

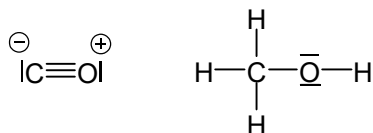
**TD Préparation DS2 – CORRECTION
THERMOCHIMIE**

Correction Problème n°1 : Synthèse du méthanol (CCINP Deug 2015)

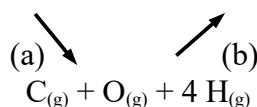
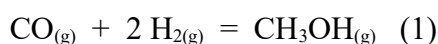
1.

Structures de Lewis :

CO : 4+6 = 10 électrons de valence



2.



$$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_r H^\circ(a) + \Delta_r H^\circ(b)$$

$$\Delta_r H^\circ(a) = \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CO}) + 2 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}-\text{H})$$

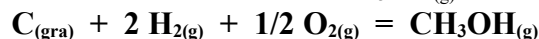
$$\Delta_r H^\circ(b) = -3 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{H}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{O}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O}-\text{H})$$

$$\text{Cela donne } \Delta_r H^\circ(1) = 1072 + 2 \times 435 - 3 \times 402 - 385 - 443$$

$$\Delta_r H^\circ(1) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.

réaction de formation de $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$:



4.

$$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(g)}) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ(1) = -201,2 - (-110,5) - 2 \times 0$$

$$\Delta_r H^\circ(1) = -90,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le deux résultats sont **cohérents** car très proches.

Ecart relatif : $(92-90,7)/90,7 = 0,014$ soit **1 %**.

Néanmoins il convient de **conserver la valeur calculée à l'aide des enthalpies standard de formation** qui est plus correcte, celle calculée avec les enthalpies standard de dissociation est approchée car **les enthalpies de dissociation de liaisons tabulées sont des valeurs moyennes**.

5.

$$\Delta_r S^\circ(1) = S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}) - S_m^\circ(\text{CO}_{(g)}) - 2 \times S_m^\circ(\text{H}_{2(g)})$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = 238,0 - 197,9 - 2 \times 130,7$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = -221,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lors de la réaction (1) il y a **consommation d'espèces gazeuses** (passage de 3 à 1) donc **l'ordre du système augmente** ce qui est cohérent avec $\Delta_r S^\circ(1) < 0$.

6.

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -90,7 \cdot 10^3 - 523 \times (-221,3)$$

$$\Delta_r G^\circ = 25,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / (RT))$$

$$K^\circ = \exp(-25,0 \cdot 10^3 / (8,31 \times 523))$$

$$K^\circ = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

7.

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

loi de van't Hoff : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$

$$d \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ dT / RT^2$$

Si on augmente T alors $dT > 0$, or $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $d \ln K^\circ < 0$.

$\ln K^\circ$ diminue et $\ln$ étant une fonction croissante, K° diminue.

On a alors $Q > K^\circ$ et le système évolue dans le sens indirect pour atteindre un nouvel état d'équilibre.

Si on augmente la température, l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.

8.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = R \cdot T \cdot \ln(Q/K^\circ)$$

$$Q = (P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{O}_2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2)$$

$$P_i = n_i / n_{\text{gaz}} \times P_i$$

$$Q = (n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{gaz}}^2) / (n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^2) \times (P^\circ / P_i)^2$$

$$Q = (1 \times 5^2) / (2 \times 2^2) \times (1/10)^2$$

$$Q = 3,1 \cdot 10^{-2}$$

$$K^\circ = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Il vient } \Delta_r G = 8,31 \times 523 \times \ln(3,1 \cdot 10^{-2} / 3,1 \cdot 10^{-3})$$

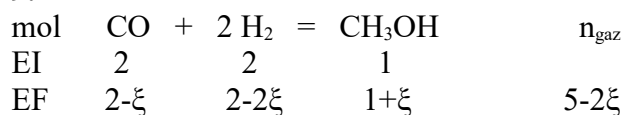
$$\Delta_r G = 10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La condition d'évolution spontanée est $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$.

$\Delta_r G^\circ > 0$ donc $d\xi < 0$.

Le système évolue dans le sens indirect.

9.



à l'équilibre $Q = K^\circ$

$$Q = (n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{gaz}}^2) / (n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^2) \times (P^\circ / P_f)^2$$

$$\text{Il vient : } \frac{(1+\xi)(5-2\xi)^2}{4(2-\xi)(1-\xi)^2} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P_f}\right)^2 = K^\circ$$

$$K^\circ = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ et } P_f = 13 \text{ bar}$$

$\xi = -0,627$ mol ce qui est cohérent avec une évolution ayant lieu dans le sens indirect.

$$P_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} / n_{\text{gaz}} \times P_f = (2,63 / 6,25) \times 13 = 5,46 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} / n_{\text{gaz}} \times P_f = (3,25 / 6,25) \times 13 = 6,76 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} / n_{\text{gaz}} \times P_f = (0,37 / 6,25) \times 13 = 0,770 \text{ bar}$$

Les pressions à l'équilibre valent :

$$\mathbf{P_{CO} = 5,5 \text{ bar} ; P_{H_2} = 6,8 \text{ bar} ; P_{CH_3OH} = 0,77 \text{ bar}}$$

Rem : on peut vérifier $(P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P^{\circ 2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2) = 3,0 \cdot 10^{-3} = K^\circ$

Correction Problème n°2 : La respiration, une source d'énergie pour le sportif (G2E 2020)

Q1.

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \times \Delta_f H^\circ_i$

$$\Delta_r H^\circ = 6 \times (-290,0) + 6 \times (-393,5) - 1 \times (-1268) - 6 \times 0$$

$$\Delta_r H^\circ = -2833 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est exothermique (elle libère de l'énergie)

Q2.

L'énergie consommée par le cycliste provient de la respiration :

$$E = -\Delta_r H^\circ \times \xi$$

$$\text{avec } E = 4500 \text{ kcal} = 18810 \text{ kJ}$$

$\xi = n(\text{glucose})$ d'après la stoechiométrie de la réaction

$$n(\text{glucose}) = 6,64 \text{ mol}$$

$$m(\text{glucose}) = n(\text{glucose}) \cdot M$$

$$m(\text{glucose}) = 1,2 \text{ kg}$$

Q3.

pour une transformation monobare $\Delta H = Q$ et adiabatique $Q = 0$

soit $\Delta H = 0$

H étant une fonction d'état, on peut écrire :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{respiration}} + \Delta H_{\text{échauffement}}$$

$$\text{avec } \Delta H_{\text{respiration}} = 75/100 \times (-18810) = -14108 \text{ kJ}$$

$$\text{et } \Delta H_{\text{échauffement}} = m \cdot C_{p,\text{eau}} \cdot (T_f - T_i)$$

$$\text{avec } m = 70 \text{ kg} = 70 \cdot 10^3 \text{ g} ; C_{p,\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\text{cela donne } T_f = 14108 \cdot 10^3 / (70 \cdot 10^3 \times 4,18) + 37 = 85^\circ\text{C}$$

La température finale du cycliste serait de 85°C.

Cette valeur est largement **surestimée**.

D'une part, **le cycliste n'est pas calorifugé**, il y a des pertes de chaleur dans le milieu extérieur (rayonnement...), d'autre part **l'organisme met en jeu des mécanismes afin de lutter contre cette augmentation de température**.

Q4.

Si l'organisme reste à 37 °C, cela signifie que toute l'énergie non utilisée par les muscles (14108 kJ) doit servir à évaporer de l'eau liquide.

$$m_{\text{eau}} \times L_{\text{vap}} = 14108 \text{ kJ}$$

$$m_{\text{eau}} = 5,9 \text{ kg}$$

La perte d'eau par déshydratation est de 5,9 kg.

Le cycliste doit absorber 5,9 L d'eau.

Q5.

Le cycliste consommant 1 L par heure, cela donne **un effort d'environ 6 h**.

La modélisation permet de trouver un **ordre de grandeur acceptable**.

Néanmoins, il serait possible d'affiner le modèle :

- en n'assimilant pas le cycliste à une masse de 70 kg d'eau
- en connaissant plus exactement le pourcentage d'énergie produite par la respiration convertie en travail (25 % ?, valeur constante pendant l'effort ?)
- en tenant compte des pertes dues au système non parfaitement calorifugé
- en modélisant mieux la température du cycliste pendant l'effort (reste-t-elle toujours à 37°C ?)
- en distinguant les phénomènes de sudation (perte de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ sans forcément évaporation) et d'expiration de vapeur d'eau.