



Chapitre 13 : Changer les réactifs pour contrôler l'évolution d'un système chimique

Pré requis :

- ✓ La chimie organique de 1^{ère} S : notions de groupes caractéristiques, alcool, acide carboxylique ...

Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Calculer le rendement d'une transformation (**voir TP χ n°12**).
- (2) Mettre en oeuvre au laboratoire, en justifiant le choix du matériel à utiliser : chauffage à reflux, distillation fractionnée, cristallisation, filtration sous vide, chromatographie sur couche mince. (**voir TP χ n°12**)
- (3) Respecter les consignes de sécurité. (**voir TP χ n°12**)
- (4) Justifier les étapes d'un protocole. (**voir TP χ n°12**)
- (5) Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester.
- (6) Savoir que l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est rapide, qu'elle donne un ester et que l'avancement maximal est atteint.
- (7) Savoir que l'hydrolyse basique d'un ester est rapide et que l'avancement maximal est atteint.
- (8) Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne.

Introduction :

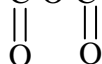
Quels peuvent être les avantages d'un réactif ? Eh bien c'est toujours une question d'industrialisation. L'industriel qui a besoin de produire une espèce veut le faire le plus vite possible et avec le meilleur rendement.

I Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide :

Si nous nous souvenons bien, en seconde, nous avons synthétisé l'acétate de linalyle à partir du linalol (alcool) et à partir d'un anhydride d'acide. Qu'est-ce que cette nouvelle molécule ?

1) Définition :

Les anhydride d'acide forme une **nouvelle famille** de composés chimiques, leur formule générale est du type : R-C-O-C-R' ou R et R' sont des chaînes carbonées.



2) Nomenclature :

On peut définir la nomenclature à partir d'exemples :

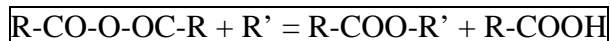
- Si l'anhydride **dérive d'un seul acide** comme CH₃-CO-O-OC-CH₃, on le nomme **anhydride éthanoïque**.
- Si il dérive de deux acides différents de part et d'autres du groupe comme CH₃CO-O-OCH, on le nomme **anhydride éthanoïque méthanoïque** (ordre alphabétique).



3) Quelle réaction obtient t-on entre un anhydride d'acide et un alcool ⁽⁵⁾ et ⁽⁶⁾ :

a. Écriture de l'équation de la réaction modélisant la transformation :

Au lieu d'obtenir de l'eau et un ester comme la réaction d'estérification, **on obtient un acide carboxylique et un ester**, selon la réaction :



Généralement, on utilisera un anhydride dérivé d'un acide unique (d'où 2 R dans la formule de l'anhydride).

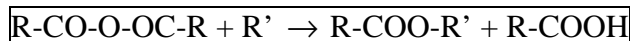
Rq : Cette réaction est celle qui donne naissance à l'aspirine à partir de l'anhydride et l'acide salicylique qui possède une fonction hydroxyle (-OH). *Voir exercices chap 12*

b. Caractéristiques de cette réaction :

Comme nous l'avons dit en introduction, le but de l'industriel est d'accélérer la réaction et de gagner en rendement.

Ainsi **cette réaction mettant en jeu anhydride et alcool est naturellement rapide et surtout totale !**

On peut donc écrire l'équation :



On peut encore **accélérer cette réaction par un chauffage modéré et l'emploi d'un catalyseur** comme l'acide sulfurique.

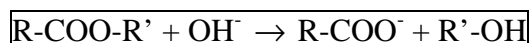
II Hydrolyse basique des esters : saponification :

On entend par hydrolyse basique l'hydrolyse d'un ester par une base, et on choisit la plus « forte » d'entre elle, l'ion hydroxyde OH⁻.

1) Equation de la réaction et caractéristiques de cette transformation ⁽⁷⁾ :

a. Equation :

Dans la réaction de saponification on fait réagir, généralement à chaud, un ester avec des ions hydroxyde selon l'équation :



On obtient donc un mélange d'un espèce **R-COO⁻ appelé carboxylate** et d'un alcool R'-OH.

Rq : les ions hydroxyde sont apportés par une solution de soude (Na⁺ + OH⁻) ou de potasse (K⁺ + OH⁻).

b. Caractéristiques :

L'avantage de cette saponification par rapport à l'hydrolyse d'un ester, c'est que la réaction de saponification est **naturellement rapide** et conduit à un état final avec un avancement maximal, **la réaction est donc totale** (c'est ainsi que nous avons remplacé le signe = par une simple flèche).

Ainsi, une nouvelle fois, changer de réactif nous a permis d'avoir une réaction plus intéressante industriellement parlant.

2) Application de la saponification : les savons : *Logiciel Hatier : Vidéo*

Pour obtenir un savon, il faut réaliser une réaction de saponification sur un corps gras. On obtient alors un composé nommé **carboxylate de sodium ou de potassium qui est le savon**.

Voyons son obtention en détail :



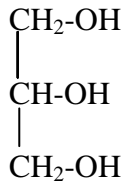
a. Qu'est-ce qu'un corps gras ?

Ce sont les huiles et les graisses que nous connaissons habituellement, qu'elles proviennent du monde végétal ou animal.

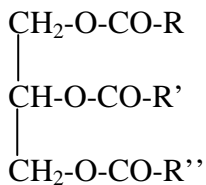
En chimie, ces corps gras sont des **triesters qui dérivent**, d'acides carboxyliques appelés **acides gras**, et d'un alcool qui se nomme le **glycérol** (propan-1,2,2-triol).

Ces corps gras sont aussi appelés **triglycérides**.

Formule du glycérol :



Formule d'un corps gras :



Les chaînes carbonées R, R' et R'' peuvent être identiques ou différentes

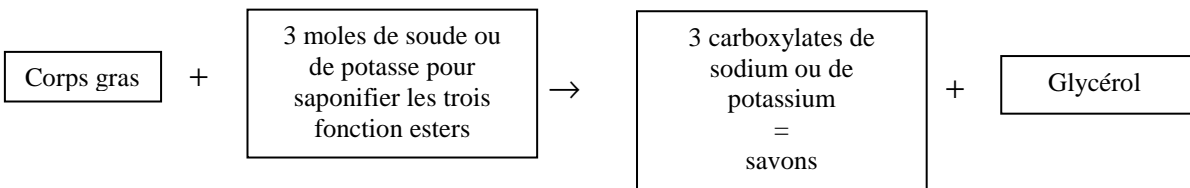
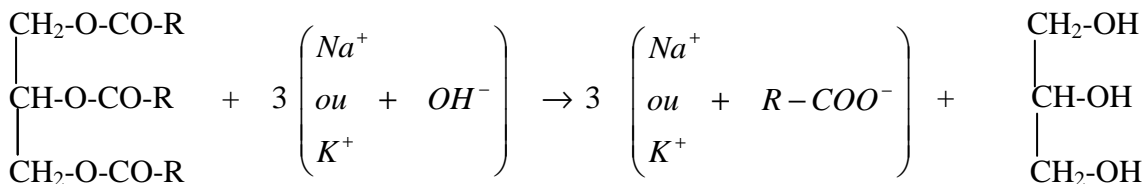
Acides gras			Corps gras	Beurre	Huile de coprah	Huile d'olive	Huile de noix
laurique	C ₁₁ H ₂₃ COOH		-	44 à 51	-	-	-
myristique	C ₁₃ H ₂₇ COOH		8 à 13	13 à 18	-	0 à 1	
palmitique	C ₁₅ H ₃₁ COOH		25 à 32	8 à 10	9 à 13	1 à 4	
stéarique	C ₁₇ H ₃₅ COOH		8 à 13	1 à 3	1 à 3	1 à 2	
oléique	C ₁₇ H ₃₃ COOH		22 à 29	5 à 8	70 à 75	50 à 65	
linoléique	C ₁₇ H ₃₁ COOH		3	1 à 2	5 à 9	11 à 30	
Noms	Formules	Formules topologiques					

Pourcentages en masse de différents acides gras saturés et insaturés dans différents corps gras.

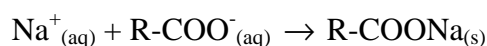
Exemples d'acide gras

b. Réaction de saponification des corps gras :

➤ Si on saponifie un corps gras ayant les 3 mêmes chaînes carbonées :



Pour achever la préparation des savons, il faut faire précipiter les carboxylates. Pour cela on effectue une opération de relargage : On verse le mélange dans une solution d'eau salée Na⁺_(aq) + Cl⁻_(aq). On alors la réaction :



c. Un savon ?

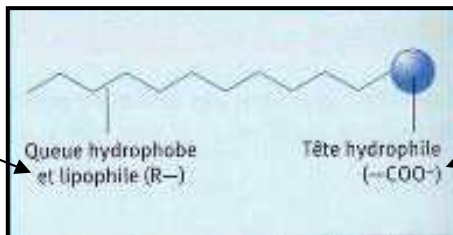
- Les savons, carboxylates de sodium ou de potassium sont des corps mous ou durs. Cela dépend de la nature du cation, les **carboxylates de sodium sont durs alors que ceux de potassium sont mous**.
- Les carboxylates, nous les avons déjà rencontrés, en effet un carboxylate est la base conjuguée d'un acide carboxylique. **Les savons sont donc basiques !**

3) Propriétés des savons : *Fiche élève*

a. Le savon parmi les graisses ⁽⁸⁾ :

Ces propriétés sont dues à l'existence de deux parties opposées dans leur formule chimique :

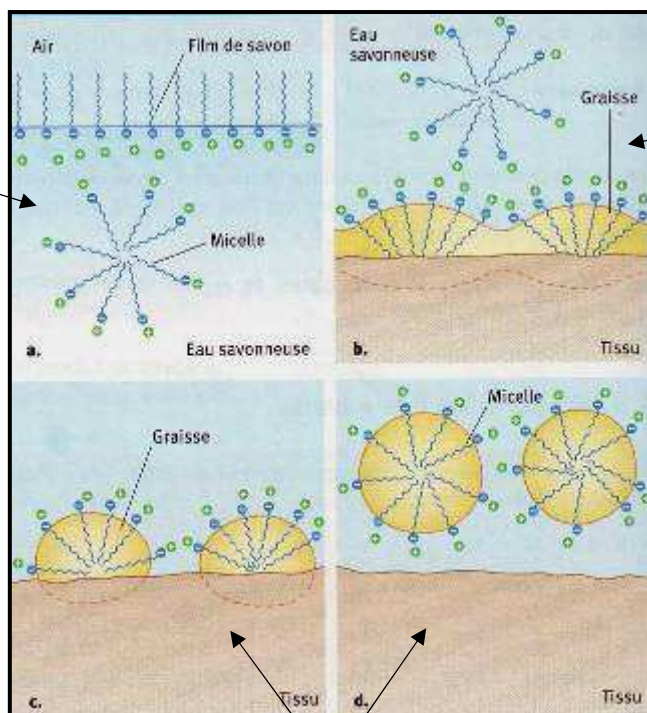
La chaîne carbonée est appelée partie hydrophobe, elle n'aime pas l'eau mais aime les corps gras



Le groupe caractéristique carboxylate est la partie hydrophile, qui aime l'eau (molécule polaire), grâce à sa charge.

Voici comment les molécules de savon s'occupent des tâches grasses :

Les molécules de savon se mettent debout à la surface de l'eau et à l'intérieur, forment des molécules appelées **micelles**.



Les **micelles** s'approchent des taches de graisses et **grâce à leurs chaînes hydrophobes, emprisonnent la graisse.**

Les molécules de graisse sont donc **emportées par les micelles et évacuées avec celles-ci.**

Rq : Les ronds marqués ⊕ représentent les ions K⁺ ou Na⁺ qui, en se repoussant les uns les autres, permettent aux ensembles micelle-graisse de se disperser dans l'eau.

b. Un problème de compatibilité :

Les savons n'aiment pas la présence de certains ions comme le calcium et le magnésium : en effet, si une eau contient beaucoup de ces ions, il se produit le même phénomène que le relargage, c'est à dire une précipitation des savons.

Malheureusement dans ce cas, ce n'est pas voulu et les savons ne moussent pas, leur propriété détergente est alors moins importante.

Ces eaux qui ne permettent pas aux savons de mousser, sont appelées des eaux dures, dures pour « dures à mousser ». Un bon exemple de celles-ci est l'eau de mer : essayer de vous laver dans la mer et voyez le résultat !

Exercices n°8 p298, n°18 p 300/301 et n°21 p 302