

Cinétique chimique

Les calculatrices sont autorisées

Attention, dans vos réponses, la manière d'exploiter les données expérimentales et les résultats de vos calculs devront être présentés le plus clairement possible.

Une feuille de papier millimétré est fournie. Si l'utilisation de cette feuille n'est pas obligatoire pour répondre aux questions, des points seront néanmoins attribués aux candidats qui proposeront des graphiques clairs et bien légendés en complément de leurs réponses.

Problème 1

Etude de l'urée

L'urée naturelle, découverte en 1773 par le pharmacien Hilaire Rouelle, est formée dans le foie à partir de l'ammoniac NH_3 provenant de la dégradation de certains acides aminés. L'urée est ensuite éliminée de l'organisme par l'urine. L'urée pure est un composé solide, incolore et inodore.

1) La formule chimique de l'urée est : $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$. Proposer un schéma de Lewis de l'urée.

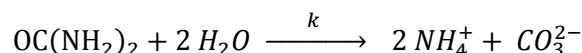
Dans les tables on trouve les valeurs usuelles suivantes pour les longueurs de liaison :

$$l(\text{C} - \text{O}) = 143 \text{ pm} ; l(\text{C} = \text{O}) = 120 \text{ pm} ; l(\text{C} - \text{N}) = 147 \text{ pm} ; l(\text{C} = \text{N}) = 130 \text{ pm}$$

2) Pour l'urée, l'analyse des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur des cristaux d'urée donne les valeurs suivantes : $l(\text{CO}) = 122 \text{ pm}$; $l(\text{CN}) = 138 \text{ pm}$. Comment interpréter ces résultats ?

3) L'urée est un composé organique très soluble dans l'eau. Proposer une explication.

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



On suppose que la réaction est d'ordre partiel a par rapport à l'urée et b par rapport à l'eau. On note k la constante de vitesse de cette réaction.

- 4) La vitesse de la réaction est définie comme étant la vitesse de disparition de l'urée. Donner la définition de cette vitesse puis son expression en fonction des ordres partiels a et b .
- 5) En solution aqueuse diluée, quelle hypothèse peut-on faire pour simplifier cette expression de la vitesse ?

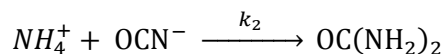
Une expérience est effectuée au cours de laquelle on mesure la concentration C en urée dans une solution aqueuse diluée au cours du temps. Tout au long de l'expérience la température est maintenue à 350 K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$t(h)$	0	0,500	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
$C \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	100	93,1	86,6	75,0	64,9	56,2	48,7	42,1

- 6) Montrer que ces résultats permettent de prouver qu'un des ordres partiels est égal à 1. Expliquer clairement le raisonnement. *Lire les recommandations en page 1.*
- 7) Déterminer l'expression littérale puis la valeur du temps de demi-réaction à 350 K.
- 8) L'énergie d'activation de cette réaction vérifie : $E_a = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction à 300 K. Conclure. *Donnée : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.*

La synthèse de l'urée en 1828 par le chimiste allemand Friedrich Wöhler (photo en première page) a montré qu'il est possible de synthétiser un composé organique en dehors d'un organisme vivant. Cette expérience marque le début de la chimie organique et la fin de la théorie de la force vitale de Berzelius.

Wöhler synthétisa l'urée en chauffant une solution aqueuse d'isocyanate d'ammonium qui contient donc des ions ammonium NH_4^+ et des ions isocyanate OCN^- . L'équation de la réaction s'écrit :



- 9) Proposer un schéma de Lewis pour l'ion isocyanate et préciser sa géométrie.

Pour étudier la cinétique de cette réaction on effectue l'expérience suivante : initialement on prépare 1,00 L de solution par dissolution de 22,9 g d'isocyanate d'ammonium. A intervalles de temps non réguliers, on prélève un peu de la solution et on détermine par un dosage la quantité d'urée dans cet échantillon. On en déduit la masse d'urée présente (notée $m_{\text{urée}}$) dans 1,00 L de solution. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

$t(\text{min})$	0	20,0	50,0	65,0	150	300
$m_{\text{urée}}(g)$	0	7,0	12,1	13,8	17,7	20,0

Données :

$$M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(N) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

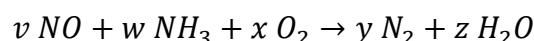
- 10) Comment peut-on expérimentalement « stopper » très simplement la réaction dans l'échantillon prélevé pour s'assurer que la quantité d'urée ne varie pas dans cet échantillon au cours du dosage ?
- 11) On suppose que la réaction admet un ordre. A l'aide des résultats expérimentaux et d'hypothèses judicieuses, déterminer l'ordre global et la valeur de la constante de vitesse k_2 de cette réaction.

Depuis la synthèse de Wöhler, l'urée est devenue un composé industriel de gros tonnage : la production mondiale approche les 130 Mt/an. La plus grande partie de l'urée produite industriellement est utilisée sous forme d'engrais azoté. L'urée est également employée pour l'élaboration de matériaux plastiques thermodurcissables (résines urée-formol) et d'adhésifs.

Une application originale de l'urée, en plein essor, est son emploi comme additif pour éliminer les oxydes d'azote NO_x très polluants présents dans les gaz d'échappement des moteurs Diesel. Ainsi, la technologie « BlueTec » (inventée par Bosch pour Mercedes-Benz) consiste en l'addition d'une solution d'urée dans le convertisseur catalytique.



L'ammoniac produit lors de l'hydrolyse de l'urée réagit avec les oxydes d'azote (par exemple le monoxyde d'azote NO) pour les convertir en diazote et eau selon la réaction d'équation :



- 12) Déterminer la valeur des nombres stœchiométriques v, w, x, y et z .