L'urée et la synthèse de l'acide barbiturique

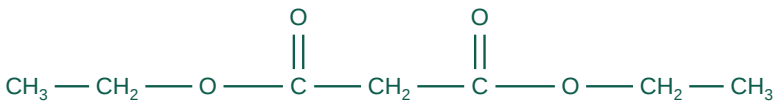
Bac 2021 Asie Sujet 2 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Écrire la formule semi-développée du malonate de diéthyle.

Chaque sommet ou extrémité de la formule topologique est un atome de carbone, complété par des H jusqu'à quatre liaisons.

$CH_3-CH_2-O-CO-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3$, développée sur la figure.

COMPRENDRE
Vérification par la formule brute : 7 C, $3+2+2+2+3=12$ H et 4 O, soit $C_7H_{12}O_4$ comme dans l'équation de la réaction 1.



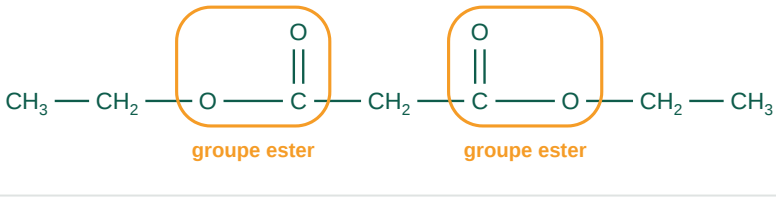
1 · Formule semi-développée du malonate de diéthyle

2 Entourer le ou les groupes caractéristiques du malonate de diéthyle et citer la ou les familles fonctionnelles correspondantes.

La molécule porte deux fois le même groupe caractéristique $-CO-O-C$, entouré sur la figure.

Deux groupes **ester** : la molécule appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
Entourer seulement $C=O$: ce serait un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone). Dans un ester, le carbone doublement lié à O porte aussi un O lié à un autre carbone.



2 · Les deux groupes caractéristiques, entourés en orange

3 Indiquer les deux intérêts du chauffage à reflux dans cette synthèse.

- Chauffer accélère la transformation : la température est un facteur cinétique.
- Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe à l'ébullition sans perdre de réactifs, de produits ni de solvant.

Le chauffage à reflux accélère la synthèse sans perte de matière.

4 Justifier l'apparition de cristaux d'acide barbiturique lors de l'étape (c).

Données utiles $pK_A(\text{HA}/\text{A}^-) = 4{,}08$; HA beaucoup moins soluble dans l'eau à froid qu'à chaud ; A^- soluble dans l'eau

Le milieu réactionnel est fortement basique : $pH > pK_A$, l'espèce prédominante est la base A^-, ionique et soluble.

L'ajout d'acide chlorhydrique concentré rend le milieu très acide : $pH < pK_A = 4{,}08$, c'est maintenant l'acide HA qui prédomine.

Or HA est peu soluble dans l'eau froide : à 5 °C, il ne peut pas rester dissous.

Acidification (A^- devient HA) puis refroidissement (HA peu soluble à froid) : HA cristallise.

MÉTHODE
Pour une espèce acide ou basique, toujours raisonner en deux temps : quelle forme prédomine au pH du milieu (comparaison avec le pK_A), puis quelle est la solubilité de cette forme.

5 Montrer que l'urée est le réactif limitant de la synthèse.

Données utiles $n(\text{urée}) = 0{,}025$ mol ; malonate de diéthyle : $V = 6{,}5$ mL, $\rho = 1{,}05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $M = 160{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quantité initiale de malonate de diéthyle :

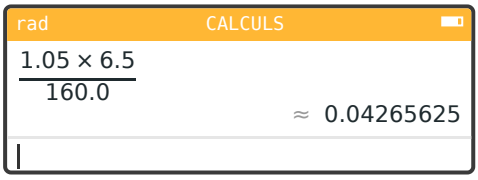
$$n(\text{mal}) = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1{,}05 \times 6{,}5}{160{,}0} = 4{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 : on compare directement les quantités.

$n(\text{urée}) = 2{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} < n(\text{mal}) = 4{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$: l'urée est le réactif limitant.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme le volume $6{,}5$ mL, la donnée la moins précise. L'éthanol est le solvant et le sodium sert à rendre le milieu basique : ils n'entrent pas dans la comparaison.

À LA CALCULATRICE



6 Déterminer la masse théorique m_{bth} d'acide barbiturique que l'on pourrait obtenir si la synthèse était totale.

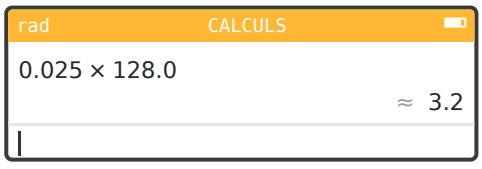
Données utiles $n(\text{urée}) = 0{,}025$ mol, réactif limitant (Q5) ; $M(\text{HA}) = 128{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si la transformation est totale, l'urée est entièrement consommée et une mole d'urée donne une mole d'acide barbiturique : $n_{\max}(\text{HA}) = n(\text{urée})$.

$$m_{bth} = n(\text{urée}) \times M(\text{HA}) = 0{,}025 \times 128{,}0$$

$m_{bth} = 3{,}2$ g

À LA CALCULATRICE



7 Exprimer puis calculer le rendement η de cette synthèse. Expliquer pourquoi il est inférieur à 100 % et proposer une stratégie pour l'augmenter.

Données utiles $m_b = 2{,}6$ g ; $m_{bth} = 3{,}2$ g (Q6)

$$\eta = \frac{m_b}{m_{bth}} = \frac{2{,}6}{3{,}2} = 0{,}81$$

Explications possibles :

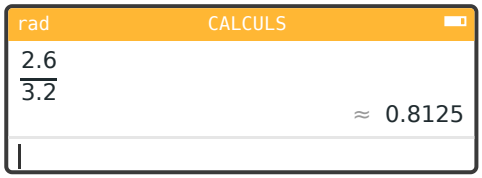
- pertes à chaque manipulation (transferts, deux filtrations, rinçages) ;
- une partie de l'acide reste dissoute : il est légèrement soluble dans l'éthanol et un peu soluble dans l'eau, même froide (filtrats, recristallisation) ;
- transformation peut-être inachevée à l'arrêt du chauffage.

Stratégies : éliminer l'éthanol (par distillation) avant la cristallisation, puisque l'acide y est un peu soluble ; ou chauffer plus longtemps, refroidir davantage et rincer avec très peu d'eau glacée.

$\eta = 81\ \%$

PIÈGE
Le rendement compare la masse obtenue à la masse maximale possible, calculée avec le réactif limitant. Diviser par la masse d'urée introduite ($1{,}5$ g) n'a aucun sens.

À LA CALCULATRICE



8 En utilisant la notation HA(aq) et les résultats expérimentaux, écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide HA réagit avec la base HO^- apportée par la solution titrante. La courbe présente un saut de pH unique et marqué : la transformation est totale.

$$HA\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

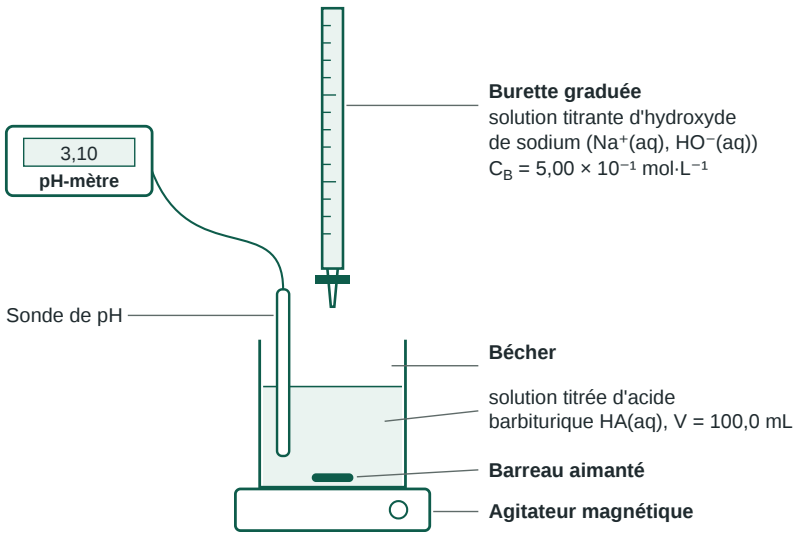
COMPRENDRE
Le pH initial vaut environ $3{,}1$ et le pH à l'équivalence est supérieur à 7 : HA est un acide faible. On l'écrit donc HA dans l'équation, et non H_3O^+.

9 Schématiser et légender le montage permettant de réaliser le titrage de l'acide barbiturique par la solution d'hydroxyde de sodium.

Solution titrante dans la burette, solution titrée dans le bécher, agitation magnétique, sonde du pH-mètre plongée dans la solution.

Voir le schéma légendé.

PIÈGE
Un schéma sans légende ne rapporte presque rien. Il faut nommer la verrerie et préciser le contenu de la burette et du bécher. Le suivi étant pH-métrique, la sonde et le pH-mètre sont indispensables.



9 · Montage du titrage suivi par pH-métrie

10 Rappeler la définition de l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence est le moment du changement de réactif limitant.

11 À partir des résultats du titrage, déterminer la masse d'acide barbiturique présente dans 1,00 g de solide recristallisé.

Données utiles $C_B = 5{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M(\text{HA}) = 128{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; figure 1 ; toute la solution préparée (100,0 mL) est titrée

Le volume à l'équivalence est l'abscisse du maximum de la courbe dérivée $\frac{\text{d}pH}{\text{d}V}$: $V_E = 15{,}6$ mL.

À l'équivalence : $n(\text{HA}) = n_E(\text{HO}^-) = C_B \times V_E$.

Toute la solution est titrée, donc $n(\text{HA})$ est la quantité contenue dans 1,00 g de solide :

$$m(\text{HA}) = C_B \times V_E \times M(\text{HA}) = 5{,}00 \times 10^{-1} \times 15{,}6 \times 10^{-3} \times 128{,}0$$

$m(\text{HA}) = 0{,}998$ g

PIÈGE
Laisser V_E en mL donne une masse mille fois trop grande. Il faut $V_E = 15{,}6 \times 10^{-3}$ L, puisque C_B est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$5.00 \times 10^{-1} \times 15.6 \times 10^{-3} \times 128.0$
$\approx$ 0.9984

12 Préciser si la recristallisation a été satisfaisante. Justifier.

Données utiles $m(\text{HA}) = 0{,}998$ g dans 1,00 g de solide (Q11)

Pureté du solide : $\frac{m(\text{HA})}{m_{\text{solide}}} = \frac{0{,}998}{1{,}00} = 0{,}998$, soit 99,8 %.

L'écart de 0,002 g est inférieur à l'incertitude sur la lecture de V_E : le solide est de l'acide barbiturique pratiquement pur.

Pureté de 99,8 % : la recristallisation a été satisfaisante.

COMPRENDRE
Une lecture $V_E = 15{,}7$ mL donnerait 1,00 g. Avec un graphique lu à 0,1 mL près, on ne peut pas distinguer 99,8 % de 100 %.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$5.00 \times 10^{-1} \times 15.7 \times 10^{-3} \times 128.0$
$\approx$ 1.0048

13 D'après les résultats expérimentaux, indiquer si l'hydrolyse de l'urée est une transformation totale ou non. Justifier.

Sur la figure 2, la concentration en urée devient nulle aux temps longs (au-delà de 2500 jours environ). L'urée, réactif limitant puisque l'eau est en large excès, a entièrement disparu.

La transformation est totale.

14 Indiquer de même si cette transformation est rapide ou lente.

L'urée met environ 2500 jours à disparaître, soit près de 7 ans.

La transformation est très lente.

15 Déterminer la concentration initiale en urée $[\text{urée}]_0$ et estimer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Expliquer la démarche.

À $t = 0$, on lit sur la figure 2 : $[\text{urée}]_0 = 0{,}100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

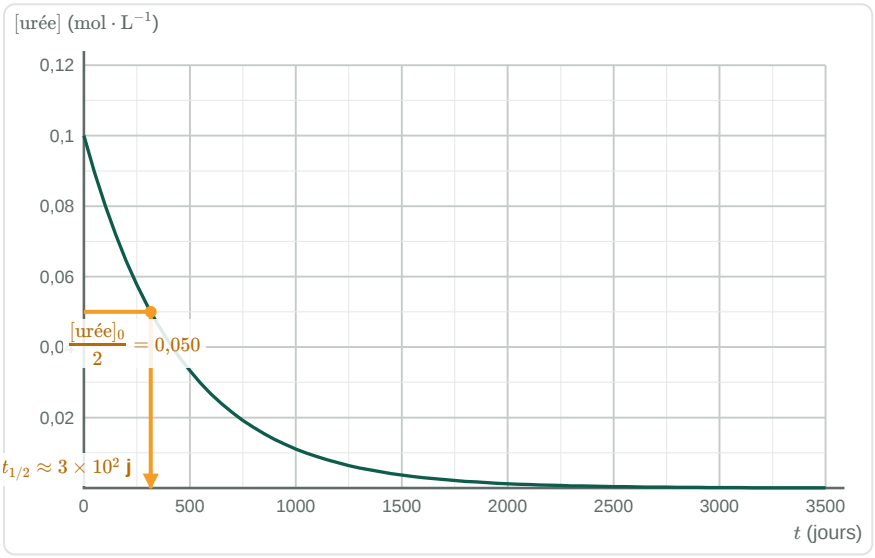
Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant (l'urée) a été consommée : $[\text{urée}]_{t_{1/2}} = \dfrac{[\text{urée}]_0}{2} = 0{,}050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trace l'horizontale d'ordonnée $0{,}050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection.

$[\text{urée}]_0 = 0{,}100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $t_{1/2} \approx 3 \times 10^2$ jours

PIÈGE
$t_{1/2}$ n'est pas la moitié de la durée totale (1250 jours). C'est l'instant où la concentration est divisée par deux. Les traits de construction doivent figurer sur l'annexe rendue.

COMPRENDRE
Une graduation de l'axe des temps vaut 500 jours : la lecture ne donne qu'un seul chiffre significatif, d'où le verbe « estimer ».



15 · Figure 2 de l'annexe, avec la lecture de $t_{1/2}$

16 Discuter la possibilité de mettre en œuvre le dosage de l'urée décrit en introduction de la partie 2, compte tenu de l'évolution temporelle de l'hydrolyse.

Le dosage porte sur les ions ammonium formés : pour remonter à la concentration initiale en urée, il faut que toute l'urée ait été hydrolysée.

Or il faut déjà environ 300 jours pour en transformer la moitié, et plusieurs années pour la totalité.

Dans ces conditions, le dosage n'est pas réalisable : il faut accélérer fortement l'hydrolyse.

17 Définir la vitesse volumique de disparition de l'urée en fonction de la concentration en urée $[\text{urée}]_t$.

$$v_d(t) = -\frac{\text{d}[\text{urée}]_t}{\text{d}t}$$

COMPRENDRE
La concentration d'un réactif décroît, sa dérivée est négative : le signe « $-$ » rend la vitesse positive. Graphiquement, c'est l'opposé de la pente de la tangente à la courbe de la figure 2.

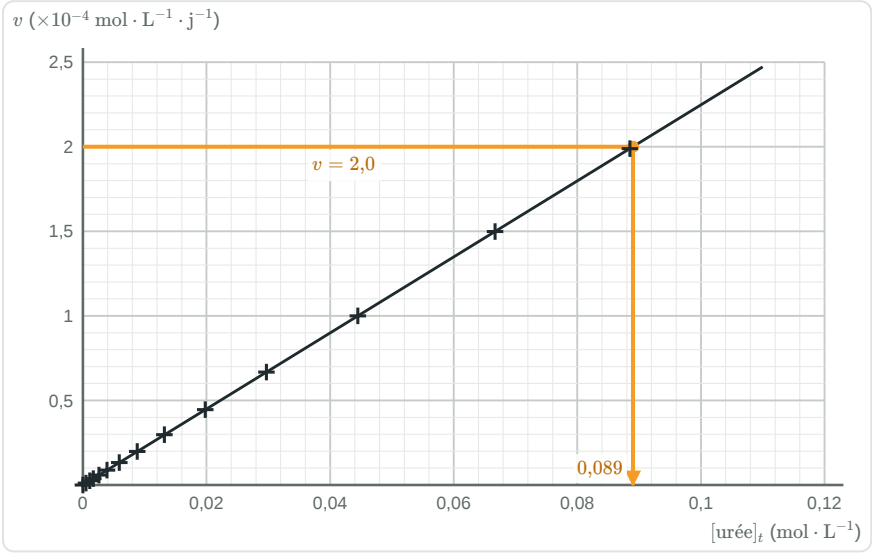
18 Montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre 1 pour la vitesse volumique de disparition de l'urée. Justifier.

Une loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'urée si la vitesse de disparition est proportionnelle à sa concentration : $v_d = k \times [\text{urée}]_t$.

Sur la figure 3, le nuage de points dessine une droite issue de l'origine : v_d est bien proportionnelle à $[\text{urée}]_t$.

Les résultats sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre 1.

PIÈGE
« Les points sont alignés » ne suffit pas : la proportionnalité exige que la droite passe par l'origine. Les deux arguments sont attendus.



18 · Figure 3 de l'annexe : droite passant par l'origine, et point utilisé pour la pente

19 On note k la constante de vitesse de cette loi. Déterminer la valeur de k.

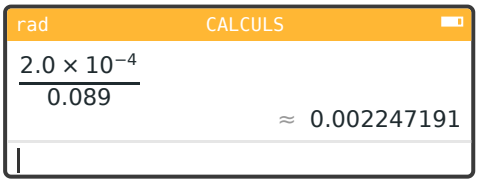
k est le coefficient directeur de la droite de la figure 3. Elle passe par l'origine et par le point $(0{,}089 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; 2{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1})$:

$$k = \frac{v_d}{[\text{urée}]_t} = \frac{2{,}0 \times 10^{-4}}{0{,}089}$$

$k = 2{,}2 \times 10^{-3} \text{ j}^{-1}$

COMPRENDRE
Unité : des mol · L^{-1} · j^{-1} divisées par des mol · L^{-1} donnent des j^{-1}. La valeur est celle du tableau de l'énoncé (sans uréase), ce qui valide la lecture.

À LA CALCULATRICE



20 Sachant que l'on récupère la totalité de l'uréase à la fin de l'hydrolyse, indiquer son rôle lors de cette hydrolyse.

Données utiles à 310 K : $k = 2{,}2 \times 10^{-3} \text{ j}^{-1}$ sans uréase ; $k = 8{,}0 \times 10^{9} \text{ j}^{-1}$ avec uréase

À la même température, la constante de vitesse est beaucoup plus grande en présence d'uréase : comme $v_d = k \times [\text{urée}]_t$, la transformation est fortement accélérée.

L'uréase est intégralement récupérée : elle n'est pas consommée et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

L'uréase est un **catalyseur** (catalyse enzymatique).

21 Comparer les échelles de temps relatives à l'hydrolyse de l'urée avec et sans uréase. Conclure quant à l'optimisation recherchée.

Données utiles $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$; $k_{\text{sans}} = 2{,}2 \times 10^{-3}\ \text{j}^{-1}$; $k_{\text{avec}} = 8{,}0 \times 10^{9}\ \text{j}^{-1}$

Sans uréase : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{2{,}2 \times 10^{-3}} = 3{,}2 \times 10^{2}$ j, près d'un an.

Avec uréase : $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{8{,}0 \times 10^{9}} = 8{,}7 \times 10^{-11}$ j, soit $8{,}7 \times 10^{-11} \times 24 \times 3600 = 7{,}5 \times 10^{-6}$ s.

Rapport des deux durées : $\dfrac{k_{\text{avec}}}{k_{\text{sans}}} = \dfrac{8{,}0 \times 10^{9}}{2{,}2 \times 10^{-3}} = 3{,}6 \times 10^{12}$.

Avec l'uréase, l'hydrolyse est $3{,}6 \times 10^{12}$ fois plus rapide : quelques microsecondes au lieu de plusieurs années. Elle devient quasi instantanée et le dosage est réalisable.

COMPRENDRE

Le $t_{1/2}$ sans uréase ($3{,}2 \times 10^{2}$ j) est cohérent avec l'estimation graphique de la question 15, ce qui confirme le modèle d'ordre 1.

À LA CALCULATRICE

