

## 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 0.666 M. La concentration de  $A(aq)$  après 200.0 s de réaction est 0.555 M. À quel temps après le début de la réaction la concentration de  $A(aq)$  sera 0.444 M? 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, $v_0$ ( $M s^{-1}$ )
0.25	0.20	0.20	0.20
0.25	0.40	0.20	0.40
0.25	0.40	0.40	0.80
0.50	0.40	0.40	0.80
0.50	0.80	0.40	1.60
1.00	0.80	0.80	3.20

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 et 200.0 s deviennent 0.0 s et 100.0 s

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{t} = \frac{\ln\left(\frac{0.666}{0.555}\right)}{100.0} = 0.001823 s^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \Rightarrow t = \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)}{k} = \frac{\ln\left(\frac{0.666}{0.444}\right)}{0.001823} = 222 s$$

$\Rightarrow$  on doit maintenant réajuster le temps au vrai zéro du temps (le début de la réaction) en ajoutant 100.0 s  $\Rightarrow t = \underline{\underline{322 s}}$

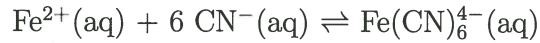
b) par inspection,  $v = k [B][C]$

$\Rightarrow$  prenant n'importe quel essai,  $k = \frac{v}{[B][C]} = 5 M^{-1} s^{-1}$

$\Rightarrow$  l'étape lente implique une molécule de B et une molécule de C

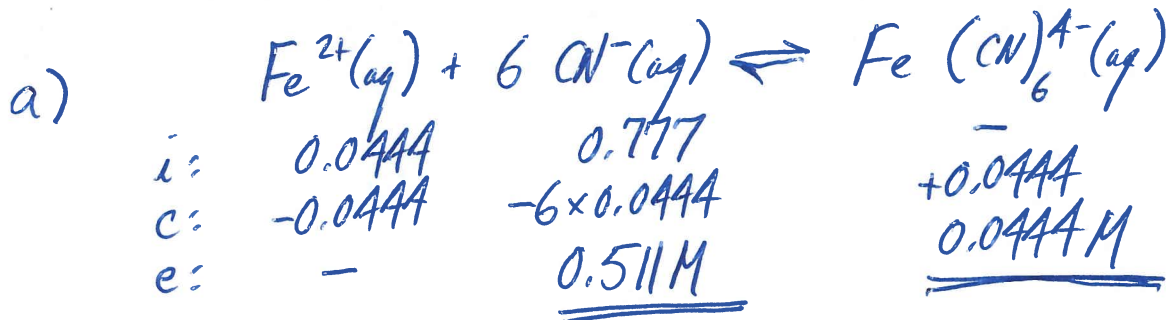
**10 points**

(a) (5 points) La constante de formation,  $K_f$ , de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$



est  $1.0 \times 10^{35}$ . On dissout 0.0444 mol de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  dans 1.000 L d'une solution 0.777 M en NaCN. Faites l'approximation que le volume reste fixe à 1.000 L. Quelles sont les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{CN}^{-}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$  à l'équilibre? La température est 25.0°C.

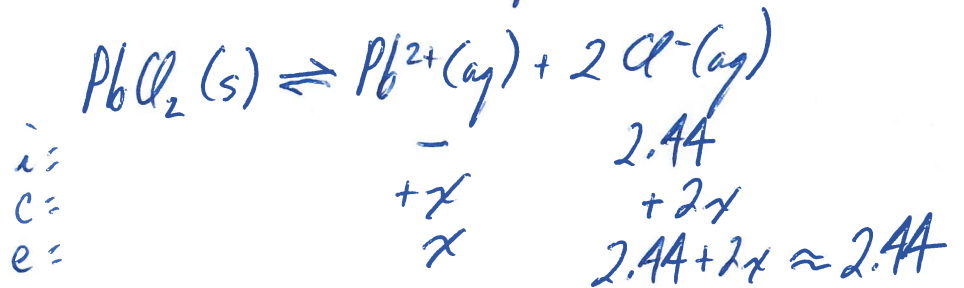
(b) (5 points) Le produit de solubilité de  $\text{PbCl}_2$  est  $4.6 \times 10^{-6}$ . Calculez sa solubilité (en g/L) dans une solution aqueuse 1.22 M en  $\text{CaCl}_2$ . La température est 25.0°C.



⇒ la réaction inverse se produit et génère un petit montant de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  qui n'affectera pas les concentrations de  $\text{CN}^{-}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$

$$1.0 \times 10^{35} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^{-}]^6} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{(0.0444)}{(1.0 \times 10^{35})(0.511)^6} = \underline{\underline{2.5 \times 10^{-35} \text{ M}}}$$

b)  $[\text{Cl}^{-}]_{\text{initial}} = 2 \times 1.22 = 2.44 \text{ M}$  car chaque  $\text{CaCl}_2$  donne 2 ions de  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$



$$4.6 \times 10^{-6} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 \Rightarrow 4.6 \times 10^{-6} = (x)(2.44)^2 \Rightarrow x = 7.73 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

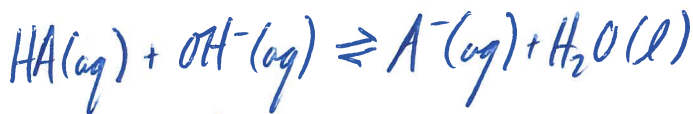
$$\Rightarrow \text{solubilité} = (7.73 \times 10^{-7} \text{ mol/L})(278.1 \text{ g/mol}) = \underline{\underline{2.1 \times 10^{-4} \text{ g/L}}}$$

**10 points**

- (a) (5 points) HA est un acide faible. Une solution 0.888 M en HA(aq) possède un pH de 3.88. À 1.000 L d'une solution 0.888 M en HA(aq), on ajoute 3.000 L d'une solution 0.111 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). La demie-vie est 288 s à 25.0°C. La demie-vie est 233 s à 50.0°C. Quelle est l'énergie d'activation et quelle est la demie-vie à 75.0°C?

a)  $\Rightarrow$  calculez  $K_a$  pour la solution originale où  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$   
 $\Rightarrow$  pH = 3.88, donc  $[H^+] = [A^-] = 10^{-3.88} = 1.32 \times 10^{-4} M$   
 $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(1.32 \times 10^{-4})^2}{(0.888)} = 1.96 \times 10^{-8}$   
 $\Rightarrow pK_a = 7.71$

$\Rightarrow n_{HA} = C \times V = (0.888)(1.000) = 0.888 \text{ mol}$   
 $n_{OH^-} = C \times V = (0.111)(3.000) = 0.333 \text{ mol}$



i:	0.888	0.333	-
ii:	-0.333	-0.333	+0.333
iii:	0.555	-	0.333

$\Rightarrow$  pH =  $pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$   
 $= 7.71 + \log(0.333/0.555)$   
 $= \underline{\underline{7.49}}$

b)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow k_{25} = \ln 2 / 288 = 0.002407 \text{ s}^{-1}$   
 $k_{50} = \ln 2 / 233 = 0.002975 \text{ s}^{-1}$

$\ln(k_2/k_1) = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow E_a = \frac{-R \ln(k_2/k_1)}{(1/T_2 - 1/T_1)} = \frac{-8.3145 \ln\left(\frac{0.002975}{0.002407}\right)}{(1/323.15 - 1/298.15)} = 6789 \text{ J}$   
 $= \underline{\underline{6.79 \text{ kJ}}}$

$\ln(k_3/k_1) = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{-6789}{8.3145} \left( \frac{1}{348.15} - \frac{1}{298.15} \right) = 0.3933$

$k_3/k_1 = e^{0.3933} \Rightarrow k_3 = k_1 e^{0.3933} = (0.002407) e^{0.3933} = 0.003567 \text{ s}^{-1}$

$\Rightarrow$  à 75°C,  $t_{1/2} = \ln 2 / k_3 = \ln 2 / 0.003567 = \underline{\underline{194 \text{ s}}}$

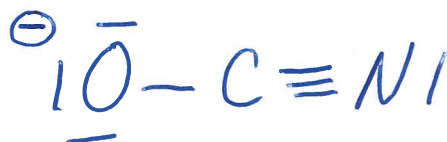
## 20 points

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

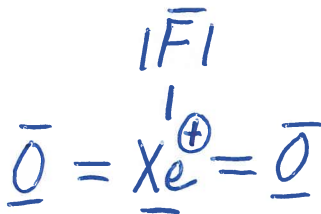
- (1) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{O}_2^-$ , incluant les charges formelles.



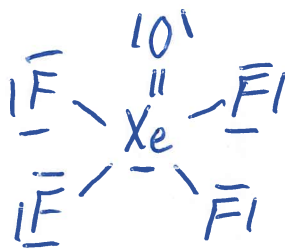
- (2) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{OCN}^-$ , incluant les charges formelles (N.B. le C est l'atome central).



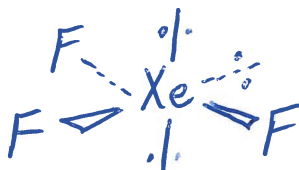
- (3) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{XeO}_2\text{F}^+$ , incluant les charges formelles. (N.B. le Xe est l'atome central).



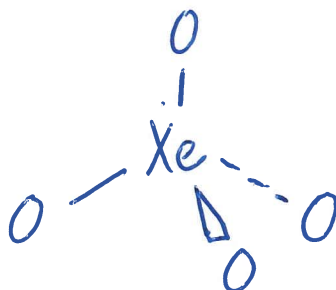
- (4) Donnez une structure de Lewis raisonnable pour le  $\text{XeOF}_4$ , incluant les charges formelles (N.B. le Xe est l'atome central).



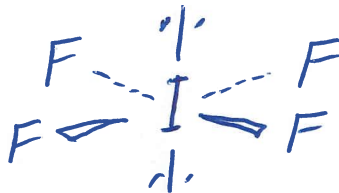
- (5) Dessinez la structure tridimensionnelle de le  $\text{XeF}_3^-$ , (N.B. le Xe est l'atome central).



- (6) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{XeO}_4$ , (N.B. le Xe est l'atome central).



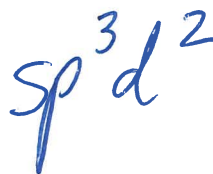
(7) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{IF}_4^-$  (N.B. le I est l'atome central).



(8) Dessinez la structure tridimensionnelle du  $\text{IF}_3$  (N.B. le I est l'atome central).



(9) Quelle est l'hybridation de l'atome central I dans le  $\text{IF}_5$ ?



(10) Quelle est l'hybridation de l'atome central Xe dans le  $\text{XeO}_3$ ?



(11) Dans le  $\text{N}_3^-$  (cette molécule n'est pas cyclique), 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 N dans le  $\text{CN}^-$ ?



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



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

6

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

11

(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  $m = -1$ ?

7

(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 petit rayon?

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

(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 petite énergie d'ionisation?

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

(20) Parmi N, O, F, P, S, et Cl, lequel a la plus petite énergie d'ionisation?

S