

David Soissons

Objectif Étudier des espèces chimiques comme les savons en illustrant leurs propriétés par analyse de la structure des tensioactifs.

1^{ère} générale - enseignement de spécialité **Constitution et transformation de la matière**

Thème 2 • De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière.

Partie B • De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité.

Notions et contenus Hydrophilie/lipophilie/amphiphile d'une espèce chimique organique.

Compétences mobilisées S'approprier **APP**
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**

LE SAVON : UN PRODUIT QUI VIENT DE LOIN !

On retrouve les premières traces de recettes de savon, en Mésopotamie, sur des tablettes d'argile vieilles de plus de 4000 ans. Les sumériens fabriquaient leur savon en mélangeant de l'huile végétale avec de l'argile. Mais ce n'est qu'à partir du II^e siècle après J.-C. que les Romains l'utiliseront pour se laver. Les Arabes, quant à eux, le développeront en y ajoutant des cendres de plantes maritimes contenant de la soude. Au IV^e siècle, on retrouve une pâte de cendres et de graisse animale sous le nom de « *sapo* » (savon) qui tirerait son nom du mont Sapo, une montagne fictive qui aurait existé selon la légende quelque part près de Rome.



Les usages du parfum en Égypte ancienne.
© Divain.

PARTIE A : Le savon à la graisse d'éléphant

La graisse animale (éléphant, canard...) est utilisée dans le savon comme acide gras. Elle remplace les huiles végétales saponifiables. Elle permet de créer aussi cette réaction avec la soude, et ainsi de former un savon.

Document 1 : Extrait des comptes rendus des séances de l'Académie des sciences

Chimie - Examen de la graisse et des concrétions trouvées dans le corps d'un éléphant femelle, mort récemment à Toulouse (1) par MM. E. Filhol et N. Joly. (Extrait par les auteurs)

(Commissaires, MM. Chevreul, Isidore Geoffroy-Saint-Hilaire)

« Tous les anatomistes qui ont disséqué des éléphants ont été frappés de la petite quantité, et même de l'absence complète de graisse qu'ils observaient chez les individus soumis à leur scalpel. Les organes ordinairement le plus chargés de tissus adipeux (épiplons, *mésenières*, *reins*) n'en offraient aucune trace dans l'éléphant disséqué par Perrault. Celui de Blain était dans le même cas. Nous en dirons autant de celui dont Camper a étudié l'anatomie, etc. »

« Après les assertions si précises des auteurs que nous venons de citer, on sera peut-être surpris d'apprendre que l'éléphant femelle mort cette année à Toulouse (6 mai 1852) était pourvu d'une grande quantité de graisse, qu'elle s'échappait à l'état liquide des incisions faites aux muscles par le couteau des équarisseurs, et venait se figer à la surface du sang qui s'écoulait des veines coupées en même temps. »

« Après avoir saponifié cette graisse, nous en avons extrait les acides au moyen de l'eau distillée bouillante et de l'acide chlorhydrique ; puis nous avons comprimé fortement et à plusieurs reprises la masse obtenue entre des papiers à filtrer, afin de séparer l'oléine. La portion solide restée dans le papier était d'une blancheur éclatante, douce au toucher, nacrée, friable, soluble en entier dans l'alcool et dans l'éther, rougissant franchement le tournesol. Purifiée à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool, cette matière était faible à 59,6°. »

« L'analyse élémentaire nous conduit aussi à regarder l'acide que nous avons obtenu comme étant de l'acide margarique.

En effet, nous avons trouvé qu'il est formé, sur cents parties, de :

- carbone	75,30
- hydrogène	12,35
- oxygène	12,35
	<hr/>
	100,00

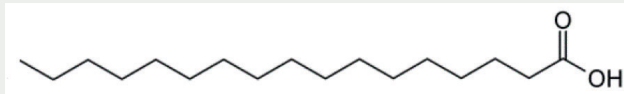
« Nous avons fait avec la graisse d'éléphant une très bonne pommade ainsi que du savon à détacher et du savon de toilette. »

D'après <https://www.mediachimie.org/ressource/étude-de-la-graisse-d'un-éléphant>



Document 2 : Données

Formule topologique de l'acide margarique :



$T_{\text{fusion, acide margarique}} = 59 \text{ à } 61 \text{ } ^\circ\text{C}$

Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{H}) = 1,0$.

1 **APP/RAI** Déterminer la formule brute de l'acide margarique.

.....
.....

2 **RAI/REA** Vérifier que les pourcentages massiques trouvés par le chimiste valident bien la formule brute de l'acide margarique.

.....
.....

3 **APP/VAL** Justifier qu'une caractéristique supplémentaire réalisée a permis de valider que l'acide obtenu correspondait bien à l'acide margarique.

.....
.....

Partie B : Comment agit un savon ?

En raison de la spécificité de ses molécules, le savon est un agent détergent capable aussi de modifier les propriétés de l'eau. En effet, un corps tensioactif sert à conférer à un liquide un pouvoir mouillant vis à vis de l'eau.

On parle de propriété amphiphile des tensioactifs qui est à l'origine de leur action dans les savons.

Document 3 : Les tensioactifs en solution

Les tensioactifs sont des molécules constituées de deux parties, l'une lipophile (ou hydrophobe) et l'autre hydrophile. La partie lipophile n'a pas de charge électrique (électrostatique), alors que la partie hydrophile a une certaine charge électrique (figure A).

Placés en milieu aqueux, soit ils se placent à la surface de l'eau, soit, pour ceux qui sont en solution, ils se rassemblent en amas (micelles) comme illustré sur la figure B.

D'après <https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-et-les-produits-d'hygiene-et-de-soins-corporels>

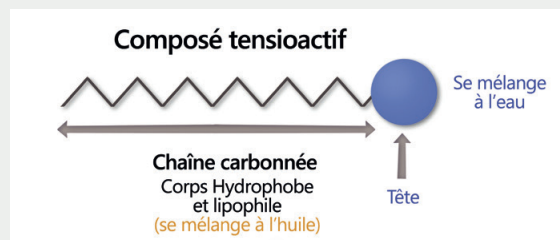


Figure A : représentation d'un tensioactif

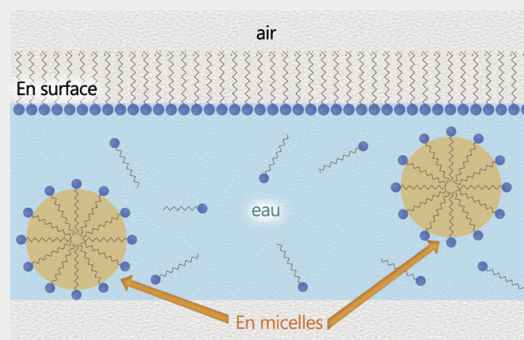


Figure B : tensioactif en solution

Document 4 : La concentration micellaire critique et la moussabilité

Pour que le savon soit efficace pour laver une tâche, il est nécessaire que les micelles se forment en solution. Il faut donc atteindre une concentration en tensioactifs appelée concentration micellaire critique notée CMC. À ce niveau de concentration le pouvoir moussant est maximal. Si l'eau savonneuse est agitée, il se forme alors facilement de la mousse.

4 RAI/VAL Définir le terme *amphiphile* en le justifiant pour un tensioactif.

.....

.....

5 ANA/RAI Justifier la répartition des tensioactifs en surface puis celle dans les micelles.

.....

.....

6 RAI/REA Schématiser l'eau savonneuse pour une concentration inférieure à la concentration micellaire critique.

7 RAI/REA Représenter une bulle de savon sachant qu'elle est formée d'une fine couche d'eau enfermant une bulle d'air en surface.

Document 5 : Le dodécylsulfate de sodium

Le dodécylsulfate de sodium (SDS) est un tensioactif ionique fort, couramment utilisé en biochimie et biologie moléculaire. Il est utilisé dans les produits ménagers tels que les dentifrices, shampooings, mousses à raser ou encore bains moussants pour ses effets épaississants et sa capacité à créer une mousse.

Sa formule topologique est donnée dans la figure A.

D'après https://fr.wikipedia.org/wiki/Laurylsulfate_de_sodium

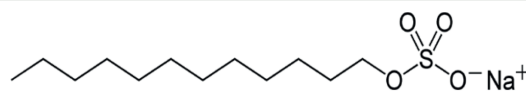


Figure A : formule topologique du SDS

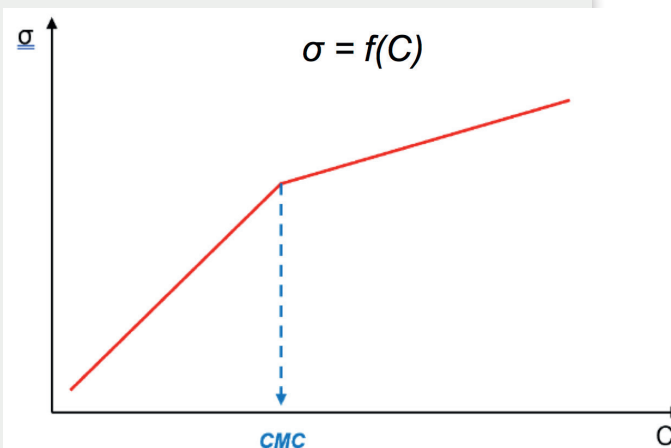
**Document 6 : Détermination de la concentration micellaire critique du SDS**

La concentration micellaire critique peut être déterminée par mesure de la conductivité de l'eau savonneuse.

En effet, la conductivité σ d'une solution traduit la capacité de celle-ci à conduire le courant. Elle est due à la présence en solution d'espèces ioniques mobiles. La mobilité diminue fortement avec la taille de l'espèce ionique.

On observe une évolution de la conductivité d'une solution en tensioactifs en

fonction de sa concentration représentée sur le graphique ci-contre où la concentration micellaire critique est lue à la rupture de pente.

**Mode opératoire :**

- introduire dans le bécher un volume $V_0 = 50$ mL d'eau distillée puis y immerger une sonde conductimétrique ;
- remplir une burette de solution de SDS à la concentration en mole $C_0 = 4,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹,
- ajouter mL par mL la solution de SDS dans le bécher en relevant la valeur de la conductivité à chaque ajout ;
- à l'aide de regressi, tracer la courbe $\sigma = f(C)$ avec C concentration en SDS dans la solution.

8 ANA/RAI Justifier si le SDS est un tensioactif anionique ou cationique.

.....

.....

9 ANA/RAI Justifier le changement de pente observé sur le graphique $\sigma = f(C)$ en décrivant l'état du système dans les deux situations.

.....

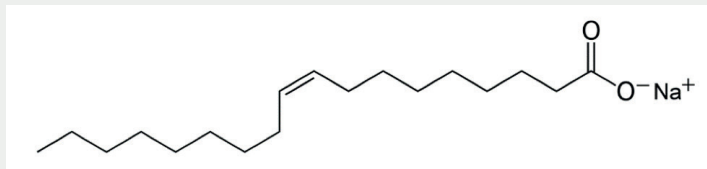
.....

10 REA/VAL Réaliser le mode opératoire décrit dans le Document 6 puis déterminer la valeur de la concentration micellaire critique du SDS.

Document 7 : Le savon de Marseille traditionnel

Le savon de Marseille traditionnel est largement utilisé pour ses propriétés hypoallergéniques et biodégradables. Il ne contient ni colorant, ni adjuvant de synthèse et ni conservateur.

Il est souvent fabriqué à partir d'huile d'olive et de soude. Le tensioactif présent est alors l'oléate de sodium de formule topologique :



La valeur de la CMC de l'oléate de sodium est de l'ordre du $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

11 APP Préciser pourquoi le savon de Marseille est très utilisé.

.....

.....

12 RAI/VAL Comparer l'efficacité des deux tensioactifs.

.....

.....

13 APP/RAI Dédurre l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la valeur de la concentration micellaire critique. On fera une analyse en précisant les interactions mises en jeu.

.....

.....

.....

Document 8 : Effet d'une eau dure sur l'efficacité d'un savon

Une eau dure est une eau chargée en ions calcium et magnésium. Elle a des conséquences sur l'utilisation de détergents, de machines à laver le linge (très consommatrice d'eau) et de lave-vaisselle. L'eau d'Hépar est un exemple d'eau minérale dure.

Mode opératoire :

- préparer une solution savonneuse limpide de savon de Marseille S dans de l'eau distillée;
- introduire 4 mL de la solution S dans deux tubes à essais;
- dans le tube n°1 ajouter 4 mL d'eau distillée, et dans 4 mL d'eau d'Hépar du tube n°2;
- agiter les deux tubes à essais et observer.

Document 9 : Les adjuvants dans les produits d'hygiène

Pour réduire la dureté de l'eau et renforcer le pouvoir nettoyant, on ajoute dans les produits d'hygiène différents produits :

Carbonate de sodium	Augmente le pH. Précipite les sels de calcium et de magnésium.
Silicate de sodium	Inhibiteur de corrosion.
Poly-carboxylates	Polymères solubles qui adsorbent les cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} .
Phosphates	Séquestrent, c'est-à-dire forment des composés stables avec Ca^{2+} Mg^{2+} et les éliminent de la solution.



D'après <https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-et-les-produits-d-hygiene-et-de-soins-corporels>

- 14** REA/ANA Réaliser le mode opératoire décrit dans le Document 8 puis déterminer en justifiant l'effet d'une eau dure sur l'efficacité d'un savon.

.....

.....

.....

- 15** RAI/VAL Interpréter les observations en précisant les équations chimiques des réactions ayant lieu dans le cas de l'eau d'Hépar.

.....

.....

- 16** APP/RAI Justifier pourquoi les adjuvants permettent de renforcer le pouvoir nettoyant des produits d'hygiène.

.....

.....

- 17** RAI/REA Proposer puis réaliser (après validation du professeur) un mode opératoire permettant de mettre en évidence l'effet du pH sur l'efficacité du savon.

.....

.....

- 18** VAL Indiquer l'intérêt de l'ajout de carbonate de sodium dans les produits d'hygiène.

.....

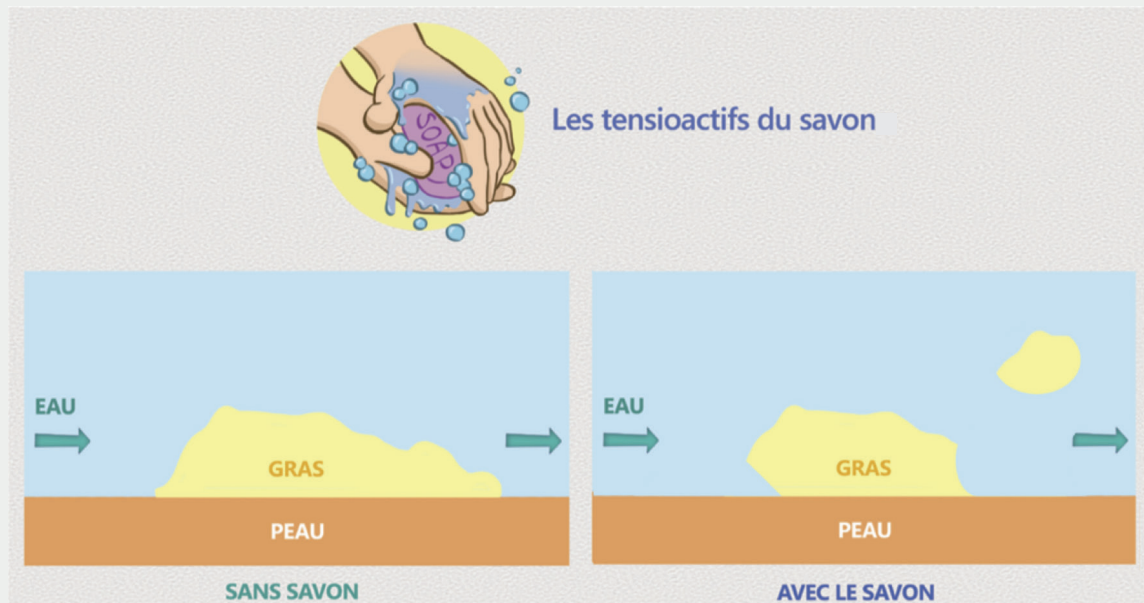
.....

Partie C : Comment agit un savon ?

Document 10 : Effet des tensioactifs sur les salissures

Les tensioactifs présentent deux actions lors de leurs utilisations sur les salissures :

- une action détergente : décrochage de la salissure, à laquelle la partie lipophile se lie
- une action émulsifiante : solubilisation de la salissure en formant une micelle et entraînement dans l'eau de rinçage.



.....

.....

.....

.....

D'après <https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-et-les-produits-d'hygiène-et-de-soins-corporels>



19 RAI/REA Compléter le schéma du Document 10 avec le savon en représentant la disposition des tensioactifs.

20 APP/RAI Indiquer sur le schéma les actions détergente et émulsifiante.

21 RAI Justifier pourquoi la tache de gras devient soluble dans l'eau.

22 RAI/REA Représenter la micelle formée lors du lavage d'une tache minérale (comme une tache de boue sur un tissu) sachant que l'interaction entre la tache minérale et le tensioactif se fait par la tête hydrophile du tensioactif.

1. D'après le Document 2, la formule brute est $C_{17}H_{34}O_2$.

2. D'après la formule brute, on peut calculer les pourcentages attendus pour chaque élément chimique :

Pour l'élément Carbone :

$$P_{m,C} = \frac{17 \times M(C)}{M(C_{17}H_{34}O_2)} \times 100 = \frac{204}{270} \times 100 = 75,5 \%$$

De même pour les éléments hydrogène et oxygène on trouve : $P_{m,H} = 12,6 \%$ et $P_{m,O} = 11,8 \%$

Avec les incertitudes liées à l'analyse élémentaire on retrouve bien les pourcentages évoqués dans le Document 1.

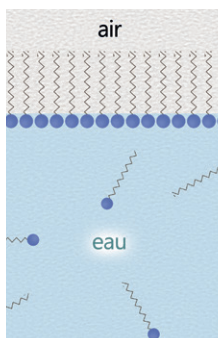
3. Un point de fusion de $59,6^\circ$ a été mesuré pour l'acide obtenu. Ce qui correspond à la valeur trouvée dans la littérature, $T_{\text{fusion,acide margarique}} = 59$ à 61°C d'après le Document 2.

4. On peut justifier la solubilité dans l'alcool car un alcool est un solvant polaire et pouvant former des ponts hydrogènes avec le groupe hydroxyle de l'acide margarique également polaire et pouvant aussi former des ponts hydrogènes. L'éther est un solvant apolaire et aprotique qui va se lier à la longue chaîne carbonée apolaire de l'acide par interaction de Van der Waals.

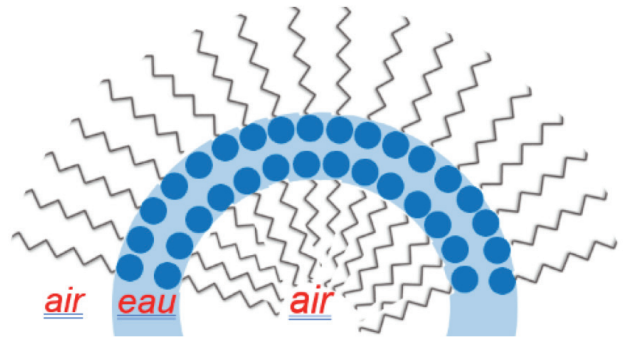
5. Le terme amphiphile désigne une espèce chimique à la fois hydrophile et lipophile. Ce qui est bien le cas pour un tensioactif qui possède une chaîne carbonée lipophile et une tête qui se mélange à l'eau donc hydrophile.

6. Le corps lipophile est aussi hydrophobe soluble dans un corps gras mais insoluble dans l'eau. En surface, la tête hydrophile reste dans l'eau et le corps hydrophobe se place dans l'air. En solution, quand la surface est saturée, les corps hydrophobes vont se réunir pour former une sphère qui les isole de l'eau. Les têtes, elles, en surface de la micelle, sont en contact avec l'eau.

7. Les tensioactifs sont répartis en surface et quelques-uns restent en suspension dans l'eau mais aucune micelle n'est encore formée.



8.



9. La tête est chargée négativement, c'est un tensioactif anionique.

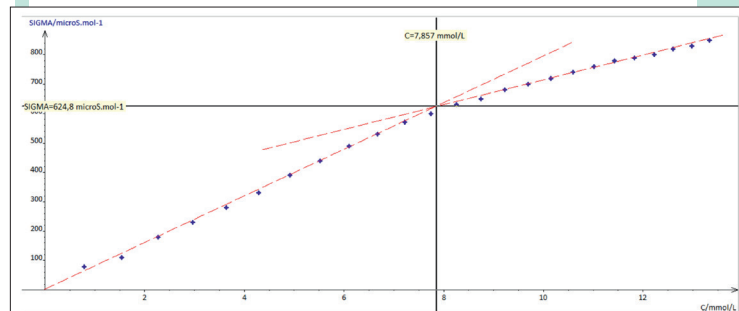
10. Pour $C < \text{CMC}$ les tensioactifs sont libres dans l'eau, ils se déplacent facilement et peuvent conduire le courant.

Pour $C > \text{CMC}$ les tensioactifs s'organisent en micelles de taille beaucoup plus importante qu'un tensioactif libre : leur mobilité est plus faible (et en plus elles diminuent la mobilité des tensioactifs libres). La conductivité augmente alors plus faiblement.

11. On calcule sur regressi la concentration avec la formule

$$C = \frac{C_0 \times V}{(V+50)}$$

puis on trace la courbe $\sigma = f(C)$



On lit $\text{CMC}_{\text{SDS}} = 7,9 \text{ mmol.L}^{-1}$.

12. Il est très utilisé grâce à ses propriétés hypoallergénique et biodégradable.

13. On lit que $\text{CM}_{\text{Coléate de sodium}}$ de l'ordre du $\mu\text{mol.L}^{-1}$ donc près de 10 000 fois plus faible que CMC_{SDS} .

L'oléate de sodium formera alors plus rapidement des micelles et sera alors plus efficace.

14. On observe que la chaîne carbonée de l'oléate de sodium est plus longue (C_{18}) que celle du SDS (C_{12}). Le caractère hydrophobe sera donc plus important, la formation de micelles est alors favorisée. Ainsi la concentration micellaire critique diminue quand la chaîne carbonée augmente.

15. Préparation de l'eau savonneuse limpide : dissoudre quelques copeaux de savon dans de l'eau distillée en agitant. Filtrer la solution.

Observation : On observe beaucoup plus de mousse dans le tube 1 que dans le tube 2.

Interprétation : L'eau d'Hépar a donc la forte concentration ions calcium et magnésium, empêchent la formation de mousse donc de micelles.

Conclusion : Une eau dure diminue l'efficacité d'un savon.

16. Les tensioactifs anioniques présents dans le savon de Marseille vont réagir avec les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} pour former des solides ioniques selon les équations chimiques :



Ainsi, les tensioactifs ne sont plus libres pour former des micelles. L'efficacité du savon diminue.

17. Comme indiqué dans le tableau du **Document 9**, les adjuvants précipitent les sels de magnésium et de calcium, les absorbent ou les séquestrent. Alors ils permettent d'éviter la précipitation avec le tensioactif. Ceci renforce le pouvoir nettoyant des produits d'hygiène.

18. Mode opératoire :

- verser 4 mL d'eau savonneuse dans un tube à essai numéro 3 ;
- ajouter, muni de gants et de lunettes, 1 mL d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$;
- observer ;
- boucher, agiter et observer de nouveau.

Observation :

On observe la formation d'un solide. En agitant, peu de mousse se forme.

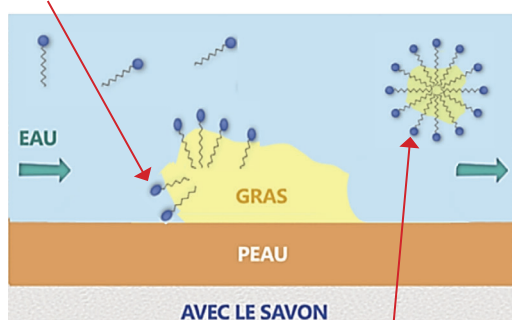
Interprétation :

Un pH acide diminue l'efficacité du savon en faisant précipiter le tensioactif.

19. L'ajout de carbonate de sodium augmente le pH de la solution et favorise alors l'efficacité du savon.

20.

Action détergente



Action émulsifiante

21. Voir schéma ci-dessus.

22. Enfermée dans une micelle, la tache de gras se voit entourée des têtes hydrophiles des tensioactifs. Elle est donc soluble dans l'eau.

23. L'élimination d'une tache minérale comme une tache de terre sur un tissu, nécessite la formation d'une micelle formée d'une bicouche de tensioactifs. En effet, l'interaction entre la terre et le tensioactif se fait par la tête du tensioactif et la mise en suspension dans l'eau de ces micelles nécessite aussi une interaction de l'eau avec les têtes hydrophiles des espèces tensioactives. On peut donner le schéma ci-dessous :

