



**LIBRAIRIE AL-MARKAZ**  
 Centre Bukidan S.B.A.Y.O. Al Hoceima  
 Mail : librairie.almarkaz@gmail.com  
 tél/Fax: 05.39.80.78.25

**Contrôle de Thermochimie**

**Cycle Préparatoire (CP 2)**

Durée (1h30)

25°C  
 500°C

**Exercice 1:**

Déterminer à 25°C et 500°C la chaleur de formation du méthane à partir des données suivantes :

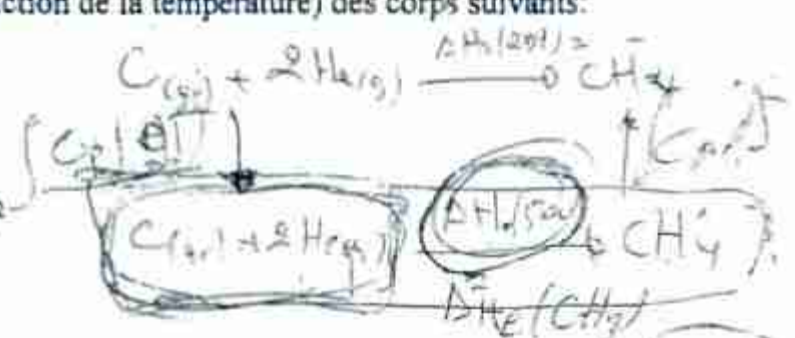


On donne les chaleurs molaires (fonction de la température) des corps suivants:

$C_p(CH_4, g) = 5,34 + 180 \cdot 10^{-4} T$

$C_p(H_2, g) = 6,65 + 9 \cdot 10^{-4} T$

$C_p(C(s)) = 1,1 + 48 \cdot 10^{-4} T + 12 \cdot 10^{-7} T^2$



**Exercice 2:**

Calculer la variation d'enthalpie libre de 1 mol d'eau au cours de la transformation spontanée à la pression atmosphérique et à  $T = -10^\circ C$ :

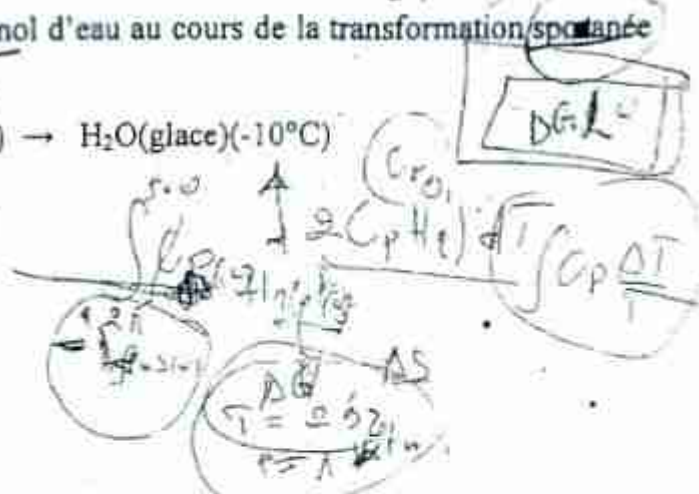


Données:

$C_p(H_2O_{liq}) = 75,3 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$

$L_{\text{fusion}}(H_2O_{(s)}) = 6000 \text{ J mol}^{-1}$

$C_p(H_2O_{(s)}) = 37,6 \text{ J mol}^{-1} K^{-1}$



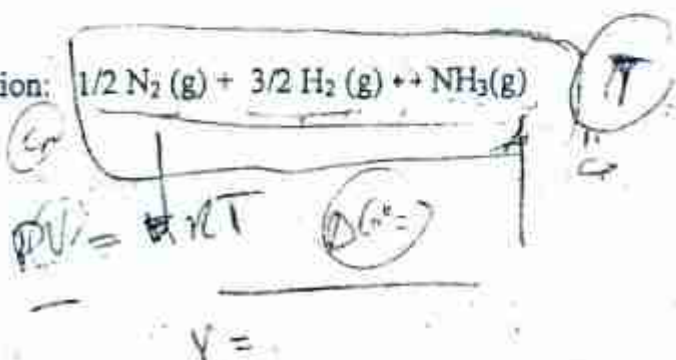
**Exercice 3:**

A 298K, 100 mol de  $NH_3$ , 50 mol de  $N_2$  et 70 moles de  $H_2$  sont mélangées sous la pression totale de 700 atm.

Quelle est l'enthalpie libre de la réaction:  $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

$\Delta G^*_r(298) = -138,919 \text{ KJ/mol}$

$T_c = 298$





Exercice 1 (7 points : 1 + 0,5 + 2 + 1,5 + 2)

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de  $N_2$  et  $H_2$  selon la réaction :



L'enthalpie libre standard de la réaction (1) exprimée en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  est :  $\Delta G_r^0(1) = -90 + 0,2 T$ .

1. Quelles sont les valeurs numériques de  $\Delta H_r^0(1)$  et de  $\Delta S_r^0(1)$  supposées indépendantes de la température ? Préciser leurs unités ?
2. Calculer l'enthalpie standard de formation de  $NH_{3(g)}$  ? Préciser son unité ?
3. A partir d'un mélange stœchiométrique d'une mole de  $N_{2(g)}$  et de 3 moles de  $H_{2(g)}$ , on réalise la synthèse de  $NH_{3(g)}$  à la température  $T$  et à la pression  $P$ , fixées.
  - a. Etablir le bilan de matière des trois espèces chimiques ainsi que le nombre de moles total en fonction de l'avancement  $\xi$  de la réaction (1) ?
  - b. Quelle est la fraction molaire  $\chi$  ; exprimée sous la forme d'une fraction simple, de  $N_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$  et  $NH_{3(g)}$  à l'équilibre, sachant que l'avancement de la réaction à l'équilibre est :  $\xi = 0,5 \text{ mol}$  ?
  - c. Déterminer la pression totale  $P$ , en bars, sous laquelle la réaction (1) de synthèse de l'ammoniac s'effectue avec un avancement  $\xi = 0,5 \text{ mol}$ , à la température  $T$  ; sachant que la constante d'équilibre à cette température est  $K_p = (16/3) \cdot 10^{-4}$ .

Exercice 2 (8 points : 3 + 1 + 0,5 + 0,5 + 3 + 1)

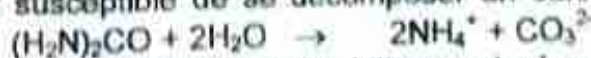
A 298 K, dans les conditions standards, soit la réaction chimique :



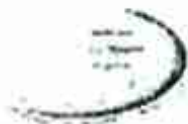
1. Calculer la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G_r^0$  de cette réaction à 298 K.  
 Données : Entropies ( $S^0$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) :  $NO_2$  : 240 ;  $N_2O_4$  : 304  
 Enthalpies standards de formations ( $\Delta H_f^0$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :  $NO_2$  : 33,2 ;  $N_2O_4$  : 9,2
2. Calculer la constante d'équilibre  $K_1$  de cette réaction dans le sens 1 à 298 K.
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ?
4. Quelle est l'influence d'une diminution de pression sur cet équilibre ?
5. On considère maintenant la même réaction dans le sens 2: On place 18,4 g de  $N_2O_4$  dans un récipient vide de 5,9 L à 27°C. La pression à l'équilibre vaut 1 bar. Toujours avec la même masse de  $N_2O_4$  mais à 110°C, la pression d'équilibre de 1 bar est obtenue pour un volume de 12,14 L. Calculer le taux de dissociation  $\alpha$  de  $N_2O_4$  à 27°C et à 110°C.
6. En déduire la constante d'équilibre  $K_2$  pour ces deux températures.

Exercice 3 (5 points : 0,5 + 2 + 1 + 1,5)

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1. Exprimer la vitesse de la réaction en indiquant par les lettres  $p$  et  $q$  les ordres partiels de la réaction.
- 2) En solution diluée, la constante apparente de vitesse de la réaction à  $T_1 = 350 \text{ K}$  est :  $k_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Justifier de deux façons différentes l'ordre 1 de la réaction.
- 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_1$  de l'urée
- 4) Calculer  $t_{1/2}$  : la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ .



## DS de Thermochimie

## Cycle Préparatoire (CP 2)

(1h30)

C.P.2.  
 LAIRIE AL-MARKAZ  
 Bukidan S.B.A.Y.O. Al Hoceima  
 librairie.almarkaz@gmail.com  
 Fax: 05.39.80.78.25

**Exercice 1:**

Calculer l'entropie molaire absolue standard de l'eau gaz à la température  $T = 298K$ , sachant que:

- Entropie molaire absolue standard de l'eau glace :  $S^{\circ}_m(H_2O, \text{glace}) = 2.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau gaz :

$$C_p(H_2O, \text{gaz}) = 30,38 + 9,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau liquide :  $C_p(H_2O, \text{liquide}) = 75,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

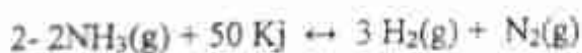
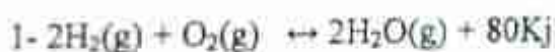
- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau  $C_p(\text{glace}) = 0.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$  ;

- Enthalpie de vaporisation de l'eau à  $T = 373K$  :  $L_{\text{vap}}(H_2O) = 40,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- Chaleur latente de fusion de la glace  $L_f = 6000 \text{ J/mol}$  ;

**Exercice 2:**

Quel sera l'effet d'une augmentation de la température et d'une diminution de la pression sur les équations de réaction suivantes:

**Exercice 3**

1-Déterminer l'avancement  $\xi$  de la réaction à l'équilibre sachant qu'on mélange 100 mol de chaque réactif.



$\Delta H_f$ (Kj/mol)	-46	0	+90.37	-285.1
-----------------------	-----	---	--------	--------

2- Déterminer l'enthalpie standard de réaction



Exercice 1 (6 points : 2 + 4)

Connaissant l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 298 K ( $\Delta H_f^\circ = -890,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ainsi que les capacités standards à pression constante en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ :  $C_p(\text{CH}_4) = 8,5$ ;  $C_p(\text{O}_2) = 29,4$ ;  $C_p(\text{CO}_2)_g = 37,12$  et  $C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 75,28$ .

- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 373 K dans le cas où l'eau formée est liquide.
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 373 K dans le cas où l'eau formée est gazeuse.

On donne  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 43,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Exercice 2 (6 points : 2 + 4)

On considère la réaction d'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde d'azote :



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.  
On donne les enthalpies standards de formation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ :

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46,19; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241,83; \Delta H_f^\circ(\text{NO}(g)) = 90,37$$

- Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression constante de 5 bar; le mélange initial d'ammoniac et de dioxygène en proportions stœchiométriques est introduit à 298 K. Calculer la température atteinte en fin de réaction.

On donne les capacités standards à pression constante en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ :

$$C_p(\text{NO}(g)) = 27,2 + 0,004 T \text{ et } C_p(\text{H}_2\text{O}(g)) = 34,3 + 0,008 T$$

Exercice 3 (8 points : 2 + 2 + 4)

- Ecrire les réactions de combustion de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
- Calculer la chaleur mise en jeu dans la réaction :  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .  
Données :  
 $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4(g)) = -331,6 \text{ Kcal}$  et  $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(g)) = -367,1 \text{ Kcal}$ .
- Ecrire l'équation de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . En déduire l'enthalpie de la liaison H-H.  
 $\Delta H_{\text{liaison}}(\text{C}=\text{C}) = -146,4 \text{ Kcal/mole}$  et  $\Delta H_{\text{liaison}}(\text{C}-\text{H}) = -98,2 \text{ Kcal/mole}$ .  
 $\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}(s)) = 171,7 \text{ Kcal/mole}$  et  $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4(g)) = 6,8 \text{ Kcal/mole}$ .

**Exercice 3 (5 points)**

Soit  $a$  un réel non nul fixé. On considère les trois fonctions réelles  $t \mapsto x(t)$ ,  $t \mapsto y(t)$  et  $t \mapsto z(t)$  définies par les conditions initiales  $x(0) = 2$ ,  $y(0) = 3$  et  $z(0) = 1$  et le système d'équations différentielles linéaires suivant :

$$(\mathcal{S}) : \begin{cases} x' &= ax + a^2y - a^2z \\ y' &= (a-1)x \\ z' &= ax + ay - az \end{cases}$$

Soit le vecteur  $X(t)$  défini par  $X(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{pmatrix}$

1. Écrire le système  $(\mathcal{S})$  sous forme matricielle.
2. Soit  $A$  la matrice du système  $(\mathcal{S})$ . Calculer  $A^2$  et  $A^3$ . Que peut-on en déduire ?
3. Calculer la matrice  $M = \exp(tA)$ , puis en déduire la forme générale de la solution du système  $(\mathcal{S})$ .
4. Déterminer les fonctions  $t \mapsto x(t)$ ,  $t \mapsto y(t)$  et  $t \mapsto z(t)$  solutions du système  $(\mathcal{S})$ .



**BRAIRIE AL-MARKAZ**  
 entre Bukidan S.B.A.Y.O. Al Hoceima  
 mail : librairie.almarkaz@gmail.com  
 Tél/Fax: 05.39.80.78.25

**Contrôle de Thermochimie**

**Cycle Préparatoire (CP 2)**

Durée (1h30)

25°C → 500°C

**Exercice 1:**

Déterminer a 25°C et 500°C la chaleur de formation du méthane a partir des données suivantes :



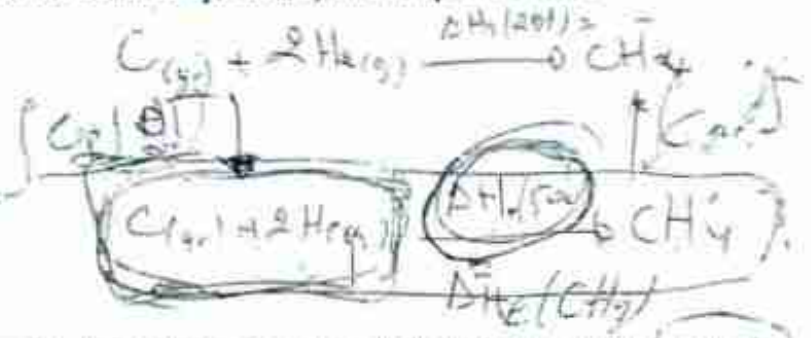
$2 H_2O + CO_2 \rightarrow 2 C + 4 H_2$

On donne les chaleurs molaires (fonction de la température) des corps suivants:

$C_p(CH_4, g) = 5,34 + 180 \cdot 10^{-4} T$

$C_p(H_2, g) = 6,65 + 9 \cdot 10^{-4} T$

$C_p C(s) = 1,1 + 48 \cdot 10^{-4} T + 12 \cdot 10^{-7} T^2$



**Exercice 2:**

Calculer la variation d'enthalpie libre de 1 mol d'eau au cours de la transformation spontanée à la pression atmosphérique et à T = -10°C:

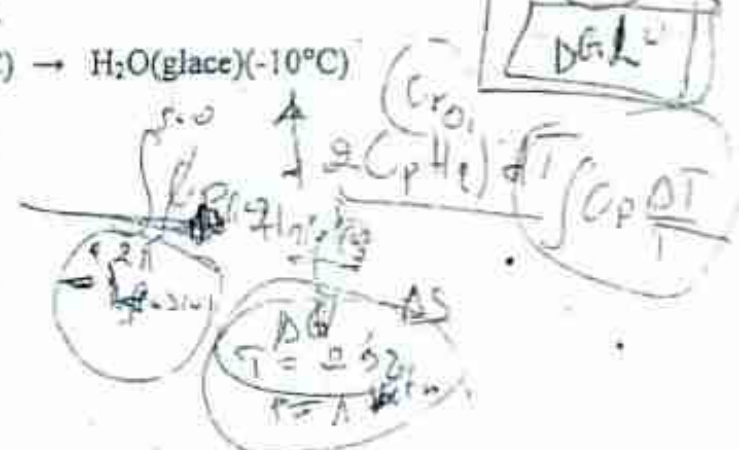


Données:

$C_p(H_2O_{liq}) = 75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$L_{fusion}(H_2O_{(s)}) = 6000 \text{ J mol}^{-1}$

$C_p(H_2O_{(s)}) = 37,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



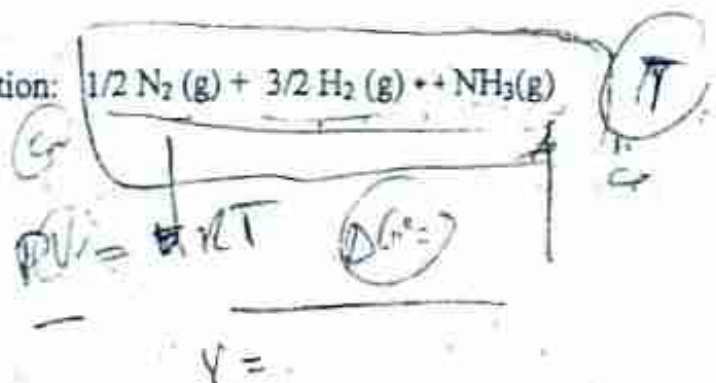
**Exercice 3:**

A 298K.: 100mol de NH<sub>3</sub>, 50 mol de N<sub>2</sub> et 70 moles de H<sub>2</sub> sont mélangées sous la pression totale de 700 atm.

Quelle est l'enthalpie libre de la réaction:  $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

$\Delta G^*_r(298) = -138,919 \text{ KJ/mol}$

$T_c = 298$





Exercice 1 (6 points : 2 + 4)

Connaissant l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 298 K ( $\Delta H_f^\circ = -890,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) ainsi que les capacités standards à pression constante en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ :  $C_p(\text{CH}_4) = 8,5$ ;  $C_p(\text{O}_2) = 29,4$ ;  $C_p(\text{CO}_2)_g = 37,12$  et  $C_p(\text{H}_2\text{O})_l = 75,28$ .

- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 373 K dans le cas où l'eau formée est liquide.
- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète du méthane à 373 K dans le cas où l'eau formée est gazeuse.

On donne  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 43,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Exercice 2 (6 points : 2 + 4)

On considère la réaction d'oxydation en phase gazeuse de l'ammoniac en monoxyde d'azote :



- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.  
On donne les enthalpies standards de formation en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ :

$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46,19 ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241,83 ; \Delta H_f^\circ(\text{NO}(g)) = 90,37$$

- Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression constante de 5 bar; le mélange initial d'ammoniac et de dioxygène en proportions stœchiométriques est introduit à 298 K. Calculer la température atteinte en fin de réaction.

On donne les capacités standards à pression constante en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ :

$$C_p(\text{NO}(g)) = 27,2 + 0,004 T \text{ et } C_p(\text{H}_2\text{O}(g)) = 34,3 + 0,008 T$$

Exercice 3 (8 points : 2 + 2 + 4)

- Ecrire les réactions de combustion de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .
- Calculer la chaleur mise en jeu dans la réaction :  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

Données :

$$\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4(g)) = -331,6 \text{ Kcal et } \Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(g)) = -367,1 \text{ Kcal.}$$

- Ecrire l'équation de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4$ . En déduire l'enthalpie de la liaison H-H.

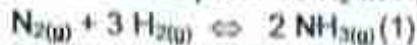
$$\Delta H_{\text{liaison}}(\text{C}=\text{C}) = -146,4 \text{ Kcal/mole et } \Delta H_{\text{liaison}}(\text{C}-\text{H}) = -98,2 \text{ Kcal/mole.}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{C}(s)) = 171,7 \text{ Kcal/mole et } \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4(g)) = 6,8 \text{ Kcal/mole.}$$



Exercice 1 (7 points : 1 + 0,5 + 2 + 1,5 + 2)

L'ammoniac est synthétisé industriellement à partir de  $N_2$  et  $H_2$  selon la réaction :

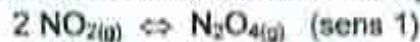


L'enthalpie libre standard de la réaction (1) exprimée en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  est :  $\Delta G_r^\circ(1) = -90 + 0,2 T$

1. Quelles sont les valeurs numériques de  $\Delta H_r^\circ(1)$  et de  $\Delta S_r^\circ(1)$  supposées indépendantes de la température ? Préciser leurs unités ?
2. Calculer l'enthalpie standard de formation de  $NH_{3(g)}$  ? Préciser son unité ?
3. A partir d'un mélange stœchiométrique d'une mole de  $N_{2(g)}$  et de 3 moles de  $H_{2(g)}$ , on réalise la synthèse de  $NH_{3(g)}$  à la température  $T$  et à la pression  $P$ , fixées.
  - a. Etablir le bilan de matière des trois espèces chimiques ainsi que le nombre de moles total en fonction de l'avancement  $\xi$  de la réaction (1) ?
  - b. Quelle est la fraction molaire  $\chi$  ; exprimée sous la forme d'une fraction simple, de  $N_{2(g)}$ ,  $H_{2(g)}$  et  $NH_{3(g)}$  à l'équilibre, sachant que l'avancement de la réaction à l'équilibre est :  $\xi = 0,5 \text{ mol}$  ?
  - c. Déterminer la pression totale  $P$ , en bars, sous laquelle la réaction (1) de synthèse de l'ammoniac s'effectue avec un avancement  $\xi = 0,5 \text{ mol}$ , à la température  $T$  ; sachant que la constante d'équilibre à cette température est  $K_p = (16/3) \cdot 10^{-4}$ .

Exercice 2 (8 points : 3 + 1 + 0,5 + 0,5 + 3 + 1)

A 298 K, dans les conditions standards, soit la réaction chimique :



1. Calculer la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G_r^\circ$  de cette réaction à 298 K.  
 Données : Entropies ( $S^\circ$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) :  $NO_2$  : 240 ;  $N_2O_4$  : 304  
 Enthalpies standards de formations ( $\Delta H_f^\circ$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :  $NO_2$  : 33,2 ;  $N_2O_4$  : 9,2
2. Calculer la constante d'équilibre  $K_1$  de cette réaction dans le sens 1 à 298 K.
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur cet équilibre ?
4. Quelle est l'influence d'une diminution de pression sur cet équilibre ?
5. On considère maintenant la même réaction dans le sens 2. On place 18,4 g de  $N_2O_4$  dans un récipient vide de 5,9 L à 27°C. La pression à l'équilibre vaut 1 bar. Toujours avec la même masse de  $N_2O_4$  mais à 110°C, la pression d'équilibre de 1 bar est obtenue pour un volume de 12,14 L. Calculer le taux de dissociation  $\alpha$  de  $N_2O_4$  à 27°C et à 110°C.
6. En déduire la constante d'équilibre  $K_2$  pour ces deux températures.

Exercice 3 (5 points : 0,5 + 2 + 1 + 1,5)

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1. Exprimer la vitesse de la réaction en indiquant par les lettres  $p$  et  $q$  les ordres partiels de la réaction.
- 2) En solution diluée, la constante apparente de vitesse de la réaction à  $T_1 = 350 \text{ K}$  est :  $k_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Justifier de deux façons différentes l'ordre 1 de la réaction.
- 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_1$  de l'urée.
- 4) Calculer  $t_{1/2}$  : la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ .





## DS de Thermochimie

## Cycle Préparatoire (CP 2)

(1h30)

C.P.2.  
 LIBRAIRIE AL-MARKAZ  
 Bukidan S.B.A.Y.O. Al Hoceima  
 librairie.almarkaz@gmail.com  
 Fax: 05.39.80.78.25

**Exercice 1:**

Calculer l'entropie molaire absolue standard de l'eau gaz à la température  $T = 298\text{K}$ , sachant que:

- Entropie molaire absolue standard de l'eau glace :  $S^{\circ}_m(\text{H}_2\text{O}, \text{glace}) = 2.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau gaz :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{gaz}) = 30,38 + 9,62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau liquide :  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{liquide}) = 75,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

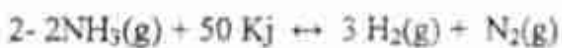
- Capacité thermique molaire à pression constante de l'eau  $C_p(\text{glace}) = 0,13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$  ;

- Enthalpie de vaporisation de l'eau à  $T = 373\text{K}$  :  $L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- Chaleur latente de fusion de la glace  $L_f = 6000 \text{ J/mol}$  ;

**Exercice 2:**

Quel sera l'effet d'une augmentation de la température et d'une diminution de la pression sur les équations de réaction suivantes:

**Exercice 3**

1- Déterminer l'avancement  $\xi$  de la réaction à l'équilibre sachant qu'on mélange 100 mol de chaque réactif.



2- Déterminer l'enthalpie standard de réaction