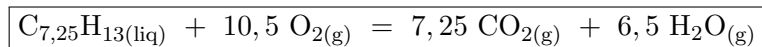


Devoir surveillé n°02 (Correction)

1 Étude de la combustion complète du gazole (extrait E3A, PSI, 2016)

1. Comme indiqué aux lignes 19 et 20, la combustion du gazole par le dioxygène de l'air libère du dioxyde de carbone et de l'eau vapeur :



Les coefficients stœchiométriques pour cette réaction totale imposent :

$$n_{\text{O}_2} = 10,5n_{\text{gazole}} \Leftrightarrow \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = 10,5 \frac{m_{\text{gazole}}}{M_{\text{gazole}}}$$

C'est à dire :

$$m_{\text{O}_2} = 10,5 \times \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{gazole}}} \times m_{\text{gazole}} \Rightarrow m_{\text{O}_2} = 10,5 \times \frac{2 \times 16}{13 \times 1 + 7,25 \times 12} \times 1$$

$m_{\text{O}_2} = 3,4 \text{ kg}$ compatible avec la valeur annoncée ligne 17.

De la même manière :

$$m_{\text{CO}_2} = 7,25 \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{gazole}}} \times m_{\text{gazole}} \Rightarrow m_{\text{CO}_2} = 7,25 \times \frac{2 \times 16 + 12}{13 \times 1 + 7,25 \times 12} \times 1$$

$m_{\text{CO}_2} = 3,2 \text{ kg}$ compatible avec la valeur annoncée ligne 18.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 6,5 \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{gazole}}} \times m_{\text{gazole}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 6,5 \times \frac{2 \times 1 + 16}{13 \times 1 + 7,25 \times 12} \times 1$$

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \text{ kg}$ compatible avec la valeur annoncée ligne 19.

2. Soit $V = 4,5 \text{ L}$ le volume de gazole consommé pour 100 km ; la connaissance de la masse volumique ρ_g du gazole permet d'en déduire la masse de gazole. La relation obtenue à la question précédente liant la masse de CO_2 formé à la masse de gazole consommé permet de déterminer l'émission de CO_2 pour 100 km :

$$m_{\text{CO}_2} = 7,25 \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{gazole}}} \times \rho_g \times V = 7,25 \times \frac{44}{100} \times 0,840 \times 4,5 = 12,1 \text{ kg}$$

En ramenant cette émission à 1 km, on obtient $0,12 \text{ kg/km}$ en émission de CO_2 en accord avec la donnée du document 2.

3. Au sein du dioxygène, l'oxygène est au degré d'oxydation 0 ; une fois la réaction réalisée, l'oxygène est au degré d'oxydation $-II$ au sein du dioxyde de carbone et de l'eau. En conclusion, le dioxygène est réduit et le **gazole est oxydé.**

4. Avec les valeurs proposées :

$$\Delta_r H^\circ = 6,5 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 7,25 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{gazole})$$

$$\Delta_r H^\circ = 6,5 \times (-242) + 7,25 \times (-393) - (-245) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ = -4,18 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Le gazole ayant une masse molaire de 100 g, 1 kg de gazole représente 10 moles et libère 42 MJ, valeur compatible avec la valeur fournie ligne 24. Le signe négatif de l'enthalpie de réaction (réaction exothermique) assure que l'énergie est bien libérée lors de la réaction.

5. On imagine le chemin hypothétique suivant décomposé en deux étapes :

— n_0 moles de gazole réagissent totalement avec $10,5n_0$ moles de dioxygène (mélange stœchiométrique) pour une variation d'enthalpie :

$$\Delta H_1^\circ = n_0 \Delta_r H^\circ ;$$

— l'énergie libérée permet l'échauffement des produits de la réaction et du diazote (espèce présente à hauteur de $3,7 \times 10,5$ moles, à ne pas oublier).

Le système étant thermiquement isolé, l'enthalpie se conserve pour cette réaction isobare, on en déduit :

$$n_0 \Delta_r H^\circ + [7,25n_0 C_{\text{pm}}^\circ(\text{CO}_2) + 6,5n_0 C_{\text{pm}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 38,85n_0 C_{\text{pm}}^\circ(\text{N}_2)] (T_f - T_0) = 0$$

On en déduit :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{7,25 C_{\text{pm}}^\circ(\text{CO}_2) + 6,5 C_{\text{pm}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 38,85 C_{\text{pm}}^\circ(\text{N}_2)}$$

Application numérique :

$$T_f = 298 - \frac{-4,18 \times 10^6}{7,25 \times 44,2 + 6,5 \times 30,0 + 38,85 \times 27,9} \quad \boxed{T_f = 2,9 \times 10^3 \text{ K}}$$

6. Parmi les raisons, on peut proposer :

— mélange non stœchiométrique qui entraîne une combustion incomplète ;
— une partie de l'énergie libérée sert à chauffer les parois du cylindre (hypothèse adiabatique non vérifiée) ;

2 Étude de quelques polluants azotés (extrait E3A, PSI, 2016)

1. L'hypothèse d'un ordre pour la réaction suppose que la vitesse de réaction est de la forme :

$$v = k[\text{NO}_2]^p[\text{CO}]^q \text{ avec } p, q \geq 0$$

Cette relation appliquée à l'instant initial conduit avec des notations évidentes à la relation :

$$v_0 = k[\text{NO}_2]_0^p[\text{CO}]_0^q$$

→ La comparaison des expériences 1 et 2 montre que, pour une même quantité de dioxyde d'azote, une multiplication par 4 de la quantité d'oxyde de carbone entraîne une multiplication par 16 de la vitesse initiale de la réaction, on en déduit $q = 2$.

→ La comparaison des expériences 1 et 3 montre que, pour une même quantité d'oxyde de carbone, une multiplication par 2 de la quantité de dioxyde d'azote ne modifie pas la vitesse de réaction, on en déduit $p = 0$.

En conclusion : $v = k[\text{CO}]^2$

En utilisant les valeurs de la première expérience, on obtient la valeur de la constante de vitesse :

$$k = \frac{v}{[\text{CO}]^2} = \frac{0,50 \times 10^{-2}}{(0,10)^2} \Rightarrow k = 0,50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. On commence par déterminer le nombre d'électrons de valence :

H : $1s^1$, 1 électron de valence ; C : $1s^2 2s^2 2p^2$, 4 électrons de valence ;

N : $1s^2 2s^2 2p^3$, 5 électrons de valence ; O : $1s^2 2s^2 2p^4$, 6 électrons de valence.

Ce qui donne pour les électrons à répartir :

— NO_2 : $2 \times 6 + 5 = 17$ électrons de valence, 8 doublets et 1 électron célibataire ;

— CO : $4 + 6 = 10$ électrons de valence, 5 doublets ;

— NO : $5 + 6 = 11$ électrons de valence, 5 doublets et un électron célibataire ;

— CO_2 : $4 + 2 \times 6 = 16$ électrons de valence, 8 doublets ;

On réalise les structures de Lewis en ne dépassant pas 8 électrons pour ces éléments de la deuxième ligne de la classification périodique.

