

Date: le 3 mars, 2019

CHM 2754

NOM _____

Durée: 80 min.

EXAMEN MI-SESSION

étud. _____

1. Afin de prévenir la carie dentaire une ville ajoute du fluorure à l'eau de son réservoir cylindrique (diamètre = 450 m, profondeur = 10 m) jusqu'à ce que la concentration de fluorure est de 1.6 ppm ($F = 19.00 \text{ g mol}^{-1}$). NB. $V = \pi r^2 h$

- a) Combien de litres de 0.1 M NaF (41.99 g mol^{-1}) doivent être ajoutés ?
- b) Quelle masse de NaF solide pourrait être ajoutée au lieu de la solution de la partie (a)?
- c) Quel est le pH de la solution de 0.1M NaF, étant donné que $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$ pour l'ionisation de l'HF? Noter que l'ion F^- est une base faible.

a) Volume du réservoir = $\pi r^2 h = \pi \left(\frac{450}{2}\right)^2 \times 10 = 1.59 \times 10^6 \text{ m}^3 = 1.59 \times 10^9 \text{ L}$

$C_{F^-} = 1.6 \text{ ppm} = 1.6 \text{ mg L}^{-1}$

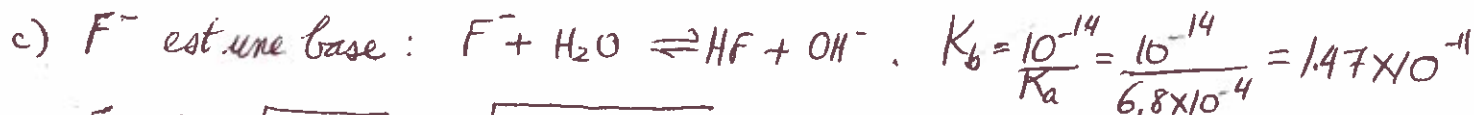
$m_{F^-} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \times 1.59 \times 10^9 \text{ L} = 2.55 \times 10^6 \text{ g}$

$n_{F^-} = 2.55 \times 10^6 \text{ g} / 19.0 \text{ g mol}^{-1} = 1.34 \times 10^5 \text{ mol} = n_{\text{NaF}}$

Puisque $n_{\text{NaF}}/V = 0.1 \text{ M}$, alors $V_{\text{NaF}} = n_{\text{NaF}}/0.1 = \frac{1.34 \times 10^5 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol L}^{-1}} = 1.34 \times 10^6 \text{ L}$

(Nous avons supposé que le volume total est toujours $\sim 1.59 \times 10^9 \text{ L}$, même que nous avons ajouté $1.34 \times 10^6 \text{ L}$ additionnels.)

b) $m_{\text{NaF}} = 1.34 \times 10^5 \text{ mol} \times 41.99 \text{ g mol}^{-1} = 5.62 \times 10^6 \text{ g} = 5.62 \text{ tonnes}$



$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C_{F^-}} = \sqrt{1.47 \times 10^{-11} \times 0.1}$
 $= 1.21 \times 10^{-6} \text{ M}$

$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.21 \times 10^{-6}} = 8.25 \times 10^{-9}$

$\text{pH} = 8.08$

2. $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ est un sel qui est peu soluble. $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-45}$. Quelle est la concentration de Ag^+ et de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ si

a) le solide est mis dans l'eau pure?

4

$$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$

$$K_{sp} = 8.5 \times 10^{-45} = [\text{Ag}^+]^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \left(4[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]\right)^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$$

$$4^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^5 = 8.5 \times 10^{-45}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 5.06 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4 \times 5.06 \times 10^{-10} = \boxed{2.02 \times 10^{-9} \text{ M}} \quad (3)$$

b) Le solide est mis en 0.1 M AgNO_3 (négligeant les coefficients d'activité)?

2

$$[\text{Ag}^+] = \boxed{0.1 \text{ M}} \quad (1)$$

$$8.5 \times 10^{-45} = (0.1)^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \boxed{8.5 \times 10^{-41} \text{ M}} \quad (2)$$

c) Quelle est la force ionique de 0.1 M AgNO_3 ?

2

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = \boxed{0.1 \text{ M}} \quad (2)$$

d) Utilisant la théorie limitante de Debye-Hückel calculer les coefficients d'activité de Ag^+ et de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dans la partie b)?

3

$$\log_{10} \gamma_{\text{Ag}^+} = -0.51 \times (1)^2 \sqrt{0.1} = -0.16$$

$$\gamma_{\text{Ag}^+} = \boxed{0.69} \quad (2)$$

$$\log_{10} \gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = -0.51 \times 4^2 \sqrt{0.1} = -2.58$$

$$\gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = \boxed{2.63 \times 10^{-3}} \quad (2)$$

e) Utilisez les coefficients d'activité obtenus dans la partie d) afin d'obtenir une valeur plus exacte de la concentration de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qu'on a obtenu dans la partie b)

4

$$8.5 \times 10^{-45} = (0.1)^4 (\gamma_{\text{Ag}^+})^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \frac{8.5 \times 10^{-45}}{(0.1)^4 (0.69)^4 (2.63 \times 10^{-3})} = \boxed{1.43 \times 10^{-37} \text{ M}} \quad (3)$$

3. « Tris », $C(CH_2OH)_3NH_2$ ($121.14 \text{ g mol}^{-1}$) est le matériau de départ pour une solution tampon largement utilisée. Il apparaît en solution lorsque son chlorhydrate, $TrisH^+Cl^-$, est dissous dans l'eau.



$TrisH^+$ est un acide faible dont le pK_a est de 8.07.

La solution tampon peut être établie en ajoutant du NaOH à la solution, afin de convertir une partie du $TrisH^+$ dans sa forme basique, Tris.

- a) Combien de mL de 0.500 M NaOH devraient être ajoutés à 10 g de $TrisH^+Cl^-$ ($157.60 \text{ g mol}^{-1}$) pour obtenir un pH de 7.60 dans un volume final de 250 mL ?

$$n_{TrisHCl} = \frac{10 \text{ g}}{157.6 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0635 \text{ mol} \quad (2)$$

C'est un titrage partiel. Un peu de $TrisH^+$ est consommé par le NaOH

$$n_{OH^- \text{ ajoutée}} = 0.5 V_{NaOH} = n_{Tris} \text{ créé} \quad (2)$$

$$n_{TrisH^+ \text{ qui reste}} = 0.0635 - 0.5 V \quad (2)$$

$$pH = pK_a + \log_{10}\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = pK_a + \log_{10}\left(\frac{n_{Tris}}{n_{TrisH^+}}\right) = pK_a + \log_{10}\left(\frac{0.50V}{0.0635 - 0.5V}\right)$$

$$7.60 = 8.07 + \log_{10}\left(\frac{0.5V}{0.0635 - 0.5V}\right) \quad (2)$$

$$V = 0.0322 \text{ L} = \boxed{32.2 \text{ mL}} \quad (2)$$

$$n_{TrisH^+} = 0.0635 - 0.5 \times 0.0322 = 0.0474$$

$$n_{Tris} = 0.5 \times 0.0322 = 0.0161$$

- b) Si l'on ajoute 3.10 mL de 1.0 M HCl à la solution tampon ci-dessus, quel sera le nouveau pH?

$$\text{Avant } pH = 8.07 + \log_{10}\left(\frac{0.0161}{0.0474}\right) = 7.60$$

→ un peu de Tris est détruit

$$\text{Après } pH = 8.07 + \log_{10}\left(\frac{0.0161 - 0.0031 \times 1}{0.0474 + 0.0031 \times 1}\right) = 8.07 + \log_{10}\left(\frac{0.0130}{0.0505}\right) = \boxed{7.48}$$

4. Un résidu solide (pesant 8.4448 g) venant d'un processus de raffinage de l'aluminium a été dissous dans l'acide, traité avec la 8-hydroxyquinoléine, et enflammé pour donner Al_2O_3 pesant 0.8554 g. Quel est le % en poids dans le résidu d'origine? $M = 26.982 \text{ g mol}^{-1}$

7

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.8554 \text{ g}}{101.961 \text{ g mol}^{-1}} = 0.008389 \text{ mol} \quad [2]$$

$$n_{\text{Al}} = 2 n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.01678 \text{ mol} \quad [2]$$

$$m_{\text{Al}} = 0.01678 \text{ mol} \times 26.982 \text{ g mol}^{-1} = 0.4527 \text{ g} \quad [2]$$

$$\% \text{ Al} = \frac{0.4527}{8.4448 \text{ g}} \times 100\% = \boxed{5.361\%} \quad [1]$$

5. Le phthalate de potassium, KHP, est un sel de la forme intermédiaire de l'acide phthalique, H_2P . Les valeurs de pK_a pour H_2P sont $\text{pK}_{a1} = 2.950$, $\text{pK}_{a2} = 5.408$ $K_{a2} = 3.91 \times 10^{-6}$

- a) Calculez le pH de 10^{-4} M KHP. $K_{a1} = 10^{-2.950} = 1.12 \times 10^{-3}$

7

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{3.91 \times 10^{-6} \times 10^{-4} + 10^{-14}}{1 + 10^{-4} / 1.12 \times 10^{-3}}}$$

$$= \sqrt{\frac{3.91 \times 10^{-10}}{1.09}} = 1.89 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \boxed{4.72}$$

- b) Quelles sont les valeurs des trois degrés d'ionisation?

8

$$\text{Dénominateur} = [\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}$$

$$= (1.89 \times 10^{-5})^2 + 1.12 \times 10^{-3} \times 1.89 \times 10^{-5} + 1.12 \times 10^{-3} \times 3.91 \times 10^{-6}$$

$$= 3.57 \times 10^{-10} + 2.12 \times 10^{-8} + 4.38 \times 10^{-9}$$

$$= 2.59 \times 10^{-8}$$

$$\alpha_0 = \frac{3.57 \times 10^{-10}}{2.59 \times 10^{-8}} = \boxed{0.0138}$$

$$\alpha_1 = \frac{2.12 \times 10^{-8}}{2.59 \times 10^{-8}} = \boxed{0.819}$$

$$\alpha_2 = \frac{4.38 \times 10^{-9}}{2.59 \times 10^{-8}} = \boxed{0.167}$$

Formules utiles

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

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

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

$$K_a K_b = K_w$$

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

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

$a_i = \gamma_i [X_i]$ pour la substance i

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

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b[B]_0}}{2} \approx \sqrt{K_b[B]_0}$$

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

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

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

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

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

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