

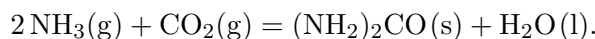
L'urée, de Wöhler à l'Adblue[©] – corrigé

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.

- 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 :

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

- 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 :

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

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

Réponse :

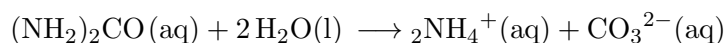
On peut appliquer la loi des gaz parfaits à l'état initial et à l'état final :

$$P_i = \frac{7RT}{V} \quad \text{et} \quad P_{\text{eq}} = \frac{1,8RT}{V}.$$

On a alors :

$$P_i = \frac{7P_{\text{eq}}}{1,8} = 13,5 \text{ bar}.$$

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 :

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

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 :

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