

Allantoïne (10 points) – présent dans les sujets 59 – 69 – 79 – 85 des E3C2

L'allantoïne est un composé chimique azoté, de formule brute $C_4H_6N_4O_3$, découvert par Louis-Nicolas Vauquelin. On le trouve en particulier dans l'urine de veau ou la bave d'escargot, cependant aujourd'hui, il est synthétisé à grande échelle à partir de l'acide glyoxylique $C_2H_2O_3$ et de l'urée CH_4N_2O pour l'utiliser dans l'industrie cosmétique, car ce composé possède des propriétés adoucissantes et apaisantes. On le trouve principalement dans les produits de soins de la peau et les produits de maquillage, mais aussi dans les dentifrices, shampoings, crèmes à raser, rouges à lèvres, etc.

D'après <https://fr.wikipedia.org/wiki/Allantoïne>

L'objectif de l'exercice est d'étudier l'acide glyoxylique et l'urée, puis un protocole de synthèse de l'allantoïne au laboratoire.

Données

Données physiques de quelques espèces chimiques

Espèce chimique	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau
Urée	60,0	134	Très soluble : 1360 g/L à 20°C
Acide glyoxylique	74,0	98	Très soluble
Allantoïne	158,1	238	Peu soluble, 150 g/L si eau bouillante 5 g/L si eau très froide
Acide sulfurique	98,1	734	Très soluble

Données de spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
Liaison C – NH_2	3100 - 3500	Bande double forte
Liaison C - NH	3100 - 3500	Bande simple forte
Liaison O – H acide carboxylique	2500-3200	Bande forte à moyenne, large
Liaison C – H	2800-3000	Bande forte
Liaison C = O avec N voisin	1660 - 1685	Bande forte et fine
Liaison C = O aldéhyde et cétone	1650-1730	Bande forte et fine
Liaison C = O acide carboxylique	1680-1710	Bande forte et fine
Liaison C = C	1640-1680	Bande moyenne

Masse volumique de la solution d'acide glyoxylique à 50 % en masse : $\rho = 1,3 \text{ g.mL}^{-1}$

Valeurs d'électronégativité de quelques atomes :

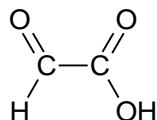
$$\chi(H) = 2,20 \quad \chi(C) = 2,55 \quad \chi(N) = 3,04 \quad \chi(O) = 3,44$$

Numéros atomiques de quelques éléments :

$$Z(H) = 1 \quad Z(C) = 6 \quad Z(N) = 7 \quad Z(O) = 8$$

1. À propos de l'acide glyoxylique.

L'acide glyoxylique est un solide, très utilisé dans l'industrie, de formule semi-développée :



- 1.1. Recopier sur la copie la formule semi-développée de la molécule d'acide glyoxylique et identifier les groupes caractéristiques qui la composent.
- 1.2. Représenter le schéma de Lewis de la molécule.
- 1.3. Donner, en justifiant, la géométrie de cette molécule autour de l'un ou l'autre des atomes de carbone.

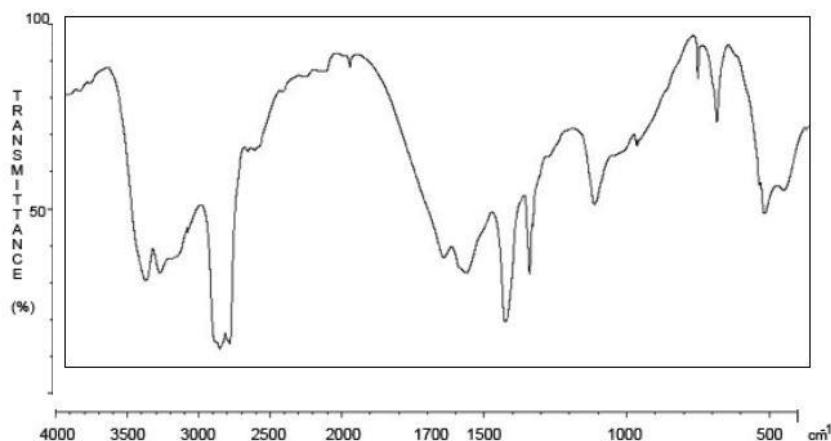
2. A propos de l'ammoniac et urée

L'urée est un composé organique de formule chimique semi-développée : $\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2$
L'urée naturelle fut découverte en 1773 par le pharmacien Hilaire Rouelle. Formée dans le foie, à partir de l'ammoniac, NH_3 , provenant de la dégradation d'acides aminés, l'urée naturelle est éliminée au niveau des reins par l'urine.

En 1828, le chimiste allemand Friedrich Wöhler réussit à synthétiser en laboratoire l'urée, molécule dite « organique » à l'époque, à partir d'ammoniac. On considérait avant cette synthèse que les molécules « organiques » ne pouvaient provenir que de constituants ou de dérivés d'organismes vivants habités par la « force vitale » (*vis vitalis*). Cette date, gravée dans l'histoire, est retenue comme étant celle fondatrice de la chimie organique.

D'après <http://www.societechimiquedefrance.fr/uree.html>

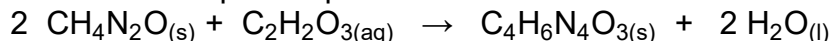
- 2.1. Donner la configuration électronique de l'azote N et de l'hydrogène H. En déduire la géométrie de la molécule d'ammoniac.
- 2.2. Justifier le caractère polaire de la molécule d'ammoniac.
- 2.3. On s'intéresse au spectre Infrarouge de l'urée.



- 2.3.1. Nommer la grandeur qui figure en abscisse du spectre Infrarouge.
- 2.3.2. Que confirme la bande la plus à gauche du spectre ?
- 2.3.3. Repérer la bande du spectre qui confirme la présence d'une liaison $\text{C} = \text{O}$. Peut-elle être attribuée sans ambiguïté à la liaison $\text{C} = \text{O}$ de l'urée ? Justifier.

3. Synthèse de l'allantoïne

Une voie de synthèse de l'allantoïne s'effectue à partir d'urée et d'acide glyoxylique et peut être modélisée par une réaction chimique d'équation suivante :



Le protocole expérimental d'une synthèse de l'allantoïne, réalisée au laboratoire, est décrit ci-après :

- a. Placer un barreau aimanté dans un erlenmeyer de 100 mL puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, verser 13,6 g d'urée et 10,0 mL de solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50% en masse. Agiter jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Introduire lentement 1,5 mL d'acide sulfurique concentré, sous agitation magnétique. L'acide sulfurique a pour rôle d'accélérer la réaction. Adapter un réfrigérant ascendant.
- b. Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie. 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. Plonger ensuite le bécher dans de la glace pendant quelques minutes. Récupérer le solide à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide de type Büchner.
- d. Laver avec suffisamment d'eau glacée. Sécher à l'étuve le temps nécessaire.
- e. Peser le solide obtenu.

3.1. Associer aux différentes étapes (**a, b, c, d, e**) mises en oeuvre les différentes étapes d'un protocole de synthèse : transformation ; séparation, purification, analyse.

3.2. Préciser Expliquer l'apparition progressive du précipité blanchâtre.

3.3. Justifier l'utilisation de la glace dans l'étape **c**.

3.4. Justifier l'intérêt de laver à l'étape **d** du protocole, le solide obtenu avec suffisamment d'eau glacée.

3.5. Déterminer le rendement de la synthèse ainsi effectuée, sachant que la masse d'allantoïne sèche obtenue vaut $m = 8,60$ g.

Ressources d'énergie renouvelables partie 1 (sujets 104 – 108 – 115)

Les ressources d'énergie renouvelables (solaire, éolien, etc...) présentent un problème d'intermittence car elles sont dépendantes des phénomènes météorologiques. Pour résoudre ce problème une stratégie consiste à stocker l'énergie produite dans les périodes favorables afin de pouvoir la réutiliser quand les conditions météorologiques ne permettent pas une production suffisante.

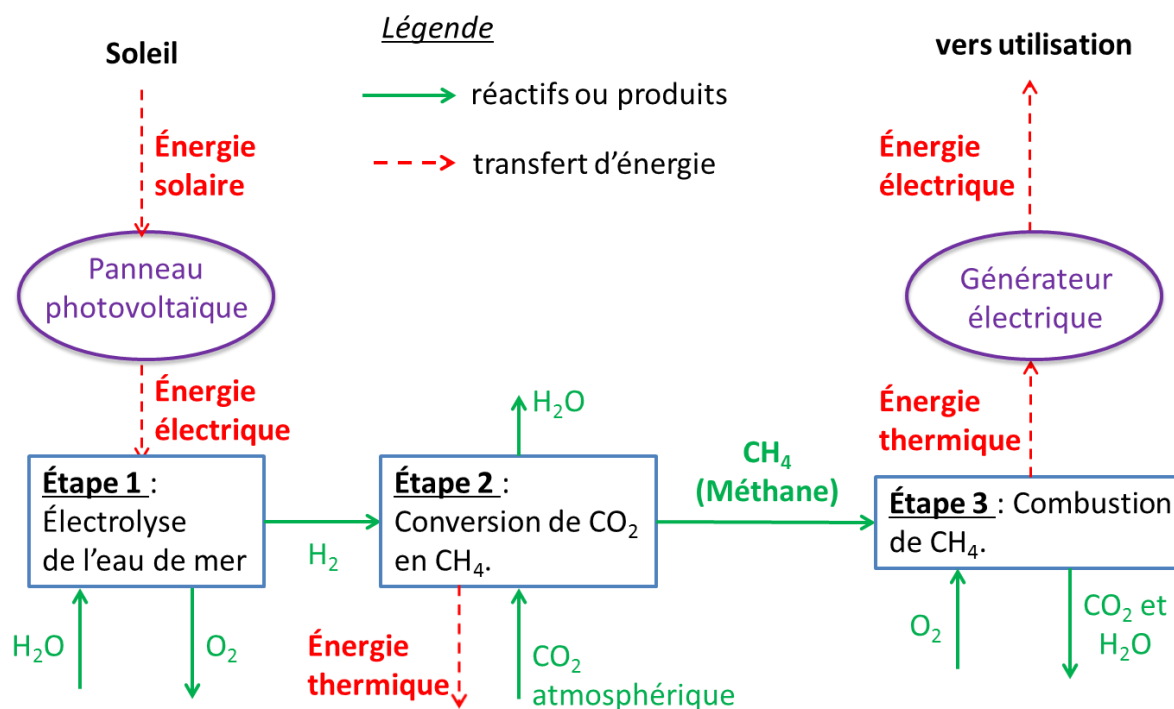
On propose dans cette partie d'étudier deux stratégies de stockage :

- un stockage chimique par transformation du dioxyde de carbone de l'atmosphère en méthane ;
- un stockage physique à l'aide du remplissage d'un bassin de rétention d'eau.

I. Étude du stockage chimique de l'énergie

Le Professeur K. Hashimoto (Université de Sendai, Japon) a développé un procédé qui transforme le dioxyde de carbone en méthane en utilisant un électrolyseur à eau de mer et des catalyseurs. Les électrolyseurs sont alimentés par l'énergie solaire.

Le méthane produit peut ensuite servir de carburant afin de faire fonctionner un générateur électrique. Ce dernier fonctionne sur le principe suivant : l'énergie thermique libérée par la combustion du méthane permet de produire de la vapeur d'eau qui actionne une turbine. Un alternateur permet alors de produire de l'électricité. Un schéma de principe du dispositif est représenté ci-dessous.



Il se produit dans les différentes étapes les transformations chimiques modélisées par les réactions chimiques d'équation :

- étape 1 : $\text{H}_2\text{O} (\ell) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$;
- étape 2 : $\text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$;
- étape 3 : combustion complète du méthane.

Problématique 1 : en quoi le procédé de transformation du dioxyde de carbone en méthane peut-il permettre de répondre aux difficultés liées au caractère intermittent des énergies renouvelables ?

1. Justifier pour chacune des étapes 2 et 3 du procédé si elle est endothermique ou exothermique.
2. Écrire l'équation de la réaction de combustion complète du méthane de formule brute CH_4 .

On cherche à estimer le pouvoir calorifique massique du méthane. Pour cela on mesure la masse de méthane nécessaire pour porter à l'ébullition une masse d'eau $m_{\text{eau}} = 1,00 \text{ kg}$ dont la température initiale est $T_i = 20,2 \text{ }^\circ\text{C}$. La manipulation est réalisée 6 fois avec le même dispositif.

On rappelle que le pouvoir calorifique massique du méthane est défini par la relation :

$$P_C = \frac{E_{\text{libérée}}}{m_{\text{méthane consommée}}} \text{ avec } E_{\text{libérée}} \text{ l'énergie libérée lors de la combustion d'une masse de méthane } m_{\text{méthane consommée}}.$$

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Essais	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Masse de méthane consommée (en g)	12,1	10,9	11,6	11,0	11,8	10,9

L'énergie libérée par la combustion peut être déterminée par la relation :

$$E_{\text{libérée}} = m_{\text{eau}} \times c_{\text{eau}} \times (T_f - T_i)$$

avec :

- c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- T_f la température finale de l'eau, c'est-à-dire la température d'ébullition de l'eau dans les conditions de l'expérience $T_f = 100,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour effectuer le calcul du pouvoir calorifique massique à partir des résultats expérimentaux, il est nécessaire de déterminer une masse expérimentale de méthane consommée. Pour cela, on fait la moyenne sur toutes les valeurs de masse (valeurs n°1 à n°6).

3. Montrer, en détaillant les calculs, que la valeur expérimentale obtenue pour le pouvoir calorifique massique P_C du méthane est de l'ordre de $29 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La valeur de référence du pouvoir calorifique massique du méthane est $50 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

4. Proposer une explication pour interpréter l'écart entre la valeur expérimentale du pouvoir calorifique massique du méthane et sa valeur de référence.

On considère que :

- la production d'un kilogramme de méthane par les étapes 1 et 2 du procédé nécessite 117 MJ d'énergie intermittente ;
 - seuls 25% de l'énergie thermique libérée par la combustion du méthane est transformée en électricité.
5. Répondre à la problématique 1 en déterminant la proportion d'énergie intermittente pouvant être considérée comme ayant été stockée par ce procédé. *On utilisera la valeur de référence du pouvoir calorifique massique du méthane.*

Des esters qui flattent nos cellules olfactives (10 points) (sujets 63 – 73 – 82 – 88)

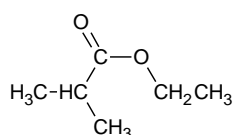
Les esters sont des espèces chimiques qui ont souvent une odeur agréable (rose, jasmin, lavande...). Ils sont parfois à l'origine d'arômes naturels fruités et sont très fréquemment synthétisés pour être utilisés comme arômes alimentaires.

L'un des enjeux est désormais de produire les espèces chimiques en respectant les critères de la chimie verte, notamment en utilisant moins de solvants, des réactifs et solvants peu toxiques, en produisant moins de déchets et en économisant l'énergie.

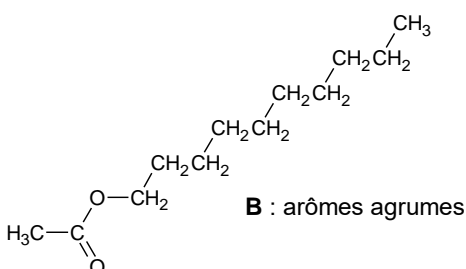
Les synthèses réalisées sous micro-ondes répondent aux critères de la chimie verte et sont de plus en plus utilisées à l'échelle du laboratoire, mais également à l'échelle industrielle.

Cet exercice propose d'étudier quelques esters présents dans les arômes alimentaires et de comparer les rendements d'une estérification effectuée selon deux protocoles, l'un effectué avec un chauffage usuel et l'autre sous micro-ondes.

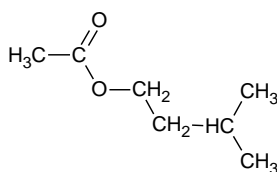
Esters présents dans des arômes alimentaires.



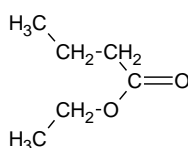
A : arôme de fraise



B : arômes agrumes



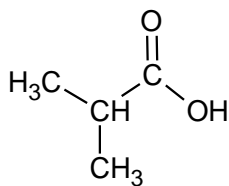
C : arôme de banane



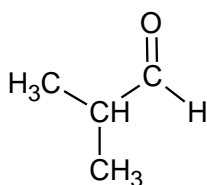
D : arôme d'ananas

1. L'arôme de fraise

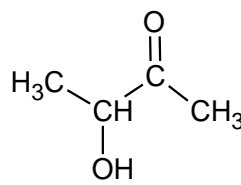
L'acide méthylpropanoïque est l'un des réactifs utilisés pour la synthèse de l'ester **A**, il est présent parmi les trois composés oxygénés **E**, **F** et **G** dont les formules semi-développées sont données ci-dessous.



E



F

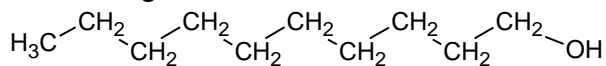


G

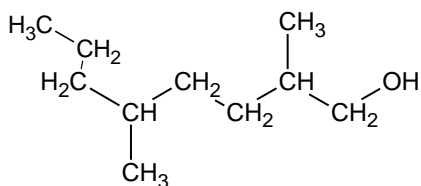
- 1.1. Recopier les formules des molécules de ces trois composés, puis entourer et nommer les familles de composés associées.
- 1.2. Identifier l'acide méthylpropanoïque parmi les trois composés **E**, **F** et **G**. Justifier son nom.

2. L'arôme d'agrumes

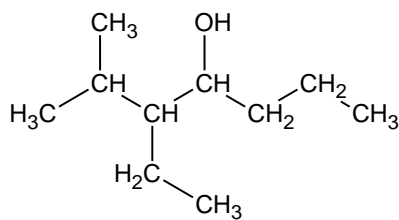
Le composé **H**, dont une formule est représentée ci-après, est un des réactifs utilisés pour synthétiser l'ester **B** à l'arôme d'agrumes.



H



I

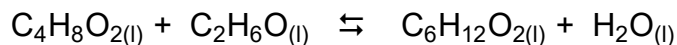


J

- 2.1. Les composés **H**, **I** et **J** sont-ils des isomères ? Justifier.
- 2.2. Le composé **H** est appelé décan-1-ol. Justifier son nom.
- 2.3. Représenter, sur votre copie, la formule topologique du composé **I**, puis entourer sa chaîne carbonée la plus longue et nommer le(s) groupe(s) substitués(s) sur cette chaîne et caractéristique(s) éventuel(s).

3. Synthèse d'un ester à l'arôme d'ananas : comparaison des rendements obtenus par deux protocoles différents

L'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'ester **D** de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ présent dans l'arôme d'ananas est :



Données

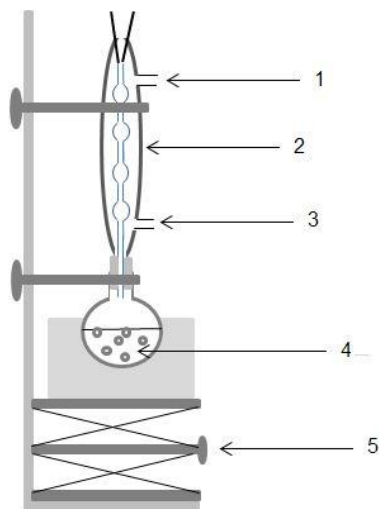
Caractéristiques physiques de quelques composés

	Éthanol	Acide butanoïque	Ester D
Solubilité dans l'eau	forte	forte	faible
Température d'ébullition (°C)	79	164	121
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,79	0,96	0,88
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	46	88	116

Il est possible de réaliser la synthèse de l'ester D selon deux protocoles.

Protocole n°1 : synthèse par chauffage à reflux

Ce protocole permet d'obtenir un rendement maximal de 67% si les deux réactifs sont introduits en quantités de matière égales. Pour l'augmenter, il est possible entre autres, d'introduire l'un des réactifs en excès. C'est le choix fait dans le protocole qui suit.



- Introduire dans un ballon, 40,0 mL d'éthanol, 40,0 mL d'acide butanoïque et 1,0 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer à reflux pendant 30 min
- Refroidir jusqu'à température ambiante puis verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL d'eau salée.
- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Isoler et laver la phase organique. On obtient une masse de 35,7 g d'ester.

Protocole n°2 : synthèse sous micro-ondes

Pour ce protocole, on choisit délibérément de mélanger les deux réactifs en quantités de matière égales.

- Introduire dans un bécher, 25,4 mL d'éthanol (soit $4,36 \times 10^{-1}$ mol), 40 mL d'acide butanoïque (soit $4,36 \times 10^{-1}$ mol) et 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Placer le bécher dans le four à micro-ondes et irradier la solution par de courtes périodes à 1000 W.
- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Isoler et laver la phase organique. On obtient une masse de 47,5 g d'ester.

3.1. Étude du protocole n°1

3.1.1. Légender le schéma du dispositif de chauffage à reflux en attribuant à chaque chiffre (1, 2, 3, 4, 5), l'indication la plus pertinente. Et décrire le rôle de chacun de ces éléments

3.1.2. Expliquer l'intérêt de verser, après les 30 min de chauffage, le mélange réactionnel refroidi dans de l'eau salée.

3.2. Détermination du rendement obtenu en suivant le protocole n°1

3.2.1. Déterminer le réactif limitant lors de la mise en œuvre du protocole n°1.

3.2.2. En déduire le rendement de la synthèse. Commenter.

3.3. Calculer le rendement de la synthèse obtenu à partir du protocole n°2.

Proposer, en quelques lignes, une analyse comparative critique des deux protocoles.

Synthèse et propriétés lavantes d'un savon (10 points) (sujets 8 – 13 – 34 – 44)

Des élèves d'une classe de première réalisent la synthèse d'un savon. Cet exercice a pour objectif d'étudier quelques caractéristiques des espèces chimiques mises en jeu lors de cette synthèse d'une part et d'analyser les différentes étapes du protocole d'autre part. Il s'intéresse enfin aux propriétés lavantes du savon.

Protocole de la synthèse d'un savon : l'oléate de sodium

Étape 1 : verser dans un ballon :

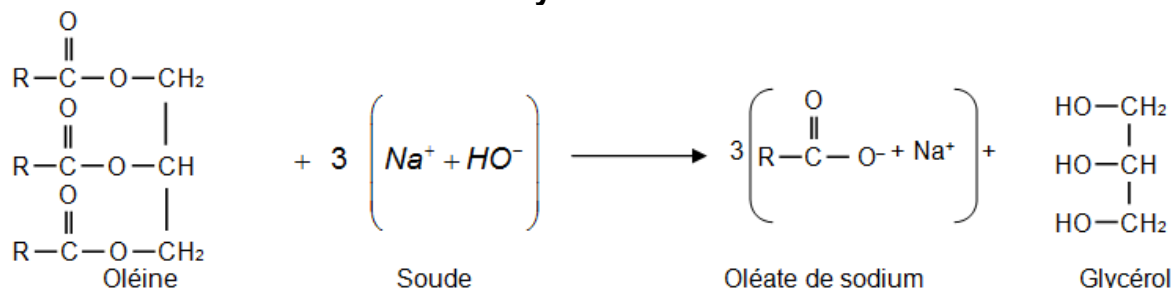
- 13,6 g d'huile d'olive (on considère que l'huile d'olive est de l'oléine pure) ;
- 20 mL d'éthanol ;
- 20,0 mL de soude à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (en excès) ;
- quelques grains de pierre ponce.

Étape 2 : chauffer à reflux le mélange réactionnel pendant 20 minutes environ.

Étape 3 : laisser refroidir le mélange quelques minutes puis le verser dans un bécher contenant 200 mL d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium.

Étape 4 : le précipité obtenu, l'oléate de sodium, est le savon. Il est filtré, rincé à l'eau salée, séché, puis pesé.

Équation de la réaction modélisant la synthèse de l'oléate de sodium



Dans les représentations semi-développées ci-dessus, les chaînes carbonées sont représentées par le symbole « R » ; R est un groupe qui contient 17 atomes de carbone reliés entre eux.

Données :

- numéro atomique Z de quelques éléments : H : 1 ; O : 8 ; Na : 11 ;
- électronégativité χ de quelques éléments selon l'échelle de Pauling : H : 2,2 ; O : 3,5 ; Na : 0,9 ;
- masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{oléine}) = 884$; $M(\text{hydroxyde de sodium}) = 40$; $M(\text{oléate de sodium}) = 304$;
- L'huile est peu soluble dans les solvants polaires alors que les espèces ioniques y sont généralement très solubles :

	Oléine	Hydroxyde de sodium (soude)	Oléate de sodium (Savon)
Solubilité dans l'eau	insoluble	soluble	soluble
Solubilité dans l'éthanol	soluble	soluble	soluble
Solubilité dans l'eau salée	insoluble	soluble	peu soluble

1. Espèces chimiques mises en jeu dans la synthèse du savon

1.1 L'eau

- 1.1.1 Établir le schéma de Lewis de la molécule d'eau en déterminant au préalable le nombre total d'électrons de valence.
- 1.1.2 Interpréter la géométrie coudée de cette molécule.
- 1.1.3 En déduire le caractère polaire ou apolaire de la molécule d'eau en justifiant votre réponse.
- 1.1.4 Justifier que l'huile ne soit pas soluble dans l'eau.

1.2 La soude

La soude est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Elle est obtenue dans le cas de cette synthèse par dissolution dans l'eau d'un échantillon d'hydroxyde de sodium NaOH solide de masse $m = 400$ g pour obtenir un volume $V = 1,0$ L de solution.

- 1.2.1 Exprimer, puis calculer la concentration en quantité de matière en soluté apporté de la solution de soude.
- 1.2.2 Écrire l'équation de la réaction qui modélise la dissolution de l'hydroxyde de sodium solide NaOH(s) dans l'eau.
- 1.2.3 Exprimer puis calculer les concentrations en quantités de matière effectives des ions présents dans la solution de soude.

2. Analyse du protocole de synthèse du savon

2.1. Étude qualitative à partir des données fournies

- 2.1.1 Préciser le rôle de l'éthanol dans l'étape 1 en justifiant votre réponse.
- 2.1.2 Après le chauffage, on réalise les deux étapes suivantes décrites sur la figure 3 ci-dessous :

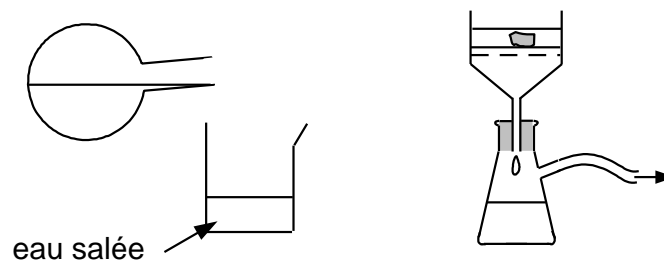


Figure 3. Étapes 3 et 4 du protocole de synthèse d'un savon

Justifier l'utilisation d'eau salée dans l'étape 3 et indiquer le nom du dispositif utilisé à l'étape 4 et son intérêt.

2.2 Étude quantitative

On cherche à déterminer le rendement de la synthèse du savon. La masse du savon obtenu est égale à $m_{exp} = 10,5$ g.

- 2.2.1 Vérifier que la soude est le réactif introduit en excès.
- 2.2.2 Déterminer le rendement de cette synthèse. Commenter.

3. Propriétés lavantes d'un savon

On s'intéresse désormais aux propriétés lavantes d'un savon.

On peut représenter schématiquement l'ion oléate, l'ion actif du savon de la façon suivante :

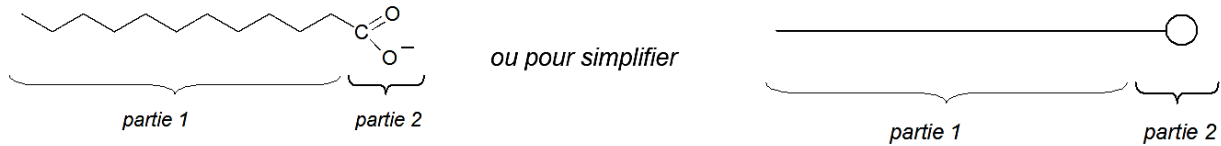


Figure 4. Représentations schématiques de l'ion oléate

3.1 Caractériser les parties 1 et 2 des schémas de l'ion de la figure 4 à l'aide du vocabulaire suivant : hydrophile, hydrophobe, lipophile, lipophobe.

3.2 En déduire, parmi les schémas 5.a et 5.b de la figure 5, celui qui peut expliquer le mode d'action d'un savon. Décrire en un schéma et/ou une ou deux phrases l'étape suivante menant à l'élimination de la tache de graisse lors du lavage par du savon.

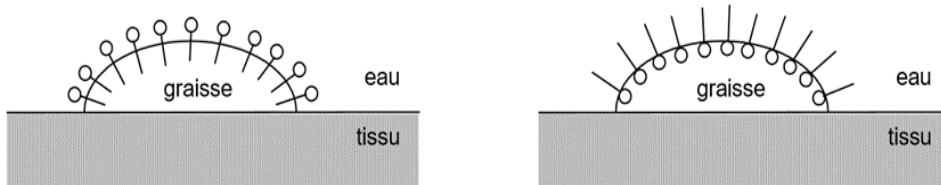


Schéma 5.a.

Schéma 5.b.

Figure 5