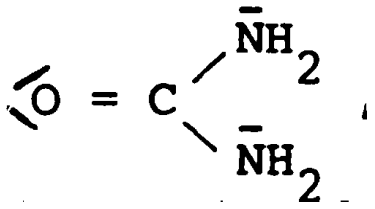
Corrigé de l'épreuve de chimie : ENGEES 2001 PSI

I. Structure et utilisation de l'urée



A. Structure moléculaire

1. AX3 .
2. Oui.
3. O et N sont plus électronégatifs que C : les liaisons sont polarisées, la somme des moments dipolaires n'est pas nulle.
4. La solubilité résulte de la polarité de la molécule et surtout de la création de liaisons hydrogène.

B. Thermochimie

1. L'enthalpie standard de formation de l'urée correspond à la réaction :

$$\tfrac{1}{2}\ O_2 + C_{(graphite)} + N_2 + 2\ H_2 \rightarrow \text{urée}$$

$\Delta_f H° = \tfrac{1}{2}\ \Delta rH_{O=O} + \Delta rH_s + \Delta rH_{N\equiv N} + 2\ \Delta rH_{H-H} - (\Delta rH_{C=O} + 2\ \Delta rH_{C-N} + 4\ \Delta rH_{N-H}) = -366{,}9$ kJ/mol

2. On a : $\Delta_r H° = 2\ \Delta_f H°(HCl) + \Delta_f H°(\text{urée}) - (\Delta_f H°(COCl_2) + 2\ \Delta_f H°(NH_3))$,
soit : $\Delta_f H° = -332{,}8$ kJ/mol.

De même : $\Delta_r S° = 2\ S°(HCl) + S°(\text{urée}) - (S°(COCl_2) + 2\ S°(NH_3)) = -196{,}1$ J/K.mol et donc :
$\Delta_r G° = -275{,}3$ kJ/mol à 300 K, la réaction est spontanée dans les conditions standard.

3. La différence entre les deux valeurs trouvée est due au recouvrement des orbitales π de la double liaison et des orbitales p des atomes d'azote. On peut ainsi calculer l'énergie de résonance.

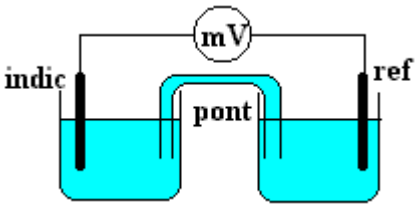
C. Décomposition de l'urée en solution

$$(H_2N)_2CO + 2\ H_2O \Rightarrow 2\ NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

1. $\Delta_r G° = \Delta_r G°(NH_4CO_{3\,(aq)}) - \Delta_r G°(\text{urée}) - 2\ \Delta_r G°(H_2O) = -20$ kJ/mol
La décomposition est spontanée, l'urée n'est pas stable.
2. $v = -\dfrac{d[\text{urée}]}{dt}$.
3. Même si l'eau intervient dans le mécanisme sa concentration étant constante (c'est le solvant) elle ne saurait apparaître dans l'expression de la vitesse.
4. On a $[\text{urée}] = [\text{urée}]_0 \exp(-kt)$; pour $[\text{urée}] = 0{,}2\ [\text{urée}]_0$ il vient t = 11 heures 11 minutes.
5. On utilise la loi d'Arrhénius : $k = k_0 \exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ il vient : $\dfrac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right)$ ce qui donne $k_{300} = 3.10^{-9}\ s^{-1}$ et $t_{0,8} = 17$ ans. La réaction est spontanée mais très lente il n'y a pas de contradiction.
6.
   a. L'uréase est un catalyseur.
   b. La loi d'Arrhénius permet d'écrire : $\dfrac{k'}{k} = \exp\left(-\dfrac{E'_a - E_a}{RT}\right)$, d'où $E'_a = 91$ kJ/mol.

D. Dosage électrochimique de l'urée en milieu biologique

1.



2.

a. $Ag^+ + e^- = Ag$.

b. $E = E° + \frac{RT}{F}\ln\left(a_{Ag}\right) = E° + \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_{Ag}\left[Ag^+\right]\right)$ Assimiler concentration et activité revient à prendre le coefficient d'activité égal à 1.

c. E = 0,620 V.

3.

a. $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$.

b. $Ks = [Ag^+][Cl^-]$.

c. Comme il y a très peu d'argent on peut dire que : $[Cl^-] = 0,1$ mol/L, donc $[Ag^+] = 10^{-9}$ mol/L, d'où E = 0,260 V.

d.

$$E = E° + \frac{RT}{F}\ln\left(\left[Ag^+\right]\right) = E° + 0,06\log\left(\frac{Ks}{\left[Cl^-\right]}\right)$$

$$E = 0,800 - 0,06pKs - 0,06\log\left(\left[Cl^-\right]\right)$$

e. On trouve E = 0,171 V

4.

a. $c_1 = 10^{-2}$ mol/L ; $c_2 = 10^{-3}$ mol/L ; $c_3 = 10^{-4}$ mol/L.

b. Les trois points sont alignés.

c. b = 0,06 V ; a = 0,411 V. $\Delta E = E_{ind} - E_{ref} = 0,240 - 0,06\log([urée])$.

d. La relation ci-dessus permet de trouver $[urée] = 5,01.10^{-3}$ mol/L donc 0,3 g/L.

5.

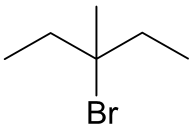
a. Réaction prépondérante : $NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HCO_3^-$.

b. La constante d'acidité, $K_a = \frac{\left[NH_3\right]h}{\left[NH_4^+\right]}$, permet de calculer $R = \frac{\left[NH_4^+\right]}{\left[NH_3\right]} = \frac{h}{K_a} = 10^{pK_a - pH}$.

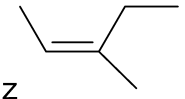
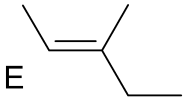
c. R = 0,28 il y a déprotonation.

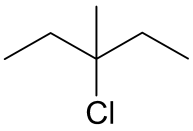
d. pH = 6 donc $R = 1,6.10^3$, c'est bon.

II. Réactions de substitution et d'élimination

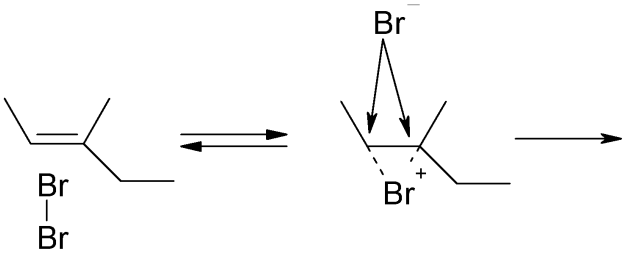
1. 

2. B est un alcool, il y a une substitution nucléophile, le C étant tertiaire il est raisonnable de penser à une SN_1. RBr $\rightarrow$ $R^+ \rightarrow$ ROH

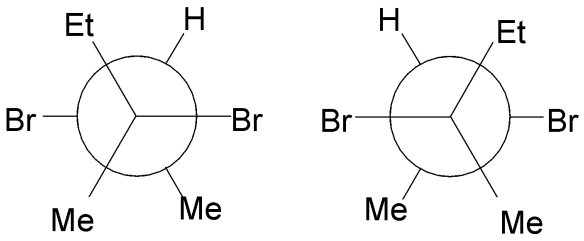
3. C est un alcène il y a deux possibilités :  Z  E est majoritaire.

4. 

a.
b. Non.

5. 

.



6.
a. La réaction est d'ordre 1 en A on a donc : $[A] = [A]_0\exp(-kt)$, pour t = 360 s on a $[A] = 0{,}7[A]_0$ d'où $k = 9{,}9.10^{-4}\ s^{-1}$; comme $t_{½} = \ln 2/k$, il vient $t_{½} = 700$ s.
b. Les formations de (B) et (C) par un mécanisme de molécularité 1 supposent une même étape lente : la formation du carbocation, donc (B) et (C) se forment à la même vitesse, les temps de demi-réaction sont les mêmes.

Corrigé proposé par Jean Michel Toledano
jmtoledano@chimie.net