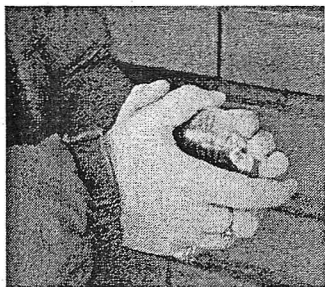




## EXERCICE I. LA BOUILLOTTE MAGIQUE (6,5 points)

Voici des informations recueillies sur Internet au cours d'une recherche réalisée par des élèves de première dans le cadre d'un TPE (Travail Personnel Encadré).



Les "bouillottes magiques" sont des poches en plastique qui contiennent un liquide coloré et translucide. Après avoir cliqué la petite pièce métallique à l'intérieur de la poche, la cristallisation du liquide se fait en quelques secondes avec un "dégagement de chaleur incroyable" ! La température obtenue est de l'ordre de 50°C.

Idéal lors des balades dans la neige, pour se réchauffer les mains ! Lorsque la bouillotte est devenue dure, il suffit de la mettre au bain-marie quelques minutes pour qu'elle soit de nouveau prête à être réutilisée.

Composition des bouillottes :

- poche en P.V.C ;
- contenu : eau sursaturée en acétate (ou éthanoate) de sodium, non toxique ;
- pièce métallique.

(D'après la notice)

L'objet de cet exercice est d'étudier la transformation conduisant à l'éthanoate de sodium, espèce chimique contenue dans la bouillotte, puis d'interpréter le phénomène décrit.

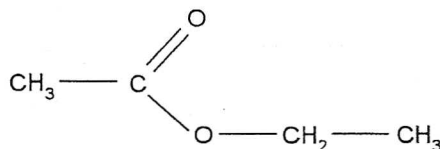
Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

### 1. Étude théorique d'une synthèse de l'éthanoate de sodium

Au laboratoire du lycée, les élèves ont souhaité synthétiser l'éthanoate de sodium à partir de l'éthanoate d'éthyle à température ambiante.

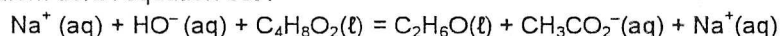
Donnée :

- l'éthanoate d'éthyle a pour formule brute  $C_4H_8O_2$  et pour formule semi-développée :



1.1. Recopier la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle sur la copie puis entourer et nommer le groupe caractéristique présent dans cette molécule.

1.2. L'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle est la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et une solution d'hydroxyde de sodium dont l'équation est :



1.2.1. Donner une formule semi-développée et le nom de l'espèce chimique de formule brute  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

1.2.2. Que peut-on dire de l'avancement final de cette réaction ?

### 2. Étude cinétique de la synthèse de l'éthanoate de sodium par conductimétrie

On rappelle que la conductivité  $\sigma$  d'une solution s'exprime selon la loi :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

dans laquelle  $[X_i]$  représente la concentration d'une espèce ionique en solution et  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de cette espèce.

**Données :**

- conductivités molaires ioniques à 20°C de quelques ions :

| ion                                           | $\text{Na}^+$        | $\text{HO}^-$        | $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ |
|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| $\lambda_i$ en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ | $5,0 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-2}$ | $4,1 \times 10^{-3}$       |

- masse molaire moléculaire de l'éthanoate d'éthyle :  $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$  ;

- masse volumique de l'éthanoate d'éthyle :  $\rho = 0,90 \text{ g.mL}^{-1}$ .

Un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire apportée  $c_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est versé dans un grand b cher. Une agitation douce est entretenue.

  un instant choisi comme date  $t_0 = 0 \text{ min}$ , on introduit un volume  $V_1 = 1,0 \text{ mL}$  d'éthanoate d'éthyle dans le b cher. On appelle S le mélange réactionnel obtenu.

Une cellule conductimétrique plongée dans le b cher et reliée à un ordinateur permet le suivi de la conductivité  $\sigma$  du milieu réactionnel S au cours du temps.

La température de la solution reste égale à 20°C.

**2.1.  volution de la transformation**

2.1.1. Calculer la quantité de matière initiale  $n_0$  en ions hydroxyde contenue dans le volume  $V_0$ .

2.1.2. Calculer la quantité de matière initiale  $n_1$  d'éthanoate d'éthyle contenue dans le volume  $V_1 = 1,0 \text{ mL}$ .

|                  |                         |                           |                          |
|------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Aide au calcul : | $9,0 \times 8,8 = 79$ ; | $\frac{9,0}{8,8} = 1,0$ ; | $\frac{8,8}{9,0} = 0,98$ |
|------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|

2.1.3. En considérant la réaction comme totale, compléter littéralement le tableau d'évolution de la transformation de la **FIGURE 1 DE L'ANNEXE EN PAGE 10**. On note  $x$  l'avancement de la réaction d'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle.

2.1.4. Quel est le réactif limitant ?

**2.2.  tude conductimétrique**

Le volume  $V_1$  est négligé devant le volume  $V_0$ . On note  $V$  le volume total du mélange S et on considère que  $V = V_0$ .

Dans la suite de l'exercice, la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligée.

2.2.1. On note  $\sigma_0$  la conductivité de la solution initiale à la date  $t_0 = 0 \text{ min}$ . Montrer que cette conductivité a pour expression :  $\sigma_0 = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) \cdot c_0$

De la même façon, on peut établir (la démonstration n'est pas demand e) qu'à l'état final la conductivité  $\sigma_f$  de la solution S a alors pour expression :  $\sigma_f = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}) \cdot c_0$

2.2.2. Expliquer qualitativement pourquoi la conductivité de la solution diminue entre la date  $t_0 = 0 \text{ min}$  et l'état final.

2.2.3. Montrer, en vous aidant du tableau d'évolution, que la conductivité  $\sigma$  de la solution S, à une date  $t$ , a pour expression :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V} \cdot (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{HO}^-})$$

**2.3.  tude cinétique**

Le suivi conductimétrique a permis le tracé de la courbe d'évolution temporelle de l'avancement  $x$  (**FIGURE 2 DE L'ANNEXE EN PAGE 10**).

2.3.1. La vitesse volumique de réaction  $v$  est définie par :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

En précisant la méthode utilisée, décrire l'évolution de cette vitesse volumique au cours du temps.

2.3.2. Peut-on considérer qu'à la date  $t_1 = 14$  min le système a atteint son état final ? Justifier la réponse.

2.3.3. Définir puis déterminer la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

2.3.4. La même expérience est réalisée à nouveau en plaçant le bécher dans un bain thermostaté à  $40^\circ\text{C}$ . Soit  $t'_{1/2}$  la valeur du temps de demi-réaction correspondante, choisir la réponse correcte en justifiant le choix :

| Réponse | A                    | B                    | C                    |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
|         | $t'_{1/2} < t_{1/2}$ | $t'_{1/2} = t_{1/2}$ | $t'_{1/2} > t_{1/2}$ |

2.3.5. Exprimer la concentration en ions hydroxyde  $[\text{HO}^-]_{1/2}$  à la date  $t_{1/2}$  en fonction de  $c_0$ .

2.3.6. Pour calculer le temps de demi-réaction, un élève du groupe de T.P.E. a construit la courbe représentative de  $\ln\left(\frac{c_0}{[\text{HO}^-]}\right) = f(t)$  et a obtenu le graphe de la FIGURE 3 DE L'ANNEXE EN PAGE 11.

a. En analysant ce graphe, montrer que l'on peut écrire :  $\ln\left(\frac{c_0}{[\text{HO}^-]}\right) = k.t$ .

Vérifier que le coefficient  $k$  est égal à  $4,0 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  en explicitant les calculs.

b. Montrer que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  a pour expression :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

c. Calculer la valeur de  $t_{1/2}$  et la comparer à celle obtenue dans la question 2.3.3.

Aide au calcul :  $\ln 2 = 0,70$

### 3. Comment interpréter le dégagement de chaleur ?

La dissolution de l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ) dans l'eau est un processus endothermique : il faut de l'énergie pour rompre la structure cristalline et obtenir les ions  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{Na}^+$  en solution dans l'eau. À température ambiante, la solubilité de l'acétate de sodium est limitée.

Dans le cas de la bouillotte magique, on a une solution instable dans laquelle on réussit à dissoudre plus d'acétate de sodium qu'on ne peut normalement en dissoudre ; une partie doit donc précipiter. Cette précipitation ou cristallisation s'amorce à partir de perturbations de la solution ou de l'introduction de germes de cristallisation. Dès qu'une telle perturbation intervient, la cristallisation peut démarrer. Cette cristallisation, à l'inverse de la dissolution, est une réaction fortement exothermique.

Forum sciences

3.1. À partir des indications données ci-dessus et du texte introductif, préciser quelle est la perturbation qui provoque la cristallisation dans la bouillotte.

3.2. Écrire l'équation de la réaction de précipitation qui se produit alors dans la bouillotte.

3.3. Expliquer l'augmentation de température de la bouillotte ressentie par les utilisateurs.

# ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

## ANNEXE DE L'EXERCICE I

| Équation chimique                             |                     | $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2(\ell) = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\ell) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$ |  |  |  |  |       |
|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|-------|
| État du système                               | Avancement (en mol) | Quantités de matière (en mol)                                                                                                                                                                |  |  |  |  |       |
| État initial                                  | 0                   | $n_0$                                                                                                                                                                                        |  |  |  |  | $n_0$ |
| État en cours de transformation à la date $t$ | $x$                 | $n_0$                                                                                                                                                                                        |  |  |  |  | $n_0$ |
| État final                                    | $x_f$               | $n_0$                                                                                                                                                                                        |  |  |  |  | $n_0$ |

Figure 1. Tableau d'évolution de la synthèse de l'éthanoate de sodium

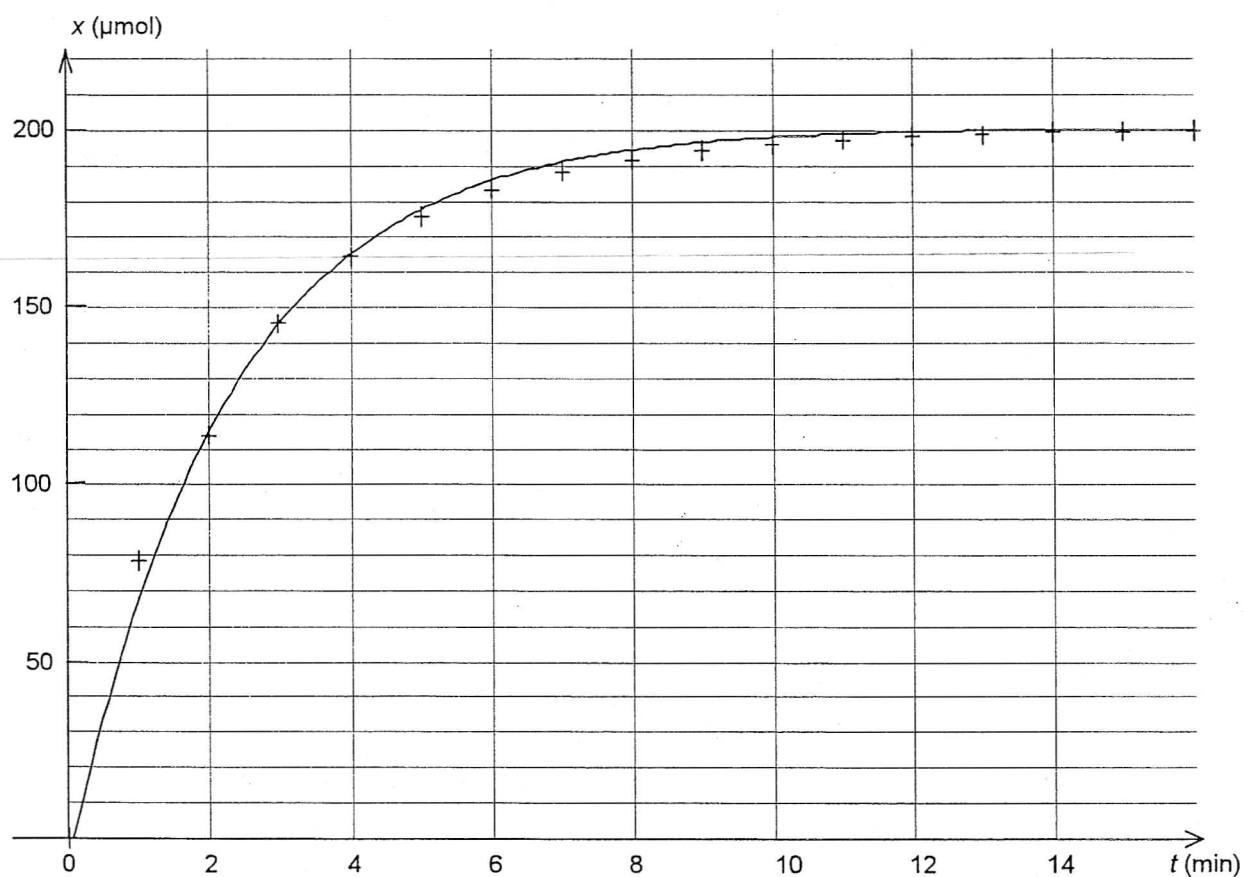


Figure 2. Courbe d'évolution temporelle de l'avancement  $x$  de la réaction

# ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

## ANNEXE DE L'EXERCICE I

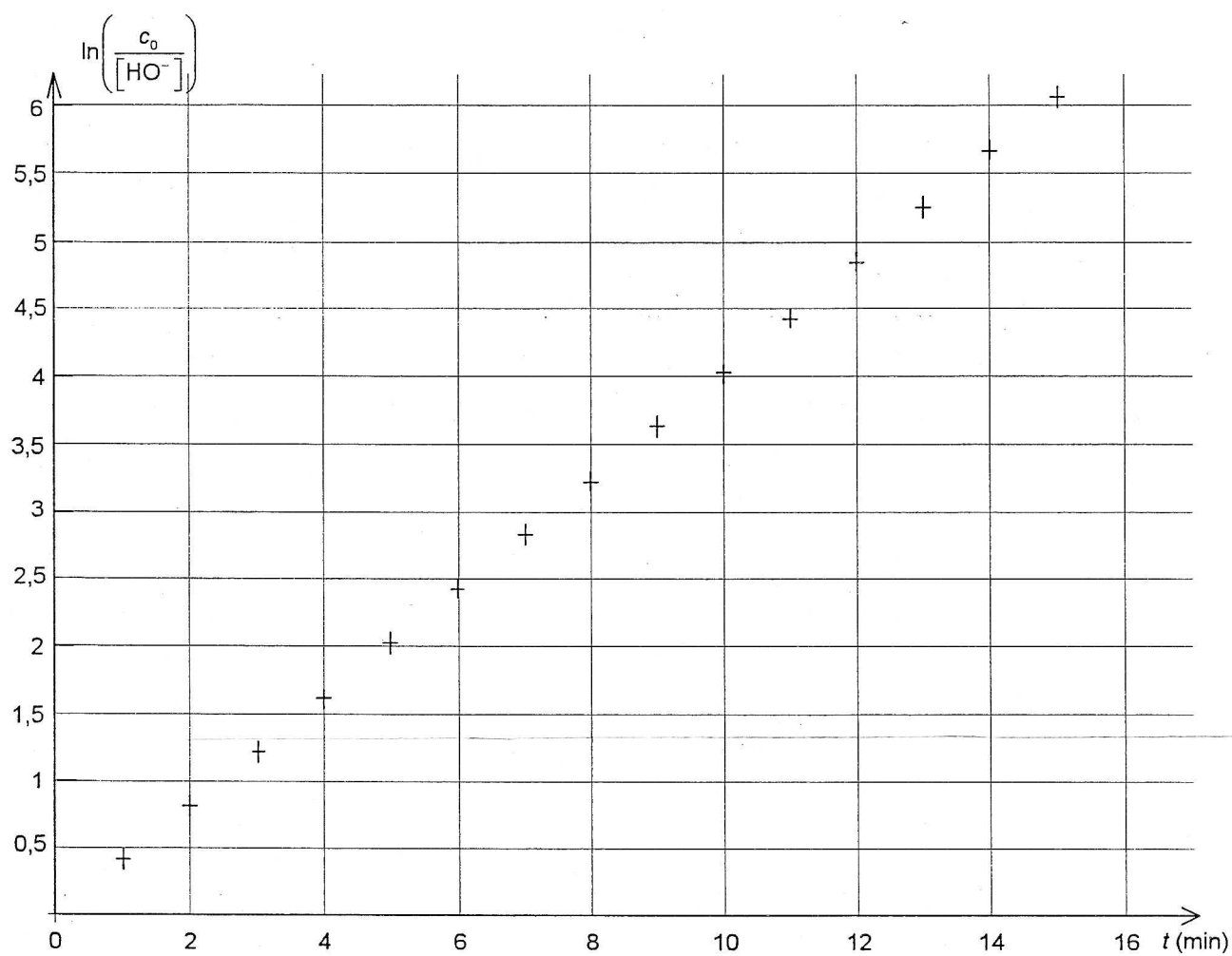


Figure 3. Courbe  $\ln\left(\frac{c_0}{[HO^\bullet]}\right) = f(t)$

### EXERCICE III. HISTOIRE DE SAVONS (4 points)



Les premiers savons ont été réalisés au Proche-Orient 2 500 à 3 000 ans avant notre ère. Selon Claude Galien, médecin grec du II<sup>ème</sup> siècle, le meilleur savon s'obtient en traitant la graisse de mouton, de bœuf ou de chèvre par une lessive de cendres et de chaux<sup>(1)</sup>. Au cours du premier millénaire, le savon reste généralement employé comme remède dans les maladies de peau. La fabrication du savon, par ébullition d'un corps gras et d'une base, ne se développera qu'au XV<sup>ème</sup> siècle ; le mélange initial est alors une composition faite d'huile d'olive brute, de lessives tirées de cendres ou de plantes marines et d'eau de chaux.

Le savon tire son nom du premier centre de fabrication : Savona, port ligure ouvert sur le golfe de Gênes.

En 1779, William Scheele identifie le glycérol, alors qu'il saponifiait divers corps gras. À partir de 1809, Eugène Chevreul entreprend une étude approfondie des corps gras ; il identifie les principales matières grasses et interprète la saponification comme une réaction chimique. La formule brute du glycérol est établie en 1836 par Jules Pelouze ; en 1859, Adolphe Wurtz découvre « la série des glycols » (diols) et en 1873, Charles Friedel fait la synthèse du glycérol.

La révolution industrielle développe les besoins en savon, qui cesse d'être un produit de luxe et devient un produit de première nécessité.

D'après un site Internet

<sup>(1)</sup> Le texte utilise l'expression « lessive de cendres et de chaux » pour nommer une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de potassium et de calcium.

L'objectif de l'exercice est d'étudier différentes étapes de la fabrication d'un savon au laboratoire et quelques propriétés des savons.

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

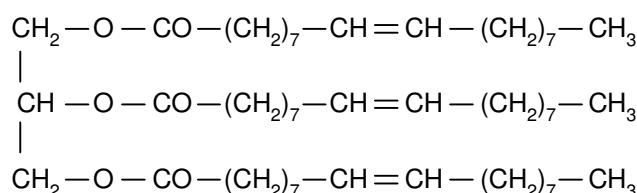
Données :

| Réactif                                               | Oléate de glycéryle    | Hydroxyde de potassium (potasse) | Savon                  |
|-------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| <b>Solubilité dans l'eau</b>                          | insoluble              | soluble                          | soluble                |
| <b>Solubilité dans l'éthanol</b>                      | soluble                | soluble                          |                        |
| <b>Solubilité dans l'eau salée</b>                    | insoluble              | soluble                          | peu soluble            |
| <b>Masse molaire moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b> | $M_{\text{Olé}} = 884$ | $M_{\text{Pot}} = 56$            | $M_{\text{Sav}} = 320$ |

#### 1. Fabrication du savon

Le principal constituant de la graisse de bœuf est l'oléate de glycéryle (ou oléine).

On réalise la saponification par une solution d'hydroxyde de potassium ( $K^+ + HO^-$ ) d'une huile que l'on considèrera comme constituée exclusivement d'oléine, de formule semi-développée :



Dans cet exercice, on appelle indifféremment savon, l'oléate de sodium ou de potassium, solide ou en solution.

1.1. Quelle(s) caractéristique(s) différencie(nt) les réactions de saponification (ou hydrolyse basique) et d'hydrolyse d'un ester en termes de cinétique et d'avancement final ?

1.2. Première partie : synthèse du savon

1.2.1. Choisir parmi les 3 montages proposés à la figure 7, celui à utiliser pour réaliser une saponification

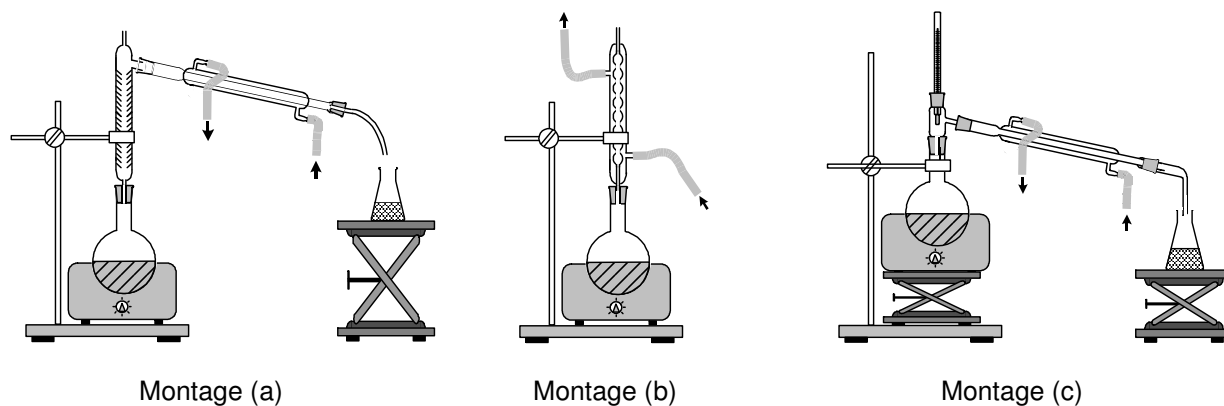


Figure 7 : montage mise en œuvre dans l'étape 1

1.2.2.

Donner son nom.

1.2.3. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?

1.3. Deuxième partie : obtention du savon solide

Après la synthèse, on réalise les deux étapes suivantes décrites sur la figure 8 ci-dessous :

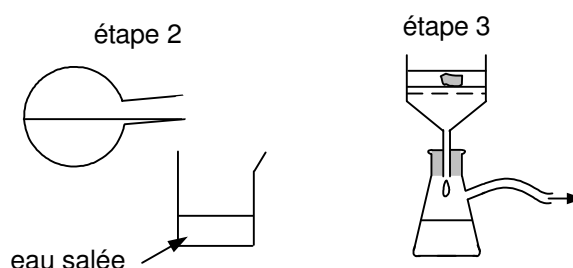


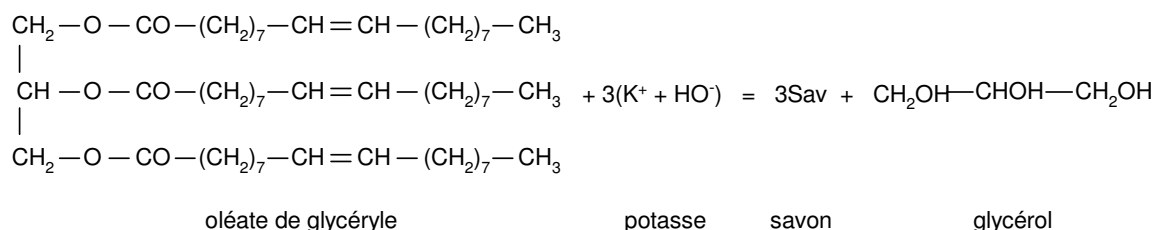
Figure 8

1.3.1. Justifier, à l'aide du tableau des données, l'utilisation d'eau salée dans l'étape 2.

1.3.2. Quel est le nom du dispositif utilisé à l'étape 3 ? Quel est son intérêt ?

1.4. Troisième partie : étude quantitative

On donne l'équation de la réaction de saponification de l'oléate de glycéryle :



- 1.4.1. Écrire une formule semi-développée du savon noté Sav dans l'équation.  
 1.4.2. Sachant que l'hydroxyde de potassium a été introduit en excès, calculer la quantité de matière maximale de savon  $n_{\text{Sav}}$  que l'on peut obtenir lors de la saponification de 884 kg de cette huile végétale.  
 1.4.3. Montrer que la masse maximale de savon  $m_{\text{Sav}}$  susceptible d'être obtenue est 960 kg.  
 1.4.4. Quelle est la masse de savon réellement obtenue  $m_r$  si le rendement de l'expérience est égal à 90% ?

| Aide au calcul              |                              |                              |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\frac{9,6}{9} \approx 3,1$ | $9,6 \times 0,9 \approx 8,6$ | $\frac{90}{9,6} \approx 9,4$ |

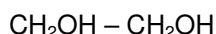
## 2. Questions relatives à l'histoire des savons

2.1. Le texte utilise les termes « savons » et « graisses de mouton, de bœuf ou de chèvre ». Attribuer à chacun de ces deux termes la famille chimique correspondante choisie parmi les trois suivantes :

triesters d'acides gras, acide carboxylique, carboxylate de potassium

2.2. Quel facteur cinétique a permis d'améliorer la recette de Galien au XV<sup>ème</sup> siècle ?

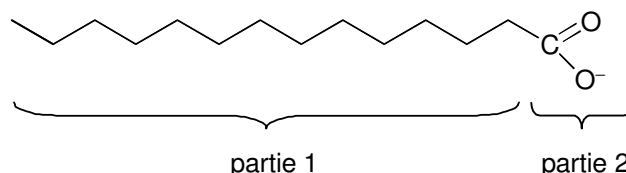
2.3. Le glycol est le plus simple des diols. On donne sa formule semi-développée :



Recopier cette formule, entourer le (ou les) groupe(s) caractéristique(s) et nommer la fonction correspondante.

## 3. Le pouvoir nettoyant du savon

Un ion carboxylate peut-être schématisé par :



- 3.1. Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion.  
 3.2. Que représente la partie 1 de l'ion carboxylate ?

## EXERCICE I. LE SAVON À L'ANCIENNE (4 points)

Connu et utilisé avant l'ère chrétienne, le savon était, à l'origine, une mixture obtenue par mélange de suif et de cendres. Pline l'Ancien décrit au premier siècle après Jésus-Christ différentes formes de savon coloré dur ou mou : à partir des cendres de plantes marines, on obtenait l'alcali minéral à la base des savons solides. Avec les cendres de plantes terrestres, on obtenait l'alcali végétal à la base des savons mous. Au XIII<sup>e</sup> siècle, époque où l'industrie savonnaire fut introduite en France par Colbert, la majeure partie du savon était produite à base de suif de chèvre et de cendres de hêtre. La première manufacture fut créée à Toulon par édit royal. D'autres manufactures furent construites à Marseille. A la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, l'industrie marseillaise dut importer des matières premières de tout le bassin méditerranéen pour répondre à la demande. Les Français mirent au point un procédé de fabrication qui employait des corps gras végétaux (ou graisses végétales) à la place de corps gras animaux.

### 1. Les alcalis.

Le texte précise : « à partir des cendres de plantes marines, on obtenait l'alcali minéral.... Avec les cendres de plantes terrestres, on obtenait l'alcali végétal... »

1.1. D'une manière générale, les alcalis sont des bases.

Donner la définition d'une base selon Bronsted.

1.2. L'alcali minéral est la soude ou hydroxyde de sodium NaOH ; l'alcali végétal est la potasse ou hydroxyde de potassium KOH.

1.2.1. Dans ces deux alcalis, quel est l'ion qui leur confère leur propriété de base dans l'eau ?

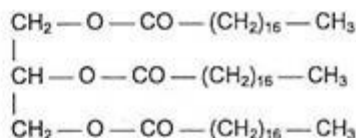
1.2.2. Quel est l'acide conjugué de cet ion ?

### 2. Les corps gras, seconds réactifs de la fabrication du savon.

2.1. Quel était le corps gras utilisé à l'origine dans la fabrication du savon ?

2.2. L'acide octadécanoïque est un acide gras de formule  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$ .

Son action sur le glycérol ou propane -1,2,3-triol fournit un des principaux corps gras ou triglycérides contenu dans le suif de formule :



Ce triglycéride est un triester.

2.2.1. Recopier sa formule et y entourer les trois groupes d'atomes justifiant l'appellation triester.

2.2.2. Dédurre de la formule du triester celle du glycérol.

### 3. L'action de l'alcali sur le corps gras.

3.1. Lorsqu'on fait réagir une solution de soude concentrée sur le triester ci-dessus, on obtient la mixture désignée dans le texte sous le nom de savon.

Comment s'appelle cette réaction ?

3.2. Cette réaction est qualifiée d'hydrolyse basique.

Que savez-vous sur l'avancement final d'une telle hydrolyse ?

3.3. Le savon obtenu est l'octadécanoate de sodium.

3.3.1. L'ion octadécanoate est la base conjuguée de l'acide octadécanoïque.

Quelle est la formule semi-développée de cet ion ?

3.3.2. Identifier sur la formule de l'ion la partie hydrophile et la partie hydrophobe.

### 4. Préparation du savon au laboratoire.

On se propose de préparer au laboratoire le savon précédemment étudié.

Dans un ballon on introduit 20,0 g du triester et un volume  $V = 40,0 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $c = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On y ajoute quelques grains de pierre ponce et on chauffe à reflux.

4.1. Pourquoi chauffer ? Pourquoi à reflux ?

4.2. L'équation simplifiée de la réaction peut s'écrire :



4.2.1. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.

4.2.2. Quel est le réactif limitant ? On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système.

4.2.3. En déduire la masse de savon à laquelle on peut s'attendre en fin de préparation en tenant compte de la propriété de cette transformation énoncée au 3.2.

Données :  $M(\text{triester}) = 884 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{octadécanoate de sodium}) = 304 \text{ g.mol}^{-1}$ .