

Séance de Spécialité n° 24 Tensioactifs, émulsions & mousses

Mots-clefs « Tensioactifs », « émulsions » et « mousses ».

1 Activité expérimentale : synthèse et propriétés des savons (1 h)

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.

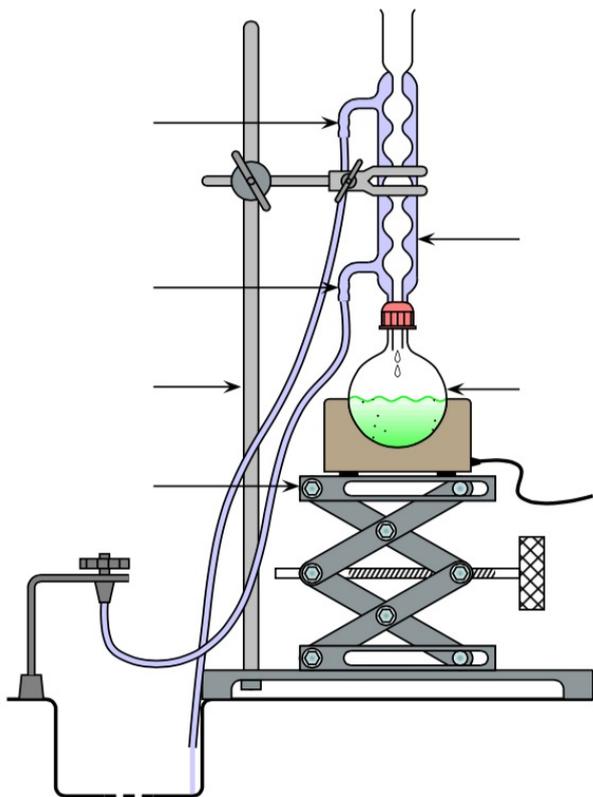


FIG. 1 – Montage à reflux à eau.

- 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).

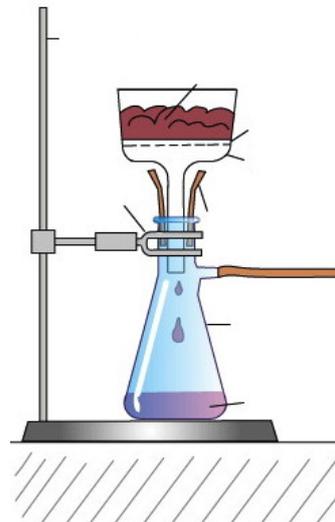


FIG. 2 – Filtration sous pression réduite.

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

1. Quelle est la masse d'hydroxyde de sodium pesé ?
2. Quel est le volume d'huile prélevée ?
3. Quel est le rôle de l'éthanol ajouté lors de la préparation du mélange réactionnel ?
4. Pourquoi verse-t-on le mélange dans l'eau salée ? Comment nomme-t-on cette opération ?
5. On suppose que l'huile d'olive ne contient que des triglycérides de l'acide oléique ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$).
 - a. Écrire l'équation de la réaction de saponification de ce triglycéride.
 - b. Quelle espèce chimique est le savon ?
 - c. Déterminer le réactif limitant.
 - d. Déterminer la masse théorique de savon sec attendu, en supposant une transformation complète du triglycéride.
6. 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 essais, verser de l'eau savonneuse et quelques gouttes de Bleu de Bromothymol. Noter et interpréter la couleur obtenue.
- Prendre quatre tubes à essais, 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 essais 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.

1.4 Exploitation

7. Quel est le caractère acido-basique de la solution d'eau savonneuse ? Est-ce attendu ? Justifier.
8. Comparer le pouvoir moussant de l'eau savonneuse selon la dureté de l'eau. Conclure sur son efficacité.
9. Rechercher la définition de détergent. L'eau savonneuse a-t-elle un pouvoir détergent ?

2 Émulsions

L'essentiel en trois phrases

- Les émulsions sont des systèmes dispersés d'un liquide dans un autre liquide.
- Les tensioactifs sont de longues molécules comportant une partie apolaire hydrophobe (qui présente une affinité pour les lipides) et une partie polaire hydrophile (qui présente une affinité pour l'eau).
- En raison de leur structure, les tensioactifs forment des micelles et stabilisent les émulsions, qui sont des mélanges hétérogènes de deux liquides non miscibles.

2.1 Réaliser une émulsion

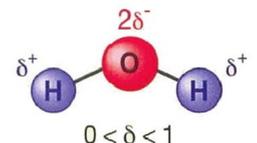
Vinaigrette, sauce béarnaise ou mayonnaise sont des , c'est-à-dire des suspensions de très petites particules liquides dans un autre liquide au premier (de l'huile dans l'eau dans le cas présent).



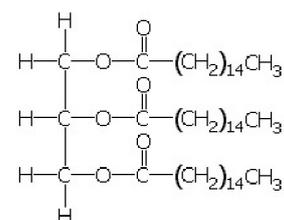
Il faut battre vigoureusement le mélange pour former une émulsion. Une fois cet objectif atteint, la tendance naturelle est de reformer bien distinctes.

2.2 Des molécules de natures différentes

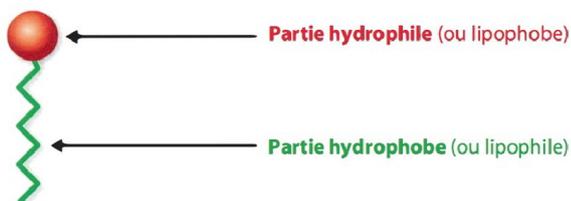
- La molécule d'eau est une molécule , elle présente des charges électriques partielles. En effet, l'oxygène attire les électrons plus fortement que l'hydrogène.



- Les triglycérides constituent la majeure partie des alimentaires et de l'organisme (stockés dans le tissu adipeux). Les triglycérides sont des triesters d'acides gras, c'est-à-dire qu'ils sont formés de trois fonctions esters accrochées ensemble, avec trois chaînes carbonées « longues ». Exemple du triester principal de l'huile de palme :

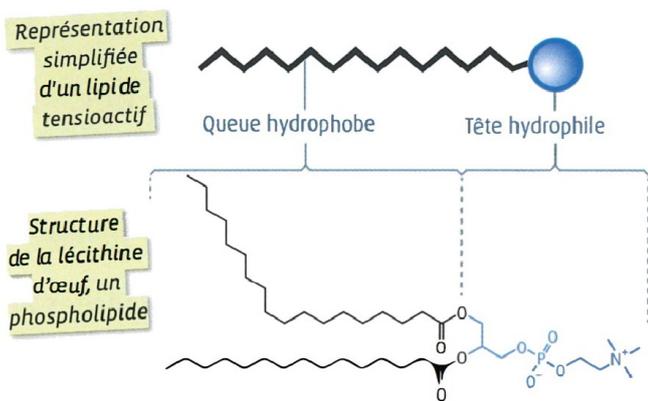


- Un composé est formé d'une partie hydrophile (ou lipophile) et d'une partie hydrophobe (ou lipophile).



Le suffixe « phile » signifie « qui a une affinité pour ». Les préfixes « hydro » et « lipo » viennent du grec et signifient respectivement « eau » et « corps gras ».

La partie lipophile est en général formée d'une longue , d'où sa représentation symbolique sous forme de « queue »; la partie hydrophile contient en général des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, qui forment des liaisons Voici un exemple d'un composé tensioactif naturel : la lécithine contenue dans l'œuf.



Le tensioactif est le principe actif du savon ou du liquide vaisselle.

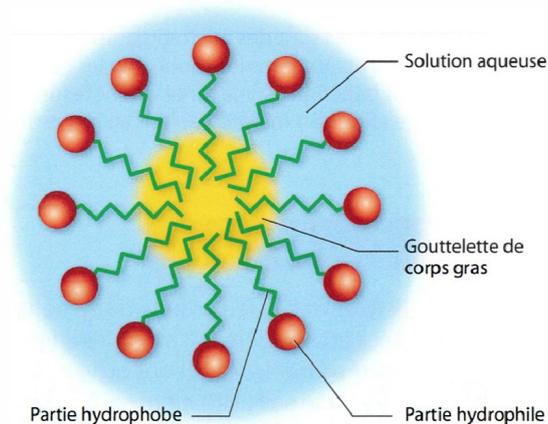
2.3 Le rôle des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules « entremetteuses » présentant une à la fois pour l'huile et pour l'eau.

Lorsque la concentration en tensioactifs est suffisante, et après agitation, des gouttelettes d'huile enrobées de tensioactif se dispersent dans l'eau.

Ces gouttelettes sont appelées

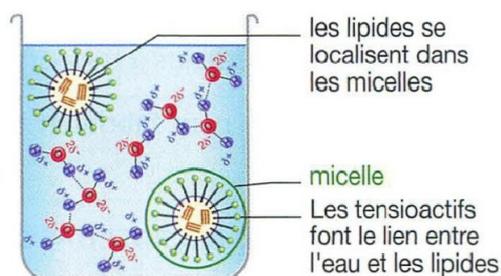
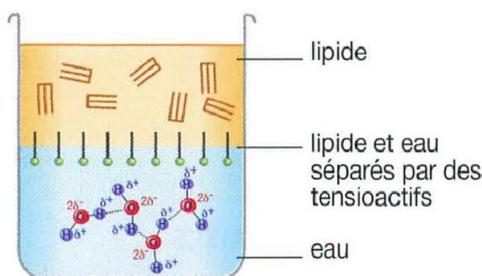
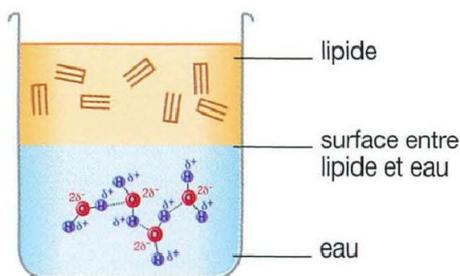
Il y a dispersion de la phase lipidique dans la phase aqueuse, c'est une



huile + eau

huile + eau + tensioactif (faible concentration)

huile + eau + tensioactif (forte concentration)



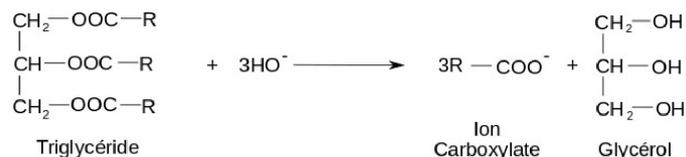
2.4 Mode d'action des savons

Qu'est-ce qu'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 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 :



Un savon est formé d'ions R—COO⁻_(aq), ou la chaîne carbonée —R est longue (c'est-à-dire formée de dizaines d'atomes de carbone et d'hydrogène). Cet anion est obligatoirement accompagné d'un cation, typiquement le cation sodium Na⁺_(aq) pour un savon

ordinaire), ou le cation potassium $K^+_{(aq)}$ pour un savon ou savon noir (le savon d'autrefois).

Deux propriétés antinomiques

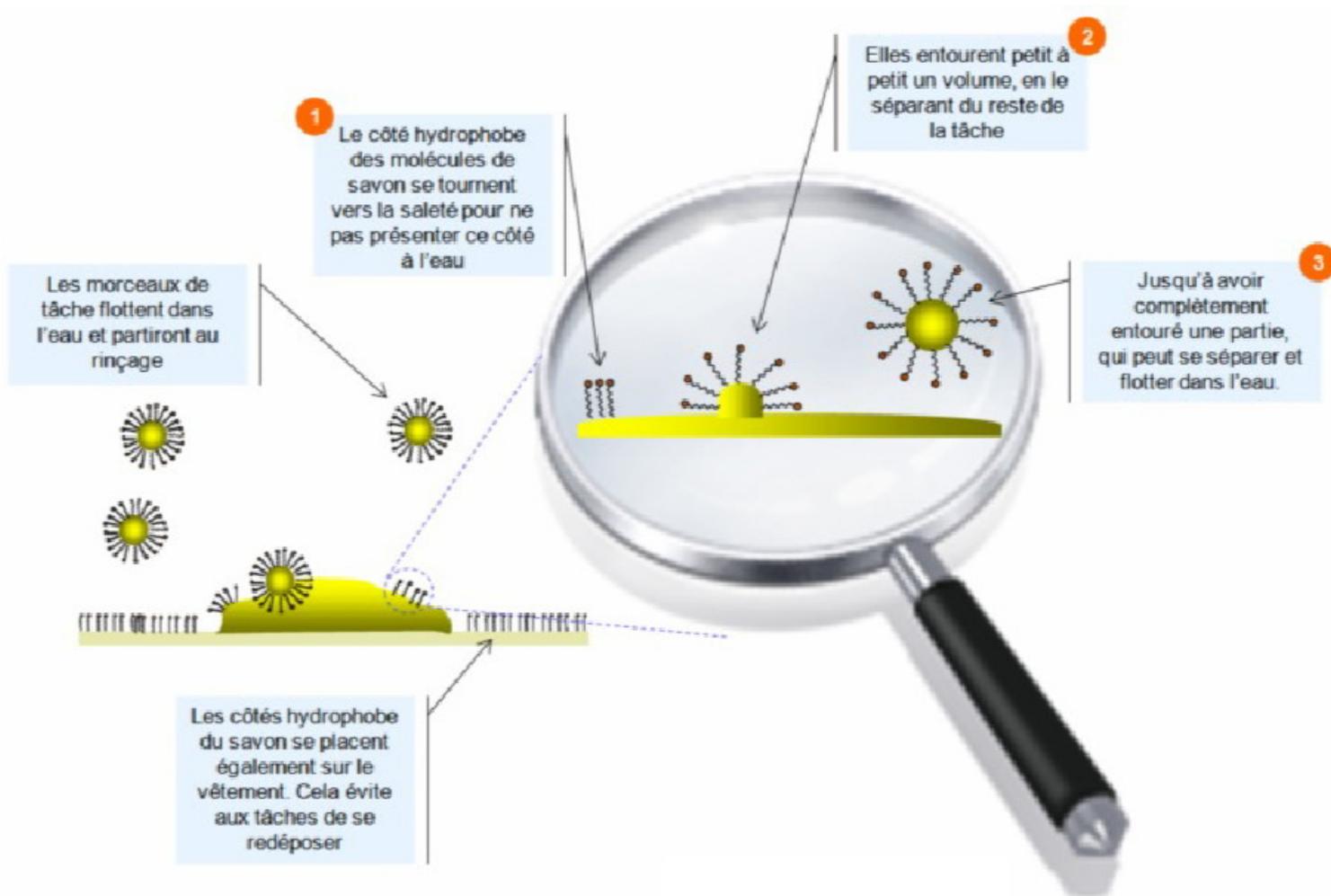
Une molécule de savon $R-COO^-$ possède deux parties distinctes, aux propriétés

- 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

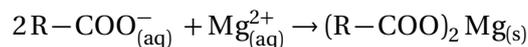
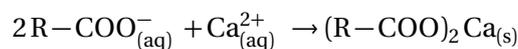
Le mode d'action des savons

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 Quels sont les différents traitements des eaux ?

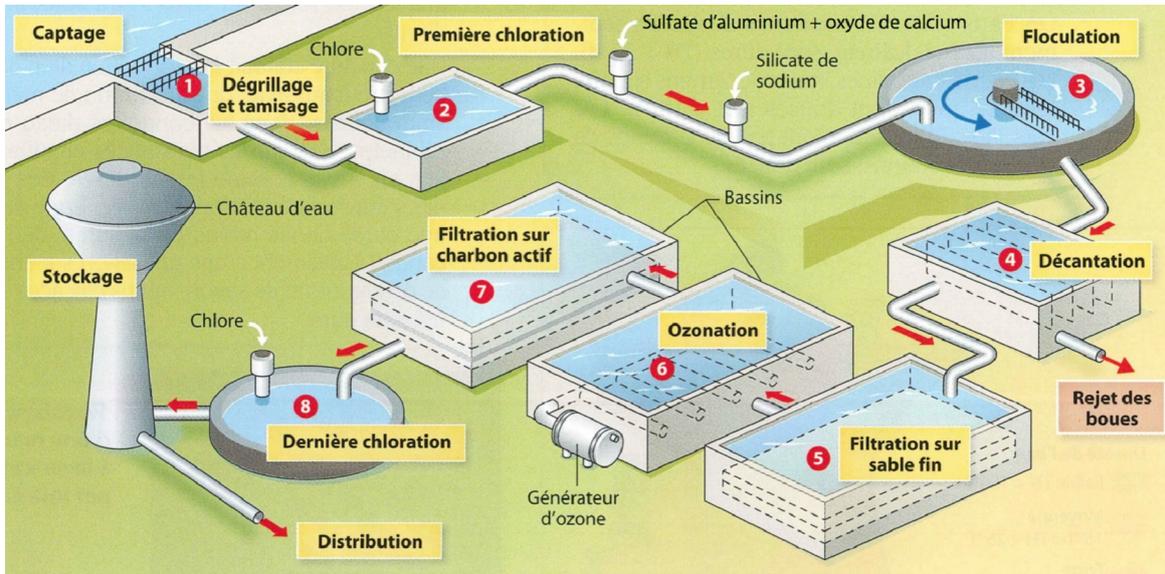


FIG. 3 – Les différents traitements de l'eau.

3.1 Les traitements de l'eau

Le procédé industriel classique de purification comprend les étapes principales suivantes :

- une pour éliminer les corps flottants et les particules en suspension ;
- une de l'eau par traitement à l'ozone (O_3) puis au dichlore.

3.2 Dureté d'une eau

La de l'eau est due à la présence de *calcium* Ca^{2+} dissous sous forme d'ions et, dans une moindre mesure, d'ions *magnésium* Mg^{2+} . Elle est directement liée à la nature géologique des terrains traversés. L'indicateur de dureté est le titre hydrotimétrique TH ou degré hydrotimétrique français TH (df). Les eaux souterraines, issues de roches sédimentaires (calcaires), sont (TH > 25°f). Les eaux souterraines issues de terrains siliceux (granite, grès) sont (TH < 15°f). Les eaux de surface, qui n'ont pas eu le temps de se charger en ions, sont douces.

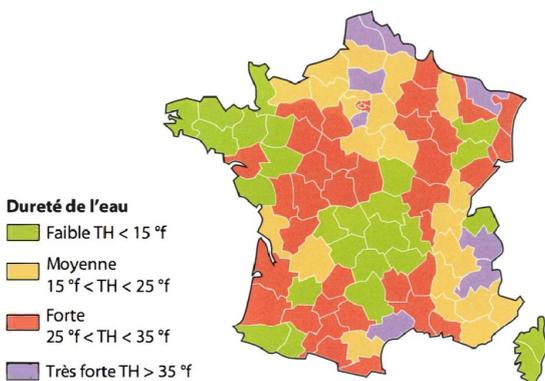


FIG. 4 – Limites de dureté en France.

Une eau alimentaire ne doit pas être trop car l'Homme a **besoin** de **calcium** et de **magnésium** pour son métabolisme et la constitution de ses os. De plus, une eau trop douce attaque les canalisations, et certains métaux toxiques comme le plomb ou le cuivre peuvent se retrouver dans l'eau sous forme d'ions.

Une eau conduit à la formation d'un **dépôt de tartre** (carbonate de calcium ou de magnésium solides) dans les conduites d'eau et la robinetterie et sur les résistances chauffantes des appareils comme le lave-linge. Ces derniers consomment alors plus d'énergie et ont une durée de vie moindre. La dureté de l'eau conduit également à une utilisation supérieure de détergents et de savon, moins efficaces dans une eau dure : les voient leur action contrecarrée par les ions sus-cités.

3.3 Adoucissement d'une eau « dure »

Dans le cas d'eau à minéralisation excessive (eau salée, eau très dure), plusieurs procédés sont utilisables :

- la qui consiste à **vaporiser** l'eau salée et à **liquéfier** la vapeur d'eau obtenue, ainsi totalement débarrassée des ions ;
- l'..... qui est une **filtration** sous pression à travers une **membrane** ne laissant passer que les molécules d'eau ;
- la à l'aide de **résines échangeuses d'ions** (les ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} se fixent sur la membrane et leur concentration dans l'eau diminue).

En général (dans les lave-vaisselle) un adoucisseur d'eau utilise une résine chargée en saumure, solution saturée de chlorure de sodium. La résine échangeuse d'ions est faite de petites billes à base de polystyrène.

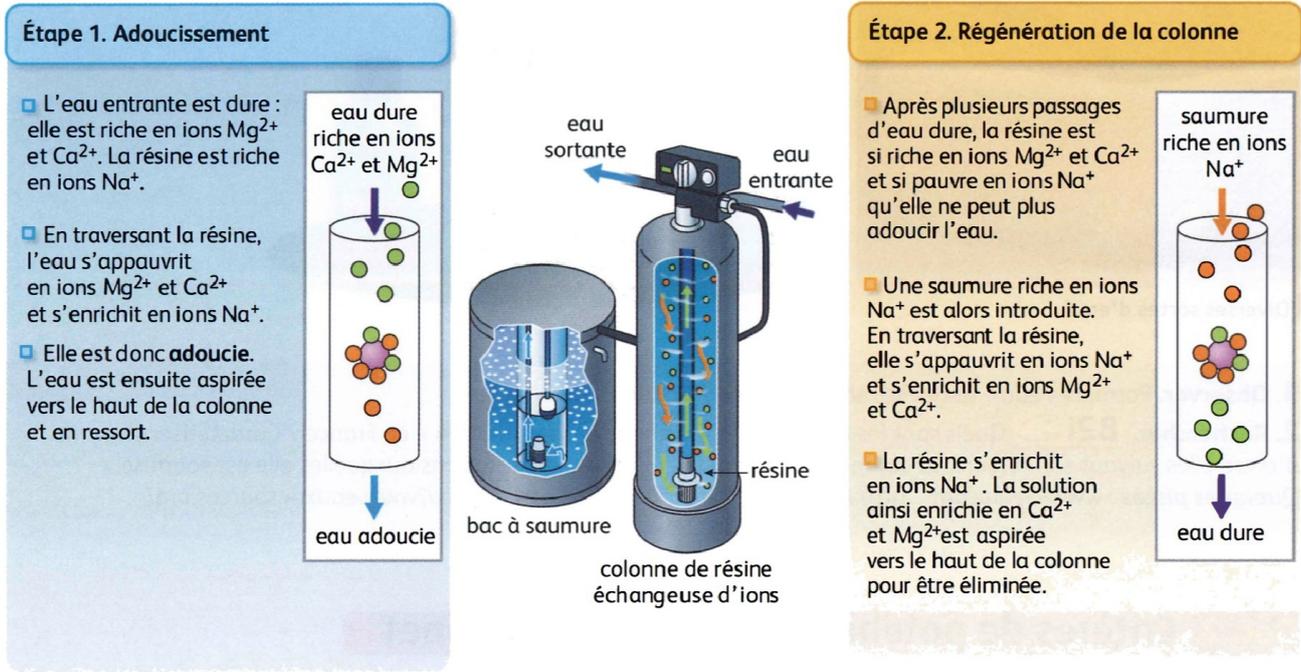


FIG. 5 – Principe d'un adoucisseur d'eau.

3.4 Aparté : principe de l'osmose

L'..... est un mot d'origine grecque signifiant « poussée » et désignant la force qui tend à équilibrer les concentrations entre deux milieux séparés par une membrane.

Si la membrane est semi-perméable (ne laissant passer que l'eau) et si elle sépare deux milieux aqueux, le phénomène d'osmose induit une migration de l'eau du milieu le plus dilué vers le plus concentré.

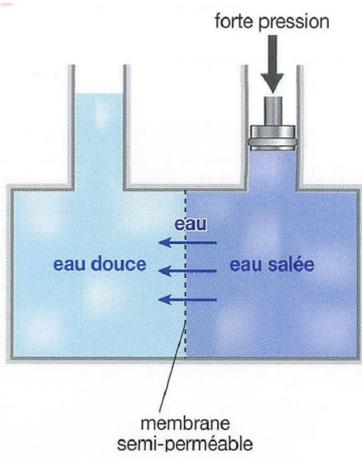


FIG. 6 – Principe de l'osmose inverse.

Pour produire de l'eau potable à partir d'eau salée, il faut le phénomène d'osmose, c'est-

à-dire faire passer l'eau, à travers la membrane semi-perméable, du milieu le plus concentré, l'eau salée, vers le milieu le plus dilué.

Pour obtenir ce résultat, on exerce une forte pression sur l'eau salée. Ce procédé appelé « osmose inverse » permet d'obtenir de l'eau douce.

Dessaler de l'eau de mer pour produire de l'eau potable est une méthode seulement à la portée de pays riches, notamment ceux disposant d'importantes ressources énergétiques. Par exemple, aux Emirats arabes unis, l'usine de Jebel Ali (photographie) produit à elle seule 900 000 m³/jour. Il s'agit aussi d'une méthode extrêmement, en raison de la consommation d'énergie (= émission de gaz à effet de serre GES) mais aussi en raison du rejet de *saumures*, solutions restantes hautement concentrées en ions.

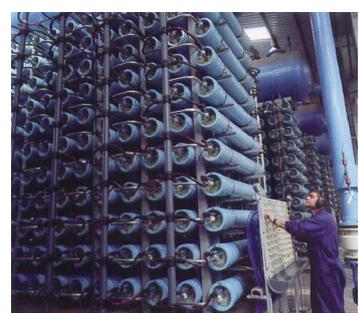


FIG. 7 – Usine de dessalement.

4 Les mousses

4.1 Définition d'une mousse

Un système chimique constitué de deux phases est dit dispersé si ces deux phases sont intimement mélangées : des zones de taille microscopique de la première phase sont dispersées dans la deuxième phase.

Les gaz dispersés dans un liquide ou un solide constituent d'autres exemples de systèmes dispersés, appelés mousses liquides ou mousses solides.

Les mousses solides sont des matériaux largement utilisés dans notre quotidien, comme par exemple celles servant d'isolant thermique.

Tout comme les émulsions, les mousses liquides ne sont pas stables : les phases décantent rapidement. Pour les stabiliser, il est nécessaire d'ajouter des espèces tensioactives.

4.2 Fabrication d'une mayonnaise

Ingrédients

- 1 jaune d'œuf (contient de la lécithine qui joue le rôle de tensioactif, des protéines) ;
- 1 verre d'huile ;
- 1 cuillère à café de moutarde (facultatif) ;
- 1 cuillère à soupe de vinaigre (facultatif) ;
- sel, poivre.

Une heure avant de commencer la sauce mayonnaise, mettre tous les ingrédients à température ambiante.

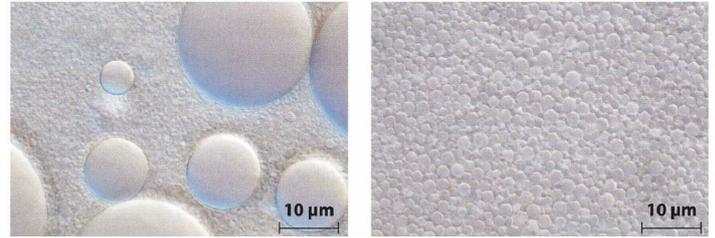
Réalisation



- Dans un saladier, mettre la moutarde, le jaune d'œuf. Assaisonner de sel et de poivre.
- Mélanger en effectuant un mouvement de rotation afin de mélanger la moutarde au jaune d'œuf.
- Tout en fouettant énergiquement, ajouter l'huile petit à petit ; elle va s'incorporer à la moutarde et au jaune d'œuf, et la mayonnaise va prendre progressivement. Continuer jusqu'à ce que toute l'huile soit incorporée.
- Ajouter le vinaigre (facultatif).

4.3 Fermeté d'une mayonnaise

Entre deux mayonnaises, l'une réalisée en agitant avec une fourchette, l'autre avec un batteur électrique, on peut observer au microscope la taille des micelles :



Les micelles sont de petite taille et beaucoup moins espacées dans le cas d'une mayonnaise bien ferme.

4.4 Une mayonnaise avec du blanc d'œuf !

Le blanc d'œuf possède des protéines qui peuvent jouer le rôle de tensioactif.

- Dans un saladier, mettre le blanc d'œuf, une goutte de vinaigre, et assaisonner avec du sel et du poivre.
- Mélanger en effectuant un mouvement de rotation.
- Tout en fouettant énergiquement, ajouter l'huile petit à petit. Continuer jusqu'à ce que toute l'huile soit incorporée.



L'œuf contient de la lécithine, un phospholipide qui a d'excellentes propriétés tensioactives (voir sa formule donnée en page 3).

4.5 Rattraper une mayonnaise ratée

Une mayonnaise tourne lorsque les gouttelettes d'huile très nombreuses se rassemblent : la phase lipidique se sépare de la phase aqueuse. Bien souvent, il manque de l'eau à la préparation.

Pour rattraper la mayonnaise, il suffit d'ajouter un élément qui apporte de l'eau (un autre jaune, de la moutarde ou des gouttes d'eau), à l'exception de l'huile.

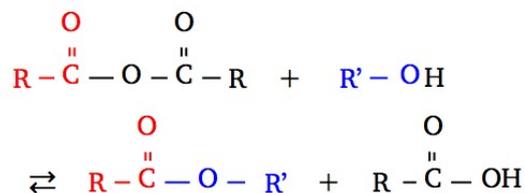
4.6 Une mousse spectaculaire

→ Trompe de l'éléphant.

5 Bilan & révision

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

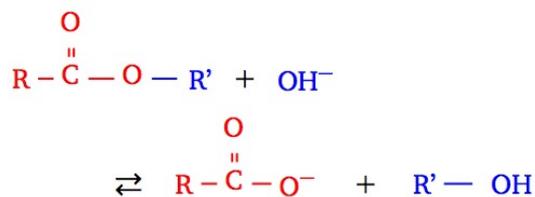
Estérification La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est rapide, elle donne un ester et l'avancement maximal est atteint.



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.

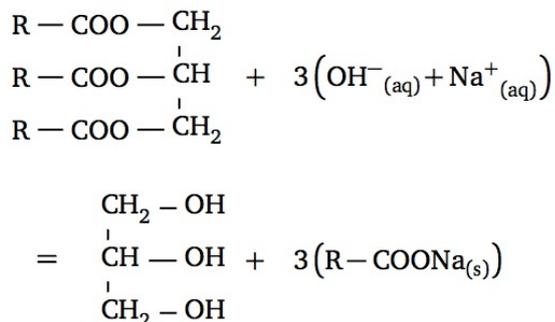
Inversement, vous devez savoir retrouver les formules semi-développées de l'anhydride d'acide et l'alcool, à partir de la donnée de la formule semi-développée de l'ester.

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

6 Correction des exercices de la séance n° 23

23.1 N° 1 p. 178 – Céramiques techniques

Exercice résolu dans le livre.

23.2 N° 2 p. 180 – Des zéolithes pour les textiles

Certains micro-organismes, comme le champignon *Trichoderma reesei*, dégradent les textiles contenant de la cellulose, car ils sont capables de réaliser la saccharification de la cellulose.

L'inclusion de zéolithes dans les fibres permet de les protéger, car certains micro-organismes tels que les champignons se développent en milieu humide. Or, au voisinage des zéolithes, l'eau subit une électrolyse qui libère du dioxygène et provoque l'oxydation des membranes cellulaires des organismes vivants causant leur mort.

23.3 N° 3 p. 181 – Les nanoparticules de TiO_2

Les nanoparticules de dioxyde de titane, TiO_2 , sous forme anatase et rutile, peuvent être utilisées dans les produits

cosmétiques de protection solaire, car elles absorbent les rayonnements autour de 400 nm, dans l'ultra-violet proche.

Cependant, la forme anatase a des propriétés photocatalytiques supérieures à celles de la forme rutile. Cette dernière doit donc être préférée pour les cosmétiques afin d'éviter des réactions susceptibles de léser des cellules de la peau voire même l'ADN des cellules.

Afin de ne pas laisser de traces blanchâtres sur la peau, les particules de dioxyde de titane utilisées dans les produits de protection solaire doivent être de taille nanométrique (100-125 nm). Or, à de telles dimensions, les propriétés chimiques sont très différentes de celles des mêmes particules de taille supérieure. Il est donc nécessaire d'étudier très attentivement les propriétés chimiques et la réactivité de particules nanométriques avant de les intégrer à des produits destinés à la commercialisation.

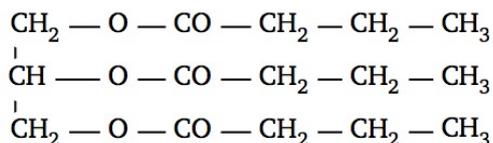
7 Exercices pour la séance n° 25 – Émulsions et mousses

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

24.5 ER n° 1 p. 158 : liposomes et niosomes

24.6 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 $m = 30,2 \text{ g}$ de butyrine. Après refroidissement et autres traitements, on obtient une petite galette de savon.

Séchée, la galette de savon pèse $23,7 \text{ g}$.

3.a. Quel nom donne-t-on à cette transformation ?

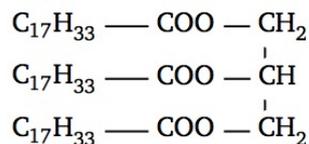
3.b. Écrire l'équation de la transformation chimique mise en jeu, puis nommez les produits obtenus.

3.c. Donner la formule semi-développée de ce savon.

3.d. Calculer le rendement de la transformation chimique.

24.7 Saponification de l'oléine

On réalise, à l'aide d'une solution concentrée de soude utilisée en excès, la saponification d'une masse $m(\text{ol}) = 25,0 \text{ g}$ 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 $M(\text{ol}) = 884 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.