



Toutes les solutions considérées sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.

EXERCICE N°1 :

On considère les couples acide-base suivants :

Couple (1)	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	$K_{a1} = 6,31 \cdot 10^{-5}$
Couple (2)	C_6H_5OH / B_2	$K_{b2} = 10^{-4}$
Couple (3)	A_3 / CH_3NH_2	$pK_{a3} = ?$
Couple (4)	$HClO / ClO^-$	$pK_{b4} = pK_{a3} - pK_{a1} > 0$

1°) Montrer que la base CH_3NH_2 est plus forte que $C_6H_5COO^-$.

2°) Donner les formules de A_3 et B_2 .

3°) a- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide A_3 avec l'eau.

b- Donner l'expression de sa constante d'acidité K_{a3} .

c- Sachant que $K_{a3} = 2 \cdot 10^{-11}$, déterminer les valeurs de pK_{a3} et pK_{b4} .

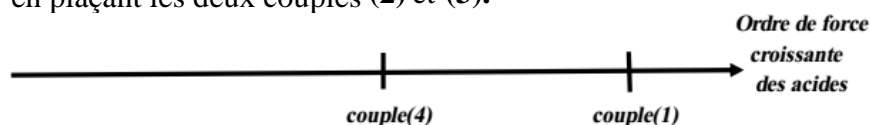
4°) a- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide C_6H_5OH et la base CH_3NH_2 et calculer sa constante d'équilibre K .

b- On part d'un mélange contenant **0,1 mol** de C_6H_5OH ; **0,2 mol** de B_2 ; **0,1 mol** de CH_3NH_2 et **0,2 mol** de A_3 .

b1- Montrer que le système n'est pas en équilibre.

b2- Déterminer la composition du système à l'état d'équilibre dynamique.

5°) Compléter la classification en plaçant les deux couples (2) et (3).



EXERCICE N°2 :

On dispose au laboratoire de chimie :

- D'une solution aqueuse (S) de fluorure d'hydrogène HF de concentration molaire $C = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du méthanoate de sodium HCOONa (sel basique).

On désigne par C_1 : Le couple contenant HF et par C_2 le couple contenant HCOOH.

1) Expérience n°1 :

À l'aide d'un pH-mètre, on mesure le pH de la solution (S), on trouve $pH_1 = 2,7$.

a – Montrer que le fluorure d'hydrogène HF est un acide faible.

b – Écrire l'équation chimique de sa réaction avec l'eau.

c – Montrer que la constante d'acidité K_{a1} relative à HF peut s'écrire sous la forme : $K_{a1} = \frac{C \cdot \tau_f^2}{1 - \tau_f}$. Où τ_f est le taux d'avancement final. Calculer la valeur de K_{a1} et en déduire la valeur de pK_{a1} .

2) Expérience n°2 :

Dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S), on introduit sans variation de volume, une quantité de matière $n_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de méthanoate de sodium HCOONa. Il se produit une réaction acido-basique modélisée par l'équation chimique suivante : $HF + HCOO^- \rightleftharpoons F^- + HCOOH$.

a – Donner la définition d'un couple acide –base.

b – Compléter le tableau suivant d'avancement de la réaction.





Équation chimique		$\text{HF} + \text{HCOO}^- \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{HCOOH}$			
État du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0
Final	x_f				

c – En déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à cette réaction sachant que la valeur de l'avancement final $x_f = 1,73 \cdot 10^{-4}$ mol.

d – Exprimer K en fonction de K_{a1} et K_{a2} . En déduire la valeur de K_{a2} du couple C_2 .

3) On considère les deux couples acide-base C_3 ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) et C_4 ($\text{HClO} / \text{ClO}^-$) : $K_{a4} = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

Classer les quatre couples C_1 , C_2 , C_3 et C_4 par ordre de force d'acidité croissante.

EXERCICE N°3 :

On donne le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

1°) a) Compléter le tableau

acide	A_1 :	A_2 : HNO_2	A_3 :	A_4 : H_2O
Base conjuguée	B_1 : HCOO^-	B_2 :	B_3 : H_2O	B_4 : OH^-
pKa	$\text{pKa}_1 = \dots\dots\dots$	$\text{pKa}_2 = 3,3$	$\text{pKa}_3 = -1,74$	$\text{pKa}_4 = 15,74$
Kb	$\text{Kb}_1 = 6,31 \cdot 10^{-11}$	$\text{Kb}_2 = \dots\dots\dots$	$\text{Kb}_3 = \dots\dots\dots$	$\text{Kb}_4 = 55,35$

b) Classer les quatre acides A_1 , A_2 , A_3 et A_4 par ordre de force croissante.

c) Les acides A_1 et A_2 sont-ils des acides forts ou des acides faibles ? Justifier.

2°) L'acide nitreux **HNO_2** réagit avec la base **HCOO^-** .

a) Ecrire l'équation de cette réaction.

b) Etablir l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de K_{b1} et K_{b2} .

c) Calculer K et vérifier la comparaison des forces des deux acides mis en jeu dans la réaction.

3°) On part d'un mélange de concentrations initiales $[\text{HNO}_2]_0 = [\text{HCOO}^-]_0 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chacune des entités intervenant dans la réaction précédente.

a) Compléter le tableau d'avancement volumique de la réaction

Equation de la réaction					
Etat	Avancement volumique	Concentrations ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			
Initial					
Final					

b) Déterminer la composition en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ du système à l'équilibre.

c) Déduire l'expression : $\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \frac{[B_2]}{[HNO_2]}$ et calculer le **pH** de la solution.

4°) On agit sans variation de volume considérable sur la quantité d'acide nitreux **HNO_2** obtenue à l'équilibre, pour rendre la concentration $[\text{HCOO}^-] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

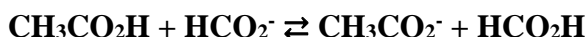
Préciser, en le justifiant, s'il s'agit d'une augmentation ou d'une diminution de la quantité de **HNO_2** .





EXERCICE N°4 :

L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ réagit avec l'ion méthanoate HCO_2^- selon l'équation chimique suivante :



On donne $\text{pK}_{a1} = 4,8$ du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$

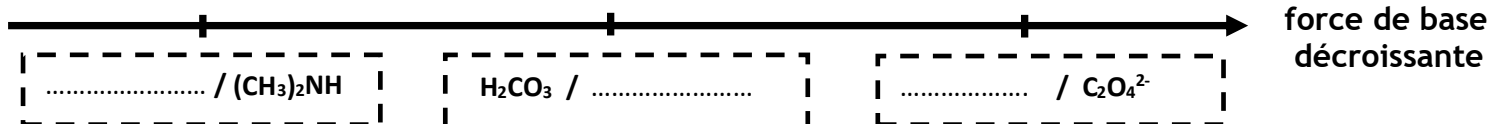
A $t = 0$, on mélange les entités chimiques $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et HCO_2^- en quantités égales de valeur chacune n_0 .

Le système chimique évolue vers un état d'équilibre chimique dynamique caractérisé par un taux d'avancement final $\tau_f = 0,24$.

- 1) Dresser le tableau descriptif en avancement x , relatif à la réaction de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec HCO_2^-
- 2) Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction chimique étudiée, en fonction de τ_f . Calculer sa valeur.
- 3) Déterminer n_0 sachant que la quantité finale des ions méthanoate HCO_2^- est $n_f = 38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- 4) a) Montrer que pK_{b2} du couple $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$ peut s'écrire sous la forme : $\text{pK}_{b2} = \text{pK}_e - \text{pK}_{a1} - \log K$
 b) Calculer sa valeur. En déduire la valeur de pK_{a2} .
 c) Comparer les forces des deux bases HCO_2^- et CH_3CO_2^-

EXERCICE N°5 :

On donne la classification de quelques couples acide-bases par ordre de force de base décroissante :



Les pK_b des couples considérés sont consignés dans le tableau ci-dessous :

pK_b	$\text{pK}_{b1} = 7,7$	$\text{pK}_{b2} = 9,7$	$\text{pK}_{b3} = 3,3$
Couple acide-base			

- 1) Compléter le tableau et les couples précédents .
- 2) La constante d'équilibre de la réaction de l'un des acides des trois couples précédents avec l'eau vaut $K = 19,95 \cdot 10^{-12}$.
 a- Identifier l'acide considéré .
 b- Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau
- 3) On prépare une solution (S) en mélangeant $n_{01} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de H_2CO_3 et $n_{02} \text{ mol}$ d'oxalate de potassium $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tel que $n_{02} > n_{01}$.
 a- Ecrire l'équation chimique de la réaction entre H_2CO_3 et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
 b- Etablir l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction en fonction des K_b des couples considérés . Calculer sa valeur
 c- Déterminer la valeur de n_{02} sachant que le taux d'avancement final est $\tau_f = 0,128$.
 d- Déterminer le pH de la solution (S) .





EXERCICE N°4 :

Dans l'eau distillée on dissout séparément deux acides, l'un A_1H et l'autre CH_3CO_2H (acide éthanóïque) ; on obtient deux solutions aqueuses respectivement S_1 et S_2 de même concentrations C et de pH : $pH_1 = 2,0$ et $pH_2 = 3,4$.

1- Montrer que le taux d'avancement final de la réaction d'un acide AH avec l'eau s'écrit : $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$.

2- Dans une fiole jaugée de capacité 100 mL , contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution S_1 de l'acide A_1H , on ajoute un volume $V = 80 \text{ mL}$ d'eau distillée. Après homogénéisation de ce mélange, on obtient une solution S'_1 de concentration C' . Un pH-mètre, qui a permis de mesurer le pH avant et après dilution, a donné respectivement les valeurs de $pH(S_1)$ et de $pH(S'_1)$ tel que $pH(S'_1) = pH(S_1) + \text{Log}(5)$.

a- Comparer le taux d'avancement final avant et après dilution. En déduire la force de l'acide A_1H .

b- Vérifier que $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3- a- Montrer que l'acide éthanóïque est faiblement ionisé dans l'eau.

b- Calculer la valeur de pK_a du couple acide-base $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$.

EXERCICE N°5 :

On considère une solution aqueuse (S_1) d'un acide A_1H , de concentration C_1 et de $pH = pH_1$.

A l'équilibre chimique les concentrations molaires de l'acide A_1H et de sa base conjuguée, présent dans la solution, sont respectivement égales à $198,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,8197 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1- a- Justifier que A_1H est un acide faible.

b- Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide A_1H dans l'eau. On néglige les ions provenant de l'ionisation propre de l'eau.

c- En déduire que les valeurs de la concentration C_1 , pH_1 et pK_{a_1} du couple A_1H / A_1^- sont respectivement : $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, $2,74$ et $4,77$.

2- A partir d'un volume V_1 de (S_1), on réalise une dilution, par l'ajout d'un volume V_e d'eau pure de façon que l'acide A_1H reste faiblement dissocié. La solution (S) obtenue est de concentration C et de volume V . On rappelle que le taux d'avancement final de la réaction d'un acide faiblement dissocié est : $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$.

a- Montrer que le taux d'avancement final de la réaction de l'acide A_1H avec l'eau dans la solution

(S) s'écrit : $\tau_f = \tau_{f_1} \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C}}$; où τ_{f_1} est le taux d'avancement final de la réaction de l'acide A_1H avec l'eau dans la solution (S_1).

b- Sachant que le pH de la solution (S) est donné par l'expression : $pH_S = pH_1 + \frac{1}{2} \cdot \text{Log}\left(\frac{C_1}{C}\right)$, calculer pH_S et τ_f quand le volume d'eau ajoutée est $V_e = 3V_1$.

c- Préciser l'effet de cette dilution sur :

– La constante d'acidité K_{a_1} du couple A_1H / A_1^- .

Le pH de la solution.

3- On dispose d'une solution aqueuse (S_2), d'un acide A_2H faiblement dissocié dans l'eau, de concentration molaire initiale $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et ayant un $pH_{S_2} = pH_2 = 2,37$.

a- Comparer les forces de l'acide A_1H et de l'acide A_2H .

b- La constante d'acidité K_{a_2} du couple A_2H / A_2^- est elle supérieure ou inférieure à K_{a_1} ? Justifier.

