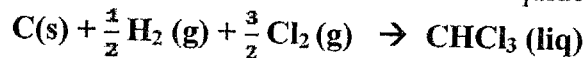


### Exercice

On considère la réaction de formation du trichlorométhane liquide  $\text{CHCl}_3(\text{liq})$  à  $T=298^\circ\text{K}$



1. Calculer l'énergie de liaison  $\text{C-Cl}$  dans la molécule  $\text{CHCl}_3$ , sachant que cette molécule est constituée de 3 liaisons  $\text{C-Cl}$  et une liaison  $\text{C-H}$ .
2. Calculer l'enthalpie de formation standard de  $\text{CHCl}_3$  à l'état gazeux  $\Delta H_f^\circ(\text{CHCl}_3(\text{g}))$  à  $T=298^\circ\text{K}$

**Données :** à  $T=298^\circ\text{K}$  et  $P = 1 \text{ atm}$

- Enthalpie de formation de  $\text{CHCl}_3(\text{liq})$  :  $\Delta H_f^\circ(\text{CHCl}_3(\text{liq})) = -131,8 \text{ kJ.mole}^{-1}$
- Chaleur latente de vaporisation de  $\text{CHCl}_3$  :  $L_V(\text{CHCl}_3) = +30,4 \text{ kJ.mole}^{-1}$
- Chaleur latente de sublimation du carbone graphite :  $L_S(\text{C}_{(\text{graphite})}) = +717 \text{ kJ.mole}^{-1}$
- Les énergies de liaison:

Liaison	H-H	Cl-Cl	C-H
E (kJ.mole <sup>-1</sup> )	- 435	- 242	- 415

### Problème

On considère l'équilibre de dissociation de  $\text{NH}_3$  gazeux :  $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta H_r^\circ$  à  $298^\circ\text{K}$  et commenter son signe.
2. Calculer l'entropie standard de la réaction  $\Delta S_r^\circ$  à  $298^\circ\text{K}$  et commenter son signe.
3. On suppose que l'enthalpie  $\Delta H_r^\circ$  et l'entropie  $\Delta S_r^\circ$  de cette réaction sont indépendantes de la température :
  - a. Ecrire l'expression d'enthalpie libre  $\Delta G_r^\circ$  en fonction de la température  $T$  et en déduire à partir de quelle température la dissociation de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est-elle possible ?
  - b. Calculer la constante d'équilibre  $K_P$  à  $T_1 = 473^\circ\text{K}$ .
  - c. Calculer la constante d'équilibre  $K_P$  à  $T_2 = 606^\circ\text{K}$  en utilisant la relation de Van't Hoff.
4. Dans un récipient vide de volume  $V = 65,5 \text{ litres}$ , maintenu à  $T_1 = 473^\circ\text{K}$ , on introduit initialement 1 mole de  $\text{NH}_3(\text{g})$ , la pression initiale est  $P_0$ .  
L'équilibre entre  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  s'établit sous une pression totale égale à  $P_t = P_{\text{eq}} = 1 \text{ atm}$ .
  - a. Calculer la variance de ce système.
  - b. Calculer la pression initiale  $P_0$  du système.
  - c. Montrer que le coefficient de dissociation  $\alpha$  de  $\text{NH}_3$  peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{P_{\text{eq}}}{P_0} - 1$$

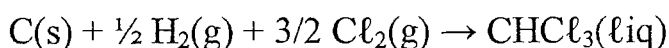
5. Dans quel sens se déplace cet équilibre :
  - a. Si on augmente la pression à température constante ? Justifier votre réponse.
  - b. Si on ajoute de diazote ( $\text{N}_2$ ) à volume et température constants ? Justifier votre réponse.

**Données :** Tous les gaz sont supposés parfaits ;  $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L. atm. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Enthalpies de formation et entropie à  $T = 298\text{K}$  :

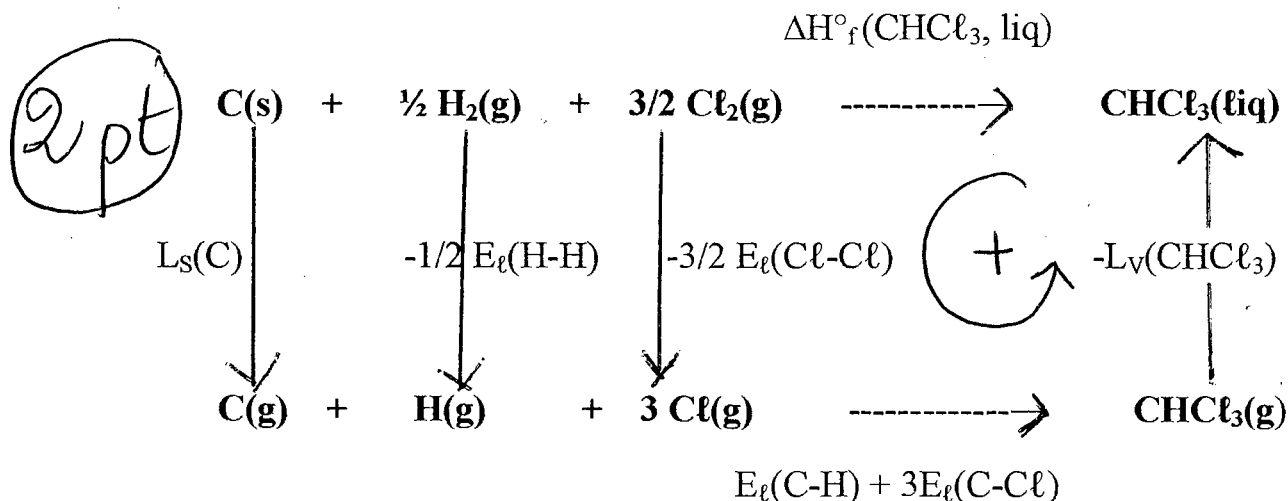
Molécule	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mole}^{-1})$	0	0	- 46,5
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1})$	191,5	130,5	192,5

# Exercice



$$\Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{liq}) = -131,8 \text{ kJ/mole}$$

- 1- On détermine l'énergie de la liaison C-Cl dans la molécule  $\text{CHCl}_3$  à partir du cycle thermochimique suivant :



Donc, on aura la relation suivante :  $\sum \text{Energies} = 0$

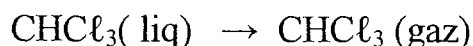
**(2)**  $\rightarrow \begin{cases} L_s(\text{C}) - \frac{1}{2} E_\ell(\text{H-H}) - \frac{3}{2} E_\ell(\text{Cl-Cl}) + E_T(\text{CHCl}_3) - L_v(\text{CHCl}_3) - \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \ell) = 0 \\ L_s(\text{C}) - \frac{1}{2} E_\ell(\text{H-H}) - \frac{3}{2} E_\ell(\text{Cl-Cl}) + E_\ell(\text{C-H}) + 3E_\ell(\text{C-Cl}) - L_v(\text{CHCl}_3) - \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \ell) = 0 \end{cases}$

$\rightarrow \begin{cases} E_\ell(\text{C-Cl}) = [-L_s(\text{C}) + \frac{1}{2} E_\ell(\text{H-H}) + \frac{3}{2} E_\ell(\text{Cl-Cl}) - E_\ell(\text{C-H}) + L_v(\text{CHCl}_3) + \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \ell)]/3 \end{cases}$

AN :

**(1)**  $\rightarrow \begin{cases} E_\ell(\text{C-Cl}) = [-717 - (0,5 \cdot 435) - (1,5 \cdot 242) + 415 + 30,4 - 131,8] / 3 = -328 \text{ kJ/mole} \end{cases}$

- 2- On peut facilement déterminer l'enthalpie de formation de  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  à partir de la relation suivante :



**(1)**  $\rightarrow \begin{cases} \text{La loi de Hess : } \Delta H^\circ_{\text{vap}} = L_v(\text{CHCl}_3) = \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{gaz}) - \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{liq}) \\ \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{g}) = L_v(\text{CHCl}_3) + \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{liq}) \end{cases}$

**(0,5)**  $\rightarrow \begin{cases} \rightarrow \Delta H^\circ_f(\text{CHCl}_3, \text{g}) = 30,4 - 131,8 = -101,4 \text{ kJ/mole} \end{cases}$

Problème :

(13,50/20)



1- La variation d'enthalpie : La loi de Hess

0,5

$$\rightarrow \Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f(\text{N}_2, \text{g}) + 3 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2, \text{g}) - 2 \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3, \text{g}) = - 2 \Delta H^\circ_f(\text{NH}_3, \text{g})$$

0,5

$$\rightarrow \Delta H^\circ_r = -2 * (-46,5) = + 93 \text{ kJ/mole}$$

0,5

$\rightarrow \Delta H^\circ_r > 0$  : la réaction de dissociation de  $\text{NH}_3$  est endothermique

2- La variation d'entropie :

0,5

$$\Delta S^\circ_r = S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) + 3 S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - 2 S^\circ(\text{NH}_3, \text{g})$$

0,5

$$\Delta S^\circ_r = 191,5 + (3 * 130,5) - (2 * 192,5) = + 198 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

0,5

$\Delta S^\circ_r > 0$  : le désordre augmente lors de la décomposition de  $\text{NH}_3$ .

3- On suppose que  $\Delta H^\circ_r$  et  $\Delta S^\circ_r$  sont indépendantes de la température

a- Expression de l'enthalpie libre en fonction de la température T :

①

$$\rightarrow \begin{cases} \Delta G^\circ_r(T) = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r = 93 - 0,198 T \text{ en kJ/mole} \\ \text{Ou } \Delta G^\circ_r(T) = 93000 - (198 * T) \text{ en J/mole} \end{cases}$$

①

$$\rightarrow \begin{cases} \text{La dissociation de } \text{NH}_3 \text{ lorsque : } \Delta G^\circ_r(T) = 93 - 0,198 T < 0 \\ \text{C'est-à-dire que : } T > (93/0,198) = 470 \text{ K} = T_{\text{inversion}} \end{cases}$$

b- A l'équilibre :

0,5

$$\rightarrow \Delta G^\circ_r(T) + RT \ln(K_p) = 0 \Rightarrow K_p = \exp(-\Delta G^\circ_r(T) / RT)$$

0,5

$$\rightarrow \Delta G^\circ_r(T_1 = 473 \text{ K}) = 93 - (0,198 * 473) = - 0,654 \text{ kJ/mole} \text{ (soit 654 J/mole)}$$

0,5

$$\rightarrow K_p(473 \text{ K}) = \exp(+654 / (8,31 * 473)) = 1,2$$

c- La loi de Van't Hoff :

(0,5)  $\longrightarrow \frac{d(\ln(K_p))}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_r}{R T^2}$

(1)  $\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \int_{\ln K_p(T_1)}^{\ln K_p(T_2)} d\ln(K_p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_r}{R T^2} dT \\ \Rightarrow \ln \left( \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \Rightarrow K_p(T_2) = K_p(T_1) * \exp \left[ \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \end{array} \right.$

AN :

(0,5)  $\left\{ K_p(T_2 = 606K) = 1,2 * \exp \left[ \frac{93000}{8,31} \left( \frac{1}{473} - \frac{1}{606} \right) \right] = 216 \right.$

4- Les conditions de la réaction de dissociation de  $NH_3(g)$  :

$T = 473 K$  ;  $V = 65,5$  litres ;  $n_0(NH_3) = 1$  mole

a- La variance du système

NB :

$\left\{ \begin{array}{l} v = 3 \longrightarrow 0,5 \text{ pt} \\ v = 2 \longrightarrow 1 \text{ pt} \end{array} \right.$

Dans le cas général elle égale :

$v = C + q - \phi = (n - m - r) + 2 - \phi = (3 - 1 - 0) + 2 - 1 = 3$

(3 variables intensives pour définir complètement le système)

Mais, d'après les conditions initiales (on met  $n_0$  moles de  $NH_3$ , soit dans notre cas  $n_0(NH_3) = 1$  mole), il existe une relation supplémentaire (relation de stœchiométrie :  $r = 1$ ) :

$(P_{H_2})_{\text{eq}} = 3 (P_{N_2})_{\text{eq}}$

La variance dans ce cas particulier sera égale à :

$v = C + q - \phi = (n - m - r) + 2 - \phi = (3 - 1 + 1) + 2 - 1 = 2$

(Seulement 2 variables intensives pour définir complètement le système)

b- A l'état initial :

On applique la loi des gaz parfaits :

(0,5)  $\longrightarrow P_0 V = n_0 RT \Rightarrow P_0 = n_0 RT / V$

(0,5)  $\xrightarrow{\text{AN}} P_0 = (1 \cdot 0,082 \cdot 473) / 65,5 = 0,592 \text{ atm}$

c- Bilan de matière à l'état d'équilibre :

(1)

	$2 \text{ NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$	$n_i(\text{Gaz})$
Etat initial	1 mole	1
Etat équilibre	$1 - 2x_{\text{éq}}$	$1 + 2x_{\text{éq}}$
	$1 - \alpha$	$1 + \alpha$
	$x_{\text{éq}}$	$3x_{\text{éq}}$
	$\alpha/2$	$3\alpha/2$

Coefficient de dissociation de  $\text{NH}_3$  :  $\alpha = 2 x_{\text{éq}} / n_0 = 2 x_{\text{éq}}$

(1)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Etat initial : } P_0 V = n_0 RT \Rightarrow P_0 V = RT \Rightarrow P_0 = (RT/V) \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Etat d'équilibre : } P_{\text{éq}} V = n_t RT \Rightarrow P_{\text{éq}} V = (1 + \alpha) RT \end{array} \right.$

$\Rightarrow P_{\text{éq}} = (1 + \alpha) (RT / V) \Rightarrow P_{\text{éq}} = (1 + \alpha) P_0 \Rightarrow \alpha = (P_{\text{éq}} / P_0) - 1$

5- Les facteurs de l'équilibre : Pression totale et la composition

(0,5) a- Si on augmente la pression totale l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de molécules gazeuses : **sens 2**

(0,5) b- Si on ajoute  $\text{N}_2$  l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à sa disparition (consommation) : **sens 2**.