

Académie de Poitiers 32^{èmes} Olympiades Académiques « Chimie dans la Ville »

Mercredi 17 mars 2021 – Durée 2h : 14h-16h – Barème sur 40 points

Toutes les réponses doivent être portées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

Les 16 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de Sciences Physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **7 avril 2021** de 14h à 17h.

Le lauréat académique ira représenter notre région au **concours national à Paris les 26, 27 et 28 mai 2021.**

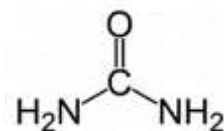
Le sujet traite des multiples utilisations de la molécule d'urée, du milieu biologique au milieu industriel.

Partie A : Présentation de l'urée

L'urée naturelle, découverte en 1773 par Hilaire Rouelle, est formée dans le foie à partir de l'ammoniac provenant de la dégradation des acides aminés. Elle est éliminée par l'urine.

Données :

Atome	H	C	N	O
Z	1	6	7	8



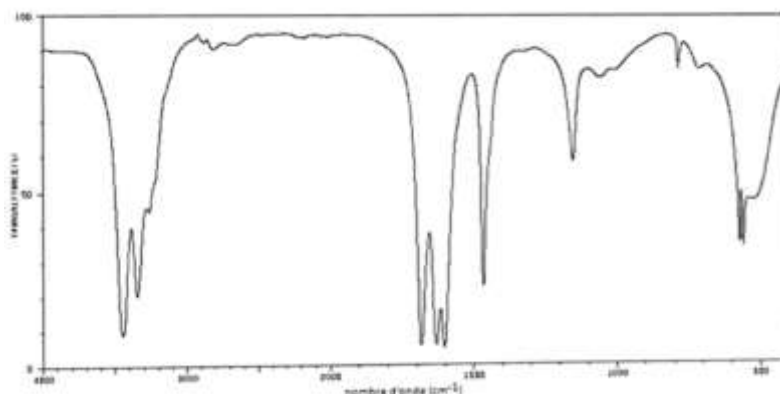
Liaison	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	Intensité
O-H	3200 – 3670	Forte
C=O	1650 – 1750	Forte
N-H amine primaire	3100-3500 1640-1560	Deux bandes d'intensité moyenne Moyenne
N-H amine secondaire	3300-3500	Une bande d'intensité moyenne
N-H amide primaire	3100-3500 1640-1560	Deux bandes d'intensité moyenne Moyenne
N-H amide secondaire	3300-3500	Une bande d'intensité forte
C-H	2800 – 3000	Forte

A-1- Donner la formule de Lewis de l'urée. Justifier l'existence des doublets non liants.

A-2- La molécule d'urée est polaire. Expliquer alors sa forte solubilité dans l'eau.

A-3- Etude du spectre IR de la molécule d'Urée :

Analyser le spectre et justifier qu'il s'agisse de celui de l'urée.



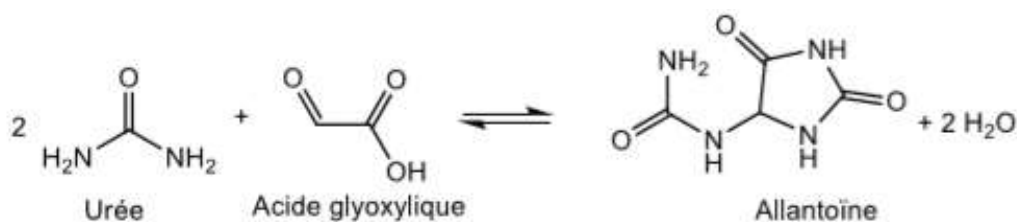
Partie B : Urée et cosmétique

Document 1 : L'allantoïne est un composé chimique azoté, de formule $C_4H_6N_4O_3$, d'origine organique ou végétale découvert à la fin du XVIII^{ème} siècle par Louis-Nicolas Vauquelin dans le liquide amniotique d'une vache. Il a depuis été mis en évidence dans des racines, dans des graines de céréales et même dans le mucus de certains gastéropodes.

Cette molécule est très appréciée par les industries cosmétique et pharmaceutique, qui privilégient cependant la synthèse chimique à partir d'urée pour sa production. Accélérateur la cicatrisation de la peau et la régénération des cellules, elle entre aussi dans la composition de nombreux produits cosmétiques tels que crèmes apaisantes, crèmes à raser, dentifrices, shampooings. Dans les déodorants, elle permet de réguler la production de sébum et la transpiration.

B-1 La synthèse

Equation de la réaction de synthèse de l'allantoïne, catalysée en milieu acide :



Protocole de la synthèse

a) Dans un erlenmeyer de 100 mL introduire :

- **6,8 g d'urée** à l'aide d'un entonnoir à solide ;
- **50 mL d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 6,0 mol.L⁻¹** ;
- Un barreau aimanté.

Agiter jusqu'à l'obtention d'une solution limpide puis introduire deux gouttes d'acide sulfurique concentré.

b) Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie et adapter un réfrigérant droit. Maintenir l'agitation, le chauffage et l'ébullition de l'eau du bain-marie pendant 45 minutes.

Le milieu réactionnel se trouble au bout de 15 à 20 minutes avec l'apparition d'un précipité blanchâtre.

c) Laisser refroidir l'erlenmeyer quelques minutes à température ambiante puis le plonger dans de la glace. Récupérer le solide à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide de type Büchner.

d) Laver le solide avec suffisamment d'eau glacée et vérifier à l'aide d'un papier-pH le pH de la dernière eau de rinçage à l'extrémité de l'entonnoir Büchner

e) Sécher à l'étuve le temps nécessaire. Peser le solide obtenu.

Données :

	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau	Pictogrammes de sécurité
Acide glyoxylique	C ₂ H ₂ O ₃	74,0	51	Très soluble	
Urée	CH ₄ ON ₂	60,0	134	Très soluble	
Allantoïne	C ₄ H ₆ O ₃ N ₄	158,0	238	Solubilité à 100°C : 150 g.L ⁻¹ Solubilité à 5°C : 5 g.L ⁻¹	
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,0	734	Très soluble	

B.1.1 Ecrire la formule semi-développée de l'acide glyoxylique. Entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles.

B.1.2 Analyse du protocole :

B.1.2.1 Indiquer les règles de sécurité à appliquer.

B.1.2.2 Associer aux différentes étapes (a, b, c, d, e) mises en œuvre les étapes d'un protocole de synthèse : transformation ; séparation, purification.

B.1.2.4 Pourquoi plonger l'erenmeyer dans la glace à l'issue du chauffage ?

B.1.2.5 Justifier le lavage à l'eau glacée. En déduire la valeur du pH de la dernière eau de rinçage.

B.1.2.6 Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

B.1.3 Exploitation des résultats :

B.1.3.1 Calculer les quantités de matière initiales des réactifs. En déduire le réactif en excès.

B.1.3.2 Pourquoi utilise-t-on un mélange initial avec un réactif en excès ?

B.1.3.3 Déterminer la masse maximale d'allantoïne qui peut être obtenue à partir du protocole expérimental mis en œuvre.

B.1.3.4 La masse de solide obtenu à l'issue de la synthèse est de 8,1g. Calculer le rendement de la synthèse.

B2- Dosage de l'Allantoïne

Afin de vérifier la pureté de l'allantoïne synthétisée, on réalise le titrage acido-basique d'un échantillon du solide obtenu.

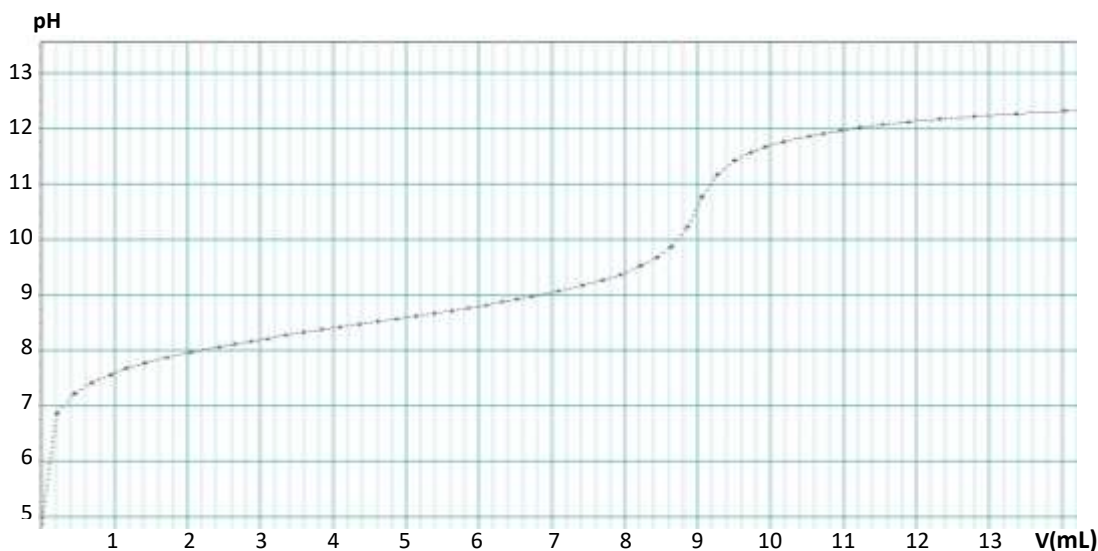
Protocole du dosage

- Peser dans un sabot 0,75 g d'allantoïne synthétisée à l'aide d'une balance de précision. Noter la masse exacte.
- L'introduire dans un bécher de 100 ml et ajouter 50 mL d'eau chaude. Agiter jusqu'à dissolution du solide. Soit S la solution ainsi préparée.
- Mettre en œuvre le dispositif expérimental permettant de réaliser le titrage pH-métrique de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire $C_B = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'allantoïne sera notée **AH** dans la suite de l'exercice.

B.2.1 Faire le schéma annoté du montage expérimental.

B.2.2 Déterminer graphiquement la valeur du volume à l'équivalence V_{BE} . Nommer la méthode utilisée.



B.2.3 Ecrire la réaction support du titrage. Quelles doivent être ses caractéristiques ?

B.2.4 Déterminer la masse d'allantoïne réellement présente dans l'échantillon analysé.

B.2.5 En déduire le pourcentage de pureté de l'allantoïne synthétisée.

B.2.6 Identifier deux sources d'erreur pouvant intervenir lors de ce dosage.

Partie C : De l'urée pour dépolluer un moteur diesel

Document 2 : Faire le plein de carburant, de lave-glace et peut-être bientôt d'AdBlue, l'automobiliste a tout intérêt en 2020 à prévoir sa "to-do-list", au moment de passer en station.

Une solution aqueuse à 32,5 % d'urée (AdBlue®) est utilisée sur les véhicules à moteur Diesel par injection directe dans le conduit d'échappement en amont du catalyseur SCR.

En raison de la température élevée (493 K et 623 K), l'urée se décompose en ammoniac NH_3 et en dioxyde de carbone. L'ammoniac réagit à son tour avec les oxydes d'azote pour former, par une réaction de réduction, du diazote et de l'eau. L'objectif de cette technologie est de permettre aux véhicules de respecter les normes internationales sur les émissions émises à l'échappement des véhicules.

D'après : <http://www.psa-peugeot-citroen.com/fr/scr-reduction-catalytique-selective>

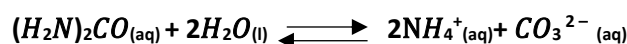
C.1 Ecrire et ajuster les équations chimiques associées à :

C.1.1 La décomposition de l'urée dans l'eau en ammoniac et en dioxyde de carbone ;

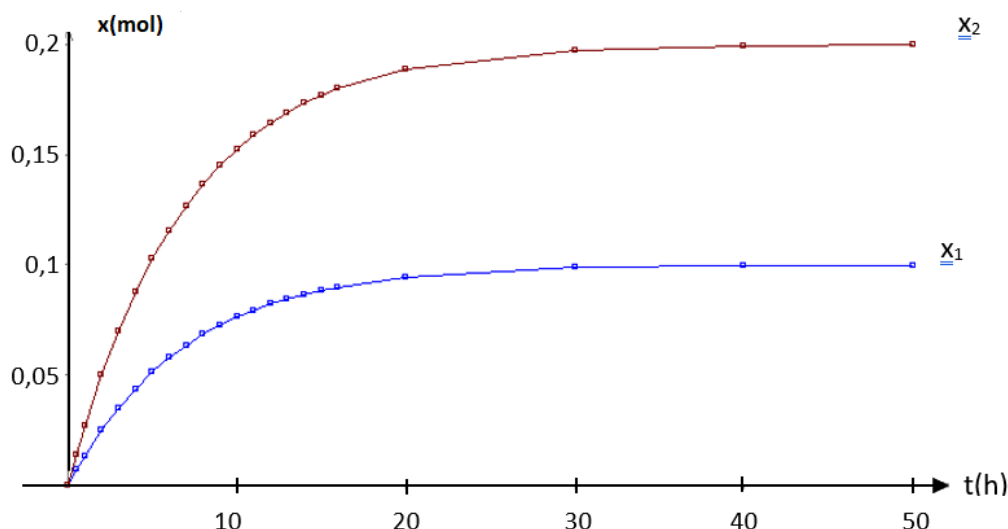
C.1.2 La réaction entre l'ammoniac et l'oxyde d'azote NO .

Données : couples d'oxydo-réduction : NO / N_2 et N_2 / NH_3

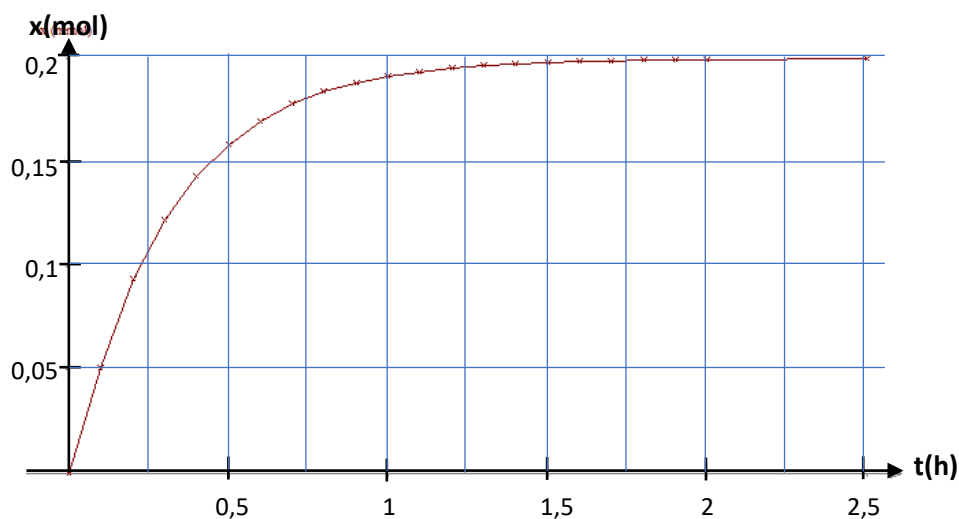
■ A des températures plus faibles, l'urée se décompose en carbonate d'ammonium selon la réaction :



■ Deux expériences de suivi cinétique mettent en jeu deux mélanges de même volume mais de quantité de matière initiale différente, $n_1 = 100 \text{ mmol}$ et $n_2 = 200 \text{ mmol}$, portés à la même température, $T = 350 \text{ K}$.



■ Une troisième expérience de suivi cinétique (même volume de solution, quantité initiale d'urée $n_2 = 200 \text{ mmol}$) à une température $T = 370 \text{ K}$, donne les résultats suivants :



C.2 Donner les noms des deux ions formés lors de cette décomposition.

C.3 Définir le temps de demi-réaction. Déterminer à l'aide des courbes 1, 2 et 3 les temps de demi-réaction associés à chacune des expériences.

C.4 En déduire les facteurs cinétiques associés à la réaction. Justifier à partir de la question C.3.

C.5 Une étude expérimentale montre que, en solution diluée et à une température $T_1 = 350$ K, cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'urée.

C.5.1 Ecrire la relation entre la vitesse de disparition de l'urée et sa concentration $[\text{Urée}](t)$.

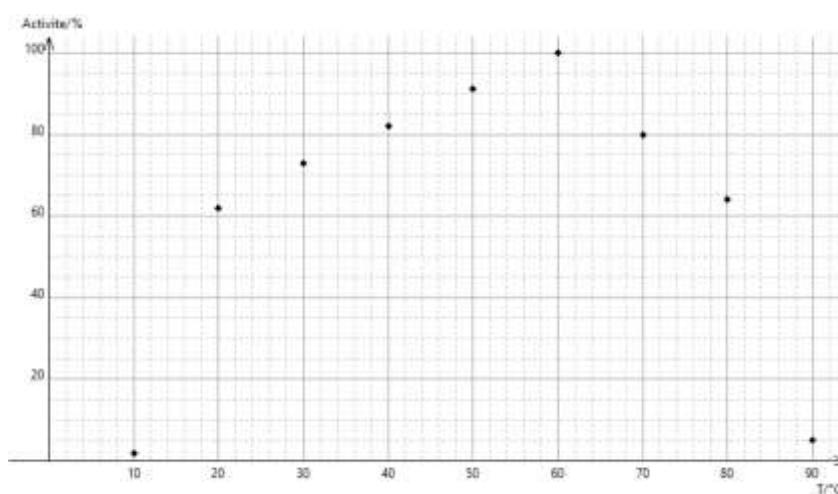
C.5.2 En vous aidant du résultat obtenu à la question 2, calculer la valeur de la constante de vitesse k_1 en s^{-1} permettant de décomposer 50% de l'urée à $T = 350$ K.

Données : Expression de la concentration en fonction du temps : $[\text{Urée}](t) = C_0 \exp^{-kt}$
 $\ln(\exp^a) = a$

C.5.3 En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à $T = 350$ K vaut $k_2 = 4.10^5 \text{ s}^{-1}$. Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction ? Justifier.

C.6 Par ailleurs, l'activité d'une enzyme décroît rapidement en dehors de sa température optimale :

- **Aux basses températures**, l'enzyme est inactive mais il suffit d'une augmentation qui la rapproche de la température optimale pour qu'elle retrouve ses propriétés ;
- Aux alentours de la **température optimale**, l'enzyme est active ;
- **au-delà** de la température optimale, l'enzyme va progressivement se retrouver dénaturée c'est à dire inactive de façon irréversible.



C.6.1 Quelle est la température optimale d'efficacité de l'uréase ?

C.6.2 L'uréase peut-elle agir dans le corps humain ?

Activité relative de l'uréase en fonction de la température en °C
D'après le site <http://www.toyobospusa.com/enzyme-URH-201.html>

C.7 La bactérie *Helicobacter pylori* (*H.pylori*) est responsable de la plupart des ulcères de l'estomac chez l'Homme. On souhaite savoir comment elle réussit à survivre dans un milieu très acide, comme l'estomac, en attendant de rejoindre la muqueuse stomacale où elle pourra se développer.

Le contenu de l'estomac peut être considéré comme une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée à 25°C : $\text{pKa} (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$

C.7.1 Sachant que l'acide chlorhydrique est un acide fort, calculer le pH de ce milieu.

C.7.2 À ce pH, quelle espèce chimique du couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$ prédomine ? Justifier la réponse.

C.7.3 La bactérie utilise son uréase pour catalyser la décomposition de l'urée dans l'eau, suivant la réaction étudiée à la question précédente, et sécrète ainsi de l'ammoniac dans son environnement proche.

C.7.3.1 Ecrire l'équation acido-basique de la réaction entre l'ammoniaque $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ et les ions H_3O^+ présents dans l'estomac.

C.7.3.2 Donner l'expression de la constante d'équilibre. La calculer.

C.7.3.3 Quelle est la conséquence de la sécrétion d'ammoniac par la bactérie sur le pH de la solution autour d'elle ?

Partie D : Dosage de l'urée dans le sang

Document : L'urée est un déchet azoté qui provient de la dégradation des protéines par le foie. Filtrée par les reins, elle est ensuite éliminée par les urines.

L'urémie est le terme médical utilisé pour qualifier la quantité d'urée contenue dans le sang. Par extension, on parle d'urémie, chronique ou aiguë, lorsque le taux d'urée dans le sang est anormalement élevé. L'urémie est le **signe d'une insuffisance rénale grave**.

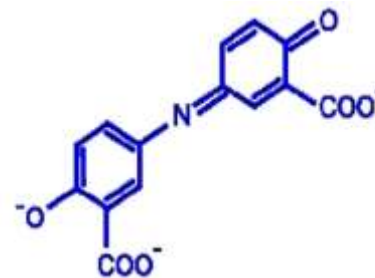
Les valeurs de l'urémie doivent être comprises entre 3 et 7.5 mmol.L⁻¹ chez l'homme et 2.5 et 7 mmol.L⁻¹ chez la femme.

<https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-anatomie-et-examens/2493432-uree-haute-uree-basse-quelles-sont-les-normes/>

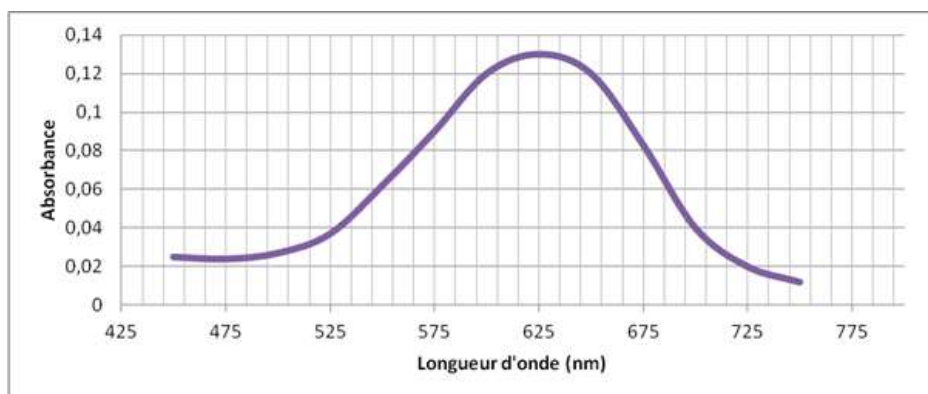
On souhaite déterminer l'urémie d'un sportif ayant suivi un régime hyperprotidique par un dosage spectrophotométrique.

Document : Dosage de l'urée par la méthode des salicylates

On commence par décomposer l'urée en ions ammonium en présence d'uréase. Les ions ammonium réagissent ensuite avec les ions hypochlorite et les ions salicylates pour former, en présence d'un excès d'ions nitroprussiate, un complexe bleu d'indosalicylate.



Spectre d'absorption UV-visible d'un échantillon contenant de l'urée, méthode des salicylates.



Couleur absorbée	violet	bleu	vert	jaune	orange	rouge
Longueur d'onde (nm)	400 - 424	424 - 491	491 - 575	575 - 585	585 - 647	647 - 850
Couleur complémentaire	jaune - vert	jaune	pourpre	bleu	bleu	vert

D.1 Justifier que la solution contenant le complexe d'indosalicylate soit bleu.

D.2 Préparation des solutions étalons :

On se propose de préparer une gamme de solutions étalons à partir d'une solution mère d'urée à $C_{\text{mère}} = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ en suivant le protocole suivant :

- Introduire dans une fiole jaugée de volume $V = 20,0 \text{ mL}$, le volume $V_{\text{mère}}$ de solution mère indiqué dans le tableau ci-dessous à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL.
- Ajuster avec de l'eau distillée. Agiter pour homogénéiser.

	S0	S1	S2	S3	S4	S5
$V_{\text{mère}} \text{ (ml)}$	0	1	2	3	4	5
$C_{\text{fille}} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$						

D.2.1 Donner l'expression de la concentration en urée dans chaque fiole en fonction de $V_{\text{mère}}$, $C_{\text{mère}}$ et V .

D.2.2 Effectuer les calculs et compléter le tableau ci-dessus.

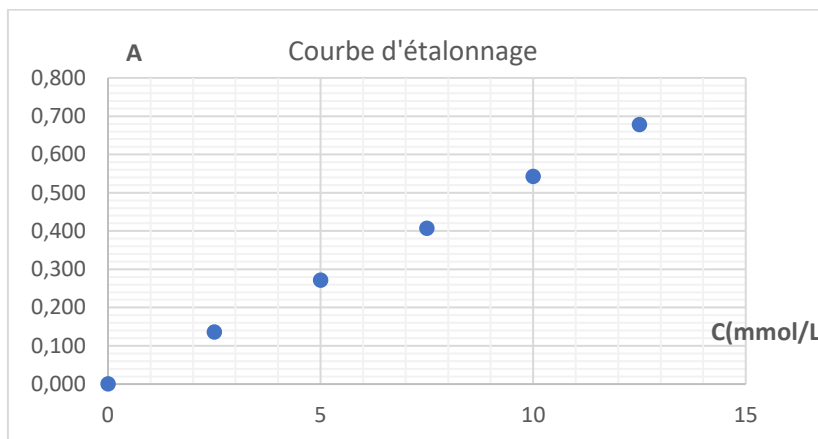
D.3 Dosage spectrophotométrique :

Protocole :

- Pour chacune des solutions, introduire dans un tube à essais :
 - 1 mL de solution Si à l'aide d'une pipette jaugée;
 - 250 μL de solution contenant les ions hypochlorites avec une micropipette ;
 - 250 μL de solution contenant les ions salicylates et nitroprussiates avec une micropipette ;
- Agiter puis laisser incuber 3 minutes dans un bain-marie à 37°C.
- Verser dans une cuve de spectrophotométrie.
- Régler le spectrophotomètre puis procéder aux mesures d'absorbance.

D.3.1 Indiquer les réglages à effectuer avant de procéder aux mesures.

D.3.2 La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ est donnée ci-dessous. Quelle loi est mise en évidence ? Justifier.



D.3.3 On mesure l'absorbance de l'échantillon sanguin (préalablement traité pour faire coaguler l'hémoglobine et le rendre incolore) en suivant le même protocole que pour les solutions étalons.

L'absorbance mesurée est alors de 0,462. En déduire la concentration molaire de l'échantillon sanguin en urée.

D.3.4 Conclure sur l'urémie du sportif.

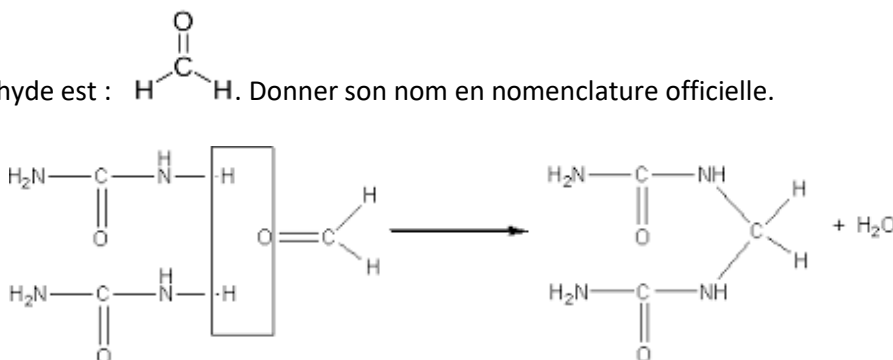
Partie E : Urée et polymères

Les Résines Urée-Formaldéhyde (UF) sont des polymères thermodurcissables résultant de la réaction entre l'urée et du formaldéhyde. Elles sont largement utilisées dans la fabrication de panneaux à base de bois et l'industrie du meuble pour leurs hautes réactivités et faibles coûts.

E.1 La formule semi-développée du formaldéhyde est : $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$. Donner son nom en nomenclature officielle.

E.2 La polymérisation peut commencer par la formation d'un dimère, selon l'équation présentée ci-contre.

En déduire s'il s'agit d'une polycondensation ou d'une polyaddition.



E.3 Lors de la mise en œuvre d'une résine UF, il faut utiliser un durcisseur acide. Le durcisseur le plus employé est le chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) qui réagit avec l'eau suivant une réaction acido-basique. La polymérisation des résines UF dépend donc de la valeur du pH, sa vitesse augmentant très rapidement lorsque le pH diminue.

E.3.1 Ecrire la réaction acido-basique entre l'ion ammonium NH_4^+ et l'eau.

E.3.2. Exprimer la constante d'équilibre K_a de cette réaction.

E.3.3 Les ions H_3O^+ libérés par la réaction acido-basique entre l'ion ammonium NH_4^+ et l'eau sont utilisés pour la synthèse de du polymère. La réaction entre l'ion ammonium et l'eau devient alors quasi-totale car on a un déplacement d'équilibre vers la droite. Justifier ce déplacement d'équilibre en utilisant le quotient de réaction Q_r .