

**Travail à rendre
correction**

exercice1 :



2. Appliquer la loi de Kirchhoff.

Soit ν_i le coefficient stœchiométrique du composé i , de capacité calorifique standard à pression constante $C_{p,i}^\circ$. On note ΔrC_p° la variation de capacité calorifique standard à pression constante :

$$\Delta rC_p^\circ = \sum \nu_i C_{p,i}^\circ$$

$$= C_p^\circ(C_6H_5CH_3(g)) + 4C_p^\circ(H_2(g)) - C_p^\circ(C_7H_{16}(g))$$

Cas (a): $\Delta rC_p^\circ = 103,7 + (4 \times 28,8) - 166,0$

$$= 52,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cas (b): $\Delta rC_p^\circ = 46,40 + 0,229 T + (4 \times (28,30 + 0,002 T)) - 98,75 - 0,290 T$

$$= 60,85 - 0,053 T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans les 2 cas, l'application de la loi de Kirchhoff donne :

$$\Delta rH^\circ(T) = \Delta rH^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta rC_p^\circ dT$$

Application :

Cas (a) : $\Delta rH^\circ(T) = 237,8 + \int_{298}^T 52,9 \cdot 10^{-3} dT$

$$= 237,8 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times (T - 298)$$

$$= 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} T$$

Cas (b) : $\Delta rH^\circ(T) = 237,8 + \int_{298}^T (60,85 - 0,053 T) \cdot 10^{-3} dT$

$$= 237,8 + 60,85 \cdot 10^{-3} \times (T - 298) - (0,053/2) \cdot 10^{-3} \times (T^2 - 298^2)$$

$$= 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} T - 26,5 \cdot 10^{-6} T^2$$

3. Application numérique :

Cas (a) : $\Delta rH^\circ(750) = 222,0 + 52,9 \cdot 10^{-3} \times 750$

$$= 261,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cas (b) : $\Delta rH^\circ(750) = 222,0 + 60,9 \cdot 10^{-3} \times 750 - 26,5 \cdot 10^{-6} \times 750^2$

$$= 252,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice2 :

Soit la réaction : $2 \text{ NO} + \text{Br}_2 \leftrightarrow 2 \text{ NOBr}$

La loi de vitesse est donnée par :

$$v = k[\text{NO}]^a [\text{Br}_2]^b$$

- On remarque que :
- si on multiplie par 2 la quantité de Br_2 , la vitesse initiale est également multipliée par 2
 $\rightarrow 2 v = k[\text{NO}]^a (2[\text{Br}_2])^b$
 $\rightarrow 2 v = k[\text{NO}]^a [\text{Br}_2]^b 2^b$
 $\rightarrow 2 v = v 2^b$
 $\rightarrow 2 = 2^b$
 $\rightarrow b = 1$
- De même, si on multiplie par 3 la quantité de Br_2 , la vitesse initiale est également multipliée
par 3 $\rightarrow 3 v = k[\text{NO}]^a (3[\text{Br}_2])^b$
 $\rightarrow 3 v = k[\text{NO}]^a [\text{Br}_2]^b 3^b$
 $\rightarrow 3 v = v 3^b$
 $\rightarrow 3 = 3^b$
 $\rightarrow b = 1$

On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à Br_2 est égale à 1 : **$b = 1$** .

- On remarque que :
- si on multiplie par 2 la quantité de NO , la vitesse initiale est multipliée par 4 :
 $\rightarrow 4 v = k(2[\text{NO}])^a [\text{Br}_2]^b$
 $\rightarrow 4 v = k[\text{NO}]^a [\text{Br}_2]^b 2^a$
 $\rightarrow 4 v = v 2^a$
 $\rightarrow 4 = 2^a$
 $\rightarrow a = 2$

De même, si on multiplie par 3 la quantité de NO , la vitesse initiale est multipliée par 9.

On en déduit que l'ordre partiel de la réaction par rapport à NO est égale à 2 : **$a = 2$** .

On peut calculer k à partir des conditions de l'une des 5 expériences :

Expérience 1 :

$$\begin{aligned} k &= v/[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \\ &= 0,12/[0,1]^2 [0,1] \\ &= 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Expérience 5 :

$$\begin{aligned} k &= v/[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \\ &= 108/[0,3]^2 [0,1] \\ &= 12000 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

On doit trouver le même résultat quelle que soit l'expérience choisie.

Attention à l'unité de k !!!