

ÉCOLE NATIONALE DU GÉNIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT
DE STRASBOURG

CONCOURS D'ENTRÉE 2001

ÉPREUVE DE CHIMIE

FILIERE PHYSIQUE SCIENCE DE L'INGENIEUR
EPREUVE SPECIFIQUE

DURÉE : 3 heures.

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : Ce sujet comporte 6 pages de texte

Et une feuille de papier millimétré à rendre avec la copie

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

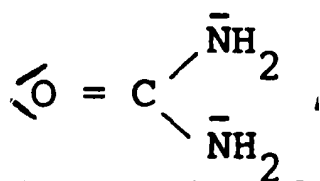
I. Structure et utilisation de l'urée

L'urée ($\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ est un des produits du métabolisme des protéines qui est éliminé dans l'urine. C'est aussi un composé utilisé dans le traitement de certaines anémies dues à la déformation des globules rouges. L'urée est enfin utilisée pour la fabrication d'engrais.

On s'intéresse à la structure de la molécule, à sa stabilité thermodynamique, à la cinétique de sa décomposition et à son dosage.

A. Structure moléculaire

On considère la représentation de Lewis suivante de la molécule d'urée :



1. Appliquer le modèle V.S.E.P.R. pour trouver la géométrie de l'environnement de l'atome de carbone dans la molécule.
2. Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène sont-ils coplanaires ?
3. La molécule d'urée est-elle polaire ?
4. L'urée est un composé organique très soluble dans l'eau. Proposer une explication.

B. Thermochimie

1. En utilisant la représentation de Lewis, calculer l'enthalpie standard de formation de l'urée.

Données à 298 K :

Enthalpies standard de dissociation de liaison :

$$\Delta_r H_{\text{C-N}} = + 304,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{C=O}} = + 748,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{N-H}} = + 390,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{O=O}} = + 494,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{H-H}} = + 435,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{\text{N}\equiv\text{N}} = + 715,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Enthalpie standard de sublimation du carbone :

$$\Delta_r H_s = + 717,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On considère maintenant la réaction de synthèse de l'urée à partir du phosgène et de l'ammoniac :



Calculer l'enthalpie standard de formation de l'urée et dire si la réaction est thermodynamiquement possible dans les conditions standard et à 298 K.

Données à 298 K :

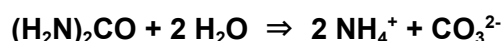
	$\text{COCl}_{2(g)}$	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{HCl}_{(g)}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(s)$
--	----------------------	--------------------	--------------------	-------------------------------

$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 222,8	- 46,1	- 92,2	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	289	192,3	186,5	104,5

- Expliquer la différence entre les deux valeurs trouvées pour l'enthalpie standard de formation de l'urée. A quelle grandeur peut-on ainsi accéder ?

C. Décomposition de l'urée en solution

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



- Calculer, à l'aide des données thermodynamiques fournies, l'enthalpie libre standard de décomposition d'une mole d'urée à 300 K. L'urée est-elle stable par rapport au carbonate d'ammonium dissous?

Données à 300 K :

	urée _{aq}	H ₂ O	(NH ₄) ₂ CO _{3 aq}
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 200	- 235	- 690

- Définir la vitesse de décomposition de l'urée.
- En solution diluée, la constante de vitesse de la réaction, à 350 K, est $k = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Justifier l'ordre 1 de la réaction.
- Calculer la durée nécessaire pour décomposer 80 % de l'urée à 350 K.
- L'énergie d'activation de la réaction est $E_A = 166 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer la constante de vitesse de la réaction à 300 K et la durée nécessaire pour décomposer 80 % de l'urée à cette température. Ce dernier résultat est-il compatible avec celui de la question 1?

Donnée : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à 300 K devient $k' = 3.10^4 \text{ s}^{-1}$.
 - Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ?
 - Calculer la valeur de E'_A , énergie d'activation de la réaction en présence d'uréase (on considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en l'absence d'uréase).

D. Dosage électrochimique de l'urée en milieu biologique

On utilise un dispositif électrochimique qui comporte une électrode indicatrice (ou de mesure) plongeant dans la solution à doser, une électrode de référence plongeant dans un compartiment séparé, un pont salin reliant les deux compartiments et un millivoltmètre électronique. L'électrode indicatrice est sensible à la concentration des ions ammonium.

Son extrémité contient l'enzyme uréase qui transforme rapidement l'urée qui se trouve en contact de l'électrode en ion ammonium. L'électrode est donc sensible à la concentration de l'urée et son potentiel est donné par :

$$E_{\text{ind}} = a + b \log [\text{urée}]$$

L'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent avec $E_{\text{ref}} = E_{\text{AgCl/Ag}}$

1. Dessiner le schéma du montage à réaliser, en indiquant clairement les divers composants du système de mesure.
2. Etude de l'électrode d'argent.

On trempe un fil d'argent pur dans une solution diluée de nitrate d'argent.

- a. Ecrire la demi-équation redox relative au couple Ag^+/Ag .
- b. Ecrire l'équation de Nernst correspondante en fonction des activités a_i des espèces chimiques, puis en fonction de leurs concentrations. Préciser les approximations faites.
- c. La concentration de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) est $c = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer le potentiel de l'électrode.

Données à 300 K :

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V et } (RT/F)\ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$$

3. Evolution du potentiel de l'électrode en présence de chlorure d'argent

On ajoute à 10 cm^3 de la solution précédente de concentration $c = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ une quantité suffisante de chlorure de sodium solide pour obtenir, sans dilution, une solution à $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ions chlorures.

- a. Ecrire la réaction entre les ions argent et chlorure.
- b. Ecrire le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent.
- c. Calculer la concentration des ions argent en solution et le potentiel de l'électrode après addition du chlorure d'argent.
- d. Exprimer le potentiel de l'électrode E_{ref} en fonction du produit de solubilité K_s et de la concentration en Cl^- .
- e. On sature la solution en chlorure de sodium (prendre l'activité de $\text{Cl}^- = 3$). Que devient le potentiel de l'électrode ?

Donnée : $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$

4. Dosage de l'urée en solution

On réalise maintenant le montage pour la mesure et on plonge successivement l'électrode indicatrice dans des solutions étalons d'urée de concentration variable, puis dans le milieu biologique.

L'électrode de référence fonctionne dans les conditions de la question D.3.e.

Les différences de potentiel mesurées entre les deux électrodes $\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$ sont les suivantes :

Solution	ΔE (V)
S₁ : solution à 6.10^{-1} g d'urée par litre	0,120
S₂ : solution à 6.10^{-2} g d'urée par litre	0,060
S₃ : solution à 6.10^{-3} g d'urée par litre	0,000
Solution biologique	0,102

- Calculer la concentration en urée (en mol.L^{-1}) des trois solutions étalons.
- Vérifier graphiquement si le potentiel de l'électrode indicatrice vérifie la loi : $E_{\text{ind}} = a + b \log [\text{urée}]$.
- Quelle est la valeur de b et a ? Ecrire la relation $\Delta E = f(\log [\text{urée}])$.
- Calculer la masse d'urée dans un litre de solution biologique.

Donnée : $M(\text{urée}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

5. Contrôle de l'acidité du milieu de dosage

le dosage quantitatif de l'urée au moyen d'une électrode sensible à la concentration en ions ammonium, selon la procédure précédente, suppose que la décomposition de l'urée au voisinage de l'électrode soit pratiquement totale et que les ions ammonium ne soient pas déprotonés. Il est donc nécessaire de contrôler l'acidité du milieu.

- Ecrire l'équilibre acido-basique intervenant dans la solution de carbonate d'ammonium résultant de la décomposition de l'urée.
- Exprimer le rapport $R = [\text{NH}_4^+].[\text{NH}_3]$ des concentrations d'ions ammonium et d'ammoniac en fonction du pH de la solution.
- Le pH d'une solution de carbonate d'ammonium est 9,75. Calculer le rapport R et conclure.
- Les conditions requises pour le dosage quantitatif de l'urée sont-elles satisfaites si on opère dans un milieu tamponné à pH = 6 ?

Données :

$\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{pKa}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

II. Réactions de substitution et d'élimination

Le 3-bromo-3-méthylpentane (A) réagit lentement dans une solution de soude diluée en donnant, principalement, deux composés (B) et (C) de formules brutes différentes : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ pour (B) et C_6H_{12} pour (C).

1. Ecrire la formule développée du composé (A).
2. Décrire, avec toutes les justifications souhaitables, le mécanisme réactionnel de formation de (B).
3. Donner la formule développée du composé (C) qui se forme préférentiellement, puis représenter et identifier les deux stéréoisomères de (C).
4. On additionne HCl sur les deux stéréoisomères du composé (C). On obtient le composé (D).
 - a. Quelle est la formule développée de (D) ?
 - b. Le composé (D) obtenu présente-t-il une isomérisation optique ?
5. On fait réagir Br_2 sur les deux stéréoisomères du composé (C). Ecrire le mécanisme de cette réaction et représenter en projection de Newman les stéréoisomères obtenus en partant de l'isomère E de (C).
6. On constate que 6 min après le début de la réaction de (A) sur l'eau, il s'est formé 30 % de la quantité finale de (B).
 - a. Calculer le temps de demi-réaction correspondant à la formation de (B).
 - b. En déduire, en justifiant, le temps de demi-réaction correspondant à la formation (C).