

# Les liquides et les solutions

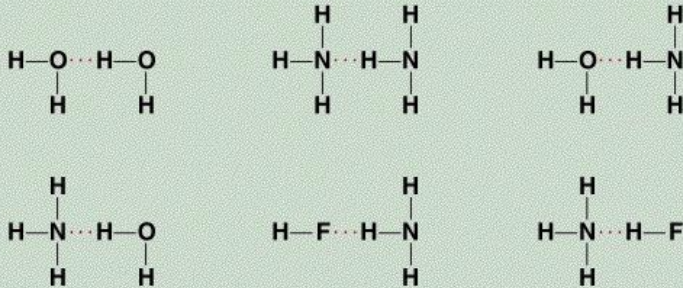
# La théorie cinétique des liquides et de solides

- un gaz: ses molécules bougent très librement et il prend le volume et la forme de son contenant
  - une basse masse volumique et une compressibilité élevée
- un liquide: ses molécules glissent librement les unes contre les autres et il y a un volume défini, mais il prend la forme de son contenant
  - une masse volumique élevée et une très légère compressibilité
- un solide: ses molécules vibrent dans une position fixe et il a un volume une forme définis
  - une masse volumique élevée et une compressibilité pratiquement nulle

# La liaison hydrogène

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Hydrogen Bonding in Water, Ammonia and Hydrogen Fluoride



- la liaison hydrogène est un type d'interaction dipôle-dipôle entre un atome H participant déjà à une liaison polaire (N-H, O-H, ou F-H) et un atome O, N, ou F électronégatif

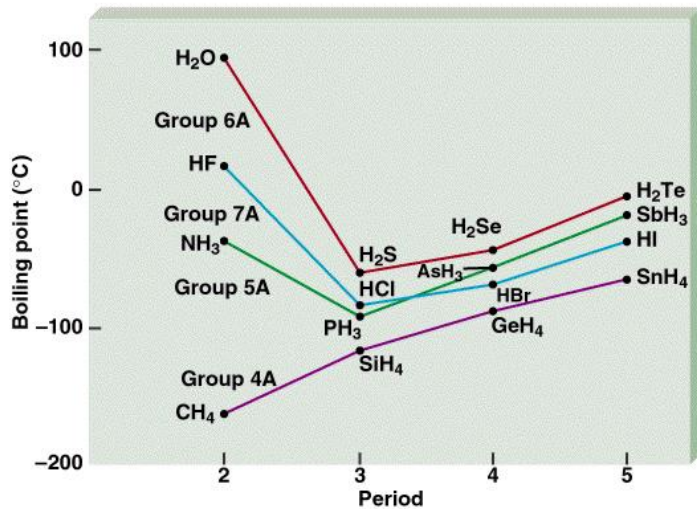


- la liaison hydrogène a une énergie qui peut être aussi grande que 40 kJ/mol ( $\approx 10\%$  d'une liaison covalent)

# La liaison hydrogène

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Boiling Points of Hydrogen Compounds**

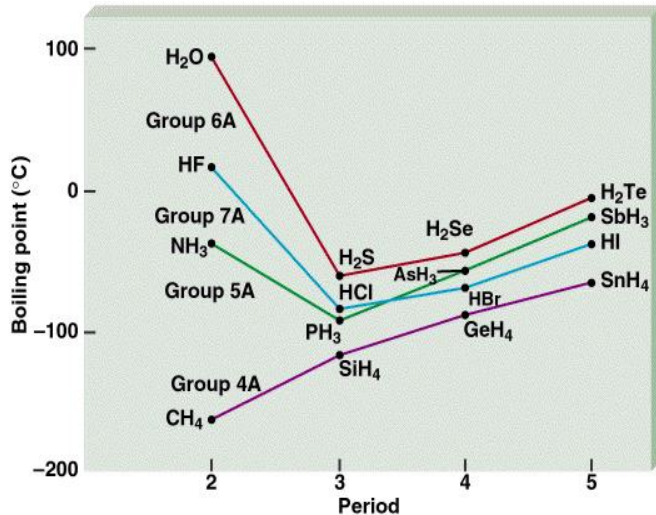


- les liaisons hydrogène constituent une force importante dans le maintien de la structure et dans les propriétés de nombreux composés
- l'importance des liaisons hydrogène se voit dans les points d'ébullition des hydrures des groupes 5A, 6A, et 7A
- dans chaque groupe, le composé le plus léger a le plus haut point d'ébullition car les liaisons hydrogène doivent être cassées avant que les molécules puissent rentrer dans la phase gazeuse (après ceci, le point d'ébullition augmente avec la masse)

# La liaison hydrogène

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Boiling Points of Hydrogen Compounds



- la force des liaisons hydrogène augmente lorsque l'électronégativité de l'élément attaché à H augmente, donc HF a les plus fortes liaisons hydrogène
- cependant, H<sub>2</sub>O a le plus haut point d'ébullition car les liaisons hydrogène stabilise ce composé le plus
- H<sub>2</sub>O est "unique" car il a deux doublets libres sur le O et deux H et chaque molécule peut donc participer dans quatre liaisons hydrogène
  - NH<sub>3</sub> (un seul doublet libre sur N) et HF (un seul hydrogène) peuvent juste participer dans deux liaisons hydrogène

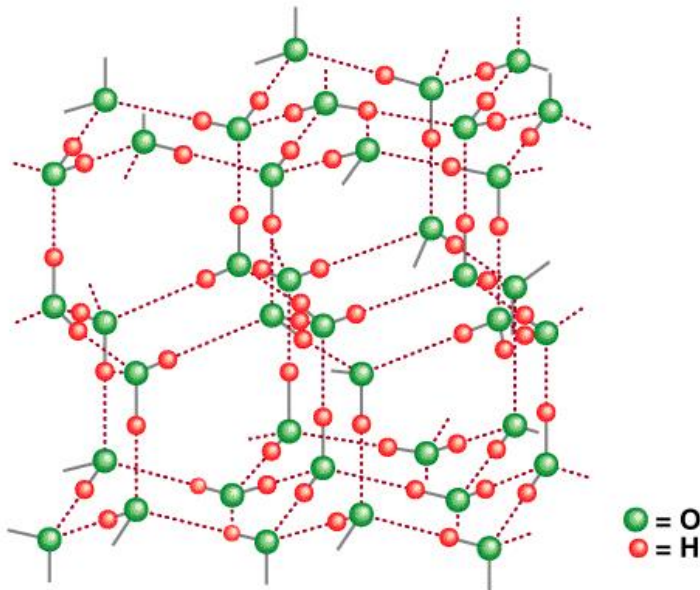
# La structure et les propriétés de l'eau

- l'eau a une haute capacité calorifique car, pour augmenter l'énergie cinétique des molécules, on doit casser plusieurs liaisons hydrogène
- la haute capacité calorifique de l'eau est importante
  - le fait que l'eau absorbe beaucoup de chaleur quand elle se réchauffe et libère beaucoup de chaleur quand elle se refroidit explique pourquoi les lacs et les océans peuvent rendre le climat des terres adjacentes modéré

# La structure est les propriétés de l'eau

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Three-Dimensional Structure of Ice



- H<sub>2</sub>O est une des très rares substances où le liquide est plus dense que le solide
- dans la glace, les molécules H<sub>2</sub>O forme un réseau tridimensionnel unique car chaque molécule peut participer dans quatre liaisons hydrogène
- le réseau tridimensionnel introduit des petites cavités

# Les changements de phase

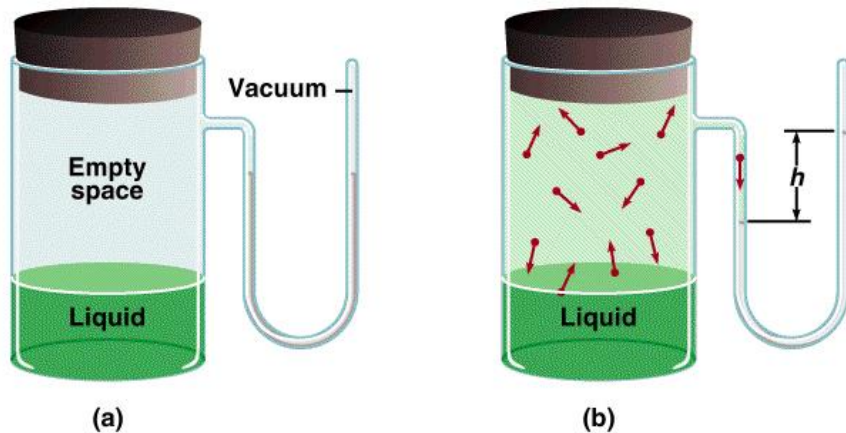
- une phase est une partie homogène d'un système en contact avec d'autres parties du même système, séparée de celles-ci par une frontière bien définie
- eg.; la glace qui flotte sur l'eau est un système à deux phase, la phase solide (la glace) et la phase liquide (l'eau)
- un changement de phase est le passage d'une phase à une autre
- un changement de phase implique (habituellement) un transfert de chaleur et un changement dans le désordre des molécules (eg.; la fusion de la glace est un processus endothermique qui augmente le désordre dans les molécules de H<sub>2</sub>O)



# L'équilibre liquide-vapeur

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Apparatus for Measuring the Vapor Pressure of a Liquid

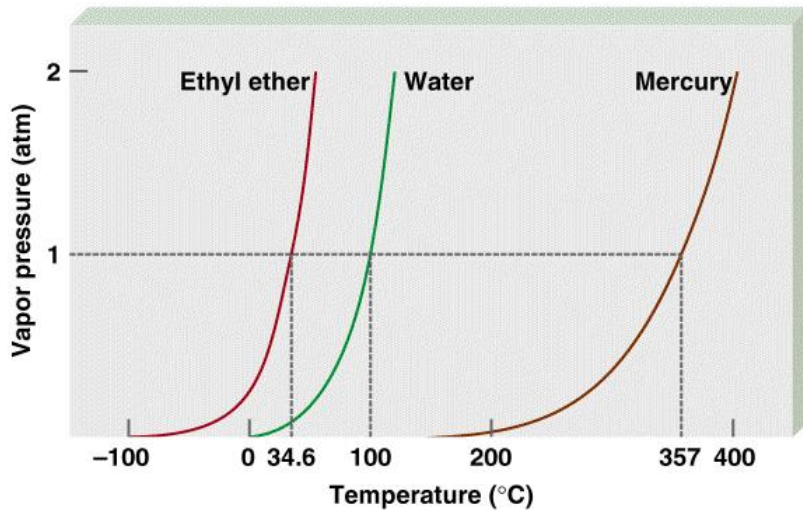


- à toute température (i.e., même plus basse que la température d'ébullition), il y a un certain nombre de molécules dans un liquide qui possèdent assez d'énergie cinétique pour s'échapper de la surface
- ce processus s'appelle évaporation ou vaporisation
- la pression qu'exercent ces molécules qui ont rentré dans la phase gazeuse s'appelle la pression de vapeur

# L'équilibre liquide-vapeur

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Increase of Vapor Pressure with Temperature



- lorsqu'on a un équilibre entre les phases liquide et gazeux, la pression de vapeur mesurée est la pression de vapeur à l'équilibre
  - ou tout court: la pression de vapeur
- la pression de vapeur à l'équilibre est la pression de vapeur maximale qu'exerce la vapeur d'un liquide à une température constante
  - la pression de vapeur à l'équilibre augmente avec la température

# La température critique et la pression critique

- on peut liquéfier un gaz en baissant la température (l'énergie cinétique baisse à tel point que les molécules ne peuvent pas s'échapper un de l'autre) ou en augmentant la pression (les molécules s'approchent et les attractions mutuelles deviennent efficaces)
- cependant, il est parfois impossible de liquéfier un gaz
- la température critique ( $T_c$ ) est la température au-dessus de laquelle un gaz ne peut pas être liquéfié, quelle que soit la valeur de la pression appliquée
- la pression critique ( $P_c$ ) est la pression minimale qu'il faut appliquer pour liquéfier un gaz à sa température critique
- au-dessus de la température critique, les molécules ont toujours assez d'énergie cinétique pour échapper les forces intermoléculaires

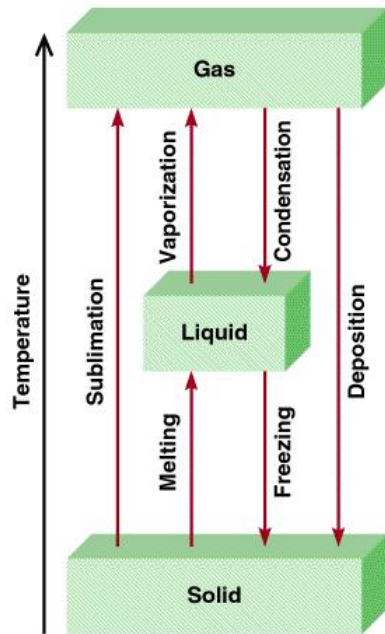
# L'équilibre liquide-solide

- le passage de liquide à solide est la congélation
- le passage de solide à liquide est la fusion
- le point de fusion d'un solide est la température à laquelle les phases solide et liquide coexistent en équilibre (l'équilibre est dynamique)
- la chaleur molaire de fusion ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) est l'énergie requise pour fondre une mole d'un solide
- $\Delta H_{\text{fus}}$  est typiquement beaucoup plus petite que  $\Delta H_{\text{vap}}$  car, en allant de solide à liquide, les molécules restent près un de l'autre et on retient les attractions intermoléculaires
  - on perd toutes les attractions intermoléculaires en allant de liquide à gaz

# L'équilibre solide-vapeur

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Phase Changes



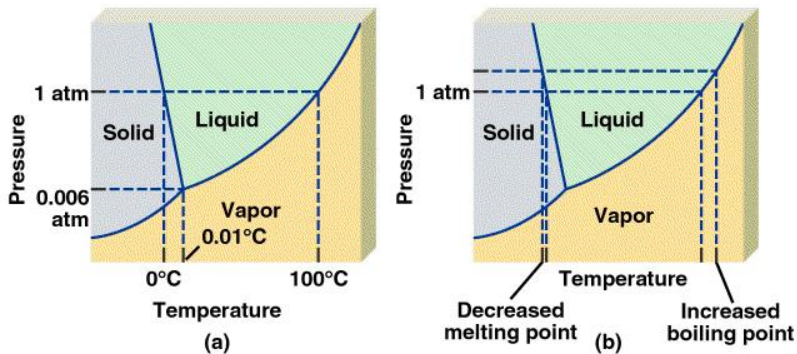
- le passage direct de la phase solide à la phase gazeuse s'appelle la sublimation
- le passage direct de la phase gazeuse à la phase solide s'appelle la déposition
- la chaleur molaire de sublimation ( $\Delta H_{\text{sub}}$ ) est l'énergie nécessaire pour sublimer une mole de solide
- d'après la loi de Hess:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

# Les diagrammes de phase

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Phase Diagram of Water**

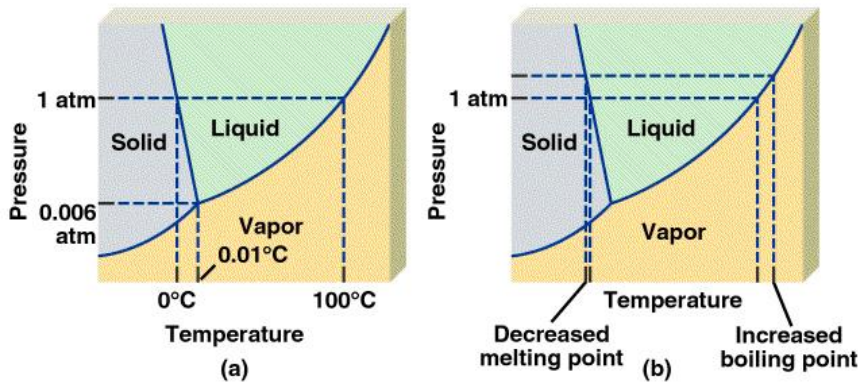


- un diagramme de phase décrit les conditions de température et de pression dans lesquelles une substance se retrouve à l'état solide, liquide, ou gazeux
- chacune des trois surfaces est appelée une domaine (il y a une domaine par phase)
- la courbe délimitant deux domaines indiquent les conditions dans lesquelles les deux phases peuvent coexister en équilibre

# Les diagrammes de phase

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Phase Diagram of Water

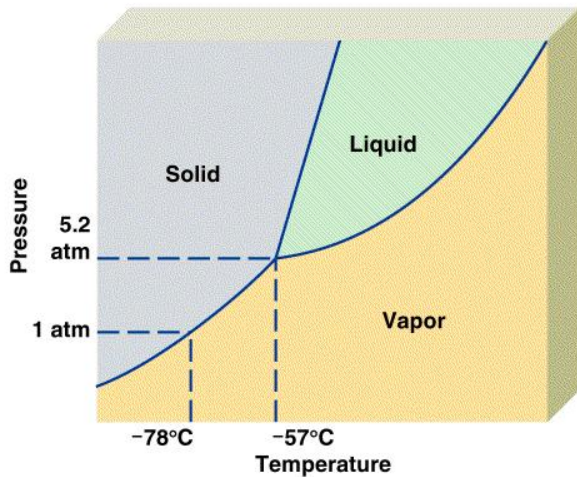


- la courbe entre liquide et vapeur est la même que celle pour la pression de vapeur en fonction de la température
- la courbe qui délimite la glace de l'eau liquide a une pente négative car il est plus difficile de produire la glace à haute pression à cause de sa plus basse densité (la pente est presque toujours positive avec les autres substances)
- le point triple est la seule température et pression où solide, liquide, et gaz coexistent en équilibre (pour l'eau, c'est 0.01°C et 0.006 atm)

# Les diagrammes de phase

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Phase Diagram of Carbon Dioxide



- le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> nous indique pourquoi on n'a pas le CO<sub>2</sub>(l) sous des pressions normales
- le CO<sub>2</sub>(l) peut seulement exister à des pressions plus élevées que 5.2 atm
- ceci explique pourquoi la glace sèche (i.e., CO<sub>2</sub>(s)) va directement de solide à gaz lorsqu'on le réchauffe à pression normale



# Les unités de concentration

- le pourcentage massique:

$$\frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de solution}} \times 100\%$$

- la molarité (M, mol/L):

$$\frac{\text{moles de soluté}}{\text{litres de solution (en L)}}$$

- la molalité (m, mol/kg):

$$\frac{\text{moles de soluté}}{\text{masse de solvant (en kg)}}$$

# Les unités de concentration

- Exemple: Calculez la molarité, fraction molaire, et pourcentage massique d'une solution 1.74 m en saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , MM = 342.30 g/mol) , dont la masse volumique est de 1.12 g/mL.

# Les unités de concentration

- Exemple: Calculez la molarité, molalité, et fraction molaire d'une solution aqueuse de NaCl (MM = 58.44 g/mol) à 44.6%. La masse volumique est 1.17 g/mL.

# Les propriétés colligatives

- une propriété colligative est la propriété d'une solution qui dépend du nombre de particules de soluté présentes, et non pas de leur nature
  - la diminution de la pression de vapeur
  - l'élévation du point d'ébullition
  - l'abaissement du point de congélation
  - la pression osmotique
- si un électrolyte se dissocie en  $i$  particules, son effet sera  $i$  fois plus important que celui d'un non-électrolyte de même concentration
- N.B. les formules qui suivent sont plus précises si la concentration du soluté n'est pas très élevée, i.e.,  $< 0.2 \text{ M}$

# La diminution de la pression de vapeur

- la loi de Raoult dit que la pression de vapeur partielle exercée par la vapeur du solvant au-dessus de la solution,  $P_{\text{solvant}}$ , est donnée par la pression de vapeur du solvant pur,  $P_{\text{solvant}}^{\circ}$ , multipliée par la fraction molaire du solvant dans la solution,  $X_{\text{solvant}}$

$$P_{\text{solvant}} = X_{\text{solvant}} P_{\text{solvant}}^{\circ}$$

- $X_{\text{solvant}} = 1 - X_{\text{soluté}}$  où  $X_{\text{soluté}}$  est la fraction molaire du soluté (ou la somme des fractions molaires, s'il y a plusieurs solutés)
- la diminution dans la pression de vapeur,  $\Delta P$ , est donnée par

$$\Delta P = P_{\text{solvant}}^{\circ} - P_{\text{solvant}}$$

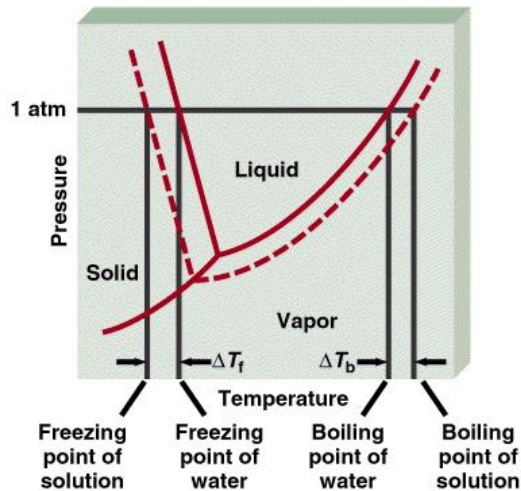
$$\Delta P = P_{\text{solvant}}^{\circ} - (1 - X_{\text{soluté}}) P_{\text{solvant}}^{\circ}$$

$$\Delta P = X_{\text{soluté}} P_{\text{solvant}}^{\circ}$$

# L'élévation du point d'ébullition

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Boiling-Point Elevation and Freezing-Point Depression of Aqueous Solutions

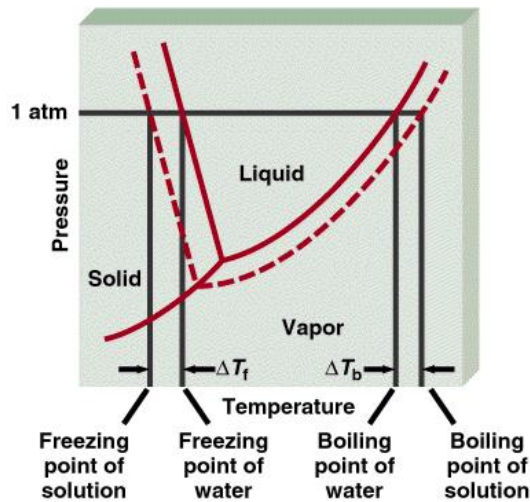


- on a vu que l'ajout d'un soluté non-volatile réduit la pression de vapeur de la solution en stabilisant le liquide par rapport à la vapeur
- pour qu'un liquide bout, la pression de vapeur doit être égale à la pression atmosphérique
- on doit donc aller à une plus haute température pour que le liquide commence à bouillir

# L'élevation du point d'ébullition

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Boiling-Point Elevation and Freezing-Point Depression of Aqueous Solutions



- l'élevation du point d'ébullition,  $\Delta T_{\text{éb}}$ , est directement proportionnelle à la molalité de la solution

$$\Delta T_{\text{éb}} \propto m$$

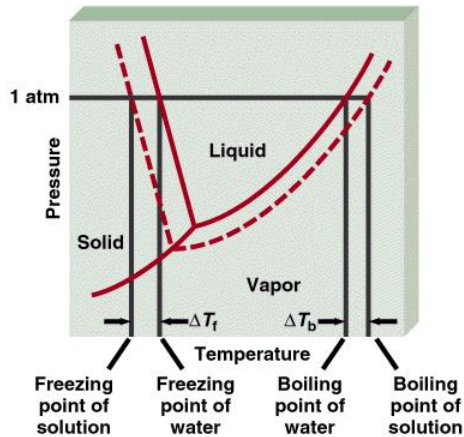
$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} m$$

- $K_{\text{éb}}$  est la constante ébullioscopique molale (unités K/m ou °C/m)
- on utilise molalité, plutôt que molarité, car la molarité change avec la température et on essaie de décrire des variations de température

# L'abaissement du point de congélation

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Boiling-Point Elevation and Freezing-Point Depression of Aqueous Solutions



- tout comme l'ajout de soluté stabilise le liquide par rapport à la vapeur, l'ajout stabilise aussi la solution par rapport au solide
- le point de congélation d'un solvant dans une solution est plus bas que celui du solvant pur
- l'abaissement du point de congélation,  $\Delta T_{\text{cong}}$ , est directement proportionnel à la molalité de la solution

$$\Delta T_{\text{cong}} \propto m$$

$$\Delta T_{\text{cong}} = K_{\text{cong}} m$$

- $K_{\text{cong}}$  est la constante cryoscopique molale (unités K/m ou °C/m)
- cette relation s'applique aux solutés volatiles et non-volatiles



# L'abaissement du point de congélation

- Exemple: Calculez les points d'ébullition et de congélation d'une solution formée de 478 g d'éthylène glycol [ $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ ] dans 3202 g d'eau. Les constantes ébullioscopique et cryoscopique molales de l'eau sont 0.52 K/m et 1.86 K/m, respectivement.
- Solution: On a  $(478 \text{ g}) / (62.07 \text{ g/mol}) = 7.70 \text{ mol}$  d'éthylène glycol.

$$\text{molalité} = \frac{7.70 \text{ mol}}{3.202 \text{ kg}} = 2.40 \text{ m}$$

$$\Delta T_{\text{ébullition}} = (0.52 \text{ K/m})(2.40 \text{ m}) = 1.3 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{congélation}} = (1.86 \text{ K/m})(2.40 \text{ m}) = 4.47 \text{ K}$$

- Le point d'ébullition est  $101.3^\circ\text{C}$  et le point de congélation est  $-4.47^\circ\text{C}$ .

## Les propriétés colligatives des solutions d'électrolytes

- pour les propriétés colligatives, c'est le nombre de particules de soluté en solution qui est important
- donc pour quatre solutions: 0.1 M glucose, 0.1 M NaCl, 0.1 M CaCl<sub>2</sub>, et 0.1 M FeCl<sub>3</sub>:
  - les effets du soluté sur  $\Delta T_{\text{éb}}$ ,  $\Delta T_{\text{cong}}$ , et  $\pi$  seront
    - 2 fois plus important pour NaCl que pour glucose
    - 3 fois plus important pour CaCl<sub>2</sub> que pour glucose
    - 4 fois plus important pour FeCl<sub>3</sub> que pour glucose

## Les propriétés colligatives des solutions d'électrolytes

- on introduit le facteur de van't Hoff,  $i$ ,

$$i = \frac{\text{nombre réel de particules en solution après dissociation}}{\text{nombre d'unités initialement dissoutes}}$$

- le facteur de van't Hoff serait égal à 1, 2, 3, et 4 pour le glucose, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, et FeCl<sub>3</sub>, respectivement
- nos formules deviennent

$$\Delta T_{\text{éb}} = i K_{\text{éb}} m$$

$$\Delta T_{\text{cong}} = i K_{\text{cong}} m$$