

Nom _____

Numéro d'étudiant _____

CHM 2532

Examen mi-session # 2

Date: 14 nov., 2016

Durée: 80 minutes

Noter

1. Répondre à toutes les questions. La seule choix est entre 1e) et 1f).
2. L'examen est à livre fermé.
3. Seulement les calculatrices non-programmables sont autorisées.

Attention

Il est interdit de se servir de téléphones cellulaires, de dispositifs électroniques non autorisés ou de notes de cours (à moins qu'il s'agisse d'un examen à livre ouvert). Les téléphones et les dispositifs doivent être fermés et rangés dans votre sac : vous ne pouvez pas les laisser dans vos poches ou sur vous-mêmes. Sinon, on pourrait vous demander de quitter l'examen immédiatement et des allégations de fraude scolaire pourraient être déposées ce qui pourrait engendrer une attribution d'une note de 0 (zéro) pour cet examen.

En apposant votre signature, vous reconnaissez l'importance de respecter l'énoncé ci-dessus.

CHM 2532
Examen mi-session # 2
14 nov., 2016

1. a) La constante de Henry, décrivant la volatilité de l'oxygène dans l'eau, est de 42700 dans les unités d'atmosphère. Le sang d'une personne en bonne santé est analysé, et l'on constate que la fraction molaire d'oxygène est de 1.40×10^{-4} . Déterminer la pression partielle réelle d'oxygène du plasma sanguin (si le sang devrait être exposé à l'air) ?

3

Loi de Henry $P_{O_2} = k_H \times X_{O_2}$
 $= (42700 \text{ atm}) \cdot 1.40 \times 10^{-4}$
 $= \boxed{5.98 \text{ atm}}$

- b) L'oxygène n'est évidemment pas le seul soluté qui se trouve dans le sang. La concentration totale de toutes les solutés est d'environ 1 M. Utilisez cette valeur pour calculer la fraction molaire de l'eau dans le sang

4

Dans 1 L de solution, $\bar{V}_{H_2O} \approx 1 \text{ L}$ $m_{H_2O} = 1000 \text{ g}$
 $n_{H_2O} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55.56 \text{ mol}$
 $n_B = 1 \text{ mol}$
 $\therefore X_{H_2O} = \frac{55.56}{55.56 + 1} = \boxed{0.9823}$

- c) La pression de vapeur d'eau pure à 37°C est de 0.062 atm. Calculer la pression partielle de l'eau à 37°C dans le sang, conformément à la loi de Raoult. Par quel montant est-elle différente de celle de l'eau pure?

4

Loi de Raoult $P_A = X_A P_A^\circ$
 $\therefore P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{H_2O}^\circ$
 $= 0.9823 \times 0.062 \text{ atm}$
 $= \boxed{0.06090 \text{ atm}}$

$\Delta p = 0.0609 - 0.0620$
 $= \boxed{-0.0011 \text{ atm}}$

d) Calculer le point de congélation du sang.

$$\Delta T = -k_f m_B$$

$$= -1.86 \times 1$$

$$= (-1.86 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$m_B \approx 1M$$

inclue tous les 'electrolytes

3

SOIT (e), soit (f)

e) Dans quelle mesure est-ce que le potentiel chimique de l'eau dans le sang diffère de celui de l'eau pure? ^{à 37°C} Noter que le coefficient d'activité de l'eau est de 0.874 sous ces conditions.

$$\mu = \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln a_{H_2O}$$

$$= \mu_{H_2O}^\circ + RT \ln (\gamma_{H_2O} X_{H_2O})$$

$$\Delta \mu = RT \ln (\gamma_{H_2O} X_{H_2O})$$

$$= 8.314 \times 310 \ln (0.874 \times 0.9823) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= (-393 \text{ J mol}^{-1})$$

4

SOIT (e), soit (f)

f) Le potentiel chimique de l'eau est réduit de 15 kJ mol^{-1} lorsqu'un électrolyte (de formule chimique X_2Y_3) y est dissous. Calculer le coefficient d'activité ionique moyen de l'électrolyte. à 298 K

$$\mu = \mu_{\text{idéal}} + sRT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\therefore \Delta \mu = sRT \ln \gamma_{\pm}$$

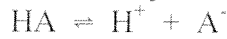
$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\Delta \mu}{sRT} = \frac{-15000 \text{ J}}{5 \times 8.314 \times 298 \text{ J}} = -1.211$$

$$s = 2 + 3 = 5$$

$$\therefore \gamma_{\pm} = 0.2979$$

4

2. 0.125 M en l'acide dichloroacétique, HA, s'ionise dans l'eau jusqu'à 40%.



a) Calculer les concentrations de H^+ , de A^- et de HA, et aussi la force ionique.

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0.4 \times 0.125 \text{ M} = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{HA}] = 0.125 - 0.05 \quad (\text{ou } 0.6 \times 0.125) = 0.075 \text{ M}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{H}^+} = 0.05, C_{\text{A}^-} = 0.05 \\ z_+ = 1, z_- = -1 \end{array} \right\} I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2) = 0.05 \text{ M}$$

b) Utiliser la loi limitante de Debye-Hückel pour calculer le coefficient d'activité moyen des ions.

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\pm} &= -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I} \\ &= -0.51 \times 1 \sqrt{0.05} \\ &= -0.1140 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.7691$$

c) Calculer la vraie constante d'équilibre thermodynamique pour l'ionisation de HA à 25°C. (Supposons que $\gamma_{\text{HA}} = 1.0$)

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{1} \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \gamma_{\pm}^2 \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= (0.7691)^2 \times \frac{(0.05)(0.05)}{0.075} \\ &= 0.01972 \end{aligned}$$

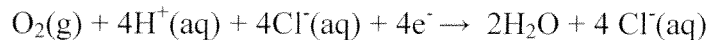
3. Le potentiel standard E^0 pour une certaine réaction électrochimique est de 1.100 V à 298.15 K; et $(\partial E^0/\partial T)_P = -6.50 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$. Calculer $\Delta \bar{G}^0$, $\Delta \bar{S}^0$ et $\Delta \bar{H}^0$, étant donné que 2 électrons sont transférés dans la réaction redox par mole de réactif.

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}^0 &= -nFE^0 \\ &= -2 \times 96485 \times 1.100 \text{ J} \\ &= -212267 \text{ J mol}^{-1} = \boxed{-212.3 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}^0 &= nF(\partial E^0/\partial T)_P = \\ &= 2 \times 96485 \times (-6.50 \times 10^{-5}) \\ &= \boxed{-12.54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}^0 &= \Delta \bar{G}^0 + T\Delta \bar{S}^0 = -212267 - 298.15 \times 12.54 = -216007 \\ &= \boxed{-216.0 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

4. Le potentiel standard chimique, E^0 , pour la réaction électrochimique



est de 1.03 V à 298.15 K. Le coefficient d'activité moyen, γ_{\pm} , est de 0.757.

- a) Calculer $\Delta \bar{G}^0$ et $\Delta \bar{G}^{0'}$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G}^0 &= -nFE^0 = -4 \times 96485 \times 1.03 = \boxed{-397.5 \text{ kJ mol}^{-1}} \\ \Delta \bar{G}^{0'} &= \Delta \bar{G}^0 + 4 \times 1600 \text{ pour la consommation de } x \text{ protons } (=4) \\ &= -397.5 + 1600 = \boxed{-237.5 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

- b) Est-ce que la réaction se produit spontanément, si $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, et $[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$? Pourquoi?

$$\begin{aligned}\Delta \bar{G} &= \Delta \bar{G}^0 + RT \ln Q \\ &= -397500 + 8.314 \times 298.15 \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]^4}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^4} \right) \\ &= -397500 + 8.314 \times 298.15 \ln \left(\frac{1}{1 \times 0.1^4} \right) \\ &= -397500 + 22831 \\ &= \boxed{-374.7 \text{ kJ mol}^{-1}} < 0 \text{ Donc spontanée vers le droit}\end{aligned}$$

- c) Calculer le potentiel standard biochimique pour la réaction ci-haut.

$$\begin{aligned}E^{0'} &= -\frac{\Delta \bar{G}^{0'}}{nF} \\ &= \frac{+237500}{4 \times 96485} \text{ V} \\ &= \boxed{0.971 \text{ V}}\end{aligned}$$

Données

$$P_i = k X_i$$

$$P_i = X_i P_i^\circ$$

$$\Delta T = -k_f m_B$$

$$a_A = \gamma_A X_A, \quad a_B = \gamma_B [B]$$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

$$\mu = \mu_{\text{idéal}} + 5 RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$K_y = \left(\frac{a_c a_D}{a_A a_B} \right)_{eq}$$

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ \gamma_-$$

$$\Delta \bar{G}^\circ = -nFE^\circ$$

$$\Delta \bar{S}^\circ = -nF(\partial E^\circ / \partial T)_P$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta \bar{G}^{\circ'} = \Delta \bar{G}^\circ - 40.0 x \text{ kJ/mol} \quad \rightarrow x H^+$$

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln Q$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$k_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ coul mol}^{-1}$$