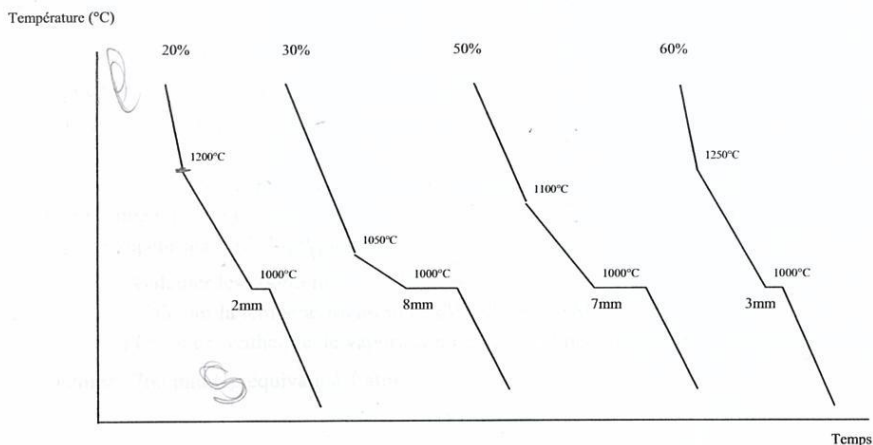


Examen de LISM : Thermodynamique, Chimie en solution.
1^e session, Mai 2011. Durée de l'épreuve : 2h00
Les calculatrices sont autorisées



I-Sur la figure jointe sont représentées les courbes de refroidissement de différents mélanges liquides de composés A et B. Les températures de changement de pente et les longueurs de palier sont reportées sur les courbes (attention : les courbes ne sont pas à l'échelle). A partir de ces données, tracer le diagramme d'équilibre solide-liquide relatif au mélange de 2 substances A et B (pression constante = 1 atm). En utilisant ce diagramme, répondre aux questions suivantes :

- Compléter le diagramme en inscrivant les phases contenues dans chaque zone et calculer chaque fois la variance.
- A quelle température commence à se solidifier un liquide contenant 35% en mole de B ?
- Quelle est la température de fin de solidification d'un liquide contenant 90% en mole de B ?
- Quelle est la composition du 1^{er} cristal de solide (en équilibre avec le liquide) formé lors de la solidification d'un liquide contenant 25% en mole de A ?
- Quelles sont les compositions des phases en équilibre lorsqu'un mélange contenant 25% en mole de B est porté à 1000 °C ? à 1200 °C ?
- On chauffe lentement un mélange de A et B contenant 20% en mole de A.
a partir de quelle température la quantité totale de A contenue dans le mélange est entièrement fondue ?

g) Quelle est la composition de la 1^{ère} goutte de liquide formée lors de la fusion d'un mélange solide de *A* et *B* ?

h) Un mélange contenant 80% de *A* est chauffé à 1100 °C. Ce mélange contient au total 200 moles de *A* et *B*.

Combien y a-t-il à 1100 °C :

- de moles de *B* et de *A* dans la phase liquide ?

- de moles de *A* restant dans la phase solide ?

II- La variation de la pression de vapeur de SO₂ solide en fonction de la température peut être représentée par : (1) $\log P(\text{mm Hg}) = - 1871,2/T + 10,5916$ et celle correspondant à l'équilibre liquide-vapeur par : (2) $\log P(\text{mm Hg}) = - 1425,7/T + 8,3186$

a) Calculer les coordonnées (p,T) du point triple

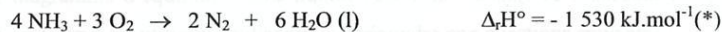
b) Calculer la température normale d'ébullition de SO₂

c) Calculer l'enthalpie de vaporisation et de sublimation en déduire l'enthalpie de fusion.

Donnée : 760 mm Hg équivaut à 1 atm.

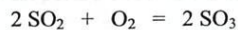
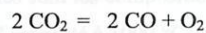
III. Les enthalpies de liaison ne sont généralement pas mesurables de façon directe ; on les calcule à partir d'autres résultats pouvant être obtenus expérimentalement.

Ainsi, comment pourrait-on déterminer l'enthalpie de la liaison N-H, dans l'ammoniac, à partir des données suivantes :



(*) L'indication « mol⁻¹ » ne signifie pas ici « pour une mole » ; elle spécifie qu'il s'agit de l'enthalpie mise en jeu par la réaction effectuée avec les quantités figurant dans l'équation-bilan, en moles.

IV. Si les réactions :



ont respectivement pour constantes d'équilibre K₁ et K₂ quelle serait l'expression de la constante d'équilibre K₃ de la réaction :

