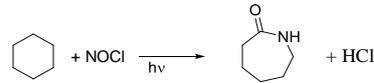


Le caprolactame peut être obtenu par réaction photochimique à partir du cyclohexane selon l'équation suivante :



La réaction procède selon un mécanisme radicalaire initié par irradiation où la première étape consiste en la décomposition du chlorure de nitrosyle NOCl en monoxyde d'azote et chlore atomique.

Calculer l'énergie de la liaison N-Cl d'après les données. En déduire la valeur minimale de la longueur d'onde d'irradiation efficace pour cette transformation.

Données :

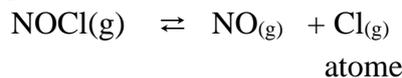
Énergie de liaison (dissociation) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: Cl-Cl : 239 ; $\text{N}\equiv\text{N}$: 945 ; O=O : 495 ; N=O : 607

Enthalpie standard de formation à 298 K $\text{NOCl}_{(g)}$: $51,7 \text{ kJmol}^{-1}$

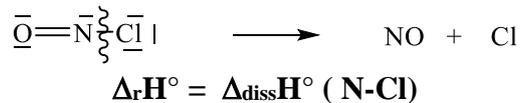
Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

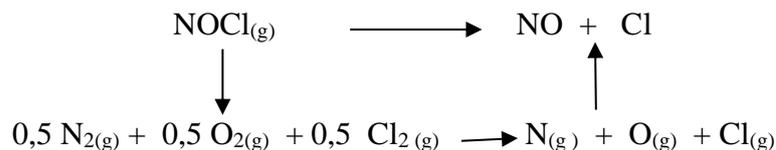
1^{ère} méthode : on peut se laisser guider par l'énoncé : on considère la réaction de décomposition de NOCl :



L'enthalpie standard de cette réaction s'identifie précisément à l'enthalpie de dissociation de la liaison N-Cl conformément à la structure de Lewis :



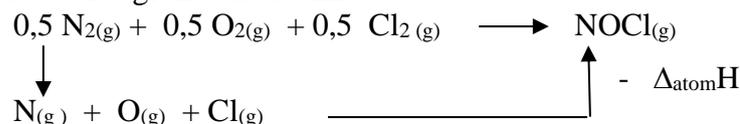
D'autre part , à partir des données fournies , on peut donner une autre expression de l'enthalpie standard de réaction , on utilise le cycle suivant :



Soit

$$\Delta_r H^\circ = - \Delta_f H^\circ (\text{NOCl}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N N}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O=O}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{Cl-Cl}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{NO})$$

2^{ème} méthode : on "s'approprié les grandeurs fournies » et on applique la méthode vue en cours , c'est-à-dire on considère la réaction de formation standard de NOCl (enthalpie de réaction standard donnée) et on utilise un cycle en utilisant les autres grandeurs fournies



$$\text{Soit } \Delta_f H^\circ (\text{NOCl}) = + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N N}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O=O}) + 0,5 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{Cl-Cl}) - \Delta_{\text{atom}} H$$

$$\text{Avec } \Delta_{\text{atom}} H = \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{NO}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-Cl})$$

Conclusion :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-Cl}) = - \Delta_f H^\circ (\text{NOCl}) + 0,5 [\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N}\equiv\text{N}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O=O}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{Cl-Cl})] - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{NO})$$

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{N-Cl}) = 180,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

Le quantum d'énergie apporté par une radiation est $E = h\nu$ et son utilisation permet de rompre 1 liaison : il faut se ramener à l'échelle de la molécule .

$$h\nu = \frac{\Delta_{diss}H^\circ}{N_A} \quad \text{et la longueur d'onde vérifie : } \lambda = cT = \frac{c}{\nu}$$

$$\lambda = 660 \text{ nm (rouge)}$$