Technique de dosage de l'urée

Bac 2023 Amérique du Nord Jour 1 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q.1 Montrer que le cyanate d'ammonium et l'urée sont bien des isomères.

Données utiles cyanate d'ammonium : $NH_4^+ + CNO^-$; urée : CH_4N_2O

Le cyanate d'ammonium associe un ion NH_4^+ et un ion CNO^- : il contient 1 atome C, 4 atomes H, 2 atomes N et 1 atome O. Sa formule brute est donc CH_4N_2O, celle de l'urée.

Les atomes ne sont pas enchaînés de la même façon : le cyanate d'ammonium est formé de deux ions, l'urée est une molécule.

Même formule brute CH_4N_2O, enchaînements d'atomes différents : ce sont des isomères.

PIÈGE
S'arrêter à « même formule brute ». Des isomères ont aussi des enchaînements d'atomes différents : il faut dire les deux.

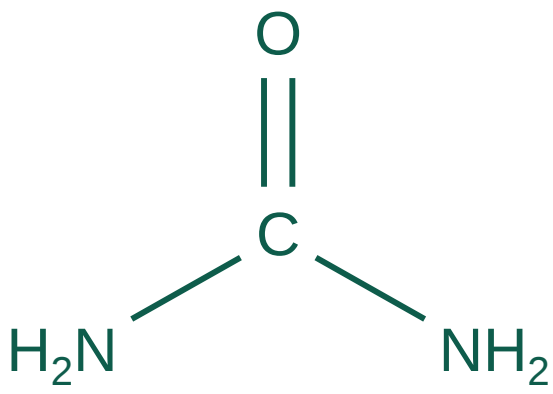
Q.2 Choisir, parmi les trois propositions, la formule semi-développée de l'urée. Justifier.

Dans une molécule, le carbone forme 4 liaisons, l'azote 3, l'oxygène 2 et l'hydrogène 1.

- Deuxième proposition ($C-O$ simple) : le carbone ne forme que 3 liaisons et l'oxygène une seule. Elle est exclue.
- Troisième proposition (groupe OH) : sa formule brute est CH_5N_2O, ce n'est pas celle de l'urée, et le carbone n'y forme que 3 liaisons. Elle est exclue.
- Première proposition : le carbone forme 4 liaisons (une double avec O, deux simples avec N), l'oxygène 2, et la formule brute est bien CH_4N_2O.

L'urée est la première proposition : $H_2N-CO-NH_2$, avec une double liaison $C=O$.

MÉTHODE
Pour trier des formules : 1) compter les atomes et comparer à la formule brute ; 2) vérifier le nombre de liaisons de chaque atome (C : 4, N : 3, O : 2, H : 1).



Q.2 · Formule semi-développée de l'urée

Q.3 Montrer que le spectre infrarouge des cristaux d'urée est cohérent avec la formule semi-développée retenue.

Données utiles table IR : N–H amide 3100–3500 cm⁻¹ (forte) ; C=O amide 1650–1740 cm⁻¹ (forte) ; N–H amine ou amide 1560–1640 cm⁻¹ ; C–H 2800–3100 cm⁻¹

L'urée possède une liaison $C{=}O$ et des liaisons $N{-}H$ portées par des atomes d'azote voisins du $C{=}O$: c'est un amide. Sur le spectre, on relève :

- deux bandes fortes vers 3450 et 3350 cm⁻¹, dans l'intervalle 3100–3500 cm⁻¹ : liaisons $N{-}H$ d'un amide ;
- une bande forte vers 1680 cm⁻¹, dans l'intervalle 1650–1740 cm⁻¹ : liaison $C{=}O$ d'un amide ;
- une bande forte vers 1600–1620 cm⁻¹, dans l'intervalle 1560–1640 cm⁻¹ : liaisons $N{-}H$;
- aucune bande entre 2800 et 3100 cm⁻¹ : pas de liaison $C{-}H$, ce qui correspond à la formule.

Les bandes $N{-}H$ et $C{=}O$ d'un amide sont présentes, sans bande $C{-}H$: le spectre est cohérent avec la formule de l'urée.

PIÈGE
Citer les intervalles de la table sans rien lire sur le spectre. Il faut donner le nombre d'onde relevé pour chaque bande, puis l'associer à une liaison de la molécule.

COMPRENDRE
L'axe des abscisses est gradué de droite à gauche et une bande d'absorption est un creux de transmission : plus le creux est profond, plus la bande est forte.

Q.4 Déterminer la masse de cristaux d'urée à peser pour préparer 50,0 mL de solution S.

Données utiles $C = 6{,}7\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_S = 50{,}0\ \text{mL}$; $M(\text{urée}) = 60{,}06\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

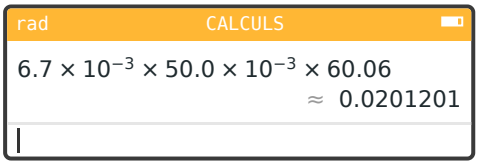
Quantité d'urée à dissoudre : $n = C \times V_S$, et $m = n \times M(\text{urée})$, d'où

$$m_{\text{urée}} = C \times V_S \times M(\text{urée})$$

$$m_{\text{urée}} = 6{,}7 \times 10^{-3} \times 50{,}0 \times 10^{-3} \times 60{,}06 = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{g}$$

$m_{\text{urée}} = 2{,}0 \times 10^{-2}$ g, soit 20 mg

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Deux conversions à faire : C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et V_S en L. En oublier une donne un résultat mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C, la donnée la moins précise du produit.

Q.5 Identifier l'espèce chimique moléculaire A dans l'équation de la réaction support du dosage gravimétrique. Justifier.

Données utiles $2\,C_{13}H_{10}O_2\,(aq) + CH_4N_2O\,(aq) \longrightarrow C_{27}H_{20}N_2O_3\,(aq) + 2\,A$

Les éléments se conservent au cours de la transformation. Côté réactifs :

- C : $2 \times 13 + 1 = 27$; H : $2 \times 10 + 4 = 24$; N : 2 ; O : $2 \times 2 + 1 = 5$.

La dixanthylurée $C_{27}H_{20}N_2O_3$ contient 27 C, 20 H, 2 N et 3 O. Il reste donc $24 - 20 = 4$ atomes H et $5 - 3 = 2$ atomes O pour les deux molécules A, soit 2 H et 1 O par molécule.

A est l'eau, de formule H_2O.

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant A : le reste (4 H et 2 O) se partage entre deux molécules.

COMPRENDRE
L'équation note la dixanthylurée (aq) alors que le texte la décrit très insoluble : elle forme en réalité des cristaux, un solide. C'est ce qui permet de la filtrer et de la peser.

Q.6 Comparer les masses molaires de la dixanthylurée et de l'urée, puis en déduire que la masse de dixanthylurée formée est sept fois supérieure à celle de l'urée consommée.

Données utiles masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H 1,00 ; C 12,0 ; N 14,0 ; O 16,0 ; $M(\text{urée}) = 60{,}06\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3) = 27 \times 12{,}0 + 20 \times 1{,}00 + 2 \times 14{,}0 + 3 \times 16{,}0 = 420\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{M(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)}{M(\text{urée})} = \frac{420}{60{,}06} = 6{,}99 \approx 7$$

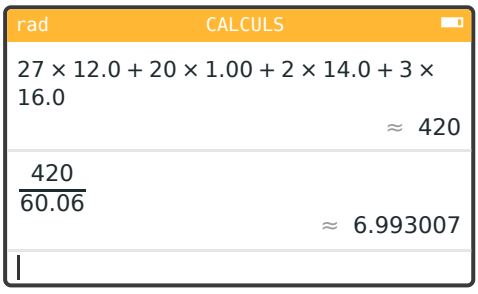
D'après l'équation, une mole d'urée consommée donne une mole de dixanthylurée : $n_{\text{dix}} = n_{\text{urée}}$, soit

$$\frac{m_{\text{dix}}}{M(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)} = \frac{m_{\text{urée}}}{M(\text{urée})} \quad \text{donc} \quad m_{\text{dix}} = \frac{M(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)}{M(\text{urée})} \times m_{\text{urée}}$$

$m_{\text{dix}} = 6{,}99 \times m_{\text{urée}} \approx 7\, m_{\text{urée}}$: la masse formée est bien sept fois celle de l'urée consommée.

MÉTHODE
Pour relier deux masses : écrire d'abord la relation entre les quantités de matière donnée par les nombres stœchiométriques, puis remplacer chaque n par m/M.

À LA CALCULATRICE



Q.7 Montrer que la concentration en urée de la solution S s'écrit $C = \dfrac{m}{7 \cdot M(\text{urée}) \cdot V}$.

Données utiles m : masse de dixanthylurée pesée ; V : volume de solution S dosé ; $m = 7\, m_{\text{urée}}$ (Q.6)

Le xanthydrol est en excès : toute l'urée contenue dans le volume V est consommée. D'après Q.6, sa masse est

$$m_{\text{urée}} = \frac{m}{7}$$

La quantité d'urée dans le prélèvement est $n_{\text{urée}} = \dfrac{m_{\text{urée}}}{M(\text{urée})} = \dfrac{m}{7 \cdot M(\text{urée})}$.

Or $C = \dfrac{n_{\text{urée}}}{V}$, donc

$$C = \frac{m}{7 \cdot M(\text{urée}) \cdot V}$$

PIÈGE
Ne pas justifier que toute l'urée a réagi. Sans l'excès de xanthydrol, la masse de cristaux ne renseignerait pas sur la quantité d'urée présente.

Q.8 Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat de la mesure de C.

Données utiles $m = 2{,}7 \pm 0{,}2$ mg ; $V = 1{,}0 \pm 0{,}1$ mL ; $M(\text{urée}) = 60{,}06 \pm 0{,}01$ g · mol^{-1} ; relation donnant $u(C)$

Avec m en g et V en L :

$$C = \frac{2{,}7 \times 10^{-3}}{7 \times 60{,}06 \times 1{,}0 \times 10^{-3}} = 6{,}42 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u(C) = C \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

$$u(C) = 6{,}42 \times 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{2{,}7}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{60{,}06}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{1{,}0}\right)^2}$$

$$u(C) = 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'incertitude-type porte sur le dixième de mmol · L^{-1} : on arrondit C au même rang.

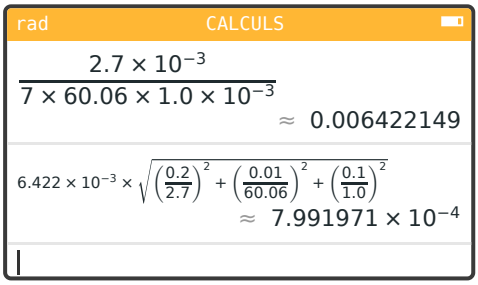
$C = 6{,}4 \pm 0{,}8$ mmol · L^{-1}

PIÈGE
Arrondir C avant de calculer $u(C)$, ou écrire $6{,}42 \pm 0{,}8$: la valeur et son incertitude doivent s'arrêter au même rang.

COMPRENDRE
Les rapports $u(m)/m$ et $u(V)/V$ sont sans unité : on peut y laisser les mg et les mL. L'incertitude sur M est négligeable, celle sur V domine.

MÉTHODE
Écrire un résultat de mesure : 1) calculer la valeur ; 2) calculer l'incertitude-type et la garder avec un seul chiffre significatif ; 3) arrondir la valeur au rang de ce chiffre.

À LA CALCULATRICE



Q.9 Vérifier, à l'aide du quotient $\frac{|C_{\text{mes}} - C_{\text{réf}}|}{u(C)}$, que le protocole de Richard Fosse permet de valider la préparation de la solution S.

Données utiles $C_{\text{mes}} = 6{,}4$ mmol · L^{-1} et $u(C) = 0{,}8$ mmol · L^{-1} (Q.8) ; $C_{\text{réf}} = 6{,}7$ mmol · L^{-1}

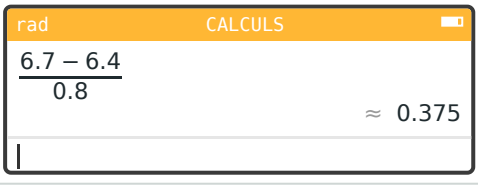
$$\frac{|C_{\text{mes}} - C_{\text{réf}}|}{u(C)} = \frac{|6{,}4 - 6{,}7|}{0{,}8} = 0{,}4$$

Ce quotient est inférieur à 2 : la valeur mesurée est compatible avec la valeur de référence.

Quotient égal à $0{,}4 < 2$: la mesure confirme que la solution S a été correctement préparée.

COMPRENDRE
L'écart entre mesure et référence vaut moins d'une demi-incertitude-type : il s'explique par la seule dispersion des mesures. Le seuil habituel de compatibilité est 2.

À LA CALCULATRICE



Q.10 Justifier le choix de la longueur d'onde de 600 nm pour le dosage colorimétrique.

Données utiles espèce dosée de couleur bleue ; cercle chromatique : l'orangé (600 nm) est diamétralement opposé au bleu (480 nm)

Une solution colorée absorbe surtout la couleur complémentaire de la sienne, située à l'opposé sur le cercle chromatique. L'espèce formée est bleue : elle absorbe principalement l'orangé, autour de 600 nm.

On règle le spectrophotomètre sur cette longueur d'onde, proche du maximum d'absorption, pour obtenir les absorbances les plus grandes et donc la mesure la plus précise.

À 600 nm (orangé, complémentaire du bleu), l'absorbance de l'espèce bleue est maximale.

PIÈGE
Choisir 480 nm, la longueur d'onde du bleu. Une solution bleue diffuse le bleu : c'est justement la lumière qu'elle absorbe le moins.

Q.11 Démontrer l'égalité de la notice : $C_{\text{Échantillon}} = \dfrac{A_{\text{Échantillon}}}{A_{\text{Référence}}} \times C_{\text{Référence}}$.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration en urée (loi de Beer-Lambert) : $A = k \times C$, avec le même coefficient k pour les deux solutions, mesurées dans les mêmes conditions.

$A_{\text{Référence}} = k \times C_{\text{Référence}}$ et $A_{\text{Échantillon}} = k \times C_{\text{Échantillon}}$

En divisant membre à membre, k se simplifie :

$$\frac{A_{\text{Échantillon}}}{A_{\text{Référence}}} = \frac{C_{\text{Échantillon}}}{C_{\text{Référence}}}$$

$$C_{\text{Échantillon}} = \frac{A_{\text{Échantillon}}}{A_{\text{Référence}}} \times C_{\text{Référence}}$$

MÉTHODE
Deux grandeurs proportionnelles mesurées dans deux situations : écrire la relation deux fois, puis faire le quotient. La constante disparaît sans avoir à la calculer.

Q.12 Déterminer la conclusion du médecin quant à une éventuelle urémie élevée chez le patient.

Données utiles $A_{\text{Référence}} = 1{,}58$; $C_{\text{Référence}} = 6{,}7\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $A_{\text{Échantillon}} = 1{,}25$; patient de 20 ans : intervalle $[2{,}1\ ;\ 7{,}1]\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$C_{\text{Échantillon}} = \frac{A_{\text{Échantillon}}}{A_{\text{Référence}}} \times C_{\text{Référence}} = \frac{1{,}25}{1{,}58} \times 6{,}7 = 5{,}3\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le patient a 20 ans : il relève de la tranche 18-60 ans, pour laquelle l'intervalle d'une personne en bonne santé est $[2{,}1\ ;\ 7{,}1]\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Or $2{,}1 < 5{,}3 < 7{,}1$.

$C_{\text{Échantillon}} = 5{,}3\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'urémie est normale, le médecin écarte une urémie élevée.

PIÈGE
Lire la mauvaise ligne du tableau, ou donner la concentration sans la comparer à l'intervalle : la question demande une conclusion médicale.

À LA CALCULATRICE

