

## DM 04 : Thermodynamique – Chimie quantique

A rendre le vendredi 04/11/2016

### I) L'ammoniac

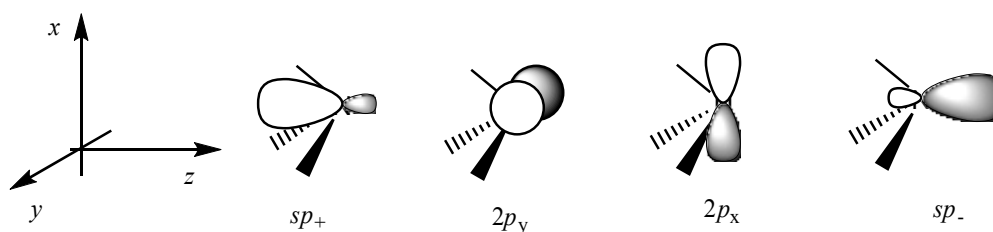
La molécule d'ammoniac a pour formule brute  $\text{NH}_3$ . On se propose d'établir son diagramme d'OM à l'aide de la méthode des fragments.

1) Donner la configuration électronique des atomes  ${}_1\text{H}$  et  ${}_7\text{N}$ .

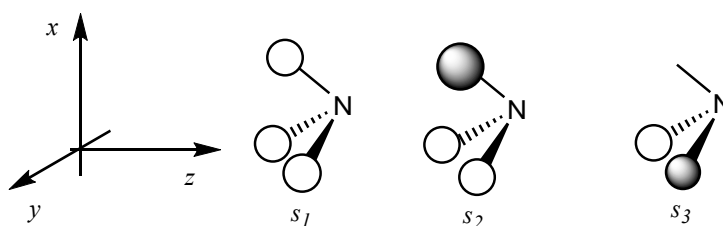
2) Quelles sont les orbitales atomiques à prendre en compte pour former les orbitales moléculaires de la molécule d'ammoniac ?

On considérera d'une part le fragment azote et d'autre part le fragment  $\text{H}_3$  constitué des trois atomes d'hydrogène de la molécule.

Les orbitales du fragment azote à prendre en compte sont :



Les orbitales du fragment  $\text{H}_3$  à prendre en compte sont :

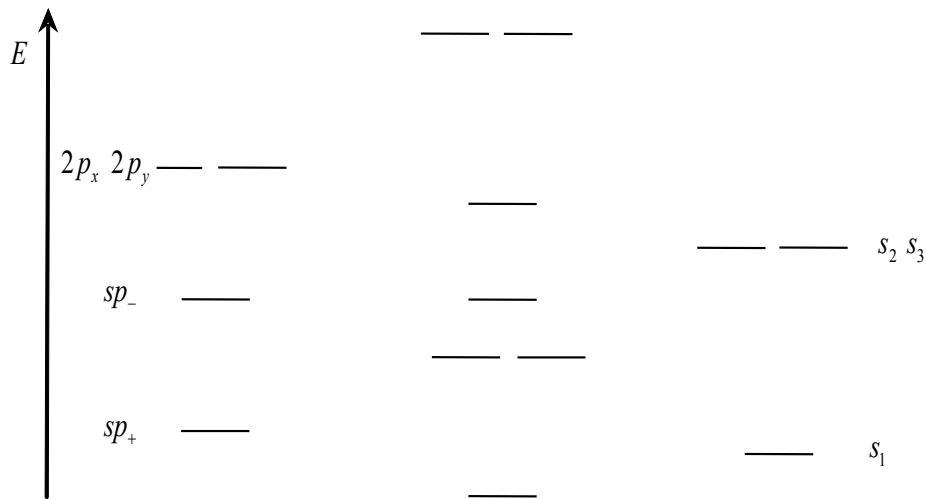


3) A partir de quelles OA sont formées les orbitales hybrides  $sp_+$  et  $sp_-$  ?

4) Justifier que les orbitales de fragments  $2p_y$  et  $2p_x$  sont dégénérées.

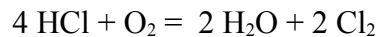
5) Déterminer les interactions possibles entre les orbitales des deux fragments. Justifier pourquoi l'orbitale de fragment  $sp_-$  est non liante.

6) Compléter le diagramme d'orbitales moléculaires suivant. Procéder à son remplissage et comparer à la formule de Lewis de l'ammoniac.



## II ) Equilibre de Deacon

Le chlorure d'hydrogène et le dioxygène en présence d'un catalyseur donnent lieu à l'équilibre chimique en phase gazeuse :



La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La pression de référence de 1 bar est noté  $P^\circ$

L'affinité chimique standard de cette réaction,  $A^\circ$  (exprimée en J/mol) est donnée par la relation suivante ( $T$  s'exprime en Kelvins) :

$$A^\circ = 115\,400 - 130,5 T + 0,5 T \ln(T)$$

1 ) Exprimer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction en fonction de  $T$ .

2 ) Calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  à  $T = 800 \text{ K}$ .

3 ) Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  à cette même température  $T = 800 \text{ K}$ .

4 ) On mélange dans un réacteur,  $n_0 = 3$  moles de constituants gazeux réparties en  $n_1$  moles de HCl,  $n_2$  moles de  $\text{O}_2$ ,  $n_3$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n_4$  moles de  $\text{Cl}_2$  sous une pression totale constante  $P_t = 1 \text{ bar}$  et à  $T = 800 \text{ K}$ .

4.a ) Calculer l'affinité chimique initiale  $A_{\text{EI}}$  de ce mélange dans les trois cas suivants :

- cas 1 :  $n_1 = n_2 = 1$  et  $n_3 = n_4 = 0,5$
- cas 2 :  $n_1 = n_2 = 0,5$  et  $n_3 = n_4 = 1$
- cas 3 :  $n_1 = n_2 = 1,5$  et  $n_3 = n_4 = 0$

4.b ) En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.

4.c ) Donner l'expression de la fraction molaire  $x_{\text{O}_2}$  du dioxygène en fonction de  $n_0$ ,  $n_2$  et de l'avancement  $\xi$  de la réaction.

4.d ) Etablir la relation donnant l'avancement  $\xi_{\text{eq}}$  de la réaction en fonction de  $K^\circ$ ,  $x_{\text{O}_2,\text{eq}}$ ,  $P^\circ$ ,  $P_t$ ,  $n_1$  et  $n_3 = n_4$  lorsque l'équilibre est atteint.

4.e ) Calculer  $\xi_{\text{eq}}$  et  $x_{\text{O}_2,\text{eq}}$  à l'équilibre dans les trois cas précédents.