

L'urée, de Wöhler à l'Adblue[®]

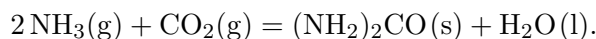
Ce sujet comporte 1 pages et doit être traité en intégralité. Comme pour tous DMs, vous pouvez vous entraider pour les questions les plus difficiles. Cependant, **la rédaction doit rester personnelle**.

En 1828 : Friedrich Wöhler synthétise l'urée, premier produit d'une synthèse organique. En 2017 : l'urée est le constituant de l'AdBlue, solution aqueuse d'urée, qui équipe certaines voitures diesel pour afin de réduire les émissions d'oxydes d'azote.

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C. L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol L^{-1} en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux des équilibres chimiques. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

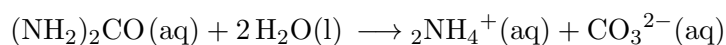
La réaction de formation de l'urée s'écrit :



On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K. Le réacteur a un volume V constant ; la pression totale initiale vaut P_i , la pression totale à l'équilibre est P_{eq} . La constante d'équilibre vaut : $K^\circ = 0,25$ à 323 K.

1. 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.
2. Quelle est la valeur de ξ_{eq} correspondant à un rendement de 90% ?
3. Calculer la pression à l'équilibre P_{eq} .
4. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90%.

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

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.