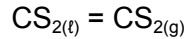


TD 5/2 TM1

Exercice 1

1. Vaporisation de l'oxysulfure de carbone :



$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{CS}_2} = \Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(l)}}$$

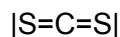
Or, la chaleur latente massique s'écrit $L_{\text{vap}}(\text{CS}_2) = (\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{CS}_2}) / M_{\text{CS}_2}$, donc :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(g)}} = \Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(l)}} + M_{\text{CS}_2} L_{\text{vap}}(\text{CS}_2)$$

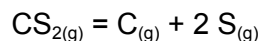
$$\Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(g)}} = 115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Les enthalpies standard de formation de ces éléments ne sont pas nulles car le tableau présente les atomes sous forme gazeuse, c'est-à-dire isolés. L'état standard de référence à 298 K pour un corps simple correspond à sa forme la plus stable : le carbone graphite C(graphite), le dioxygène O_{2(g)} et le soufre orthorhombique S(rhombique). Leurs enthalpies de formation sous ces formes de référence sont nulles par définition, mais celles des atomes gazeux C(g), O(g) et S(g) correspondent aux enthalpies d'atomisation (ou de rupture de liaison) et sont donc strictement positives.

3. Enthalpies de liaison C=S et C=O :



Réaction de dissociation de la liaison entre le carbone et le soufre de cette molécule :



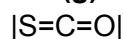
L'enthalpie standard de la réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{S}} \\ &= 2 \Delta_f H^\circ_{\text{S}_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{C}_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(g)}} \\ \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{S}} &= \Delta_f H^\circ_{\text{S}_{(g)}} + (\Delta_f H^\circ_{\text{C}_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CS}_{2(g)}}) / 2 \\ \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{S}} &= 578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

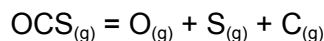
4. De la même façon pour CO_{2(g)} :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{O}} &= \Delta_f H^\circ_{\text{O}_{(g)}} + (\Delta_f H^\circ_{\text{C}_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_{2(g)}}) / 2 \\ \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{O}} &= 804 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5. Enthalpie standard de formation de OCS(g) :



Étudions la réaction suivante :



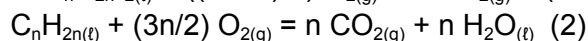
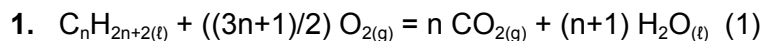
L'enthalpie standard de cette réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{O}} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{S}} \\ &= \Delta_f H^\circ_{\text{O}_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{S}_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{C}_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{\text{OCS}_{(g)}} \end{aligned}$$

Par conséquent on a :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{\text{OCS}_{(g)}} &= \Delta_f H^\circ_{\text{O}_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{S}_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{\text{C}_{(g)}} - \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{O}} - \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C}=\text{S}} \\ \Delta_f H^\circ_{\text{OCS}_{(g)}} &= -139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 2



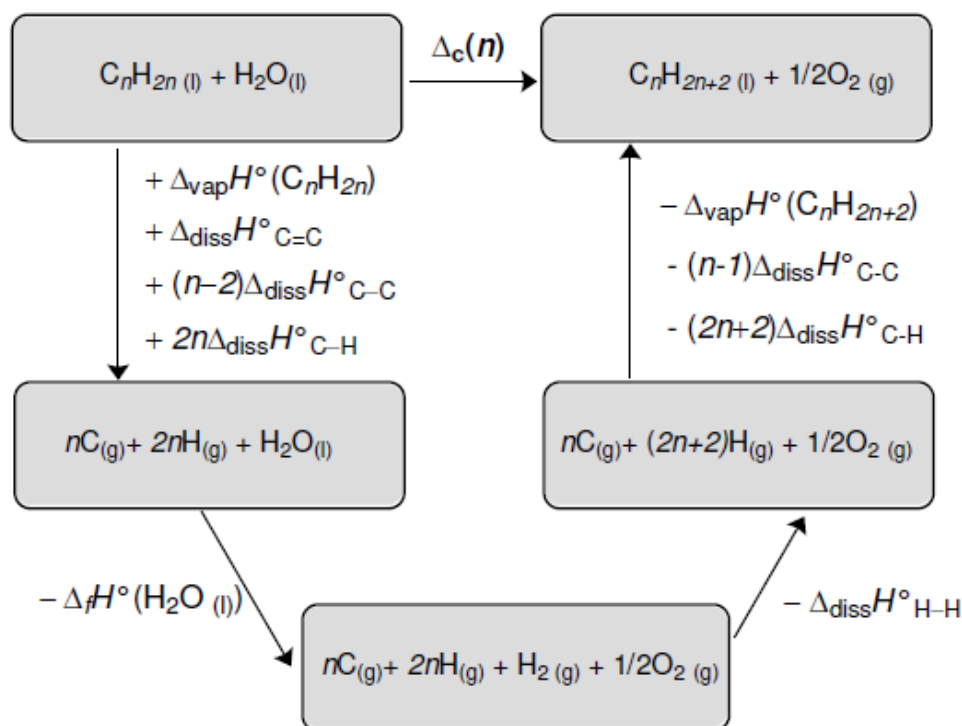
2. On obtient les valeurs suivantes de $\Delta_c(n)$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

n	5	6	7	8
$\Delta_c(n)$	159	157	160	157

On remarque que $\Delta_c(n)$ reste quasiment constant malgré l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la molécule.

3. $\Delta_c(n)$ est l'enthalpie standard de réaction de la combinaison (2) - (1), c'est-à-dire : $C_nH_{2n(l)} + H_2O_{(l)} = C_nH_{2n+2(l)} + (1/2) O_{2(g)}$

4. Cycle thermodynamique



Il vient :

$$\Delta_c(n) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_nH_{2n}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_nH_{2n+2}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-C} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C=C} - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-H} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{H-H} - \Delta_f H^\circ_{H_2O(l)}$$

5. L'expression de $\Delta_c(n)$ devient :

$$\Delta_c(n) = -\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-C} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C=C} - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{C-H} + \Delta_{\text{diss}} H^\circ_{H-H} - \Delta_f H^\circ_{H_2O(l)}$$

Il n'y a alors plus de dépendance en n .

6. $\Delta_c = 153,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le résultat est parfaitement cohérent avec les résultats de la question 2 (écart relatif inférieur à 5 %).

7. $\Delta_c(n) > 0$

$$\Rightarrow \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n(l)}) > \Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2(l)})$$

La combustion d'un alcane est plus exothermique que celle d'un alcène, la variation des températures de flamme est donc contre-intuitive.

8. La combustion de l'alcane libère une molécule d'eau de plus que celle d'un alcène. L'énergie nécessaire pour réchauffer les produits est donc plus grande dans le cas de l'alcane, ce qui peut justifier que la température de flamme soit moins élevée.