Savon et parfum

Bac S 2006 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 D'après le texte, quels sont les réactifs de la saponification produisant le savon d'Alep ?

Le texte indique que le savon d'Alep est obtenu en traitant à chaud l'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium.

Réactifs : l'**huile d'olive** (corps gras) et l'**hydroxyde de sodium** (soude caustique).

1.2 Donner la formule de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et celle du glycérol (propan-1,2,3-triol).

Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : $Na^+(aq) + HO^-(aq)$.

Le glycérol possède une chaîne de trois atomes de carbone portant chacun un groupe hydroxyle.

Glycérol : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

PIÈGE
Écrire $NaOH$ pour la solution : en solution aqueuse, le solide ionique est dissous, les ions Na^+ et HO^- sont séparés.

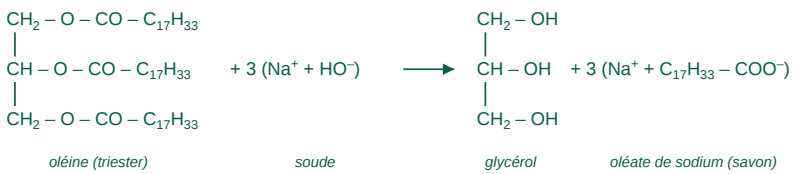
1.3 Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation qui conduit au savon d'Alep à partir de l'oléine.

L'oléine est un triester : chacun de ses trois groupes ester réagit avec un ion hydroxyde. Il se forme le glycérol et trois ions carboxylate (ions oléate), qui constituent le savon avec les ions sodium.

En notant R le groupe $C_{17}H_{33}$, et sans écrire les ions Na^+, spectateurs (ils figurent sur le schéma) :

$$C_3H_5(OCOR)_3 + 3\,HO^- \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3\,RCOO^-$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 devant l'hydroxyde de sodium et devant le carboxylate de sodium : une mole de triester consomme trois moles d'ions hydroxyde.



1.3 · Équation de la saponification de l'oléine en formules semi-développées

1.4 D'après le texte, quel réactif est introduit en excès lors de la saponification ?

Lors de l'empâtage, la soude est apportée « en quantité suffisante pour saponifier complètement l'huile », puis la cuisson se fait « avec un excès de soude caustique ». Les lavages servent d'ailleurs à éliminer la soude restante.

Le réactif en excès est l'**hydroxyde de sodium** (la soude) ; l'huile est le réactif limitant.

1.5 Parmi les quatre techniques citées, laquelle sert à extraire le savon du milieu réactionnel ? Expliquer son principe à l'aide du tableau de solubilité.

Données utiles savon peu soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'eau salée

Le savon est extrait lors du **relargage**.

D'après le tableau, le savon est encore moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau. En ajoutant de l'eau salée, le savon resté dissous précipite : il forme une couche solide distincte de la phase aqueuse, qui contient le glycérol et la soude en excès. On sépare alors les deux couches.

Relargage : l'ajout d'eau salée fait précipiter le savon, très peu soluble dans ce milieu.

COMPRENDRE
Le savon, moins dense que l'eau salée, constitue la couche supérieure. Le texte le confirme : c'est la partie inférieure, aqueuse, que l'on soutire par le fond du chaudron.

1.6 Les ions carboxylate du savon comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Définir ces deux termes.

- **Hydrophile** (« qui aime l'eau ») : partie qui a une forte affinité pour l'eau et s'entoure facilement de molécules d'eau.
- **Hydrophobe** (« qui fuit l'eau ») : partie qui n'a pas d'affinité pour l'eau ; elle se lie en revanche aux graisses (elle est lipophile).

Hydrophile : affinité pour l'eau ; hydrophobe : pas d'affinité pour l'eau.

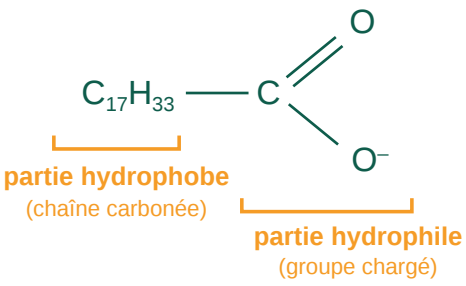
1.7 Donner la formule semi-développée de l'ion carboxylate en indiquant les deux parties précédemment citées.

L'ion carboxylate du savon d'Alep est l'ion oléate, de formule $C_{17}H_{33}-COO^-$.

- La longue chaîne carbonée $C_{17}H_{33}{}^-$, non chargée, est la partie hydrophobe.
- Le groupe carboxylate $-COO-$, chargé, est la partie hydrophile.

$\underbrace{C_{17}H_{33}}_{\text{hydrophobe}} - \underbrace{COO^-}_{\text{hydrophile}}$

COMPRENDRE
Cette double affinité explique le pouvoir lavant : la chaîne carbonée se fixe dans la salissure grasse, la tête chargée reste dans l'eau et entraîne la graisse au rinçage.



1.7 · Ion oléate : les deux parties de l'ion carboxylate

2.1.1 Donner les formules semi-développées et les noms de l'acide carboxylique A et de l'alcool B qui réagissent pour donner le butanoate de pentyle.

Données utiles ester : $CH_3-(CH_2)_2-CO_2-(CH_2)_4-CH_3$

Dans le nom de l'ester, « butanoate » vient de l'acide (4 atomes de carbone, groupe carboxyle compris) et « pentyle » vient de l'alcool (5 atomes de carbone).

- Acide A : **acide butanoïque**, $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$
- Alcool B : **pentan-1-ol**, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

A : acide butanoïque ; B : pentan-1-ol.

MÉTHODE
Couper la formule de l'ester au niveau de la liaison $CO-O$: le côté qui porte $C=O$ donne l'acide (on ajoute OH), l'autre côté donne l'alcool (on ajoute H sur l'oxygène).

2.1.2 Écrire l'équation chimique de la réaction d'estérification modélisant cette transformation.

L'acide butanoïque réagit avec le pentan-1-ol pour donner le butanoate de pentyle et de l'eau, mole à mole. La réaction se fait dans les deux sens, d'où la double flèche.

$$C_3H_7-COOH + C_5H_{11}-OH \rightleftharpoons C_3H_7-COO-C_5H_{11} + H_2O$$

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits : vérifier la conservation des éléments C, H et O.

2.1.3 Cette transformation est-elle lente ou rapide ? Totale ou limitée ?

L'estérification évolue sur des durées de l'ordre de l'heure, même à chaud et en présence d'un catalyseur. Elle s'accompagne de la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester : l'état final est un état d'équilibre où coexistent les quatre espèces.

La transformation est **lente** et **limitée**.

2.2.1 Le mélange réactionnel préparé est-il équimolaire ? Justifier.

Données utiles $V_A = 16{,}0$ mL ; $\rho_A = 0{,}96$ g · mL^{-1} ; $M_A = 88$ g · mol^{-1} ; $n_B = 0{,}17$ mol

Quantité d'acide A introduite : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{\rho_A V_A}{M_A}$

$$n_A = \frac{0{,}96 \times 16{,}0}{88} = 0{,}17 \text{ mol}$$

Or $n_B = 0{,}17$ mol : les deux réactifs sont introduits en quantités égales.

$n_A = n_B = 0{,}17$ mol : le mélange est **équimolaire**.

PIÈGE
Choisir la mauvaise ligne de l'aide au calcul. Écrire d'abord l'expression littérale $\rho_A V_A / M_A$, puis repérer le quotient qui lui correspond.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme ρ_A et M_A, les données les moins précises. Sans calculatrice, le quotient se lit directement dans l'aide au calcul.

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

La température est un facteur cinétique. En refroidissant brutalement l'ampoule, on ralentit très fortement l'estérification (et l'hydrolyse inverse) : la composition du mélange reste celle de la date t du prélèvement pendant toute la durée du dosage.

C'est une **trempe** : elle fige le système dans son état à la date t.

COMPRENDRE
À froid, on limite aussi la réaction parasite, lente, des ions hydroxyde versés avec l'ester formé (saponification), qui fausserait le volume équivalent.

2.2.3 Montrer que la quantité d'acide carboxylique A présent dans une ampoule à la date t est $n_{RCO_2H}(t) = c_B\,V_{BE} - n_{H_3O^+}$.

Les deux réactions de dosage consomment chacune un ion hydroxyde par espèce acide dosée (coefficients 1 pour 1).

À l'équivalence, les ions hydroxyde versés ont réagi exactement avec la totalité des deux acides présents dans l'ampoule :

$$n_{HO^-}(\text{versé}) = n_{H_3O^+} + n_{RCO_2H}(t)$$

Or $n_{HO^-}(\text{versé}) = c_B\,V_{BE}$, donc $c_B\,V_{BE} = n_{H_3O^+} + n_{RCO_2H}(t)$.

$$\boxed{n_{RCO_2H}(t) = c_B\,V_{BE} - n_{H_3O^+}}$$

MÉTHODE
Quand la solution titrante réagit avec deux espèces à la fois, écrire à l'équivalence que la quantité versée est la somme des quantités consommées par chaque réaction.

2.2.4 Montrer que l'avancement de l'estérification à la date t a pour expression $x(t) = n_{RCO_2H}(t=0) - c_B\,V_{BE} + n_{H_3O^+}$.

Tableau d'évolution pour le contenu d'une ampoule (quantités en mol) :

- équation : $RCO_2H + R'OH \rightleftharpoons \text{ester} + H_2O$
- état initial ($x = 0$) : $n_{RCO_2H}(t=0)$; $n_{R'OH}(t=0)$; 0 ; 0
- date t (avancement $x(t)$) : $n_{RCO_2H}(t=0) - x(t)$; $n_{R'OH}(t=0) - x(t)$; $x(t)$; $x(t)$

À la date t : $n_{RCO_2H}(t) = n_{RCO_2H}(t=0) - x(t)$, soit $x(t) = n_{RCO_2H}(t=0) - n_{RCO_2H}(t)$.

On remplace $n_{RCO_2H}(t)$ par son expression de la question 2.2.3 :

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

PIÈGE
Erreur de signe en retranchant la parenthèse : $-(c_B V_{BE} - n_{H_3O^+})$ donne $-c_B V_{BE} + n_{H_3O^+}$.

2.2.5 Calculer l'avancement x_{60} de la réaction à la date $t = 60$ min.

Données utiles $n_{H_3O^+} = 3{,}2 \times 10^{-3}$ mol ; $n_{RCO_2H}(t=0) = 2{,}3 \times 10^{-2}$ mol ; $V_{BE} = 6{,}7$ mL ; $c_B = 2{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$x_{60} = n_{RCO_2H}(t=0) - c_B\,V_{BE} + n_{H_3O^+}$, avec $V_{BE} = 6{,}7 \times 10^{-3}$ L.

$$x_{60} = 2{,}3 \times 10^{-2} - 2{,}0 \times 6{,}7 \times 10^{-3} + 3{,}2 \times 10^{-3}$$

$$x_{60} = 23 \times 10^{-3} - 13{,}4 \times 10^{-3} + 3{,}2 \times 10^{-3} = 12{,}8 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$$\boxed{x_{60} = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Laisser V_{BE} en millilitres : avec c_B en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le volume doit être en litres.

MÉTHODE
Sans calculatrice, mettre tous les termes à la même puissance de dix avant d'additionner. Le résultat se contrôle sur la courbe : à 60 min, on lit un peu plus de 0,012 mol.

2.3.1 Vrai ou faux : on peut obtenir « davantage d'ester » en éliminant l'eau formée au cours de la transformation.

Le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \dfrac{[\text{ester}]\,[\text{eau}]}{[\text{acide}]\,[\text{alcool}]}$. Retirer l'eau au fur et à mesure maintient Q_r inférieur à la constante d'équilibre K : le système évolue sans cesse dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, et la réaction inverse (hydrolyse) est empêchée.

VRAI : éliminer l'eau déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.

2.3.2 Vrai ou faux : la vitesse volumique instantanée de la réaction augmente au cours du temps.

La vitesse volumique de réaction est $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, où V est le volume (constant) du mélange. Elle est proportionnelle à la pente de la tangente au graphe de $x(t)$.

Sur la courbe 1, la tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins, jusqu'à devenir horizontale : la vitesse diminue et finit par s'annuler.

FAUX : la vitesse volumique diminue au cours du temps.

COMPRENDRE
Les concentrations des réactifs, facteur cinétique, diminuent à mesure que la réaction avance : la transformation ralentit.

2.3.3 Vrai ou faux : le temps de demi-réaction vaut 100 min.

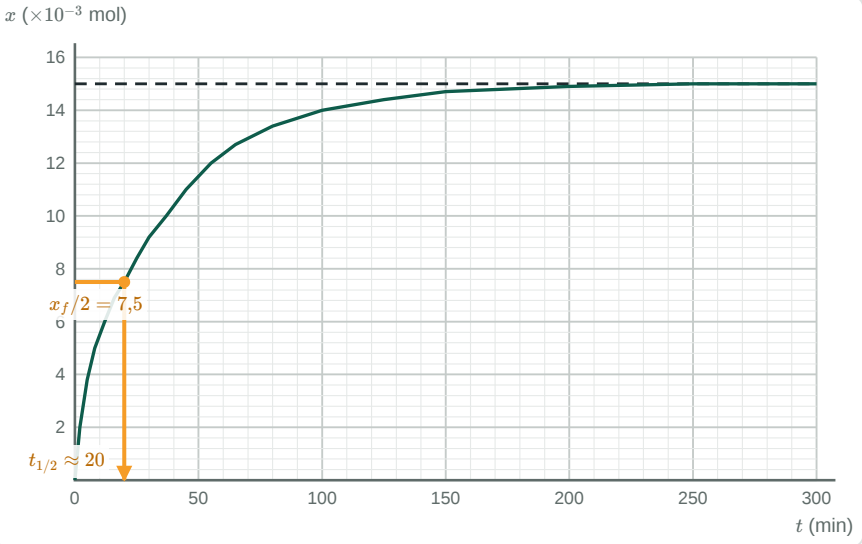
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

Sur la courbe 1, l'asymptote horizontale donne $x_f = 0{,}015$ mol, donc $\frac{x_f}{2} = 0{,}0075$ mol. On lit l'abscisse du point d'ordonnée $0{,}0075$ mol : $t_{1/2} \approx 20$ min.

À $t = 100$ min, $x = 0{,}014$ mol : la réaction est presque terminée.

FAUX : $t_{1/2} \approx 20$ min, et non 100 min.

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de la réaction, ou la date où la courbe semble atteindre son palier. On part toujours de $x_f/2$ sur l'axe des ordonnées.



2.3.3 · Courbe 1 du sujet, avec la lecture du temps de demi-réaction

2.3.4 Vrai ou faux : si la température du milieu réactionnel augmente, on peut obtenir la courbe 2.

La température est un facteur cinétique : à température plus élevée, la transformation est plus rapide. La courbe 2 est bien au-dessus de la courbe 1 au début (tangente à l'origine plus inclinée) et atteint plus tôt son palier.

Les deux courbes ont le même palier : pour une estérification, l'avancement final ne dépend pas de la température, ce qui est cohérent.

VRAI : l'état final est atteint plus vite, avec le même avancement final.

COMPRENDRE
Chauffer fait gagner du temps, pas de l'ester. Pour augmenter l'avancement final, il faut mettre un réactif en excès ou éliminer un produit (question 2.3.1).