

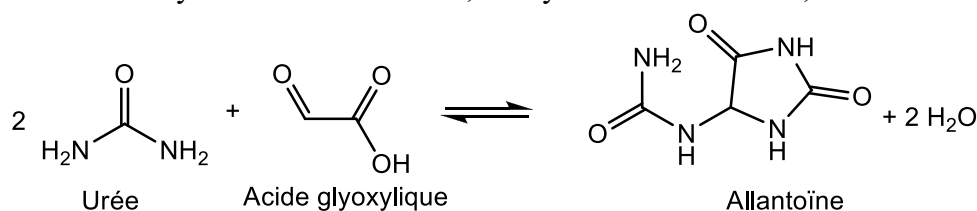
SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ À INTÉRÊT DERMATOLOGIQUE

L'allantoïne est une espèce chimique très utilisée en cosmétologie grâce à ses propriétés cicatrisante et apaisante. On trouve l'allantoïne dans des crèmes anti-brûlures, rouges à lèvres, crèmes hydratantes etc. On se propose de réaliser la synthèse de l'allantoïne. Le produit obtenu sera ensuite dosé.

Partie A – Synthèse de l'allantoïne

Synthèse de l'allantoïne

L'équation de réaction de la synthèse de l'allantoïne, catalysée en milieu acide, est donnée ci-dessous :



Lors de cette synthèse on utilise les produits chimiques suivants :

- solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50% en masse ($w_{\text{ac.gly.}} = 0,50$) ;
- urée ;
- acide sulfurique concentré (à 95% ; $d = 1,83$).

Quelques données concernant la synthèse :

- la réaction doit se faire sous agitation ;
- le montage où se déroule la réaction doit permettre de chauffer le milieu réactionnel à une température voisine de 100°C ;
- on souhaite obtenir une masse d'allantoïne voisine de 9 g.

À l'aide des données ci-dessus :

- calculer la masse d'urée et le volume de solution d'acide glyoxylique à prélever pour être dans les conditions stœchiométriques (on considèrera la réaction totale et que vous allez parfaitement manipuler) ;
- réfléchir au montage à réaliser pour effectuer cette synthèse.

PREMIER APPEL

Proposer à l'examinateur un protocole précis permettant la synthèse de la quantité désirée d'allantoïne.

Mettre en œuvre le protocole fourni.

Isolement et purification de l'allantoïne

- réfléchir au protocole à mettre en œuvre pour isoler et purifier l'allantoïne synthétisée.

DEUXIÈME APPEL

Proposer à l'examinateur un protocole permettant l'isolement et la purification de l'allantoïne synthétisée.

Mettre en œuvre le protocole fourni.

Caractérisation

Q1 – Citer des méthodes d'analyses que vous auriez pu réaliser afin de caractériser le produit synthétisé.

Partie B – Dosage du produit brut

Dans un bécher dissoudre 0,75 g d'allantoïne brute dans de l'eau chaude.

On souhaite doser la solution d'allantoïne obtenue à l'aide d'une solution de soude de concentration C_1 .

Réfléchir à la concentration C_1 adaptée pour réaliser ce dosage par titrage et au moyen de détecter l'équivalence.

TROISIÈME APPEL

Exposer le résultat de vos réflexions (valeur de C_1 et méthode de détection de l'équivalence) à l'examineur.

Après accord de l'examineur, réaliser le dosage à l'aide de la solution de soude fournie.

Q2 – Interpréter la courbe obtenue en écrivant l'équation (ou les équations) de la (ou des) réaction(s) support du titrage (on notera HA l'allantoïne).

Q3 – Comment utiliser la courbe $\text{pH} = f(V)$ pour identifier et contrôler la pureté du produit synthétisé ?

Q4 – Identifier les sources d'erreur pouvant intervenir lors de ce dosage. Indiquer celles qui peuvent être quantifiées facilement. Aucun calcul n'est attendu.

Q5 – Déterminer le rendement de votre synthèse.

Données

Données physico-chimiques

	Formule brute	$M(\text{g.mol}^{-1})$	$\Theta_f(^\circ\text{C})$
Acide glyoxylique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$	74,0	51
Urée	CH_4ON_2	60,0	134
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,0	734
Allantoïne	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$	158,0	238 (décomposition)
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	40

Masse volumique de la solution d'acide glyoxylique à 50% en masse : $1,34 \text{ g.mL}^{-1}$.

Constantes d'acidité

Acide glyoxylique / glyoxylate : $\text{p}K_a = 3,1$.






Allantoïne / allantoïate : $\text{p}K_a = 9,1$.

Acide sulfurique : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) < 0$ et $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

Données de solubilité

Acide glyoxylique	Très soluble dans l'eau.
Acide sulfurique	Très soluble dans l'eau.
Urée	Très soluble dans l'eau.
Allantoïne	Solubilité dans l'eau bouillante : 150 g.L^{-1} . Solubilité dans l'eau froide : 5 g.L^{-1} . Très peu soluble dans l'acétone.
Hydroxyde de sodium	Très soluble dans l'eau.
Acétone	Miscible avec l'eau en toutes proportions.

Pictogrammes de sécurité

Réactifs	Pictogrammes
Acide glyoxylique	
Urée	
Acide sulfurique	
Allantoïne	
Hydroxyde de sodium	

COMPOSÉ À INTÉRÊT DERMATOLOGIQUE

PROTOCOLE À DISTRIBUER APRÈS LE PREMIER APPEL

- Introduire dans un ballon de 100 mL : 7,0 g d'urée et 5,0 mL de solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50% en masse ; agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Introduire lentement 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes.

COMPOSÉ À INTÉRÊT DERMATOLOGIQUE

PROTOCOLE À DISTRIBUER APRÈS LE DEUXIÈME APPEL

- Une fois le reflux terminé, remplacer le chauffage par un bain d'eau glacée.
- Filtrer sous vide.
- Laver le solide à l'eau glacée.
- Placer le solide dans un ballon de 100 mL avec une olive magnétique
- Ajouter un minimum d'eau.
- Adapter un réfrigérant.
- Porter à ébullition.
- Ajouter un peu d'eau s'il reste du solide à l'ébullition.
- Laisser refroidir.
- Filtrer.
- Laver à l'eau glacée puis à l'acétone.

COMPOSÉ À INTÉRÊT DERMATOLOGIQUE

PROTOCOLE À DISTRIBUER APRÈS LE TROISIÈME APPEL

- Placer environ 0,75 g, pesés avec précision, d'allantoïne purifiée dans un bécher de 100 mL.
- Ajouter 50 mL d'eau chaude.
- Agiter jusqu'à dissolution du solide.
- Etalonner le pH-mètre.
- Titrer par la solution de soude.
- Réaliser des ajouts de 0,2 mL tant que le pH n'atteint pas une valeur voisine de 8. Ensuite les ajouts seront réalisés de façon judicieuse.
- Tracer la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé.