Savon : parfum, synthèse et utilisation

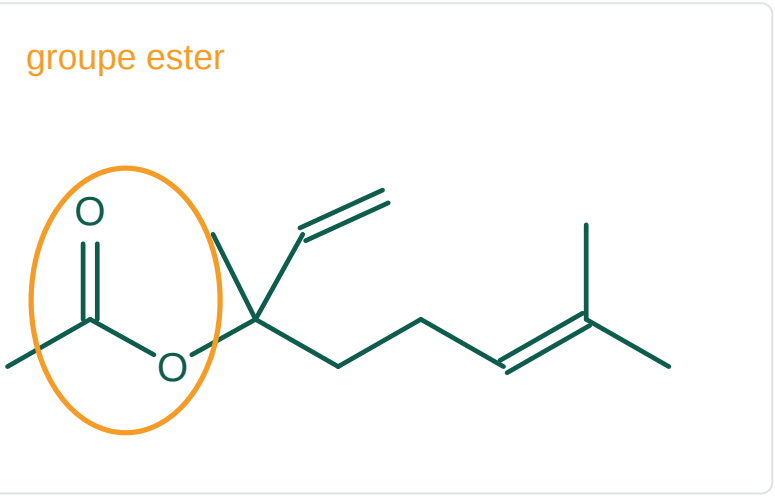
Bac 2025 Métropole Septembre Secours · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

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

Formule topologique : voir la figure. Chaque sommet ou extrémité de ligne brisée est un atome de carbone ; les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits ; les atomes d'oxygène sont écrits.

Le groupe entouré, $-COO-C$, est le groupe caractéristique ester.

Famille fonctionnelle : **ester**.



Q1 · Formule topologique de l'éthanoate de linalyle ; groupe caractéristique entouré

PIÈGE
Oublier une des deux doubles liaisons $C=C$ ou le méthyle porté par le carbone lié à l'oxygène. Vérifier le compte : 12 atomes de carbone, comme dans $C_{12}H_{20}O_2$.

MÉTHODE
Pour entourer un groupe ester : le carbone, l'oxygène doublement lié et l'oxygène simplement lié, rien de plus. Les doubles liaisons $C=C$ (famille des alcènes) ne sont pas demandées ici.

Q2 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide éthanoïque (acide du couple $C_2H_4O_2/C_2H_3O_2^-$) réagit avec l'ion hydroxyde (base du couple H_2O/HO^-) :

$$C_2H_4O_2\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_2H_3O_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Écrire $NaOH$ ou faire figurer Na^+ : l'ion sodium est spectateur. Une réaction support de titrage s'écrit avec une flèche simple (transformation totale).

Q3 Calculer, à l'aide de K_e, la concentration finale $[HO^-]_f$ dans le mélange, puis en déduire que $n_f(HO^-)$ vaut environ $2{,}2 \times 10^{-11}$ mol.

Données utiles $pH = 4{,}6$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$; $V_A = 50{,}0$ mL ; $V_B = 5{,}0$ mL

$[H_3O^+]_f = c^\circ \times 10^{-pH}$ et $K_e = \dfrac{[H_3O^+]_f \times [HO^-]_f}{(c^\circ)^2}$, donc

$$[HO^-]_f = \frac{K_e \times c^\circ}{10^{-pH}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14} \times 1}{10^{-4{,}6}} = 4{,}0 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

Dans le mélange de volume $V_A + V_B = 55{,}0\ mL = 55{,}0 \times 10^{-3}$ L :

$$n_f(HO^-) = [HO^-]_f \times (V_A + V_B) = 4{,}0 \times 10^{-10} \times 55{,}0 \times 10^{-3}$$

$[HO^-]_f = 4{,}0 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$ et $n_f(HO^-) = 2{,}2 \times 10^{-11}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Utiliser V_B seul ou laisser le volume en mL. Le volume du mélange est $V_A + V_B$, converti en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme K_e et V_B. On garde la valeur non arrondie de $[HO^-]_f$ dans la calculatrice pour le second calcul.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-4.6}} \approx 3.981072 \times 10^{-10}$

$\dfrac{1.0 \times 10^{-14}}{10^{-4.6}} \times 55.0 \times 10^{-3} \approx 2.189589 \times 10^{-11}$

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

Données utiles $c_B = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_B = 5{,}0$ mL ; $n_f(\mathrm{HO^-}) = 2{,}2 \times 10^{-11}$ mol (Q3)

Quantité introduite : $n_i(\mathrm{HO^-}) = c_B \times V_B = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 5{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol.

$$\frac{n_i(\mathrm{HO^-})}{n_f(\mathrm{HO^-})} = \frac{5{,}0 \times 10^{-5}}{2{,}2 \times 10^{-11}} = 2{,}3 \times 10^{6}$$

La quantité restante est environ deux millions de fois plus petite que la quantité introduite : $n_f(\mathrm{HO^-}) \ll n_i(\mathrm{HO^-})$. Le réactif limitant $\mathrm{HO^-}$ est quasiment entièrement consommé.

$n_f(\mathrm{HO^-}) \approx \dfrac{n_i(\mathrm{HO^-})}{2{,}3 \times 10^{6}}$: la transformation support du titrage est **totale**.

MÉTHODE
Une transformation est totale si le réactif limitant a pratiquement disparu à l'état final : $x_f \approx x_{max}$. Ici le taux d'avancement final vaut $1 - 4{,}4 \times 10^{-7}$, soit 1.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-2} \times 5.0 \times 10^{-3} \approx 5 \times 10^{-5}$

$\dfrac{5.0 \times 10^{-5}}{2.2 \times 10^{-11}} \approx 2272727$

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

La vitesse volumique d'apparition est la dérivée temporelle de la concentration $[\text{ester}] = \dfrac{n_{\text{ester}}}{V}$; le volume V étant constant :

$$v_{\text{ester}} = \frac{\mathrm{d}[\text{ester}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V} \times \frac{\mathrm{d}n_{\text{ester}}}{\mathrm{d}t}$$

PIÈGE
Mettre un signe « − » : il ne concerne que la vitesse de disparition d'un réactif. L'ester est un produit, sa vitesse d'apparition est positive.

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.

v_{ester} est proportionnelle à $\dfrac{\mathrm{d}n_{\text{ester}}}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n_{\text{ester}} = f(t)$ à la date considérée.

Sur la figure 1, la pente de la courbe est forte au début, diminue progressivement, puis devient nulle à partir de 70 min environ (palier à $30{,}5 \times 10^{-4}$ mol).

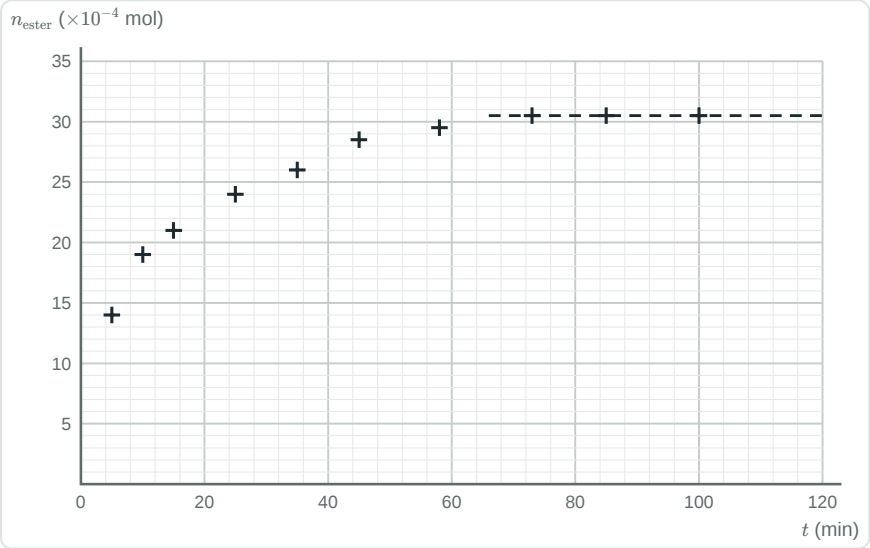
La vitesse volumique d'apparition de l'ester diminue donc au cours du temps, jusqu'à s'annuler lorsque l'état final est atteint.

Facteur cinétique : la concentration des réactifs. Elle diminue au fur et à mesure que l'acide éthanoïque et le linalol sont consommés, ce qui ralentit la transformation.

> v_{ester} **diminue** au cours du temps puis s'annule ; facteur cinétique : la **concentration des réactifs**.

PIÈGE
Citer la température : c'est bien un facteur cinétique, mais elle ne varie pas pendant l'expérience et n'explique donc pas cette évolution.

COMPRENDRE
Au palier, la vitesse d'apparition est nulle alors qu'il reste des réactifs : la transformation n'est pas totale, l'état final est un état d'équilibre.



Q6 · Figure 1 du sujet : les points se resserrent verticalement puis s'alignent sur un palier

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

Le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \dfrac{n(\mathrm{C_{12}H_{20}O_2}) \times n(\mathrm{H_2O})}{n(\mathrm{C_2H_4O_2}) \times n(\mathrm{C_{10}H_{18}O})}$. À l'équilibre, $Q_r = K$.

Éliminer l'eau fait diminuer $n(\mathrm{H_2O})$, donc Q_r : on a alors $Q_r < K$.

Le système évolue spontanément dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, pour tendre à nouveau vers $Q_r = K$. Tant que l'eau est éliminée, l'équilibre n'est pas atteint et la transformation se poursuit dans le sens direct.

> En éliminant l'eau, Q_r reste inférieur à K : la quantité d'ester formée augmente, donc le rendement aussi.

PIÈGE
Écrire que « K augmente ». La constante d'équilibre ne dépend que de la température : c'est Q_r qui est modifié, pas K.

MÉTHODE
Déplacement d'équilibre : 1) écrire Q_r ; 2) dire comment l'opération le modifie ; 3) comparer à K ; 4) conclure sur le sens d'évolution ($Q_r < K$: sens direct).

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.

Données utiles solubilité de l'éthanoate de linalyle dans l'eau : très faible ; masses volumiques : ester $0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, linalol $0{,}87\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, eau $1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, acide éthanoïque $1{,}05\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Nature : l'éthanoate de linalyle est très peu soluble dans l'eau, il se trouve donc dans la phase organique. La phase aqueuse contient l'eau et l'acide éthanoïque, très soluble dans l'eau.

Position : la masse volumique de l'ester ($0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) est inférieure à celle de la phase aqueuse (au moins $1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, celle de l'eau). La phase la moins dense surnage.

L'éthanoate de linalyle est dans la **phase organique**, qui est la **phase supérieure** dans l'ampoule à décanter.

PIÈGE
Donner la position sans comparer les masses volumiques, ou la nature sans citer la solubilité : chaque réponse demande sa justification, tirée du tableau.

Q9 Identifier, en justifiant, les espèces présentes dans la phase organique à partir du chromatogramme de la figure 2. Commenter.

Le dépôt C (phase organique) donne deux taches : le mélange contient deux espèces révélées.

- La tache la plus haute est à la même hauteur que celle du dépôt B : c'est l'éthanoate de linalyle.
- La tache la plus basse est à la même hauteur que celle du dépôt A : c'est le linalol.

Commentaire : l'ester a bien été synthétisé, mais il reste du linalol. Or la transformation est totale et le linalol est le réactif limitant : il aurait dû disparaître. La transformation, lente, n'est donc pas terminée au bout de 30 min, et le produit obtenu n'est pas pur.

La phase organique contient de l'**éthanoate de linalyle** et du **linalol** qui n'a pas réagi : la transformation n'est pas terminée.

COMPRENDRE
Le caractère limitant du linalol est démontré à la question Q11. Sans lui, on conclut simplement que le produit n'est pas pur.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : une tache par espèce révélée ; deux taches à la même hauteur (même rapport frontal), dans le même éluant et sur la même plaque, correspondent à la même espèce.

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

Sur la figure 3, le dépôt C ne donne plus qu'une seule tache, à la hauteur de celle de l'éthanoate de linalyle (dépôt B) : il n'y a plus de linalol dans la phase organique.

Avec la même température, la même durée et les mêmes quantités initiales, la transformation est cette fois terminée au bout de 30 min : elle est plus rapide en présence d'APTS.

L'APTS, introduit en très faible quantité et absent de l'équation de la réaction, est un catalyseur.

L'APTS **catalyse** la réaction : il l'accélère, l'état final est atteint en 30 min et l'ester obtenu ne contient plus de linalol.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur « augmente le rendement » d'une transformation totale. Il ne modifie pas l'état final : il permet de l'atteindre plus vite.

Q11 Montrer que le linalol est le réactif limitant, puis calculer le rendement de la synthèse avec ajout d'APTS.

Données utiles linalol : $V = 10$ mL, $\rho = 0{,}87\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 154\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; anhydride éthanoïque : $V = 10$ mL, $\rho = 1{,}08\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 102\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ester : $V_{\text{org}} = 9{,}4$ mL, $\rho = 0{,}89\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 196\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réactif limitant. Pour un liquide, $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho \times V}{M}$.

$$n_i(\text{linalol}) = \frac{0{,}87 \times 10}{154} = 5{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_i(\text{anhydride}) = \frac{1{,}08 \times 10}{102} = 1{,}1 \times 10^{-1}\ \text{mol}$$

Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 et $n_i(\text{linalol}) < n_i(\text{anhydride})$: le linalol est le réactif limitant.

Quantité maximale d'ester. La transformation est totale et il se forme une mole d'ester par mole de linalol consommée : $n_{max} = n_i(\text{linalol}) = 5{,}6 \times 10^{-2}$ mol.

Quantité d'ester obtenue. D'après la figure 3, la phase organique ne contient que l'éthanoate de linalyle :

$$n_{exp} = \frac{\rho_{\text{ester}} \times V_{\text{org}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{0{,}89 \times 9{,}4}{196} = 4{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Rendement.

$$\eta = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{4{,}27 \times 10^{-2}}{5{,}65 \times 10^{-2}} = 0{,}76$$

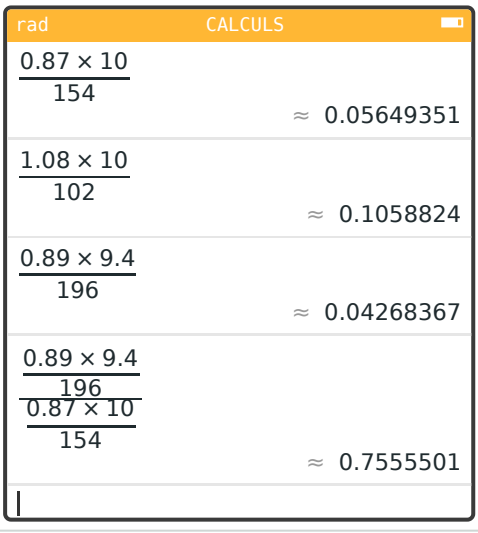
Le linalol est limitant ($5{,}6 \times 10^{-2}\ \text{mol} < 1{,}1 \times 10^{-1}\ \text{mol}$) et le rendement vaut $\eta = 0{,}76$, soit **76 %**.

PIÈGE
Comparer les volumes (10 mL chacun) ou les masses pour trouver le réactif limitant : seules les quantités de matière, rapportées aux nombres stœchiométriques, se comparent.

COMPRENDRE
Le rendement est calculé avec les valeurs non arrondies. Le calcul n'a de sens que parce que la CCM de la figure 3 montre un ester sans linalol : sans APTS, les 9,4 mL seraient un mélange.

MÉTHODE
Rendement : 1) quantités initiales ; 2) réactif limitant ; 3) quantité maximale de produit ; 4) quantité obtenue ; 5) rapport des deux, inférieur à 1.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles électronégativités : $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}6$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$; $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}2$

L'oxygène est plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}6$) : les liaisons $\mathrm{C{=}O}$ et $\mathrm{C{-}O}$ sont polarisées, les électrons de liaison sont attirés vers les atomes d'oxygène.

L'atome de carbone du groupe ester, lié à deux atomes d'oxygène, porte donc une charge partielle positive δ^+ : il est pauvre en électrons.

Le site électrophile est l'**atome de carbone du groupe ester** (celui lié aux deux atomes d'oxygène), porteur d'une charge partielle δ^+.

PIÈGE
Désigner un atome d'oxygène : avec ses doublets non liants et sa charge partielle δ^-, c'est un site donneur d'électrons, pas un accepteur.

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

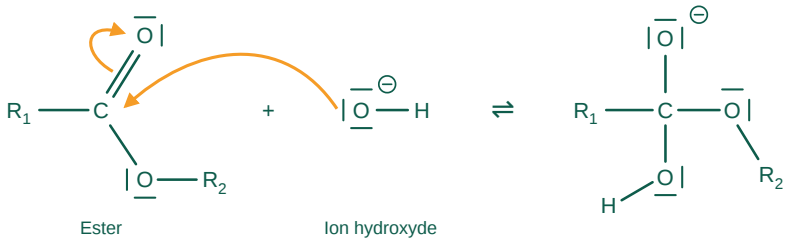
Deux flèches courbes, chacune partant d'un doublet d'électrons et pointant vers l'atome qui le reçoit (voir la figure) :

- une flèche part d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde (site donneur) et pointe vers l'atome de carbone du groupe ester (site accepteur) : la liaison $\mathrm{C{-}O}$ se forme ;
- une flèche part de la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ et pointe vers l'atome d'oxygène de cette liaison : un doublet liant devient un doublet non liant, l'oxygène porte alors la charge négative.

Première étape complétée par **deux flèches courbes** : doublet non liant de $\mathrm{HO^-}$ vers C ; doublet de $\mathrm{C{=}O}$ vers O.

PIÈGE
Tracer la flèche du carbone vers l'ion hydroxyde. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du site donneur.

MÉTHODE
Vérifier avec le produit : chaque liaison formée ou rompue et chaque charge apparue doit correspondre à une flèche. Le carbone garde quatre liaisons, d'où la seconde flèche.



Q13 · Première étape complétée : les flèches courbes sont en orange

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

- Première étape : deux réactifs s'assemblent en une seule espèce, une double liaison devient simple : c'est une addition.
- Deuxième étape : une espèce se scinde en deux, une double liaison $\mathrm{C{=}O}$ se reforme : c'est une élimination.
- Troisième étape : un ion $\mathrm{H^+}$ est transféré de l'acide carboxylique à l'ion $\mathrm{R_2{-}O^-}$: c'est une réaction acide-base.

Étape 1 : **addition** ; étape 2 : **élimination** ; étape 3 : **réaction acide-base**.

COMPRENDRE
Le bilan des étapes 1 et 2 est une substitution (HO remplace $\mathrm{OR_2}$). La troisième étape, écrite avec une flèche simple, est totale : c'est elle qui rend l'hydrolyse basique totale.

Q15 Établir que la relation $[\mathrm{X}^{2+}] = \dfrac{c \times V_E}{V_{\text{eau}}}$ est vérifiée à l'équivalence du titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage $\mathrm{X}^{2+}(\mathrm{aq}) + \mathrm{H_2Y}^{2-}(\mathrm{aq}) \longrightarrow \mathrm{XY}^{2-}(\mathrm{aq}) + 2\,\mathrm{H}^+(\mathrm{aq})$:

$$\frac{n_i(\mathrm{X}^{2+})}{1} = \frac{n_E(\mathrm{H_2Y}^{2-})}{1}$$

avec $n_i(\mathrm{X}^{2+}) = [\mathrm{X}^{2+}] \times V_{\text{eau}}$ (quantité initialement présente dans la prise d'essai) et $n_E(\mathrm{H_2Y}^{2-}) = c \times V_E$ (quantité versée à l'équivalence).

Donc $[\mathrm{X}^{2+}] \times V_{\text{eau}} = c \times V_E$.

$$\boxed{[\mathrm{X}^{2+}] = \frac{c \times V_E}{V_{\text{eau}}}}$$

PIÈGE
Faire intervenir les 20 mL de solution tampon. Ils diluent le mélange mais ne changent pas la quantité d'ions X^{2+} apportée par les 50,00 mL d'eau.

Q16 Calculer la valeur du titre hydrotimétrique TH de l'eau étudiée, puis déterminer l'incertitude-type $u(\mathrm{TH})$ associée à cette mesure.

Données utiles $c = 5{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $u(c) = 0{,}06 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 17{,}6$ mL, $u(V_E) = 0{,}1$ mL ; $V_{\text{eau}} = 50{,}00$ mL, $u(V_{\text{eau}}) = 0{,}03$ mL ; $\mathrm{TH} = 10^4 \times [\mathrm{X}^{2+}]$

$$[\mathrm{X}^{2+}] = \frac{c \times V_E}{V_{\text{eau}}} = \frac{5{,}00 \times 10^{-3} \times 17{,}6}{50{,}00} = 1{,}76 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$\mathrm{TH} = 10^4 \times [\mathrm{X}^{2+}] = 10^4 \times 1{,}76 \times 10^{-3} = 17{,}6\ ^\circ\mathrm{f}$$

Incertitude-type :

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

$$u(\mathrm{TH}) = 17{,}6 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{17{,}6}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{50{,}00}\right)^2} = 0{,}23\ ^\circ\mathrm{f}$$

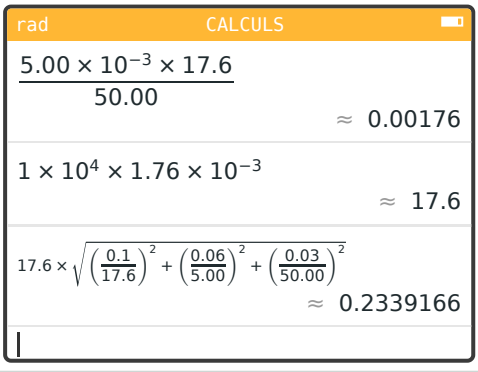
On arrondit l'incertitude-type par excès à un chiffre significatif : $u(\mathrm{TH}) = 0{,}3\ ^\circ\mathrm{f}$.

$$\boxed{\mathrm{TH} = 17{,}6\ ^\circ\mathrm{f} \text{ avec } u(\mathrm{TH}) = 0{,}3\ ^\circ\mathrm{f}}$$

PIÈGE
Convertir un seul des deux volumes en litres. Dans le rapport V_E/V_{eau}, les deux volumes restent en mL ; de même $u(c)$ et c partagent le facteur 10^{-3}.

COMPRENDRE
L'incertitude s'écrit avec un chiffre significatif, arrondie par excès, et la valeur mesurée s'arrête au même rang : 17,6 et 0,3, au dixième. Le terme dominant est celui de la concentration c.

À LA CALCULATRICE



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.

Données utiles $\mathrm{TH} = 17{,}6\ ^\circ\mathrm{f}$, $u(\mathrm{TH}) = 0{,}3\ ^\circ\mathrm{f}$ (Q16) ; eau moyennement dure : 15 à 30 °f

L'eau titrée a un titre hydrotimétrique de $17{,}6\ ^\circ\mathrm{f}$: elle est moyennement dure. Compte tenu de l'incertitude-type ($0{,}3\ ^\circ\mathrm{f}$), ce titre est nettement inférieur à $30\ ^\circ\mathrm{f}$.

Comme $\mathrm{TH} = 10^4 \times [\mathrm{X}^{2+}]$, l'eau titrée contient moins d'ions calcium et magnésium que l'eau à $30\ ^\circ\mathrm{f}$ (environ 1,7 fois moins). Ces ions forment un précipité avec les ions carboxylate du savon, ce qui diminue son pouvoir moussant : moins il y en a, moins il se forme de précipité.

Le savon **mousse mieux dans l'eau titrée** ($17{,}6\ ^\circ\mathrm{f}$) que dans l'eau à $30\ ^\circ\mathrm{f}$, plus dure.

COMPRENDRE

Les ions carboxylate engagés dans le précipité ne sont plus disponibles pour faire mousser et laver : dans une eau dure, il faut davantage de savon pour le même effet.

À LA CALCULATRICE

