2006/11 Nouvelle Calédonie EXERCICE II : SAVON ET PARFUM (6,5 points)

Calculatrice interdite
Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. Étude de la fabrication d'un savon

Les premiers savons dits " durs " ont été élaborés dans le Nord de l'actuelle Syrie au VIII^{ème} siècle (Un savon est mou si l'on utilise de la potasse, dur si on emploie de la soude).
Le savon d'Alep est obtenu par traitement à chaud d'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium.
Le processus chimique qui aboutit au savon peut se formuler ainsi :

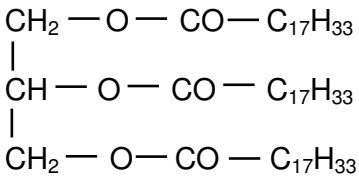
huile d'olive + soude = savon + glycérol

Les deux produits de la réaction sont séparés lors de l'opération de relargage.

Fabrication « en chaudron » du savon d'Alep.
La technique, pratiquée à l'ancienne, dure plus d'une semaine et comprend les quatre phases suivantes :
L'empâtage : il consiste à mettre en présence l'huile d'olive et la soude caustique dans des proportions données (de telle manière que la soude soit en quantité suffisante pour saponifier complètement l'huile) et à les mélanger intimement en les faisant bouillir en présence d'eau dans une cuve.
Le relargage : les deux produits sont séparés en ajoutant de l'eau salée. L'ensemble se divise en deux couches. La partie inférieure, mélangée avec de l'eau, est retirée par le fond du chaudron à travers une tubulure.
La cuisson : la pâte de savon restant dans le chaudron est chauffée à ébullition pendant de nombreuses heures avec un excès de soude caustique.
Les lavages : ils éliminent l'excès de soude restant dans le savon. On fait bouillir la pâte de savon avec de l'eau salée en deux ou trois lavages successifs, jusqu'à ce que le savon ne contienne plus qu'une proportion donnée de soude. Enfin, la pâte chaude du savon d'Alep est sortie de la cuve pour être étendue, sur une feuille de papier, afin qu'elle refroidisse et perde une partie de son eau.

D'après un article de la compagnie générale de cosmétique

1.1. D'après le texte, quels sont les réactifs de la saponification produisant le savon d'Alep ?
1.2. Donner la formule chimique de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ainsi que la formule du glycérol (ou propan - 1,2,3 - triol).
1.3. *Un des corps gras utilisés pour la fabrication du savon d'Alep est l'oléine de formule :*



Écrire l'équation chimique de la réaction associée à la transformation qui conduit au savon d'Alep.
1.4. D'après le texte, quel réactif est introduit en excès lors de la saponification ?
1.5. Parmi les quatre techniques citées (soulignées dans le texte), laquelle est utilisée pour extraire le savon du milieu réactionnel ? Expliquer son principe à l'aide du tableau suivant :

	Eau	**Eau salée**
Savon	Peu soluble	Très peu soluble

1.6. *Les ions carboxylate présents dans ce savon comportent deux parties, une partie hydrophile et une partie hydrophobe.* Définir ces deux termes.
1.7. Donner la formule semi-développée de l'ion carboxylate en indiquant les deux parties précédemment citées.

2. Étude de la fabrication d'un parfum

Le savon d'Alep est parfumé à partir d'essences naturelles. Aujourd'hui, de nombreux savons sont parfumés par ajout d'un ester synthétique. On s'intéresse dans cette partie à la fabrication d'un ester dont l'odeur rappelle celle de l'abricot. Il s'agit du butanoate de pentyle de formule semi-développée : $CH_3—(CH_2)_2—CO_2—(CH_2)_4—CH_3$.

2.1. Estérification

2.1.1. Donner les formules semi-développées et les noms respectifs de l'acide carboxylique A et de l'alcool B qui réagissent pour donner cet ester.
2.1.2. Écrire l'équation chimique de la réaction d'estérification modélisant cette transformation.
2.1.3. Cette transformation est-elle lente ou rapide ? Totale ou limitée ?

2.2. Suivi cinétique de l'estérification

Afin de suivre l'évolution au cours du temps de l'avancement x de cette réaction chimique, on réalise l'expérience suivante : on mélange 16,0 mL de l'acide carboxylique A pur, 0,17 mol de l'alcool B et 2 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée. Le mélange est réparti dans plusieurs ampoules chauffées à 50 °C. À intervalles de temps réguliers, on dose le contenu des ampoules par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 2{,}0\ mol.L^{-1}$ *en présence d'un indicateur coloré. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium noté* V_{BE}.

2.2.1. Le mélange réactionnel préparé est-il équimolaire ? Justifier.
Données : * *Masse volumique de l'acide carboxylique A :* $\rho_A = 0{,}96\ g.mL^{-1}$
* *Masse molaire de l'acide carboxylique A :* $M_A = 88\ g.mol^{-1}$

Aide au calcul		
$\frac{0{,}96}{16\times 88} = 6{,}8\times 10^{-4}$	$\frac{0{,}96\times 16}{88} = 0{,}17$	$\frac{88}{16\times 0{,}96} = 5{,}7$

2.2.2. *On plonge chaque ampoule dans l'eau glacée avant d'effectuer le dosage.* Pourquoi ?

2.2.3. *Lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium, les ions hydroxyde réagissent simultanément avec les deux acides présents dans l'ampoule :*
- d'une part avec les ions oxonium (H_3O^+*) libérés par l'acide sulfurique selon l'équation*

$$H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$$

- d'autre part avec l'acide carboxylique A (de formule notée RCO_2H*) selon l'équation*

$$RCO_2H + HO^- = RCO_2^- + H_2O$$

Montrer que la quantité d'acide carboxylique A présent dans une ampoule à l'instant de date *t* est donnée par la relation : $n_{RCO_2H}(t) = c_B.V_{BE} - n_{H_3O^+}$

$n_{H_3O^+}$ *représente la quantité de matière d'ions oxonium libérés par l'acide sulfurique.*

2.2.4. Montrer que l'avancement de la réaction d'estérification à ce même instant de date *t* a pour expression :

$$x(t) = n_{RCO_2H}(t=0) - c_B.V_{BE} + n_{H_3O^+}$$

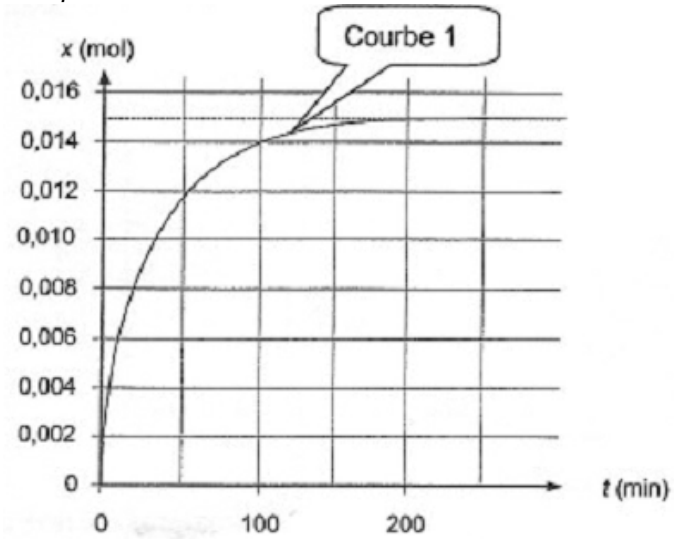
On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système.

2.2.5. À l'aide des données ci-dessous, calculer x_{60} l'avancement de la réaction à l'instant de date t = 60 min.

Données :

- *Un dosage par la solution d'hydroxyde de sodium des ions oxonium apportés par l'acide sulfurique dans chaque ampoule fournit, après calculs, la quantité de matière en ions oxonium* $n_{H_3O^+} = 3{,}2\times10^{-3}$ *mol*
- *Quantité de matière d'acide carboxylique A introduit à t = 0s :* $n_{RCO_2H}(t=0) = 2{,}3\times10^{-2}$ *mol*
- *Volume équivalent de la solution d'hydroxyde de sodium versé lors du dosage d'une ampoule à l'instant de date t = 60 min :* V_{BE} *= 6,7 mL.*

2.3. *Les dosages ayant été effectués, on trace le graphe de la variation de l'avancement x de la réaction en fonction du temps :*



Répondre par VRAI ou FAUX aux propositions données ci-dessous en justifiant clairement la réponse.

2.3.1. Proposition 1 : On peut obtenir « davantage d'ester » en éliminant l'eau formée au cours de la transformation.

2.3.2. Proposition 2 : La vitesse volumique instantanée de la réaction augmente au cours du temps.

2.3.3. Proposition 3 : Le temps de demi-réaction vaut 100 min.

2.3.4. Proposition 4 : Si la température du milieu réactionnel augmente, on peut obtenir la courbe 2 suivante :

