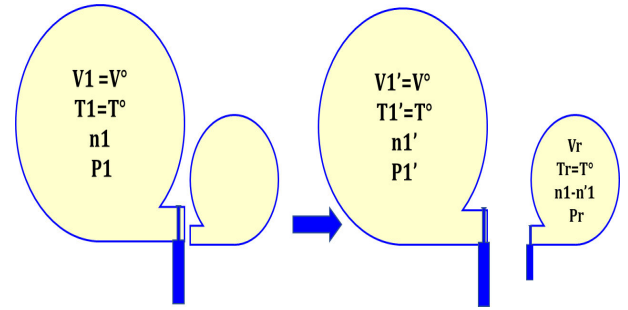


2.1 Un gaz parfait à une pression de 650 mmHg occupe un ballon de volume inconnu. On retire une certaine quantité de gaz qui occupent 1,52 cm³ à une pression de 1 atmosphère. La pression du gaz résiduel dans le ballon est de 600 mmHg. En supposant que toutes les mesures ont été faites à la même température, calculer le volume du ballon.

Solution

Le gaz est caractérisé par son volume, sa pression et une quantité de gaz. Après expulsion d'une certaine quantité dans le même volume, il a une nouvelle pression et une nouvelle quantité. Le gaz expulsé est aussi caractérisé par les mêmes paramètres. On a 3 états différents : initial (x1), final (x'1) et résiduel (Xr), la loi des gaz parfaits nous permet de poser trois équations une pour chaque état, on peut établir des égalités entre les équations, éliminer la température, étant donné que celle-ci est constante et mettre en évidence le volume du ballon qui est le même pour l'état initial et final :



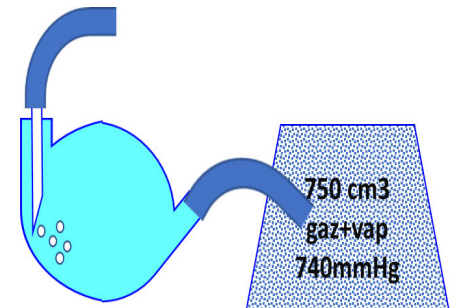
$$(1) n_1 R = \frac{P_1 V_1}{T_1}, (2) n'_1 R = \frac{P'_1 V'_1}{T'_1}, (3) n_r R = \frac{P_r V_r}{T_r} = (n_1 - n'_1) R = (1)(2) > (3) \frac{P_1 V_1}{T_1} - \frac{P'_1 V'_1}{T'_1}$$

$$P_r V_r = P_1 V_1 - P'_1 V'_1 = V_1 (P - P'_1) \Rightarrow V_1 = \frac{P_r V_r}{\Delta P} = \frac{760 * 1.52}{50} [cm^3] = 23.1 [cm^3]$$

2.2 On fait barboter dans de l'eau à 25° de l'azote gazeux que l'on recueille ensuite dans un récipient dont le volume est de 750 cm³. On trouve que la pression totale du gaz, saturé de vapeur d'eau, est de 740 mmHg à 25°. La pression de vapeur de l'eau à cette température est de 24 mmHg. Combien de moles d'azote y a-t-il dans le récipient ?

Solution

On applique la loi des gaz parfaits et la loi de Dalton qui stipule que la pression totale d'un mélange de gaz est la somme des pressions partielles des composés. Comme on cherche la quantité d'azote, on doit déterminer la pression de l'azote donnée par différence selon la loi de Dalton, les autres paramètres du gaz étant connus, on peut alors simplement calculer sa quantité.



$$n = \frac{(P_t - P_{vap}) V_{gaz}}{R * T} = \frac{\left(\frac{740-24}{760}\right) [atm] * 0.75 [L]}{0.08205 [L.atm/mole.K] * (25 + 273.15) [K]} = 2.88.10^{-3} [moles]$$

2.3 Lorsqu'on vaporise 2,96 g de chlorure mercurique dans un ballon de 1L à 680° K, pression à 458 mmHg. Quelles sont la masse et la formule moléculaire de la vapeur de chlorure mercurique ?

Solution

On applique l'équation des gaz parfaits dans laquelle l'inconnue est la quantité de chlorure mercurique. On peut considérer que la masse moléculaire du composé le plus simple est de l'ordre 250 g/mole, la quantité de gaz est donc au plus d'environ 0.01 molaire, ce qui nous permet de considérer à priori ce gaz réel comme un gaz parfait. En effet, les constantes de Van der Waals pour ce composé n'étant pas aisément disponibles, en prenant pour référence celles du mercure et du chlorure de titane, on obtient des différences négligeables entre pressions et volumes réels et parfaits, puisque les valeurs de ces paramètres sont de l'ordre de 1 et la différence < 1 %.

<i>Compos</i>	$\frac{n^2 a}{V^2} [atm]$	$nb [L]$	$(P + \frac{n^2 a}{V^2}) \approx P [atm]$	$(V - nb) \approx V [L]$
<i>Hg</i>	0.0006	0.0001	0.6	1
<i>SnCl4</i>	0.003	0.0017	0.6	1

Connaissant la quantité du composé et les masses moléculaires de ses constituants, on peut à nouveau selon la règle des proportions simples déterminer la formule moléculaire.

$$n_{Hg_x Cl_y} = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{458}{760} [at.] * 1 [L]}{0.082 [\frac{L \cdot atm}{mole \cdot K}] * 680 [K]} = 0.011 [m.] \Rightarrow Mm_{Hg_x Cl_y} = \frac{m}{n} = 274.048 [g/m.]$$

$$Mm_{Hg} = 200.59 [g/m.] \Rightarrow yMCl = (274.07 - 200.59) [g/mole] = 73.48 [g/mole]$$

$$Mm_{Hg} \approx 2 * 35.543 [g/mole] = 2 * MatCl \text{ Le rapport } 1 : 2 \text{ conduit à } \underline{\text{La formule moléculaire } HgCl_2}$$

2.4 L'éthylène gazeux, C2H4, réagit avec l'hydrogène gazeux en présence d'un catalyseur de platine pour former l'éthane, C2H6, d'après



Un mélange de C2H4 et d'un excès de H2 a une pression de 52 mmHg dans un récipient de volume inconnu. Après avoir fait passer le gaz sur un catalyseur de platine, sa pression est de 34 mmHg dans le même récipient et à la même température. Quelle fraction des molécules du mélange original représentait de l'éthylène ? (Deux solutions proposées, en a, la pression après catalyse est celle de l'éthane et de l'hydrogène en excès, en b, la valeur donnée correspond uniquement à la pression de l'éthane)

Solution a

Selon la loi de Gay-Lussac, des volumes égaux de gaz contiennent des quantités égales de molécules. Si l'hydrogène est équimolaire à l'éthylène, on a 1 mole d'éthylène réagissant avec 1 mole d'hydrogène pour donner 1 mole d'éthane. Chaque molécule d'éthylène est source d'une molécule d'éthane. La température et le volume étant constants, on aurait donc 2 moles de gaz se transformant en 1 mole et le rapport de quantité, deux, serait égal au rapport de pression, selon la loi de Dalton.

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_r}{n_r} = \frac{P_p}{n_p} \Rightarrow \frac{P_r}{P_p} = \frac{n_r}{n_p} = \frac{2}{1}$$

Or dans l'expérience le mélange comporte une quantité d'hydrogène en excès, mais les volumes étant constants, la loi de Dalton s'applique également avec l'hydrogène en excès, l'équation nous donne alors :

$$\frac{RT}{V} = \frac{P_r}{n_r + n_{exc}} = \frac{P_p}{n_p + n_{exc}} = \frac{52[mmHg]}{2 + n_{exc}} = \frac{34[mmHg]}{1 + n_{exc}} \Rightarrow n_{exc} = 0.88[moles]$$

$$\frac{frac_{\text{éthylène}}}{n_r + n_{exc}} = \frac{n_r}{n_r + n_{exc}} = \frac{2}{2 + .88} = 69.25\%$$

Solution b

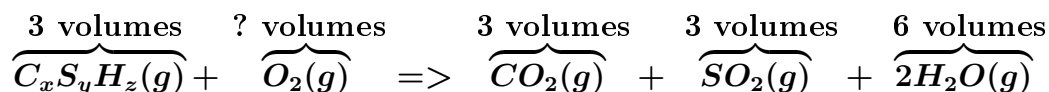
Dans l'exemple 2.6 du cours, on avait une réaction partielle où le PCl_5 se transformait en partie en PCl_3 et Cl_2 . La pression étant proportionnelle de la quantité de gaz, celle de PCl_5 après transformation partielle était diminuée de la pression de Cl_2 . On pourrait l'interpréter comme suit ; admettons que 10 molécules exercent 1 unité fictive de pression, si sur 100 molécules de PCl_5 , 10 étaient transformées, restant 90, alors la pression serait réduite de 1, correspondant à 10 molécules de Cl_2 formées et du fait de l'équimolarité, la pression de Cl_2 étant égale à celle de PCl_3 . La pression totale était alors de $PCl_5 + PCl_3 + PCl_2 + PCl_2$. Ici on a une réaction inverse de combinaison, mais la transformation étant ici complète. Cependant le raisonnement est le même ; tout l'éthylène se transforme en méthane, donc la pression partielle du méthane est celle de l'éthylène. Ici on a les pressions de ces deux gaz surajoutés d'excès d'hydrogène, mais comme cet excès est le même, on obtient la même égalité. Par ailleurs, comme les pressions étant proportionnelles aux moles, on obtient ;

$$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4(g) + H_2(g) \Rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g) \text{ en excès} \\ P_{\text{éthyl}} + P_{\text{excèshydr}} = P_{\text{éthyl}} + P_{\text{excèshydr}} \Rightarrow P_{\text{éthyl}} = P_{\text{éthyl}} = 34[mmHg] \\ P_{\text{éthyl}} + P_{\text{réhydr}} + P_{\text{excèshydr}} = 52[mmHg] = P_{\text{éthyl}} + P_{\text{réhydr}} + P_{\text{excèshydr}} \\ \frac{n_{\text{éthyl}}}{n_{\text{total}}} = \frac{P_{\text{éthyl}}}{P_{\text{éthyl}} + P_{\text{réhydr}} + P_{\text{excèshydr}}} = \frac{34}{52} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{frac_{\text{éthyl}}}{n_{\text{total}}} = 65.38\%$$

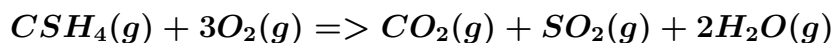
Rem. : la différence des fractions s'explique, comme indiqué après l'intitulé de l'exercice, par le fait que dans le premier cas on prend la valeur de 34 mmHg pour le mélange éthane et excès d'hydrogène, dans le second cas que de l'éthane, étant donné que l'information n'est pas précise.

2.5 On brûle dans l'oxygène un composé qui ne contient que du carbone, de l'hydrogène et du soufre dans des conditions telles que les volumes de chacun des réactifs et des produits puissent être mesurés à la même température et à la même pression. On trouve que trois volumes de composé donne trois volumes de CO_2 , trois volumes de SO_2 et 6 volumes de vapeur d'eau. Quel est le volume d'oxygène requis par la combustion ? Quelle est la formule composée ? Est-ce sa formule brute ou moléculaire ?

La réaction de combustion du composé s'effectue à température et pression constantes. Les volumes sont donc uniquement proportionnels aux quantités, écrivons la réaction de combustion, en posant arbitrairement que 3 volumes correspondent à 1 mole :

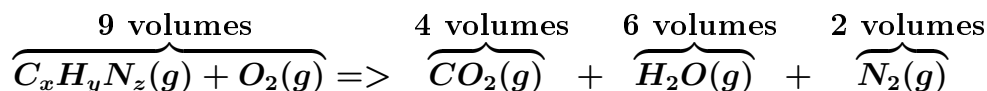


Les atomes d'oxygènes dans les produits ne provenant que de l'oxygène du réactif, on doit trouver le même nombre, c'ad 6, donc le nombre de mole d'oxygène est de 3. Comme nous avons posé que 3 volumes correspondent à 1 mole, le volume d'oxygène est de 9, correspondant à 3 moles.

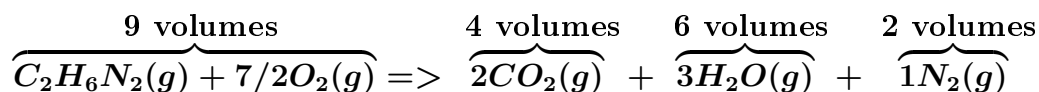


On retrouve le nombre de carbone, hydrogène et soufre dans le réactif à partir de leur nombre dans les produits, La formule moléculaire est donc : CSH₄ qui est la formule brute ; on ne peut pas simplifier cette formule mais multiplier par un facteur entier 2 donnant un composé organique CH₃-SH-SH-CH₃ théoriquement stable selon la règle de l'octet mais non observé en comparaison du composé CH₃-S=S-CH₃.

2.6 On mélange un composé gazeux ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote avec juste la quantité requise d'oxygène pour la combustion complète en CO₂, H₂O et N₂. La combustion de 9 volumes du mélange gazeux produit 4 volumes de CO₂, 6 volumes de vapeur d'eau et 2 volumes de N₂, tous à la même température et à la même pression. Combien de volumes d'oxygène sont-ils nécessaires pour la combustion ? Quelle est la formule moléculaire du composé ?



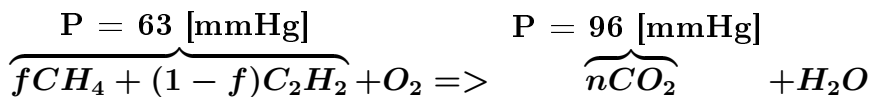
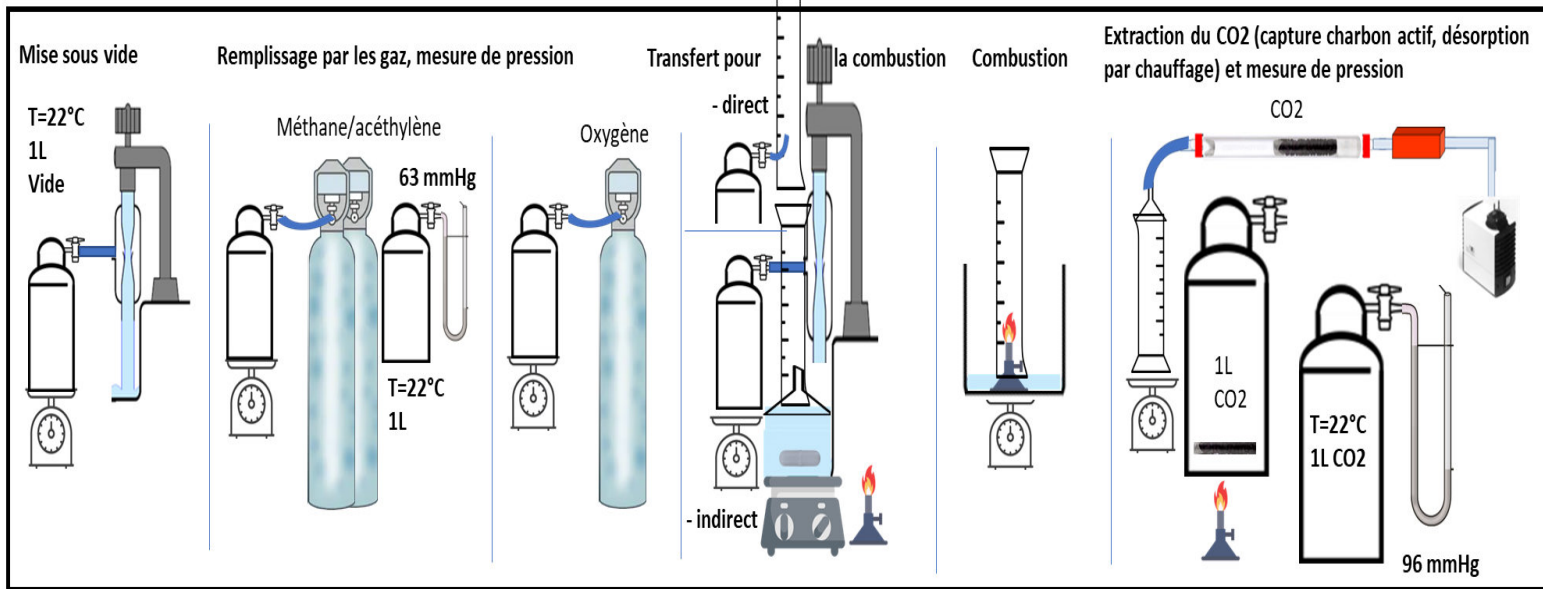
La réaction de combustion du composé s'effectue à température et pression constantes. Les volumes sont donc uniquement proportionnels aux quantités, réécrivons la réaction de combustion, en posant arbitrairement que 2 volumes correspondent à 1 mole. On a alors nécessairement selon la règle des proportions 7 moles d'atomes d'oxygène, 2 de carbones, 6 d'hydrogène et 2 d'azote :



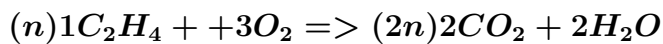
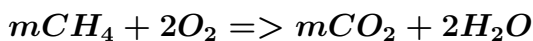
C₂H₆N₂ , est la formule moléculaire.

2.7 Un mélange de méthane, CH_4 , et d'acétylène, C_2H_2 , occupent un certain volume à une pression total de 63mmHg. On brûle le mélange en CO_2 et H_2O . On recueille seulement le CO_2 et l'on trouve que sa pression est de 96 mm de mercure dans le même volume et à la même température que le mélange initial. Quelle fraction du gaz était du méthane ?

Illustration: méthode théorique de combustion (syst. fermé) & mesures de pression, nécessite notamment 1 calcul de limite quantitative < 1mmole (! la solubilité de C_2H_4 est de ~1g/L d'eau)



Comme la composition du mélange n'est pas dans un rapport 1 :1, il vaut mieux considérer les réactions de manière indépendante ; on a 2 réactions produisant des quantités différentes de gaz carbonique (on se permet d'équilibrer l'équation pour une meilleure compréhension , bien que l'équilibrage ne soit pas encore intégralement abordé dans le cours) :



Dans la combustion de méthane, une quantité m de méthane donne exactement une même quantité m de gaz carbonique, dans celle de l'acétylène , une quantité n donne 2n CO_2 . On peut appliquer la loi des gaz parfait au mélange et au gaz carbonique les pressions étant mesurées aux mêmes volumes et températures initiaux et finaux, on a alors :

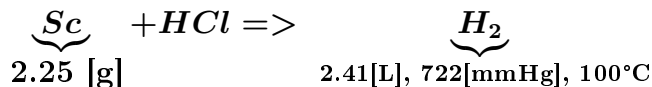
$$V_{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_2} = V_{\text{CO}_2} \Rightarrow \frac{(m+n)RT}{P_{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{(m+2n)RT}{P_{\text{CO}_2}} \Rightarrow$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{(m+2n)}{m+n} = \frac{m}{m+n} + 2\frac{n}{m+n} = fr_{Me} + 2(1-fr_{Me}) \Rightarrow$$

$$fr_{Me} = 2 - \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_2}} = 2 - \frac{96}{63} = \frac{126-96}{63} = 0.476$$

2.8 Le scandium (Sc) métallique réagit avec un excès d'acide chlorhydrique pour produire de l'hydrogène gazeux. On trouve que 2.25g de scandium libèrent 2.41 L d'hydrogène mesuré à 100°C et à une pression de 722 mmHg. Calculer le nombre de moles de H₂ libéré, le nombre de moles de scandium consommé et écrire l'équation globale de la réaction qui s'est produite.

Solution



Appliquons la loi des gaz parfaits pour H₂ et calculons la molarité de Sc, connaissant sa masse molaire, sachant que le scandium est le facteur limitant, il est supposé être entièrement consommé ;

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P.V}{R.T} = \frac{\frac{722}{760}[\text{atm}] * 2.41[\text{L}]}{0.0821[\frac{\text{L.atm}}{\text{mole.}}] * 373.15[^\circ]} = 0.075[\text{moles}] \quad n_{\text{Sc}} = \frac{m}{M} = \frac{2.25[\text{g}]}{44.96[\text{g/mole}]} = 0.05[\text{moles}]$$

Le rapport de quantité de scandium et de dihydrogène étant de 2 à 3 : $\frac{n_{\text{Sc}}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{0.05}{0.075} = \frac{2}{3} \Rightarrow$

La réaction globale équilibrée est : $2\text{Sc} + 6\text{HCl} \Rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{ScCl}_3$

Pour la formule de ScCl₃ , voir nombre d'oxydation chapitres ultérieurs

2.9 On prépare un mélange d'hydrogène et d'hélium de telle façon que le nombre de collisions de molécules de chaque gaz sur les parois par unité de temps soit le même. Quel est le gaz dont la concentration est la plus élevée ?

Le nombre total de collision pour N molécules est donnée par l'équation : $Nc/4V$, avec c étant la vitesse moléculaire moyenne, $N = n * N_A$ et V le volume, la formule a été déterminé au chapitre dérivation de la Loi de Boyle Mariotte. On a un rapport des deux gaz étant égal à l'unité. Par ailleurs, les deux gaz étant mélangés et à la même température, leurs énergies cinétiques étant la même, donc les vitesses des molécules étant inversement proportionnelles aux racines des masses, ce qui revient au même aux racines de leurs masses molaires, les équations donnent :

$$1 = \frac{\text{tauxcoll}_{\text{H}_2}}{\text{tauxcoll}_{\text{He}}} = \frac{\frac{N_{\text{H}_2} * c_{\text{H}_2}}{4V}}{\frac{N_{\text{He}} * c_{\text{He}}}{4V}} = \frac{n_{\text{H}_2} * \cancel{N_A} * c_{\text{H}_2}}{\underbrace{n_{\text{He}} * \cancel{N_A} * c_{\text{He}}}_{m_{\text{H}_2} c_{\text{H}_2}^2 = m_{\text{He}} c_{\text{He}}^2}} = \frac{n_{\text{H}_2} * \sqrt{m_{\text{He}}}}{n_{\text{He}} * \sqrt{m_{\text{H}_2}}} = \frac{n_{\text{H}_2} * \sqrt{\frac{M_{\text{mol}_{\text{He}}}}{\cancel{N_A}}}}{n_{\text{He}} * \sqrt{\frac{M_{\text{mol}_{\text{H}_2}}}{\cancel{N_A}}}} \Rightarrow$$

$$n_{\text{He}} = n_{\text{H}_2} * \frac{\sqrt{M_{\text{mol}_{\text{He}}}}}{\sqrt{M_{\text{mol}_{\text{H}_2}}}} = n_{\text{H}_2} * \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} * n_{\text{H}_2}$$

$n_{\text{He}} = \sqrt{2} * n_{\text{H}_2}$ L'hélium est à plus grande concentration.

2.10 Un bon vide obtenu dans un appareil ordinaire de laboratoire correspond à 10^{-6} mmHg de pression à 25°C . Calculer le nombre de molécules par cm^3 dans ces conditions.

Posons l'équation des gaz parfaits qui a ici d'autant plus de validité que la pression est très faible. Extrayons d'abord le rapport de molarité par litre, on calcule ensuite le nombre de molécules sachant qu'une mole correspond à N_A molécules :

$$n_V = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{\frac{0.000001}{760} [\text{atm}]}{0.08205 [\text{atm.L./moles.K}] (273.15 + 25) [\text{K}]} = 5.37 * 10^{-11} \left[\frac{\text{moles}}{\text{dm}^3} \right]$$

$$\text{molécules /dm}^3 = n_V * N_A / 1000 \text{cm}^3 = 5.37 * 10^{-11} [\text{moles/dm}^3] * \frac{6.0229 * 10^{23} [\text{mol.}]}{1000 [\text{cm}^3/\text{dm}^3]}$$

$$\text{qté} = 32.4 * 10^9 \left[\frac{\text{molécules}}{\text{cm}^3} \right]$$
