

Référence : La chimie expérimentale
2 : chimie organique et
minérale

R. Barbe JF Le Paréchal
Dunod p 95

Chapitre 6

Les savons

PLAN DÉTAILLÉ

6.1 FORMATION D'UNE MONOCOUCHE DE MOLÉCULES AMPHIPHILES

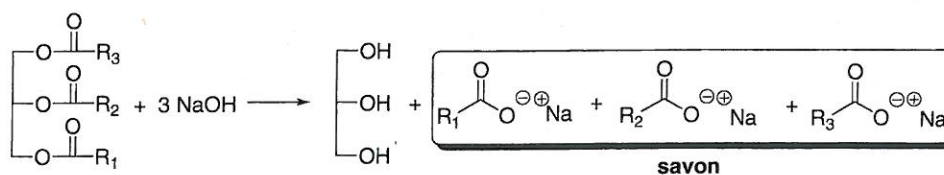
PAGE 97

Une expérience qualitative permet d'illustrer la présence des molécules de savon à la surface de l'eau.

6.2 LA RÉACTION DE SAPONIFICATION

PAGE 99

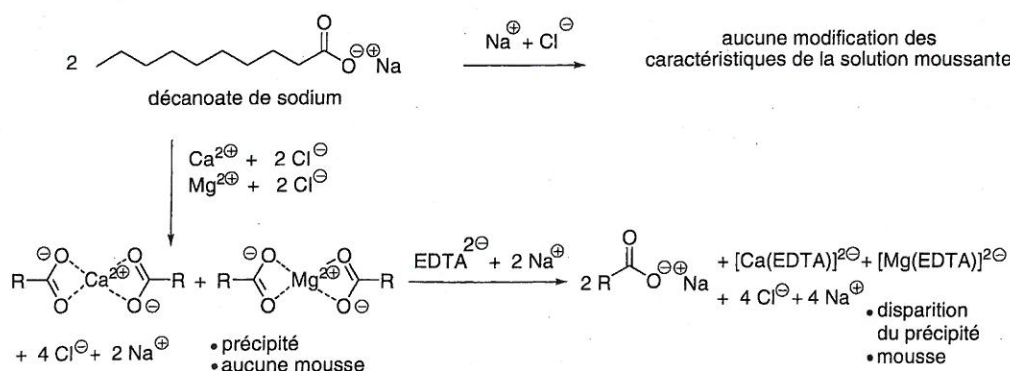
Il s'agit de transformer une huile végétale en savon. Cette hydrolyse basique met en jeu des composés de la famille des triglycérides :



6.3 SAVON ET DURETÉ DE L'EAU

PAGE 102

Quelques expériences qualitatives permettent de comprendre l'effet d'une eau dure sur une eau savonneuse et de discuter de la présence des agents adoucissants dans les savons.



6.0 GÉNÉRALITÉS INTRODUCTIVES

Les savons sont connus depuis l'antiquité. Ils étaient préparés à cette époque à partir de corps gras d'origine végétale (huile) ou animale (suif) et de cendre, alors même que le mode de leur préparation et le mécanisme de leur action étaient ignorés. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'un et l'autre. La préparation des savons met en jeu des réactions chimiques alors que leur capacité nettoyante s'explique à partir des propriétés physico-chimiques des molécules qui les constituent.

La phase d'industrialisation de la production du savon a évolué ces trois cents dernières années au gré des changements de régime, des découvertes scientifiques et de la demande sociale. Au XVIII^e siècle, de nombreuses savonneries se sont développées autour de Marseille, en raison de la présence de l'huile d'olive en tant que matière première mais aussi de l'activité portuaire qui permettait le départ dans toute la Méditerranée de bateaux chargés de savons. Au XIX^e siècle l'huile d'olive est remplacée par d'autres huiles meilleur marché, et l'hydroxyde de sodium, dont la production industrielle est alors au point, se substitue à la cendre.

Au XX^e siècle, une diversification des agents tensioactifs accompagne la montée en puissance du nettoyage industriel et de l'usage des machines à laver. Des composés issus de la pétrochimie tels que des alkylbenzènes sulfonates ou des agents amphotères¹ ont permis de développer une large gamme de produits répondant aux exigences des consommateurs, mais aussi aux contraintes écologiques qu'implique une forte consommation (produits biodégradables et efficaces en faible quantité).

Un savon est constitué de molécules (ou d'ions) dont une partie est hydrophile² (souvent, un groupe d'atomes ionisé, comme un carboxylate COO^- ou un sulfonate SO_3^-), et une autre est hydrophobe³ (souvent une longue chaîne non polaire). Ces molécules sont dites amphiphiles⁴ et sont schématiquement représentées comme sur la Figure 6.1.

Introduites dans l'eau, les molécules amphiphiles s'organisent de façon à minimiser les interactions entre leur partie hydrophobe et les molécules d'eau : certaines d'entre elles s'adsorbent aux interfaces, sur la Figure 6.2 elles sont au contact de la paroi du récipient ; d'autres sont à la surface de l'eau avec leurs parties hydrophobe et hydrophile respectivement au contact de l'air et de l'eau ; d'autres sont libres en solution ; et enfin d'autres sont agrégées au sein de micelles. Celles-ci ne se forment que si la concentration en agent tensioactif dépasse une valeur caractéristique appelée *concentration micellaire critique*. Les molécules à la surface de l'eau modifient la tension de surface du liquide. Pour cette raison, on qualifie les molécules amphiphiles d'agent tensioactif.

1. Amphotère : se dit d'une substance pouvant se comporter à la fois comme un acide ou une base.
2. Hydrophile se dit de ce qui absorbe ou qui retient l'eau, de ce qui se disperse ou se désagrége dans l'eau. Sur le plan microscopique, un groupe hydrophile peut interagir avec les molécules d'eau via la formation de liaisons hydrogène ; il porte donc des charges ou des doublets libres. Dans le cas des savons étudiés ici, il s'agit du groupe d'atomes COO^- .
3. Un corps hydrophobe, le contraire d'hydrophile, s'agrége en présence d'eau. Sur le plan microscopique, cela correspond à des groupes d'atomes ne pouvant pas se lier à l'eau, comme une longue chaîne carbonée ou un noyau aromatique. On trouve parfois le terme équivalent lipophile.
4. Une molécule amphiphile contient une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Amphi = des deux côtés à la fois, double et -phile = qui a une affinité avec. Il est incorrect de dire qu'une molécule amphiphile possède deux parties, l'une soluble dans l'eau et l'autre insoluble, la solubilité étant une caractéristique macroscopique d'un corps. Qualifier une molécule X de soluble dans l'eau est un abus de langage toléré, ce qui n'est pas le cas d'une partie de molécule.

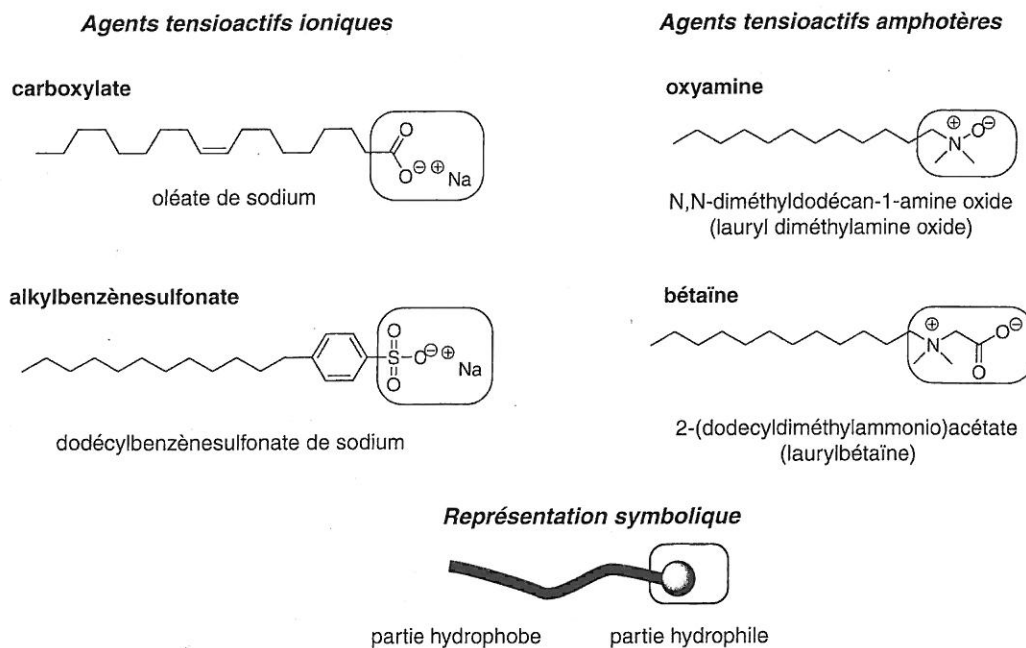


Figure 6.1 Molécules amphiphiles et représentation symbolique.

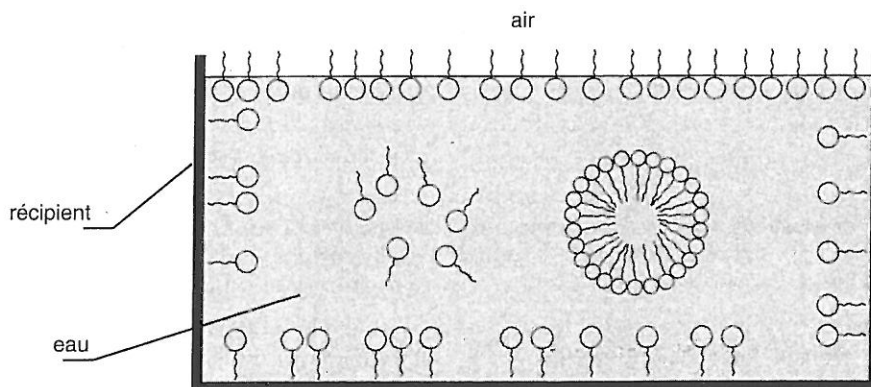


Figure 6.2 Répartition des molécules amphiphiles dans l'eau.

6.1 FORMATION D'UNE MONOCOUCHE DE MOLÉCULES AMPHIPHILES

Durée	Difficulté
1	1

La répartition en surface des premières molécules amphiphiles introduites dans l'eau s'illustre en provoquant le déplacement d'un petit objet (un grain de poivre ou de noix de muscade) à la surface de l'eau, juste après la dissolution du savon. Il convient de garder à l'esprit que le déplacement du grain (macroscopique) est dû à l'interaction avec des molécules (microscopiques). On illustre ainsi un mouvement microscopique à l'aide du déplacement d'un objet macroscopique.

Techniques expérimentales : manipulations qualitatives.

Produits chimiques : savon ; grain de muscade (ou de poivre).

Matériel : boîte de pétri, couteau, rétroprojecteur.

Mode opératoire

Verser de l'eau dans le fond d'une grande boîte de pétri (ou d'un cristalliseur) que l'on dispose sur un rétroprojecteur.

Saupoudrer la surface de l'eau de quelques grains de noix de muscade râpée. Montrer que le contact de l'eau avec la pointe d'un couteau ne change pratiquement pas la position des grains de muscade.

Frotter la pointe du couteau sur un morceau de savon et l'approcher lentement de la surface de l'eau. La poudre de muscade s'en éloigne rapidement dès que la pointe touche l'eau.

Répéter l'opération à un autre endroit. Le déplacement de la poudre peut ainsi être provoqué plusieurs fois mais l'apport de savon finit par être inefficace.

Commentaires

- On peut utiliser l'eau du robinet.
- L'utilisation du rétroprojecteur rend cette expérience plus visible.

- On a besoin d'un objet léger qui flotte ; du poivre moulu ou de la poudre de craie peuvent être utilisés.

- Le grain de muscade est poussé par les molécules amphiphiles qui s'étalent en surface (voir l'interprétation ci-dessous, Figure 6.3).

- Si on place le couteau à un endroit de la surface qui n'a pas encore été nappé de molécules amphiphiles, le déplacement se reproduit. Quand la surface est entièrement couverte, la poudre n'est plus poussée.

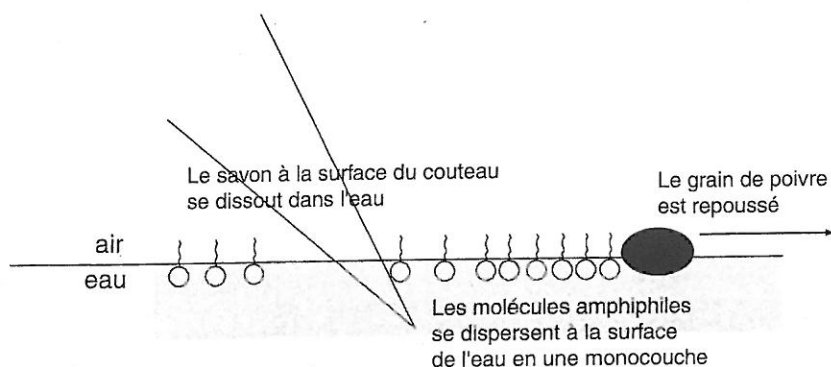


Figure 6.3 Représentation du déplacement d'un grain de poivre sous l'action de molécules amphiphiles.

BIBLIOGRAPHIE

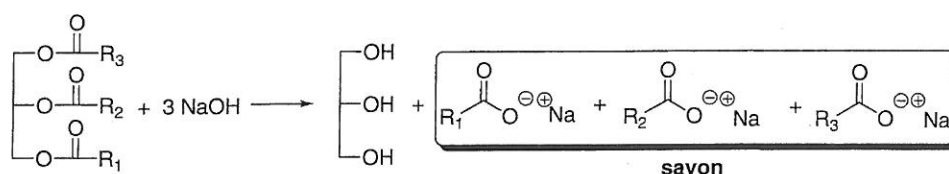
DEMCHIK, M.J. ; DEMCHIK V.C. (1971) « Size of a Molecule – or What's in a shape », *J. Chem. Educ.*, 48, p. 770.

6.2 LA RÉACTION DE SAPONIFICATION

Durée	Difficulté
2	1

Les premiers savons utilisés ont été obtenus dès l'antiquité par hydrolyse basique¹ de corps gras : des triglycérides (triesters du glycérol et d'acides carboxyliques à longue chaîne appelés acides gras). La base utilisée à l'époque était la cendre, constituée d'oxyde de calcium CaO, de sodium Na₂O et de potassium K₂O, et le corps gras hydrolysé était d'origine animale ou végétale.

Dans cette expérience, nous faisons réagir une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium avec de l'huile d'olive. Le savon obtenu est ainsi un sel d'acide carboxylique possédant une chaîne carbonée de 16 et 18 atomes de carbone. La saponification peut se représenter par l'équation chimique :



Techniques expérimentales : montage à reflux ; filtration sous vide.

Produits chimiques : huile d'olive ($M = 885,4 \text{ g.mol}^{-1}$) ; hydroxyde de sodium (NaOH ; $M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$) ; éthanol.

Matériel : ballon (150 mL) ; éprouvette graduée (10 mL et 50 mL) ; réfrigérant ; entonnoir et coton ; agitateur magnétique chauffant.

Mode opératoire

Introduire une masse précise d'huile d'olive, correspondant à environ 10 mL, dans un ballon de 100 mL. Ajouter, avec précaution, environ 20 mL d'éthanol et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium constituée approximativement de 10 g d'hydroxyde de sodium dans 30 mL d'eau.

Surmonter le ballon d'un réfrigérant à eau (Figure 6.4).

Le milieu est agité et chauffé à reflux. Le mélange s'éclaircit jusqu'à l'obtention d'une unique phase. Maintenir le chauffage pendant 45 min.

Commentaires

- L'éthanol permet de rendre partiellement miscibles l'huile et la solution basique. La réaction est donc accélérée puisque les réactifs sont dans la même phase.
- Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pour accélérer la réaction ; un réfrigérant est nécessaire.
- L'huile, insoluble dans l'eau, forme du glycérol (hydrosoluble) et du savon (fortement soluble à chaud). L'huile restante est solubilisée par la formation de micelles avec le savon. Le milieu devient donc homogène alors qu'il reste encore de l'huile.

1. Une hydrolyse d'un ester en milieu basique est nommée saponification si elle conduit à l'obtention d'un savon. Aussi, nous n'appellerons pas saponification l'hydrolyse basique de l'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ car l'ion carboxylate alors obtenu (éthanoate) ne possède pas de longue chaîne ; il n'est donc pas amphiphile.

Verser le mélange encore chaud dans 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Agiter fortement puis refroidir à 0 °C.

Filtrer le mélange sur un filtre Büchner et laver le solide avec 3 portions de 20 mL d'eau glacée.

Peser le solide après l'avoir séché à l'étuve.

- La solution salée favorise la précipitation du savon (voir commentaires ci-dessous).

- La vive agitation permet de limiter l'emprisonnement de l'excès d'hydroxyde de sodium dans le savon.

- L'eau lave le savon des restes de glycérol et d'hydroxyde de sodium, mais le savon obtenu reste encore trop basique pour être utilisé.

- Les savons sont souvent séchés plusieurs semaines dans une pièce aérée.

MONTAGE

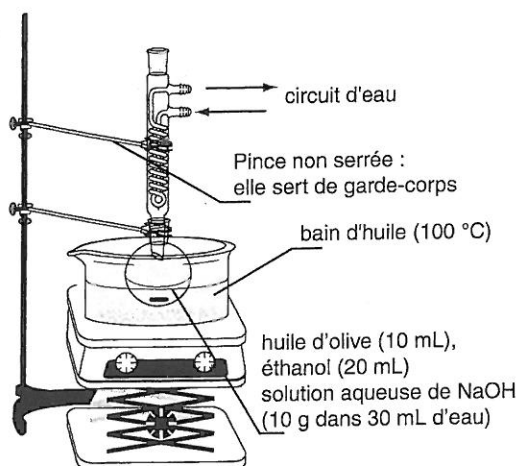


Figure 6.4 Dispositif expérimental de la saponification.

RÉSULTATS

Une expérience a permis de transformer 9,35 g d'huile d'olive en 7,82 g de savon (pesé après séchage). Ce dernier est composé d'un mélange de carboxylates de sodium : ions palmitates (10 %), ions oléates (80 %) et des dérivés mono- et poly-insaturés de l'ion oléate (10 %) (Figure 6.5).

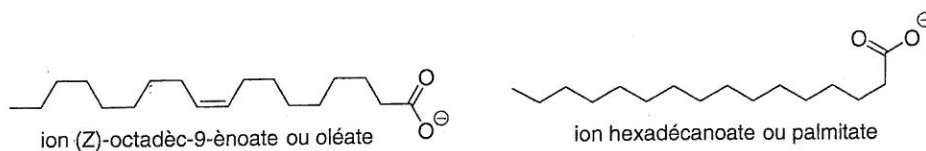


Figure 6.5 Produits de saponification de l'huile d'olive.

En modélisant l'huile d'olive par le triglycéride de l'acide oléique ($M = 885,4 \text{ g.mol}^{-1}$), dont la saponification conduit à de l'oléate de sodium ($M = 304,4 \text{ g.mol}^{-1}$), il est possible d'évaluer le rendement de la réaction :

$$r = \frac{\frac{m_{\text{savon}}}{M_{\text{savon}}}}{3 \times \frac{m_{\text{huile}}}{M_{\text{huile}}}} = \frac{\frac{7,82}{304,4}}{3 \times \frac{9,35}{885}} = 0,81 \quad \text{soit } 81 \, \%.$$

CARACTÉRISATION

Le savon obtenu est humide ; il est impossible de le caractériser par son spectre infra-rouge. La chromatographie sur couche mince n'est pas non plus envisageable car l'ion carboxylate s'accroche fortement à la silice et ne migre pas lors de l'élution. On peut cependant effectuer quelques tests qualitatifs à partir d'une solution savonneuse (1 à 1,5 g dans 100 mL d'eau distillée chaude). Introduire 2 mL de cette dernière dans 5 tubes à essais différents. Ajouter des solutions comme indiqué dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 TESTS QUALITATIFS SUR UNE EAU SAVONNEUSE.

	Ajout de 2 mL d'une solution de :	Observations après agitation	Commentaires
1	Fe(II) à 0,1 mol.L ⁻¹	précipité vert	Les ions carboxylates forment des précipités avec de nombreux cations métalliques (Figure 6.6).
2	Fe(III) à 0,1 mol.L ⁻¹	précipité rouge	
3	Cu(II) à 0,1 mol.L ⁻¹	précipité bleu	
4	(H ⁺ + Cl ⁻) à 1 mol.L ⁻¹	précipité blanc	On obtient, par protonation, de l'acide carboxylique qui est peu soluble dans l'eau.
5	Eau distillée	présence de mousse	La mousse est caractéristique de la présence d'un savon.

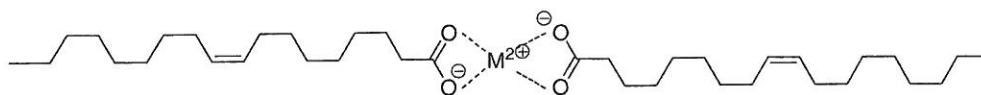


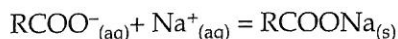
Figure 6.6 Précipité formé entre des anions oléates et un cation M²⁺.

REMARQUES

- Du cation (Na⁺ ou K⁺) impliqué dans la précipitation du savon, donc du sel (NaCl ou KCl) utilisée lors du relargage, dépend la consistance du produit obtenu. Les contre-ions Na⁺ et K⁺ conduisent respectivement à un savon solide et à un savon pâteux, voire liquide, souvent appelé *savon noir*.
- La précipitation du savon par l'ajout d'une solution concentrée de chlorure de sodium est appelée relargage. Ce terme, issu de l'industrie du savon, est utilisé plus largement en chimie pour désigner l'ajout d'une substance très soluble dans l'eau (ici le

sel NaCl) dans le but de diminuer la solubilité d'une autre substance (ici le savon). En effet, les molécules d'eau impliquées dans les sphères de solvation des ions Na^+ et Cl^- ne sont plus disponibles pour celles des ions carboxylate.

Dans le cas présent, la précipitation du savon s'interprète également en termes de déplacement de l'équilibre d'équation :



- L'addition d'une grande quantité d'ions Na^+ déplace l'équilibre dans le sens de la formation du carboxylate de sodium.
- Le mécanisme de l'hydrolyse basique est décrit dans le chapitre 9 sur l'aspirine. On rappellera que contrairement à l'hydrolyse acide, la réaction est totale, et que les ions hydroxydes HO^- apparaissent dans l'équation chimique parmi les réactifs : ils ne jouent donc pas le rôle de catalyseur.

SAVON ET NETTOYAGE

Si l'on désire laver des mains sales, un simple rinçage à l'eau est souvent insuffisant : l'eau tend à glisser sur la peau sans entraîner aucune salissure car elle a un faible pouvoir mouillant¹. Le savon agit alors de deux façons suivant qu'il faut nettoyer une salissure sèche ou grasse :

Cas des salissures sèches

Pour entraîner des petits grains de poussière, il faut que l'eau les entoure, et donc que la surface de l'eau soit considérablement augmentée. Cette augmentation a un coût énergétique qui se met sous la forme $A \cdot dS$ (A = tension superficielle et dS = augmentation de surface). Un agent tensioactif diminue A et donc favorise énergétiquement le mouillage de la poussière qui se trouve ainsi facilement entraînée.

Cas des salissures grasses

Les molécules constituant la graisse peuvent interagir avec la partie hydrophobe des molécules du cœur de la micelle. Elles sont ainsi dispersées en évitant les interactions défavorables avec l'eau et sont donc entraînées par le lavage.

6.3 SAVON ET DURETÉ DE L'EAU

Durée	Difficulté
1	1

Sur les emballages de lessive, il est indiqué qu'il faut ajouter 50 % de savon en plus si l'eau de lavage est dure (c'est-à-dire riche en ions Ca^{2+} et Mg^{2+}). L'expérience décrite ci-dessous donne du sens à cette recommandation. Nous verrons également pourquoi il est impossible d'utiliser un savon avec de l'eau de mer.

Technique expérimentale : manipulations qualitatives.

Produits chimiques : solution savonneuse ($0,04 \text{ mol.L}^{-1}$; 12 g.L^{-1}) ; solution d'éthylène-diaminetétraacétate de disodium (EDTA ; $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$) ; solution de chlorure de sodium (NaCl ; $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) et une solution de chlorure de calcium et de magnésium (de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour chacun des cations).

1. Ce qui signifie qu'il est énergétiquement défavorable d'avoir une interface entre l'eau et la peau de grande dimension.

Matériel : éprouvettes graduées (5×10 mL) ; tubes à essais avec bouchon.

Remarque : les savons dans le commerce contiennent des agents adoucissants¹ qui vont rendre cette expérience peu démonstrative. On utilisera soit le savon synthétisé ci-dessus (3 g dans 250 mL d'eau distillée²), soit de l'acide décanoïque³ (1,72 g ; $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $M = 172,3 \text{ g.mol}^{-1}$) mélangé avec 250 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

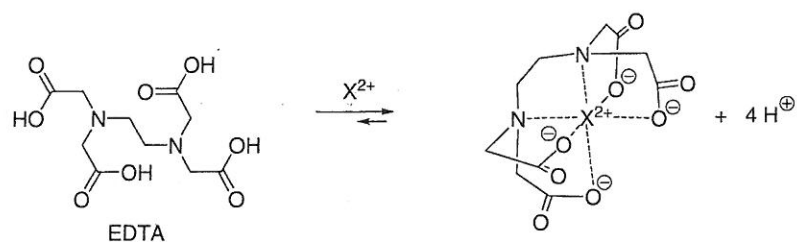
Mode opératoire	Commentaires
Dans un tube à essais, introduire 10 mL d'une solution savonneuse de concentration $C = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'eau. Boucher le récipient, secouer 10 fois et constater la présence de mousse.	• Les 10 mL d'eau sont remplacés dans les expériences suivantes par des solutions ioniques. • La présence de mousse indique que les agents tensioactifs sont disponibles pour produire des micelles.
Dans un deuxième tube, introduire le même volume de la même eau savonneuse et 10 mL d'une solution de chlorure de sodium $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ de concentration $C_{\text{Na}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Secouer 10 fois et constater la présence de mousse.	• La mousse indique que les ions Cl^- et Na^+ ne sont pas responsables de l'incompatibilité savon / eau de mer.
Dans un troisième tube, introduire le même volume de la même eau savonneuse et 10 mL d'une solution de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) ⁴ . Secouer 10 fois ; constater l'apparition d'un précipité et la disparition de la mousse.	• Le précipité correspond à la formation de sels insolubles de carboxylate de calcium et de carboxylate de magnésium.
Dans un quatrième tube à essais, ajouter 5 mL de la solution savonneuse ; 5 mL d'eau et 5 mL de la solution d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ($[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). Après apparition du précipité, ajouter 5 mL d'une solution d'EDTA ($C = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$). Mélanger puis secouer 10 fois. Observer le contenu du tube.	• Le milieu redevient limpide car l'EDTA complexe les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ce qui provoque la dissolution du précipité et la réapparition de la mousse. • La mousse peut être moins abondante que dans le premier tube car la présence d'ions modifie la tension de surface entre le liquide et l'air.

1. Souvent, cet agent est l'EDTA (éthylènediaminététraacétate de disodium).

2. Préparer la solution à chaud pour favoriser la dissolution.

3. Tout autre acide carboxylique dont le sel est bien soluble dans l'eau et possédant une longue chaîne carbonée peut convenir.

4. A titre comparatif, les concentrations des ions calcium et magnésium d'une eau minérale dure sont $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{Mg}^{2+}] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$; ces valeurs deviennent $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $[\text{Mg}^{2+}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour de l'eau de mer.



La précipitation des détergents avec les ions calcium et magnésium consomme près de 50 % du détergent quand une eau dure est utilisée à la place d'une eau douce. Pour éviter ce gâchis, les industriels ajoutent des agents adoucissants (zéolites, phosphates, EDTA), ou proposent des détergents issus de la pétrochimie. Ceux-ci ne possèdent pas de fonctions carboxylate et ne précipitent donc pas avec les eaux dures. Hélas, ceux qui ont été utilisés dans les années soixante, tel le tétrapropylènebenzènesulfonate de sodium (TPBS) étaient peu biodégradables du fait de la forte ramification de leur chaîne carbonée. Il en a résulté la formation de mousse dans les rivières. Depuis, d'autres détergents comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium ont été développés en prenant en compte ces contraintes écologiques (Figure 6.7).

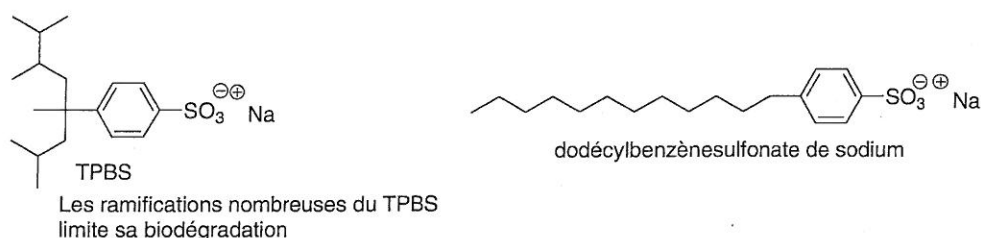


Figure 6.7 Les alkylbenzènesulfonates, des agents tensioactifs ioniques.

On peut enfin signaler l'utilisation fréquente d'agents tensioactifs non ioniques (souvent du polyéthylèneglycol, polymère hydrosoluble générant peu de mousse) et d'agents tensioactifs amphotères, dont deux exemples sont proposés Figure 6.1. Ces derniers présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes pour les savons corporels : ce sont des agents antimicrobiens, ils tamponnent le milieu à un pH proche de 7, et ils génèrent une mousse abondante¹.

BIBLIOGRAPHIE

V.K.L. OSORIO ; W. DE OLIVEIRA ; O.A. EL SEOUD (2005). « Hard Water and Soft Soap : Dependence of Soap Performance on Water Hardness. A Classroom Demonstration ». *J. Chem. Educ.*, 82, p. 257.

1. Ce dernier point a une grande importance commerciale, car la majorité des consommateurs jugent la qualité d'un savon ou d'un shampoing à la quantité de mousse qu'il génère.

DISTINGUER UNE EAU DURE D'UNE EAU DOUCE

Mode opératoire

Dans deux tubes à essais introduire 10 mL de la solution savonneuse ($C = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$). Boucher, secouer 10 fois et observer la formation de mousse.

Dans l'un des tubes, ajouter 20 mL d'eau de Volvic® (ou de toute eau contenant moins de 60 mg de calcium par litre d'eau). Secouer 10 fois et observer la mousse.

Dans l'autre tube, faire de même avec de la Contrex® (ou de toute eau contenant plus de 300 mg de calcium par litre d'eau). Secouer 10 fois et comparer la mousse avec le tube précédent.

Refaire ces expériences en utilisant une solution savonneuse préparée à l'aide d'une lessive.

Observation et Commentaires

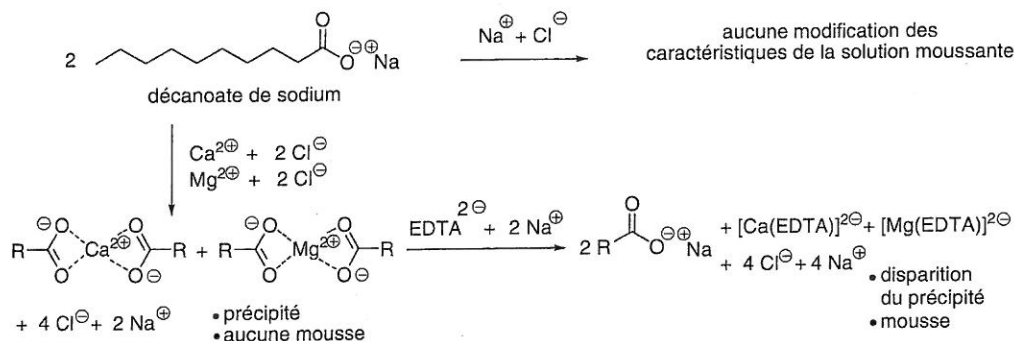
- La présence de mousse signifie que les agents tensioactifs sont disponibles pour produire des micelles.

- Il n'y a pas suffisamment d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour empêcher la mousse de se former. On observe toutefois un trouble dans la solution.

- La quantité d'ions Ca^{2+} est suffisante pour provoquer la précipitation et empêcher la formation de mousse.

- La mousse est abondante quelle que soit l'eau utilisée car l'agent tensioactif n'est pas nécessairement un ion carboxylate ; par ailleurs, des agents adoucissant font partie de la composition du produit nettoyant.

RÉCAPITULATIF DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES SUCCESSIVES



REMARQUES

L'ion éthylènediaminetétraacétate¹ est un ligand hexadentate pour de nombreux cations métalliques. La formation de complexes avec des cations est donc entropiquement favorisée (effet chélate).

1. A cause des pK_A des différentes fonctions acides de l'EDTA, la forme majoritaire dans l'eau n'est pas celle de la figure, mais celle où les atomes d'azote protonés NH^+ , et où deux fonctions acides sont ionisées COO^- .