

PROPRIETES COLLIGATIVES DES SOLUTIONS

Lorsque l'on dissout un soluté dans un solvant pour donner une solution, les propriétés du liquide final sont influencées par la quantité de soluté dissout. Dans les solutions idéales, ces propriétés colligatives (signifiant «dépendant de l'ensemble») ne dépendent pas de la nature des corps dissouts, mais seulement de leurs concentrations. Elles sont à l'origine d'un grand nombre de phénomènes biologiques et physiologiques comme la pression osmotique qui s'exerce sur les membranes biologiques, la création de potentiels de membrane indispensables à la transmission de l'influx nerveux et au stockage d'énergie vitale (recharge d'ADP en ATP), et le contrôle des traitements de dialyses.

Ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence l'origine chimique des propriétés colligatives, d'appliquer ces concepts pour expliquer l'augmentation du point d'ébullition, l'abaissement du point de fusion et la création de pression osmotique dans les solutions. La première partie est consacrée à un rappel des différents états de la matière.

I. Rappels sur les différents états de la matière.

En physique, un état de la matière correspond à un certain degré de cohérence de la matière (densité, structure cristalline, indice de réfraction,...) qui se traduit par des comportements définis par les lois de la physique (malléabilité, ductilité, viscosité, lois des gaz parfaits,...).

Les trois états classiques de la matière sont :

- l'état gazeux,
- l'état liquide,
- l'état solide.

Cette classification est cependant incomplète, car on peut y ajouter différents états plus exotiques :

- l'état mésomorphe ou état cristal liquide, un état intermédiaire entre liquide et solide,
- l'état plasma (ionisation d'un gaz),
- l'état supercritique (équilibre liquide-gaz obtenu par augmentation de la pression),
-

Néanmoins, les comportements de la matière ne sont pas toujours uniformes au sein d'un même état. Ainsi, il existe des états intermédiaires où l'on observe un solide se comporter comme un fluide (matière pulvérulente ou granuleuse) ou au contraire un liquide avoir certaines propriétés propres aux solides. Ces comportements peuvent être issus de mélanges plus ou moins intimes entre plusieurs phases, appelés états polyphasiques.

La matière molle rassemble des états de la matière ou des matériaux donnant une réponse forte pour un très faible signal de commande.

La physique de la matière molle décrit les propriétés de fluides complexes et des systèmes moléculaires organisés qui sont souvent intermédiaires entre celles des liquides et celles des solides. Tous ces systèmes ont une susceptibilité importante par rapport aux sollicitations extérieures. Les interactions mises en jeu entre

objets, sont de l'ordre de l'excitation thermique. Ainsi, les fluctuations thermiques jouent un rôle important. Les échelles de taille sont dans le domaine mésoscopique (entre 1 nm et 100 nm). Les systèmes étudiés incluent les polymères, les cristaux liquides, les colloïdes, les tensioactifs, l'adhésion et le mouillage.

Les applications de la matière molle sont nombreuses. Elles vont de l'agroalimentaire (mousses, épaississants, émulsions...), aux cosmétiques, à la récupération assistée du pétrole. C'est donc un domaine de la physique extrêmement important.

On peut aussi rencontrer la matière dans un état hors équilibre thermodynamique; les propriétés du matériau dépendent alors du temps, car le matériau se relaxe, sans jamais atteindre l'équilibre thermodynamique. Tout matériau spatialement hétérogène va rentrer dans cette définition dans la mesure où ces hétérogénéités spatiales vont se traduire par des contraintes internes impliquant ainsi un état non stable thermodynamiquement. Néanmoins, les temps de relaxation de tels systèmes peuvent atteindre des durées tellement longues qu'ils sont inobservables.

Parmi ces matériaux on trouve de nombreux systèmes de la matière molle, ni solide, ni liquide tels que les verres, les gels ou bien les pâtes. Il n'est plus alors possible de parler de matière thermodynamiquement stable.

I.1. Les états classiques de la matière.

I.1.1. L'état solide.

L'état solide est caractérisé par l'absence de liberté entre les molécules ou les ions (métaux par exemple).

Sur le plan macroscopique, la matière solide a une forme propre et un volume propre.

L'état solide est un des états de la matière caractérisé par l'absence de liberté entre les molécules ou les ions (métaux par exemple).

Si un objet solide est ferme, c'est grâce aux liaisons entre les atomes, ions ou molécules composants du solide.

Par exemple, les liaisons covalentes lient les atomes de carbone d'un diamant. Elles sont normalement difficiles à déformer. Les solides purement covalents sont normalement assez durs.

Il existe aussi les liaisons ioniques, entre des ions de charges opposés. Elles assurent la cohésion d'un grain de sel par exemple, grâce à la liaison entre les ions positifs de sodium et négatifs de chlorure. L'alumine est un exemple de matière à liaisons ioniques très résistantes. Cependant les ions de même signe se repoussent. Si un choc ou une déformation rapproche les ions de même signe, le solide ionique peut donc casser.

Les liaisons métalliques solidifient également la matière à température normale (à l'exception du mercure). Elles se forment entre n'importe quel atome métallique et dans n'importe quelle position relative des atomes. Les solides métalliques sont donc plus malléables.

Des liaisons plus faibles comme les liaisons hydrogène rendent la matière solide à des températures peu élevées (exemple : la glace).

Certaines liaisons encore plus faibles, comme les liaisons de van Waals ne rendent la matière solide qu'à très basse température (exemple : le dioxygène).

Certains solides résultent de plusieurs sortes de liaisons. La pyrite a des liaisons partiellement covalentes et partiellement métalliques entre le fer et le soufre. Dans beaucoup de roches et de verres, il y a des liaisons partiellement covalentes et partiellement ioniques, comme dans les silicates, phosphates ou sulfates, avec des liaisons ioniques entre des anions et les cations sodium, potassium, magnésium et calcium.

La structure du papier résulte de l'existence de liaisons covalentes dans les fibres de cellulose et de liaisons hydrogène entre les fibres. Ces fibres peuvent se séparer dans l'eau car ces liaisons hydrogène se forment préférentiellement avec l'eau plutôt qu'avec les fibres voisines.

Cependant, il ne faut pas considérer le solide comme un état figé de la matière car les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Avec la température, ces vibrations augmentent jusqu'à rompre les liaisons lors de la fusion, la sublimation ou la pyrolyse du solide.

Les solides ont une faible dilatation et une faible compressibilité. La plupart des solides sont des cristaux. Les atomes d'un cristal sont disposés dans l'espace de manière régulière et ordonnée. Les distances interatomiques restent constantes. On parle d'ordre à grande distance. À l'inverse, certains solides comme le verre sont amorphes : ils n'ont pas d'ordre à grande distance.

I.1.2. L'état liquide.

Le liquide est une forme de fluide : les molécules sont faiblement liées, ce qui rend les liquides parfaitement déformables. Mais, à l'inverse du gaz, elles sont tout de même liées : une molécule ne peut s'éloigner beaucoup d'une autre, ce qui fait que la matière liquide a une cohésion que ne possède pas le gaz (et comme dans les solides, les molécules sont très proches les unes des autres, ce qui rend les liquides difficilement compressibles).

La forme liquide correspond à une forme de moindre énergie que le gaz (l'énergie cinétique des molécules d'un liquide est insuffisante pour rompre les forces qui se matérialisent par la tension superficielle) mais d'énergie supérieure à la forme solide (contrairement au solide, l'énergie cinétique des molécules suffit à les faire se déplacer spontanément les unes par rapport aux autres).

Une caractéristique des liquides est leur viscosité (voir le chapitre sur les propriétés mécaniques des solutions), qui mesure l'attachement des molécules les unes aux autres, et donc la résistance à un corps qui traverserait le liquide. Plus la viscosité est grande, plus le liquide est difficile à traverser. Il y a donc toute une gamme d'états intermédiaires (pâte), qui rend la distinction difficile entre le liquide et le solide. En fait le meilleur test est celui de la rupture : un solide se brise et se fêle, et le reste définitivement ; un liquide se fend et se ressoude après la disparition de la cause de rupture, sans laisser d'autre trace qu'une onde. Les liquides possèdent aussi une tension superficielle, qui caractérise entre autres leur tendance à former des ménisques sur leurs bords.

À l'état macroscopique, on caractérise l'état liquide par les critères suivants :

- le liquide n'a pas de forme propre, il prend celle du récipient sous l'effet de la gravité;
- sa surface libre au repos est plane et horizontale (signalons toutefois que cette propriété n'est vraie que si on considère un champ de pesanteur g uniforme : en fait, la surface adopte une surface d'égale énergie potentielle) ;
- le liquide possède un volume propre, qui ne change qu'avec la température et, en général, peu.

Un liquide emprisonné par une matrice solide s'appelle un gel. Un liquide emprisonnant une grande quantité de bulles de gaz et dans un état de viscosité importante s'appelle une mousse.

I.1.3. L'état gazeux.

Un gaz est un ensemble d'atomes ou de molécules très faiblement liés et quasi-indépendants. Dans l'état gazeux, la matière n'a pas de forme propre ni de volume propre : un gaz tend à occuper tout le volume disponible. Cette phase constitue l'un des trois états dans lequel peut se trouver un corps pur, les autres étant les phases solide et liquide. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est appelé vaporisation. On qualifie alors le corps de *vapeur* (par exemple la vapeur d'eau).

À basse pression, les gaz réels ont des propriétés semblables qui sont relativement bien décrites par le modèle du gaz parfait. La masse volumique d'un corps pur atteint son minimum à l'état gazeux. Elle décroît sous l'effet d'une baisse de pression (loi de Gay-Lussac et loi de Charles) ou d'une hausse de la température (on parle de dilatation des gaz). Les mouvements chaotiques des molécules qui composent le corps le rendent informe et lui permettent d'occuper entièrement l'espace clos qui le contient.

Au début du XVIIe siècle, un médecin flamand, Van Helmont, utilisa le mot « gas » par rapprochement avec le mot «chaos» (en néerlandais «ch» et «g» se prononcent de la même façon) venant du grec το χαος-χαους qui

désigne l'espace immense et ténébreux qui existait avant l'origine des choses (dans la mythologie). En effet, il voulait introduire une notion de vide. Peu après, les français écrivirent «gas» avec un z : gaz. Ce n'est qu'à la fin du $18^{\rm e}$ siècle que le mot prit son sens moderne. Les gaz sont miscibles entre eux : on parle de mixage pour l'action de mélanger et, de mélange gazeux pour l'état mélangé. Exemple : l'air sec, épuré de son dioxyde de carbone, est un mélange composé principalement de 78 % de diazote (N₂), de 21 % de dioxygène (O₂) et de 1 % d'argon (Ar).

Un gaz peut se dissoudre dans l'eau (loi de Henry), ou d'autres liquides (comme le sang). Par exemple la pression d'oxygène dans le sang artériel PaO2 est de 85 ± 5 mmHg, et la pression du dioxyde de carbone PaCO2 est de 40 ± 4 mmHg. Les gaz dissous dans le sang peuvent créer des embolies gazeuses en cas de décompression rapide lors d'une plongée sous-marine -les gaz inertes hélium ou hydrogène sont en cause. Un gaz peut même se dissoudre (faiblement) dans un métal (adsorption, désorption).

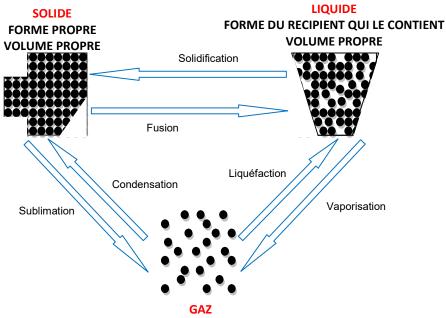
La combustion des gaz oxydables est très importante en chimie, en chimie organique et, donc dans la vie courante.

Des transformations d'état, les transitions de phase, affectent les gaz. Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux est appelé sublimation (par exemple, le dioxyde de carbone CO₂, ou neige carbonique); l'inverse s'appelle condensation.

Quand un liquide passe à l'état gazeux, il y a vaporisation (soit par évaporation, soit par ébullition). L'inverse s'appelle la liquéfaction.

I.2. Les changements d'état.

La matière peut passer d'un état à un autre selon les conditions environnementales notamment la température à laquelle elle se trouve. Le schéma de la figure ci-dessous identifie les différents changements d'état.



PAS DE FORME PROPRE NI DE VOLUME PROPRE
OCCUPE TOUT LE VOLUME DU RECIPIENT QUI LE CONTIENT

II. Potentiels chimiques des gaz et des liquides

L'enthalpie libre GA d'un composé chimique A est donnée par le produit du nombre de moles nA de A et de son potentiel chimiques μ_A selon $G_A = n \times \mu_A$. On en déduit que le potentiel chimique d'un composé chimique A est

donné en tout point par $\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A}\right)_{TP}$ et qu'il révèle la variation de l'enthalpie libre lorsque la quantité de substance varie. La notion de potentiel chimique est indispensable pour traiter de façon rigoureuse les propriétés colligatives.

A une température donnée, tout liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui se caractérise au niveau moléculaire par:

Vitesse de condensation = Vitesse de vaporisation

La dissolution d'un soluté B dans le liquide, diminue la vitesse d'évaporation du solvant A car la présence d'un second constituant réduit la fréquence à laquelle les molécules de A quittent la surface du liquide (certaines circulations sont bloquées), mais n'affecte pas la vitesse à laquelle elles y retournent. Le nombre de particules de A dans la phase vapeur diminue ce qui abaisse sa pression partielle PA (loi des gaz parfaits).

On peut montrer que:

1. la vitesse de vaporisation du solvant A est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide:

$$V_{vap} = k. x_A$$

 $V_{vap}=k.\,x_A$ 2. la vitesse de condensation du solvant A est proportionnelle à sa pression partielle dans la vapeur $:V_{cond}=k'.P_{A}.$

A l'équilibre, $V_{vap} = V_{cond}$ et donc: $P_A = \frac{k}{k_A}$. x_A .

Sachant que pour le liquide pur, la pression de vapeur saturante est donnée par $P_A^{sat} = \frac{k}{kl}$ car $x_A = 1$, on en déduit donc que $P_A = x_A$. P_A^{sat} . Rappelons que la pression de vapeur saturante est la pression de la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec la phase liquide.

Le chimiste français François Raoult fut le premier à étudier ce phénomène qui porte désormais le nom de loi de Raoult et qui traduit le fait que la pression de vapeur du solvant A d'un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange :

$$P_A = x_A P_A^{sat}$$

Remarques:

- 1. Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont dits solutions idéales.
- 2. Pour une solution idéale, l'application de la loi de Raoult implique que le potentiel chimique de A dans un liquide dépend de sa fraction molaire x_A selon:

$$\mu_A^{liquide} = \mu_{A~pur}^{liquide} + RT. \ln\left(\frac{P_A}{P_A^{sat}}\right) = \mu_{A~pur}^{liquide} + RT. \ln(x_A)$$

3. Dans une solution réelle, la loi de Raoult ne s'applique que pour le solvant. La pression de vapeur P_B du soluté est décrite par la loi de Henry.

III. Propriétés colligatives des solutions.

Un certain nombre de propriétés des solutions dépend du potentiel chimique du solvant $\mu_A^{liquide}$ qui n'est affecté que par le nombre absolu de particules de soluté dissoutes par unité de volume, ce sont les propriétés colligatives (signifiant « dépendant de l'ensemble »). On définit alors l'osmolarité, OS, d'une solution comme la concentration molaire totale des particules de soluté dissoutes:

$$OS = i \times c$$

c : concentration molaire du soluté.

i : coefficient de Van't Hoff = nombre de particules dissociées par unité formulaire de soluté.

Exemple:

Une solution de 0.1 M de NaCl possède une osmolarité OS = 0.2 M car deux ions (Na⁺ et Cl, $^-$ i_{NaCl} = 2) sont produits lors de la dissolution de chaque NaCl. En revanche, une solution de glucose 0.1 M produit une osmolarité $OS = 0.1 M \text{ car } i_{glucose} = 1.$

Il faut donc une concentration double de glucose par rapport à une solution de NaCl pour produire les mêmes effets colligatifs.

Rappels:

$$Molarit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{litres\ de\ solution} \qquad Molalit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{mol}{kg}$$

III.1. Elévation du point d'ébullition

<u>Définition du point d'ébullition</u>: Lorsqu'un liquide A est en équilibre avec sa vapeur à une température fixe, la vitesse de condensation de A égale la vitesse de vaporisation de A. Son potentiel chimique dans la vapeur est donc égal à celui de la solution :

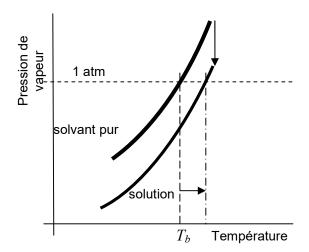
$$\mu_{A\;pur}^{liquide} = \mu_{A}^{vapeur} = \mu_{A}^{0} + RT. \ln\left(\frac{P_{A}^{sat}}{P^{0}}\right) = \mu_{A\;pur}^{liquide} + RT. \ln(x_{A})$$

Il existe une température particulière T^* où il se forme des bulles de vapeur dans le liquide car la pression de vapeur saturante P_A^{sat} atteint la pression externe et $P_A^{sat} = P^0 = 1$ atm. C'est la définition du point d'ébullition T^* du liquide pur A.

Accroissement du point d'ébullition :Lorsque l'on dissout un soluté non-volatil B dans A, la pression de vapeur $P_{\rm A}$ diminue selon la loi de Raoultet le potentiel chimique du solvant A dans le liquide est donné par :

$$\mu_A^{liquide} = \mu_{A pur}^{liquide} + RT. ln(x_A)$$

Il faudra donc augmenter la température du mélange jusqu'à une nouvelle température d'ébullition Toù la pression de vapeur de A est de nouveau égale à la pression externe $P_A = P^0 = 1$ atm, c'est l'élévation ébullioscopique $\Delta T = T - T^*$.



Calcul de l'élévation du point d'ébullition.

Au nouveau point d'ébullition, les potentiels chimiques de A sont égaux et

$$\mu_{A \ pur}^{vapeur} = \mu_{A}^{liquide} = \mu_{A \ pur}^{liquide} + RT. \ln(x_A)$$

On peut en déduire que $\Delta T = T - T^*$ est proportionnel à l'osmolarité du soluté dissous dans le solvant :

$$\Delta T = \frac{K_e}{\rho_{solv}}.i.c_B$$

 K_e est la constante ébullioscopique du solvant pur exprimée en kg.K/mol ($K_{e(H2O)}$ =0.51kg.K/mol), ρ_{solv} , la masse volumique du solvant pur en kg/l, i est le coefficient de van't Hoff du soluté et c_B , la concentration du soluté en M.

De plus, en partant de la définition de la molalité :

$$Molalité = \frac{\frac{masse\ de\ solute}{masse\ molaire\ du\ soluté}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{i.\ c_B}{\rho_{solv}}$$

Alors,

$$\Delta T = K_{e}.molalité$$

Conclusions:

- 1. La dissolution d'un soluté B diminue $x_A = I x_B$, et par conséquent le potentiel chimique du solvant diminue.
- 2. Sur le plan moléculaire, la présence du soluté B gêne l'évaporation de A et la pression de vapeur de A diminue, il faut alors augmenter la température du système pour atteindre à nouveau une pression de 1 atmosphère correspondant à un nouveau point d'ébullition T.

III.2. Abaissement du point de fusion

Le même type d'équilibre existe entre les phases liquide et solide. La dissolution d'un soluté B (non soluble dans le solide) dans le liquide A gêne la solidification de A et diminue la vitesse de solidification.

Le potentiel chimique dans le liquide diminue selon $\mu_A^{liquide} = \mu_A^{liquide} + RT. ln(x_A)$ puisque x_A diminue. Au point de fusion, les potentiels chimiques dans les deux phases sont égaux et $\mu_A^{solide} = \mu_A^{liquide} = \mu_A^{liquide} + RT. ln(x_A)$. Cette équation est similaire à celle décrivant l'équilibre entre le liquide et sa vapeur, mais c'est la vitesse de retour à la phase solide qui est ralentie. L'équilibre hétérogène entre le solide et la solution sera donc rétabli lorsque la température de fusion du liquide pur T^* diminue pour donner une nouvelle température de fusion T, c'est l'abaissement cryoscopique $\Delta T = T^*$ -T.

Calcul de l'abaissement du point de fusion.

On peut montrer que $\Delta T = T^*$ -Test proportionnel à l'osmolarité du soluté B dissous dans le solvant :

$$\Delta T = \frac{K_c}{\rho_{solv}}.i.c_B$$

 K_c = constante cryoscopique du solvant pur en kg.K/mol ($Kc_{(H2O)}$ = 1.86 kg.K/mol)

 ρ_{solv} = masse volumique du solvant pur en kg/l

i= coefficient de van't Hoff du soluté

 $c_{\rm B}$ = concentration du soluté en M

Par ailleurs, cet abaissement peut être exprimé en fonction de la molalité :

$$\Delta T = K_c. molalité$$

Conclusions:

- 1. La dissolution d'un soluté B diminue $x_A = I x_B$, et par conséquent le potentiel chimique du solvant diminue
- 2. Sur le plan moléculaire, la présence du soluté *B* gêne la condensation de *A*, il faut alors diminuer la température du système pour ralentir la vitesse de fusion du solide et atteindre un nouveau point de fusion *T*.

II.3. Osmose et pression osmotique

L'osmose correspond au passage d'un solvant A à travers une membrane semi-perméable. Une telle membrane est perméable au solvant, mais imperméable aux solutés dissous (ions, macromolécules, etc...).

La présence du soluté B près de la membrane dans le compartiment 1 diminue la pression du solvant contre la membrane et l'excès de pression dans le compartiment 2 tend à faire diffuser le solvant A de celui-ci vers le compartiment 1.

Afin d'empêcher une telle migration on doit fournir une pression supplémentaire π , appelée pression osmotique, sur le compartiment 1 qui est donnée par la loi de van't Hoff.

$$\pi = i \times c_B \times R \times T \times 1000$$

i est le coefficient de van't Hoff, c_B la concentration de l'espèce dissoute (M). Le facteur 1000 permet la conversion des litres en m³ pour obtenir la pression en Pascal. R est la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.°K), T la température absolue (°K) et π la pression osmotique en Pascal (Pa).

CE QU'IL FAUT RETENIR.

Lorsque l'on dissout un soluté dans un solvant pour donner une solution, les propriétés du liquide final sont influencées par la quantité de soluté dissout. Dans les solutions idéales, ces propriétés colligatives (signifiant «dépendant de l'ensemble») ne dépendent pas de la nature des corps dissouts, mais seulement de leurs concentrations. Elles sont à l'origine d'un grand nombre de phénomènes biologiques et physiologiques comme la pression osmotique qui s'exerce sur les membranes biologiques, la création de potentiels de membrane indispensables à la transmission de l'influx nerveux et au stockage d'énergie vitale et le contrôle des traitements de dialyses.

Potentiels chimiques des gaz et des liquides

- L'enthalpie libre GA d'un composé chimique A est donnée par le produit du nombre de moles nA de A et de son potentiel chimiques μ_A selon $G_A = n \times \mu_A$. On en déduit que le potentiel chimique d'un composé chimique A est donné en tout point par $\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A}\right)_{T,P}$ et qu'il révèle la variation de l'enthalpie libre lorsque la quantité de substance varie.
- A une température donnée, tout liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui se caractérise au niveau moléculaire par: *Vitesse de condensation* = *Vitesse de vaporisation*
- La dissolution d'un soluté B dans le liquide, diminue la vitesse d'évaporation du solvant A. Le nombre de particules de A dans la phase vapeur diminue ce qui abaisse sa pression partielle PA (loi des gaz parfaits).
 - 3. la vitesse de vaporisation du solvant A est proportionnelle à sa fraction molaire dans le liquide:

$$V_{vap} = k. x_A$$

- 4. la vitesse de condensation du solvant A est proportionnelle à sa pression partielle dans la vapeur : $V_{cond} = k'.P_A$.
- A l'équilibre, $V_{vap} = V_{cond}$ et donc : $P_A = \frac{k}{k_I} x_A$.
- Pour le liquide pur, la pression de vapeur saturante est donnée par $P_A^{sat} = \frac{k}{k'} \operatorname{car} x_A = 1$, donc $P_A = x_A \cdot P_A^{sat}$.
- Loi de Raoult: $P_A = x_A . P_A^{sat}$
 - 4. Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont dits solutions idéales
 - 5. Pour une solution idéale, l'application de la loi de Raoult implique que le potentiel chimique de A dans un liquide dépend de sa fraction molaire x_A selon:

$$\mu_A^{liquide} = \mu_{A \ pur}^{liquide} + RT. ln\left(\frac{P_A}{P_A^{sat}}\right) = \mu_{A \ pur}^{liquide} + RT. ln(x_A)$$

6. Dans une solution réelle, la loi de Raoult ne s'applique que pour le solvant. La pression de vapeur P_B du soluté est décrite par la loi de Henry.

Propriétés colligatives des solutions.

Les propriétés des solutions dépendent en général du potentiel chimique du solvant $\mu_A^{liquide}$ qui n'est affecté que par le nombre absolu de particules de soluté dissoutes par unité de volume

L'osmolarité, OS, d'une solution est la concentration molaire totale des particules de soluté dissoutes:

$$OS = i \times c$$

c : concentration molaire du soluté.

i : coefficient de Van't Hoff = nombre de particules dissociées par unité formulaire de soluté.

1. Elévation du point d'ébullition.

• <u>Le point d'ébullition</u>: Lorsqu'un liquide A est en équilibre avec sa vapeur à une température fixe, la vitesse de condensation de A égale la vitesse de vaporisation de A. Son potentiel chimique dans la vapeur est donc égal à celui de la solution :

$$\mu_{A\;pur}^{liquide} = \mu_{A}^{vapeur} = \mu_{A}^{0} + RT. \ln\left(\frac{P_{A}^{sat}}{P^{0}}\right) = \mu_{A\;pur}^{liquide} + RT. \ln(x_{A})$$

Il existe une température particulière T^* où il se forme des bulles de vapeur dans le liquide car la pression de vapeur saturante P_A^{sat} atteint la pression externe et $P_A^{sat} = P^0 = 1$ atm. C'est la définition du point d'ébullition T^* du liquide pur A.

• Accroissement du point d'ébullition : Lorsque l'on dissout un soluté non-volatil B dans A, la pression de vapeur P_A diminue selon la loi de Raoult et le potentiel chimique du solvant A dans le liquide est donné par :

$$\mu_A^{liquide} = \mu_{A\;pur}^{liquide} + RT. \ln(x_A)$$

Il faudra donc augmenter la température du mélange jusqu'à une nouvelle température d'ébullition T où la pression de vapeur de A est de nouveau égale à la pression externe : $P_A = P^0 = 1$ atm, c'est l'élévation ébullioscopique $\Delta T = T - T^*$.

Calcul de l'élévation du point d'ébullition.

Au nouveau point d'ébullition, les potentiels chimiques de A sont égaux et

$$\mu_{A \ pur}^{vapeur} = \mu_{A}^{liquide} = \mu_{A \ pur}^{liquide} + RT. ln(x_A)$$

On peut en déduire que $\Delta T = T - T^*$ est proportionnel à l'osmolarité du soluté dissous dans le solvant :

$$\Delta T = \frac{K_e}{\rho_{solv}}.i.c_B$$

 K_e est la constante ébullioscopique du solvant pur exprimée en kg.K/mol ($K_{e(H2O)}$ =0.51kg.K/mol), ρ_{solv} , la masse volumique du solvant pur en kg/l, i est le coefficient de van't Hoff du soluté et c_B , la concentration du soluté en M.

$$\Delta T = K_{\rho}$$
. molalité

Conclusions.

- La dissolution d'un soluté B diminue $x_A = I x_B$, et par conséquent le potentiel chimique du solvant diminue.
- Sur le plan moléculaire, la présence du soluté B gêne l'évaporation de A et la pression de vapeur de A diminue, il faut alors augmenter la température du système pour atteindre à nouveau une pression de 1 atmosphère correspondant à un nouveau point d'ébullition T.

2. Abaissement du point de fusion

- Le même type d'équilibre existe entre les phases liquide et solide. La dissolution d'un soluté B (non soluble dans le solide) dans le liquide A gêne la solidification de A et diminue la vitesse de solidification.
- Le potentiel chimique dans le liquide diminue selon $\mu_A^{liquide} = \mu_{A\,pur}^{liquide} + RT.\,ln(x_A)$ puisque x_A diminue. Au point de fusion, les potentiels chimiques dans les deux phases sont égaux et $\mu_A^{solide} = \mu_A^{liquide} = \mu_A^{liquide} + RT.\,ln(x_A)$. Cette équation est similaire à celle décrivant l'équilibre entre le liquide et sa vapeur, mais c'est la vitesse de retour à la phase solide qui est ralentie. L'équilibre hétérogène entre le solide et la solution sera donc rétabli lorsque la température de fusion du liquide pur T^* diminue pour donner une nouvelle température de fusion T, c'est l'abaissement cryoscopique $\Delta T = T^*$ -T.

• Calcul de l'abaissement du point de fusion.

On peut montrer que $\Delta T = T^*$ -Test proportionnel à l'osmolarité du soluté B dissous dans le solvant :

$$\Delta T = \frac{K_c}{\rho_{solv}}.i.c_B$$

 K_c = constante cryoscopique du solvant pur en kg.K/mol ($Kc_{(H2O)}$ = 1.86 kg.K/mol)

 ρ_{solv} = masse volumique du solvant pur en kg/l

i= coefficient de van't Hoff du soluté

 $c_{\rm B}$ = concentration du soluté en M

Par ailleurs, cet abaissement peut être exprimé en fonction de la molalité :

$$\Delta T = K_c. molalité$$

Conclusions.

- La dissolution d'un soluté B diminue $x_A = I x_B$, et par conséquent le potentiel chimique du solvant diminue.
- Sur le plan moléculaire, la présence du soluté *B* gêne la condensation de *A*, il faut alors diminuer la température du système pour ralentir la vitesse de fusion du solide et atteindre un nouveau point de fusion *T*.



Exercices. Propriétés colligatives des solutions.

Exercice 1. Il faudra combien de grammes de $Fe_2(SO_4)_3$ pour faire 250 ml de solution ayant une concentration de 0,43 mol/l?

Solution. La molarité nommée aussi concentration molaire volumique peut se calculer à l'aide de la formule

$$Molarit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{litres\ de\ solution}$$

$$0,43 = \frac{\frac{m}{400}}{0.25} \Rightarrow m = 0,43 \times 0,25 \times 400 = 43g$$

Exercice 2. Il faudra combien de grammes de CH_3CO_2H pour faire 500 ml de solution ayant une concentration de 0,62 mol/l?

Solution.

$$0.62 = \frac{\frac{m}{60}}{0.5} \Rightarrow m = 0.62 \times 0.5 \times 60 = 18.6g$$

Exercice 3. Il faudra combien de grammes de K_3 Fe(CN)₆ pour faire 1000 ml de solution ayant une concentration de 0,87 mol/l?

Solution.

$$0.87 = \frac{\frac{m}{329}}{1.00} \Rightarrow m = 0.87 \times 1.00 \times 329 = 286.23$$

Exercice 4. On prépare une solution aqueuse de concentration à 33,2 % en CH₃CO₂H, la masse volumique de cette solution étant de 1,05 g/cm³, quelles sont la concentration molaire volumique (molarité) et la molalité de cette solution ?

Solution.

La molarité est donnée par :

$$Molarit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{litres\ de\ solution}$$

Un litre de solution pèse 1050 grammes, dont 33,2% de soluté. La masse de soluté est donc égale à 1050x 0,332=348,6 grammes. La masse du soluté est donnée par :

$$M = 2 \times M_C + 2 \times M_O + 4 \times M_H = 2 \times 12 + 2 \times 16 + 4 \times 1 = 60g$$

$$Molarit\acute{e} = \frac{\frac{348,6}{60}}{1} = 5,81 mol/l$$

La molalité a la particularité de se calculer en fonction du solvant et non de la solution :

$$Molalit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{mol}{kg}$$

Un litre de solution pèse 1050 grammes. La masse de solvant est égale à 1050x0,668=701,4g, car dans un litre de solution il y a 33,2% (en masse) de soluté, donc 66,8% de solvant.

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{348,6}{60}}{0,701} = \frac{348,6}{60 \times 0,701} = 8,28 \frac{mol}{kg}$$

<u>Exercice 5.</u> On prépare une solution aqueuse de concentration à 8,4 % en HNO₃, la masse volumique de cette solution étant de 1,05 g/cm³, quelles sont la concentration molaire volumique (molarité) et la molalité de cette solution ?

Solution.

Masse molaire du soluté :

$$M = M_N + 3 \times M_0 + 1 \times M_H = 1 \times 14 + 3 \times 16 + 1 \times 1 = 63g$$

Masse du soluté dans un litre de solution :

$$m_{solut\acute{e}} = 1050 \times 0.084 = 88.2g$$

Masse du solvant dans un litre de solution :

$$m_{solut\acute{e}} = 1050 \times (1 - 0.084) = 961.8g$$

De ce fait,

$$Molarit\acute{e} = \frac{\frac{88,2}{63}}{1} = 1,40 mol/l$$

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{88,2}{63}}{0,9618} = \frac{88,2}{63 \times 0,9618} = 1,46 \frac{mol}{kg}$$

Exercice 6. On prépare une solution aqueuse de concentration à 22,9 % en H₂SO₄, la masse volumique de cette solution étant de 1,17 g/cm³, quelles sont la concentration molaire volumique (molarité) et la molalité de cette solution ?

Solution.

Masse molaire du soluté :

$$M = M_S + 4 \times M_O + 2 \times M_H = 1 \times 32 + 4 \times 16 + 2 \times 1 = 98g$$

Masse du soluté dans un litre de solution :

$$m_{\text{soluté}} = 1170 \times 0.229 = 267.9g$$

Masse du solvant dans un litre de solution :

$$m_{solut\acute{e}} = 1170 \times (1 - 0.229) = 902.1g$$

De ce fait,

$$Molarit\acute{e} = \frac{\frac{267,9}{98}}{1} = 2,73 mol/l$$

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{267,9}{98}}{0,9021} = \frac{267,9}{98 \times 0,9021} = 3,03 \frac{mol}{kg}$$

Exercice 7. Combien de grammes de *NaOH* faut-il ajouter à 50 g d'une solution de concentration à 8,0 % massique en *NaOH* pour l'augmenter à 12,0 % ?

Solution. Le pourcentage massique (%) est simplement le rapport de la masse de soluté sur la masse de solution, qui elle, est la somme de la masse de soluté et de la masse de solvant, ce rapport est exprimé en pourcentage.

$$\%$$
massique = $\frac{masse\ solut\acute{e}}{masse\ solution}$

Masse de NaOH dans 50g de solution à 8,0% : 50x0,08=4g

Soit x la quantité de NaOH à ajouter, de ce fait :

$$\frac{masse\ solut\'e\ initiale + x}{masse\ solution\ initiale + x} = 12\% = \frac{4 + x}{50 + x}$$
$$\Rightarrow 0.12(50 + x) = (4 + x) \Rightarrow x = \frac{6 - 4}{1 - 0.12} = 2.27g$$

Il faut donc rajouter 2,27 grammes de NaOH pour obtenir une solution à 12%.

Exercice 8. Combien de grammes de *KCI* faut-il ajouter à 100 g d'une solution de concentration à 12,0 % massique en *KCI* pour l'augmenter à 17,0 % ?

Solution.

Masse de KCl dans 100g de solution à 12,0% : 100x0,12=12g

Soit x la quantité de KCl à ajouter, de ce fait :

$$\frac{masse\ solut\'e\ initiale+x}{masse\ solution\ initiale+x}=17\%=\frac{12+x}{100+x}$$

$$\Rightarrow 0.17(100+x)=(12+x)\Rightarrow x=\frac{17-12}{1-0.17}=6.02g$$

Il faut donc rajouter 6,02 grammes de KCl pour obtenir une solution à 17%.

Exercice 9. Combien de grammes de NaOH faut-il ajouter à 200 g d'une solution de concentration à 10,0 % massique en NaOH pour l'augmenter à 13,0 % ?

Solution.

Masse de NaOH dans 200g de solution à 10,0% : 200x0,10=20g

Soit x la quantité de NaOH à ajouter, de ce fait :

$$\frac{masse\ solut\'e\ initiale+x}{masse\ solution\ initiale+x}=13\%=\frac{20+x}{200+x}$$

$$\Rightarrow 0.13(200+x)=(20+x)\Rightarrow x=\frac{26-20}{1-0.13}=6.89g$$

Il faut donc rajouter 6,89 grammes de NaOH pour obtenir une solution à 13%.

Exercice 10. Combien de grammes d'une solution à 18 % en NH_3 doit-on peser, pour pouvoir la diluer à 200 ml de façon à ce qu'elle ait une concentration de 0,24 mol/l en NH_3 ?

Solution.

$$Molarit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{litres\ de\ solution}$$

$$\Rightarrow 0.24 = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{17}}{0.2} \Rightarrow masse\ solut\'e = 17 \times 0.2 \times 0.24 = 0.816g$$

La masse du soluté ne représente que 18% de la masse de la solution, aussi la masse qu'il faut peser est donnée par :

$$m = \frac{0,816}{0,18} = 4,5g$$

Exercice 11. Combien de grammes d'une solution à 20 % en *HCl* doit-on peser, pour pouvoir la diluer à 250 ml de façon à ce qu'elle soit de concentration 0,39 mol/l en *HCl*?

Solution.

$$Molarité = \frac{masse \ de \ soluté}{masse \ molaire \ du \ soluté}$$
$$litres \ de \ solution$$

$$\Rightarrow 0.39 = \frac{\frac{masse\ de\ solut\acute{e}}{36}}{0.25} \Rightarrow masse\ solut\acute{e} = 36 \times 0.25 \times 0.39 = 3.51g$$

La masse du soluté ne représente que 20% de la masse de la solution, aussi la masse qu'il faut peser est donnée par :

$$m = \frac{3,51}{0.2} = 17,8g$$

Exercice 12. Combien de grammes d'une solution à 26 % en H_2SO_4 doit-on préparer, pour pouvoir la diluer à 500 ml de façon à ce qu'elle soit de concentration 0,26 mol/l en H_2SO_4 ?

Solution.

$$Molarité = \frac{\frac{masse\ de\ soluté}{masse\ molaire\ du\ soluté}}{litres\ de\ solution}$$

$$\Rightarrow 0.26 = \frac{\frac{masse\ de\ solut\acute{e}}{98}}{0.5} \Rightarrow masse\ solut\acute{e} = 98 \times 0.5 \times 0.26 = 12,74g$$

La masse du soluté ne représente que 20% de la masse de la solution, aussi la masse qu'il faut peser est donnée par :

$$m = \frac{12,74}{0.2} = 63,7g$$

Exercice 13. Une solution a une fraction molaire de 0,069 en NaOH dans de l'eau (H_2O) . Quelle est la concentration en molalité?

Solution.

La fraction molaire est définie comme le rapport du nombre de moles d'un constituant par rapport à la somme des moles des constituants de la solution.

$$x_{solut\acute{e}} = \frac{n_{solut\acute{e}}}{n_{solut\acute{e}} + n_{solvant}}$$

La somme des fractions molaires de tous les constituants doit être égale à 1. Le nombre de moles n se calcule par :

$$n_{solut\acute{e}} = \frac{masse\ solut\acute{e}}{masse\ molaire\ solut\acute{e}}$$

La molalité, le rapport du nombre de moles de soluté par kg de solvant :

$$molalit\'e = \frac{\frac{masse\ solut\'e}{masse\ molaire\ solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{n_{solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant}$$

$$x_{solut\acute{e}} = \frac{\frac{masse\ solut\acute{e}}{masse\ molaire\ solut\acute{e}}}{\frac{masse\ solut\acute{e}}{masse\ solut\acute{e}}} + \frac{\frac{masse\ solvant}{masse\ molaire\ solvant}}{\frac{masse\ solvant}{masse\ molaire\ solvant}}} \Rightarrow \frac{1}{x_{solut\acute{e}}} = 1 + \frac{\frac{masse\ solvant}{masse\ molaire\ solvant}}{\frac{n_{solut\acute{e}}}{n_{solut\acute{e}}}} = 1 + \frac{1}{masse\ molaire\ solvant}} \times \frac{1}{molalit\acute{e}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{molalit\acute{e}} = \left(\frac{1}{x_{solut\acute{e}}} - 1\right) masse\ molaire\ solvant}$$

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x_{solut\acute{e}}} - 1\right)} \times \frac{1}{masse\ molaire\ solvant}$$

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{0,069} - 1\right)} \times \frac{1}{0,018} = 4,12 \frac{mol}{kg}$$

<u>Exercice 14.</u> Une solution a une fraction molaire de 0,009 en NaOH dans de l'eau (H_2O) . Quelle est la concentration en molalité?

Solution.

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x_{solut\acute{e}}} - 1\right)} \times \frac{1}{masse\ molaire\ solvant}$$

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{0.000} - 1\right)} \times \frac{1}{0.018} = 0.5 \frac{mol}{kg}$$

Exercice 15. Une solution à une fraction molaire de 0,105 en HCI dans de l'eau (H_2O). Quelle est la concentration en molalité ?

Solution.

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x_{solut\acute{e}}} - 1\right)} \times \frac{1}{masse\ molaire\ solvant}$$

$$\Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{1}{\left(\frac{1}{0.105} - 1\right)} \times \frac{1}{0.018} = 6.52 \frac{mol}{kg}$$

Exercice 16. Quel sera le point de congélation d'une solution constituée de 59 g de solvant et 2,1 g d'un soluté (non volatil) ayant une masse molaire de 369 g/mol? La température de congélation du solvant pur est T_f =-22,99 °C et sa constante cryoscopique K_f =30 °C kg/mol.

Solution. L'abaissement du point de congélation $\mathbb{Z}T_f$ est proportionnel à la concentration de la solution.

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e}$$

La molalité est donnée par :

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{masse\ de\ solut\acute{e}}{masse\ molaire\ du\ solut\acute{e}}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{mol}{kg}$$

Aussi,

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{2,1}{369}}{0,059} = 0,0965 \frac{mol}{kg}$$

D'où

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} = 30 \times 0,0965 = 2,89°C \Rightarrow T = -22,99 - 2,89 = -25,88°C$$

Exercice 17. Quel sera le point de congélation d'une solution constituée de 32 g de solvant et 1,7 g d'un soluté ayant une masse molaire de 111 g/mol ? La température de congélation du solvant pur est T_f =5,5 °C et sa constante cryoscopique K_f =5,12 °C kg/mol

Solution.

Molalité =
$$\frac{\frac{1.7}{111}}{0.032}$$
 = 0.4786 $\frac{mol}{kg}$

D'où

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} = 5,12 \times 0,4786 = 2,45 °C \Rightarrow T = 5,5 - 2,45 = +3,05 °C$$

<u>Exercice 18.</u> Quel sera le point de congélation d'une solution constituée de 75 g de solvant et 2 g d'un soluté ayant une masse molaire de 223 g/mol ?

La température de congélation du solvant pur est T_f =5,5 °C et sa constante cryoscopique K_f =5,12 °C kg/mol.

Solution.

Molalité =
$$\frac{\frac{1,7}{111}}{0,032}$$
 = 0,4786 $\frac{mol}{kg}$

D'où

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} = 5,12 \times 0,4786 = 2,45 °C \Rightarrow T = 5,5 - 2,45 = +3,05 °C$$

Exercice 19. Quel sera le point de congélation d'une solution constituée de 26 g de solvant et 3,9 g d'un soluté ayant une masse molaire de 231 g/mol ? La température de congélation du solvant pur est T_f =179,8 °C et sa constante cryoscopique K_f =40 °C kg/mol.

Solution.

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{3.9}{231}}{0.026} = 0.6494 \frac{mol}{kg}$$

D'où

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} = 40 \times 0,6494 \approx 26,0 \,{}^{\circ}C \Rightarrow T = 179,8 - 26,0 = 153,8 \,{}^{\circ}C$$

Exercice 20. Quel sera le point de congélation d'une solution constituée de 79 g de solvant et 2,6 g d'un soluté ayant une masse molaire de 97 g/mol ? La température de congélation du solvant pur est T_f =179,8 °C et sa constante cryoscopique K_f =40 °C kg/mol.

Solution.

Molalité =
$$\frac{\frac{2.6}{97}}{0.079}$$
 = 0,3393 $\frac{mol}{kg}$

D'où

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} = 40 \times 0,3393 \approx 13,6 °C \Rightarrow T = 179,8 - 13,6 = 166,2 °C$$

Exercice 21. Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 92 g de solvant et 4,7 g d'un soluté ayant une masse molaire de 274 g/mol ?

La température d'ébullition du solvant pur est $T_e = 76.5$ °C et sa constante ébullioscopique $K_e = 5.03$ °C kg/mol.

Solution. L'accroissement du point d'ébullition ΔT_e est proportionnel à la concentration de la solution.

$$\Delta T_e = K_e \times molalité$$

La molalité est donnée par :

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{masse\ de\ solut\acute{e}}{masse\ molaire\ du\ solut\acute{e}}}{kilogrammes\ de\ solvant} = \frac{mol}{kg}$$

Aussi,

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{4.7}{274}}{0.092} = 0.1864 \frac{mol}{kq}$$

D'où

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} = 5,03 \times 0,1864 \approx 0,9 \,^{\circ}C \Rightarrow T = 76,5 + 0,9 = 77,4 \,^{\circ}C$$

Exercice 22. Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 54 g de solvant et 9,9 g d'un soluté ayant une masse molaire de 211 g/mol?

La température d'ébullition du solvant pur étant de T_e =76,5 °C et sa constante ébullioscopique K_e =5,03 °C kg/mol.

Solution.

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{9,9}{211}}{0,054} = 0,8689 \frac{mol}{kg}$$

D'où

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} = 5.03 \times 0.8689 \approx 4.4 \,^{\circ}C \Rightarrow T = 76.5 + 4.4 = 80.9 \,^{\circ}C$$

<u>Exercice 23.</u> Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 84 g de solvant et 4,8 g d'un soluté ayant une masse molaire de 365 g/mol ? La température d'ébullition du solvant pur est T_e =61,2 °C et sa constante ébullioscopique K_e =3,63 °C kg/mol.

Solution.

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{4,8}{365}}{0,084} = 0,1566 \frac{mol}{kg}$$

D'où

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} = 3,63 \times 0,1566 \approx 0,6 \,^{\circ}C \Rightarrow T = 61,2 + 0,6 = 61,8 \,^{\circ}C$$

<u>Exercice 24.</u> Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 45 g de solvant et 9,1 g d'un soluté ayant une masse molaire de 199 g/mol ?

La température d'ébullition du solvant pur est T_e =100°C et sa constante ébullioscopique K_e =0,52 °C kg/mol.

Solution.

$$Molalit\acute{e} = \frac{\frac{9,1}{199}}{0,045} = 1,0162 \frac{mol}{kg}$$

D'où

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} = 0.52 \times 1.0162 \approx 0.5\,^{\circ}C \Rightarrow T = 100 + 0.5 = 100.5\,^{\circ}C$$

<u>Exercice 25.</u> Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 28 g de solvant et 4,6 g d'un soluté ayant une masse molaire de 306 g/mol ? La température d'ébullition du solvant pur est T_e =80,1 °C et sa constante ébullioscopique K_e =2,53 °C kg/mol.

Solution.

Molalité =
$$\frac{\frac{4,6}{306}}{0,028}$$
 = 0,5368 $\frac{mol}{kg}$

D'où

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} = 2,53 \times 0,5368 \approx 1,4 °C \Rightarrow T = 80,1 + 1,4 = 81,5 °C$$

<u>Exercice 26.</u> Une solution contenant 1,46 g d'un composé dans 60 g de solvant a un point de congélation de 176,69 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température de congélation du solvant est T_f =179,8 °C et sa constante cryoscopique K_f =40 °C kg/mol

Solution.

La molalité est donnée par :

$$Molalit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant}$$

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant\times molalit\'e}$$

Par ailleurs, l'abaissement du point de congélation $\mathbb{Z}T_f$ est proportionnel à la concentration de la solution.

$$\Delta T_f = K_f \times molalit\acute{e} \Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{\Delta T_f}{K_f}$$

D'où

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_f}{K_f}}$$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{1,46}{0,060 \times \frac{3,11}{40}} \approx 313g$$

<u>Exercice 27.</u> Une solution contenant 0,88 g d'un composé dans 42 g de solvant a un point de congélation de -0,28 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température de congélation du solvant pur est T_f =0 °C et sa constante cryoscopique K_f =1,86 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_f}{K_f}}$$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{0.88}{0.042 \times \frac{0.28}{1.86}} \approx 139g$$

Exercice 28. Une solution contenant 9,8 g d'un composé dans 35 g de solvant a un point de congélation de -46,79 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température de congélation du solvant pur étant de T_f =-22,99 °C et sa constante cryoscopique K_f =30 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_f}{K_f}}$$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{9,8}{0,035 \times \frac{23,8}{30}} \approx 470g$$

Exercice 29. Une solution contenant 8,89 g d'un composé dans 51 g de solvant a un point de congélation de - 36,61 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température de congélation du solvant pur est T_f =- 22,99 °C et sa constante cryoscopique K_f =30 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_f}{K_f}}$$

Aussi,

⇒ masse molaire du soluté =
$$\frac{8,89}{0,051 \times \frac{13,62}{30}} \approx 384g$$

Exercice 30. Une solution contenant 1,02 g d'un composé dans 34 g de solvant a un point de congélation de -63,89 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température de congélation du solvant est T_f =-63,5 °C et sa constante cryoscopique K_f =4,7 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_f}{K_f}}$$

Aussi,

⇒ masse molaire du soluté =
$$\frac{1,02}{0,034 \times \frac{0,39}{4.7}} \approx 361g$$

<u>Exercice 31.</u> Une solution contenant 0,68 g d'un composé dans 83 g de solvant a un point d'ébullition de 80,23 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température d'ébullition du solvant est T_e =80,1 °C et sa constante ébullioscopique K_e =2,53 °C kg/mol

Solution.

La molalité est donnée par :

$$Molalit\'e = \frac{\frac{masse\ de\ solut\'e}{masse\ molaire\ du\ solut\'e}}{kilogrammes\ de\ solvant}$$

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant\times molalit\'e}$$

Par ailleurs, l'accroissement du point de d'ébullition $2T_e$ est proportionnel à la concentration de la solution.

$$\Delta T_e = K_e \times molalit\acute{e} \Rightarrow molalit\acute{e} = \frac{\Delta T_e}{K_e}$$

D'où

$$\Rightarrow$$
 masse molaire du soluté $=$ $\frac{masse~de~solut$ é $\frac{\Delta T_e}{k_o}$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{0,68}{0,083 \times \frac{0,13}{2,53}} \approx 313g$$

Exercice 32. Une solution contenant 6,61 g d'un composé dans 79 g de solvant a un point d'ébullition de 84,02 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température d'ébullition du solvant est T_e =76,5 °C et sa constante ébullioscopique K_e =5,03 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_e}{K_e}}$$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{6,61}{0,079 \times \frac{7,52}{5,03}} \approx 56g$$

<u>Exercice 33.</u> Une solution contenant 7,91 g d'un composé dans 42 g de solvant a un point d'ébullition de 81,86 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température d'ébullition du solvant est T_e =80,1 °C et sa constante ébullioscopique K_e =2,53 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_e}{K_e}}$$

Aussi,

⇒ masse molaire du soluté =
$$\frac{7,91}{0,042 \times \frac{1,76}{2,53}} \approx 271g$$

<u>Exercice 34.</u> Une solution contenant 5,15 g d'un composé dans 40 g de solvant a un point d'ébullition de 100,27 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température d'ébullition du solvant pur est T_e =100 °C et sa constante ébullioscopique K_e =0,52 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_e}{K_e}}$$

Aussi,

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{5,15}{0,040 \times \frac{0,27}{0,52}} \approx 248g$$

<u>Exercice 35.</u> Une solution contenant 1,22 g d'un composé dans 58 g de solvant a un point d'ébullition de 100,04 °C. Quelle est la masse molaire de ce composé ? La température d'ébullition du solvant pur est T_e =100 °C et sa constante ébullioscopique K_e =0,52 °C kg/mol.

Solution.

$$masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{masse\ de\ solut\'e}{kilogrammes\ de\ solvant \times \frac{\Delta T_e}{K_e}}$$

$$\Rightarrow masse\ molaire\ du\ solut\'e = \frac{1,22}{0,058 \times \frac{0,04}{0,52}} \approx 273g$$