

Chapitre 4. Liquides et solutions

4.1 Quelle est la molalité et la molarité d'une solution d'éthanol C₂H₅OH dans l'eau si la fraction molaire d'éthanol est 0.05 ? Supposer que la densité de la solution est 0.997 g/ml.

Solutions

On substitue les quantités dans la fraction molaire par les masses / masses molaires. On obtient ainsi le rapport de masse d'éthanol- solvant, donc la masse de soluté par gr de solvant. En divisant par la masse moléculaire de l'éthanol et multipliant par 1000, on obtient la molarité par kilogramme de solvant, donc la molalité ;

$$(1) f_{molEt} = \frac{\frac{m_{Et}}{M_{Et}}}{\frac{m_{Et}}{M_{Et}} + \frac{m_{Eau}}{M_{Eau}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{Eau} \cdot M_{Et}}{M_{Eau} \cdot m_{Et}}} = \frac{5}{100} \Rightarrow 5 + 5 \cdot \frac{m_{Eau} \cdot M_{Et}}{M_{Eau} \cdot m_{Et}} = 100 \Rightarrow$$

$$(2) \frac{m_{Et}}{m_{Eau}} = \frac{5}{95} \cdot \frac{M_{Et}}{M_{Eau}} = \frac{5}{95} \cdot \frac{46.07}{18.02} = 0.1345 \Rightarrow \underline{m} = \frac{1000}{M_{Et}} \frac{m_{Et}}{m_{Eau}} = \underline{2.92[molal]}$$

La densité de la solution étant donné, comme nous cherchons la quantité de soluté pour 1L de solution, il faut calculer la masse effective de solution dans laquelle une fraction de soluté est dissoute. La molalité nous a permis de connaître la quantité de soluté nécessaire à former la solution contenant 1kg de solvant. On peut donc employer le rapport de masses entre les deux à appliquer dans l'équation de la distribution de masse effective.

$$m_{solution} = m_{Et} + m_{eau} = \rho \cdot 1000ml = 997[g] \xRightarrow{\cdot \frac{1}{m_{Et}}} 1 + \frac{m_{Eau}}{m_{Et}} = \frac{977}{m_{Et}} \xRightarrow{(2)} 1 + 7.4317 = \frac{977}{m_{Et}} \Rightarrow$$

$$m_{Et} = 118.24g \Rightarrow n_{Et} = \frac{m_{Et}}{M_{Et}} = 2.566[moles] \text{ quantité dans 1L de solution } \Rightarrow \underline{c_{sol} = 2.566[M]}$$

4.2 L'acide nitrique concentré contient 69% en poids de HNO₃ et a une densité de 1.41 g/ml à 20°C. Quel volume et quel poids d'acide nitrique concentré seront nécessaires pour préparer 100 ml d'acide 6M ?

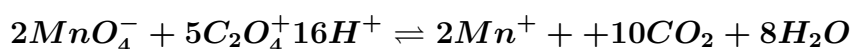
Solution

On calcule la quantité d'acide pur nécessaire à former 0.1L-6M, nous permettant de connaître la quantité d'acide concentré nécessaire. La densité de la solution étant donnée, il suffit de convertir en volume la quantité trouvée.

$$n_{HNO_3} = v_{HNO_3} \cdot c_{HNO_3} = 0.6[moles] \Rightarrow m_{HNO_3} = n_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3} = 0.6 \cdot 63.01 = 37.8g \Rightarrow$$

$$m_{Ac.ctr.} = \frac{m_{HNO_3}}{0.69} = 54.79g \Rightarrow V_{Ac.ctr.} = \frac{\rho}{m_{Ac.ctr.}} = 38.86[ml]$$

4.3 Calculer combien de millilitres de KMnO₄ 0.10M seront nécessaires pour réagir complètement avec 0.01 mole d'ions oxalate, C₂O₄⁼, d'après l'équation :



Solution

Le permanganate et l'oxalate sont dans un rapport stoechiométrique de 2/5. Connaissant la quantité de réactif oxalate, on calcule celle nécessaire en permanganate. Un rapport de proportionnalité nous permet de trouver le volume de permanganate à 0.1M nécessaire pour une réaction complète.

$$\frac{n_{perm}}{n_{oxal}} = \frac{2}{5} \Rightarrow n_{perm} = \frac{2 \cdot n_{oxal}}{5} = 0.04[moles] \Rightarrow V_{perm} = \frac{n_{perm}}{C_{solperm}} = 0.04[L] = 40[ml]$$

4.4 Une solution pesant 100 g contient 10g de NaCl. La densité de la solution est 1.071 g/ml. Quelles sont la molalité et la molarité de NaCl ?

Solution

On dispose d'emblée de la quantité de masses de soluté et solvant pour former la solution, ce rapport rapporté à 1000g nous donne directement la molalité ;

$$mol_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{eau}} \cdot \frac{1000}{M_{NaCl}} [molal] = \frac{10}{(100 - 10)} \cdot \frac{1000}{58.44} [molal] = 1.9[molal]$$

La densité de la solution nous permet de connaître le volume de solution. On rapporte la quantité de soluté à 1000ml de solution, on obtient alors la molarité en convertissant par ailleurs la masse en mole.

$$V_{sol} = \frac{m_{sol}}{\rho_{sol}} = 93.37[ml] \quad C_{NaCl} = n_{st} \cdot \frac{1000}{V_{sol}} = \frac{m_{sol}}{M_{sol}} \cdot \frac{1000}{V_{sol}} = \frac{10 \cdot 1000}{58.44 \cdot 93.37} = 1.83[M]$$

4.5 Le point d'ébullition d'une solution formée de 0.402g de naphtalène, C₁₀H₈, dans 26.6 g de chloroforme est de 0.455°C plus élevé que celui du chloroforme pur. Quelle est la constante molale d'élévation du point d'ébullition du chloroforme ?

Solution

Appliquons la formule de relation entre la différence de point d'ébullition et molalité de la solution, on calcule au paravent la molalité, en ajustant à 1000g de solvant chloroforme le rapport de quantité entre soluté et solvant

$$mol = \frac{m_{napht.}}{M_{napht.}} \cdot \frac{1000}{m_{chlor.}} = \frac{0.402}{128.1702} \cdot \frac{1000}{26.6} = 0.118[m] \quad K_{éb.} = \frac{\Delta T}{m} = 3.859[^\circ K \cdot kg/mole]$$

4.6 La pression de vapeur d'une solution aqueuse diluée est 23.45 mm à 25°C, tandis que la pression de vapeur de l'eau pure à cette température est 23.76 mm. Calculer la concentration molaire du soluté et utiliser la valeur qui se trouve dans les tables de Kéb de l'eau pour prédire le point d'ébullition de la solution.

Solution

On considère qu'il n'y a pas d'échange de chaleur lors de la dissolution du soluté et la pression de vapeur de la solution est donc proportionnelle à la pression du solvant pur. Le rapport de la différence de pression à la

pression du solvant pur est proportionnelle à la fraction molaire (Loi de Raoult). La fraction molaire obtenue nous permet de calculer la molalité en rapportant la quantité de soluté pour 1000g de solvant. Puis connaissant la constante d'ébullition de l'eau, on applique la formule de la relation entre abaissement de point d'ébullition et la molalité du soluté, pour trouver celui-là.

$$\Delta P = fr.P_0 \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_{sté}}{n_{sté} + n_{solv}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{solv}}{n_{sté}}} \quad mol = \frac{n_{sté}}{n_{solv}} \cdot \frac{1000}{M_{solv}} \Rightarrow \frac{n_{solv}}{n_{sté}} = \frac{1000}{mol M_{solv}}$$

$$\Delta P \cdot \left(1 + \frac{1000}{mol M_{solv}}\right) = P_0 \Rightarrow mol = \frac{1000}{M_{solv} \cdot \left(\frac{P_0}{\Delta P} - 1\right)} = 0.302[molal]$$

$$\Delta T = K_{éb. eau} \cdot m = 0.51 * 0.305[^\circ K] = 0.155[^\circ K]$$

4.7 Quel poids d'éthylène glycol, C₂H₆O₂, doit être contenu dans 1000g de solution aqueuse pour abaisser le point de congélation à -10°C

Solution

On applique la formule de la relation entre abaissement de point de fusion et la molalité du soluté, on ajuste la quantité de soluté pour 1000g de solution.

$$m = \frac{\Delta T}{K_{cong}} = \frac{10}{1.86} = 5.37[molal] \Rightarrow m_{éth.gly} = n_{éth.gly} \cdot M_{éth.gly} = 5.37.62.07[g] = 333.7[g]$$

$$m_{tot} = m_{éth.gly} + m_{solv} = 333.7 + 1000[g] = 1333.7[g] \quad fr_{éth.1000g solut} = \frac{m_{éth.gly}}{m_{tot}} \cdot 1000 = 250.2[g]$$

4.8 Lorsqu'on dissout 1g de soufre dans 20g de naphthalène, la solution résultante se congèle à 1.28°C plus bas que le naphthalène pur. Quel est la masse moléculaire du soufre ?

Solution

On applique la formule de la relation entre abaissement de point de fusion et la molalité du soufre. Connaissant la proportion de soufre au naphthalène, on peut calculer la quantité molaire de soufre et ainsi sa masse moléculaire, seule inconnue.

$$m = \frac{\Delta T}{K_{cong}} = \frac{1.28}{6.8} = 0.18823[molal] \Rightarrow fr_S = \frac{20}{1000} \Rightarrow n_S = fr_{napht} \cdot m = 0.0037[moles] \Rightarrow$$

$$M_S = \frac{m_S}{n_S} = 265.62[g/mole] \quad \text{ce qui doit correspondre à S8} \Rightarrow M_S = 33.2[g/mole]$$

4.9 La constante d'abaissement du point de congélation pour le chlorure mercurique, HgCl_2 , est 34.3. Pour une solution formée de 0.849g de chlorure mercureux (formule empirique HgCl) dans 50 g de HgCl_2 , l'abaissement du point de congélation est de 1.24°C . Quel est la masse moléculaire du chlorure mercureux dans cette solution ? Quelle est sa formule moléculaire ?

Solution

On procède comme pour l'exercice précédent, on applique la formule de la relation entre abaissement de point de fusion et la molalité du chlorure mercureux. On a la quantité du chlorure mercureux pour 1000g de solution, la quantité effective de HgCl_2 dans la solution qui nous permet d'ajuster à la fraction effective de chlorure mercureux, seule reste inconnue la masse moléculaire du chlorure mercureux ;

$$m = \frac{\Delta T}{K_{\text{cong}}} = \frac{1.24}{34.3} = 0.036[\text{molal}] \Rightarrow fr_{\text{HgCl}_2} = \frac{50}{1000} \Rightarrow n_{\text{chl.merc.}} = fr_{\text{HgCl}_2} \cdot m = 0.0018[\text{moles}]$$

$$M_S = \frac{m_{\text{chl.merc.}}}{n_{\text{chl.merc.}}} = 469.7[\text{g/mole}] \quad \text{la masse moléculaire de Hg est d'environ 200, celle de Cl 35.5} \Rightarrow$$

la MM trouvée correspond à deux fois la masse des deux atoms, donc, formule moléculaire : Hg_2Cl_2

4.10 On fait barboter lentement 10 l d'air sec dans de l'eau à 20°C et la perte de poids du liquide est de 0.172 g. En supposant qu'ils se forment 10 l de vapeur d'eau saturée au cours de l'expérience, calculer la pression de vapeur de l'eau à 20°C .

Solution

On emploie l'équation des gaz parfait, on considère que la vapeur est un gaz comme un autre et est régi par cette loi. Connaissant le volume du récipient, la quantité d'eau à l'origine de cette vapeur et la température à laquelle elle se forme , il ne reste que la pression de saturation comme inconnue. (La pression totale est bien évidemment la pression de la vapeur saturante additionnée de la pression atmosphérique de l'air à 20°C).

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{m_e}{M_e} \cdot R \cdot T}{V_{\text{vap}}} = \frac{\frac{0.172}{18} \cdot 8.314 \cdot 293.16}{10 \cdot 10^{-3}} [\text{Pa}] = 2329 [\text{Pa}] = 0.023 [\text{atm}] = 17.47 [\text{mmHg}]$$

4.11 L'éthanol et le méthanol forment une solution presque idéale. A 20°C , la tension de vapeur de l'éthanol est 44.5 mm, et celle du méthanol 88.7. (A) calculer les fraction molaire de méthanol et d'éthanol dans une solution obtenue en mélangeant 60 g d'éthanol avec 40 g de méthanol. (B) calculer les pressions partielles et la pression de vapeur totale de cette solution, ainsi que la fraction molaire d'éthanol dans la vapeur.

Solution

Les pressions de vapeur partielles étant égale aux produits de fractions molaires de substance dans le liquide par la pression de vapeur pure, connaissant les masses de mélange des deux alcools , on calcule les fractions molaires, les pressions partielles et la pression totale. Les fractions molaires d'alcools dans la vapeur sont simplement proportionnelles aux pressions de vapeurs partielles.

$$\begin{cases} fr_{Eth} = \frac{\frac{m_{Eth}}{M_{Eth}}}{\frac{m_{Eth}}{M_{Eth}} + \frac{m_{Met}}{M_{Met}}} = \frac{\frac{60}{46.068}}{\frac{60}{46.068} + \frac{40}{32.04}} = 0.51 \\ fr_{Met} = 1 - fr_{Eth} = 0.49 \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_{Eth} = fr_{Eth} \cdot P_{Eth}^0 = 0.436 \cdot 44.5 [mmHg] = 22.72 [mmHg] \\ P_{Met} = fr_{Met} \cdot P_{Met}^0 = 0.563 \cdot 88.7 [mmHg] = 43.41 [mmHg] \end{cases}$$

$$\begin{cases} fr_{vap_{Eth}} = \frac{P_{Eth}}{P_{Eth} + P_{Met}} = \frac{22.72}{22.72 + 43.41} = 0.34 \\ fr_{vap_{Met}} = \frac{P_{Met}}{P_{Eth} + P_{Met}} = \frac{43.41}{22.72 + 43.41} = 0.66 \end{cases}$$

La vapeur s'est enrichie d'éthanol, ce qui était prévisible, le méthanol étant plus volatil que l'éthanol, les PE étant de 65° et 79°.

Errata corection du manuel , les pressions étaient inversées 4.12 À 20 °C, la pression de vapeur du toluène pur est de 22 mm , et celle du benzène pur 75 mm. Quelle est la composition de la solution de ces deux composants dont la pression de vapeur est 50 mm à cette température ? Quelle est la composition de la vapeur en équilibre avec cette solution ?

Solution

Les pressions de vapeur partielles étant égale aux produits de fractions molaires de substance dans le liquide par la pression de vapeur pure, connaissant les masses de mélange des deux alcools , on calcule les fractions molaires, les pressions partielles et la pression totale. Les fractions molaires d'alcools dans la vapeur sont simplement proportionnelles aux pressions de vapeurs partielles.

La pression totale de vapeur égale à la somme des pressions partielles qui sont proportionnelles aux fractions molaires. La somme des fractions molaires est égale à 1. On a un système de deux équations permettant de tirer les fraction molaires, puis les pressions partielles, donc la composition de vapeur :

$$\begin{cases} (1) P_{tot} = fr_{tol} \cdot P_{tol}^0 + fr_{benz} \cdot P_{benz}^0 = 50 [mmHg] = fr_{tol} \cdot 22 + fr_{benz} \cdot 75 \\ (2) 1 = fr_{tol} + fr_{benz} \end{cases} \Rightarrow$$

$$fr_{tol} = \frac{25}{53} = 0.471 \quad fr_{benz} = \frac{28}{53} = 0.528$$

$$\begin{cases} P_{v_{tol}} = fr_{tol} P_{tol}^0 = 10.37 [mmHg] \\ P_{v_{benz}} = fr_{benz} P_{benz}^0 = 39.62 [mmHg] \end{cases} \Rightarrow fr_{tol} = \frac{10.37}{10.37 + 39.62} = 0.2 \Rightarrow fr_{benz} = 0.8$$

Le nouveau rapport de pression montre que la vapeur s'est enrichie en benzène, ce qui était prévisible, celui-ci étant plus volatil que le toluène, les PE étant de 80° et 110°.

4.13 La solubilité du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau augmente avec la température. Il y aura-t-il de la chaleur émise ou absorbée lorsqu'on dissoudra ce sel? Le ΔH du processus de dissolution est-il positif ou négatif?

Solution

D'après Lechâtelier si la solubilité augmente avec la température, cela signifie que l'apport de chaleur accentue le processus dans le sens de la dissolution, donc la réaction endothermique est favorisée, la chaleur est absorbée et le ΔH donc positif.

4.14 À 55 °C, la pression de vapeur de l'éthanol est 168 mm, et celle du méthylcyclohexane 280 mm. Une solution des deux, dans laquelle la fraction molaire de l'éthanol est 0.68, a une pression de vapeur total de 376 mm. Cette solution formée à partir de ses composants se fait-elle avec évolution ou absorption de chaleur?

Solution

La fraction molaire connue de l'éthanol nous permet de déterminer les pressions partielles de vapeur comme dans les exercices précédents. On constate que la vapeur s'est appauvri en éthanol. La fraction en vapeur est moins riche que celle liquide. Le méthylcyclohexane voit donc sa fraction augmenter au détriment de celle d'éthanol. Etant plus volatil que le CMH celui-ci cède de la chaleur.

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) P_{vap_{Eth}} = f_{r_{Eth}} \cdot P_{Eth} = 0.68 \cdot 168 [mmHg] = 114.24 [mmHg] \\ P_{vap_{MCH}} = f_{r_{MCH}} \cdot P_{MCH} = 0.32 \cdot 280 [mmHg] = 89.6 [mmHg] \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$f_{rvap_{Eth}} = \frac{114.24}{203.84} = 0.56 \Rightarrow f_{r_{MCH}} = 0.44$$