

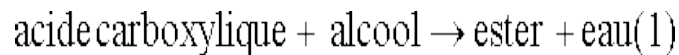
Saponification des esters : les savons

Le mot saponification vient du latin «sapo» qui désigne un mélange de suif et de cendres.

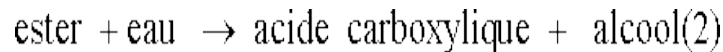
Il évoque l'origine de la réaction à savoir l'interaction entre corps gras (triesters) et composés basiques et son application: la fabrication des savons

I-L'équilibre estérification-hydrolyse en milieu acide (rappel)

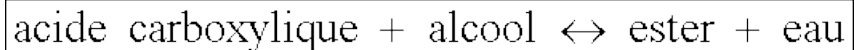
L'estérification est une réaction entre un acide carboxylique et un alcool de bilan :



L'hydrolyse d'un ester en milieu acide est la réaction inverse de l'estérification, elle conduit à un acide carboxylique et un alcool.



Ces deux réactions inverses l'une de l'autre se produisant simultanément conduisent à un équilibre chimique que l'on peut noter.



L'estérification et l'hydrolyse sont limitées et lentes.

II- L'hydrolyse basique d'un ester: la saponification:

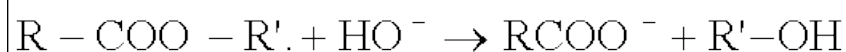
Si l'on ajoute à l'équilibre précédent des ions hydroxyde, le pH augmente, l'acide se transforme en sa base conjuguée et l'équilibre se rompt.

En effet l'acide carboxylique RCOOH réagit avec HO⁻ pour donner l'ion carboxylate RCOO⁻ et H₂O suivant une réaction totale.

L'acide carboxylique disparaissant, l'ester R-COO-R'tend aussi à disparaître complètement pour reformer l'acide disparu.

Par ailleurs l'oxygène de l'alcool ne pouvant se fixer sur le carbone fonctionnel de l'ion carboxylate (la charge de l'ion l'en empêchant), la réaction inverse c'est-à-dire l'estérification est impossible.

L'équilibre se déplace dans le sens de l'hydrolyse et devient une réaction totale de bilan:

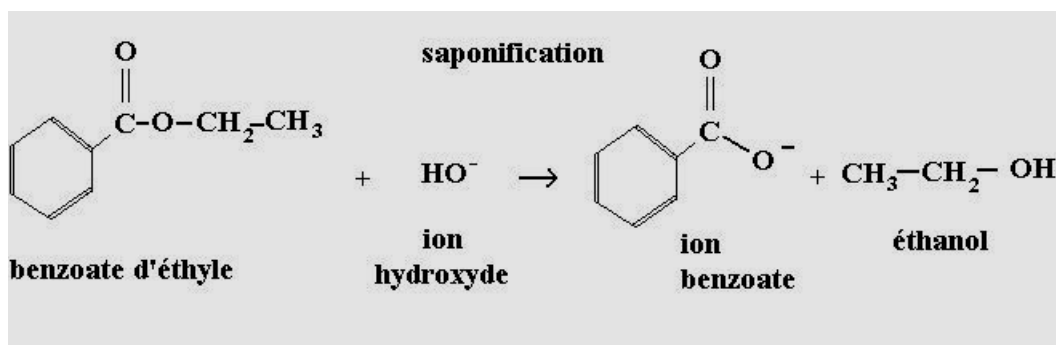


La réaction d'un ester avec les ions hydroxyde HO⁻ conduit à un alcool et un ion carboxylate (base conjuguée de l'acide carboxylique). La réaction est totale, rapide et exothermique.

III- Exemples de saponification:

La réaction est générale. Tout ester peut être saponifié

Ecriture du bilan de la saponification du benzoate d'éthyle:

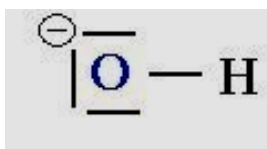


IV- Mécanisme de la réaction (non exigible pour l'élève de 1^{ère}) :

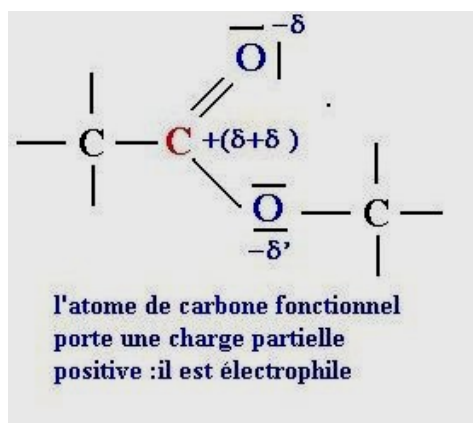
Le mécanisme est une décomposition des étapes élémentaires entre l'état initial et l'état final de la réaction. Ces étapes sont fictives car les produits intermédiaires obtenus à chaque étape ne sont pas stables et donc non isolables. La connaissance du mécanisme permet une meilleure compréhension de la réaction chimique.

1-sites «nucléophiles et électrophiles»:

L'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde constitue un site riche en électrons, appelé site nucléophile. Par extension, l'ion hydroxyde est appelé réactif nucléophile.



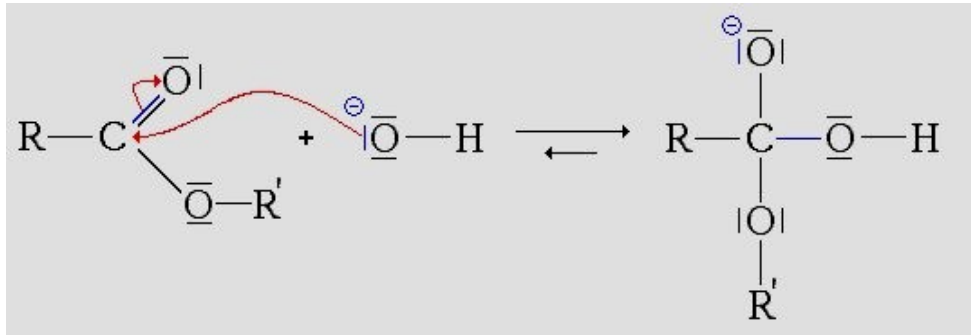
Dans la molécule d'ester, l'atome de carbone fonctionnel est lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui; les liaisons C-O et C=O sont polarisées. Il apparaît ainsi des charges partielles $-\delta$ et $-\delta'$ sur les atomes d'oxygène et une charge $+(\delta+\delta')$ sur l'atome de carbone fonctionnel. Ce dernier est avide d'électrons; on dit, pour cela, qu'il est électrophile.



L'atome de carbone fonctionnel de l'ester porte une charge partielle positive. Cet atome constitue un site appauvri en électrons, appelé site électrophile.

1ère étape: interaction entre le site nucléophile de l'ion hydroxyde et le site électrophile de l'ester.

Celle-ci conduit à la formation d'un «intermédiaire tétraédrique». Le carbone trigonal de l'ester devient temporairement tétraédral.



Significations des flèches:

1- flèche de droite à gauche (voir schéma ci-dessus):

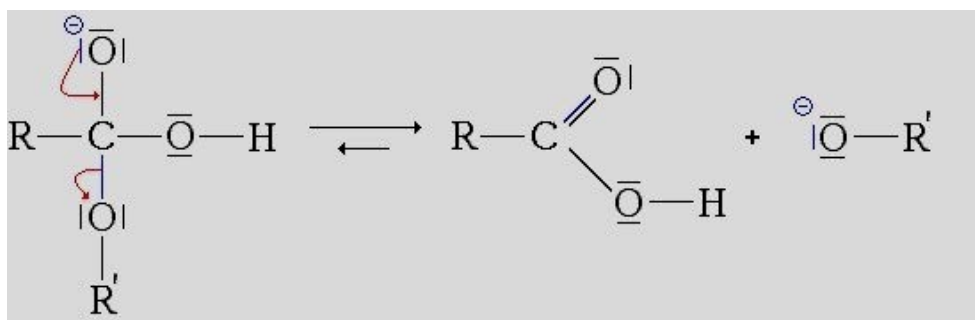
L'atome d'oxygène du groupe hydroxyde se lie à l'atome de carbone fonctionnel de l'ester en apportant l'un de ses doublets libres qui forme alors un doublet liant entre C et O.

2- flèche vers le haut:

Simultanément, un doublet liant entre C et O est repoussé vers l'oxygène qui devient non liant.

La tétravalence du carbone est ainsi respectée.

2ème étape: L'intermédiaire réactionnel évolue pour former l'acide carboxylique et un alcoolate:

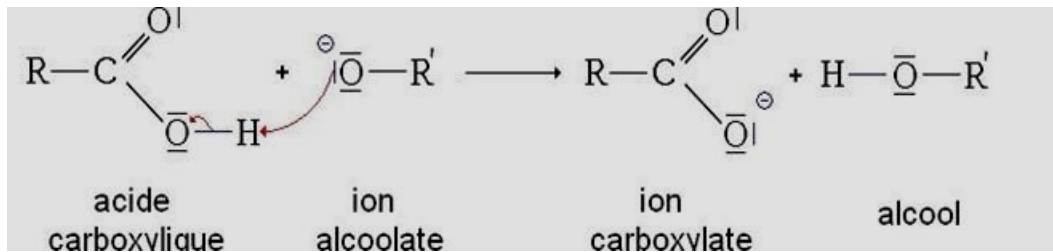


1-flèche inférieure (voir schéma ci-dessus): le doublet liant entre C et O est capté par l'oxygène et devient non liant. Cette transformation libère l'alcoolate: R'-O⁻

2-flèche supérieure: réapparition de la liaison double entre C et O et obtention de l'acide carboxylique. Le carbone fonctionnel redevenant trigonal.

3^{ème} étape:

L'ion alcoolate étant une base forte, il réagit avec l'acide carboxylique pour donner l'alcool R'-OH et l'ion carboxylate RCOO⁻.



L'acide carboxylique cède H⁺ à l'alcoolate.

V- Synthèse des savons:

1-nature des savons:

Un savon est un mélange de carboxylates de sodium (ou de potassium), de formule RCOONa (ou RCOOK). Les chaînes carbonées R sont non ramifiées et possèdent généralement plus de 10 atomes de carbone.

En solution aqueuse le savon est sous la forme ionique: R-COO⁻ + Na⁺ (ou R-COO⁻ + K⁺).

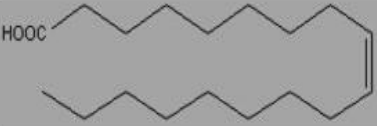


R-COO⁻ est la base conjuguée de l'acide R-COOH à longue chaîne carbonée que l'on appelle «acide gras».

2-Quelques exemples d'acides gras:

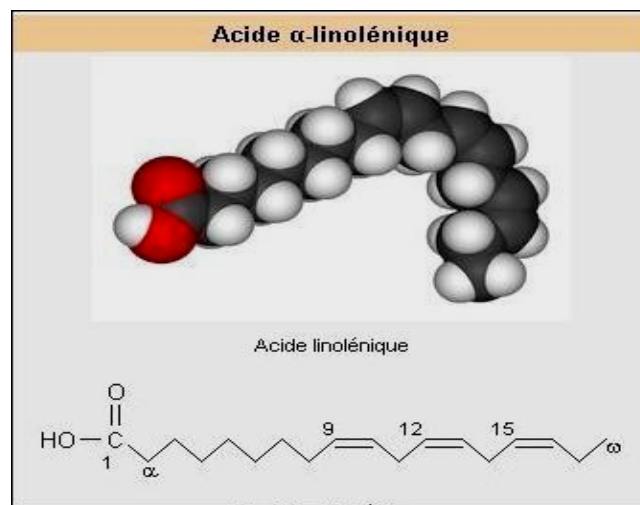
Il existe 3 types d'acides gras :

- l'[acide gras saturé](#),
- l'[acide gras monoinsaturé](#) (la chaîne carbonée contient une double liaison),
- l'[acide gras polyinsaturé](#) (contenant plusieurs doubles-liaisons).

Dans un [acide gras](#) saturé, toutes les liaisons entre les [carbones](#) sont simples (pas de liaisons doubles). Chaque carbone porte le maximum d'hydrogènes possible. On ne peut pas ajouter d'hydrogène à la [molécule](#) ; elle est saturée.

Nom courant	Formule brute	Formule topologique	Nom systématique
Acide <u>oléique</u>	$C_{18}H_{34}O_2$		Acide (9Z)-octadéc-9-énoïque
Acide <u>linoléique</u>	$C_{18}H_{32}O_2$		Acide (9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïque
Acide <u>myristique</u>	$C_{14}H_{28}O_2$		Acide tétradécanoïque

L'acide α -linoléique (acide alpha-linolénique), noté ALA, est un acide gras polyinsaturé qui fait partie du groupe des oméga-3. Sa formule chimique est $C_{18}H_{30}O_2$ et sa masse molaire 278,43 g/mol.



(« 1 » désigne l'extrémité de la chaîne carbonée et «3» indique la position de la 1^{ère} insaturation à partir de l'extrémité.

Les oméga-3 et les oméga-6 sont classés acides gras essentiels, car l'organisme humain en a absolument besoin

Des études récentes ont montré qu'une plus grande consommation d'ALA réduisait les risques de maladies cardiovasculaires et de dépression.

3-Les savons:

3-1 les corps gras:

Ce sont des composés naturels, d'origine végétale ou animale, de la famille des lipides.

Ils sont de deux types: les huiles, liquides à la température ambiante et de densité inférieure à 1 et les graisses solides pâteux.

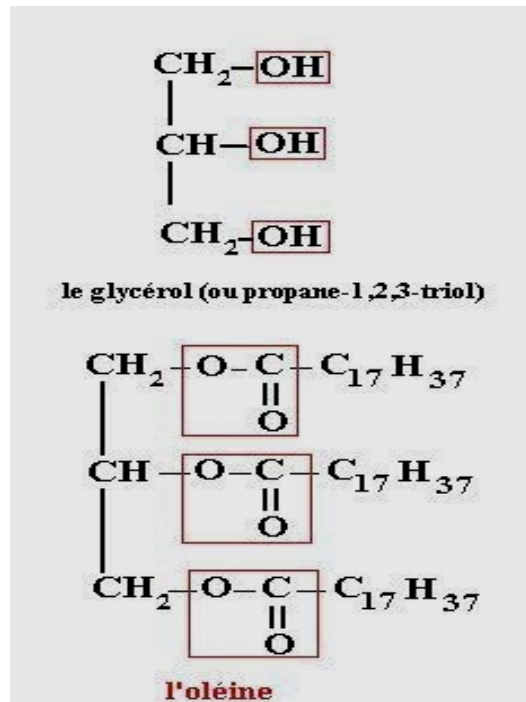
Les corps gras sont des triesters provenant de l'estérification entre:

-le glycérol (ou propane-1, 2, 3- triol)

-et des acides gras.

Le glycérol possède 3 fonctions alcool fixées sur 3 carbones différents (une est secondaire et les deux autres sont primaires). Chacune des fonctions (entourées sur le schéma ci-dessous) donne lieu à une estérification d'où le terme de triester (ou triglycéride).

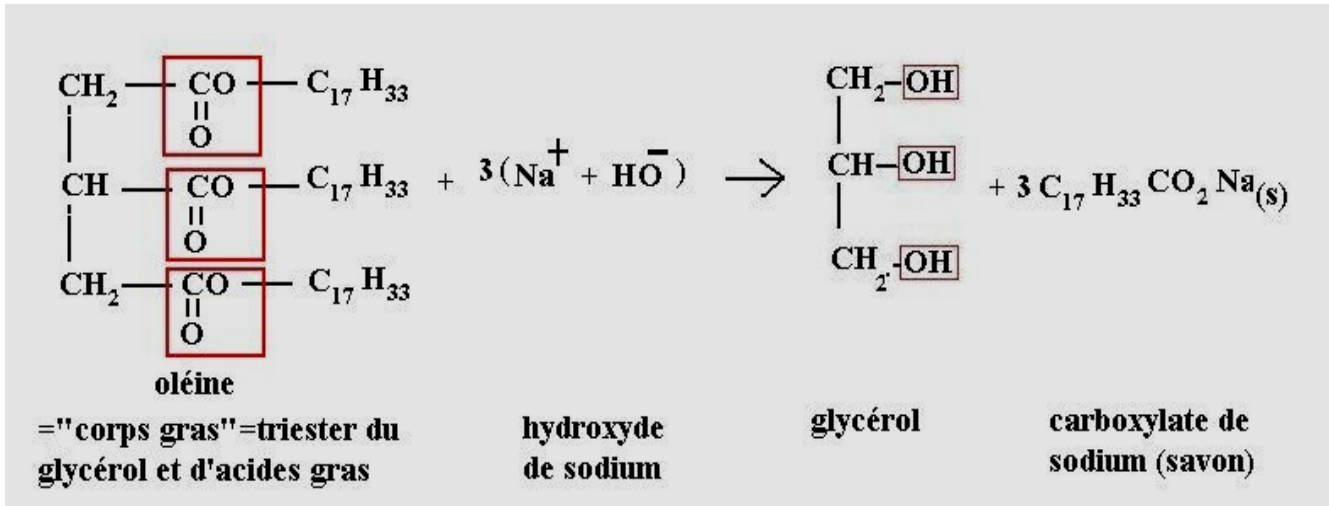
Le corps gras présenté ci-dessous est l'oléine: triester du glycérol et de l'acide oléique. C'est le composant essentiel de l'huile d'olive. Remarquer les trois fonctions esters entourées sur le schéma.



3-2 La saponification des corps gras:

Les trois groupes ester du corps gras réagissent avec les ions hydroxyde HO⁻. Il se forme du glycérol et des ions carboxylate.

Les carboxylate de sodium ou de potassium sont appelés savons

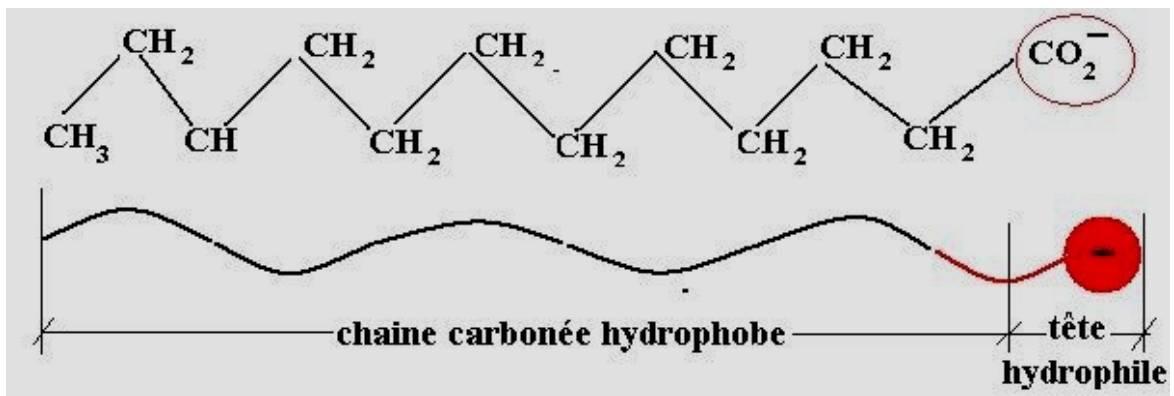


Si l'ion carboxylate est associé à l'ion sodium, le savon est dit dur

Au contraire, s'il est associé à l'ion potassium, le savon est mou.

3-3 mode d'action des savons:

L'ion carboxylate à longue chaîne carbonée possède deux parties (voir fig ci-dessous):



-le groupe $-\text{CO}_2^-$ chargée négativement constitue une «tête polaire» hydrophile.

-la longue chaîne carbonée apolaire, insoluble dans l'eau est hydrophobe mais lipophile (repoussée par l'eau mais soluble dans les graisses).

Hydrophile: qui aime l'eau.

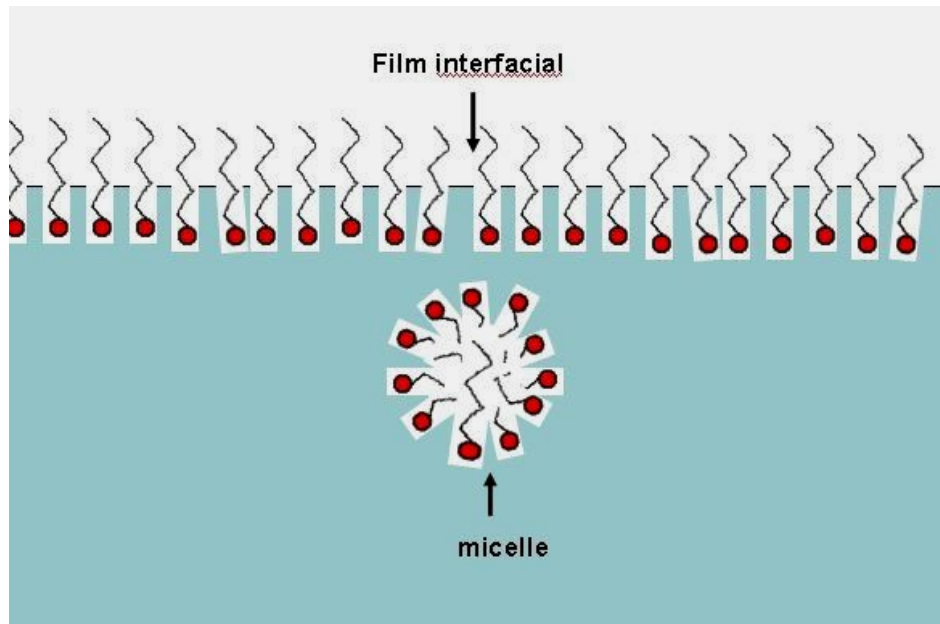
Hydrophobe: qui n'aime pas l'eau.

Lipophile: qui aime les graisses

En solution aqueuse, les ions carboxylate forment des assemblages particuliers:

Ils s'assemblent à l'interface air/eau, en formant une monocouche moléculaire, la tête polaire étant tournée vers l'eau.

Après agitation de la solution, le film emprisonne de l'air, il se forme des bulles de savon.



A plus forte concentration, au sein de la solution, les ions carboxylate s'attirent mutuellement par leur chaîne carbonée; ils forment des édifices sphériques appelés micelles .

Le caractère détergent d'un savon est lié à la présence de ces micelles (voir les deux figures ci-après).

En présence d'une tache de graisse, les chaînes carbonées pointent vers elle. Les têtes polaires restent attirées par les molécules d'eau. Une micelle se forme autour de la tache de graisse qui décolle du tissu. Lors du rinçage l'eau entraîne la micelle, la tache de graisse est alors éliminée. C'est comme cela que le savon lave!

