

### 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 0.555 M. La concentration de  $A(aq)$  après 200.0 s de réaction est 0.444 M. Quelle est la concentration après 500.0 s de réaction? La température est toujours 25.0°C.
- (b) (5 points) Pour la réaction  $2 A + B + 3 C \rightarrow 2 D + 3 E$ , on obtient le data suivant:

$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	$[C]_0$ (M)	vitesse initiale, $v_0$ (M s <sup>-1</sup> )
0.25	0.20	0.20	0.10
0.25	0.40	0.20	0.10
0.25	0.40	0.40	0.40
0.50	0.40	0.40	0.40
0.50	0.80	0.40	0.40
1.00	0.80	0.80	1.60

Quelle est la loi de vitesse pour cette réaction (SVP calculez la valeur de  $k$  aussi)? Dans quelques mots, que peut-on dire à propos de l'étape lente dans le mécanisme de cette réaction?

a) réajustez les temps par -100.0 s, donc 100.0 s, 200.0 s, et 500.0 s deviennent 0.0 s, 100.0 s, et 400.0 s

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{t} = \frac{\ln\left(\frac{0.555}{0.444}\right)}{100.0} = 0.0022315$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow [A] = (0.555) e^{-(0.002231)(400.0)} = \underline{\underline{0.227 M}}$$

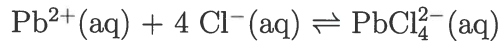
b) par inspection,  $r = k[C]^2$

$$\Rightarrow \text{prenant n'importe quel essai, } k = \frac{v}{[C]^2} = \underline{\underline{2.5 M^{-1} s^{-1}}}$$

$\Rightarrow$  l'étape lente de ce mécanisme implique deux molécules de C

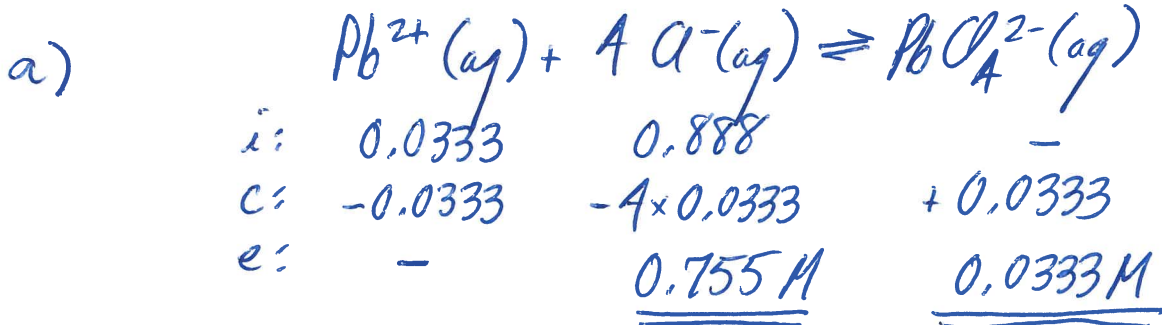
## 10 points

- (a) (5 points) La constante de formation,  $K_f$ , de  $\text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq})$



est  $2.5 \times 10^{15}$ . On dissout 0.0333 mol de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans 1.000 L d'une solution 0.888 M en NaCl. Faites l'approximation que le volume reste fixe à 1.000 L. Quelles sont les concentrations de  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  et  $\text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq})$  à l'équilibre? La température est  $25.0^\circ\text{C}$ .

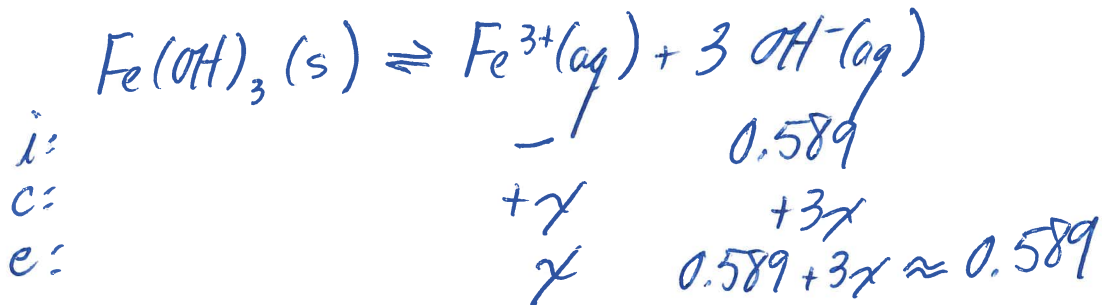
- (b) (5 points) Le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est  $6.0 \times 10^{-38}$ . Calculez sa solubilité (en g/L) dans une solution aqueuse de NaOH qui possède un pH de 13.77. La température est  $25.0^\circ\text{C}$ .



$\Rightarrow$  la réaction inverse se produit et génère un petit montant de  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  qui n'affectera pas les concentrations de  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  et  $\text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq})$

$$2.5 \times 10^{15} = \frac{[\text{PbCl}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{(0.0333)}{(2.5 \times 10^{15})(0.755)^4} = \underline{\underline{4.1 \times 10^{-17} \text{ M}}}$$

b)  $[\text{OH}^{-}]_{\text{initial}} = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-0.23} = 0.589 \text{ M}$



$$6.0 \times 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 \Rightarrow 6.0 \times 10^{-38} = (x)(0.589)^3 \Rightarrow x = 2.94 \times 10^{-37} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{solubilité} = (2.94 \times 10^{-37} \text{ mol/L})(106.88 \text{ g/mol}) = \underline{\underline{3.1 \times 10^{-35} \text{ g/L}}}$$

## 10 points

- (a) (5 points) HA est un acide faible. Une solution 0.777 M en HA(aq) possède un pH de 4.33. À 1.000 L de cette solution 0.777 M en HA(aq), on ajoute 2.000 L d'une solution 0.222 M en NaOH. Quel est le pH de la solution finale? La température est 25.0°C.
- (b) (5 points) La réaction  $A(aq) \rightarrow B(aq)$  est une réaction d'ordre un en A(aq). L'énergie d'activation est 22.2 kJ/mol. La demie-vie est 77.7 s à 25.0°C. Quel temps sera nécessaire pour que la concentration de A(aq) tombe de 0.888 M à 0.222 M à 50.0°C?

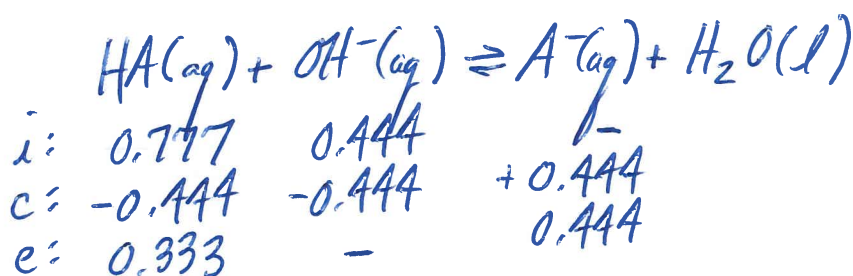
a)  $\Rightarrow$  calculez  $K_a$  pour la solution originale où  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

$\Rightarrow$  pH = 4.33, donc  $[H^+] = [A^-] = 10^{-4.33} = 4.68 \times 10^{-5} M$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(4.68 \times 10^{-5})^2}{0.777} = 2.82 \times 10^{-9} \Rightarrow pK_a = 8.55$$

$\Rightarrow n_{HA} = C \times V = (0.777)(1.000) = 0.777 \text{ mol}$

$\Rightarrow n_{OH^-} = C \times V = (0.222)(2.000) = 0.444 \text{ mol}$



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

$$= 8.55 + \log \left( \frac{0.444}{0.333} \right)$$

$$= \underline{\underline{8.67}}$$

b)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k_{25} = \frac{\ln 2}{77.7} = 0.008921 \text{ s}^{-1}$

$$\ln \left( \frac{k_{50}}{k_{25}} \right) = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \left( \frac{k_{50}}{k_{25}} \right) = \frac{-22200}{8.3145} \left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{298.15} \right) = 0.6928$$

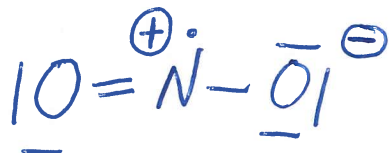
$$\frac{k_{50}}{k_{25}} = e^{0.6928} \Rightarrow k_{50} = k_{25} e^{0.6928} = (0.008921) e^{0.6928} = 0.01784 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \Rightarrow t = \frac{\ln \left( \frac{[A]_0}{[A]} \right)}{k} = \frac{\ln \left( \frac{0.888}{0.222} \right)}{0.01784} = \underline{\underline{77.7 \text{ s}}}$$

## 20 points

Chacune des questions sur les trois pages suivantes vaut 1 point.

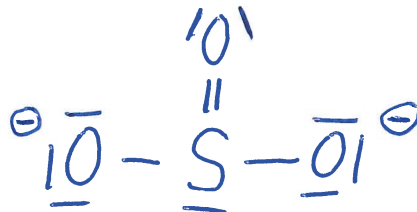
- (1) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{NO}_2$ , incluant les charges formelles (N.B. le N est l'atome central).



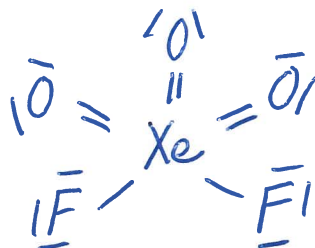
- (2) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{CNO}^-$ , incluant les charges formelles (N.B. le N est l'atome central).



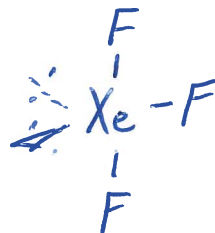
- (3) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{SO}_3^{2-}$ , incluant les charges formelles. (N.B. le S est l'atome central).



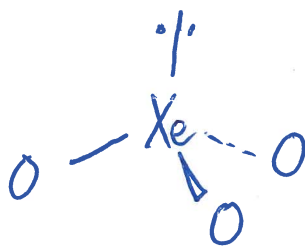
- (4) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ , incluant les charges formelles (N.B. le Xe est l'atome central).



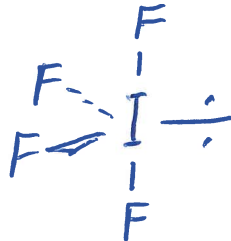
- (5) Dessinez la structure tridimensionnelle de le  $\text{XeF}_3^+$ , (N.B. le Xe est l'atome central).



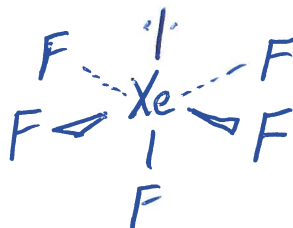
- (6) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{XeO}_3$ , (N.B. le Xe est l'atome central).



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



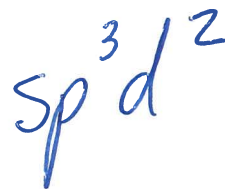
(8) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{XeF}_5^+$  (N.B. le Xe est l'atome central).



(9) Quelle est l'hybridation de l'atome central S dans le  $\text{SO}_2$ ?



(10) Quelle est l'hybridation de l'atome central Xe dans le  $\text{XeF}_4$ ?



(11) Dans le  $\text{CN}^-$ , il y a combien de liaisons  $\sigma$  et combien de liaisons  $\pi$ ? SVP donnez les deux réponses correctes pour recevoir le point.



(12) Quel est l'état d'oxydation du C dans le  $\text{CN}^-$ ?



(13) Quelle est la charge effective vue par un électron de valence dans le  $\text{Si}^{4+}$ ?



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

3

(15) Dans l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $l = 2$  et  $m = +1$ ?

1

(16) Dans l'atome Kr (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $l = 1$ ,  $m = 0$  et  $s = +1/2$ ?

3

(17) Dans l'atome As (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = 0$ ?

15

(18) Parmi  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , lequel a le plus gros rayon?

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

(19) Parmi  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , lequel a la plus grande énergie d'ionisation?

$\text{Al}^{3+}$

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

N