

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.

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 quantité d'éthanol par kilogramme de solvant, donc la molalité;

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

$$(2) \frac{m_{Et}}{m_{Eau}} = \frac{5}{95} \cdot \frac{M_{Et}}{M_{Eau}} = \frac{5}{95} \cdot \frac{46.07}{18.02} = 0.13459 \Rightarrow \underline{m} = \frac{1000}{M_{Et}} \frac{m_{Et}}{m_{Eau}} = \frac{1000 * n_{Et}}{m_{Eau}} = \underline{2.9215[molal]}$$

La densité de la solution étant donnée, on calcule la masse effective de solution dans laquelle une fraction de soluté est dissoute. La molalité nous a permis de connaître le rapport des masses soluté-solvant. En appliquant ce rapport dans l'équation de la distribution de masses, on isole la masse de soluté et trouve donc la molarité.

$$m_{solution} = m_{Et} + m_{eau} = \rho \cdot 1000ml = 997[g] \xrightarrow{\cdot \frac{1}{m_{Et}}} 1 + \frac{m_{Eau}}{m_{Et}} = \frac{977}{m_{Et}} \xrightarrow{(2)} 1 + 7.4317 = \frac{997}{m_{Et}} \Rightarrow$$
$$m_{Et} = 118.267g \Rightarrow n_{Et} = \frac{m_{Et}}{M_{Et}} = 2.5688[moles] \text{ quantité dans 1L de solution} \Rightarrow \underline{c_{sol} = 2.569[M]}$$

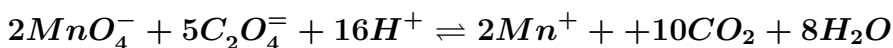
4.2 L'acide nitrique concentré contient 69% en poids de HNO₃ et a une densité de 1.41 g/ml à 20°C. Quel volume et quel poids d'acide nitrique concentré seront nécessaires pour préparer 100 ml d'acide 6M?

On calcule la masse d'acide pur nécessaire à former 0.1L-6M. Connaissant la fraction de l'acide concentré on peut alors calculer la masse d'acide concentré adéquate nécessaire à cette préparation, puis, la densité de la solution étant donnée, également le volume de la solution concentrée .

$$n_{HNO_3} = v_{HNO_3} \cdot c_{HNO_3} = 0.6[moles] \Rightarrow m_{HNO_3} = n_{HNO_3} \cdot M_{HNO_3} = 0.6(m) \cdot 63.01(g/m) = 37.8g[HNO_3 \text{ pure}] \Rightarrow$$

$$m_{Ac.ctr.} = \frac{m_{HNO_3}}{0.69} = 54.79g[HNO_3 69\%] \Rightarrow V_{Ac.ctr.} = \frac{\rho}{m_{Ac.ctr.}} = 38.86[ml HNO_3 69\%]$$

4.3 Calculer combien de millilitres de KMnO₄ 0.10M seront nécessaires pour réagir complètement avec 0.01 mole d'ions oxalate, C₂O₄²⁻, d'après l'équation:



Solution

Le permanganate et l'oxalate sont dans un rapport stoechiométrique de 2/5. Connaissant la quantité de réactif oxalate nécessaire à la réaction, on calcule celle du 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?

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;

$$mol_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}[m]1000[\frac{g}{L}]}{m_{eau}[g]} = \frac{m_{NaCl}}{m_{eau}} \cdot \frac{1000}{M_{NaCl}} [\frac{m}{L}] = \frac{10}{(100-10)} \cdot \frac{1000}{58.44} [molal] = 1.9013[molal]$$

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.

$$V_{sol} = \frac{m_{sol}}{\rho_{sol}} = 93.37[ml] \quad C_{NaCl} = n_{st} \cdot frac_{sol} = \frac{m_{sol}}{M_{sol}} \cdot \frac{1000}{V_{sol}} = \frac{10 \cdot 1000}{58.44 \cdot 93.37} = 1.8326[M]$$

4.5 Le point d'ébullition d'une solution formée de 0.402g de naphthalène, $C_{10}H_8$, dans 26.6 g de chloroforme est de $0.455^{\circ}C$ plus élevé que celui du chloroforme pur. Quelle est la constante molale d'élévation du point d'ébullition du chloroforme?

On applique la formule de relation entre la différence de point d'ébullition et molalité de la solution, après avoir calculé au paravent la molalité, en ajustant à 1000g de solvant chloroforme le rapport de quantité entre soluté et solvant :

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

4.6 La pression de vapeur d'une solution aqueuse diluée est 23.45 mm à $25^{\circ}C$, 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 proportionnel 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 la variation du point d'ébullition et donc la température d'ébullition de la solution.

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

$$\Delta P \cdot (1 + \frac{1000}{mol M_{solv}}) = P_0 \Rightarrow mol = \frac{1000}{M_{solv} \cdot (\frac{P_0}{\Delta P} - 1)} = 0.7338[molal]$$

$$\Delta T = K_{éb. \text{ eau}} \cdot m = 0.51[\frac{^{\circ}C}{mol}] \cdot 0.7338[mol] = 0.374[^{\circ}K] \Rightarrow T_{éb. sol.} = 100.374[^{\circ}C]$$

4.7 Quel poids d'éthylène glycol, $C_2H_6O_2$, 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.

$$m = \frac{\Delta T}{K_{cong}} = \frac{|-10|}{1.86} = 5.37[\text{molal}] \Rightarrow m_{\text{éth.gly}} = n_{\text{éth.gly}} \cdot M_{\text{éth.gly}} = 5.3763[m] * 62.0676[\frac{g}{m}] = 333.7[g]$$

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

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?

On applique la formule de la relation entre abaissement de point de fusion et la molalité du soufre dans le solvant naphthalène, c'est à dire la quantité de soufre pour 1kg de naphthalène et on ajuste à la proportion défini (20g) . Connaissant la proportion de soufre au naphthalène rapporté à 1000g, on peut calculer la quantité molaire de soufre et ainsi sa masse moléculaire, seule inconnue.

$$m = \frac{\Delta T}{K_{cong}} = \frac{|-1.28|}{6.8} = 0.18823[\text{molal}] \xrightarrow{[\frac{mol}{1000g}]} fr_S = \frac{20}{1000} \Rightarrow n_S = fr_S * mol_S = 0.003764[\text{moles}] \Rightarrow$$

$$M_S = \frac{m_S}{n_S} = 265.625[g/mole] \quad \text{ce qui correspond à S8} \Rightarrow M_S = 33.2[g/mole] \quad ER < 4\%$$

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?

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;

$$m = \frac{\Delta T}{K_{cong}} = \frac{|-1.24|}{34.3} = 0.036[\text{molal}] \Rightarrow fr_{HgCl_2} = \frac{50}{1000} \Rightarrow n_{chl.merc.} = fr_{HgCl_2} \cdot m = 0.0018[\text{moles}]$$

$$M_S = M_{Hg_xCl_y} = \frac{m_{chl.merc.}}{n_{chl.merc.}} = 469.689[g/mole] \quad \text{la masse moléculaire de Hg est d'environ 200, celle de Cl 35.5} \Rightarrow$$

Le degré d'oxydation du chlore étant de -1 en combinaison avec un atome d'électronégativité plus faible et celui du mercure +1 ou +2, il n'y a donc qu'une seule combinaison qui permet d'approcher cette masse à moins d'un pourcent d'erreur;

MM = celle de 2 fois la masse des deux atoms, formule moléculaire: Hg_2Cl_2 $ER < 0.5\%$

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.

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).

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{m_e}{M_e} \cdot R \cdot T}{V_{vap}} = \frac{\frac{0.172}{18} \cdot 8.314 \cdot 293.15}{10 \cdot 10^{-3}} [Pa] = 2327.17 [Pa] = 0.023 [atm] = 17.455 [mmHg]$$

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.

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 et leur MM, on calcule d'abord les fractions molaires, les pressions partielles et la pression totale. Les fractions molaires d'alcools dans la vapeur sont simplement proportionnelles aux fractions de pressions de vapeurs partielles.

$$fr_{Eth} = \frac{\frac{m_{Eth}}{M_{Eth}}}{\frac{m_{Eth}}{M_{Eth}} + \frac{m_{Met}}{M_{Met}}} = \frac{\frac{60}{46.068}}{\frac{60}{46.068} + \frac{40}{32.04}} = 0.5106 \Rightarrow fr_{Met} = 1 - fr_{Eth} = 0.4894$$

$$\begin{cases} P_{Eth} = fr_{Eth} \cdot P_{Eth}^0 = 0.51 \cdot 44.5 [mmHg] = 22.72 [mmHg] \\ P_{Met} = fr_{Met} \cdot P_{Met}^0 = 0.49 \cdot 88.7 [mmHg] = 43.41 [mmHg] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} fr_{vapEth} = \frac{P_{Eth}}{P_{Eth} + P_{Met}} = \frac{22.72}{22.72 + 43.41} = 0.3458 \\ fr_{vapMet} = \frac{P_{Met}}{P_{Eth} + P_{Met}} = \frac{43.41}{22.72 + 43.41} = 0.6564 \end{cases}$$

La vapeur s'est enrichie de méthanol, ce qui était prévisible, celui-ci étant plus volatil que l'EtOH (PE resp. 65° et 78°).

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 ? **Errata pressions inversées dans le man.!**

La pression totale de vapeur d'un mélange égale à la combinaison linéaire des pressions de vapeur pures avec pour coefficient leur fraction molaire dans le mélange. La somme des fractions molaires est par ailleurs égale à 1. On a un système de deux équations permettant de tirer les fraction molaires de vapeur qui multipliés par les pressions respectives donnent les pressions partielles dans le mélange. Les pressions des composés étant proportionnelles à leur quantités respective (Loi de Gay-Lussac), on peut calculer leur fraction dans la vapeur. On constate à nouveau bien que la composition du mélange est plus riche avec le constituant avec un PE le plus bas, ici le benzène.

$$\begin{cases} (1) P_{tot} = fr_{tol} \cdot P_{tol} + fr_{benz} \cdot P_{benz} = 50 [mmHg] \\ = fr_{tol} \cdot 22 + fr_{benz} \cdot 75 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (2) 1 = fr_{tol} + fr_{benz} \end{cases} \Rightarrow fr_{tol} = \frac{25}{53} = 0.471 \quad fr_{benz} = \frac{28}{53} = 0.528$$

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

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 ?

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.

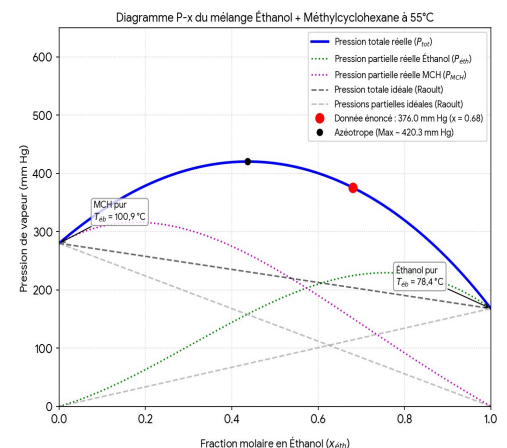
4.14 À 55°C , la pression de vapeur de l'éthanol est 168 mm, et celle du méthylcyclohexane 280 mm. Une solution des deux, dans laquelle la fraction molaire de l'éthanol est 0.68, a une pression de vapeur total de 376 mm. Cette solution formée à partir de ses composants se fait-elle avec évolution ou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

En calculant la pression totale à partir de la fraction d'éthanol donnée, on constate que celle-ci est en dessous de la valeur réelle, donc on a affaire à un mélange azéotrope. En effet, l'éthanol est une molécule très polaire qui est ici combinée à un solvant peu polaire, il n'y pas de phénomène d'abaissement énergétique au sein du mélange par exemple par la formation de ponts H avec production de chaleur. Dans les fractions extrêmes les valeurs peuvent approcher les pressions des substances pures seules, mais les pressions sont en dessus de celles attendues. L'augmentation de pression ne peut s'expliquer que par un apport d'énergie mécanique interne ou externe (entropie, pompe) ou thermique (enthalpie de mélange, chauffage) convertie en énergie mécanique. Ici on n'a aucune action mécanique externe et le mélange entre une molécule polaire et non polaire à la même température n'est pas à la source d'une variation de température, mais peut s'expliquer par la rupture des pont H dans le mélange donc qui est consommatrice d'énergie ($\Delta H_{\text{mél.}} \neq 0$). Par ailleurs, l'apport de chaleur externe et l'éventuel augmentation d'entropie liée à ce mélange azéotrope ont un effet sur l'augmentation de la température à volume constant et peuvent se traduire par une élévation de la pression. Or, contrairement aux mélanges de gaz comme le N_2O_5 et NO_2 , il n'y a ici pas de variation quantitative, ni de distribution à priori préférentiel des molécules avant et après mélange, indépendamment de la rupture des liaisons H, ce qui exclue la variation d'entropie ?. On peut supposer l'apport de chaleur externe dans une condition non adiabatique est un autre acteur principal de cette élévation de pression; en effet, l'indication de la température de l'expérience à 55°C , donc au-delà de la température ambiante, suggère qu'il faut du moins momentanément maintenir celle-ci constante par apport de chaleur, une élévation aussi importante sans cette source par simple mélange semble de ce point de vue non probable?

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

$$P_{\text{tot th.}} = 203.84 [\text{mmHg}] \leq P_{\text{réel}} = 376 \text{ mmHg}$$

L'énergie électrique fournie au mélange ainsi qu'une variation positive d'enthalpie (rupture des ponts H) se traduisent par une augmentation de pression, puisque le volume du mélange est maintenu constant, donc on a bien une absorption de chaleur. $\Delta E_{\text{él}} \nearrow + \Delta H_{\text{mél}} \nearrow \Rightarrow \Delta Q \nearrow \Rightarrow \Delta T \nearrow$
 $(+? \Delta S_{\text{mél}} \nearrow) \Rightarrow \Delta \left(\frac{PV}{nR} \right) \nearrow \Rightarrow \frac{V}{nR} \Delta P \nearrow$



Prochainement développement thermodynamique plus avancé du problème, ainsi que celui d'équation analytique permettant une bonne approximation du diagramme du mélange dans les conditions effectives.