

	EXERCICE 1 : Étude du mélange méthanol – chloroforme	14 pts
1	On met $p_A^* = 760 \text{ mmHg}$ dans la relation de Clapeyron du méthanol (dans les données) pour obtenir : $\ln(760) = \frac{-4498}{T} + 19,96 \rightarrow \theta_{\text{éb},A} = 64,5^\circ\text{C}$	
2	En sachant que $\alpha = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R}$ on trouve que : $\Delta_{\text{vap}}H^0 = \alpha * R = 4498 * 8,314 = 37,40 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 37,40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ <b>Bonus 0,5 pt si hypothèses posées</b>	
3	L'utilisation des 2 pressions de vapeur saturante pour le chloroforme donne : $\begin{cases} \ln 529 = -\frac{\alpha}{323,5} + \beta \\ \ln 1133 = -\frac{\alpha}{347} + \beta \end{cases}$ , soit $\begin{cases} \alpha = 3638 \\ \beta = 17,52 \end{cases}$ . On retient ainsi $\ln P_{B,mmHg}^* = -\frac{3638}{T} + 17,52$	
4	Avec la loi de Raoult pour les solutions idéales, on montre que : <b>Démo : loi de Raoult : <math>P_A = x_A \cdot P_A^*</math>, <math>P_B = x_B \cdot P_B^*</math> avec <math>x_A + x_B = 1</math> et <math>P_{\text{tot}} = P_A + P_B = x_A \cdot P_A^* + x_B \cdot P_B^*</math> permet d'obtenir :</b> $x_B = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*}$ et $y_B = x_B \frac{P_B^*}{P}$ avec (A-méthanol et B-chloroforme)	
5	On obtient alors : A $63,0^\circ\text{C} = 336 \text{ K} \Rightarrow P_A^* = 715,6 \text{ mmHg}$ et $P_B^* = 806,4 \text{ mmHg}$ , soit $x_B = 0,503$ et $y_B = 0,532$ (voir feuille excel) <b>Attention : ces valeurs sont obtenues sans arrondi. En considérant une variation de <math>\pm 1</math> sur le dernier chiffre significatif de <math>\alpha</math> et <math>\beta</math> de B trouvés à la question 3, on obtient : <math>0,438 &lt; x_B &lt; 0,552</math> et <math>0,471 &lt; y_B &lt; 0,578</math></b>	
6	<p>Diagramme de phase (P-T) pour le mélange méthanol-chloroforme à <math>P_{\text{tot}} = 760 \text{ mmHg}</math>. L'axe des ordonnées est la température <math>\theta</math> (<math>^\circ\text{C}</math>) et l'axe des abscisses est la fraction molaire de <math>\text{CHCl}_3</math>. La courbe rosée (L-V) indique un minimum à <math>x_{\text{az}} = 0,651</math> (azéotrope). La courbe ébullition (L-V) est en dessous. Les points de ébullition purs sont indiqués à <math>x=0</math> et <math>x=1</math>.</p>	
7	Le mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ est <b>non idéale</b> avec une <b>miscibilité totale à l'état liquide</b> (l'hypothèse de solution idéale n'est pas valable).	
8	Le <b>fort écart positif (0,5 pt)</b> des données expérimentales avec la loi de Raoult montre que les interactions entre molécules <b>A-B sont plus faibles (0,5 pt)</b> qu'entre A-A et B-B.	

	Donc l'ajout de B affaibli les interactions A-A (et vice-versa A affaibli B-B) ce qui se traduit par <b>une volatilité plus élevée de A</b> (et B) et, par conséquence une $T_{éb}$ plus faible du mélange. <b>Bonus 0,5 pt</b>													
9	La particularité du mélange est la présence d'un point azéotrope à $x_B=0,651$ et $\theta=53,9^\circ\text{C}$ . Ici les phases vapeurs et liquides à l'équilibre ont la même composition molaire ( $x_B=y_B$ ).													
10	On transforme la fraction massique $w_{M,B} = 0,651$ globale du mélange en molaire : $x_{M,B} = \frac{w_{M,B}/M_B}{w_{M,B}/M_B + (1-w_{M,B})/M_A} = 0,333$ <p>À cette composition et <math>\theta = 57,1^\circ\text{C}</math> le système est dans le domaine d'équilibre L - V avec <math>x_B = 0,234</math> et <math>y_B = 0,417</math> (donné en table 2)</p> <p>On calcule les moles totales du système : <math>n_{tot} = \frac{m_{tot}w_{M,B}}{M_B} + \frac{m_{tot}(1-w_{M,B})}{M_A} = 16,36 \text{ mol}</math></p> <p>et on trouve les moles des phases liquide et vapeur avec la règle des moments chimiques :</p> $n_L = n_{tot} \frac{y_B - x_{M,B}}{y_B - x_B} = 7,48 \text{ mol} \text{ et } n_V = n_{tot} - n_L = 8,88 \text{ mol}$ <p>Finalement, on calcule les masses des phases vapeur et liquide :</p> $m_L = x_B n_L M_B + (1 - x_B) n_L M_A = 0,39 \text{ kg} \text{ et } m_V = m_{tot} - m_L = 0,61 \text{ kg}$													
11	On a : $m_{tot} = 1 \text{ ton}$ et $w_{M,B} = 0,651$ On calcule la composition massique de l'azéotrope : $w_{az} = \frac{x_{az} M_B}{x_{az} M_B + (1-x_{az}) M_A} = 0,874$ On se trouve a gauche de l'azéotrope dans le diagramme, Vu que tout le chloroforme va dans le distillat, $m_D = \frac{m_{tot} w_{M,B}}{w_{az}} = 745 \text{ kg}$ Et par conséquence : $m_R = m_{tot} - m_D = 255 \text{ kg}$													
<table border="1" style="width:100%; text-align:center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Nature</th> <th>% molaire <math>\text{CHCl}_3</math></th> <th>Masse (kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Résidu</b></td> <td>Méthanol pur</td> <td>0</td> <td>255</td> </tr> <tr> <td><b>Distillat</b></td> <td>Mélange azéotrope</td> <td>65,1</td> <td>745</td> </tr> </tbody> </table>				Nature	% molaire $\text{CHCl}_3$	Masse (kg)	<b>Résidu</b>	Méthanol pur	0	255	<b>Distillat</b>	Mélange azéotrope	65,1	745
	Nature	% molaire $\text{CHCl}_3$	Masse (kg)											
<b>Résidu</b>	Méthanol pur	0	255											
<b>Distillat</b>	Mélange azéotrope	65,1	745											

<b>EXERCICE 2 : Étude chlorure de sulfuryle</b>			<b>6 pts</b>	
$\text{SO}_{2\text{gaz}} + \text{Cl}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{gaz}}$				
<b>1</b>	Définition des activités des gaz (non explicitement demandé mais exigible (rappelé par mail avant l'examen)) $a_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P^\circ}$ avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$			
	Expression de $Q$			
	$Q = \frac{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{ini}}}{P_{\text{SO}_2, \text{ini}} \times P_{\text{Cl}_2, \text{ini}}}$			
		mole	Fraction molaire	Pression initiale bar
	$\text{Cl}_{2\text{gaz}}$	0,1	0,154	<b>0,462</b>
$\text{SO}_{2\text{gaz}}$	0,4	0,615	<b>1,845</b>	
$\text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{gaz}}$	0,15	0,231	<b>0,693</b>	
<b>TOTAL</b>	<b>0,65</b>	<b>1</b>	<b>3 bars</b>	

	Calcul de $Q$	
	$Q = \frac{0,693}{1,845 \times 0,462} = 0,813$	
	Expression $\Delta_r G$ : (formule littérale demandée explicitement dans l'en-tête) $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Ou $\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q$	
	Calcul explicitement demandé $\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q = RT \cdot \ln \frac{Q}{K_{353}^\circ}$ Avec $K_{353}^\circ = 1,64$ , on trouve $\Delta_r G = -2058,4 \text{ J ou } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	$\Delta_r G < 0$ , le sens de réaction est le sens 1 (vers la synthèse de $\text{SO}_2\text{Cl}_{2\text{gaz}}$ )	
2	Expression et calcul de $\Delta_r G^\circ$ à 353 K et 543 K Expression $\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K^\circ_T$ $\Delta_r G^\circ_{353} = -8,314 \times 353 \times \ln 1,64 = -1\,452 \text{ J}$ $\Delta_r G^\circ_{543} = -8,314 \times 543 \times \ln 1,6 \cdot 10^{-3} = 29\,063 \text{ J}$	
3	$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \times \Delta_r S^\circ_T$ $\Delta_r G^\circ_{353} = \Delta_r H^\circ_T - 353 \times \Delta_r S^\circ_T = -1\,452 \text{ (1)}$ $\Delta_r G^\circ_{543} = \Delta_r H^\circ_T - 543 \times \Delta_r S^\circ_T = 29\,063 \text{ (2)}$	
	En faisant (1)-(2) : $\Delta_r S^\circ_T = -\frac{30\,515}{(543-353)} = -160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ ou } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ En utilisant $\Delta_r S^\circ_T = -160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ dans (1) ou (2), on trouve $\Delta_r H^\circ_T$ $\Delta_r H^\circ_T = -1\,452 - (353 \times 160,6) = -58\,144 \text{ J ou } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (1)}$	
	Autre méthode : tracé $\ln K^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ci-dessous, valeurs obtenues avec excel Coefficient de droite $a = 6993,7$ d'où $\Delta_r H^\circ_T = -a \times R = -58\,146 \text{ J}$ Ordonnée à l'origine $b = -19,318$ d'où : $\Delta_r S^\circ_T = b \times R = -160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	
4	$\Delta_r H^\circ_T < 0$ réaction EXOthermique. Une élévation de température ne favoriserait pas la réaction sens 1. C'est bien le cas. $K^\circ_{543} < K^\circ_{343}$	
	$\Delta_r S^\circ_T < 0$ , ordre augmente. Cohérent avec le fait que dans le sens 1, on diminue le nombre de mole gaz du système et donc si $n_{\text{gaz}}$ diminue, l'ordre augmente	