

NORMER ... NOUS SAVONS !

ÉPREUVE PRATIQUE – SUJET

DOCUMENT D'ANNALE

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte 5 pages.

NOTES IMPORTANTES

- *Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies dans le sujet, en particulier les données de sécurité.*
- *Les candidats respecteront l'ordre des parties proposé dans le document.*
- *Le compte-rendu sera rédigé sous la forme d'un « cahier de laboratoire ». Une notice précisant les attentes concernant celui-ci est fournie en ANNEXE.*
- *L'évaluation portera sur la compréhension des phénomènes, la qualité des gestes expérimentaux et des résultats obtenus, ainsi que sur la capacité du candidat à communiquer, aussi bien à l'écrit qu'à l'oral.*

IL EST ATTENDU DU CANDIDAT UN RESPECT DE L'ENSEMBLE DES RÈGLES DE SÉCURITÉ POUR LES PERSONNES ET LES BIENS.

Introduction :

Fabriqué dès le XII^e siècle à Marseille, le savon de Marseille est un produit d'hygiène utilisé généralement pour l'usage corporel quotidien. L'appellation « savon de Marseille » n'est pas une appellation contrôlée, elle correspond à un procédé de fabrication codifié garantissant une teneur minimale en carboxylates gras, espèces actives pour l'action nettoyante appelées « savons ».

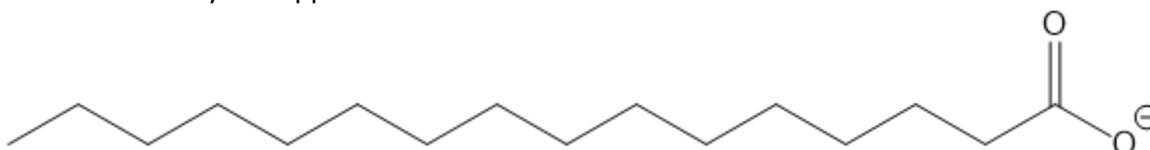


Fig. 1 : Un exemple de carboxylate gras, l'ion palmitate

Un savon solide doit aussi respecter les Bonnes Pratiques de Fabrication (BPF) qui sont un des piliers de la réglementation européenne sur les cosmétiques. Ce règlement impose des mesures très strictes pour garantir la sécurité des produits cosmétiques aux consommateurs de l'ensemble du Marché Commun. En effet, le savon contient de nombreuses espèces chimiques en plus des carboxylates gras.

Composition du savon étudié dans ce sujet :

Nom sur l'étiquette	Type d'espèce chimique
Sodium Palmitate	Carboxylates gras
Sodium Palm Kernelate	
Aqua	Eau
Glycerin	Glycérine (hydratant)
Olea Europaea Fruit Oil	Huile végétale (anti desséchant)
Palm Kernel Acid	Acide gras libre
Sodium Chloride	Source d'ions chlorure (épaississant)
Tetrasodium EDTA	Régulateurs de la dureté de l'eau
Tetrasodium Etidronate	
CI 77891	Colorants
CI 77492	

Remarque : les « Acides gras » sont les acides conjugués des « Carboxylates gras ».

Dans une démarche de contrôle de qualité, nous allons analyser la composition de ce savon commercial selon une procédure adaptée de la norme ASTM D460-91. Dans le temps imparti pour l'épreuve, nous nous limiterons à l'étude de deux constituants.

- **Partie A :** Dosage du savon total

- **Partie B :** Titrage des ions chlorure

A. Dosage du savon total

Dans la norme ASTM D460-91, on désigne par « savon total » l'ensemble des carboxylates gras et acides gras libres. La méthode de dosage utilisée ici consiste d'abord à les séparer des constituants hydrosolubles du savon. Pour ce faire, on exploite les différences de solubilité des différentes espèces chimiques. Le savon total sera ensuite dosé grâce à un titrage acido-basique.

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre une masse pré-pesée d'environ exactement 2,50 g de savon dans 50 mL d'eau distillée.
- Chauffer l'erlenmeyer sous agitation magnétique dans un bain-marie à 60°C jusqu'à dissolution totale.

Appel n°01 – Proposer un protocole permettant de séparer les carboxylates gras de la phase aqueuse.

Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n°01 :

- Ajouter 1 mL d'acide sulfurique concentré à environ $4,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'aide d'une pipette Pasteur et contrôler le pH de la solution.
- Si nécessaire, poursuivre l'ajout goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH inférieur à 3.
- Refroidir 5 minutes dans un bain d'eau glacée sous agitation magnétique.
- Ramener à température ambiante puis ajouter 20 mL d'éther diéthylique pour dissoudre totalement le précipité.
- Transvaser dans une ampoule à décanter et séparer les phases.

- Extraire la phase aqueuse avec 3 fois 15 mL d'éther diéthylique.
- Rassembler les phases organiques avec celle isolée avant l'extraction.
- Conserver la phase aqueuse dans le flacon étiqueté « Aq ».
- Laver la phase organique unifiée avec des fractions de 5 mL d'eau distillée. A chaque lavage, soutirer la phase aqueuse dans un tube à essais propre et contrôler le pH avec 5 gouttes de vert de bromocrésol. Renouveler cette étape de lavage jusqu'à ce que le vert de bromocrésol ait perdu sa teinte acide.
- Rassembler toutes les phases aqueuses dans le flacon « Aq ».

Appel n°02 – A l'aide des données fournies en annexe, choisir l'indicateur coloré approprié pour titrer la solution d'acides gras obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium.

Protocole distribué au candidat à l'issue de l'appel n°02 :

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire la phase organique, 50 mL d'éthanol et 4 gouttes de phénolphtaléine.
- Titrer par une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium à $5,00\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- À l'issue du titrage, transférer le contenu de l'erlenmeyer dans un ballon de 250 mL préalablement taré avec son olive magnétique.
- Adapter un montage de distillation simple puis évaporer la totalité du solvant.
- Placer le ballon à l'étuve réglée à 105°C .

Exploitation du dosage et du résultat de la pesée :

- À partir du résultat du titrage, déterminer la quantité de matière totale d'acides gras contenus dans la phase organique.
- Sachant que l'acide gras libre représente 0,87 % de la masse totale de savon introduite au début de la manipulation, en déduire la masse de l'ensemble des carboxylates gras présents dans cet échantillon.
- Différents essais de titrage ont donné les résultats suivants pour la masse de carboxylates de sodium contenue dans l'échantillon de savon :

Valeurs exprimées en g : 2,05 - 2,18 - 2,12 - 2,07 - 2,12 - 1,99 - 2,03 - 2,13 - 2,09 - 2,11

Comparer le résultat expérimental que vous avez obtenu à cette série de valeurs.

Données : Incertitude-type d'une moyenne de N valeurs : $u = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ où σ désigne l'écart-type de la série de valeurs
 N désigne le nombre de valeurs de la série

$$\text{Critère d'acceptabilité d'une valeur : } \frac{|m_{\text{mesurée}} - m_{\text{référence}}|}{u} \leq 2$$

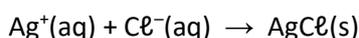
- Après distillation et séchage complet à l'étuve (24 heures), on obtient dans le ballon une masse de solide égale à 2,02 g à partir de 2,50 g de savon.

Appel n°03 – Comparer ce résultat à celui obtenu par le titrage.

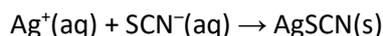
B. Titrage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

La méthode de Charpentier-Volhard est une méthode de titrage en retour des ions chlorure Cl^- (aq) en solution aqueuse.

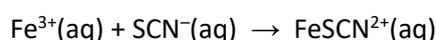
Dans un premier temps, les ions chlorure sont mis en présence d'ions argent Ag^+ (aq) en excès avec lesquels ils réagissent. Cette transformation est modélisée par la réaction d'équation :



L'excès d'ions Ag^+ est ensuite titré par une solution d'ions thiocyanate SCN^- (aq) selon l'équation de la réaction support du titrage :



La présence d'ions Fe^{3+} (aq) (fournis par une solution aqueuse d'alun ferrique) joue le rôle d'indicateur de fin de réaction : les ions SCN^- (aq) réagissent successivement avec les ions Ag^+ (aq) puis avec les ions Fe^{3+} (aq) pour former un ion complexe orangé. Cette transformation est modélisée par la réaction d'équation :



L'équivalence est repérée dès l'apparition de la coloration orangée du complexe FeSCN^{2+} (aq).

Afin d'assurer la disponibilité des ions Fe^{3+} (aq) en solution, le pH de la solution titrée doit être inférieur à 2.

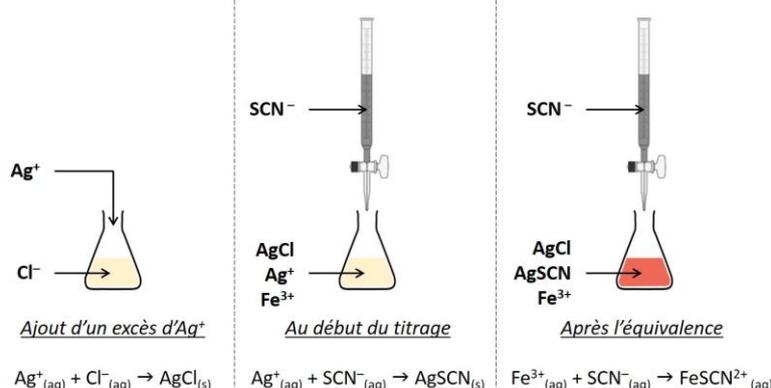


Fig. 2 : Schéma des différentes étapes du titrage par la méthode de Charpentier-Volhard

La solution de nitrate d'argent utilisée dans cette méthode peut voir sa concentration évoluer au cours du temps. Il est donc recommandé de réaliser au préalable un titrage témoin sans ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ afin de déterminer la concentration exacte de la solution de nitrate d'argent au moment de l'expérience. Ce premier titrage permet également de se familiariser avec le changement de couleur à l'équivalence.

Appel n°04 – Le mode opératoire pour le titrage témoin étant fourni ci-dessous, prévoir la valeur théorique de $V_{\text{témoin}}$.

Ce qu'on attend du candidat à l'issue de l'appel n°04 :

- En l'absence d'ions chlorure, les ions Ag^+ réagissent avec les ions SCN^- selon la réaction d'équation



- A l'équivalence on a la relation $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{SCN}^-}$ versé

Soit $C_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+} = C_{\text{SCN}^-} \times V_{\text{témoin}}$ d'où $V_{\text{témoin}} = 10 \text{ mL}$.

Mode opératoire pour le titrage témoin :

- Introduire 25 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer de 100 mL et ajouter 5 mL d'acide nitrique à $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ environ.
- Ajouter 1 mL de solution saturée d'alun ferrique.
- Ajouter précisément 20 mL de solution de nitrate d'argent à environ $1\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Titrer avec une solution de thiocyanate de potassium de concentration $C_{\text{T}} = 2,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On notera $V_{\text{témoin}}$ la valeur du volume équivalent obtenue.

Mode opératoire pour le titrage des ions chlorure issus de la partie A :

- Transvaser le contenu du flacon « Aq » dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter par de l'eau distillée. La solution obtenue sera notée « S ».
- Prélever 25 mL de solution S à titrer, les introduire dans un erlenmeyer de 100 mL et ajouter 5 mL d'acide nitrique à $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ environ.
- Ajouter 1 mL de solution saturée d'alun ferrique.
- Ajouter précisément 20 mL de solution de nitrate d'argent à environ $1\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Titrer avec une solution de thiocyanate de potassium de concentration $C_{\text{T}} = 2,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On notera V_{eq} la valeur du volume équivalent obtenue.

Exploitation du titrage :

En vous appuyant sur le descriptif de la méthode de Charpentier-Volhard, déterminer le pourcentage massique des ions chlorure dans le savon.

DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES ET DONNÉES DE SÉCURITÉ

MASSES MOLAIRES MOLÉCULAIRES DES ESPÈCES MISES EN JEU :

Espèce chimique	Masse molaire en g·mol ⁻¹
Palmitate de sodium	278,41
Sodium Palm Kernelate	278,41
Palm Kernel acid	256,42
Nitrate d'argent	169,87
Thiocyanate de potassium	97,18
Alun ferrique	482,19
Acide nitrique	63,01
Acide sulfurique	98,07
Ion chlorure	35,45

TEMPÉRATURES DE CHANGEMENT D'ÉTAT :

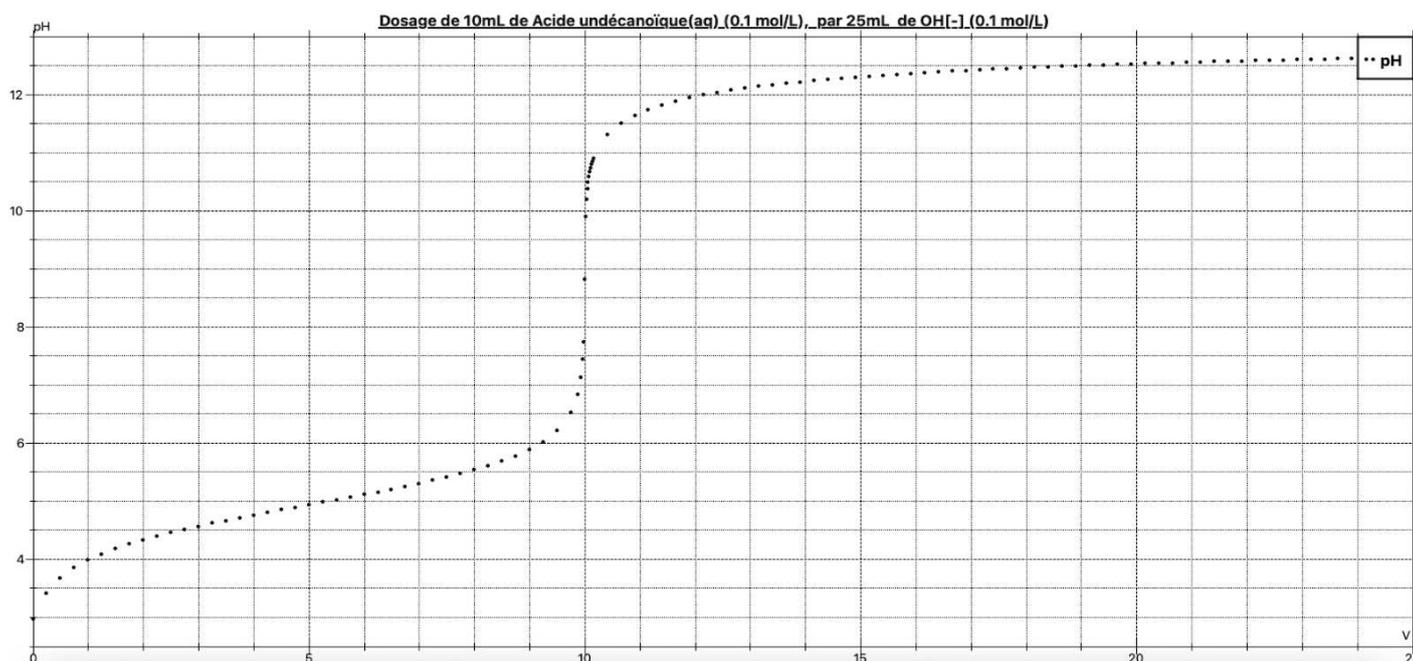
Espèce chimique	Température de fusion	Température d'ébullition
Sodium Palmitate	Environ 285°C	Sans objet
Sodium Palm Kernelate	Environ 285°C	Sans objet
Palmitic Acid	63°C	351°C
Palm Kernel Acid	63°C	351°C
Olea Europaea Fruit Oil	- 3°C	Environ 300°C
Ether diéthylique	- 116°C	35°C
Ethanol	- 114°C	79°C

DONNÉES ACIDO-BASIQUES :

Les « acides gras » sont les acides conjugués des « carboxylates gras ».

pKa du couple Acide Palmitique / Ion Palmitate = 5

Courbe de titrage d'une solution d'acide palmitique par une solution d'hydroxyde de sodium :



Quelques indicateurs colorés acido / basiques :

Nom de l'indicateur	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
Rouge de métacrésol	Rouge	Jaune	1,2 – 2,8
Hélianthine	Rouge	Jaune	3,1 – 4,4
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	3,8 – 5,4
Rouge de chlorophénol	Jaune	Rouge	4,8 – 6,4
Rouge de bromophénol	Jaune	Rouge	5,2 – 6,8
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 – 7,6
Rouge neutre	Rouge	Jaune	6,8 – 8,0
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,2 – 8,8
Phénolphtaléine	Incolore	Rouge violacé	8,2 – 10,0
Jaune d'alizarine	Jaune	Rouge	10,0 – 12,1
Carmin d'indigo	Bleu	Jaune	11,6 – 14,0

DENSITÉ DES SOLVANTS À 20°C :

Eau	Éthanol	Éther diéthylique
0,985	0,789	0,714

DONNÉES DE SOLUBILITÉ :

Nom sur l'étiquette	Type d'espèce chimique	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éthanol	Solubilité dans l'éther diéthylique
Sodium Palmitate	Carboxylates gras	Soluble	Partiellement Soluble	Insoluble
Sodium Palm Kernelate				
Aqua	Eau	<i>Sans objet</i>	Soluble	Insoluble
Glycerin	Glycérine	Soluble	Soluble	Soluble
Olea Europaea Fruit Oil	Huile végétale	Insoluble	Soluble	Soluble
Palm Kernel Acid	Acide gras libre	Insoluble	Soluble	Soluble
Sodium Chloride	Source d'ions chlorure	Soluble	Insoluble	Insoluble
Tetrasodium EDTA	Régulateurs de la dureté de l'eau	Soluble	Insoluble	Insoluble
Tetrasodium Etidronate				
CI 77891	Colorants	En suspension	Insoluble	Insoluble
CI 77492				

DONNÉES DE SÉCURITÉ (Source : INRS) :

NOM	DANGER
<p>Éther diéthylique</p> 	<p>H224 - Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. H302 - Nocif en cas d'ingestion. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges. P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. P261 - Éviter de respirer les vapeurs. EUH019 - Peut former des peroxydes explosifs. EUH066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.</p>
<p>Éthanol</p> 	<p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.</p>
<p>Solution alcoolique d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol·L⁻¹</p> 	<p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H290 - Peut être corrosif pour les métaux. H315 - Provoque une irritation cutanée. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. P264 - Se laver la peau soigneusement après manipulation. P280 - Porter des gants de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage. P302 + P352 - EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau. P305 + P351 + P338 - EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P332 + P313 - En cas d'irritation cutanée: consulter un médecin.</p>
<p>Solution de phénolphtaléine à 0,1% dans l'éthanol</p> 	<p>H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. P210 - Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. P280-Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P303+P361+P353-EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/Se doucher. P305+P351+P338-EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P501b-Éliminer le contenu/réceptacle conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.</p>
<p>Solution d'acide sulfurique à 4,5 mol.L⁻¹</p> 	<p>H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux P280-Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage.</p>

<p>Solution aqueuse de nitrate d'argent à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> 	<p>H411- Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. P273- Éviter le rejet dans l'environnement. P391- Recueillir le produit répandu. P501- Éliminer le contenu/réceptacle conformément à la réglementation locale/régionale/ nationale/internationale.</p>
<p>Solution aqueuse de thiocyanate de potassium à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> 	<p>H412- Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. H302+H312+H332- Nocif en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation. P261- Éviter de respirer les poussières. P280- Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage/une protection auditive. P302+P352- en contact avec la peau : laver abondamment à l'eau et au savon. EUH032- Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.</p>
<p>Chlorure d'argent</p> 	<p>H410- Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. P234- Conserver uniquement dans l'emballage d'origine. P273- Éviter le rejet dans l'environnement.</p>
<p>Solution aqueuse saturée d'alun ferrique</p> 	<p>H315- Provoque une irritation cutanée. H319- Provoque une sévère irritation des yeux. P305+P351+P338- En cas de contact avec les yeux : rincer avec précautions à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
<p>Acide nitrique à $1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$</p> 	<p>H314- Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.</p>
<p>Solution de vert de bromocrésol à 0,01% dans l'éthanol</p> 	<p>H225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. P210 – Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. P280-Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage. P303+P361+P353-EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/Se doucher. P305+P351+P338-EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P501b-Éliminer le contenu/réceptacle conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.</p>