

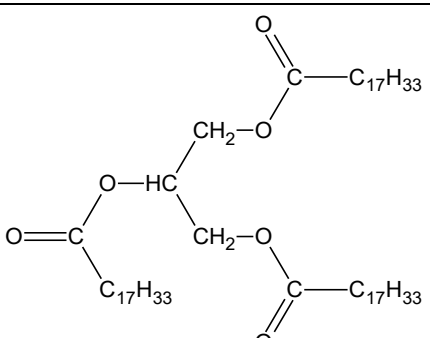

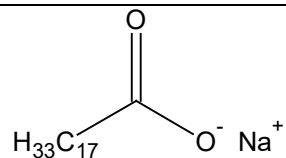
EXERCICE 3 - UN SAVON FAIT MAISON (5 points)

Le savon est un produit d'hygiène connu depuis l'Antiquité. Concurrencé de nos jours par les savons liquides, le savon solide reste très utilisé pour se laver les mains et peut être fabriqué à la maison. La transformation chimique qui en permet la fabrication est la saponification : un corps gras, comme l'huile d'olive, est hydrolysé en milieu basique pour former le savon et du glycérol.

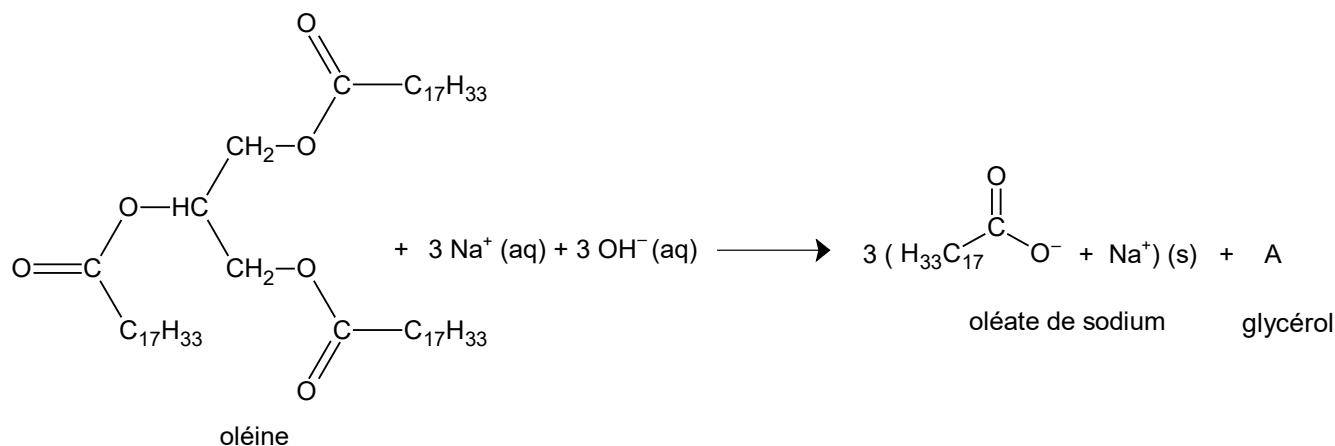
L'objectif de cet exercice est d'analyser un protocole de saponification à froid proposé par un site internet et de le comparer à un protocole de saponification artisanale historique.

Données :

- dans tout l'exercice, on considère que l'huile d'olive est uniquement constituée d'oléine ;
- masse volumique de l'huile d'olive : $\rho = 0,91 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- caractéristiques des espèces chimiques utilisées :

Nom	Formule	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'eau salée	Pictogramme de sécurité
Oléine		884	insoluble	insoluble	-
Hydroxyde de sodium	$(\text{Na}^+ ; \text{OH}^-)$	40	très soluble	très soluble	
Glycérol (molécule A)	voir question Q2	92	très soluble	très soluble	-
Oléate de sodium		304	moyennement soluble	insoluble	-

- la saponification de l'oléine est considérée comme totale. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est donnée ci-dessous :



1. Un savon surgras fait maison

Q1. Nommer la famille chimique à laquelle appartient la molécule d'oléine et préciser son groupe caractéristique.

Q2. Donner la formule brute du glycérol, noté A dans l'équation de saponification de l'oléine.

On donne sur la figure 1 ci-dessous la formule topologique de l'ion oléate, qui possède des propriétés lavantes. Cette molécule est amphiphile : elle possède une partie hydrophile, entourée sur la figure 1, et une partie lipophile qui correspond à la chaîne carbonée. Une représentation schématique de cette molécule est également donnée sur la figure 1.

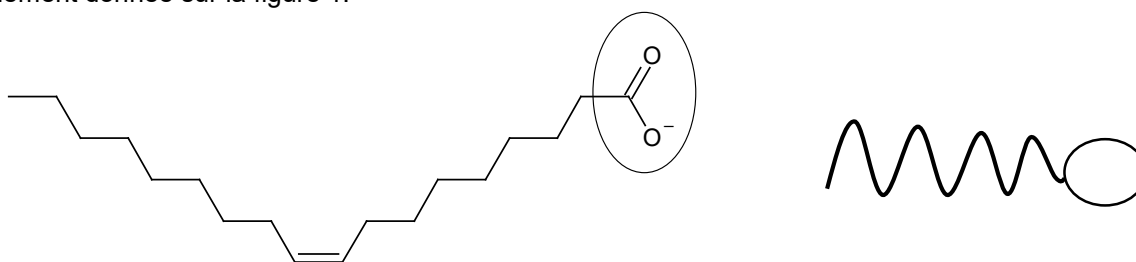
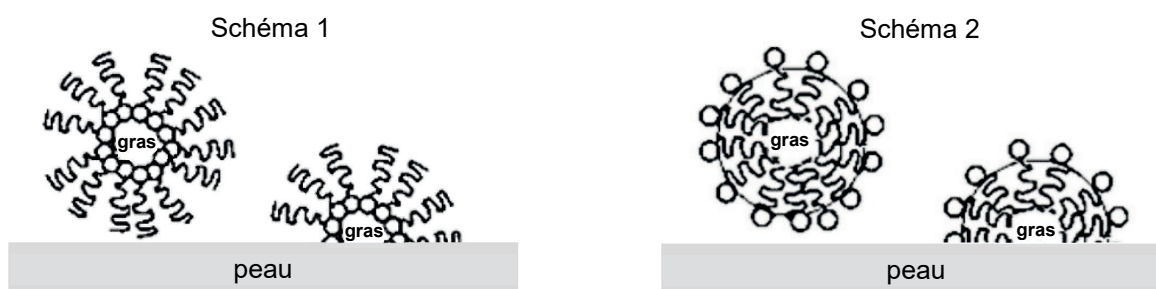


Figure 1. Formule topologique et représentation schématique de l'ion oléate

Q3. Choisir parmi les deux schémas ci-dessous, celui qui illustre les propriétés lavantes des savons. Justifier ce choix.



On donne ci-dessous un protocole de fabrication d'un savon à base d'huile d'olive élaboré à partir d'un site internet :

- introduire 50 mL d'eau dans un bécher et ajouter très doucement 25 g d'hydroxyde de sodium solide en agitant régulièrement jusqu'à dissolution complète ;
- verser doucement 220 mL d'huile d'olive en agitant pendant une heure pour obtenir une pâte épaisse ;
- couler la pâte dans un moule, recouvrir hermétiquement de film alimentaire ;
- après 48 h, démouler le solide et laisser à l'air libre au moins 6 semaines pour obtenir le savon.

Ce protocole est accompagné d'une consigne importante : « la saponification est dangereuse et nécessite de porter une blouse, des lunettes de protection et des gants ».

Q4. Déterminer la concentration en quantité de matière de la solution d'hydroxyde de sodium préparée dans la première étape du protocole en supposant que la dissolution s'effectue sans variation de volume. Commenter.

Q5. Indiquer, en justifiant, l'évolution attendue du pH du milieu au cours de la fabrication du savon.

Q6. Déterminer la masse restante d'oléine à l'état final. On peut par exemple s'appuyer sur un tableau d'avancement.

On appelle surgraissage le pourcentage en masse d'huile non saponifiée lors de la fabrication du savon. La plupart des savons ont un surgraissage compris entre 5 % et 10 %.

Q7. Déterminer le surgraissage du savon obtenu par cette méthode.

2. Fabrication artisanale du savon

Le procédé historique de fabrication du savon de Marseille est décrit dans le *Traité complet de la fabrication des savons* écrit par G. Eugène Lormé en 1859.

On donne ci-dessous les étapes décrites dans le traité :

- le mélange d'un excès de soude et d'huile d'olive est porté à ébullition pendant une dizaine d'heures ;
- de l'eau salée est ajoutée au milieu réactionnel (relargage) ;
- de la soude est ajoutée au savon très chaud pour qu'il gagne en consistance et en pureté, puis il est lavé plusieurs fois à l'eau, le savon est enfin laissé à l'air libre plusieurs semaines pour sécher.

Q8. Expliquer, en utilisant les données, l'intérêt du relargage.

Q9. Identifier dans le protocole de la partie ci-dessus, la stratégie choisie permettant d'optimiser le procédé par rapport à celle de la fabrication maison du savon de la partie 1.

On donne ci-dessous la copie d'un extrait du *Traité complet de la fabrication des savons* et son adaptation.

➤ Extrait :

En opérant dans de bonnes conditions, c'est-à-dire en employant l'huile d'olive à fabrique la plus pure et la plus blanche, ainsi que les meilleures qualités de soude douce artificielle, les 1,000 kilogrammes d'huile que nous avons pris pour base de notre opération donnent en moyenne :

Savon blanc très-pur. . . 1,300 à 1,350

Ainsi, on voit par ces chiffres que 1,000 kilogrammes d'huile d'olive ne produisent, comme maximum, que 1,350 kilogrammes de savon épuré

Ce « savon épuré » a pour composition massique :

	% massique moyen
oléate de sodium	50,2
hydroxyde de sodium	4,6
eau	45,2
total	100,0

Q10. Après avoir calculé la masse d'oléate de sodium présente dans le « savon épuré », déterminer le rendement maximal de la fabrication du savon obtenu par le procédé artisanal.

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.

Un savon fait maison

Q1. Triester, le groupe est le groupe carboxyle

Q2. Glycerol: $C_3H_8O_3$

Q3. Schéma: La partie lipophile de l'ion oléate a une affinité avec les molécules apolaires comme les graisses.

Q4. $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{25g}{40g \cdot mol^{-1} \times 50 \cdot 10^{-3}} = 12,5 \cdot mol \cdot L^{-1}$$

concentration très élevée

Q5. Les ions OH^- sont consommés: le pH va ~~croître~~ diminuer (le milieu s'acidifie)

Q6. oléine + 3 $Na^+; OH^- \rightarrow 3$ oléate + 3 Na^+ + A

E.I.	0,226	0,625	0	0	0
E.F.	$0,226 - xP$	$0,625 - 3xP = 0$	$3xP$	$3xP$	xP

à l'E.I. $n(\text{oléine}) = \frac{\rho(\text{oléine}) \cdot V(\text{oléine})}{M(\text{oléine})} = \frac{0,91g \cdot mL^{-1} \times 220 mL}{884} = 2,26 \cdot 10^{-1} mol$

$$n(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{25}{40} = 6,25 \cdot 10^{-1} mol$$

Réactif limitant: $0,226 mol = \frac{n(\text{oléine})}{1} > \frac{n(NaOH)}{3} = 0,208 mol. = x_{max} = xP$

NaOH est limitant

↑
réaction totale

à l'E.F. $n(\text{oléine}) = 0,226 - xP = 1,77 \cdot 10^{-2} mol$

$$m(\text{oléine}) = n \times M = 1,77 \cdot 10^{-2} \times 884 = \underline{\underline{15,6g}}$$

Q7. $\% = \frac{15,6g}{0,91g \cdot mL^{-1} \times 220 mL} = \frac{15,6g}{200,2g} = \underline{\underline{7,8\%}}$

Q8. Le relargage (ajout de sel) rend l'oléate de sodium insoluble dans l'eau. Cette opération permet donc de séparer, par floculation, 2 phases, l'une liquide, l'autre solide. Elle permet de récupérer tous les ions oléate présent dans l'eau.

Q9. Ici la soude est introduite en excès.

Q10 • $m(\text{huile initiale}) = 1000 \text{ kg}$
 $n(\text{huile initiale}) = \frac{m}{M} = \frac{1000 \cdot 10^3}{884} = 1,13 \cdot 10^3 \text{ mol.}$

• $m(\text{savon}) = 1350 \text{ kg}$

$m(\text{savon}) = 1350 \times \frac{50,2}{100} = \cancel{2,69 \cdot 10^3} \text{ } \underline{667,7 \text{ kg}}$

$\left[n(\text{oléate}) = \frac{m}{M} = \frac{667,7 \cdot 10^3}{304} = \cancel{2,2 \cdot 10^3} \text{ mol.} \right]$

• d'après le tableau de Q6. ~~oléate~~

$n(\text{produit si réaction totale}) = 3 \times \text{maxi} = 3 \times n(\text{huile initiale}) = \cancel{3,39} \cdot 10^3 \text{ mol.}$
↑
réactif limitant

soit $m(\text{produit si réaction totale}) = 3 \times 1,13 \cdot 10^3 \times 304 = \underline{1031 \text{ kg}}$

• rendement: $r = \frac{m(\text{produit obtenu})}{m(\text{produit si réaction totale})} \times 100 = \frac{667,7}{1031} \times 100 = \underline{65\%}$

EXERCICE I – LE MIEL ET LES ABEILLES (9 points)

Les abeilles sont capables de communiquer entre elles pour repérer les sources de nourriture et les sources de danger. Elles récoltent le nectar des fleurs pour le transformer en miel. Les miels vendus dans le commerce sont régulièrement analysés pour détecter d'éventuelles fraudes.

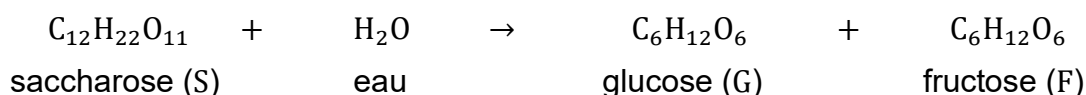
Les parties A, B et C de l'exercice sont indépendantes.

Partie A : Du nectar au miel

Les abeilles utilisent le nectar présent dans les fleurs pour fabriquer leur miel. Le nectar est aspiré par la trompe de la butineuse, puis il est emmagasiné dans son jabot où il est transformé en raison de l'absorption d'eau et de l'apport de salive riche en invertase. De retour à la ruche, la butineuse régurgite le contenu de son jabot aux ouvrières qui poursuivent la transformation dans leurs propres jabots.

Lors de cette transformation, le saccharose présent dans le nectar réagit avec l'eau pour former du glucose et du fructose qui sont les principaux constituants du miel. La molécule d'eau « casse » la molécule de saccharose en deux. On parle d'hydrolyse du saccharose. Cette transformation chimique est une transformation totale.

L'équation de la réaction d'hydrolyse est la suivante :



La température à l'intérieur de la ruche reste égale à 35 °C.

On se propose de déterminer l'ordre de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

À température constante, à $pH = 5$ constant, on mélange du saccharose avec de l'eau (sans invertase) et on suit l'évolution de la concentration du saccharose en fonction du temps. On obtient le graphique représenté sur la **figure 1**. $[S]$ désigne la concentration en saccharose à l'instant t :

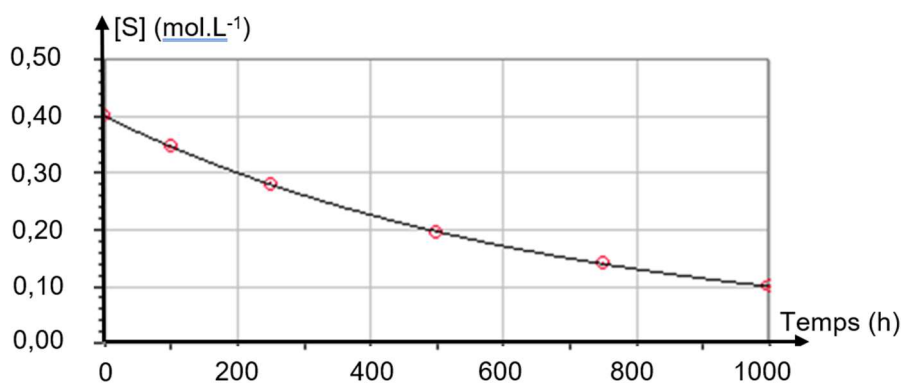


Figure 1 : Graphique représentant l'évolution de la concentration $[S]$ en fonction du temps.

Source : dlecorgnechimie.fr

A.1. Justifier en quoi la transformation chimique peut être considérée comme lente.

A.2. En utilisant la **figure 1**, déterminer la concentration initiale en saccharose $[S]_0$.

A.3. Estimer, en expliquant la démarche, la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

A.4. Définir la vitesse volumique de disparition v_{disp} du saccharose en fonction de la concentration en saccharose $[S]$.

A.5. Indiquer, en justifiant qualitativement, comment varie la vitesse de disparition du saccharose au cours du temps.

On fait l'hypothèse que l'hydrolyse du saccharose suit une loi de vitesse d'ordre 1. Dans ce cas, on montre que la concentration en saccharose $[S]$ vérifie la relation $\ln[S] = -k \times t + \ln[S]_0$ avec t le temps (en h), k la constante de vitesse à la température de l'expérience (en h^{-1}) et $\ln[S]_0$ le logarithme népérien de la concentration initiale en saccharose (sans unité).

Les valeurs de $\ln[S]$ ont été calculées puis modélisées par la fonction $\ln[S] = -k \times t + \ln[S]_0$ à l'aide d'un programme Python. On obtient alors le graphique représenté sur la **figure 2**.

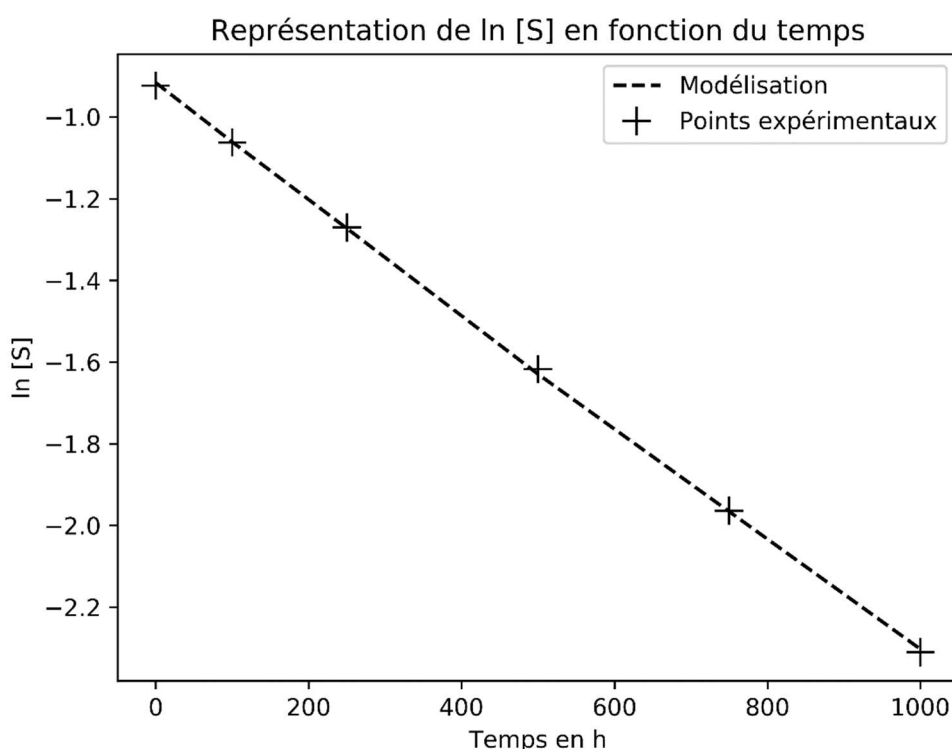
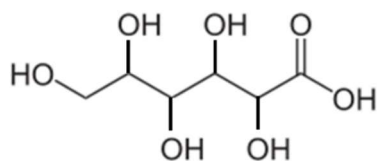


Figure 2 : Graphique représentant les données expérimentales et la modélisation.

A.6. À partir de la modélisation représentée sur la **figure 2**, justifier que l'hypothèse de la cinétique d'ordre 1 est validée.

Partie B : Mesure de l'acidité libre d'un miel de châtaignier

Le miel de châtaignier est majoritairement constitué de sucres (77 %) et d'eau (19 %) et son pH est égal à 4,5. Le principal acide présent dans le miel est l'acide gluconique dont la formule topologique est :



Par souci de simplification, on considèrera que l'acide gluconique est le seul acide présent dans le miel.

La teneur en acidité libre d'un miel s'exprime en milli-équivalents d'acide par kg de miel (mEq/kg). Elle correspond à la quantité de matière en mmol d'acide gluconique présent dans 1,0 kg de miel. Pour respecter la réglementation européenne, l'acidité libre d'un miel ne doit pas dépasser 50 mEq/kg.

Données :

- Couple acido-basique acide gluconique / ion gluconate :
 $C_5H_{11}O_5COOH(aq) / C_5H_{11}O_5COO^-(aq)$
- Constante d'acidité du couple acide gluconique / ion gluconate en solution aqueuse à 25 °C :
 $pK_a = 3,3$.

Protocole pour mesurer l'acidité libre du miel :

- Préparer un bécher avec 50,0 mL de solution aqueuse contenant 5,00 g de miel.
- Remplir la burette graduée avec la solution titrante d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration $C_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Placer la sonde pH -métrique dans le bécher et mettre en marche l'agitateur magnétique.
- Tracer la courbe représentant le pH en fonction du volume de la solution titrante.

On obtient le graphique suivant :

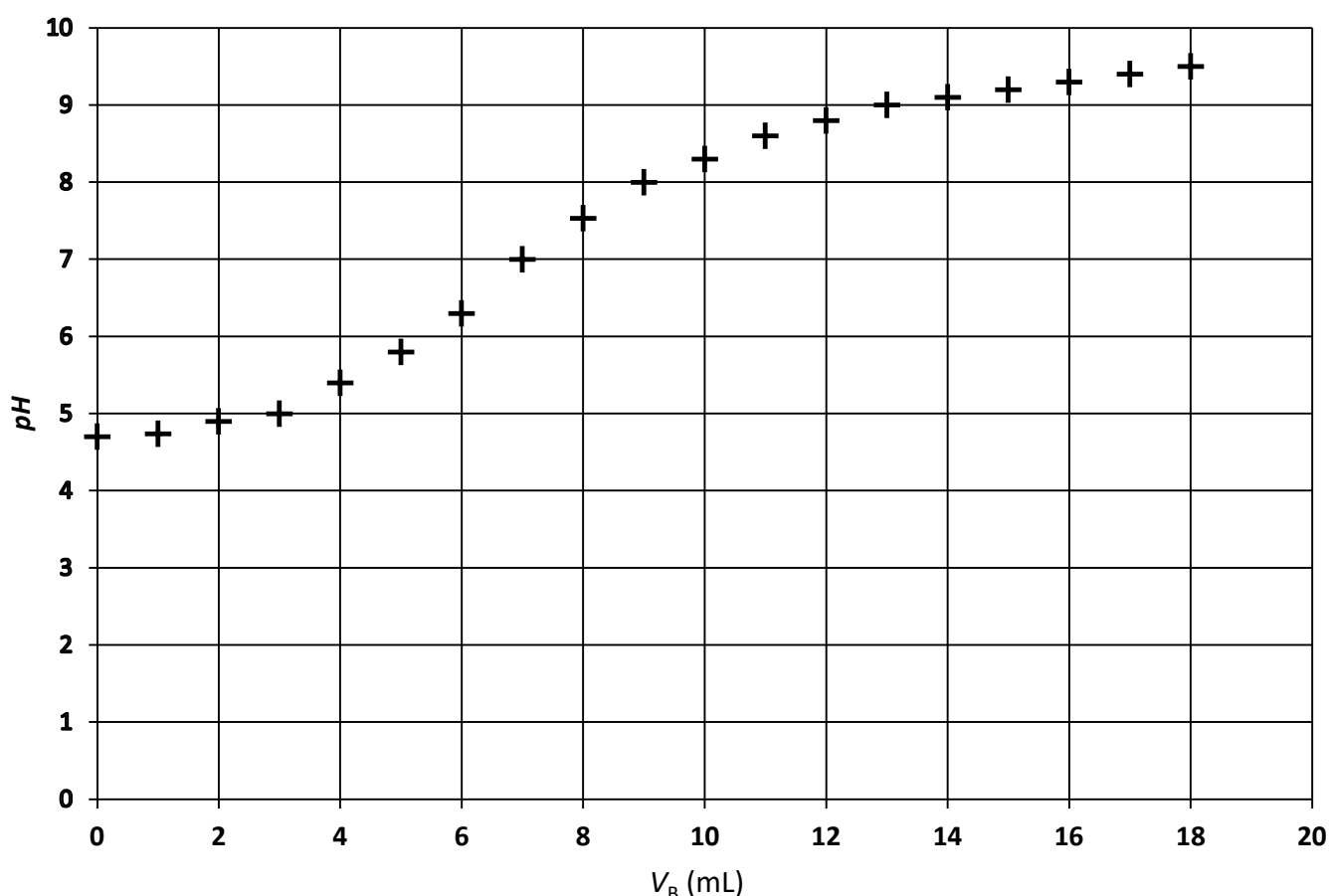


Figure 3 : Graphique représentant l'évolution du pH de la solution titrée en fonction du volume V_B de solution titrante versé.

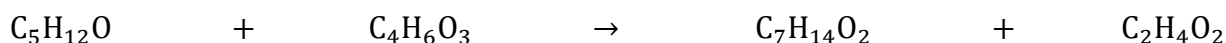
- B.1.** Donner la définition d'un acide selon Brönsted.
- B.2.** Si on considère que l'acide gluconique est le seul acide présent dans le miel, écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- B.3.** Définir l'équivalence d'un titrage.
- B.4.** Déterminer si le miel de châtaignier respecte la réglementation européenne.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche. Toute démarche, même non aboutie, sera valorisée.

Partie C : Phéromone d'attaque de l'abeille

Pour transmettre un message chimique, les abeilles émettent des substances chimiques aux odeurs particulières, appelées phéromones. La phéromone d'attaque est l'éthanoate de 3-méthylbutyle qui est produite par des cellules bordant la poche à venin.

L'éthanoate de 3-méthylbutyle peut être synthétisé en laboratoire à partir du 3-méthylbutan-1-ol et de l'anhydride éthanoïque. La transformation chimique correspondante est modélisée par l'équation bilan ci-dessous :



3-méthylbutan-1-ol **Anhydride éthanoïque** **Ethanoate de 3-méthylbutyle** **acide éthanoïque**

Protocole : Pour obtenir l'éthanoate de 3-méthylbutyle, on chauffe à reflux un volume $V_1 = 9,9$ mL de 3-méthylbutan-1-ol avec un volume $V_2 = 8,6$ mL d'anhydride éthanoïque, en présence d'acide sulfurique. Après séparation et rinçage, on obtient une quantité de matière finale d'éthanoate de 3-méthylbutyle $n_f = 7,4 \times 10^{-2}$ mol.

Données :

Espèces chimiques	Masse molaire (g · mol⁻¹)	Masse volumique ρ (g · mL⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau
3-méthylbutan-1-ol	88,1	0,81	128	Très peu soluble
Anhydride éthanoïque	102,1	1,08	139	Très soluble
Éthanoate de 3-méthylbutyle	130,2	0,87	142	Très peu soluble

- C.1.** Justifier le double intérêt du chauffage à reflux.
- C.2.** À l'aide du protocole et des données, vérifier que la quantité de matière initiale du 3-méthylbutan-1-ol est $n_1 = 9,1 \times 10^{-2}$ mol et que la quantité de matière initiale d'anhydride éthanoïque est $n_2 = 9,1 \times 10^{-2}$ mol.
- C.3.** Montrer que le rendement de la synthèse est d'environ 81 %.
- C.4.** Proposer une méthode permettant d'améliorer ce rendement.

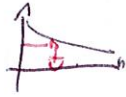
Le miel et les abeilles

Partie A

A.1. La réaction est lente car la décroissance de $[S]$ se réalise sur 4800 h ce qui est supérieur à 0,1 D

A.2. $[S]_0 = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

A.3. $t_{1/2}$: c'est le temps au bout duquel pour $[S] = \frac{[S]_0}{2} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ on lit $t_{1/2} = 4800 \text{ h}$
 $[S]$ atteint $\frac{[S]_0}{2}$



A.4. $v_{\text{disp}} = -\frac{1}{V} \frac{d[S]}{dt}$

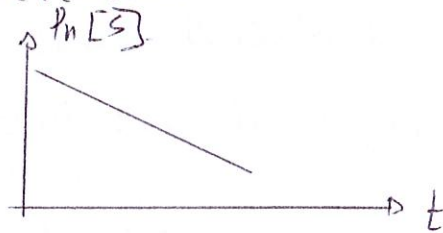
A.5. λ_0 est le coefficient directeur de la tangente à la courbe.

v_{disp} diminue donc au cours du temps, pour s'annuler à l'état final

A.6. ordre 1: $v = k[S]^1$ qui conduit à la relation:

(hypo)

$$\ln[S] = -k \cdot t + \ln[S]_0$$



le modèle est une fonction affine décroissante du type

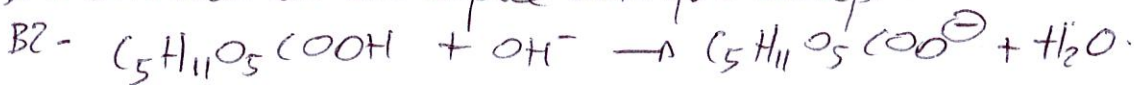
$$y = ax + b \quad \text{où } y \text{ représente } \ln[S]$$

a est le coeff. directeur représentant $-k$
 b est l'ordonnée à l'origine $\ln[S]_0$.

le modèle mathématique correspond donc à la loi d'évolution d'ordre 1.

Partie B

B1. Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un ou plusieurs protons



B3. L'équivalence d'un dosage est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

$$\text{B4. } \frac{n(\text{Acide})}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)}{1} \quad n(\text{Acide}) = C_B \cdot V_E$$

par la méthode des tangentes sur le graphe, on lit $V_E = 6,5 \text{ mL}$.

$$n(\text{Acide}) = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 6,5 \text{ mL} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dans } 5 \text{ g de miel. } \times 200$$

$$n'(\text{Acide}) = 6,5 \cdot 10^{-5} \times 200 = 6,5 \text{ mmol dans } 1 \text{ kg de miel}$$

soit une acidité de libre de $6,5 \text{ mEq/kg}$ ce qui est inférieur à 50 mEq/kg . Le miel respecte la réglementation

Partie c

c.1. Le chauffage à reflux évite la perte de produit, réactifs
augmente le rendement
accélère la réaction

$$c.2. n(\text{Alcool}) = \frac{\rho(\text{Alcool}) \times V(\text{Alcool})}{M(\text{Alcool})} = \frac{0,81 \text{ g mL}^{-1} \times 88 \text{ mL}}{88,1 \text{ g mol}^{-1}} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Anhydride}) = \frac{\rho(\text{Anhydride}) \cdot V(\text{Anhydride})}{M(\text{Anhydride})} = \frac{1,08 \text{ g mL}^{-1} \times 86 \text{ mL}}{102,1 \text{ g mol}^{-1}} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

c.3. Les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques
 $n(\text{produit si réactif totale}) = x_{\text{maxi}} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$$\text{or } n(\text{produit obtenu}) = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{donc rendement } r = \frac{n(\text{produit obtenu})}{n(\text{produit si réaction totale})} = \frac{7,4 \cdot 10^{-2}}{9,1 \cdot 10^{-2}} = 0,81 = \underline{\underline{81\%}}$$

c.4. Pour augmenter le rendement, on peut éliminer l'un des produits au cours de la réaction