eau. Calculer sa constante d'équilibre.
- 3) La réaction entre A₁ et B₂ a une constante d'équilibre K=0,1.
 - a) Comparer les forces des deux couples.
 - b) Exprimer K en fonction de K_{a1} et K_{a2}. Calculer pK_{a2} et pK_{b2}.
- 4) La réaction entre A₁ et une autre base B₃ a une constante d'équilibre K'>K.
Comparer les forces des bases B₂ et B₃.

II) On considère à 25°C les couples acide-base suivants : HF/ F⁻ tel que pK_{a1} =3,2 ; HCO₂H / HCO₂⁻ tel que pK_{b2} =10,25 et HNO₂ / NO₂⁻ de constante d'acidité K_{a3}.

1) On considère l'équilibre d'équation : $\text{HF} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{HNO}_2$.

- a- Exprimer la constante d'équilibre de cette équation K₁.
- b- Déduire K₁ en fonction de K_{a1} et K_{a3}.

2) On considère maintenant l'équilibre d'équation : $\text{HNO}_2 + \text{HCO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{HCO}_2\text{H}$. Exprimer la constante d'équilibre de cette équation K₂ en fonction de K_{a2} et K_{a3}.

- 3) a- En se basant sur ce qui précède et la relation K₂-K₁ =1,55. Déterminer K₁ et K₂ puis déduire pK_{a3}.
- b- Classer les bases associées à ces couples par ordre de force croissante.

III) On dispose d'une solution d'acide éthanóïque CH₃COOH de concentration initiale C_A=10⁻² mol.L⁻¹ et de concentration finale en ion éthanóate CH₃COO⁻ égale à 4. 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

- a- Rappeler la définition d'un acide selon Bronsted.
- b- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau.
- c- En supposant nul les ions H₃O⁺ provenant de l'eau. Exprimer puis calculer le taux d'avancement final de cette réaction. Vérifier que l'acide éthanóïque est un acide faible.
- d- Calculer pK_{a1} du couple CH₃COOH / CH₃COO⁻

2) On donne : pK_{a2} (CH₃NH₃⁺ / CH₃NH₂) = 10,7 et pK_{a3} (HCN / CN⁻) = 9,3.

Classer les trois acides par ordre de force décroissante.

3) On mélange V_A = 10 mL d'une solution S_A d'acide cyanhydrique HCN de concentration initiale C_A=3.10⁻² mol.L⁻¹ avec V_B=20 mL d'une solution S_B de méthylamine CH₃NH₂ de concentration C_B=1,5. 10⁻² mol.L⁻¹.

- a- Calculer les quantités de matières initialement présentes.
- b- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
- c- Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction de pK_{a2} et pK_{a3} et la calculer.
- d- Calculer les quantités de matière de chaque espèce après réaction.

IV) On considère les trois couples acide-base suivants :

* couple 1 : CH₃CO₂H / CH₃CO₂⁻ ; couple 2 : HCO₂H / HCO₂⁻ et le couple 3 : C₆H₅CO₂H / C₆H₅CO₂⁻.

1) On réalise la réaction d'équation : $\text{HCO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. Sachant qu'un mélange équimolaire contenant 5.10⁻² mol de HCO₂H et C₆H₅CO₂⁻ donne à l'équilibre un taux d'avancement égale à 0,64.

- a- Exprimer la constante d'équilibre de la réaction K en fonction de τ_f puis montrer que K ≈ 3,16.
- b- On ajoute au mélange obtenu à l'équilibre et sans variation de volume 2.10⁻⁵ mol de HCO₂⁻, dans quel sens se déplace l'équilibre. Justifier
- c- Comparer la force des deux acides utilisés.

2) La réaction d'équation: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ possède une constante d'équilibre K' = $\frac{1}{K}$.

- a- Classer les trois bases par ordre de force croissante.
- b- Exprimer K et K' en fonction des constantes d'acidités des couples acide-base intervenants dans chaque réaction.
- c- Montrer que K_{a2} = 10 K_{a1}.
- d- Calculer pK_{a1}, pK_{a2} et pK_{a3} sachant que pK_{a1} + pK_{a2} = 8,4.

V) On donne à 25°C les constantes relatives aux couples (acide/ base) suivants:

(HCℓO / B₁) : K_{a1} = 3,16.10⁻⁸ (A₃/C₂H₅NH₂) : pK_{b3} = 3,2
(NH₄⁺/ NH₃) : pK_{a2} = 9,25 (C₆H₅CO₂H / C₆H₅CO₂⁻) : K_{b4} = 1,58.10⁻¹⁰

- 1) Donner la définition d'un acide de Bronsted et les formules de B₁ et A₃.
- 2) Comparer les forces des acides HCℓO et A₃.
- 3) On prépare une solution aqueuse de l'acide C₆H₅CO₂H (A₄) de concentration C = 10⁻² mol.L⁻¹.
Dans cette solution, la molarité de la base C₆H₅CO₂⁻ est 8.10⁻⁴ mol.L⁻¹.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction entre cet acide et l'eau. Calculer sa constante d'équilibre.
 - b) Calculer le taux d'avancement final de cette réaction.
- 4) On considère le système formé par 0,1 mol de HCℓO, 0,5 mol de CℓO⁻, 0,2 mol de NH₃ et 0,4 mol de NH₄⁺.
 - a) Dans quel sens évolue le système ? Justifier la réponse.
 - b) Déterminer la quantité finale de NH₃ dans le système.

