Le Monoï de Tahiti

Bac S 2009 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Quel est le nom de la réaction chimique qui met en jeu une huile et l'alcali ?

Un corps gras (triester) réagit à chaud avec une base forte pour donner un savon.

C'est une réaction de **saponification** (hydrolyse basique d'un ester).

1.1.2 Écrire l'équation de la réaction entre un triglycéride et l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.

Chacun des trois groupes ester réagit avec un ion hydroxyde :

$$\mathrm{CH_2(OCOR)-CH(OCOR)-CH_2(OCOR)} + 3\,(\mathrm{Na^+ + HO^-})$$
$$\longrightarrow 3\,(\mathrm{RCOO^- + Na^+}) + \mathrm{CH_2OH-CHOH-CH_2OH}$$

triglycéride + 3 hydroxyde de sodium $\longrightarrow$ 3 carboxylate de sodium (savon) + glycérol

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 devant $\mathrm{HO^-}$ et devant le carboxylate : la molécule porte trois groupes ester, chacun consomme un ion hydroxyde.

COMPRENDRE
Le sujet écrit ses équations avec le signe « = » (usage de l'époque). La saponification est totale : on l'écrit aujourd'hui avec une flèche simple.

1.1.3 Donner la formule semi-développée du savon obtenu, le laurate de sodium.

Le savon est le carboxylate de sodium associé à l'acide laurique : ici R est $\mathrm{CH_3-(CH_2)_{10}-}$.

$\mathrm{CH_3-(CH_2)_{10}-COO^-}$ + $\mathrm{Na^+}$

COMPRENDRE
Vérification avec la formule brute du tableau de données : 12 C, 23 H, 2 O et un ion sodium, soit $\mathrm{C_{12}H_{23}O_2Na}$.

1.1.4 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe puis calculer les valeurs de n_1 et de n_0.

Données utiles $m_1 = 1{,}3\ \mathrm{t} = 1{,}3 \times 10^6\ \mathrm{g}$; $M_1 = 638\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $V_0 = 2{,}0\ \mathrm{m^3} = 2{,}0 \times 10^3\ \mathrm{L}$; $c_0 = 6{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Tableau : voir l'annexe complétée ci-dessous.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1{,}3 \times 10^6}{638} = 2{,}0 \times 10^3\ \mathrm{mol}$$

$$n_0 = c_0 \times V_0 = 6{,}0 \times 2{,}0 \times 10^3 = 1{,}2 \times 10^4\ \mathrm{mol}$$

$n_1 = 2{,}0 \times 10^3$ mol et $n_0 = 1{,}2 \times 10^4$ mol

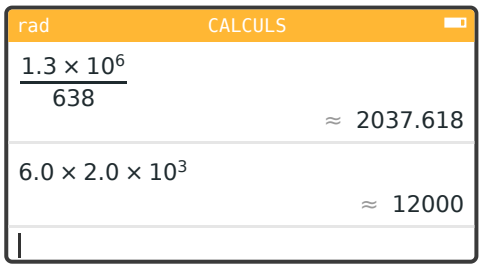
PIÈGE
Les unités : $1\ \mathrm{t} = 10^6$ g (et non 10^3 g) et $1\ \mathrm{m^3} = 10^3$ L. Le sujet rappelle $1{,}3 \times 10^3$ kg : il faut encore convertir en grammes.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs (1,3 ; 2,0 ; 6,0) : les résultats en gardent deux.

État	x (mol)	$C_{39}H_{74}O_6$	+ 3 Na^+	+ 3 HO^-	= 3 ($C_{12}H_{23}O_2^-$ + Na^+)	+ $C_3H_8O_3$
initial	0	n_1	n_0	n_0	0	0
en cours	x	$n_1 - x$	$n_0 - 3x$	$n_0 - 3x$	3x	x
final	x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_0 - 3x_{max}$	$n_0 - 3x_{max}$	$3x_{max}$	x_{max}

1.1.4 · Tableau d'avancement de l'annexe (quantités en mol) ; en orange, ce que l'on complète

À LA CALCULATRICE



1.1.5 Montrer que l'avancement maximal est $x_{max} = 2{,}0 \times 10^3$ mol.

Données utiles $n_1 = 2{,}0 \times 10^3$ mol et $n_0 = 1{,}2 \times 10^4$ mol (1.1.4)

Si le laurate de glycéryle est limitant : $n_1 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n_1 = 2{,}0 \times 10^3$ mol.

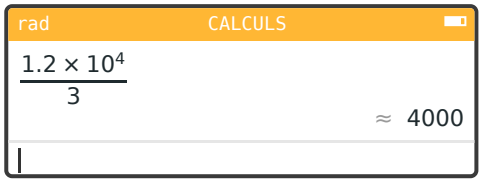
Si l'hydroxyde de sodium est limitant : $n_0 - 3\,x_{max} = 0$, soit $x_{max} = \dfrac{n_0}{3} = \dfrac{1{,}2 \times 10^4}{3} = 4{,}0 \times 10^3$ mol.

On retient la plus petite valeur : le laurate de glycéryle est le réactif limitant.

$x_{max} = n_1 = 2{,}0 \times 10^3$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Comparer directement n_1 et n_0 sans diviser n_0 par le nombre stœchiométrique 3.

À LA CALCULATRICE



1.1.6 En déduire la masse maximale m_2 de laurate de sodium attendue.

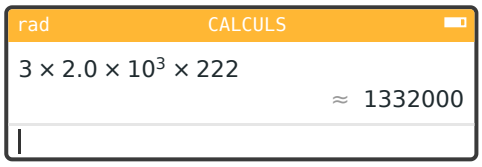
Données utiles $x_{max} = 2{,}0 \times 10^3$ mol (1.1.5) ; $M_2 = 222$ g · mol^{-1}

D'après le tableau, la quantité maximale de savon est $n_2 = 3\,x_{max}$.

$m_2 = n_2 \times M_2 = 3\,x_{max} \times M_2 = 3 \times 2{,}0 \times 10^3 \times 222 = 1{,}33 \times 10^6$ g

$m_2 \approx 1{,}3 \times 10^6$ g, soit 1,3 t de laurate de sodium.

À LA CALCULATRICE



1.1.7 Définir le rendement de la synthèse du savon puis le calculer.

Données utiles masse de savon obtenue $m = 1{,}0$ t ; $m_2 = 1{,}33$ t (1.1.6)

Le rendement est le rapport de la masse de savon réellement obtenue à la masse maximale attendue si la transformation était totale et sans perte :

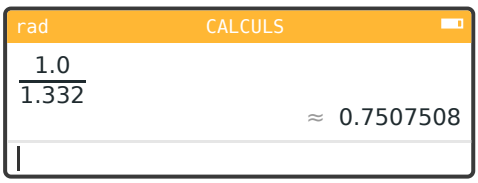
$$\eta = \frac{m}{m_2} = \frac{1{,}0}{1{,}33} = 0{,}75$$

$\eta \approx 75\ \%$

COMPRENDRE
Le calcul utilise la valeur non arrondie de m_2 (1,33 t). Avec la valeur arrondie 1,3 t on trouve 77 % : à deux chiffres significatifs, les deux réponses sont du même ordre et acceptables.

MÉTHODE
Les deux masses doivent être dans la même unité (ici la tonne) : un rendement est sans unité et toujours inférieur ou égal à 1.

À LA CALCULATRICE

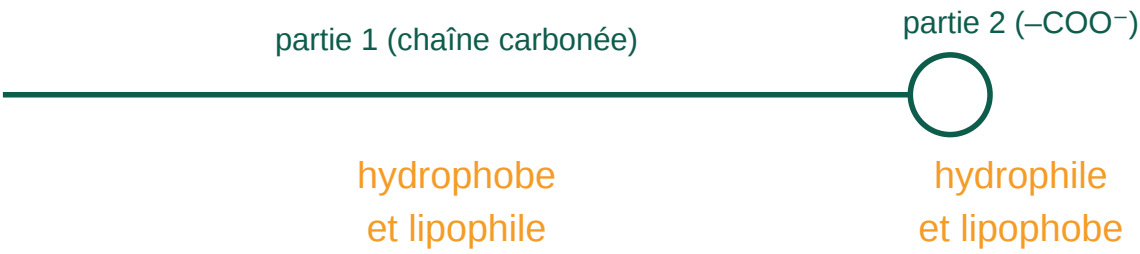


1.2.1 Reproduire le schéma simplifié de l'ion actif du savon et légender chaque partie avec : hydrophile, hydrophobe, lipophile, lipophobe.

La partie 1 est la longue chaîne carbonée, apolaire : elle n'a pas d'affinité pour l'eau mais en a pour les graisses.

La partie 2 est le groupe carboxylate $-COO-$, chargé : il a une forte affinité pour l'eau et aucune pour les graisses.

Partie 1 : **hydrophobe et lipophile** ; partie 2 : **hydrophile et lipophobe**.



1.2.1 · Schéma simplifié de l'ion laurate, légendé

1.2.2 Choisir en justifiant, parmi les schémas 1.a et 1.b de la figure 1, celui qui peut expliquer le mode d'action d'un savon.

La chaîne lipophile de chaque ion pénètre dans la tache de graisse, tandis que la tête hydrophile reste au contact de l'eau. Les traits doivent donc être dans la graisse et les ronds dans l'eau.

La graisse, ainsi entourée d'ions, se détache du tissu et est entraînée par l'eau de lavage.

Le bon schéma est le **schéma 1.a**.

PIÈGE
Sur le schéma 1.b, les têtes chargées plongent dans la graisse et les chaînes carbonées dans l'eau : c'est l'inverse des affinités.

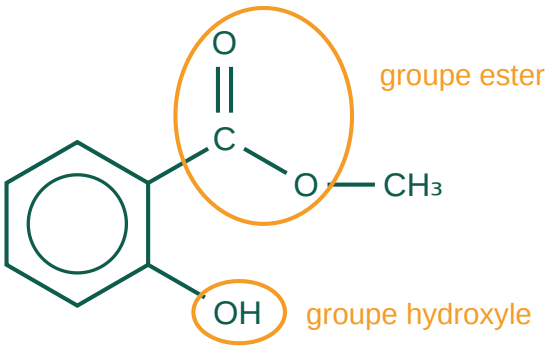
2.1.1 Recopier la formule du salicylate de méthyle, entourer et nommer les groupes caractéristiques de la molécule.

La molécule porte deux groupes caractéristiques (voir la formule ci-dessous) :

- le groupe $-\mathrm{COO}-\mathrm{C}$: groupe **ester** ;
- le groupe $-\mathrm{OH}$: groupe **hydroxyle**.

Un groupe ester et un groupe hydroxyle.

PIÈGE
Entourer seulement $\mathrm{C}=\mathrm{O}$ et parler de groupe carbonyle : l'ester comprend aussi l'atome d'oxygène relié au groupe méthyle.



2.1.1 · Salicylate de méthyle : les deux groupes caractéristiques entourés

2.1.2 Citer une propriété caractéristique de la réaction d'hydrolyse du salicylate de méthyle.

L'hydrolyse d'un ester conduit à un état d'équilibre : elle est limitée par la réaction inverse, l'estérification.

La réaction est **lente** et **limitée** (non totale).

COMPRENDRE
Ne pas confondre avec l'hydrolyse basique de la partie 1 (saponification), qui est, elle, totale.

2.1.3 Citer un procédé permettant d'augmenter la vitesse de réaction.

La température est un facteur cinétique ; un catalyseur accélère aussi la réaction.

Chauffer le mélange réactionnel, ou ajouter un catalyseur (par exemple des ions H^+ apportés par un acide).

COMPRENDRE
Un catalyseur ou un chauffage permet d'atteindre plus vite l'état final, sans changer la composition de cet état : le rendement n'augmente pas.

2.1.4 Citer un procédé permettant d'obtenir davantage de produit par déplacement d'équilibre.

Données utiles températures d'ébullition : acide salicylique 211 °C ; méthanol 65 °C ; salicylate de méthyle 223 °C

Le méthanol est de loin l'espèce la plus volatile du mélange (65 °C, contre 100 °C pour l'eau et plus de 200 °C pour les deux autres). Par distillation, on peut l'éliminer au fur et à mesure de sa formation.

La réaction inverse est alors empêchée et le système évolue dans le sens direct.

Éliminer le méthanol par distillation au cours de la transformation.

COMPRENDRE
Autre procédé possible : mettre un réactif en large excès, ici l'eau. Les températures d'ébullition du tableau orientent toutefois vers la distillation.

2.2.1 Quelle est la longueur d'onde optimale pour l'étude de l'absorbance du film ? Justifier.

On se place au maximum d'absorbance du salicylate de méthyle : les mesures y sont les plus sensibles et les plus précises. Sur la figure 2, le maximum des courbes est situé un peu avant 310 nm.

$\lambda \approx 306$ nm (maximum d'absorbance).

2.2.2 Dans quel domaine du spectre électromagnétique cette longueur d'onde se situe-t-elle ?

Le domaine visible s'étend de 400 nm à 800 nm environ. Or $306\ \text{nm} < 400\ \text{nm}$.

Cette radiation appartient au domaine **ultraviolet**.

2.2.3 D'après la figure 2, comment expliquer la différence d'absorbance du film avant et après irradiation ?

Après irradiation, l'absorbance est plus faible à toutes les longueurs d'onde (maximum voisin de 0,8 au lieu de 1,3). L'absorbance est proportionnelle à la quantité de l'espèce absorbante : une partie du salicylate de méthyle a donc disparu.

Le salicylate de méthyle a été en partie dégradé par la lumière : il en reste moins, l'absorbance diminue.

2.2.4 D'après la courbe de la figure 3, comment évolue la valeur de la vitesse de cette réaction au cours du temps ? Justifier.

V étant constant, la vitesse $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est proportionnelle à $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à la date considérée.

La tangente est de moins en moins inclinée lorsque t augmente ; elle devient presque horizontale vers 400 h.

La vitesse de réaction **diminue** au cours du temps et tend vers zéro.

COMPRENDRE
Cette diminution s'explique par un facteur cinétique : la quantité de réactif diminue au fil de la transformation.

2.2.5 Donner la définition du temps de demi-réaction d'une transformation chimique.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

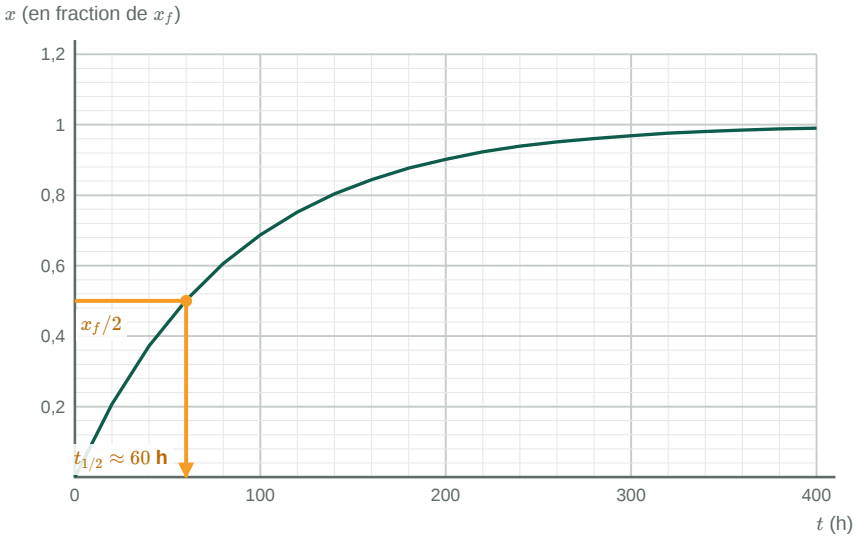
PIÈGE
Écrire que $t_{1/2}$ est « la moitié de la durée de la réaction » : c'est faux, la courbe n'est pas une droite.

2.2.6 Déterminer le temps de demi-réaction pour la dégradation du salicylate de méthyle en expliquant la méthode utilisée, avec le tracé sur la figure 3.

On repère x_f sur l'axe des ordonnées, puis on place $x_f/2$ (cinquième graduation sur dix). On trace l'horizontale d'ordonnée $x_f/2$ jusqu'à la courbe, puis on descend verticalement jusqu'à l'axe des temps où on lit $t_{1/2}$.

$t_{1/2} \approx 60$ h

COMPRENDRE
L'échelle de l'axe des temps est de 20 h par graduation : la lecture est faite à une dizaine d'heures près.



2.2.6 · Figure 3 de l'annexe, avec le tracé donnant le temps de demi-réaction

2.2.7 D'après le résultat de la question 2.2.6, est-il envisageable d'utiliser le salicylate de méthyle dans une crème solaire pour une durée d'exposition d'une demi-journée ?

Données utiles $t_{1/2} \approx 60$ h (2.2.6) ; irradiation environ 6 fois plus puissante que l'irradiation solaire maximale, à 60 °C

Dans les conditions de l'expérience, bien plus sévères qu'une exposition réelle (puissance reçue environ six fois plus grande, température de 60 °C), il faut environ 60 h pour dégrader la moitié du salicylate de méthyle.

Une demi-journée représente environ 6 h, soit dix fois moins : la quantité dégradée reste faible et le produit continue d'absorber les ultraviolets.

Oui, cette utilisation est envisageable : la dégradation est négligeable en une demi-journée.