

EXO 5

1. Calculer l'énergie interne de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 298K

L'enthalpie standard de formation de l'ammoniac vaut à 298K : $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,19$ kJ/mol. $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$$\begin{aligned} 1 - \quad & \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) \\ \text{à } 298^\circ\text{C} \quad & \Delta U_f^\circ = \Delta H_f^\circ - \Delta n_g \cdot R \cdot T \\ & = -46,19 \cdot 10^3 - (-1) \cdot 8,32 \cdot 298 \\ & = -43713 \text{ J/mol} \\ & = -43,713 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2. On donne les capacités calorifiques molaires standards à pression constante :

$$C_p^\circ(\text{H}_2) = 28,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2) = 27,8 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(\text{NH}_3) = 24,7 + 37,4 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac à 350K.

$$\begin{aligned} 2 - \quad & \Delta_f H_{350\text{K}}^\circ = \Delta_f H_{298\text{K}}^\circ + \int_{298}^{350} \Delta C_p^\circ \cdot dT \\ \Delta C_p^\circ & = C_p^\circ(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} C_p^\circ(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_p^\circ(\text{H}_2) \\ & = -32,1 + 33,5 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{f, 350K}^{\circ} &= \Delta H_{f, 298}^{\circ} + \int_{298}^{350} (-32,1 + 33,5 \cdot 10^{-3} T) dT \\
 &= \Delta H_{f, 298}^{\circ} + \left[-32,1T + 33,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T^2}{2} \right]_{298}^{350} \\
 &= -43713 + (-32,1)(350 - 298) + 33,5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{350^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right] \\
 \Rightarrow \Delta H_{f, 350K}^{\circ} &= -47296 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

3. En supposant que les capacités calorifiques molaires standard à volume constant ne varient pas avec la température. Calculer la capacité calorifique standard à volume constant C_v° de l'ammoniac (pour un gaz parfait diatomique $C_v^{\circ} = 5R/2$).

$$\begin{aligned}
 3 - \Delta U_{f, 350K}^{\circ} &= \Delta H_{f, 350K}^{\circ} - \Delta n_g \cdot RT \\
 &= -47296 - (-1) \cdot 8,32 \cdot 350 \\
 &= -44387 \text{ J/mol} \\
 \Delta U_{f, 350}^{\circ} &= \Delta U_{f, 298}^{\circ} + \int_{298}^{350} \Delta C_v^{\circ} \cdot dT \\
 &= \Delta U_{f, 298}^{\circ} + \Delta C_v^{\circ} (350 - 298)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_v^\circ &= C_v^\circ(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} C_v^\circ(\text{N}_2) - \frac{3}{2} C_v^\circ(\text{H}_2) \\ &= C_v^\circ(\text{NH}_3) - \frac{10}{2} R \quad \left(C_{v,G.P}^\circ = \frac{5R}{2} \right)\end{aligned}$$

done

$$\Delta U_P^\circ_{350} = \Delta U^\circ_{298} + \left[C_v^\circ(\text{NH}_3) - \frac{10R}{2} \right] (350 - 298)$$

$$C_v^\circ(\text{NH}_3) = \frac{\Delta U_P^\circ_{350} - \Delta U^\circ_{298}}{350 - 298} + \frac{10R}{2}$$

$$C_v^\circ(\text{NH}_3) = 28,6 \text{ J/K.mol}$$