

TD 5/2 TM1

Exercice 1.2 (d'après écrit Mines-Ponts PSI 2008)

On se propose de calculer l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone $\text{COS}_{\text{(g)}}$ à partir de données thermodynamiques sur $\text{CO}_{2\text{(g)}}$ et $\text{CS}_{2\text{(l)}}$. Le sulfure de carbone, de formule chimique $\text{CS}_{2\text{(l)}}$, est un solvant chimique hautement toxique. C'est un liquide dense et volatil, avec un haut degré d'inflammabilité dans l'air.

1. Calculer l'enthalpie standard de formation du sulfure de carbone gazeux $\text{CS}_{2\text{(g)}}$, sachant que la chaleur latente massique de vaporisation de CS_2 est de $360 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.
2. Pourquoi les enthalpies de formations du carbone, de l'oxygène et du soufre ne sont-elles pas nulles dans le tableau présentées dans les données ?
3. Donner le schéma de Lewis du sulfure de carbone. Calculer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et le soufre dans cette molécule.
4. Déterminer l'enthalpie de dissociation de la liaison entre le carbone et l'oxygène dans la molécule de dioxyde de carbone $\text{CO}_{2\text{(g)}}$.
5. Dédurre des résultats aux questions précédentes l'enthalpie standard de formation de l'oxysulfure de carbone gazeux $\text{COS}_{\text{(g)}}$.

Données :

- Masses molaires :

Élément	C	S	O
M / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,0	32,0	16,0

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

Composé	$\text{CS}_{2\text{(l)}}$	$\text{C}_{\text{(g)}}$	$\text{CO}_{2\text{(g)}}$	$\text{O}_{\text{(g)}}$	$\text{S}_{\text{(g)}}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	88	717	-393	249	277

Exercice 1.13 (d'après écrit X-ENS PC 2018)

Les oxydes d'azote $\text{NO}_{\text{(g)}}$ et $\text{NO}_{2\text{(g)}}$ sont regroupés sous le terme de NO_x . Ces gaz sont à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV.

Les NO_x sont principalement formés lors de la combustion des hydrocarbures, par exemple dans les moteurs. Lorsque la température excède 1400°C , $\text{O}_{2\text{(g)}}$ et $\text{N}_{2\text{(g)}}$ forment du monoxyde d'azote $\text{NO}_{\text{(g)}}$. Plus la température dans le moteur est élevée, plus la production du $\text{NO}_{\text{(g)}}$ est importante. Les hydrocarbures issus du biodiesel comportent une quantité non négligeable de composés insaturés qui ont des températures de flamme plus élevées que leurs homologues saturés. La température dans le moteur est alors plus haute, ce qui induit une plus grande production de NO_x . Nous allons nous intéresser à l'origine de cette différence de température de flamme.

1. Donner l'équation de réaction de la combustion complète de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ et celle de l'alc-1-ène C_nH_{2n} . On écrira cette équation pour un équivalent d'hydrocarbure. On rappelle que la combustion complète est la réaction entre un hydrocarbure et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

On notera $\Delta_c(n)$, la différence entre les enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_c(n) = \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

Les enthalpies standard de combustion $\Delta_c H^\circ$ et de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ pour différents hydrocarbures et leurs alcènes correspondants sont données dans le tableau suivant (à 298 K).

Nombre d'atomes de carbone n	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-3509	-4160	-4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-3350	-4003	-4657	-5313
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	26,4	31,6	36,5	41,5
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25,5	30,6	35,7	40,3

- Calculer $\Delta_c(n)$ pour les différentes valeurs de n présentes dans le tableau. Commenter.
- De quelle réaction $\Delta_c(n)$ est-elle l'enthalpie standard de réaction ?
- Exprimer $\Delta_c(n)$ en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C-H}}$, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C=C}}$, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{C-C}}$ et $\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{\text{H-H}}$, des enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n+2})$ ainsi que de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)}$.

On me supposera dans la suite que les enthalpies standard de vaporisation de l'alcane et de l'alcène pour le même nombre d'atomes de carbone n sont égales.

- Simplifier alors l'expression de la différence $\Delta_c(n)$ obtenue à la question 4 et justifier que $\Delta_c(n)$ est indépendante de n.
 - Calculer la valeur numérique de Δ_c . Comparer au résultat de la question 2.
- La température de flamme adiabatique est la température atteinte par le milieu lorsque l'on introduit un mélange stœchiométrique d'hydrocarbure et de dioxygène initialement à 298 K si la transformation se fait de manière adiabatique isobare à une pression de 1 bar.
- Justifier que le signe de Δ_c n'est pas cohérent *a priori* avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé pour des réactifs introduits en quantités stœchiométriques.
 - Quelle explication peut-on avancer ?

Données : à 298 K,

- Enthalpies standard de dissociation de liaison :

Liaison	C-C	C-H	C=C	H-H
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	346	412	602	436

- Enthalpies standard de formation :

Composé	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8	-241,8	