

11 fév, 2014
Durée: 80 min

CHM 2754
Examen mi-session

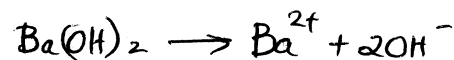
NOM _____
ét. _____

1. Un échantillon de sérum (ayant volume 25.0 μL), a été analysé pour la teneur en glucose. Il s'est révélé contenir 26.7 μg . Calculer la concentration de glucose en ppm.

$$\begin{aligned} V &= 25.0 \mu\text{L} = 25 \times 10^{-6} \text{L} = 2.5 \times 10^{-5} \text{L} \\ m &= 2.5 \times 10^{-5} \text{L} \times 1000 \text{g L}^{-1} = 2.5 \times 10^{-2} \text{g} \\ [\text{glucose}] &= \frac{2.67 \times 10^{-5} \text{g}}{2.5 \times 10^{-2} \text{g}} \times 10^6 = 1070 \text{ ppm} \end{aligned}$$

3

2. Le produit de solubilité de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ est de 3×10^{-4} à 25 °C.



- a) Quel est le pH d'une solution d'eau contenant $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à 25 °C ? Vous pouvez négliger les coefficients d'activité et aussi la contribution venant de l'ionisation de l'eau elle-même.

$$\begin{aligned} [\text{Ba}][\text{OH}]^2 &= 3 \times 10^{-4} \\ \text{Mais } [\text{OH}] &= 2 \times [\text{Ba}^{2+}] \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}]/2 \\ \therefore \frac{[\text{OH}]}{2} \times [\text{OH}]^2 &= 3 \times 10^{-4} \\ [\text{OH}]^3 &= 6 \times 10^{-4} \\ [\text{OH}] &= (6 \times 10^{-4})^{1/3} \\ &= 8.43 \times 10^{-2} \text{ M} \\ \therefore [\text{H}^+] &= \frac{10^{-14}}{8.43 \times 10^{-2}} = 1.186 \times 10^{-13} \\ \text{pH} &= -\log_{10}(1.186 \times 10^{-13}) = 12.93 \end{aligned}$$

4

b) Calculer le pH nécessaire pour précipiter le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à partir d'une solution de 0.80 M en BaCl_2 ? Noter que le BaCl_2 est complètement soluble dans l'eau.

4

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3 \times 10^{-4}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.8 \text{ M}$$

$$\therefore 0.8 \times [\text{OH}^-]^2 = 3 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{3 \times 10^{-4}}{0.8} = 3.75 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{3.75 \times 10^{-4}} = 1.94 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1.94 \times 10^{-2}} = 5.16 \times 10^{-13}$$

$\text{pH} = 12.29$

c) Calculer la force ionique d'une solution de 0.80 M en BaCl_2 .

3

$$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.8 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 0.8 = 1.6 \text{ M}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.8 \times 2^2 + 1.6 \times 1^2) = 2.4 \times 10^0 = 2.4 \text{ M}$$

d) Utiliser la version la plus simple de la loi de Debye-Hückel pour calculer les coefficients d'activité de Ba^{2+} et de OH^- dans une solution aqueuse contenant 0.80 M de BaCl_2 aqueuse et du $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solide.

4

$$\log_{10} \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = -0.51 \times 2^2 \sqrt{2.4} = -3.16$$

$$\therefore \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0.000691$$

$$\log_{10} \gamma_{\text{OH}^-} = -0.51 \times 1^2 \sqrt{2.4} = -0.790$$

$$\gamma_{\text{OH}^-} = 0.162$$

e) Calculer le pH (comme dans la partie b), mais en prenant cette fois les activités de Ba^{2+} et de OH^- (partie d) en compte.

$$a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{OH}^-} = 3 \times 10^{-4}$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} [\text{Ba}^{2+}] \gamma_{\text{OH}^-}^2 [\text{OH}^-]^2 = 3 \times 10^{-4}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \frac{3 \times 10^{-4}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^-}^2} = \frac{3 \times 10^{-4}}{6.9 \times 10^{-4} \times (0.162)^2} = 16.54$$

0.8 M

4

On continue comme dans la partie (c)

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{16.54}{0.8} = 20.68$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{20.68} = 4.55$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 10^{-14} / 4.55 = 2.20 \times 10^{-15}$$

$$\text{pH} = 14.66$$

3. Un échantillon contenant 0.2060 g de l'urée, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (60.05 g mol^{-1}), a été analysée par la Méthode de Kjeldahl. L'ammoniaque est recueilli dans 50.00 mL d'une solution de 0.04911 M en H_2SO_4 . L'excès de l'acide a été titré en revers avec 3.41 mL d'une solution de 0.04833 M en NaOH. Calculer le pourcentage d'urée dans l'échantillon.

NB. $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NaOH}} = 3.41 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.04833 \text{ M} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} n_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} \times 1.65 \times 10^{-4} = 8.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \text{ excès}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ original} = 50 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.04911 = 2.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ requis pour réagir avec le } \text{NH}_3 \text{ est } 2.46 \times 10^{-3} - 8.24 \times 10^{-5} = 2.37 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

6

$$\rightarrow n_{\text{NH}_3} = 2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 2.37 \times 10^{-3} = 4.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si tout l'urée a été converti en NH_3 (il y a 2 N dans chaque urée)

$$\therefore n_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \frac{1}{2} \times 4.75 \times 10^{-3} = 2.37 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = 2.37 \times 10^{-3} \times 60.05 \text{ g mol}^{-1} = 0.1425 \text{ g}$$

$$\% \text{ urée} = \frac{0.1425}{0.206} \times 100\% = 69.2\%$$

4. L'acide lactique est un acide monoprotique faible ($K_a = 1.38 \times 10^{-4}$).

a) Calculer le pH et le degré d'ionisation d'une solution de 2×10^{-3} M en acide lactique.

C_M n'est pas suffisamment élevée pour justifier la formule simple

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{HA}}}{2} = \frac{-1.38 \times 10^{-4} + \sqrt{(1.38 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1.38 \times 10^{-4} \times 2 \times 10^{-3}}}{2}$$

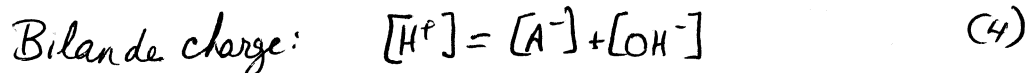
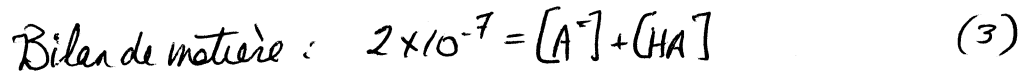
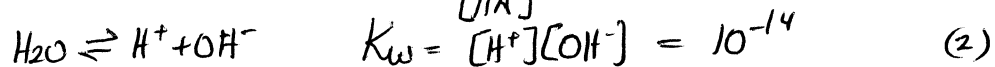
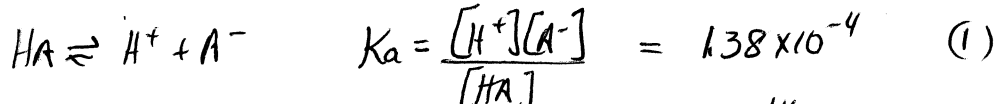
$$= 4.61 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log_{10}(4.61 \times 10^{-4}) = 3.34$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{[HA]_0} = \frac{[H^+]}{C} = \frac{4.61 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-3}} \times 100\% = 23.1\%$$

b) BONUS. Répondre seulement si vous avez terminé l'examen.

Calculer le pH d'une solution de 2×10^{-7} M en acide lactique. Notez que vous ne serez pas en mesure d'ignorer la contribution due à l'ionisation de l'eau elle-même dans ce cas. (Utilisez le bilan de masse et le bilan de charge.)



5. Eliminer $[HA]$ (3) dans (1) $\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{2 \times 10^{-7} - [A^-]} \quad (5)$

Eliminer $[A^-]$ (4) dans (5) $\therefore K_a = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{2 \times 10^{-7} - [H^+] + [OH^-]}$

Et finalement éliminer $[OH^-] = K_w/[H^+]$ ce qui nous donne une équation cubique à résoudre. Alternativement, vu que la solution est presque de l'eau pure, on peut approximer en disant que $[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$

Ainsi $K_a \approx \frac{10^{-7}([H^+] - 10^{-14}/[H^+])}{2 \times 10^{-7} - [H^+] + 10^{-14}/[H^+]}$

$$1.38 \times 10^{-4}$$

$$\therefore 1.38 \times 10^3 = \frac{[H^+] - 10^{-14}/[H^+]}{2 \times 10^{-7} - [H^+] + 10^{-14}/[H^+]}$$

$$= \frac{[H^+]^2 - 10^{-14}}{2 \times 10^{-7} [H^+] - [H^+]^2 + 10^{-14}}$$

$$1380 \{ 2 \times 10^{-7} [H^+] - [H^+]^2 + 10^{-14} \} = [H^+]^2 - 10^{-14}$$

$$[H^+]^2 (1 + 1380) - 2.76 \times 10^{-4} [H^+] - 10^{-14} (1 + 1380) = 0 \rightarrow [H^+] = 2.41 \times 10^{-7}$$

$$pH = 6.62$$

6. Pour l'acide phosphorique, H_3PO_4 , à 25 °C, $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 7.5 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$.

a) Calculer les concentrations molaires des différentes espèces dans une solution de 0.1 M en acide phosphorique à un pH de 3.00.

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \quad [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 0.1 \text{ M}$$

$$\therefore [\text{H}^+]^3 = 10^{-9}$$

$$K_1[\text{H}^+]^2 = 1.1 \times 10^{-2} \times 10^{-6} = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$K_1 K_2 [\text{H}^+] = 1.1 \times 10^{-2} \times 7.5 \times 10^{-8} \times 10^{-3} = 8.25 \times 10^{-13}$$

$$K_1 K_2 K_3 = 1.1 \times 10^{-2} \times 7.5 \times 10^{-8} \times 4.8 \times 10^{-13} = 3.96 \times 10^{-22}$$

$$\text{Dénominateur } D = [\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 = 10^{-9} + 1.1 \times 10^{-8} + 8.25 \times 10^{-13} + 3.96 \times 10^{-22} = 1.200 \times 10^{-8}$$

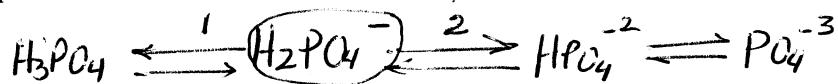
$$\alpha_0 = [\text{H}^+]^3 / D = 10^{-9} / 1.200 \times 10^{-8} = 0.08333 = [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 \quad \therefore [\text{H}_3\text{PO}_4] = 8.333 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = \alpha_1 = K_1 [\text{H}^+]^2 / D = 1.1 \times 10^{-8} / 1.200 \times 10^{-8} = 0.91667 \quad \therefore [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_1 [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 9.17 \times 10^{-2}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = \alpha_2 = K_1 K_2 [\text{H}^+] / D = 8.25 \times 10^{-13} / 1.200 \times 10^{-8} = 6.88 \times 10^{-5} \quad \therefore [\text{HPO}_4^{2-}] = \alpha_2 [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 6.88 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = \alpha_3 = K_1 K_2 K_3 / D = 3.96 \times 10^{-22} / 1.200 \times 10^{-8} = 3.30 \times 10^{-14} \quad \therefore [\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_3 [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 3.30 \times 10^{-15}$$

b) Calculer le pH d'une solution de 5.00×10^{-3} M en NaH_2PO_4 .



$$C = 5.00 \times 10^{-3}$$

$$K_1 = 1.1 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 7.5 \times 10^{-8}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} C + K_w}{1 + C / K_{a1}}}$$

$$= \sqrt{\frac{7.5 \times 10^{-8} \times 5 \times 10^{-3} + 10^{-14}}{1 + 5.0 \times 10^{-3} / 1.1 \times 10^{-2}}}$$

$$= 1.606 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (1.606 \times 10^{-5}) = \boxed{4.79}$$

Formules utiles

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

$$K_a K_b = K_w$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

$$\log_{10} \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$a_i = \gamma_i [X_i] \quad \text{pour la substance } i$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a[HA]_0}}{2} \approx \sqrt{K_a[HA]_0}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \approx \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$pH = pK_a + \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} C_{NaHA} + K_w}{1 + C_{NaHA}/K_{a1}}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$