

# Interrogation écrite de chimie Corrigé

Vendredi  
14 septembre 2018

## 1) Solutions aqueuses d'espèces ioniques

a) La phase liquide contient :

- des **molécules** d'eau, de formule  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- des **cations** monoatomiques  $\text{Mg}^{2+}$  ;
- des **anions** moléculaires  $\text{CO}_3^{2-}$ .

b) Le carbonate de lithium est un **corps pur** car il est constitué d'une **unique espèce chimique** (solide ionique de formule  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ).

c) La concentration de la solution est définie par  $C_2 = \frac{n_0}{V_0}$ , où  $n_0$  est la quantité de matière de  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$  à apporter. On doit donc apporter  $n_0 = C_2 V_0$ , donc prélever une masse :  $m_0 = n_0 M = C_2 V_0 M = 59 \text{ mg}$ .

**Protocole** : - sur une balance de précision, peser 59 mg de carbonate de lithium dans une coupelle ;  
- introduire cette poudre dans une **fiole jaugée** de 200 mL, en rinçant la coupelle et en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole ;  
- ajouter de l'eau distillée dans la fiole jusqu'aux deux tiers environ ; agiter pour dissoudre toute la poudre ;  
- compléter progressivement la fiole avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement ;  
- faire la mise au trait (bas du ménisque sur le trait de jauge) et agiter une dernière fois.

d) La solution (S1) est obtenue par dissolution de  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_{(s)} \rightarrow \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$  ; elle contient donc les solutés  $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ , chacun à la concentration  $C_1$ .

La solution (S2) est obtenue par dissolution de  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)} \rightarrow 2\text{Li}_{(aq)}^+ + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$  ; elle contient donc les solutés  $\text{Li}_{(aq)}^+$ , à la concentration  $2 \times C_2$ , et  $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ , à la concentration  $C_2$ .

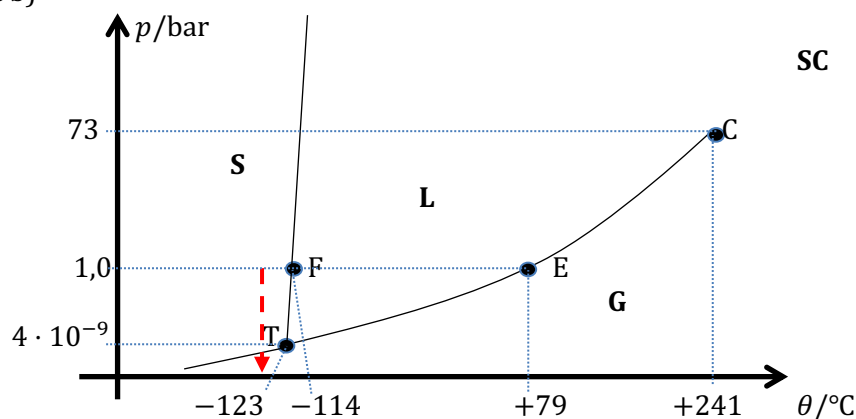
Lorsqu'on mélange les deux solutions, on obtient donc :

$$\begin{aligned} [\text{Mg}_{(aq)}^{2+}] &= \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Li}_{(aq)}^+] &= \frac{2C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}] &= \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

## 2) Transformations physiques de l'éthanol

### Le corps pur

a) et b)



c) Soit un échantillon d'éthanol supercritique, de quantité de matière  $n$ , de masse  $m$  et occupant le volume  $V$ .

La masse volumique est définie par :  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mn}{V}$ . Or le volume molaire est défini par :  $V_m = \frac{V}{n}$ .

Donc  $\rho = \frac{M}{V_m} = 0,274 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

La densité de l'éthanol supercritique est de  $d_{SC} = 0,274$ .

On remarque que cette densité est du même ordre de grandeur que  $d_{20}$  qui est celle de l'éthanol liquide dans les conditions normales. On retrouve **qu'un fluide supercritique a une densité proche de celle d'un liquide**, car les entités sont très proches les unes des autres dans ces deux types de fluides (la densité d'un gaz dans les conditions usuelles est environ  $10^3$  fois plus faible).

On trouve néanmoins une densité environ trois fois plus faible que celle de l'éthanol liquide à  $20^\circ\text{C}$ . Ceci illustre l'effet de **dilatation** du liquide entre  $20^\circ\text{C}$  et  $241^\circ\text{C}$ .

d) La sublimation est le **passage de l'état solide à l'état gazeux**. Pour l'observer, il faut franchir la frontière S/G du diagramme de phases. On peut proposer le **chemin représenté par une flèche rouge** sur le diagramme ci-dessus.

*Protocole et observations* : Enfermer une quantité d'éthanol liquide pur dans une enceinte munie d'un piston, et abaisser la température à une valeur inférieure à  $\theta_T = -123^\circ\text{C}$ , par exemple  $-125^\circ\text{C}$ . L'éthanol se solidifie.

Puis tirer (fortement ! avec une machine puissante !) sur le piston pour abaisser nettement la pression. Tant que la pression est supérieure à celle de la frontière S/G à cette température, rien ne se passe. Quand la pression atteint la pression de vapeur de l'éthanol solide (un peu moins de  $4 \cdot 10^{-9}$  bar), on observe le début de la sublimation. Si on continue à tirer sur le piston, la pression reste fixe durant toute la sublimation. Lorsque la dernière trace d'éthanol solide disparaît, il y a rupture d'équilibre et la pression peut recommencer à baisser, l'éthanol étant entièrement gazeux.

### Évaporation de l'éthanol dans l'air

e) Initialement, l'air ne contient pas de vapeurs d'éthanol. De l'éthanol va donc s'évaporer. Si on fait l'hypothèse qu'il y a assez d'éthanol liquide, l'évaporation va se poursuivre jusqu'à saturer la phase gazeuse en vapeurs d'éthanol, ce qui veut dire que la pression partielle d'éthanol sera égale à la pression de vapeur saturante, soit  $p_E = p_{v,20}$ .

Ceci permet de calculer la quantité de matière d'éthanol en phase gazeuse permettant d'atteindre cette pression, par application de la loi des gaz parfaits :  $p_E V_0 = n_{E,g} RT$ , donc :

$$n_{E,g} = \frac{p_{v,20} V_0}{RT} = 4,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Or la quantité initiale d'éthanol liquide apportée était :

$$n_{E,0} = \frac{m}{M} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol} > n_{E,g}$$

Conclusion : il y avait bien suffisamment d'éthanol liquide pour saturer l'atmosphère en vapeurs d'éthanol. L'hypothèse est validée :

Il reste donc de l'éthanol liquide dans l'état final.

Pour calculer la fraction molaire d'éthanol dans le gaz, on calcule la quantité de matière d'air, présent dès le départ, par la relation des gaz parfaits dans l'état initial :

$$n_{air} = \frac{p_0 V_0}{RT} = 8,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Puis on en déduit la fraction molaire d'éthanol :

$$x_E = \frac{n_{E,g}}{n_{E,g} + n_{air}} = 0,055$$

f) En tirant sur le piston, on augmente progressivement le volume de la phase gazeuse.

**Tant que de l'éthanol liquide est présent, l'équilibre liquide/vapeur est maintenu, c'est-à-dire que la pression partielle  $p_E$  reste égale à  $p_{v,20}$ .**

D'après  $p_{v,20}V = n_{E,g}RT$ , plus  $V$  augmente, plus  $n_{E,g}$  doit augmenter, c'est-à-dire que **plus on tire sur le piston, plus il y a d'éthanol qui s'évapore**, pour maintenir la pression d'équilibre  $p_{v,20}$ .

Il arrivera donc nécessairement un moment où l'éthanol liquide va s'épuiser, c'est-à-dire qu'il se produira une **rupture d'équilibre**. À cet instant précis, la quantité d'éthanol en phase gazeuse sera exactement égale à la quantité initiale apportée, et la pression partielle de l'éthanol sera encore égale à  $p_{v,20}$ . Le volume vaudra donc :

$$V_r = \frac{n_{E,0}RT}{p_{v,20}} = 911 \text{ mL}$$

N.B. Si on continue à tirer sur le piston, alors la pression partielle de l'éthanol va baisser et devenir inférieure à  $p_{v,20}$  puisqu'il n'y a plus que du gaz.

La pression dans l'enceinte au moment de la rupture d'équilibre est la somme de la pression partielle de l'éthanol  $p_E = p_{v,20}$  et de la pression partielle de l'air, qui, elle, a fortement baissé puisque  $n_{air}$  est constant et que le volume a augmenté.

Le moyen le plus direct pour calculer cette pression est d'appliquer la loi des gaz parfaits puisqu'on connaît la quantité de chaque gaz :

$$p_r = \frac{(n_{E,0} + n_{air})RT}{V_r} = 8,00 \text{ kPa}$$

### Préparation d'une solution aqueuse d'éthanol

g) On introduit  $V_E = 5,00 \text{ mL}$  d'éthanol de masse volumique  $\rho_{20} = 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  dans la fiole, soit une masse  $m_E = \rho_{20} \cdot V_E$ , donc une quantité de matière  $n_E = \frac{m_E}{M} = \frac{\rho_{20}V_E}{M} = 8,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

Par définition la concentration de la solution de volume  $V_f = 50 \text{ mL}$  est donc :

$$C_E = \frac{n_E}{V_f} = 1,71 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

h) Par définition, la fraction massique de l'éthanol dans le liquide est :

$$w_E = \frac{m_E}{m_{tot}} = \frac{m_E}{m_E + m_{eau}}$$

Or, quand on remplit la fiole jaugée, on ne mesure pas a priori la quantité d'eau que l'on ajoute. On ne connaît donc pas  $m_{eau}$  ni  $m_{tot}$ .

Pour déterminer  $w_E$ , on pourrait donc mesurer  $m_{tot}$ , en pesant la fiole jaugée sèche avant de préparer la solution, puis en la pesant de nouveau une fois la solution préparée. On trouvera  $m_{tot}$  par différence entre ces deux mesures.