Préparation d'un savon parfumé à la lavande

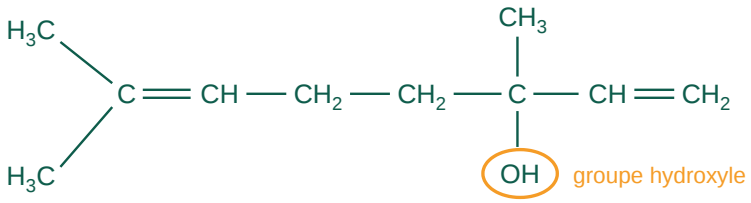
Bac S 2004 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 1 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Recopier la formule semi-développée du linalol et entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.

Le groupe caractéristique de la fonction alcool est le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$, porté par un atome de carbone tétraédrique.

Groupe entouré : le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (voir la formule ci-dessous).

PIÈGE
Entourer aussi l'atome de carbone qui porte $-\mathrm{OH}$, ou une double liaison $\mathrm{C{=}C}$: le groupe caractéristique se limite à $-\mathrm{OH}$.



1.1 · Formule semi-développée du linalol : le groupe hydroxyle est entouré

1.2 À quelle famille chimique l'acétate de linalyle appartient-il ?

L'acétate de linalyle est obtenu par réaction entre un acide carboxylique (l'acide acétique) et un alcool (le linalol) ; il contient le groupe $-\mathrm{COO}-\mathrm{C}$.

L'acétate de linalyle appartient à la famille des **esters**.

MÉTHODE
Un nom en « -ate de -yle » désigne un ester : « acétate » vient de l'acide acétique, « linalyle » vient de l'alcool, le linalol.

1.3 En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction de préparation de l'acétate de linalyle. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

Acide acétique + linalol $\rightleftharpoons$ acétate de linalyle + eau :

$$\mathrm{CH_3{-}COOH + (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH{=}CH_2}$$
$$\rightleftharpoons \mathrm{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(O{-}CO{-}CH_3){-}CH{=}CH_2 + H_2O}$$

C'est une estérification : réaction **lente** et **limitée** (elle conduit à un équilibre, car l'hydrolyse de l'ester est la réaction inverse).

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits, ou écrire une flèche simple : la double flèche (ou le signe $=$) traduit le caractère limité.

COMPRENDRE
L'atome d'oxygène qui relie les deux parties de l'ester est celui de l'alcool ; le groupe $-\mathrm{OH}$ éliminé avec un H pour former l'eau provient de l'acide.

1.4.1 Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

Un catalyseur est une espèce chimique qui **augmente la vitesse** d'une réaction sans figurer dans son équation : il est consommé puis régénéré, et il ne modifie pas l'état final du système.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur améliore le rendement. Il permet d'atteindre plus vite le même état d'équilibre ; le taux d'avancement final est inchangé.

1.4.2 Écrire l'expression du quotient de réaction à l'état initial $Q_{r,i}$ de la transformation. Justifier le sens d'évolution du système.

Données utiles $K = 3 \times 10^{-3}$; mélange initial : linalol et acide acétique seulement

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{ester}]_i \, [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{acide}]_i \, [\text{linalol}]_i}$$

À l'état initial, le mélange ne contient ni ester ni eau : $[\text{ester}]_i = [\text{H}_2\text{O}]_i = 0$, donc $Q_{r,i} = 0$.

$Q_{r,i} = 0 < K$: le système évolue dans le **sens direct**, celui de la formation de l'ester et de l'eau.

COMPRENDRE
Ici l'eau n'est pas le solvant : c'est un produit comme un autre, sa concentration figure donc dans le quotient de réaction.

MÉTHODE
Comparer $Q_{r,i}$ à K : si $Q_{r,i} < K$, évolution dans le sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre.

1.5.1 Comment s'appelle le montage de la figure 1 ? Quel est son rôle ?

C'est un montage de **chauffage à reflux**.

Le chauffage élève la température du mélange, ce qui accélère la transformation (la température est un facteur cinétique). Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe sans perte de matière.

PIÈGE
Répondre seulement « chauffer ». Les deux rôles sont attendus : accélérer la réaction et éviter les pertes de réactifs et de produits par évaporation.

1.5.2 Indiquer le sens de circulation de l'eau en utilisant deux des lettres a, b et c.

L'eau froide entre par le bas du réfrigérant et ressort par le haut, de sorte que le manchon reste entièrement rempli.

L'eau circule de **c** (entrée, en bas) vers **b** (sortie, en haut).

COMPRENDRE
L'ouverture a est le sommet du réfrigérant : elle reste ouverte à l'air libre pour éviter toute surpression dans le montage. Elle ne sert pas à la circulation de l'eau.

1.5.3 Quelles espèces sont présentes dans le ballon lorsque le système chimique n'évolue plus ?

La transformation est limitée : à l'état final (équilibre), aucun réactif n'a totalement disparu.

Le ballon contient les deux produits (acétate de linalyle, eau), les deux réactifs restants (linalol, acide acétique) et le catalyseur (acide para-toluène sulfonique).

PIÈGE
Ne citer que les produits, comme pour une transformation totale, ou oublier le catalyseur, qui se retrouve intact en fin de réaction.

1.6.1 Comment s'appelle le montage de la figure 2 ? Quel est son rôle ?

Données utiles températures d'ébullition : eau $100\ ^\circ\text{C}$; acide acétique $118\ ^\circ\text{C}$; linalol $199\ ^\circ\text{C}$; acétate de linalyle $220\ ^\circ\text{C}$

C'est un montage de **distillation fractionnée**.

Il sert à séparer les espèces du mélange, qui ont des températures d'ébullition différentes. Elles distillent dans l'ordre croissant de ces températures : l'eau, puis l'acide acétique, puis le linalol. L'acétate de linalyle, le moins volatil, reste dans le ballon.

COMPRENDRE
Le thermomètre en tête de colonne indique la température d'ébullition de l'espèce en train de distiller : on change de récipient à chaque palier de température.

1.6.2 À partir de 40 mL de linalol, on récupère 2,5 mL d'acétate de linalyle. Calculer le rendement de la synthèse.

Données utiles linalol : $d = 0{,}87$, $M = 154\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; acétate de linalyle : $d = 0{,}89$, $M = 196\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Pour un liquide de densité d : $\rho = d \times \rho_{\text{eau}}$, d'où $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

Linalol introduit : $n_1 = \dfrac{0{,}87 \times 40}{154} = 0{,}23\ \text{mol}$

Ester obtenu : $n_2 = \dfrac{0{,}89 \times 2{,}5}{196} = 1{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$

Le mélange est équimolaire et l'équation indique 1 mol d'ester pour 1 mol de linalol : $n_{\max} = n_1$.

$$\eta = \frac{n_2}{n_{\max}} = \frac{n_2}{n_1}$$

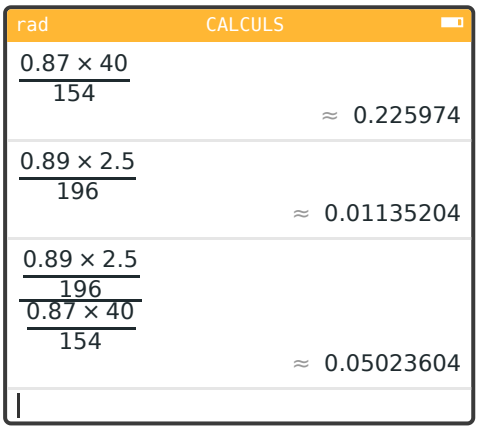
$\eta = 0{,}050$, soit un rendement de $5{,}0\ \%$.

PIÈGE
Diviser les volumes ($2{,}5/40 = 6{,}3\ \%$) : un rendement est un rapport de quantités de matière, et les deux liquides n'ont ni la même densité ni la même masse molaire.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les densités et les volumes. On garde les valeurs non arrondies de n_1 et n_2 dans la calculatrice pour le quotient final.

COMPRENDRE
Ce résultat est cohérent avec $K = 3 \times 10^{-3}$: pour un mélange équimolaire, le taux d'avancement à l'équilibre vaut $\sqrt{K}/(1+\sqrt{K}) \approx 5\ \%$.

À LA CALCULATRICE



1.7.1 Que proposer pour améliorer le rendement, sans changer la nature des réactifs ?

Deux moyens déplacent l'équilibre dans le sens direct :

- mettre l'un des réactifs en **excès** : ici l'acide acétique, puisque le linalol est très coûteux ;
- **éliminer un produit** au fur et à mesure de sa formation : l'eau, espèce la plus volatile du mélange, peut être extraite par distillation pendant la synthèse.

Utiliser un large excès d'acide acétique, ou éliminer l'eau au cours de la transformation.

PIÈGE
Proposer de chauffer davantage ou d'ajouter du catalyseur : ces deux facteurs agissent sur la vitesse, pas sur le rendement d'une estérification.

COMPRENDRE
Dans les deux cas, Q_r est maintenu inférieur à K (dénominateur plus grand, ou numérateur plus petit) : le système continue d'évoluer dans le sens direct.

1.7.2 Que proposer pour améliorer le rendement, en changeant l'un des réactifs ?

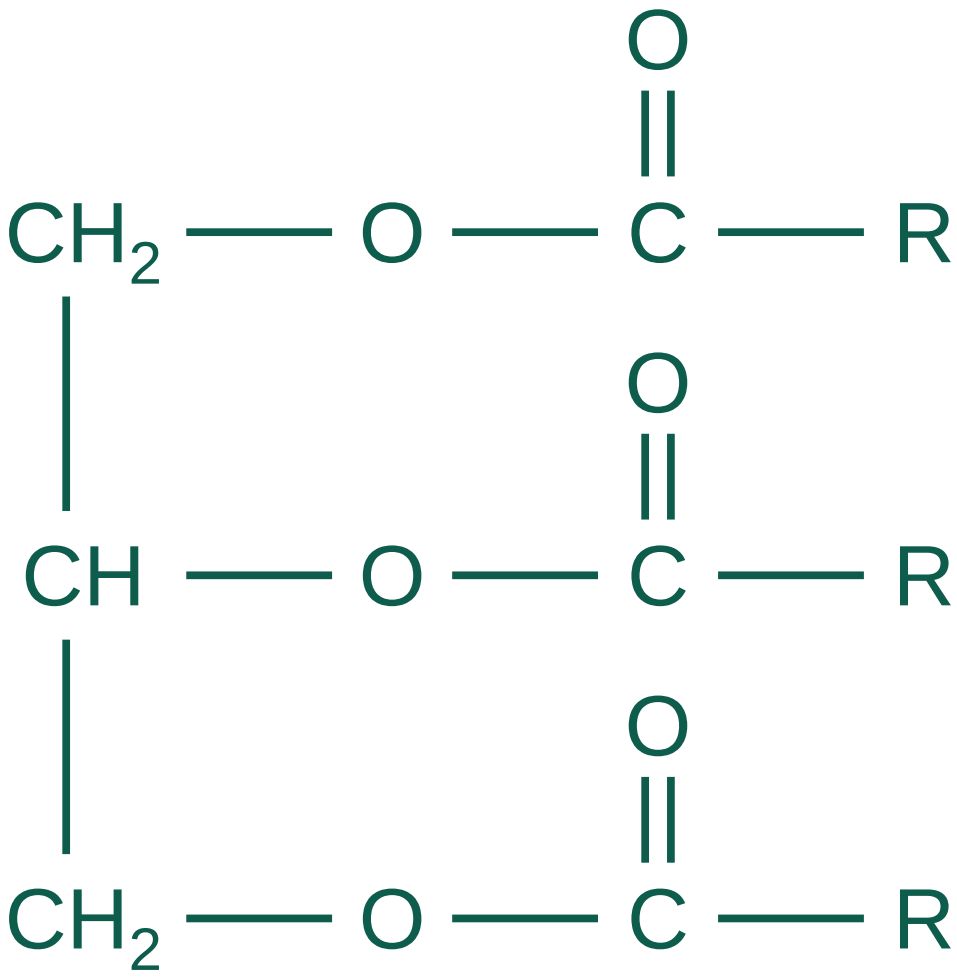
Remplacer l'acide acétique par l'**anhydride acétique** (présent dans le tableau de données) : sa réaction avec le linalol donne le même ester et elle est **totale**.

COMPRENDRE
Avec l'anhydride, il se forme de l'acide acétique et non de l'eau : l'hydrolyse de l'ester, réaction inverse de l'estérification, n'est plus possible. La réaction est aussi plus rapide.

2.1 Écrire la formule semi-développée générale d'un corps gras.

Un corps gras est un triester du glycérol : chacun des trois groupes $-\text{OH}$ du glycérol est remplacé par un groupe $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$.

$\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OOC}-\text{R})-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{R}$ (formule détaillée ci-dessous)



2.1 · Formule semi-développée générale d'un corps gras (triester du glycérol)

2.2 En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction entre un corps gras et la soude.

Chacune des trois fonctions ester réagit avec un ion hydroxyde :

$$\mathrm{R{-}COO{-}CH_2{-}CH(OOC{-}R){-}CH_2{-}OOC{-}R + 3\,(Na^+ + HO^-)}$$
$$\longrightarrow \mathrm{CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + 3\,(R{-}COO^- + Na^+)}$$

triester + soude $\rightarrow$ glycérol + carboxylate de sodium (savon), avec les nombres stœchiométriques 1, 3, 1, 3.

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 3 devant les ions hydroxyde et devant le carboxylate, ou écrire l'acide $\mathrm{R{-}COOH}$ comme produit : en milieu basique on obtient l'ion carboxylate.

2.3 Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

La saponification (hydrolyse basique d'un ester) est une réaction **totale** ; elle est lente à froid et **rapide à chaud**, d'où le chauffage à reflux.

COMPRENDRE
Comparaison utile : l'hydrolyse d'un ester par l'eau seule est limitée ; avec les ions hydroxyde, elle devient totale, car l'ion carboxylate formé ne réagit pas avec l'alcool.

2.4 À l'aide du tableau, expliquer pourquoi on utilise de l'eau salée.

Données utiles oléate de sodium : solubilité faible dans l'eau, très faible dans l'eau salée saturée

Le savon (oléate de sodium) est un peu soluble dans l'eau, mais très peu soluble dans l'eau salée saturée. Versé dans cette solution, il précipite presque entièrement, alors que le glycérol, l'éthanol et la soude en excès restent dans la phase aqueuse.

L'eau salée sert à faire **précipiter le savon** (relargage) pour le séparer par filtration, en limitant les pertes par dissolution.

COMPRENDRE
Le tableau indique l'oléine « très soluble » dans l'eau, ce qui surprend pour une huile. La réponse n'en dépend pas : elle repose sur la colonne de l'oléate de sodium.

3 Pourquoi le professeur déconseille-t-il fortement aux élèves de se servir de ce savon pour se laver ?

Données utiles jaune d'alizarine G : jaune si $\mathrm{pH} < 10{,}0$; mauve si $\mathrm{pH} > 12{,}0$

Le mélange est mauve : l'indicateur a pris sa teinte basique, donc le pH du savon est supérieur à 12,0. Le savon contient encore de la soude, introduite en excès et mal éliminée par le rinçage.

$\mathrm{pH} > 12$: le savon est très basique, donc **corrosif** pour la peau et les yeux ; il ne doit pas être utilisé.

COMPRENDRE
Pour la même raison, un savon artisanal est rincé abondamment puis laissé plusieurs semaines en « cure » avant usage, le temps que la soude restante soit consommée.