

## Sous thème 1 : émulsions, dispersions, mousses

### **Première séance (cours) : Représentation des molécules. (semaine 1 ou 2)**

On rappelle que la matière est faite d'atomes, pas tous identiques, chacun caractérisant ce que l'on appelle un élément chimique. Pour un atome d'un élément chimique donné, il y a donc un nom et un symbole. Les plus connus : l'hydrogène H, le carbone C et l'oxygène O. (autres exemples bienvenus...)

Les atomes s'associent souvent entre eux pour former des structures plus favorables (\*) : des molécules. On entre dans le domaine des espèces chimiques, caractérisées par une formule chimique dans laquelle on reconnaît les symboles des éléments.

(\*) « favorables » : la matière, telle que nous l'observons autour de nous, apparaît souvent STABLE, c'est à dire qu'elle ne se décompose pas spontanément. D'un point de vue chimique, cela signifie que les entités qui la constituent gardent leur structure (dans un verre d'eau, il y a des molécules d'eau, qui gardent leur état de molécules d'eau). De nombreux éléments chimiques ne peuvent pas donner de structure stable en restant à l'état atomique. Ils se stabilisent soit en devenant des ions, soit en s'associant à d'autres atomes pour former des molécules. (soit les deux à la fois)

On prendra H et O en exemple et on discutera de C...

L'explication détaillée de ce comportement sera présentée cette année en cours de physique-chimie.

Exemples :

- H<sub>2</sub>O, l'eau, molécule constituée de deux atomes d'hydrogènes et d'un atome d'oxygène ;
- Etc. (vus au collège- CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ... puis des exemples liés à des noms connus, faut voir ce que proposent les élèves et accepter de ne pas forcément connaître la formule brute... on a un handbook à disposition)

Cette formule est appelée formule brute. (elle indique juste la nature des atomes présents et leurs nombres respectifs)

Mais la formule des molécules peut être développée, c'est à dire qu'alors on montre comment les atomes sont liés entre eux, dans quel ordre...

C'est très simple, les liaisons entre les atomes sont représentées par des traits. (on ne détaillera pas maintenant leur signification, on acceptera de nombreuses règles, par exemple qu'un H ne se lie qu'une fois, qu'un C se lie quatre fois et un O deux fois.)

Exemples : eau (sans doublets non liants, mais en indiquant l'existence de la formule complète, dont l'explication viendra en cours de chimie)

méthane,

propane : cela devient lourd : on passe en mode semi-développé, puis en mode topologique !

**PLEIN D'EXEMPLES ET DISCUSSION, TOUS DOIVENT ACCROCHER.**  
(en particulier, toutes les espèces qui vont être utilisées en séance 2)

**Séance 2 (TP, 2h) : miscibilité, non miscibilité des liquides, liaison entre deux liquides non miscibles. (semaines 3 et 4)**

**PRÉPARER UNE FICHE TP ÉLÈVE**

*Consignes de sécurité : blouse + lunettes.*

Réalisation de mélange de liquides non miscibles, observation de la séparation des liquides après mélange.

Prélèvement des liquides dans deux béchers par l'intermédiaire d'un bécher collectif (dont on justifie l'utilisation), mélange dans l'ampoule à décanter, agitation (gestuelle à présenter rigoureusement), observation de la séparation après agitation (film, photos), récupération des deux liquides séparés et recyclage des solvants dans des flacons prévus à cet effet.

*Les mélanges : eau + cyclohexane, ou plutôt eau + éther si on veut que ça dégaze (à discuter), puis eau + dichlorométhane (si certains veulent essayer cyclohexane + dichlorométhane)*

*Recyclage des solvants dans des flacons dédiés.*

Recherche des limites de miscibilité, lien avec la structure des molécules des deux liquides mélangés.

Pour l'alcool pour lequel il va y avoir apparition d'une limite de miscibilité (butan-2-ol), on procède avec précision :

- Éprouvette 10 mL (verre) pour prélever le premier liquide qui est ensuite versé dans un petit erlenmeyer.
- Une burette est utilisée pour verser progressivement le deuxième liquide, on doit observer le mélange dans l'eren et détecter quand il devient hétérogène (agitation manuelle après chaque ajout, puis mise au repos et observation)
- On réalise cette expérience avec les mélanges eau (éprouvette) + alcool (burette), on répète le protocole avec des alcools à chaîne de plus en plus encombrante. (on évite le méthanol – on dit pourquoi – on attaque avec l'éthanol.)
- *Pour des alcools qui possèdent une zone de miscibilité partielle, on peut faire l'expérience inverse (eau versée progressivement dans l'alcool), on peut aussi mettre l'ensemble dans la glace et noter l'influence de la température... : OUI SI DES GROUPES SONT TRÈS AVANCÉS.*

Pour les autres alcools, on procède plus simplement comme suit :

- Prélèvement de 10 mL d'eau qui sont versés dans un petit erlenmeyer ;
- Ajout progressif de l'alcool à l'aide d'un petit bécher, agitation manuelle (geste à montrer) et constatation :
  - ° de la miscibilité totale (éthanol, propan-1-ol) ,
  - ° de la non-miscibilité totale (cyclohexanol).

On notera bien l'aspect du liquide dans les trois cas :

- ° mélange homogène après apparition de traînées (convections...)
- ° trouble marqué pour le butan-2-ol, qui mène au début à un mélange homogène, puis à un mélange hétérogène ;

- Séparation immédiate (grosses gouttes huileuses) pour le cyclohexanol.
- **Interprétation des résultats obtenus : plus la chaîne carbonée s'allonge ou devient encombrante, moins l'alcool est miscible dans l'eau. La présence d'une longue chaîne carbonée est souvent une piste vers une non miscibilité totale avec l'eau.** On peut avancer quelques explications (polarité, etc.), mais prudence, ce sont de jeunes élèves en début de seconde.

**Par contre, on peut présenter la structure d'un corps gras et accepter joyeusement le fait expérimental célèbre :**

**L'huile et l'eau, cela ne se mélange pas !**

Maintenant qu'on en est là, y a-t-il une possibilité de mélanger deux liquides non miscibles... en rajoutant quelque chose ?

Des réponses au cours du prochain TP...

**Séance 3 (cours, 1h) : à propos des matières grasses ou d'autres molécules vues en SVT**

- réponse à la question : « pourquoi l'huile et le vinaigre ne sont pas miscibles ? »
- Comment les maintenir mélangés ?  
     Agitation forcée  
     Ajout d'une molécule supplémentaire :  
         Quelles devraient être ses caractéristiques ?

*Toute la séance s'est faite à partir de réponses ou de propositions d'élèves.*

*En particulier : une élève cite l'acide tartrique comme constituant du vinaigre : en formule topologique très belle chaîne en C4 « entourée d'O », donc tout à fait soluble dans l'eau.*

**(semaine 5 ou 6)**

**Séance 4 (TP, 2h) , semaines 7 et 8 :**

### **émulsions**

La question à la fin de la séance précédente était :

« *Est-il possible de mélanger deux liquides non miscibles ?* »

Cette question est assez mal posée, elle ne veut pas dire grand-chose. Il faut la formuler un peu plus précisément :

« *Un mélange de deux liquides non miscibles peut-il être rendu ou plutôt maintenu homogène ?* »

La réponse est oui.

**Méthode n°1** : En agitant comme des forcenés en permanence, on aura peut être l'illusion de l'homogénéité, mais lorsque l'on cesse l'agitation, les liquides vont-ils se re-séparer facilement ?

**Expériences d'agitation forcenée dans l'ordre :**

- huile + vinaigre dans bécher de 250 mL forme haute sous agitation magnétique puissante. On note bien que dès que l'agitation s'arrête, les deux liquides se séparent assez rapidement. Mais si l'agitation est vraiment forcenée ???
- Huile + vinaigre dans l'ampoule à décanter et on y va !!

**Méthode n°2** : on rajoute un troisième constituant au mélange ! (la tricherie...)

Soit on rajoute un liquide parfaitement miscible avec les deux autres jusqu'à obtenir un mélange homogène des trois.

*(expérience prof : eau + huile + éthanol sous agitation en rajoutant progressivement de l'éthanol dans le mélange huile/eau (50/50))*

Soit on rajoute une molécule spéciale, dont on a précédemment discuté :

un tensioactif

- Expérience lait/encre/liquide vaisselle (on filme) + interprétation. On peut essayer de la refaire avec de l'huile et du vinaigre, mais alors on s'interroge sur la nature de l'espèce qui sert de liant dans la mayonnaise : sûrement pas du liquide vaisselle.
- On reprend le mélange qui a été agité magnétiquement (méthode n°1) et on relance l'agitation en ajoutant, selon les groupes : du dodécylbenzène sulfonate en poudre, du liquide vaisselle, de la moutarde, du jaune d'œuf, ...
- On se fait une petite mayo ? ou une mousse ? (encore mieux)

**« La mayonnaise S&L »**

*(extrait de « La grande encyclopédie universelle de la cuisine »)*

- a) Casser un œuf avec soin afin de séparer le blanc du jaune, l'objectif étant de récupérer le jaune dans un bécher.
- b) Verser avec soin tout le contenu du bécher dans une éprouvette graduée de 25 mL. Noter le volume récupéré.
- c) Sécuriser un ballon bicol (ou tricol) de 250 mL à l'aide d'une pince fixée à une potence.
- d) Adapter autour du ballon :  
Une agitation magnétique ;

Une ampoule de coulée.

*On suivra bien les instructions des parties c) et d), on les notera et on réalisera impérativement un schéma annoté du montage.*

- e) Par le col central du ballon (qui est ouvert), verser 3 mL de jaune d'œuf.
- f) remplir à moitié l'ampoule de coulée avec de l'huile (environ 25 mL, et on veillera à ce que le robinet soit fermé avant de commencer à verser de l'huile). Si vous tenez à beaucoup de précision, vous pouvez verser un volume exactement connu d'huile dans l'ampoule de coulée.
- g) Mettre en route l'agitation et couler très progressivement l'huile sur le jaune d'œuf. On pourra de temps en temps cesser l'agitation et l'addition d'huile afin d'observer le contenu du ballon et de le commenter.

C'est prêt ?

On peut prolonger en ajoutant un peu de vinaigre par le col central (sous agitation) et commenter l'évolution observée.

### Questions

- 1) Pour réaliser la même mayonnaise en disposant, en tout de 1 L d'huile, il nous faudrait combien de jaunes d'œuf ?
- 2) Dessiner la micelle qui se forme lorsque des molécules tensioactives rencontrent des molécules de matière grasse.
- 3) Dessiner la micelle qui se forme lorsque des molécules tensioactives rencontrent de l'eau.
- 4) Proposer une description d'une émulsion stable pour un milieu constitué de la façon suivante : eau majoritaire + huile + tensioactif
- 5) Recherches : trouver les formules des molécules (ou ions) tensioactives rencontrées au cours de la séance :
  - a) le dodécylbenzènesulfonate de sodium ;
  - b) dans le liquide vaisselle ;
  - c) dans le jaune d'œuf.

*À rédiger sur le cahier de labo.*

### **Application : « La mousse au chocolat S&L »**

#### **Chocolat chantilly**

[http://www.inra.fr/la\\_sciences\\_et\\_vous/apprendre\\_experimenter/questions\\_d\\_actu/2007/chocolat\\_chantilly](http://www.inra.fr/la_sciences_et_vous/apprendre_experimenter/questions_d_actu/2007/chocolat_chantilly)

Pour obtenir du « chocolat chantilly », nous devons d'abord réaliser une émulsion de chocolat.

Phase aqueuse : de l'eau ! (on peut l'aromatiser)

Tensioactif : la lécithine présente dans le chocolat

Phase huileuse : le beurre de cacao du chocolat.

On préchauffe l'eau 20 mL dans un ballon ;  
On ajoute le chocolat (25g en tout par petites portions)  
(Selon la capacité du ballon, on pourra décider de doubler les quantités)  
On agite...

Le chocolat fond, l'émulsion se forme.

Quand l'aspect est homogène, l'émulsion est réalisée, c'est déjà une étape satisfaisante.

*Pour chauffer le mélange :*

- *Un ballon monocol à col large sécurisé ;*
- *On agitera par le col à l'aide d'un agitateur en verre ou, mieux à l'aide d'un barreau aimanté si l'on vous a fourni un chauffe ballon agitant.*
- *L'ensemble pourra éventuellement être surmonté d'un réfrigérant à circulation d'eau.*

*Des détails pendant la séance...*

Obtention de la mousse

Versons le contenu du ballon, c'est à dire l'émulsion encore chaude, dans un bécher placé dans un environnement très froid depuis le début de la séance : un bain {eau+glace +sel}.

Alors il faut fouetter avec une fourchette, c'est à dire agiter fortement en amenant un maximum de bulles d'air à se plonger dans l'émulsion. L'agitateur (la fourchette) doit donc tourner dans un plan vertical afin de faire rentrer un maximum de bulles d'air dans l'émulsion. Le milieu refroidit, la température de cristallisation est atteinte et, cet effet se combinant à une agitation apportant efficacement des bulles d'air (qui vont rester piégées grâce aux molécules de tensioactif) : la mousse se forme.

En fin de séance, noter les questions à préparer :

Nature, formules des molécules : eau, beurre de cacao, lécithine.

Expliquer la formation de l'émulsion.

Expliquer la formation de la mousse

## Séance 5 (cours, 1h) : émulsions, dispersions et mousses.

### Les émulsions

Discussion souhaitable dès qu'un terme est présenté *en gras et en italique*.

#### Introduction

Nous avons deux liquides A et B non miscibles, c'est à dire qu'un mélange stable de ces liquides était un système de deux phases séparées par une interface horizontale.

(état 1)

En les agitant fortement nous avons dispersé toutes les molécules et créé une beaucoup plus grande *surface de contact* entre les deux liquides. (état 2)

Cet état 2 peut déjà être appelé *émulsion*.

Si après avoir cessé l'agitation, on revient vers l'état 1, c'est qu'il est plus *favorable*. Qu'est-ce que cela veut dire d'un point de vue microscopique, à l'échelle de la chimie ?

Dans les liquides, les molécules sont proches les unes des autres, elles sont « liées » entre elles. (par des liaisons de différents types, moins fortes, par exemple, que les *liaisons entre atomes d'une même molécule*, elles entrent dans la catégorie « *liaisons intermoléculaires* ».)

Si les liquides A et B sont non miscibles, c'est tout simplement parce que les liaisons entre deux molécules de A ou entre deux molécules de B sont nettement plus fortes que les liaisons entre une molécule de A et une molécule de B.

Donc, comme l'état liquide autorise une certaine « mobilité », les molécules des deux liquides se disposent spontanément de manière à ce qu'il y ait le moins possible d'interactions A/B (et le maximum d'interaction A/A et B/B). C'est à dire que la *surface de contact* entre les deux liquides doit être la plus petite possible : **état 1** !

L'apport d'une molécule *amphiphile* de tensioactif C prend donc tout son sens : une partie de cette molécule interagit fortement avec le liquide A, une autre partie de C interagit fortement avec le liquide B. On peut donc facilement imaginer deux molécules A et B qui ne peuvent plus s'éloigner l'une de l'autre parce qu'une molécule de C permet de les relier.

Remarque : comme la molécule C n'accroche qu'une extrémité d'elle même au liquide A, on dit qu'elle s'*adsorbe* sur ce liquide (elle reste en surface, elle ne peut pas s'y plonger entièrement)

On peut donc envisager un **état 3**, dans lequel toutes les molécules A et B sont dispersées dans tout le liquide, grâce à la présence de nombreuses molécules de C « intercalées »...

Dans la réalité, il se forme des structures tout à fait spécifiques : des micelles.

## Micelles

*Images de micelles + discussions ...*

*(il y a de nombreuses représentations de micelles de bonne qualité sur internet. Il suffit de taper le mot « micelle » en recherche d'images et on peut trouver ce qui nous intéresse... On peut aussi renvoyer à la partie SVT.)*

### Quelques émulsions et solutions micellaires célèbres (dans le domaine alimentaire)

- le lait : solution aqueuse de sucre dans laquelle est dispersée une phase huileuse de globules de graisse, cette dispersion étant stabilisée (formation de micelles) par des molécules de protéine (de la caséine, essentiellement) adsorbées sur les graisses.
- La vinaigrette : le vinaigre est la phase aqueuse dominante (continue) dans laquelle des gouttes d'huiles sont dispersées. L'émulsion obtenue peut être stabilisée par la présence de grains de moutarde qui s'accrochent à la surface des gouttes d'huiles dispersées.
- La mayonnaise : On commence par mélanger un jaune d'œuf, contenant des lipides (et des protéines) dans du jus de citron ou du vinaigre. On obtient déjà une émulsion d'huile (les lipides du jaune d'œuf) dans une phase aqueuse acide. En ajoutant progressivement de l'huile, on gonfle les gouttes de lipides dispersées, on peut voir cela comme si l'on formait de très grosses micelles qui, finissent par se « coller » les une aux autres, l'aspect du mélange devient alors plus pâteux et moins liquide : la mayonnaise est prête (quand elle est réussie).

## Annexes

### **a) Reconnaître si des liquides sont miscibles ou non en observant leur formule.**

*(La séance de TP n°1 nous aidera à accepter ce qui suit)*

Nous allons proposer un approche très simple, adaptée à des élèves de seconde.

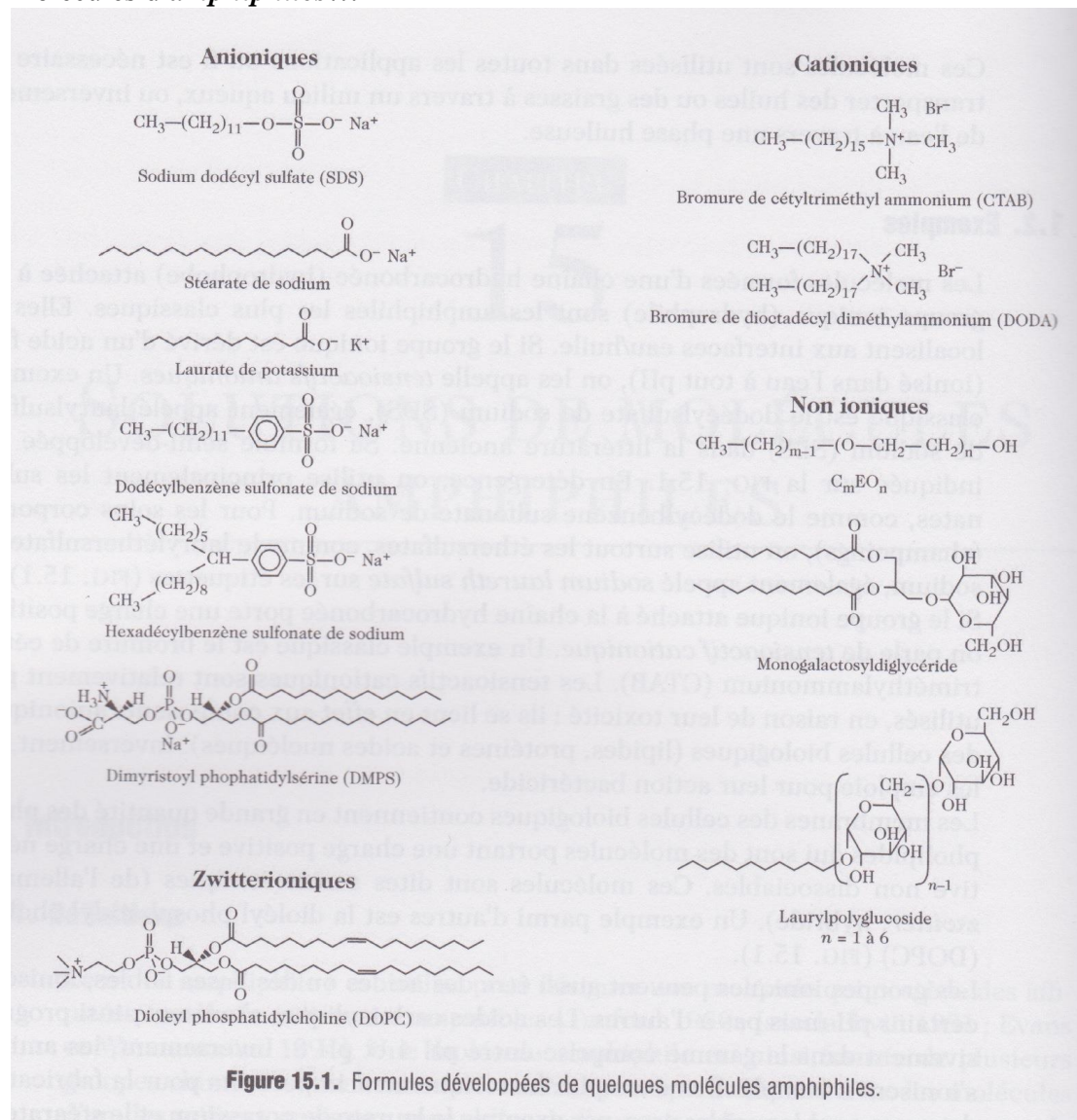
Le liquide de référence est l'eau (formule H<sub>2</sub>O).

Si, dans la formule d'un liquide, il y a des atomes d'oxygène majoritaires ou en bout d'une chaîne courte, nous avons un liquide miscible avec l'eau

S'il y a une structure carbonée, essentiellement de la « chaîne », nous avons affaire à un liquide organique non miscible avec l'eau. (un liquide organique peut contenir des atomes d'oxygène « perdus » dans la chaîne, il restera non miscible avec l'eau)



**b) Quelques formules de tensioactifs** (dans lesquelles on reconnaît les deux parties, la partie **hydrophile** (*lipophile*), miscible avec l'eau, et la partie **lipophile** (*hydrophobe*), miscible avec les liquides organiques. On qualifie souvent ces molécules d'**amphiphiles**...



**Figure 15.1.** Formules développées de quelques molécules amphiphiles.

### Conclusion, généralisation

Les solutions faisant intervenir des molécules **amphiphiles** sont plus généralement présentées comme des **dispersions**. Présentons-les en reprenant le vocabulaire très spécifique qui vient d'être défini.

Les **amphiphiles** dissous dans un liquide peuvent s'**adsorber** aux **interfaces** où ce liquide rencontre :

- des grains de solide, on a alors une **dispersion** (on utilise le terme le plus général) ;
- des gouttes d'un autre liquide, on stabilise alors une **émulsion** grâce à la formation de **micelles** ;
- des bulles de gaz, on obtient alors une **mousse**.

Lorsqu'une dispersion devient épaisse et coule moins, elle entre dans la catégorie des **gels**, mais c'est un autre histoire, c'est l'histoire du yaourt...

## Séance 6 : Synthèse d'un conservateur (TP, 2h)

### Synthèse d'un conservateur : l'acide benzoïque

(conservateur E210, autorisé dans les sodas)

#### 1) Principe

On travaille dans le cadre d'une catégorie très célèbre et répandue de transformation chimique : l'**oxydation**.

On synthétisera l'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  par oxydation de l'alcool benzylique  $C_6H_5CH_2OH$ .

Pour réaliser l'oxydation, il faut une espèce chimique "oxydante", capable d'attaquer efficacement l'alcool benzylique : c'est l'ion permanganate  $MnO_4^-$  qui, de son côté, subira forcément une transformation appelée réduction (c'est le terme officiel, qui traduit le comportement inverse de l'oxydation, c'est pour cela que la réaction dans son ensemble est présentée sous le terme "oxydo-réduction")



- en **gras** : à gauche l'alcool benzylique de départ, à droite l'ion benzoate formé ;
- en **gras et en italique** : à gauche l'ion permanganate de départ, à droite le dioxyde de manganèse formé.

#### Attention :

nous sommes aujourd'hui confrontés à une véritable synthèse. Il y a la réaction attendue, mais il va aussi y avoir une foule de problèmes techniques ou chimiques à résoudre, car il ne s'agit pas ici seulement de réussir la réaction, il faut aussi isoler et purifier le produit fabriqué.

Cette réaction va se dérouler en milieu **basique**, donc :

- le produit formé sera sous sa forme ionisée, l'ion benzoate  $C_6H_5COO^-$ , franchement soluble dans l'eau (alors que l'acide benzoïque  $C_6H_5COOH$  l'est beaucoup moins, car il ne porte pas de cette charge négative à l'extrémité du groupe oxygéné). Lorsque l'on aura réalisé la synthèse, il ne faudra pas oublier de se replacer dans un milieu riche en ions  $H^+$  afin d'obtenir l'acide benzoïque sous la forme souhaitée. (oui, tous ces  $H^+$  vont se précipiter sur le groupe chargé négativement de l'ion benzoate)

- De son côté, l'oxydant  $MnO_4^-$  se transforme en  $MnO_2$ , qui est un solide marron dont il faudra savoir se débarrasser lors des opérations de purifications.
- L'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque peut s'avérer tortueuse et passe éventuellement par la formation d'un composé intermédiaire: le benzaldéhyde  $C_6H_5CHO$  (odeur officielle d'amande amère), un liquide incolore dont il faudra savoir se débarrasser.

Donc, si l'on veut obtenir un produit pur (l'acide benzoïque est un solide d'une blancheur éclatante), il faut s'attendre à la nécessité de plusieurs opérations d'isolement et de purification correctement réalisées.

## 2) Mode opératoire de la synthèse

- Dans un ballon monocol de 250 mL introduire :
  - 1 g de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$
  - 50 mL d'eau distillée
  - 2 g de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$
  - 1,2 g d'alcool benzylique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
  - quelques billes de verre (pour assurer une ébullition régulière)
- Constituer le montage pour un chauffage à reflux total du mélange réactionnel pendant environ 25 min.
- Laisser refroidir, ajouter avec précautions (par le haut du réfrigérant) 10 mL d'acide chlorhydrique concentré.

En se replaçant en milieu acide on génère enfin l'acide benzoïque sous la forme souhaitée. Etant peu soluble dans le milieu, il précipite (on voit donc une suspension blanche apparaître)

*Attention, l'acide chlorhydrique utilisé est un produit corrosif, risque de dégagement de dichlore toxique s'il reste un peu de permanganate (violet) dans le ballon. Travail sous hotte obligatoire.*

- Ajouter 30 mL d'une solution à 20 % de sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Le rôle de l'ion sulfite est de réduire le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  en ion  $\text{Mn}^{2+}$  soluble dans le milieu réactionnel (solution aqueuse acide).

*Il y a toutefois un petit problème : l'ion sulfite (en fait son acide conjugué l'ion hydrogénosulfite) forme avec le benzaldéhyde éventuellement présent un précipité blanc appelé combinaison bisulfitique. Ce précipité se confond avec l'acide benzoïque, lui aussi blanc...c'est gênant.*

*Heureusement cette combinaison bisulfitique est facile à hydrolyser (couper avec de l'eau) en milieu acide. au cours de l'opération de lavage (voir plus loin), on lavera une fois avec une solution acide, ce qui cassera le précipité gênant et générera des ions et du benzaldéhyde liquide, faciles à éliminer.*

- Filtrer sur büchner. ( suivre les instructions )
- Laver, essorer, sécher le solide récupéré. ( suivre les instructions )
- Peser le produit obtenu calculer le rendement de la synthèse.
- Vérifier la pureté du produit en mesurant son point de fusion sur un banc Kœffler.

### 3) Annexes

#### La recristallisation

Quand on réalise la synthèse d'un produit solide, il y a normalement une opération supplémentaire de purification à réaliser : la recristallisation.

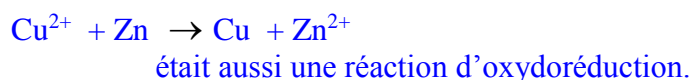
Si on connaît un solvant (ou, le plus souvent d'un mélange de solvants) qui dissout mal le produit à froid et bien à chaud, qui dissout toujours bien les impuretés encore présentes, on peut recristalliser ce produit dans ce solvant :

- On dissout le produit brut dans le minimum de solvant bouillant (on réalise une solution saturée bouillante de produit et de ses impuretés) ;
- On refroidit : seul le produit (alors pur) recristallise (il est à la température finale beaucoup moins soluble).
- On filtre, on lave, on essore, on sèche.
- Le produit recristallisé :
  - est plus joli ;
  - a un meilleur point de fusion.

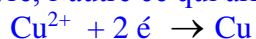
#### L'oxydation (un peu d'histoire rapide)

Le terme "oxydation" a tout d'abord caractérisé les transformations au cours desquelles un élément s'enrichit en oxygène (c'est le cas ici, un alcool  $\text{RCH}_2\text{OH}$  devient un acide carboxylique  $\text{RCOOH}$ ). Dans le même état d'esprit, un oxydant était une espèce riche en oxygène susceptible de donner des atomes d'O aux espèces à oxyder (ici c'est notre cas, nous utilisons  $\text{MnO}_4^-$  qui devient  $\text{MnO}_2$  puis  $\text{Mn}^{2+}$ )

Toutefois le concept s'est finalement élargi lorsque l'on a établi qu'une transformation du type :



Si on la décompose sous la forme de deux demi-équations (une qui présente ce qui arrive au cuivre, l'autre ce qui arrive au zinc), on obtient :



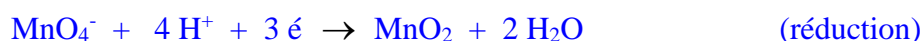
Et



On a donc un échange d'électrons. C'est la définition actuelle et générale d'une réaction d'oxydoréduction.

- Avec :
- gain, fixation d'électrons = réduction ;
  - perte, libération d'électrons = oxydation.

Vérifions pour notre réaction présentant la synthèse de l'acide benzoïque :



*(le nombre d'é à échanger pourra être commenté...)*

## séance 7 (classe entière)

## Thixotropie du yaourt

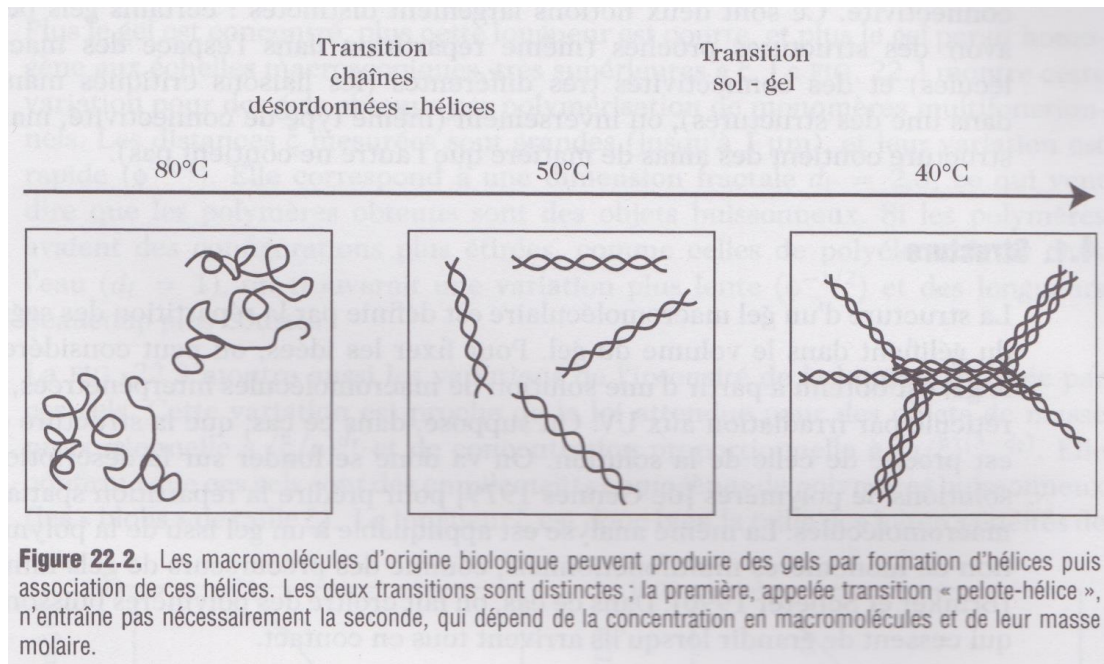
Présentons une définition d'un liquide : un milieu qui a la faculté de couler sous l'action d'une force, même très faible.

### Le yaourt

- Un yaourt qui n'a pas encore été agité peut entrer dans la catégorie « **gel** » : il contient surtout du liquide, mais ne coule pas.
- Le yaourt peut être vu comme intermédiaire entre le solide et le liquide. Il a un côté élastique (un yaourt non brassé qu'on secoue un peu revient à sa position initiale) et un côté visqueux (il s'écoule, mais doucement)
- Le yaourt n'est toutefois pas un vrai solide... Il doit résister spontanément pour retenir ses constituants liquides, mais cède facilement si on le prélève à la cuillère ou lorsque l'on veut l'étaler ou l'agiter. C'est donc le terme « gel » qui le caractérise le mieux.

### Regardons d'un peu plus près la composition d'un gel type yaourt.

- deux composants principaux : un liquide et un gélifiant, le liquide gonfle le gélifiant, le gélifiant empêche le liquide de s'écouler.
- Le liquide est de l'eau (contenant des espèces dissoutes)
- Le gélifiant est une **macromolécule**, plus précisément un polysaccharide ou une protéine. (on détaillera en prenant comme exemple la caséine)
- Les macromolécules sont accrochées entre elles par des liaisons de natures diverses (« VdW », « H », voir plus loin). Ces connections entre macromolécules (intermoléculaires, donc) forment des chemins mécaniques qui traversent tout le système, ce qui entraîne une résistance au cisaillement. De plus, les molécules d'eau, elles aussi, sont accrochées aux chaînes de macromolécules (idem, liaisons de type VdW ou H). Comme une sorte de réseau, de maillage, s'est constitué, l'écoulement peut être empêché.
- A haute température, les macromolécules de gélifiant sont en permanence déformées et s'associent essentiellement à des molécules d'eau plutôt qu'entre elles... ça s'écoule !
- A basse T, les macromolécules adoptent une forme hélicoïdale propice à l'association entre longues chaînes, le gel peut se former...



### Regardons d'encore plus près : nature des interactions entre molécules.

Il y a donc une structure tridimensionnelle qui se crée par interactions de type **Van der Waals** entre chaînes de **caséine** (plutôt entre chaînes de micelles à base de caséine, mais ce n'est pas la peine de trop détailler... un schéma est toutefois proposé).

Lorsque l'on "brasse", on cisaille et donc on casse ces liaisons, le yaourt se fluidifie, il est dit **rhéofluidifiant** : sa viscosité diminue quand on le cisaille avec une contrainte de plus en plus forte.

Mais les liaisons de Van der Waals peuvent se reformer spontanément plus ou moins rapidement, on dit que le yaourt est **thixotrope** (rhéofluidifiant mais avec un comportement **réversible**).

Les industriels sont amenés à ajouter par exemple des amidons ou amidons modifiés pour amplifier ces phénomènes.

### Discussion sur la notion de viscosité

- Pourquoi l'eau n'est-elle pas visqueuse ? (alors qu'elle s'associe fortement par liaisons hydrogène)
- Pourquoi le glycérol est plus visqueux que l'eau ?
- Pourquoi un yaourt est encore plus visqueux ?



## Annexes

- Liaisons H et VdW : voir discussion et schémas pendant la séance.

- La caséine (exemple de la caséine b)

1 Arg Glu Leu Glu Glu Leu Asn Val **Pro** Gly Glu Ile Val Glu **Ser** 15

16 Leu **Ser Ser Ser** Glu Glu Ser Ile Thr Arg Ile Asn Lys Lys Ile 30

31 Glu Lys Phe Gln **Ser** Glu Glu Gln Gln Gln Thr Glu Asp Glu Leu 45

46 Gln Asp Lys Ile His **Pro** Phe Ala Gln Thr Gln Ser Leu Val Tyr 60

61 **Pro** Phe **Pro** Gly **Pro** Ile **Pro** Asn Ser Leu **Pro** Gln Asn Ile **Pro** 75

76 **Pro** Leu Thr Gln Thr **Pro** Val Val Val **Pro Pro** Phe Leu Gln **Pro** 90

91 Glu Val Met Gly Val Ser Lys Val Lys Glu Ala Met Ala **Pro** Lys 105

106 His Lys Glu Met **Pro** Phe **Pro** Lys Tyr **Pro** Val Glu **Pro** Phe Thr 120

121 Glu Ser Gln Ser Leu Thr Leu Thr Asp Val Glu Asn Leu His Leu 135

136 **Pro** Leu **Pro** Leu Leu Gln Ser Trp Met His Gln **Pro** His Gln **Pro** 150

151 Leu **Pro Pro** Thr Val Met Phe **Pro Pro** Gln Ser Val Leu Ser Leu 165

166 Ser Gln Ser Lys Val Leu **Pro** Val **Pro** Gln Lys Ala Val **Pro** Tyr 180

181 **Pro** Gln Arg Asp Met **Pro** Ile Gln Ala Phe Leu Leu Tyr Gln Glu 195

196 **Pro** Val Leu Gly **Pro** Val Arg Gly **Pro** Phe **Pro** Ile Ile Val

avec pour les acides aminés présents dans la chaîne (exemples), R- :

- HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- pour glu
- Chaîne cyclisante en C4 pour pro
- Ibu pour leu
- HO-CH<sub>2</sub>- pour ser
- H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- pour lys
- ...

## Séance 8 (TP)

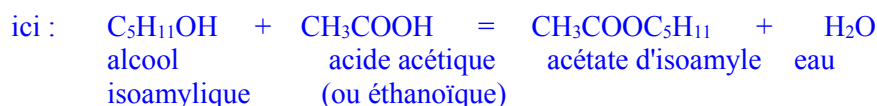
### Synthèse chimique d'un arôme

l'odeur de la banane, la synthèse de l'acétate d'isoamyle

#### Principe

L'acétate d'isoamyle appartient à la famille des esters, composés très odorants et, le plus souvent, agréablement odorants. (cela dépend aussi de la quantité de produit inhalé)  
Ces molécules peuvent donc servir pour parfumer divers milieux. Celle que nous synthétisons aujourd'hui est censée évoquer la banane. On verra qu'il s'agit d'une odeur de banane assez simplifiée.

On réalise une transformation chimique dont le résultat est la synthèse de la molécule d'ester.  
La réaction de synthèse s'appelle réaction d'estérification :



ou encore (avec les formules topologiques que l'on adore) :

Remarques :

- cette transformation est assez lente, on augmente sa vitesse :

- en chauffant ;
- en rajoutant un **catalyseur** en petites quantités.  
(acide sulfurique concentré, attention danger !)

- Il faut aussi apporter un des deux réactifs en trop (en excès) pour ne laisser que peu de chance à l'autre de ne pas le rencontrer... (on en discutera). C'est l'acide qui est apporté en excès car il est facile à éliminer par la suite. On pourra donc accepter qu'à la suite de la réaction, il n'y a plus du tout d'alcool isoamylique (cela tombe assez bien, il ne sent pas très bon)

#### Manipulation

Introduire dans un ballon

- 10 mL d'alcool isoamylique,
- 20 mL d'acide acétique (précautions)
- 1 mL d'acide sulfurique concentré (précautions)

Surmonter le ballon d'un réfrigérant à reflux, fixer correctement le montage et chauffer à reflux (voir explications) pendant environ 45 minutes.



Après refroidissement verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, verser un bon paquet d'eau (?), agiter légèrement, laisser reposer, récupérer la phase organique.

Cette phase organique contient l'ester formé et des traces d'acides restant. Essentiellement l'excès d'acide acétique, à l'odeur très piquante, mais aussi le catalyseur.

*(on rappelle que l'on peut considérer qu'il n'y a plus d'alcool car les quantités de réactifs ont été calculées de telle sorte que l'alcool était largement **en défaut**. Il a donc été entièrement consommé par réaction avec l'acide acétique.)*

Il faut donc se débarrasser de ces acides.

Dans l'ampoule à décanter, **laver la phase organique** avec successivement :

- a) 20 mL d'eau déminéralisée ;
- b) 20 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ;
- c) 20 mL d'eau déminéralisée.

Remarques :

- "Laver" cela veut dire : mettre les deux liquides ensemble dans l'ampoule à décanter, agiter, dégazer, laisser reposer, séparer par décantation ;

- on peut, si on l'estime nécessaire, répéter le lavage a) ou le lavage b) ou les deux.

- attention au lavage b) : la neutralisation de l'acide acétique en une espèce ionique très soluble dans l'eau s'accompagne d'un dégagement de CO<sub>2</sub>, provenant de la transformation des ions hydrogénocarbonates...Cela peut dégazer violemment.

A la suite de ces opérations on peut espérer avoir une phase organique constituée presque exclusivement d'ester (+ des traces d'eau) : sentez !

On élimine les traces d'eau en procédant au séchage de notre liquide organique. (voir pendant la séance)

**Plus sérieusement et si on a le temps, on compare l'ester synthétisé et de l'acétate d'isoamyle commercial en réalisant une CCM ou en mesurant une grandeur caractéristique du liquide synthétisé : son indice de réfraction (à vous de voir pendant la séance...)**

Avant de réaliser une analyse sérieuse, on procèdera au séchage du liquide organique obtenu. (voir pendant la séance)

### **Sur le cahier**

- dessiner les montages utilisés ;
- quels sont les avantages d'un montage à reflux ?
- pourquoi dégaze-t-on par le robinet ? (et pas tout simplement en soulevant le bouchon de l'ampoule à décanter)
- expliquer le principe du séchage d'un liquide organique ;
- mesurer le volume d'ester obtenu ;
- commenter la CCM réalisée et conclure ; (\*)
- commenter le résultat de la mesure d'indice de réfraction. (\*)

(\*) : si on a eu le temps de procéder à ces opérations.

**Une séance 6' avec un seul des deux groupes (prof de SVT absent, réorganisation...) a été consacrée au nettoyage d'un pot entier d'acide benzoïque souillé par du sulfate de cuivre....**