Exercice 1 - Savon : parfum, synthèse et utilisation (9 points)

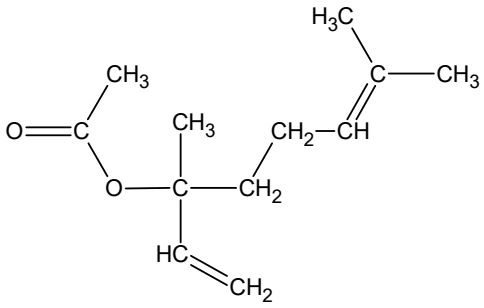
Le savon est un produit d'hygiène connu depuis l'Antiquité. Au cours des siècles, son procédé de fabrication et sa composition ont évolué. En effet, de nombreux savons contiennent, de nos jours, des additifs comme des parfums.

Les objectifs de cet exercice sont :
- d'étudier la réaction d'estérification conduisant à la formation de l'éthanoate de linalyle, espèce à l'odeur de lavande utilisée dans certains savons, et d'améliorer le rendement de cette réaction ;
- d'étudier le mécanisme réactionnel d'une synthèse d'un savon ;
- de discuter de l'influence de la dureté de l'eau sur le pouvoir moussant d'un savon.

1. Utilisation de l'acide éthanoïque pour la synthèse de l'éthanoate de linalyle

Données :

- formule semi-développée de l'éthanoate de linalyle :



- propriétés physico-chimiques de différentes espèces chimiques :

Nom de l'espèce chimique	Acide éthanoïque	Linalol	Éthanoate de linalyle
Formule brute	$C_2H_4O_2$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{12}H_{20}O_2$

- couple acide-base acide éthanoïque / ion éthanoate : $C_2H_4O_2(aq)/C_2H_3O_2^-(aq)$
- produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 1{,}0\times10^{-14}$;
- concentration standard : $c^\circ = 1$ mol·L^{-1}.

Q1. Représenter la formule topologique de l'éthanoate de linalyle, puis entourer le groupe caractéristique de cette molécule et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

L'éthanoate de linalyle est synthétisé en faisant réagir du linalol avec de l'acide éthanoïque. L'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique, appelée estérification, est :

$$C_2H_4O_2(\ell) + C_{10}H_{18}O(\ell) \rightleftharpoons C_{12}H_{20}O_2(\ell) + H_2O(\ell)$$

Cette synthèse est une transformation chimique lente et non totale. On souhaite étudier l'évolution temporelle de l'avancement, noté x, de cette réaction. Pour cela, on titre la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à différentes dates t au cours de la transformation.

Q2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Préalablement à cette expérience, on cherche à vérifier le caractère total de la transformation support du titrage. Pour cela, on introduit un volume $V_B = 5{,}0$ mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1{,}0\times10^{-2}$ mol·L^{-1} dans un volume $V_A = 50{,}0$ mL d'une solution d'acide éthanoïque. Dans ces conditions, l'acide éthanoïque est en excès. Le pH du mélange à 25°C est de 4,6.

Q3. Calculer, en utilisant la valeur de K_e, la concentration finale en quantité de matière en ions hydroxyde, notée $[OH^-]_f$, dans ce mélange de volume $V_A + V_B$. En déduire que la quantité de matière $n_f(OH^-)$ à l'état final dans le mélange est d'environ $2{,}2\times10^{-11}$ mol.

Q4. Comparer cette valeur à celle de la quantité d'ions hydroxyde introduite initialement puis commenter.

On admet qu'on peut généraliser ce résultat à tout moment du titrage.

On effectue expérimentalement le suivi temporel de l'estérification. Les résultats obtenus permettent de représenter l'évolution de la quantité de matière d'éthanoate de linalyle formé, notée n_{ester}, au cours du temps (figure 1).

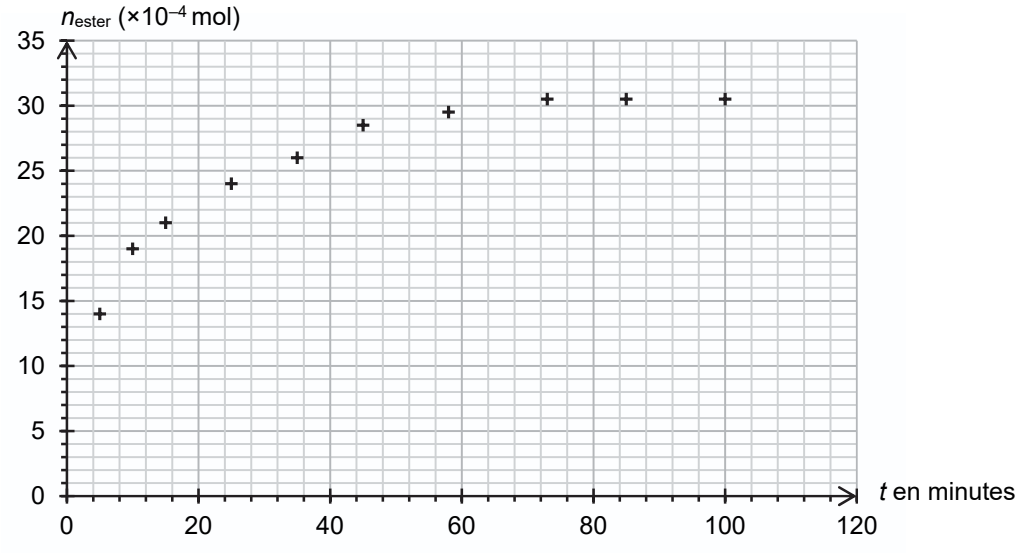


Figure 1. Courbe représentant l'évolution temporelle de n_{ester}

Q5. Exprimer la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de linalyle, notée v_{ester}, en fonction du volume V du milieu réactionnel et de n_{ester}.

Q6. Décrire, en justifiant, l'évolution de la vitesse volumique d'apparition de l'éthanoate de linalyle au cours du temps. Proposer un facteur cinétique à l'origine de cette évolution.

Le rendement de cette synthèse est faible. Afin de l'améliorer, il est possible d'envisager un montage permettant l'élimination de l'eau produite au cours de la réaction. Le système étant homogène, on admet que la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification s'écrit :

$$K = \frac{n(C_{12}H_{20}O_2)_{éq} \cdot n(H_2O)_{éq}}{n(C_2H_4O_2)_{éq} \cdot n(C_{10}H_{18}O)_{éq}}$$

où $n(X)_{éq}$ représente la quantité de matière de l'espèce X dans le milieu réactionnel à l'équilibre chimique.

Q7. Expliquer en quoi l'élimination de l'eau au cours de la synthèse permet d'améliorer le rendement.

2. Utilisation de l'anhydride éthanoïque pour la synthèse de l'éthanoate de linalyle

Données :

- propriétés physico-chimiques de différentes espèces chimiques :

Nom de l'espèce chimique	Anhydride éthanoïque	Linalol	Éthanoate de linalyle	Acide éthanoïque	Eau
Formule brute	$C_4H_6O_3$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{12}H_{20}O_2$	$C_2H_4O_2$	H_2O
Masse volumique $g \cdot mL^{-1}$	1,08	0,87	0,89	1,05	1,00
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	102	154	196	60	18
Solubilité dans l'eau	Bonne	Assez faible	Très faible	Très bonne	

L'éthanoate de linalyle peut également être synthétisé à partir d'anhydride éthanoïque et de linalol. Cette transformation est totale et peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$C_4H_6O_3(\ell) + C_{10}H_{18}O(\ell) \rightarrow C_{12}H_{20}O_2(\ell) + C_2H_4O_2(\ell)$$

On réalise la synthèse de l'éthanoate de linalyle en suivant les étapes du protocole décrites ci-dessous :

Étape n°1 :

- à la date $t = 0$, introduire 10 mL de linalol et 10 mL d'anhydride éthanoïque dans un ballon sec ;
- agiter et chauffer le mélange à l'aide d'un montage à reflux pendant une durée de 30 min.

Étape n°2 :

- verser doucement 30 mL d'eau distillée dans le ballon, par le sommet du réfrigérant. L'excès d'anhydride éthanoïque est alors totalement transformé en acide éthanoïque ;
- transvaser le contenu du ballon refroidi dans une ampoule à décanter et laisser décanter le mélange.

Étape n°3 :

- récupérer la phase organique et la traiter pour éliminer les impuretés restantes.

Q8. Indiquer, en justifiant, la nature et la position de la phase dans laquelle se trouve l'éthanoate de linalyle à la fin de l'étape n°2.

Pour vérifier la composition de la phase organique, on l'analyse à l'aide d'une chromatographie sur couche mince. Après révélation à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, on obtient le chromatogramme reproduit sur la figure 2.

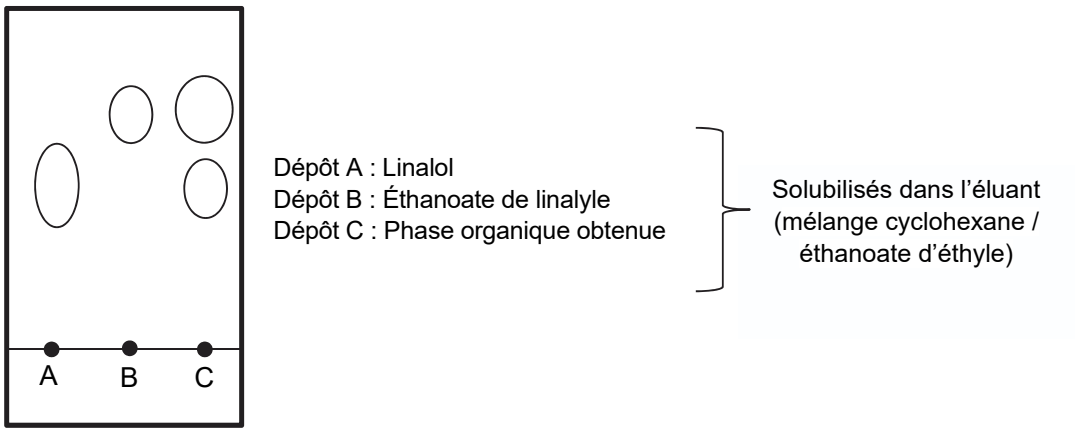
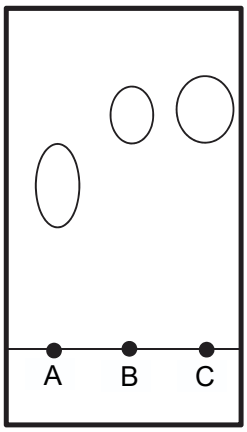


Figure 2. Reproduction du chromatogramme obtenu expérimentalement

Q9. Identifier, en justifiant, les espèces présentes dans la phase organique. Commenter.

La synthèse est réalisée une seconde fois en conservant l'ensemble des paramètres expérimentaux (température, durée de l'expérience, quantités de matière initiales), mais en ajoutant une très faible quantité d'un acide, l'APTS (acide paratoluènesulfonique), dans le ballon lors de l'étape 1. Le volume de la phase organique alors recueillie est de 9,4 mL et le chromatogramme obtenu est reproduit sur la figure 3.



Dépôt A : Linalol
Dépôt B : Éthanoate de linalyle
Dépôt C : Phase organique obtenue

Solubilisés dans l'éluant (mélange cyclohexane / éthanoate d'éthyle)

Figure 3. Chromatogramme obtenu expérimentalement après la deuxième synthèse

Q10. Déterminer l'intérêt de l'ajout d'APTS dans le milieu réactionnel.

Q11. Après avoir montré que le linalol est le réactif limitant dans la transformation chimique étudiée, calculer le rendement de la synthèse avec ajout d'APTS.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et doit être correctement présentée.

3. Synthèse et pouvoir moussant d'un savon - Dureté d'une eau

Données :

- la dureté de l'eau ou titre hydrotimétrique (TH) est essentiellement due à la présence d'ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}. Elle s'exprime en degré français (°f) et s'obtient par la relation :

$$TH = 10^4 \cdot [X^{2+}]$$

où $[X^{2+}]$ représente la somme des concentrations en quantité de matière des ions calcium et magnésium exprimées en $mol \cdot L^{-1}$;

- plage de valeurs du titre hydrotimétrique (TH) et qualificatif de l'eau associée :

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 30	30 à 40	plus de 40
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

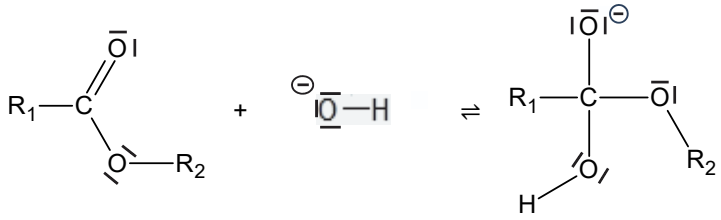
- électronégativité de quelques atomes :

Atome	C	O	H
Électronégativité	2,6	3,4	2,2

Formation d'un savon

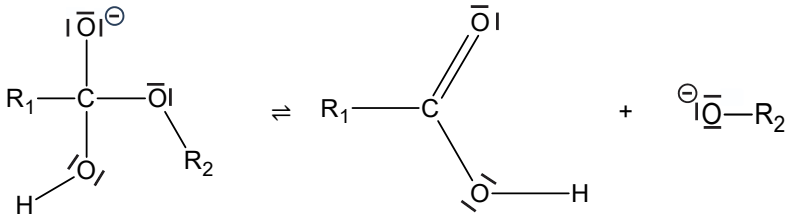
L'une des principales applications de l'hydrolyse basique d'un ester est la synthèse des savons. L'hydrolyse basique d'un ester est une transformation chimique, lente et totale, au cours de laquelle un alcool et un ion carboxylate sont obtenus par réaction entre un ester et un ion hydroxyde OH^-. Le mécanisme de cette réaction se décompose en trois étapes présentées ci-dessous, où R_1 et R_2 représentent des chaînes carbonées :

- Première étape :

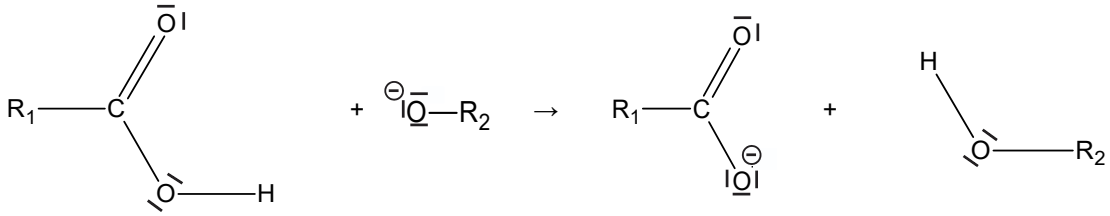


Ester Ion hydroxyde

- Deuxième étape :



- Troisième étape :



Ion carboxylate Alcool

Q12. Identifier, en justifiant à l'aide des électronégativités, le site accepteur d'électrons (site électrophile) de la molécule d'ester.

Q13. Recopier la première étape du mécanisme sur la copie, puis la compléter à l'aide de flèches courbes.

Q14. Indiquer, pour chacune des trois étapes, le type de réaction mise en jeu.

Dureté d'une eau et pouvoir moussant d'un savon

En présence d'ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}, les ions carboxylate présents dans un savon forment un précipité entraînant la diminution de son pouvoir moussant. La dureté de l'eau influe donc sur l'efficacité d'un savon.

On détermine la dureté d'une eau à l'aide d'un titrage colorimétrique des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, notés indifféremment X^{2+}, suivant le protocole expérimental décrit ci-dessous :

- introduire un volume V_{eau} = 50,00 mL d'eau à étudier dans un erlenmeyer (incertitude-type associée : u(V_{eau}) = 0,03 mL) ;
- ajouter 20 mL de solution tampon de pH = 10 et quelques gouttes d'un indicateur coloré ;
- doser la solution contenue dans l'erlenmeyer, par une solution aqueuse d'EDTA disodique (2 Na^+(aq) ; H_2Y^{2-}(aq)) de concentration $c = 5{,}00\times10^{-3}$ mol·L^{-1} (incertitude-type associée : u(c) = $0{,}06\times10^{-3}$ mol·L^{-1}).

Le volume à l'équivalence V_E = 17,6 mL est repéré par le changement de couleur de l'indicateur coloré. L'incertitude-type associée à ce volume est : u(V_E) = 0,1 mL.

Dans ces conditions, l'EDTA réagit avec les ions calcium et magnésium contenus dans l'eau selon l'équation support de titrage suivante :

$$X^{2+}(aq) + H_2Y^{2-}(aq) \rightarrow XY^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq)$$

Q15. Établir que la relation suivante est vérifiée à l'équivalence du titrage :

$$[X^{2+}] = \frac{c \cdot V_E}{V_{eau}}$$

Q16. Calculer la valeur du titre hydrotimétrique TH de l'eau étudiée, puis déterminer l'incertitude-type u(TH) associée à cette mesure, sachant que :

$$u(TH) = TH \cdot \sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eau})}{V_{eau}}\right)^2}$$

Q17. Comparer, en justifiant, le pouvoir moussant d'un savon dans l'eau titrée avec celui dans une eau dont la dureté serait de 30 °f.