

## 10 points

- (a) (5 points) La réaction  $A(aq) \rightarrow B(aq)$  est une réaction d'ordre un par rapport à  $A(aq)$ . La concentration de  $A(aq)$  après 100.0 s de réaction est 0.444 M. La concentration de  $A(aq)$  après un autre 100.0 s (donc 200.0 s après le début de la réaction) est 0.377 M. Quelle est la valeur de la demie-vie pour cette réaction?
- (b) (5 points) La réaction  $A(aq) \rightarrow B(aq) + C(aq)$  est une réaction d'ordre deux par rapport à  $A(aq)$ . À 20.0°C et une concentration de  $A(aq)$  de 0.222 M, la vitesse de réaction est  $0.100 \text{ M s}^{-1}$ . On augmente la température à 30.0°C et on double la concentration de  $A$  à 0.444 M, et la vitesse de réaction est maintenant  $2.000 \text{ M s}^{-1}$ . Quelle est l'énergie d'activation pour cette réaction?

a)  $\Rightarrow$  déclarez  $t = 100.0 \text{ s}$  comme étant  $t = 0$ , et donc  $t = 200.0 \text{ s}$  devient juste 100.0 s

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{t} = \frac{\ln\left(\frac{0.444}{0.377}\right)}{100.0} = 0.001636 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.001636} = \underline{\underline{424 \text{ s}}}$$

b)  $\Rightarrow$  la réaction va 20.0 fois plus vite à cause des deux changements

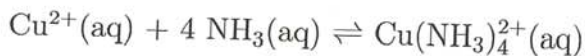
$\Rightarrow$  le doublement de  $[A]$  est responsable pour un facteur de 4.00 car  $v \propto [A]^2$

$\Rightarrow$  l'augmentation de  $T$  est donc responsable pour un facteur de  $\frac{20.0}{4.00} = 5.00 \Rightarrow k_{30}/k_{20} = 5.00$

$$E_a = \frac{-R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{-8.3145 \ln(5.00)}{\left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{298.15}\right)} = 118921 \text{ J} = \underline{\underline{119 \text{ kJ}}}$$

10 points

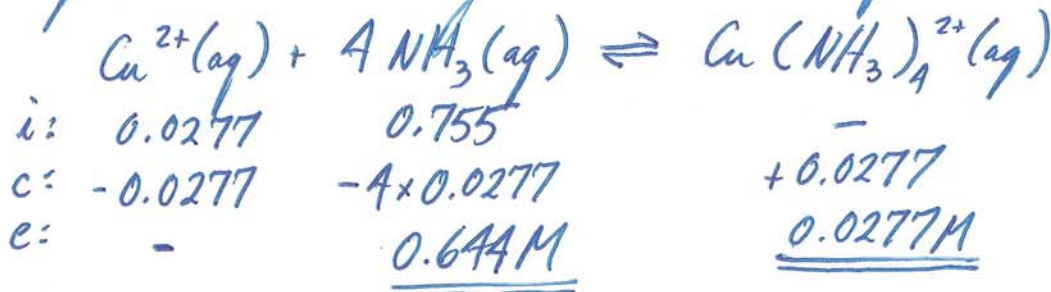
(a) (5 points) La constante de formation,  $K_f$ , de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$



est  $1.1 \times 10^{13}$ . On dissout 0.0277 mol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  dans 1.000 L d'une solution 0.755 M en  $\text{NH}_3(\text{aq})$ . Faites l'approximation que le volume reste fixe à 1.000 L. Quelles sont les concentrations de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  et  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$  à l'équilibre?

(b) (5 points) Le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est  $6.0 \times 10^{-38}$ . Calculez sa solubilité (en g/L) dans une solution aqueuse de NaOH qui possède un pH de 12.55.

a)  $K$  est large, donc le réactif limitant sera épuisé



$\Rightarrow$  la réaction inverse se produit un peu, tellement peu que juste  $[\text{Cu}^{2+}]$  est appréciablement changé

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K[\text{NH}_3]^4}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = (0.0277) / (1.1 \times 10^{13})(0.644)^4 = \underline{1.5 \times 10^{-14} \text{ M}}$$

$$\text{b) } \text{pH} = 12.55 \Rightarrow \text{pOH} = 1.45 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1.45} = 0.0355 \text{ M}$$



$$\begin{array}{l} \text{i:} \quad \qquad \qquad - \qquad 0.0355 \\ \text{c:} \quad \qquad \qquad +x \qquad +3x \\ \text{e:} \quad \qquad \qquad x \qquad 0.0355 + 3x \approx 0.0355 \end{array}$$

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow 6.0 \times 10^{-38} = (x)(0.0355)^3$$

$$x = 1.34 \times 10^{-33} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{solubilité} = 1.34 \times 10^{-33} \text{ mol/L} \times \text{MM}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$$

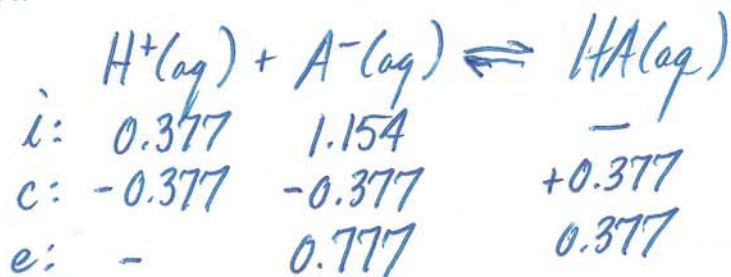
$$= 1.34 \times 10^{-33} \text{ mol/L} \cdot (106.88 \text{ g/mol}) = \underline{1.4 \times 10^{-31} \text{ g/L}}$$

10 points

- (a) (4 points) HA est un acide faible avec une constante de dissociation,  $K_a$ , de  $3.0 \times 10^{-3}$ . On mélange 2.000 L d'une solution 0.577 M en NaA (le sel de sodium de l'anion  $A^-$ ) avec 1.000 L d'une solution 0.377 M en HCl. Calculez le pH de la solution produite (le volume est 3.000 L).
- (b) (6 points) HA est un acide faible avec une constante de dissociation,  $K_a$ , de  $9.0 \times 10^{-9}$ . On a 1.000 L d'une solution tampon 0.433 M en HA et 0.288 M en NaA. À cette solution tampon, on ajoute 0.100 mol de NaOH (le volume ne change pas). Quel est le pH de cette solution avant l'ajout du NaOH? Quel est le pH de cette solution tampon après l'ajout du NaOH?

$$a) n_{A^-} = n_{NaA} = C \times V = (0.577)(2.000) = 1.154 \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = n_{HCl} = C \times V = (0.377)(1.000) = 0.377 \text{ mol}$$

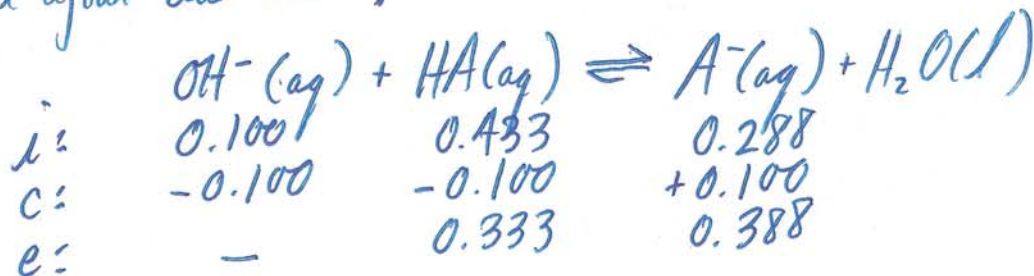


$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = -\log(3.0 \times 10^{-3}) + \log\left(\frac{0.777}{0.377}\right) = \underline{\underline{2.84}}$$

b) avant l'ajout :  $[HA] = 0.433 \text{ M}$  et  $[A^-] = 0.288 \text{ M}$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = -\log(9.0 \times 10^{-9}) + \log\left(\frac{0.288}{0.433}\right) = \underline{\underline{7.87}}$$

$\Rightarrow$  nous avons 1.000 L, donc  $n_{HA} = 0.433 \text{ mol}$  et  $n_{A^-} = 0.288 \text{ mol}$ , donc avec l'ajout du  $OH^-$ :

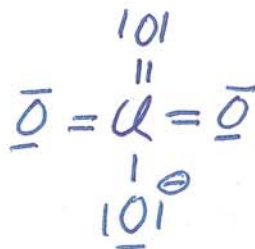


$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = -\log(9.0 \times 10^{-9}) + \log\left(\frac{0.388}{0.333}\right) = \underline{\underline{8.11}}$$

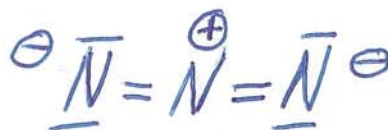
**20 points**

Chacune des questions sur les trois pages suivantes sont pour 1 point.

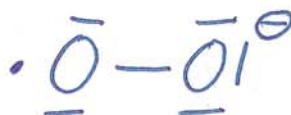
- (1) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{ClO}_4^-$ , incluant les charges formelles (N.B. le Cl est l'atome central).



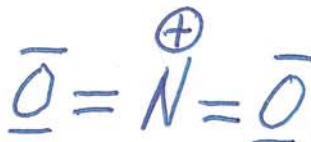
- (2) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{N}_3^-$ , incluant les charges formelles (N.B. la molécule n'est pas cyclique).



- (3) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{O}_2^-$ , incluant les charges formelles.



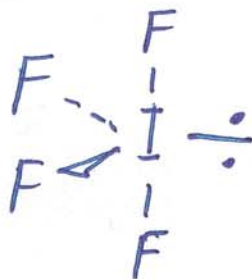
- (4) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{NO}_2^+$ , incluant les charges formelles (N.B. le N est l'atome central).



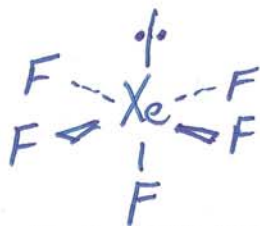
- (5) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{N}_2\text{O}$ , incluant les charges formelles (N.B. un N est l'atome central).



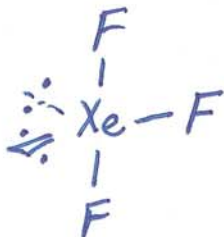
- (6) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{IF}_4^+$  (N.B. le I est l'atome central).



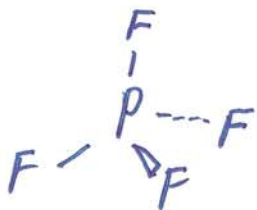
(7) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{XeF}_5^+$  (N.B. le Xe est l'atome central).



(8) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{XeF}_3^+$  (N.B. le Xe est l'atome central).



(9) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{PF}_4^+$  (N.B. le P est l'atome central).



(10) Quelle est l'hybridation du P central dans le  $\text{PF}_2^+$ ?



(11) Quelle est l'hybridation du Xe central dans le  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ?



(12) Quel est l'état d'oxydation du N dans le HNC (N.B. le N est l'atome central, H est le moins électronégatif des trois, tandis que N est le plus électronégatif des trois)?



(13) Dans l'ion  $\text{Br}^-$  (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = -1$  et  $s = -\frac{1}{2}$ ?



(14) Dans l'atome de As (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = +1$ ?

7

(15) Dans l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = 0$ ?

11

(16) Dans l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $l = 0$  et  $s = -1/2$ ?

3

(17) Parmi C, N, O, Si, P, et S, lequel a la plus petite énergie d'ionisation?

Si

(18) Parmi C, N, O, Si, P, et S, lequel a la plus grande énergie d'ionisation?

N

(19) Parmi  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Ar, et  $\text{K}^+$ , lequel a la plus petite énergie d'ionisation?

$\text{S}^{2-}$

(20) Parmi  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Ar, et  $\text{K}^+$ , lequel a le plus petit rayon?

$\text{Na}^+$