

TP 5 : Purification de l'allantoïne **CORRECTION**

Capacités expérimentales travaillées :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée.
- Déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.
- Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation.
- Réaliser une filtration sous pression réduite, justifier les différentes étapes du lavage d'un solide.

Fiches méthode à consulter :

- Dosages et Titrages
- Recristallisation
- Filtration

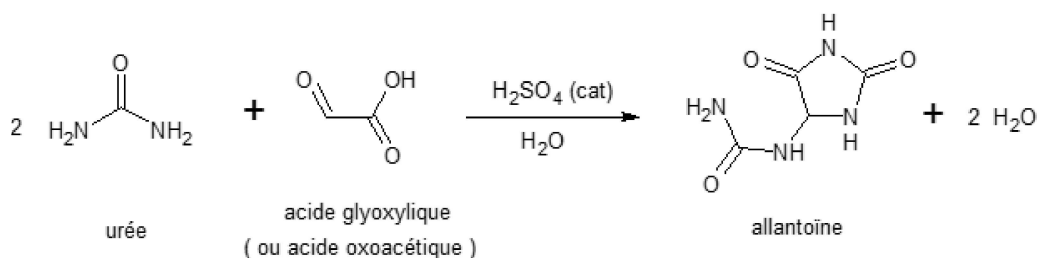
L'**allantoïne** est un composé naturellement présent dans le monde animal et végétal. On le retrouve notamment dans la bave d'escargot, connue pour ses **propriétés cicatrisantes et apaisantes**, dues en grande partie à ce composé. Ce produit chimique est donc très utilisé dans l'**industrie cosmétique**, dans des composés tels que des crèmes après-soleil, des baumes pour les lèvres ou encore des gels douches.

L'industrie cosmétique privilégie la **synthèse chimique de ce composé**, malgré son origine naturelle. Cette synthèse peut être réalisée à partir de deux produits chimiques assez peu onéreux : l'urée (produite industriellement à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone) et l'acide glyoxylique (produit par oxydations contrôlées de l'éthène).

Objectifs : Déterminer le degré de pureté de l'allantoïne synthétisée.
Purifier l'allantoïne.

Document 1 : Présentation de la synthèse de l'allantoïne

Protocole de synthèse de l'allantoïne à partir d'urée et d'acide glyoxylique selon le bilan suivant :



- Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à eau, introduire 8,0 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, sous agitation magnétique, 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble avec l'apparition d'un précipité blanchâtre au bout de 15 à 20 minutes.
- Une fois le reflux terminé, refroidir le ballon en remplaçant le chauffage par un bain d'eau glacée.
- Filtrer sous vide le solide obtenu à l'aide d'un filtre Büchner. Rincer avec de l'eau glacée. On obtient de l'allantoïne sous forme solide. Une masse $m = 7,87$ g de produit brut est obtenue.

Document 2 : Données de sécurité sur les composés utilisés

	Formule brute	M (g.mol ⁻¹)	Sécurité
Acide glyoxylique	C ₂ H ₂ O ₃	74,0	
Urée	CH ₄ ON ₂	60,0	
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,0	
Allantoïne	C ₄ H ₆ O ₃ N ₄	158,0	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	

Document 3 : Quelques données physico-chimiques sur les espèces mises en jeu

Masse volumique de la solution d'acide glyoxylique à 50% en masse : 1,34 g.mL⁻¹

Constantes d'acidité :

- Acide glyoxylique / glyoxylate : $pK_A = 3,1$
- Allantoïne / allantoïdate : monoacide $pK_A = 9,1$
- Acide sulfurique : $pK_A(H_2SO_4/HSO_4^-) < 0$ et $pK_A(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1,9$

Données de solubilités :

Acide glyoxylique	Très soluble dans l'eau
Urée	Très soluble dans l'eau
Acide sulfurique	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 toute proportions

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Déterminer le réactif limitant lors de la synthèse de l'allantoïne présentée dans le *document 1*.

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V} = \frac{n \cdot M}{V}$$

$$\text{Or } t_{m, \text{acide-glyoxylique}} = \frac{m_{\text{acide-glyoxylique}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{50}{100} = \frac{1}{2} \text{ Ainsi : } m_{\text{solution}} = 2 * m_{\text{acide glyoxylique}}$$

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V} = \frac{2 * m_{\text{acide-glyoxylique}}}{V} = \frac{2 * n_{\text{acide-glyoxylique}} M_{\text{acide-glyoxylique}}}{V}$$

$$\text{Donc } n_{\text{acide-glyoxylique}} = \frac{\rho_{\text{solution}} * V}{2 M_{\text{acide-glyoxylique}}} = \frac{1,34 * 10^3 * 5,0 * 10^{-3}}{2 * 74,0} = 4,5 * 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{urée}} = \frac{m_{\text{urée}}}{M_{\text{urée}}} = \frac{8,0}{60,0} = 1,3 * 10^{-1} \text{ mol}$$

En prenant en compte les coefficients stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{urée}}}{2} = 6,5 * 10^{-2} \text{ mol} > \frac{n_{\text{acide-glyoxylique}}}{1}$$

L'acide glyoxylique est donc limitant lors de la synthèse .

Si la réaction est totale ($\xi_{\text{max}} = 4,5 * 10^{-2} \text{ mol}$), il reste en fin de réaction $1,3 * 10^{-1} - 2 * \xi_{\text{max}} = 4,0 * 10^{-2} \text{ mol}$ d'urée.

2. Calculer le rendement brut de la synthèse. Justifier que le brut réactionnel ne contient pas l'allantoïne pure. Quelles peuvent être les impuretés présentes dans le produit brut ?

Une masse $m_{\text{allantoïne}} = 7,87 \text{ g}$ est obtenue.

$$n_{\text{produit}} = \frac{m_{\text{allantoïne}}}{M_{\text{allantoïne}}} = \frac{7,87}{158,0} = 4,95 * 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Rendement} = \frac{n_{\text{produit}}}{\xi_{\text{max}}} = \frac{4,95 * 10^{-2}}{4,5 * 10^{-2}} = 1,1 > 100 \%$$

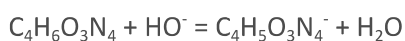
Le rendement ne peut être supérieur à 100 %. L'allantoïne n'est donc pas pur.

Dans le produit, on peut avoir de l'urée également solide à température ambiante (qui n'a pas été consommée par la réaction).

On souhaite donc titrer le produit brut synthétisé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,00 * 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour déterminer le pourcentage en masse d'allantoïne.

3. Quelle propriété de l'allantoïne utilise-t-on pour la titrer ? Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante de réaction.

On utilise la propriété acido basique de l'allantoïne pour la titrer. L'allantoïne possède un pKa de 9,1.



$$\text{La constante de réaction est : } K^\circ = 10^{pK_{a,\text{base}} - pK_{a,\text{acide}}} = 10^{14-9,1} = 10^{4,9}$$

La réaction est donc quantitative ($K^\circ > 10^4$), ce qui est nécessaire pour une réaction de titrage.

4. On suppose que le solide brut ne contient que de l'allantoïne. Quelle masse de solide faut-il prélever pour avoir un volume équivalent proche de 10 mL ?

On veut $V_{eq} = 10 \text{ mL}$.

La relation à l'équivalence pour le titrage est :

$$\frac{n_{allantoïne}}{1} = \frac{n_{HO^-}}{1}$$

$$\frac{m_{allantoïne}}{M_{allantoïne}} = C_{HO^-} V_{eq}$$

donc $m_{allantoïne} = C_{HO^-} V_{eq} M_{allantoïne}$

A.N. :

$$- m_{allantoïne} = 1,0 * 10^{-1} * 1,0 * 10^{-2} * 1,58 * 10^2 = 1,6 * 10^{-1} g$$

5. L'allantoïne sera ensuite purifiée par recristallisation. Justifier que l'eau est un solvant adapté pour la recristallisation de l'allantoïne.

L'eau ne solubilise pas bien l'allantoïne à froid alors qu'elle solubilise bien l'allantoïne à chaud. L'urée reste soluble à froid et à chaud dans l'eau.

On pourra donc solubiliser l'allantoïne et l'urée à chaud et recristalliser sélectivement l'allantoïne en refroidissant le milieu réactionnel. L'eau est donc adaptée pour réaliser la recristallisation.