

DM n°3 : Transformations chimiques et cinétique

Exercice 1 : Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène (10 pts)

Données :

$$M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

On souhaite réduire l'oxyde de chrome solide (III) Cr_2O_3 en chrome métallique solide. Le réducteur utilisé est le dihydrogène gazeux qui est alors oxydé en vapeur d'eau.

1. Ecrire et équilibrer la réaction de réduction de l'oxyde de chrome en chrome solide par le dihydrogène.

Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, initialement vide, on introduit une masse $m_1 = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ de Cr_2O_3 solide puis on ajoute du dihydrogène gazeux avec un tuyau jusqu'à ce que la pression dans le récipient soit équilibrée à 0,25 bar. Il fait 25°C ce jour là dans le laboratoire.

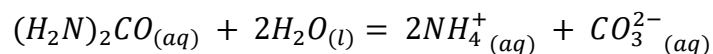
Par la suite le récipient est porté à 1300 K pour que la réaction démarre. La constante K° de la réaction est alors égale à $1,0 \times 10^{-9}$.

2. Exprimer puis calculer la masse molaire de l'oxyde de chrome $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$.
3. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_1 en oxyde de chrome introduit dans le récipient.
4. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_2 en dihydrogène introduite dans le récipient.
5. Etablir le tableau d'avancement de la réaction (en quantité de matière).
6. Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles en dihydrogène P_{H_2} et en vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$.
7. Calculer, à l'équilibre, l'avancement finale ξ_f de la réaction. En déduire la masse de chrome solide formée m_3 .

(Pour trouver la racine du polynôme d'ordre 3, on pourra faire une approximation en considérant $\xi_f < n_1$.)

Exercice 2 : Décomposition de l'urée en solution (10 pts)

L'urée naturelle est découverte en 1774 par Hilaire Rouelle. Formée à partir de l'ammoniac qui provient de la dégradation d'acides aminés, l'urée naturelle est éliminée par l'urine. En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



1. Définir la vitesse de disparition de l'urée, puis exprimer cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs, des ordres partiels notés α pour l'urée et β pour l'eau et d'une constante de vitesse k .
2. Que penser de la concentration en eau et quelle approximation peut-on effectuer ?
Faire apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} .
3. Écrire l'équation différentielle vérifiée par la concentration en urée notée C . En supposant que α vaut 1, intégrer cette équation pour obtenir $C(t)$ (On note C_0 la concentration en urée à $t = 0$).
4. Une expérience de suivi cinétique a donné les résultats suivants à 350 K :

t (h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6
C (mmol.L ⁻¹)	100	93,1	86,6	75,0	64,9	56,2	48,7	42,1

Montrer que cette expérience est en accord avec l'ordre proposé. Déterminer la constante de vitesse k_{app} de la réaction. Calculer le temps de demi-réaction.

5. Dans une deuxième expérience (toujours à 350 K), la concentration initiale en urée est 0,2 mol.L⁻¹. Quelle est alors la valeur du temps de demi-réaction ?
6. Calculer la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à 350 K.
7. L'énergie d'activation de la réaction est $\mathcal{E}_A = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer la constante de vitesse apparente $k_{app,2}$ de la réaction à 300 K et la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.