

L'urée, de Wöhler à l'Adblue[©] – corrigé

I L'urée, de Wöhler à l'Adblue[©]

- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction ξ_{eq} et de la pression totale P_{eq} à l'équilibre.

Réponse :

On commence par faire un tableau d'avancement :

Équation	$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				$n_{\text{tot,gaz}} \text{ (mol)}$
État initial (mol)	5	2	0	0	7
État d'éq. (mol)	$5 - 2\xi_{\text{eq}}$	$2 - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	$7 - 3\xi_{\text{eq}}$

L'activité d'un solide ou d'un liquide est 1 alors que celle d'un gaz est $a(\text{gaz}) = \frac{n_{\text{gaz}} \times P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot,gaz}} \times P^\circ}$. On a donc :

$$K^\circ = Q_{r,\text{eq}} = \frac{1}{\left(\frac{5-2\xi_{\text{eq}}}{7-3\xi_{\text{eq}}} \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{2-\xi_{\text{eq}}}{7-3\xi_{\text{eq}}} \frac{P_{\text{eq}}}{P^\circ}\right)} \Leftrightarrow K^\circ = \frac{(7-3\xi_{\text{eq}})^3}{(5-2\xi_{\text{eq}})^2(2-\xi_{\text{eq}})} \frac{P^\circ{}^3}{P_{\text{eq}}^3}$$

- Quelle est la valeur de ξ_{eq} correspondant à un rendement de 90% ?

Réponse :

Si le rendement est de 90%, alors $\xi_{\text{eq}} = 0,9\xi_{\text{max}}$. Or $\xi_{\text{max}} = \min(2 ; 5/2) = 2 \text{ mol}$. On a alors :

$$\xi_{\text{eq}} = 1,8 \text{ mol}$$

- Calculer la pression à l'équilibre P_{eq} .

Réponse :

Si on inverse la relation précédente, on obtient :

$$P_{\text{eq}} = \frac{P^\circ}{\sqrt[3]{K^\circ}} \frac{7-3\xi_{\text{eq}}}{(5-2\xi_{\text{eq}})^{2/3} \times (2-\xi_{\text{eq}})^{1/3}}$$

L'application numérique donne :

$$P_{\text{eq}} = 3,47 \text{ bar}$$

- En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90%.

Réponse :

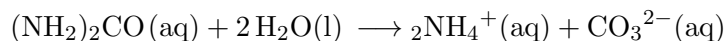
On peut appliquer la loi des gaz parfaits à l'état initial et à l'état final :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \text{et} \quad P_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}} RT}{V}$$

On a alors :

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{eq}}} P_{\text{eq}} = 15 \text{ bar} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_i = 7 \text{ mol} \\ n_{\text{eq}} = 1,6 \text{ mol} \end{cases}$$

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



5. En supposant que cette réaction admet un ordre, exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres p et q les ordres partiels de réaction et par k la constante de vitesse.

Réponse :

Par définition d'une réaction qui admet un ordre, on a :

$$v = k[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]^p[\text{H}_2\text{O}]^q$$

6. En solution diluée, la constante apparente de vitesse de la réaction à $T_1 = 350\text{ K}$ est $k_1 = 4 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction par rapport à l'urée.

Réponse :

Lorsque le solvant est l'eau, alors sa concentration ne varie pas car l'eau est en large excès, et on a alors (dégénérescence de l'ordre) :

$$v = k'[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]^p,$$

où k' est la constante de vitesse apparente. De plus, la vitesse est homogène à une concentration divisé par un temps. Puisque la constante k_1 est homogène à l'inverse d'un temps, on en déduit, par analyse dimensionnelle, que $p = 1$ et donc que la réaction est d'ordre 1 :

$$v = k_1[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$$

7. Exprimer la loi de vitesse de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration $C(t)$ de l'urée.

Réponse :

On peut exprimer la vitesse de la réaction de 2 façons différentes :

$$v = -\frac{dC}{dt} \quad \text{et} \quad v = k_1 C(t)$$

La concentration de l'urée vérifie donc l'équation différentielle :

$$\frac{dC}{dt} + k_1 C(t) = 0.$$

On a donc :

$$C(t) = C(0)e^{-k_1 t}.$$

8. Calculer t_1 la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à $T_1 = 350\text{ K}$.

Réponse :

On a :

$$C(t_1) = 0,2C(0) \Leftrightarrow e^{-k_1 t_1} = 0,2 \Leftrightarrow t_1 = \frac{\ln 5}{k_1} = 4,0 \times 10^4\text{ s} = 11\text{ h}.$$

La constante de vitesse varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius : $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ où A (de même dimension que k) et E_a , énergie d'activation, sont des constantes. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 166\text{ kJ mol}^{-1}$.

9. Calculer k_2 la constante de vitesse de la réaction à $T_2 = 300\text{ K}$ et la durée t_2 nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température. Commenter.

Réponse :

D'après la loi d'Arrhenius :

$$k_1 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right) \quad \text{et} \quad k_2 = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right).$$

On a alors :

$$k_2 = k_1 \exp\left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right].$$

L'application numérique est :

$$k_2 = 3,0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}.$$

Le temps t_2 est alors :

$$t_2 = \frac{\ln 5}{k_2} = 5,4 \times 10^8 \text{ s} = 1,5 \times 10^5 \text{ h} = 6200 \text{ jour} = 17 \text{ ans}$$

On constate donc qu'une faible variation de température entraîne un temps de décomposition largement plus important, confirmant la température comme facteur cinétique. On en conclue de plus que pour la conservation de l'urée il faut éviter de la mettre au contact de sources de chaleur : il faut trouver un endroit adapté dans la voiture dans son utilisation contre les oxydes d'azote, notamment loin du moteur, pour être le plus proche de $300\text{ K} = 27^\circ\text{C}$.