

1 Synthèse et propriétés des savons

Port de gants & lunettes obligatoire pour cette manipulation !

1.1 Synthèse d'un savon

- Peser la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire à la préparation d'une solution aqueuse de volume $V = 20$ mL et de concentration $c = 8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on utilisera $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- L'introduire avec précaution dans un ballon contenant 20 mL d'eau distillée (attention, la réaction est très exothermique).
- Mesurer le volume d'huile d'olive correspondant à une masse de 10 g sachant que la densité de l'huile est de 0,90.
- Rajouter à ce volume d'huile, 10 mL d'éthanol. Introduire l'ensemble dans le ballon, homogénéiser.
- Chauffer à reflux pendant 30 minutes. Préparer pendant ce temps un verre à pied contenant 100 mL de solution saturée de chlorure de sodium.
- À la fin de la réaction, verser le mélange chaud dans le verre à pied contenant l'eau salée. Observer.
- Filtrer (soit sous pression réduite, soit pas gravité ou filtration simple).

Ajouter 20 mL d'eau salée pour rincer le solide. Recueillir le solide et sécher à l'étuve. Le peser en fin de séance.

1.2 Exploitation

a. Quelle est la masse d'hydroxyde de sodium pesé ?

b. Quel est le volume d'huile prélevé ?

c. Quel est le rôle de l'éthanol ajouté lors de la préparation du mélange réactionnel ?

d. Pourquoi verse-t-on le mélange dans l'eau salée ? Comment nomme-t-on cette opération ?

e. On suppose que l'huile d'olive ne contient que des triglycérides de l'acide oléique ($\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOH}$).
Écrire l'équation de la réaction de saponification de ce triglycéride.

f. Quelle espèce chimique est le savon ?

g. Déterminer le réactif limitant.

h. Déterminer la masse théorique de savon sec attendu, en supposant une transformation complète du triglycéride.

i. Calculer le rendement η de la synthèse (à faire en fin de séance si le savon est suffisamment sec).

Le savon obtenu, malgré le rinçage à l'eau salée et la filtration, contient beaucoup d'hydroxyde de sodium : on parle alors de savon caustique. Son usage est fortement déconseillé. Les maîtres savonniers rincent et séchent plusieurs fois le savon avant de le commercialiser.

1.3 Propriétés des savons

- Préparer de l'eau savonneuse, en dissolvant du savon dans de l'eau distillée.
- Dans un tube à essai, verser de l'eau savonneuse et quelques gouttes de Bleu de Bromothymol. Noter et interpréter la couleur obtenue.
- Prendre quatre tubes à essai, et verser :
 - dans le tube 1 : de l'eau distillée ;
 - dans le tube 2 : de l'eau de Volvic (eau peu dure) ;
 - dans le tube 3 : eau du robinet ;
 - dans le tube 4 : de l'eau de Contrex (eau dure).
- Ajouter dans chaque tube 1 mL d'eau savonneuse. Agiter et mesurer la hauteur de mousse.
- Prendre deux tubes à essai et verser :
 - dans le tube A : de l'eau savonneuse ;

- dans le tube B : du détergent dilué (1 goutte de détergent dans 5 mL d'eau distillée).
- Ajouter quelques gouttes d'huile et agiter.

k. Comparer le pouvoir moussant de l'eau savonneuse selon la dureté de l'eau. Conclure sur son efficacité.

1.4 Exploitation

j. Quel est le caractère acido-basique de la solution d'eau savonneuse? Est-ce attendu? Justifier.

l. Rechercher la définition de détergent. L'eau savonneuse a-t-elle un pouvoir détergent?

2 Mode d'action des molécules tensio-actives

Fabriquer un savon

Il est assez amusant de noter que l'on peut fabriquer soi-même du savon noir avec deux choses parmi les plus salissantes que l'on puisse trouver chez soi : de l'huile et de la cendre! L'huile apporte les triesters; si l'on incorpore un tiers d'huile d'....., on respecte la tradition du savon dit « de Marseille ».



La cendre apporte la potasse KOH. L'action des ions hydroxyde OH⁻ sur les triesters provoque une *hydrolyse basique* des fonctions esters, selon la réaction générale donnée ci-dessous (qui correspond à la fabrication d'un savon dit « à la glycérine »).

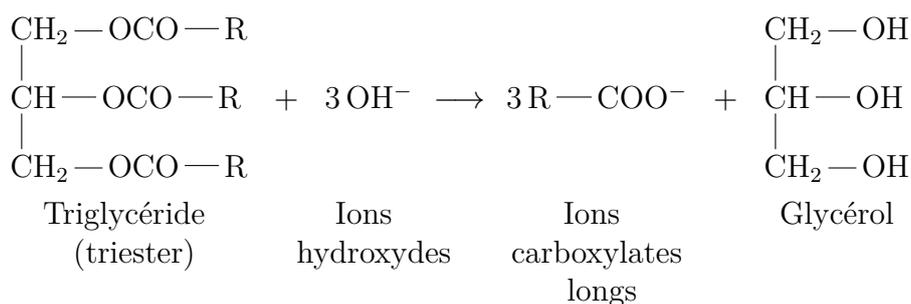
Un savon est formé d'ions carboxylate longs

R — COO⁻, ou la chaîne carbonée —R est longue (c'est-à-dire formée de dizaines d'atomes de carbone et d'hydrogène). Cette chaîne provient du triglycéride, elle a été « découpée » lors de la réaction « d'hydrolyse basique ». Cet anion est obligatoirement accompagné d'un cation, typiquement le cation sodium Na⁺ pour un savon dur (le savon ordinaire), ou le cation potassium K⁺ pour un savon mou ou savon noir (le savon d'autrefois).

La seule difficulté avec la *saponification* est de *laver* une dizaine de fois le savon (Na⁺ + R — COO⁻) obtenu : cela nécessite beaucoup d'eau! (et donc, c'est très polluant).

m. De quoi est formé un savon?

n. Comment l'obtenir?



Deux propriétés antinomiques

Une molécule de savon $R - COO^-$ possède deux parties distinctes, aux propriétés **antinomiques** :

Complétez avec *lipophile* ; *hydrophile* ; *lipophobe* ; *hydrophobe*.

- La chaîne carbonée $-R$ provenant de l'acide carboxylique long (appelé *acide gras*), ou
- Le groupe carboxylate $-COO^-$, chargé, attire les molécules d'eau : ou

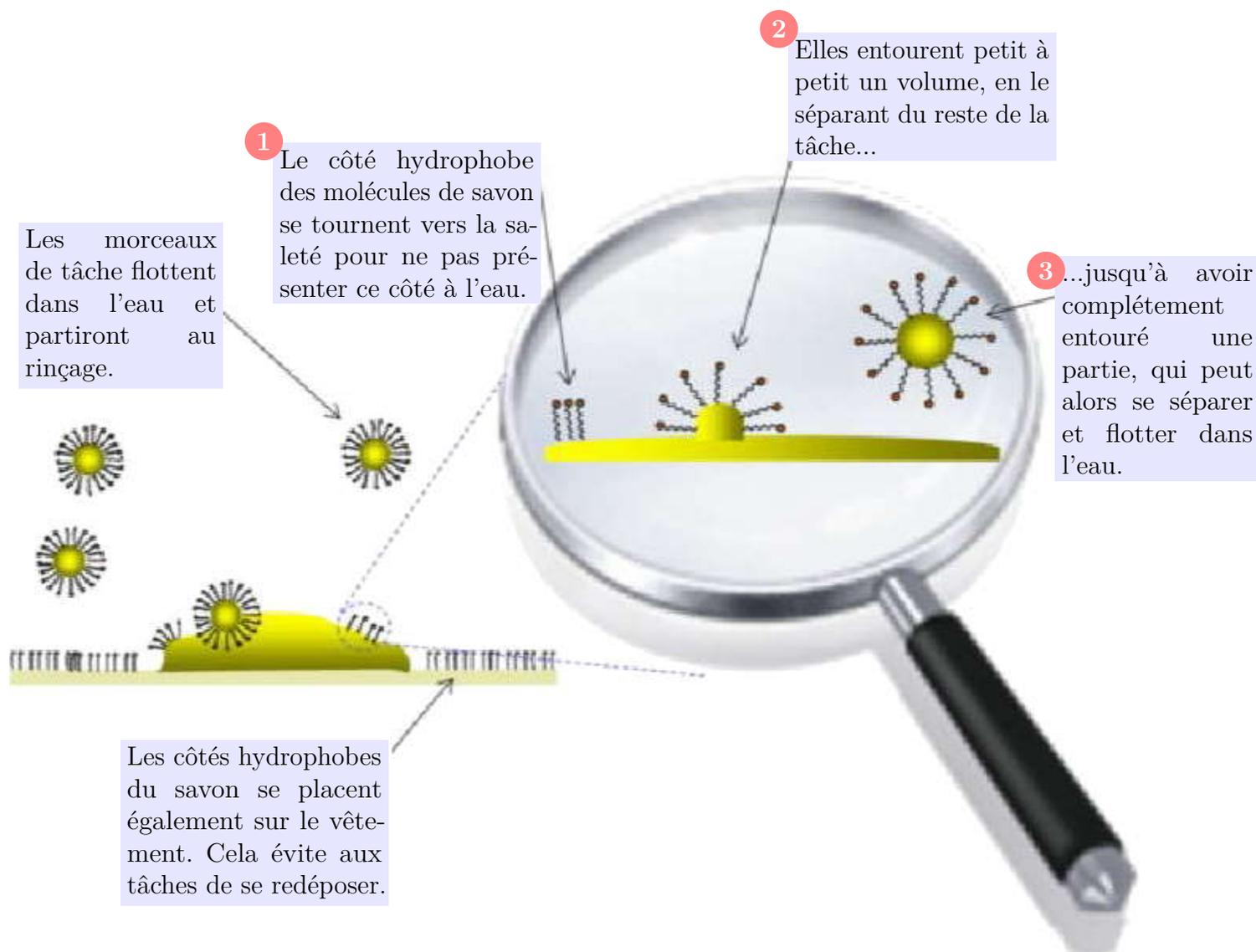
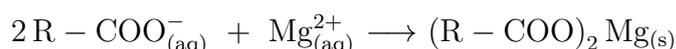
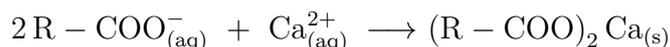
Le mode d'action des savons

Les savons et détergents éliminent les salissures en formant des autour de celles-ci :

les longues chaînes carbonées ont une affinité pour la graisse, alors que les groupes carboxylates rendent l'ensemble soluble dans l'eau.

Limitations de l'action des savons

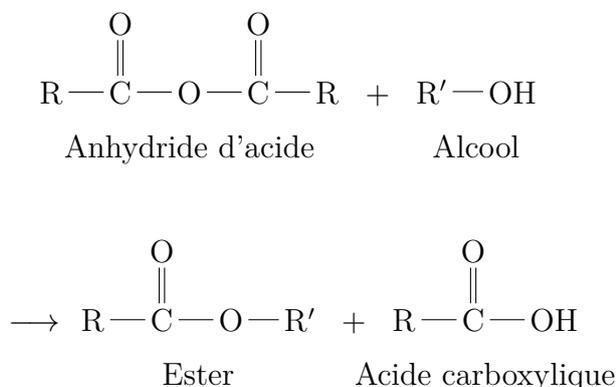
L'action des savons et des détergents est limitée par les ions calcium et magnésium des eaux car ceux-ci forment avec le savon des carboxylates de calcium et de magnésium, :



3 Bilan & révision

Nomenclature Vous devez savoir nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone.

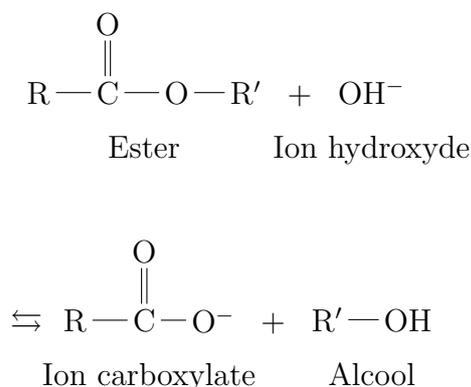
Estérification La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est rapide, elle donne un ester et l'avancement maximal est atteint.



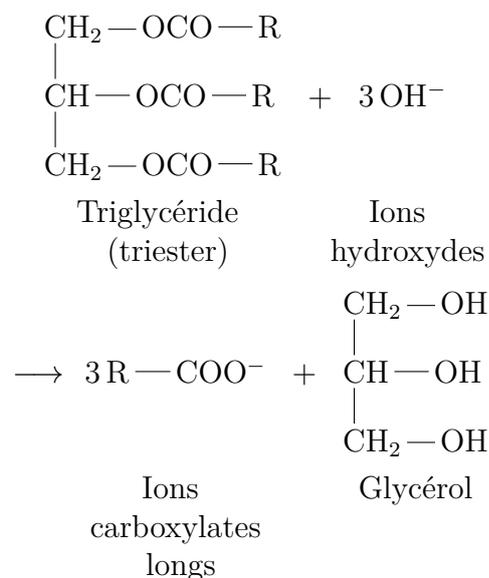
Vous devez savoir écrire l'équation de cette réaction, à partir de la donnée des formules de l'anhydride d'acide et de l'alcool.

Inversement, vous devez savoir retrouver les formules semi-développées de l'anhydride d'acide et l'alcool, à partir de la donnée de la formule semi-développée de l'ester.

Hydrolyse basique La réaction d'hydrolyse basique d'un ester, ou saponification, est rapide, exothermique, et l'avancement maximal est atteint. Cette réaction conduit à un alcool et un ion carboxylate (base conjuguée de l'acide carboxylique) :

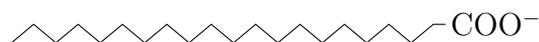


Savon Un savon est un mélange d'ion carboxylates de sodium ou de potassium. Ces ions carboxylate sont les bases conjuguées d'acides gras. Ils sont issus de la saponification des triglycérides selon la réaction :



Acides gras Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée non ramifiée. Les ions carboxylate à longue chaîne $\text{R}-\text{COO}^-$ qui constituent le savon sont des molécules *amphiphiles*, qui possèdent :

- une longue chaîne carbonée hydrophobe ;
- une tête polaire hydrophile.



Lipides Les lipides, principaux constituants des huiles alimentaires, ne sont pas solubles dans l'eau H_2O . En revanche, ils se solubilisent très bien dans des solvants dits « gras », composés principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ces phénomènes s'expliquent par les structures des lipides et illustrent très bien le proverbe « Qui se ressemble s'assemble ». En effet, les lipides contiennent au moins une longue chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène. Cette structure ressemble à celle des solvants « gras » et non à celle de l'eau.

Micelles On distingue deux sortes de micelles. Lorsqu'il y a plus d'eau que d'huile, les micelles sont directes : l'huile est « encapsulée » à l'intérieur et les chaînes hydrocarbonées des espèces tensioactives sont tournées vers l'intérieur ; dans le cas contraire, les micelles sont inverses : c'est l'eau qui est « encapsulée » et les « têtes », qui sont tournées vers l'intérieur.

Émulsions Les émulsions telles que la mayonnaise sont caractérisées par la dispersion stable de gouttelettes d'huile dans l'eau. Trois éléments sont indispensables à leur formation : eau, huile

et tensioactifs. Les molécules tensioactives sont amphiphiles, elles sont composées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Ces mo-

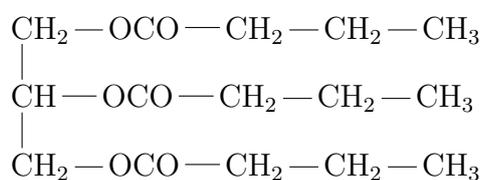
lécules évitent la démixtion du mélange (séparation des phases eau et huile) en formant des micelles.

Exercices pour la séance n° 27

26.1 Donnez les formules semi-développées et nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone. Pour chaque, indiquer l'anhydride carboxylique et l'alcool utilisés pour leur synthèse.

26.2 La butyrine

Les triglycérides, esters d'acides gras et du glycérol ou propan-1,2,3-triol, font partie de la famille des lipides. La butyrine, un triglycéride présent dans le beurre, a pour formule semi-développée :



Les beurres de ferme, barattés moins énergiquement que les beurres industriels, contiennent plus d'eau, ce qui les rend plus vulnérables au rancissement, responsable d'un goût désagréable dû à la formation d'acide butanoïque.

1. Quelle est la formule semi-développée de l'acide butanoïque ?
- 2.a. Écrire l'équation de la réaction chimique entre la butyrine et l'eau, responsable du rancissement du beurre.
- 2.b. Quel est le nom de cette transformation ?
- 2.c. Préciser les caractères de la transformation chimique.

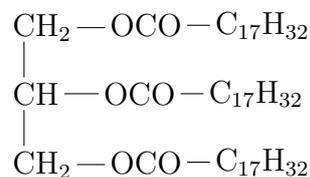
3. Afin de fabriquer un peu de savon, on fait réagir à chaud une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium en excès sur une masse $m = 30,2$ g de butyrine. Après refroidissement et autres traitements, on obtient une petite galette de savon.

Séchée, la galette de savon pèse 23,7 g.

- 3.a. Quel nom donne-t-on à cette transformation ?
- 3.b. Écrire l'équation de la transformation chimique mise en jeu, puis nommer les produits obtenus.
- 3.c. Donner la formule semi-développée de ce savon.
- 3.d. Calculer le rendement de la transformation chimique.

26.3 Saponification de l'oléine

On réalise, à l'aide d'une solution concentrée de soude utilisée en excès, la saponification d'une masse $m(\text{ol}) = 25,0$ g d'huile d'olive assimilée à de l'oléine de formule :



Quelles masses de savon et de glycérol peut-on espérer obtenir ?

Donnée : masse molaire de l'oléine $M(\text{ol}) = 884 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

26.4 N° 8 p. 163 – Mode d'action des savons