

**1 point**

Donnez l'état d'oxydation du P dans le  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

+5

**9 points**

Pour la réaction



la constante d'équilibre est 70.3 à 25°C et 57.7 à 50°C. Faisant l'approximation que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ne varient pas avec la température, calculez les valeurs de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , et la constante d'équilibre, K, à 75°C.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\Delta H^\circ = \frac{-(8.3145) \ln \left( \frac{57.7}{70.3} \right)}{\left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{298.15} \right)} = -6329 \text{ J} = \underline{\underline{-6.33 \text{ kJ}}}$$

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -RT \ln K_{25^\circ\text{C}} = -(8.3145)(298.15) \ln (70.3) = -10542 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-6329 - (-10542)}{298.15} = \underline{\underline{+14.1 \text{ J/K}}}$$

$$\Delta G_{75^\circ\text{C}}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -6329 - (348.15)(+14.1) = -11238 \text{ J}$$

$$K_{75^\circ\text{C}} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(-11238)/(8.3145)(348.15)} = \underline{\underline{48.5}}$$

**1 point**Donnez l'acide conjugué de  $\text{HPO}_4^{2-}$ .**9 points**

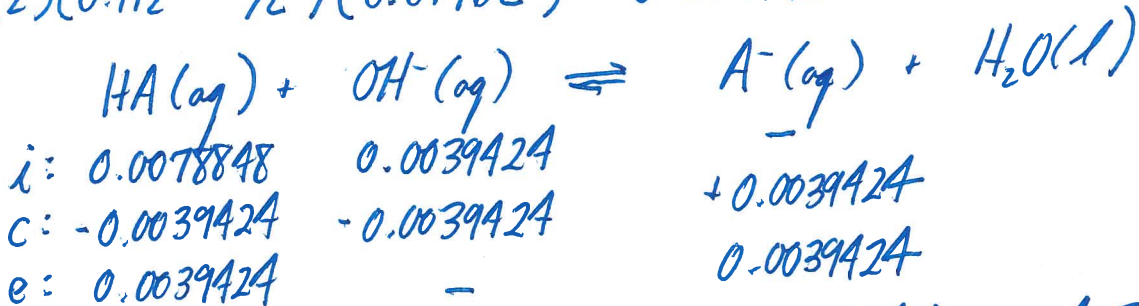
On dissout 1.933 g de HA(s) dans assez d'eau pour produire 25.0 mL de solution. Le  $pK_a$  de HA(aq) est 4.55. Pour neutraliser cette solution de HA(aq), on a besoin de 35.2 mL d'une solution 0.112 M en  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ . La température de la solution est 25°C.

- (a) Calculez la valeur de la masse molaire de HA.
- (b) Quelle est la valeur du pH lorsqu'on est à mi-chemin dans le titrage (c'est à dire, après l'ajout de 17.6 mL de la solution  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ )?
- (c) Calculez la valeur du pH au point d'équivalence.

$$a) C_A V_A = 2 C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{2 C_B V_B}{V_A} = \frac{(2)(0.112)(35.2)}{(25.0)} = 0.315392 \text{ M}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0.315392 \text{ mol} \rightarrow 1000 \text{ mL} \\ x \rightarrow 25.0 \text{ mL} \end{array} \right\} x = 0.0078848 \text{ mol} \Rightarrow \text{MM} = \frac{1.933 \text{ g}}{0.0078848 \text{ mol}} = \underline{\underline{245 \text{ g/mol}}}$$

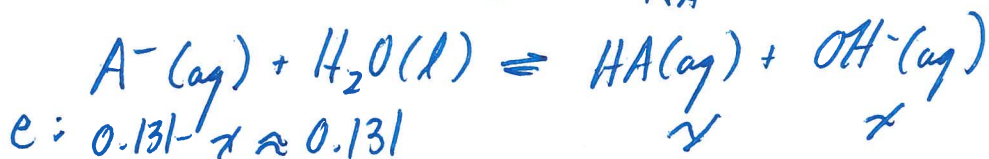
$$b) n_{\text{OH}^-} = (2)(0.112 \text{ mol/L})(0.0176 \text{ L}) = 0.0039424 \text{ mol}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} \right) = 4.55 + \log \left( \frac{0.0039424}{0.0039424} \right) = \underline{\underline{4.55}}$$

$$c) [\text{A}^-] = \frac{0.0078848 \text{ mol}}{(0.0250 + 0.0352) \text{ L}} = 0.131 \text{ M}$$

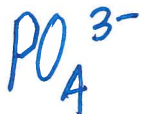
$$K_A = 10^{-4.55} = 2.82 \times 10^{-5} \Rightarrow K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{K_A} = 3.55 \times 10^{-10}$$



$$3.55 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.131} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 6.82 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pOH} = 5.17 \Rightarrow \text{pH} = \underline{\underline{8.83}}$$

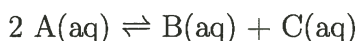
**1 point**

Donnez la base conjuguée de  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



**9 points**

Pour la réaction



les concentrations de  $\text{A}(\text{aq})$ ,  $\text{B}(\text{aq})$ , et  $\text{C}(\text{aq})$  à l'équilibre sont 0.444 M, 0.333 M, et 0.222 M. La température est  $25^\circ\text{C}$ . Calculez la valeur de  $\Delta G^\circ$  (à  $25^\circ\text{C}$ ). Si les concentrations de  $\text{B}(\text{aq})$  et  $\text{C}(\text{aq})$  étaient chacune 0.100 M, quelle concentration de  $\text{A}(\text{aq})$  serait nécessaire pour avoir une valeur de  $\Delta G = -5.00 \text{ kJ}$  pour cette réaction (la température est toujours  $25^\circ\text{C}$ )?

$$K = \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]^2} = \frac{(0.333)(0.222)}{(0.444)^2} = 0.19714$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K = -(8.3145)(298.15) \ln(0.19714) \\ &= +4025 \text{ J} = \underline{\underline{+4.03 \text{ kJ}}} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]^2}$$

$$-5000 = +4025 + (8.3145)(298.15) \ln \frac{(0.100)(0.100)}{[\text{A}]^2}$$

$$-3.6408 = \ln \frac{(0.100)^2}{[\text{A}]^2} \Rightarrow \frac{0.100^2}{[\text{A}]^2} = e^{-3.6408} = 0.02623$$

$$[\text{A}] = \sqrt{\frac{(0.100)^2}{0.02623}} = \underline{\underline{0.617 \text{ M}}}$$

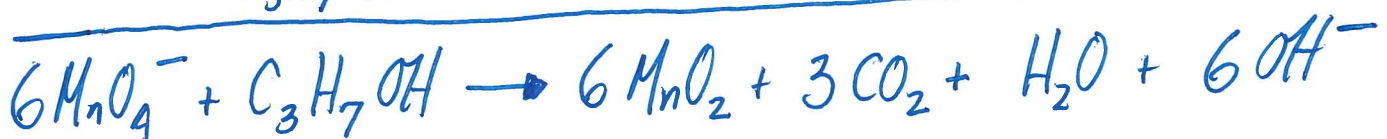
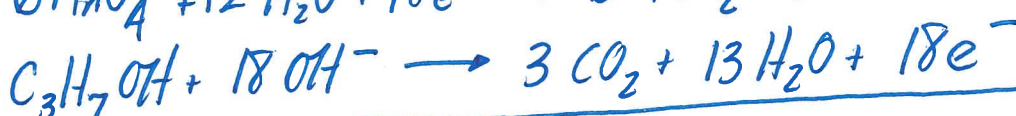
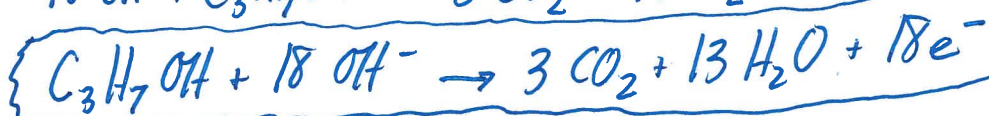
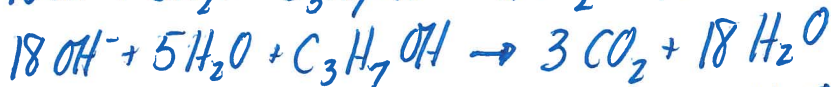
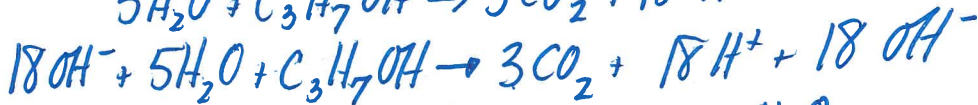
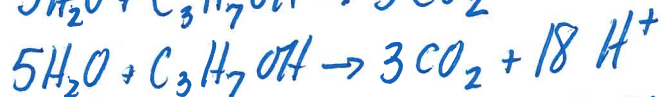
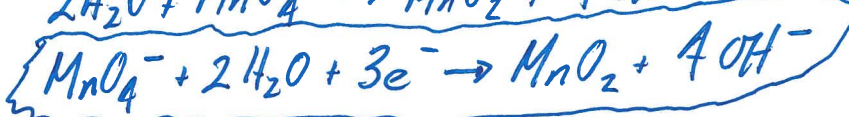
1 point

Pour la réaction endothermique,  $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$ , la valeur de  $\Delta S$  pour cette réaction est positive, nulle, ou négative?

*negative*

9 points

Équilibrez la réaction oxydoréduction suivante (en milieu basique):



### 1 point

Pour la réaction endothermique,  $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$ , la valeur de la constante d'équilibre diminue, reste constante, ou augmente lorsqu'on diminue la température?

*diminue*

### 9 points

On prépare une solution tampon en ajoutant 9.77 g de HCl à 1.000 L d'une solution 0.455 M en  $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{aq})$  (l'acétate de sodium). La constante de dissociation de  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  (l'acide acétique) est  $1.8 \times 10^{-5}$ . Faites l'approximation que le volume demeure fixe à 1.000 L. La température de la solution est  $25^\circ\text{C}$ .

(a) Calculez le pH de la solution avant l'ajout du HCl.

(b) Calculez le pH de la solution après l'ajout du HCl.

(c) On ajoute 0.020 moles de NaOH(s) après l'ajout du HCl (partie b). Calculez le nouveau pH de la solution.

$$a) K_b = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$A^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HA}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

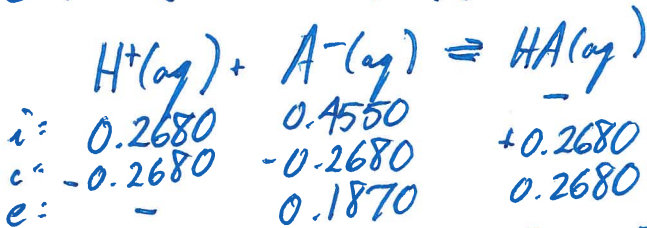
$$e: 0.455 - x \approx 0.455 \qquad x \qquad x$$

$$5.56 \times 10^{-10} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \Rightarrow 5.56 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.455}$$

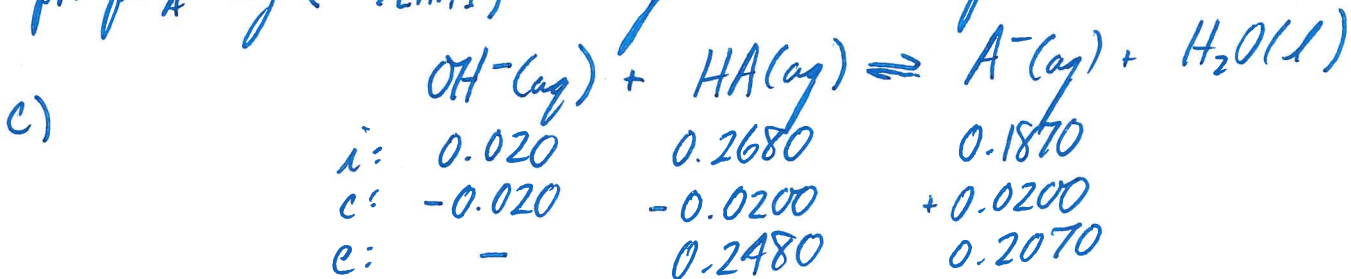
$$x = [\text{OH}^-] = 1.59 \times 10^{-5} \Rightarrow p\text{OH} = 4.80 \Rightarrow \text{pH} = \underline{\underline{9.20}}$$

$$b) n_{\text{HCl}} = n_{\text{H}^+} = \frac{9.77 \text{ g}}{(35.45 + 1.008) \text{ g/mol}} = 0.2680 \text{ mol}$$

$$n_{\text{A}^-} = C \times V = (0.455 \text{ mol/L})(1.000 \text{ L}) = 0.4550 \text{ mol}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log\left(\frac{0.1870}{0.2680}\right) = \underline{\underline{4.59}}$$



$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log\left(\frac{0.2070}{0.2480}\right) = \underline{\underline{4.67}}$$