

DM n°3 : Chimie

Exercice 1 : Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

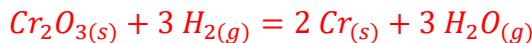
Données :

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

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

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 1×10^{-9} .

2. Exprimer puis calculer la masse molaire de l'oxyde de chrome $M_{Cr_2O_3}$.

$$M_{Cr_2O_3} = 2 \times M_{Cr} + 3 \times M_O = 2 \times 52 + 3 \times 16 = 152 \text{ g.mol}^{-1}$$

3. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_1 en oxyde de chrome introduit dans le récipient.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_{Cr_2O_3}} = \frac{7,2 \times 10^{-2}}{152} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

4. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_2 en dihydrogène introduite dans le récipient.
On néglige le volume occupé par l'oxyde de chrome solide devant le volume du récipient, il vient :

$$n_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{0,25 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,31 \times 298} = 0,1 \text{ mol}$$

5. Etablir le tableau d'avancement de la réaction (en quantité de matière).

| | $Cr_2O_{3(s)}$ | $3 H_{2(g)}$ | $2 Cr_{(s)}$ | $3 H_2O_{(g)}$ |
|-----------|----------------|----------------|--------------|----------------|
| EI | n_1 | n_2 | 0 | 0 |
| EF | $n_1 - \xi_f$ | $n_2 - 3\xi_f$ | $2\xi_f$ | $3\xi_f$ |

6. Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles en dihydrogène P_{H_2} et en vapeur d'eau P_{H_2O} .

$$Q = \frac{\alpha_{Cr_{(s)}}^2 \alpha_{H_2O_{(g)}}^3}{\alpha_{Cr_2O_{3(s)}} \alpha_{H_2_{(g)}}^3} = \frac{P_{H_2O}^3}{P_{H_2}^3}$$

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 $\xi_f < n_1$.)

$$Q = K^\circ = \frac{P_{H_2O,eq}^3}{P_{H_2,eq}^3} = \frac{\left(\frac{n_{H_2O,eq} \times R \times T}{V}\right)^3}{\left(\frac{n_{H_2,eq} \times R \times T}{V}\right)^3} = \frac{n_{H_2O}^3}{n_{H_2}^3} = \frac{(3\xi_f)^3}{(n_2 - 3\xi_f)^3}$$

De plus : $\xi_f < n_1 \ll n_2$, d'où $(n_2 - 3\xi_f) \approx n_2$

$$K^\circ = \frac{(3\xi_f)^3}{(n_2 - 3\xi_f)^3} \approx \frac{(3\xi_f)^3}{(n_2)^3}$$

$$\xi_f = \sqrt[3]{\frac{K^\circ \times n_2^3}{27}}$$

$$AN: \xi_f = \sqrt[3]{\frac{1,0 \times 10^{-9} \times 0,1^3}{27}} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

On en déduit :

$$m_3 = M_{Cr} \times n_3 = M_{Cr} \times 2\xi_f = 52 \times 2 \times 3,3 \times 10^{-5} = 3,45 \text{ mg}$$

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

1 – En notant x l'avancement volumique, on peut écrire

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt} = k[(H_2N)_2CO]^\alpha [H_2O]^\beta$$

2 – La concentration en eau est bien plus importante que les autres (on pourrait même dire qu'elle est mal définie à ce stade...). On peut alors considérer que $[H_2O] = cste$ et réécrire la vitesse sous la forme $v = k_{app}[(H_2N)_2CO]^\alpha$.

3 – On utilise les questions précédentes pour écrire :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{app}c \Rightarrow \frac{dc}{dt} + k_{app}c = 0 \Rightarrow c(t) = c_0 e^{-k_{app}t}$$

4 – Le résultat précédent nous conduit à $\ln \frac{c}{c_0} = -k_{app}t$; on effectue donc la régression linéaire de $\ln \frac{c}{c_0}$ en fonction de t ; on obtient une droite de coefficient directeur $-k_{app} = -0,144 \text{ h}^{-1}$ avec un coefficient de régression de 0,99999, qui semble confirmer notre modèle donc l'hypothèse de l'ordre 1. On en déduit $k_{app} = 0,144 \text{ h}^{-1}$. On en déduit le temps de demi-réaction :

$$c(t_{1/2}) = \frac{c_0}{2} \Rightarrow e^{-k_{app}t_{1/2}} = \frac{1}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} = 4,8 \text{ h}$$

5 – D'après le calcul précédent, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale, donc le temps de demi-réaction est inchangé : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} = 4,8 \text{ h}$

6 – On applique l'équation horaire précédente pour obtenir l'instant t' tel que $c(t') = \alpha c_0$ avec $\alpha = 0,2$:

$$c(t') = c_0 e^{-k_{app}t'} = \alpha c_0 \Rightarrow t' = \frac{\ln 1/\alpha}{k_{app}} = 11,2 \text{ h}$$

7 – On applique la loi d'Arrhénius :

$$k_{app} = A e^{-\frac{\varepsilon_A}{RT}} \quad \text{et} \quad k_{app,2} = A e^{-\frac{\varepsilon_A}{RT_2}} \Rightarrow k_{app,2} = k_{app} e^{\frac{\varepsilon_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

On utilise cette valeur pour refaire l'application numérique de la question précédente : $t'_2 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ h} = 17 \text{ ans}$. On constate que le temps de réaction augmente énormément si la température diminue.