

(Chapitre 3) Structures amphiphiles (*cette dernière partie a été traitée beaucoup plus tard dans l'année*)

a. Introduction

Nous maîtrisons désormais que selon les atomes liés les uns aux autres dans une molécule, nous pouvons caractériser des polarisations « δ^+/δ^- » de liaisons chimiques, dues à des différences d'électronégativités entre les atomes liés.

La molécule dans son ensemble peut ensuite être désignée simplement :

- « polaire », parce que l'on y trouve des liaisons très polarisées et qu'il n'y a pas de symétrie particulière qui feraient s'annuler les polarisations de chaque liaison.
La molécule polaire de référence est l'eau, constituée de deux liaisons O-H très polaires et de forme coudée telle que les polarisations des deux liaisons ne s'annulent pas.
- « apolaire » parce qu'il n'y a pas de grandes différences d'électronégativité entre les atomes liés dans cette molécule et, ainsi, aucune liaison la constituant n'est vraiment polarisée. L'exemple le plus courant est l'hydrocarbure à longue chaîne. On en trouve en particulier dans les matières grasses.

On associe donc « polaire » et « eau » et on dira qu'une molécule polaire est hydrophile.

On associe de même « apolaire » et huile et on dira qu'une molécule apolaire est lipophile.

On peut aussi décrire ces molécules en opposition :

- Une molécule polaire est lipophobe.
- Une molécule apolaire est dite hydrophobe.

Remarque 1 : une molécule peut être globalement apolaire tout en possédant des liaisons polaires qui vont favoriser son interaction avec, par exemple, l'eau.

Le dioxyde de carbone CO_2 est un bon exemple de ce type de molécules.

Expliquer pourquoi la molécule de dioxyde de carbone est apolaire alors qu'elle est exclusivement constituée de liaison C=O fortement polarisées.

Les deux polarisations s'opposent exactement (comme deux vecteurs exactement opposés) car la molécule est linéaire. La polarisation globale est nulle (elle pourrait être représentée par une somme vectorielle égale à $\vec{0}$).

Remarque 2 : Un ion, du fait de sa charge électrique effective, attire très fortement les molécules polaires (par interaction électrique, nous avons oublié de le rappeler d'emblée). Un ion est donc à priori toujours soluble dans l'eau.

b. Amphiphile ?

La racine « amphi » vient du grec et signifie « des deux côtés ».

En chimie et dans le cadre de notre chapitre, nous voyons clairement ce qu'elle désigne : un structure qui est à la fois hydrophile et lipophile !

Dit comme cela, c'est impossible.

Si nous précisons : structure qui d'un côté est lipophile et de l'autre est hydrophile.

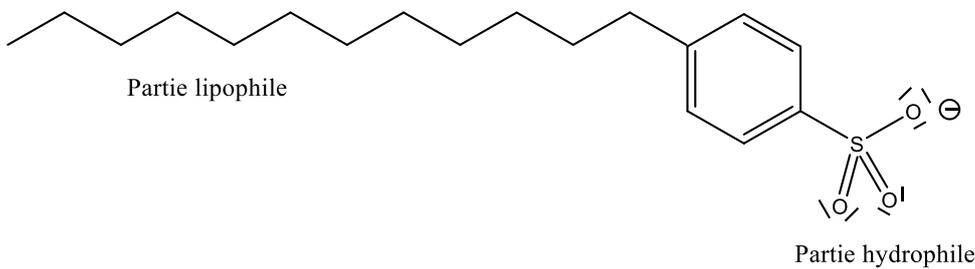
Il faut envisager quelque chose où ces deux parties, aux propriétés si différentes y soient nettement séparées :

Une structure à longue chaîne...

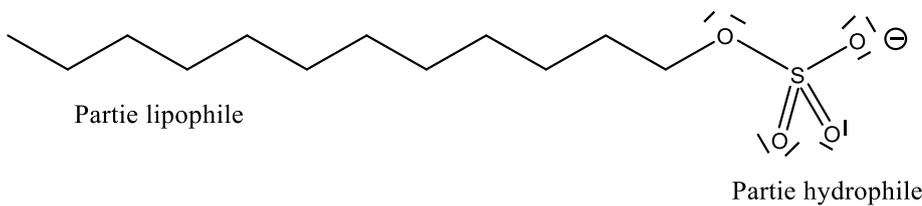
Une longue chaîne hydrocarbonée, qui jouera le rôle de la partie lipophile (hydrophobe) et à l'extrémité de laquelle on trouvera un groupe très polaire qui sera l'extrémité hydrophile.

c. Exemples

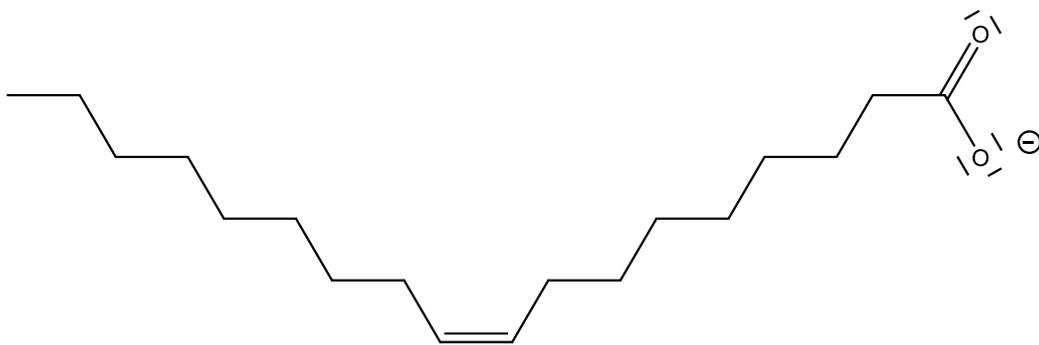
l'ion dodécylbenzènesulfonate :



L'ion laurylsulfate :



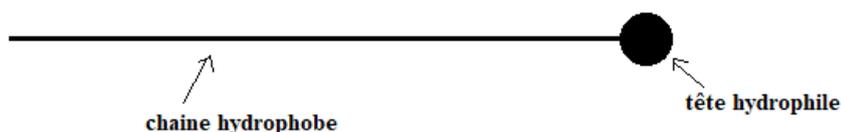
Ion oléate :



Les exemples proposés commencent peut-être à vous faire penser à quelque chose...

... Regardez la composition de vos gels douche, shampoings, liquides vaisselles, savons, etc.

Une molécule ou un ion amphiphile sera désormais schématisé de la manière suivante :



d. Comment un ion (ou une molécule) amphiphile joue-t-il un rôle d'agent nettoyant.

La saleté à enlever est par principe grasseuse, c'est pourquoi elle n'interagit que peu avec l'eau.

Il vaudrait mieux dire : elle interagit beaucoup moins fort avec l'eau qu'avec, par exemple les structure carbonée de la peau ou du coton.

Les molécules grasses sont donc difficiles à détacher du support qu'elles ont souillé si on se contente d'y déverser de l'eau...

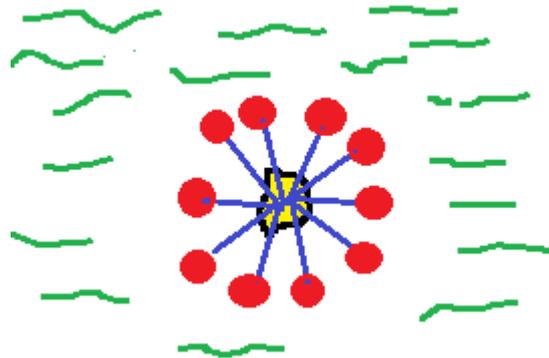
Imaginons plus simplement une microgouttelette d'huile en suspension dans de l'eau. Elle ne va pas s'y dissoudre car les interactions entre les molécules d'eau (essentiellement par des liaisons hydrogène) sont beaucoup plus fortes que les interactions molécule d'eau-molécule d'huile (Van der Waals).

Nous apportons alors quelques molécules amphiphiles :

- Quelles interactions sont privilégiées ?

L'eau repousse la partie huileuse de l'amphiphile, mais celle-ci peut se coller sur la goutte d'huile.
La tête hydrophile se positionne dans l'eau.

- Résultat, il se forme un objet cohérent : une micelle !



En vert, l'eau.

En jaune, la microgouttelette d'huile.

En bleu, les chaînes hydrophobes de amphiphiles.

En rouges, les têtes hydrophiles des amphiphiles.

Imaginons maintenant que nos mains soient souillées de diverses matières grasses :

- Nous les imprégnons de savons essentiellement constitué d'un ion amphiphile. Les queues hydrophobe de celui-ci se collent aux graisses et des micelles se forment, présentant à leur périphérie les têtes hydrophiles de l'amphiphile.

Est-ce que nos mains sont propres ?

Non !

Tout est encore sur les mains !

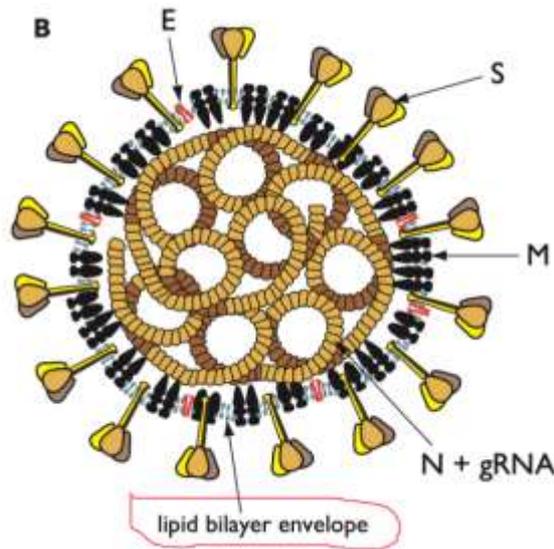
Mais ce qui se trouve sur nos mains, ce sont des boules (micelles) dont la surface est polaire et hydrophile. Les matières grasses qui étaient initialement posées sur notre peau sont maintenant enquelque sorte dissimulées à l'intérieur de ces micelles.

- On rince à l'eau : Les micelles, extérieurement polaires, sont entraînées et emportent avec elles les graisses qu'elles contiennent dans leur partie interne.

Illustration page suivante...



Allons maintenant plus loin : la saleté déposée sur nos mains n'est plus une simple tache de gras, c'est le coronavirus !



Ce coronavirus, comme beaucoup de virus, contient 3 blocs :

- le matériel génétique à l'intérieur (Chaîne d'ARN) ;
- une partie protéinée (les pics en S qui dépassent et qui sont à l'origine du nom de couronne). Une protéine étant le résultat de la condensation de nombreux acides aminés, on y trouve régulièrement espacées tout au long de sa chaîne des liaisons peptidiques, qui correspondent à des groupes amide :
Le groupe amide se prête particulièrement aux interactions par liaisons hydrogène.
- Une protection (une membrane, une enveloppe) en deux couches (« lipid bilayer » sur le schéma). Il s'agit donc de deux couches de structures amphiphiles qui ont réuni leurs chaînes hydrophobe et présentent de chaque côté les têtes hydrophiles (à base d'atomes de phosphore, d'oxygène et de charges électriques), nous appelons ces chaînes imbriquées en opposition des phospholipides.

L'ensemble est donc soluble en phase aqueuse, puisque sa partie extérieure est apte à de fortes interactions électriques (têtes hydrophiles de l'extérieur de la bi-couche et fragments de chaînes de protéines)

L'intérieur peut être aussi un milieu aqueux qui interagit favorablement avec les parties polaires de la partie intérieure de la membrane bi-couche.

La partie hydrophobe de la membrane sert de protection et les transmissions se font essentiellement par les canaux protéinés.

Tout ceci correspond en fin de compte à la description d'une cellule telle qu'elle vous l'a été proposée en enseignement scientifique au titre d'exemple d'édifice structuré dans les milieux vivants.

Les protéines, les pics, servent à s'accrocher puis ouvrir une cellule attaquée par le virus. Le matériel génétique (la chaîne d'ARN à l'intérieur du virus) « pirate » ensuite le code génétique de la cellule (une autre chaîne type ARN ou ADN), c'est-à-dire interagit chimiquement, provoque des coupures de liaisons, la formation de nouveaux groupes d'atomes, etc.

Le processus biochimique mis en œuvre force la cellule à multiplier l'ARN du virus, jusqu'à la mort et l'explosion de celle-ci qui éjecte alors à nouveau le virus en plus grande quantité. Pendant la multiplication, le matériel génétique ARN dupliqué s'auto-assemble avec des lipides et protéines en général déjà présentes dans la cellule attaquée, et le virus est ainsi reformé. C'est l'infection.

Si cette infection a lieu dans les poumons, le virus est expulsé par la toux, et par de fines gouttelettes quand on tousse. Ces gouttelettes peuvent parcourir jusqu'à un mètre autour de la personne qui tousse.

Le virus peut s'accrocher sur une surface d'autant plus facilement que le matériau de la surface peut établir des liaisons hydrogène avec les protéines du virus. C'est le cas de la peau. Sur une surface métallique, comme une poignée de porte par exemple, il peut rester actif pendant plusieurs heures.

En contact avec les mains, le virus n'est pas encore dangereux. Mais une personne se touche en moyenne le visage une fois toutes les 5 minutes. Et là, le virus se rapproche des voies respiratoires que sont le nez et la bouche...

Le point faible du virus, et là où il faut attaquer, c'est sa couche de protection, La membrane bi-couche phospholipidique. Sa partie lipide essentiellement constituée de longues chaînes carbonées apolaires est la plus épaisse, mais c'est aussi là que les interactions sont les plus faibles (interactions de Van der Waals). Mais pour atteindre cette partie apolaire, il faut d'abord vaincre la surface extérieure qui, elle, est polaire.

Il nous faut donc une espèce chimique qui peut interagir fortement avec les structures polaires, mais aussi avec les structures apolaires :

un amphiphile !

Apporté par un savon !

La partie apolaire du savon entre en compétition avec la barrière lipidique du virus, et peut l'ouvrir. Ensuite, la partie polaire permet finalement de provoquer des ruptures de liaisons qui tenaient les 3 blocs du virus entre eux : les liaisons hydrogène. L'action combinée de l'eau et de l'amphiphile sépare les 3 blocs : le virus est détruit.

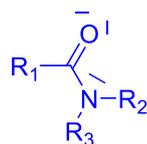
La peau est une surface avec beaucoup de relief (pensez à vos empreintes digitales..) où le virus peut se loger (il mesure quelques centaines de nanomètres..), il faut donc frotter partout et énergiquement. Dissoudre la protection du virus est aussi une transformation qui prend du temps, ce n'est pas immédiat.

Rien ne vaut donc la combinaison {eau+ savon} pour détacher le virus de la peau, et le détruire.

Questions (beaucoup de recherches... Pour vous faire saisir que si nous sommes ici en pleine biologie, nous y apportons notre regard de chimiste et nous raisonnons avec des outils de chimistes)

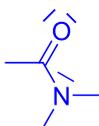
- Représenter une liaison peptidique en représentation topologique. Si vous manquez d'intuition, présentez la formule topologique du N-méthyléthamide (cela vous oblige tout de même à des recherches... On rappelle qu'un document spécial nomenclature vous a été transmis)**

Fonction amide, ou liaison peptidique :

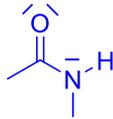


(R₁, R₂, R₃ peuvent être des H ou des chaînes hydrocarbonées)

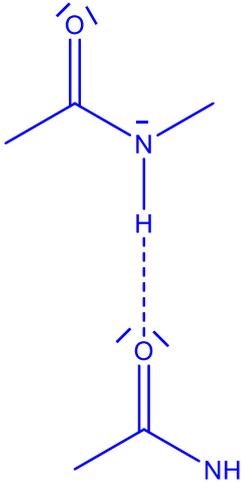
En version épurée :



N-méthyléthananamide :



Expliquer comment deux liaisons peptidiques (issues de deux chaînes de protéines voisines ou d'une chaîne unique qui s'est tordue pour positionner deux groupes amides côte à côte) peuvent réaliser entre elles des liaisons hydrogène.



- **Les chaînes de protéines, dans lesquelles on peut trouver par exemple environ 200 liaisons peptidiques se succédant régulièrement, peuvent se tordre de manière à constituer une hélice (elle sont en forme de ressort à spirales...) : Explication ?**

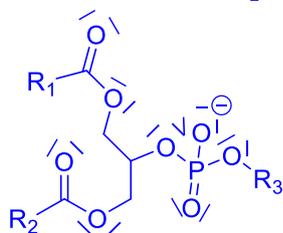
Cette forme en hélice se constitue parce qu'il y a la possibilité d'établir régulièrement des liaisons hydrogènes du type de celle présentée à la question précédente. La chaîne prend la forme d'une hélice afin que les O des groupes C=O se positionne à distance adaptée des H des groupes NH.

- **« Membrane phospholipidique » : présentez un schéma de Lewis de l'extrémité hydrophile de ces phospholipides.**

Le terme « phospho » évoque un groupe dérivé de l'ion phosphate (ou de l'acide phosphorique) que l'on trouve dans la partie (« tête ») hydrophile de ces structures amphiphiles. Il existe deux grandes catégories de phospholipides dans les membranes correspondantes :

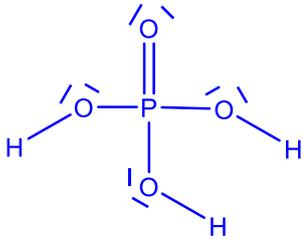
- les phosphoglycérides que nous allons présenter (car nous retrouverons des structures voisines, les triglycérides utilisées dans la fabrication du savon traditionnel, en fin de chapitre).
- Les sphingomyélines.

Ci-dessous un exemple de phosphoglycéride :

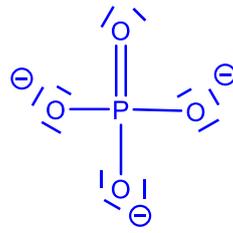


- **R₁, R₂ et R₃ sont des longues chaînes hydrocarbonées constituant les parties lipophiles des structures.**
- **Au centre une structure à 3 atomes de C qui dérive d'un triol, le glycérol (propane-1,2,3-triol).**
- **A gauche deux chaînes dérivant d'acides gras (longue chaîne et groupe carboxyle -COOH à l'une des extrémités).**
- **A droite, une chaîne dérivant de l'alcool R₃OH et que l'on qualifie de d'alcool phosphorylé. C'est là que l'on trouve le groupe phosphoré dérivant de l'acide phosphorique H₃PO₄.**

Schéma de l'acide phosphorique :



De l'ion phosphate :



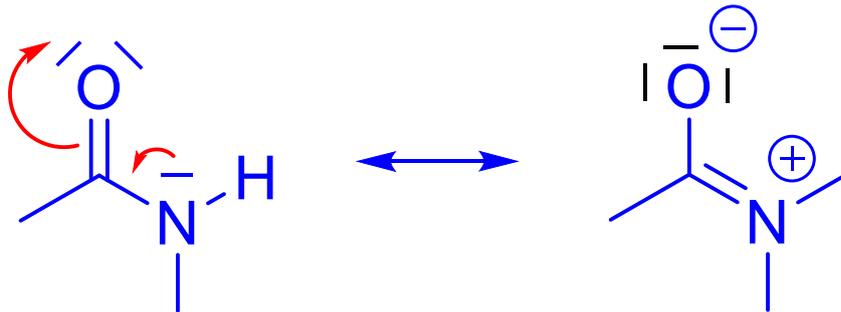
(Et il existe des intermédiaires à 1H, 2H sur le groupe phosphate : l'ion hydrogénophosphate HPO₄²⁻ et l'ion dihydrogénophosphate H₂PO₄⁻)

- On a tendance à préciser que dans le groupe amide de la liaison peptidique, les 4 atomes du groupe (C, O, N et H) sont toujours dans le même plan de l'espace. Explication ? (très difficile)

Les électrons de la double liaison C=O et du doublet non liant de l'azote sont dits « en positions conjuguées » et s'influencent... Ils ne sont pas exactement localisés là où on les présente (en tant que liaison entre C et O et en tant que doublet non liant sur N) il pourraient être positionnés différemment, comme sur la deuxième formule proposée ci-dessous.

L'état réel de la liaison peptidique est donc un état « moyen » entre ces deux formules dites « limites » (on dit aussi formules mésomères). Nous constatons donc que, à la fois la liaison C-O, mais aussi la liaison C-N ont un caractère de double liaison.

C'est cela qui bloque la géométrie de la structure et oblige les trois atomes à rester en permanence dans le même plan (l'explication complète nécessiterait de décrire avec un peu plus de précision et de connaissances, les électrons dits « π » que nous avons déplacés d'une formule mésomère à l'autre.

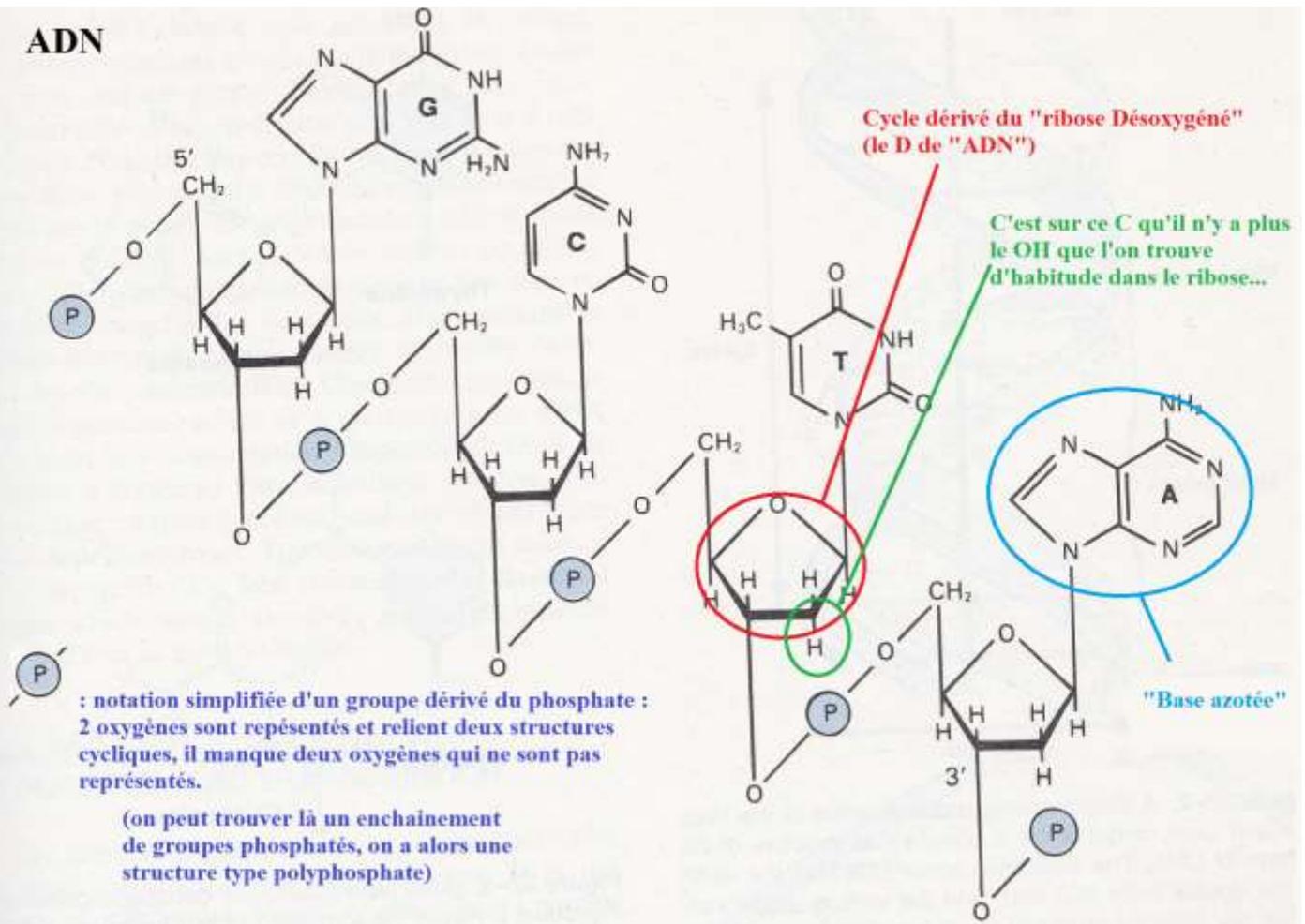


Les flèches rouges sont appelées flèches courbes et traduisent les déplacements de doublets d'électrons, les modifications de nuages électroniques externes.

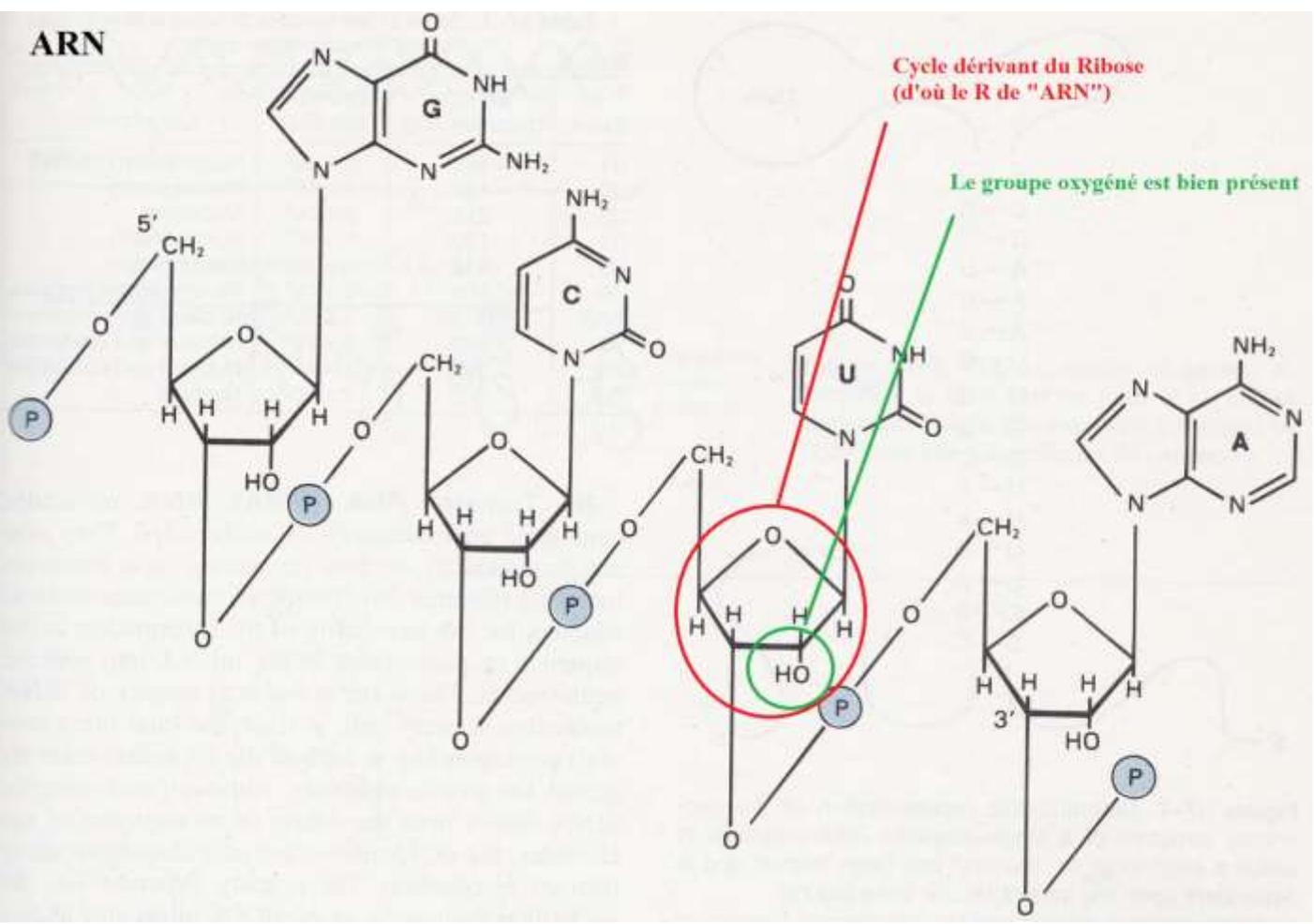
- Différence entre ARN et ADN ?

Images page suivante

ADN



ARN



- **Décrivez simplement les interactions Van der Waals entre les chaînes carbonées des phospholipides.**

C'est du cours, ces interactions étant d'autant plus efficaces qu'elles sont nombreuses, c'est-à-dire que les chaînes sont longues. Si nous considérons les deux longues chaînes carbonées côte à côte et bien « dépliées » (c'est-à-dire en forme de zig-zag, elles peuvent approcher l'une de l'autre assez facilement et générer des déformations de nuages électroniques qui vont provoquer des polarisations (qui n'existaient pas tant qu'il n'y avait pas d'approche mutuelle des deux chaînes) et par conséquent des interactions électriques attractives.

On n'oubliera pas toutefois que ces interactions VdW sont plus faibles que les interactions par liaisons hydrogène qui se réalisent entre dipôles permanent déjà existant au sein de chaque structure (molécule ou ion).

e. *TP en confinement : vérifier la dimension de la chaîne carbonée d'une molécule à structure amphiphile (ou du moins qui y ressemble)*

Présentation

1) L'expérience historique

En 1774, Benjamin Franklin versa sur la surface d'un étang une cuillerée d'huile (environ 2 cm^3) et constata qu'elle s'étalait au-dessus de l'eau (sans s'y mélanger) sur une surface d'environ 2000 m^2 !!!

De cette expérience il déduisit l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'huile.

2) L'idée

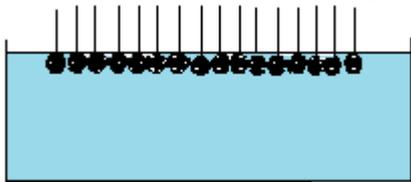
Nous pouvons schématiser une molécule d'huile de la même manière qu'une molécule ou un ion amphiphile :



- L'extrémité gauche est une partie polaire qui peut interagir assez fortement avec l'eau
- La ligne représente une longue chaîne hydrocarbonée (constituée exclusivement d'atomes de carbone C (une vingtaine) et d'hydrogène H. Cette partie est apolaire et n'interagit quasiment pas avec les molécules d'eau.

Comme la chaîne hydrocarbonée constitue la partie majoritaire de la molécule, l'huile et l'eau ne sont pas **miscibles**.

On peut dire plus : comme il y a une extrémité hydrophile (qui aime l'eau) dans la molécule d'huile, on va supposer la disposition suivante tant que l'on verse une petite quantité d'huile sur de l'eau :



L'huile s'étale en une couche **monomoléculaire**, l'épaisseur de cette couche correspond à peu près à la longueur de la molécule (si on néglige la petite partie immergée...)

Nous pouvons maintenant avoir la même intuition que Franklin et répondre à la question :

Considérons l'expérience un peu plus précisément :

- Nous déposons une goutte d'huile de **volume connu** à la surface de l'eau.
- La goutte s'étale en une flaque en forme de disque (cylindre très aplati) **de même volume**.
- Si nous mesurons la dimension (le diamètre) de la flaque, on peut remonter à son épaisseur : la longueur de la molécule !!
- Nous pouvons présenter notre résultat : l'estimation de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule d'huile.

Mode opératoire

On réalise l'expérience dans un saladier préalablement nettoyé au détergent, parfaitement rincé, puis complètement rempli d'eau et sur lequel on saupoudre **un tout petit peu (vraiment un très léger voile)** de talc (pour cette délicate opération, se placer au moins à 50 cm au-dessus du saladier. Ce talc va servir à mieux voir la limite d'étalement de la goutte d'huile. Si vous n'en disposez pas ce n'est pas très grave... (Toutefois, cela favorise l'étalement... Essayez de mettre du poivre à la place...))

Attendre que l'eau soit complètement au repos.

Vous disposez maintenant d'un trombone déplié, ou d'une aiguille que vous trempez dans de l'huile. Vous laissez tomber les premières gouttes puis lorsqu'une goutte de petite taille reste pendue à l'extrémité, vous la déposez délicatement à la surface de l'eau. La goutte doit se poser à la surface et ne pas entrer dans le liquide.

L'huile s'étale en repoussant le talc, on voit donc les limites de la flaque d'huile à la surface de l'eau.

L'observation est plus aisée à contre-jour.

Normalement l'étalement se fait en quelques secondes et on doit obtenir une flaque de plusieurs centimètres de rayon.

Mesurer rapidement le diamètre de la flaque d'huile : c'est approximatif, elle ne sera pas forcément parfaitement circulaire, à vous de faire la meilleure estimation possible.

De la même manière, juste avant d'être déposée, la taille de la goutte (son diamètre) doit être bien estimée afin de pouvoir calculer son volume.

Vous serez peut être amenés à faire plusieurs tentatives...

Calculs

Volume de la goutte déposée : on suppose qu'elle est de forme sphérique et on estime son rayon à 0,25 mm (vous pouvez proposer une estimation qui vous semble plus raisonnable).

Epaisseur de la flaque:

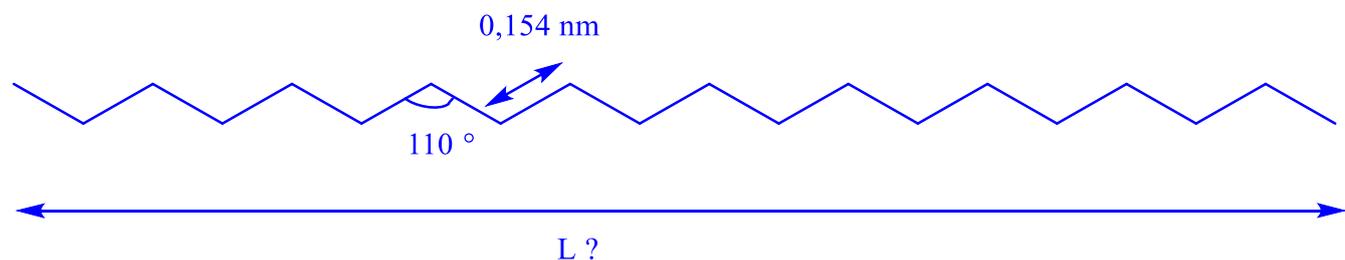
- elle est assimilable à un disque (un cylindre très aplati) ;
- on mesure son diamètre ;
- le volume occupé par l'huile *est le même* pour la goutte que l'on dépose ou pour la flaque étalée ;
- Nous pouvons en déduire l'épaisseur de la flaque.

Résultats

- **Taille d'une molécule d'huile ?**
- **Taille d'une molécule d'huile trouvée par Franklin ?**
(Procéder à un calcul à partir des résultats de l'expérience historique)
- **Comparaison avec une estimation de la longueur de la molécule calculée à partir de sa formule**

On va faire simple et considérer une chaîne en topologique de 20 atomes de carbone (on néglige les H ainsi que l'extrémité hydrophile qui trempe dans l'eau). Sur la représentation, chaque segment est une liaison C-C de longueur 0,154 nm et les angles entre liaisons sont tous égaux à environ 110°.

Calculer la longueur L et comparer à votre résultat qui est issu de mesures et d'estimations qui semblent très approximatives, mais qui sont toutefois fondées sur un modèle très cohérent.



f. Expérience ludique en confinement : l'amphiphile peut déclencher le mélange de liquides à priori non miscibles.

Lien vidéo : <https://youtu.be/xz2s5MFaLqM>

Dans une assiette plate, verser du lait entier qui jouera le rôle de phase huileuse (assiette plate afin que tous les mouvements observés se déroulent horizontalement, près de la surface dans la mesure où il y aura peu de profondeur).

Déposer au milieu de la flaque de lait un peu d'encre (d'une cartouche de stylo encre) qui jouera le rôle de phase aqueuse.

Vous observez qu'effectivement, l'encre déposée reste localisée là où vous la déposez, les deux phases liquides ne se mélangent pas.

Avec précaution et en visant bien, verser quelques gouttes de liquide vaisselle à la frontière encre-lait...

... Observez.

... Quel spectacle !

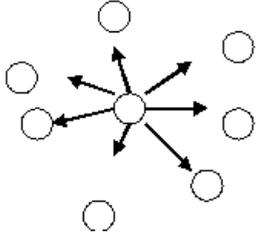
Rajoutez du liquide vaisselle (toujours par petites portions), improvisez vos motifs colorés.

Ne touchez à rien et revenez observer l'assiette 30 min plus tard.

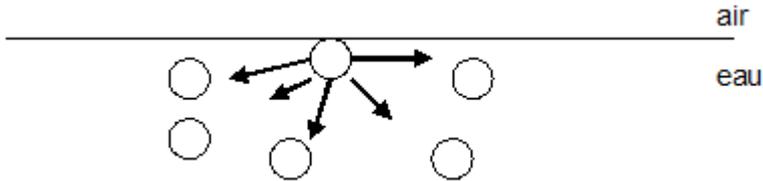
En quoi ce qui est observé montre que l'amphiphile présent dans le liquide vaisselle se mélange à la fois à l'eau et à l'huile ?

g. Pourquoi les molécules et ions amphiphiles sont-ils aussi qualifiés de « tensioactifs » ?

Au sein d'un liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle :



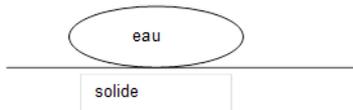
Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie : La résultante des forces s'exerçant sur la molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur. La tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre et les forces en jeu à la surface des liquides portent souvent le nom de tensions superficielles.



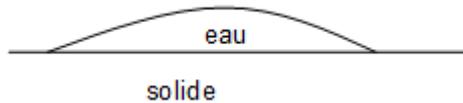
Nous avons vu dans la partie e. comment les ions amphiphiles pouvaient se disposer à la surface d'un liquide. Ils peuvent donc modifier les forces en surface s'exerçant entre les molécules. C'est de là que vient le terme « tensioactifs » (*C'est aussi pour cela qu'ils peuvent former les bulles dans les mousses*).

Exemple d'une goutte déposée sur un support solide

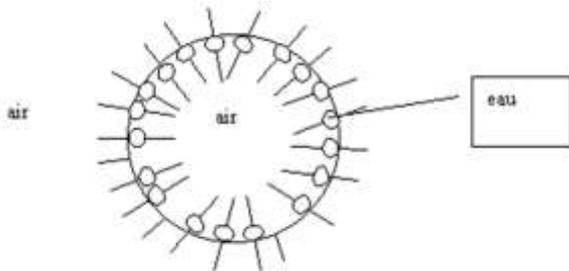
Sans tensioactif :



Avec tensioactif :



Principe de la bulle de savon :



A propos de tensions superficielles changeantes, une énigme à résoudre.

Expliquer ce que vous voyez sur le film : <https://youtu.be/0xc5IFkZoeY>

Aide

- Avant le film : Le mercure est immergé dans de l'acide sulfurique et ne touche pas les petits fils de fer que l'on aperçoit...
- Début du film : On verse alors une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- (rose). Le mercure Hg est alors oxydé en oxyde de mercure HgO qui recouvre très la surface de la goutte de mercure et protège le reste du métal (c'est une couche dite passivante, comme celle d'oxyde de cuivre bleu-vert qui couvre le cuivre du toit de l'Opéra de Paris). La réaction d'oxydoréduction s'arrête, Et à cause d'un changement d'espèce chimique à la surface de la goutte (de l'oxyde HgO à la place de métal Hg), la tension superficielle de la goutte change et la goutte s'étale...
- ... Mais alors la goutte ainsi passivée touche les fils de fer et l'oxyde de mercure réagit avec le fer en l'oxydant : L'oxyde de mercure est de son côté réduit en mercure. C'est à nouveau du mercure Hg qui constitue la surface de la goutte, on retrouve la tension superficielle initiale, la goutte se contracte. Alors, elle ne touche plus le fil de fer, le mercure peut à nouveau s'oxyder en HgO... La goutte s'étale à nouveau, touche à nouveau le fil de fer, HgO est réduit, la goutte se contracte...
- Le goutte se met alors à battre comme un cœur...

Supplément : vous pouvez écrire les équations d'oxydoréduction mises en œuvre. Les couples Ox/Réd sont :



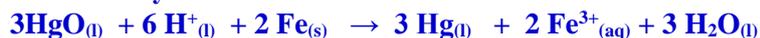
Echauffement, les demi-équations :

- $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$
- $Fe^{3+} + 3 e^- = Fe$
- $HgO + 2 H^+ + 2 e^- = Hg + H_2O$

Réaction entre l'ion permanganate et le mercure :



Réaction entre l'oxyde de mercure et le fer :



h. La CMC

Considérons un tensioactif classique disponible à l'état solide. Nous prendrons l'exemple du SDBS, le dodécylbenzènesulfonate de sodium, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Lorsque l'on verse petit à petit dans de l'eau, il se produit d'abord une dissociation de l'ion sodium et de l'ion dodécylbenzène sulfonate (DBS) qui se retrouvent dissous (pour l'ion sodium) ou en suspension (pour l'ion DBS) dans la solution.

Si nous continuons à rajouter du SDBS, à partir d'une certaine concentration apportée, les ions DBS vont pouvoir se regrouper par leurs chaînes carbonées et, présentant ainsi leurs têtes hydrophiles, constituer des micelles solubles dans l'eau. On dit que l'on atteint la concentration micellaire critique (CMC).

Ces micelles étant très volumineuses, on conçoit qu'elles se déplacent assez difficilement au sein de la solution, plus difficilement en tous cas qu'un ion SDBS seul en suspension...

Comment déterminer la CMC d'un tensioactif donné ?

Nous allons procéder à des mesures de **conductivités**

Le milieu est un liquide dans lequel les entités (molécules et ions) sont mobiles, bien que proches les unes des autres. Nous savons que le courant électrique consiste en la circulation ordonnée de particules chargées sous l'influence d'une tension (ou différence de potentiel) électrique (dans les fils métalliques conducteurs, ce sont des électrons qui circulent).

Nous pouvons envisager qu'une solution aqueuse est conductrice de l'électricité si elle contient des particules chargées pouvant se déplacer : des ions dissous ou en suspension dans la solution.

Nous acceptons facilement l'idée suivante : plus la concentration de ces ions sera élevée, plus la solution conduira bien le courant.

Nous acceptons une deuxième idée forte : selon sa nature (taille, charge, forme), un ion ne se déplace pas de la même manière, ne transporte pas la même quantité d'électricité, etc.

La loi de Kohlrausch, rend compte de ces deux idées en considérant la conductivité (symbole σ , unité $S.m^{-1}$, avec « S » pour siemens) de la façon suivante :

- σ est la somme des conductivités dues à chaque ion présent
- La conductivité d'un ion est le produit de la concentration de cet ion par une grandeur caractéristique de cet ion, dépendant de ses caractéristiques mais aussi de son entourage (solvant, autres ions...). Cette grandeur est notée λ et nous l'appellerons ici conductivité molaire
- Illustration avec une solution contenant des ions $A^{-}_{(aq)}$ et $B^{+}_{(aq)}$: $\sigma = \lambda_{(B^{+})}[B^{+}] + \lambda_{(A^{-})}[A^{-}]$

Nous avons ici trois entités chargées pouvant se déplacer au sein de la solution :

- Les ions sodium Na^{+}
- Les ions SDBS
- Les micelles (« Mi »)

Tant qu'il n'y pas de micelle, la conductivité s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{(Na^{+})}[Na^{+}] + \lambda_{(SDBS)}[SDBS] \text{ et sa valeur augmente si les concentrations augmentent.}$$

Quand la concentration est suffisamment importante pour que les micelles commencent à se former, la conductivité prend une nouvelle expression :

$$\sigma = \lambda_{(Na^{+})}[Na^{+}] + \lambda_{(SDBS)}[SDBS] + \lambda_{(Mi)}[Mi]$$

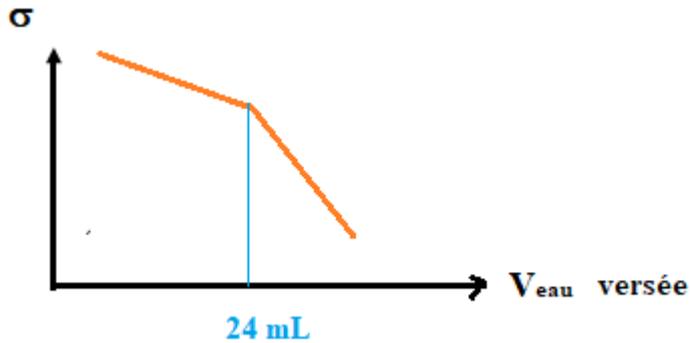
Si, alors la concentration continue d'augmenter, les termes $\lambda_{(Na^{+})}[Na^{+}]$ et $\lambda_{(Mi)}[Mi]$ continuent d'augmenter alors que le terme $\lambda_{(SDBS)}[SDBS]$ reste constant.

σ augmente encore, mais différemment !

Procédons à la mesure.

La feinte étant que nous partons d'un volume $V_0 = 20,0$ mL d'une solution de détergent SDBS de concentration molaire $C_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et nous allons progressivement faire diminuer la concentration en ajoutant progressivement de l'eau déminéralisée à l'aide d'une burette graduée. Un conductimètre permet de mesurer après homogénéisation, la conductivité de la solution au fur et à mesure de l'ajout d'eau.

Le graphique ci-dessous représente l'évolution de la conductivité σ en fonction de volume d'eau ajouté à la solution de départ.



Déterminer la CMC du SDBS.

Quel est l'intérêt de connaître la valeur de la CMC ?

Lors d'une lessive, une salissure hydrophobe se retrouve au centre d'une micelle et peut ainsi être éliminée avec l'eau de rinçage. Une solution de tensioactifs est donc d'autant plus efficace qu'elle contient davantage de micelles.

i. Synthèse d'un savon

- Mode opératoire (gants et lunettes strictement obligatoires durant l'intégralité du protocole)

Dans un ballon de 250 mL on place :

- 20 mL de soude ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) à 10 mol.L^{-1} ;
- 15 mL d'huile alimentaire ;
- 20 mL d'éthanol ;
- une olive aimantée.

On lance un chauffage à reflux d'environ 30 min.

Après avoir refroidi, on verse le contenu du mélange réactionnel dans un bécher contenant environ 100 mL d'une solution saturée de ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$) : le savon précipite.

On le récupère par filtration sous pression réduite sur filtre Büchner.

On lave savon avec un peu d'eau glacée afin d'entraîner les dernières traces de soude.

On laisse le savon sécher à l'air.

- La réaction de saponification

Il s'agit de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique, la réaction est assez lente, mais totale :



- Préparation d'un savon : saponification d'un triester d'acide gras

Un acide gras : acide carboxylique possédant une longue chaîne carbonée

Acide stéarique $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$

Acide oléique $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (insaturé)

Un corps gras (tel que ceux que l'on trouve dans les huiles alimentaires) : un triester du glycérol et d'acide gras (on dit aussi un triglycéride).

Exemple : **la tristéarine** $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$

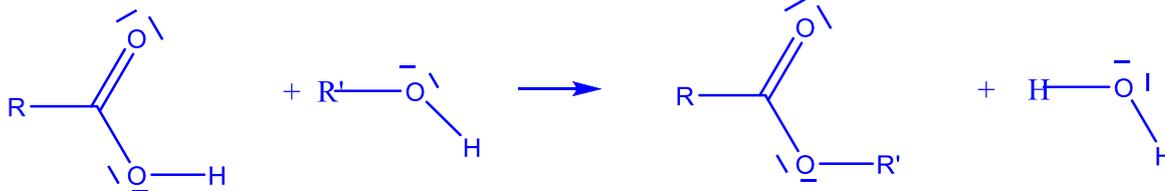
Quand on saponifie un tel ester, on obtient, on le rappelle, non pas l'acide gras, mais sa base conjuguée, c'est-à-dire la même structure que l'acide avec un ion H^+ en moins.

C'est une structure amphiphile.

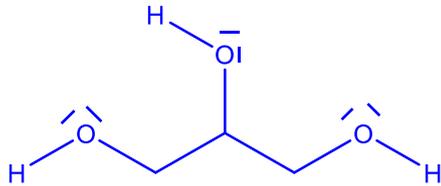
C'est le savon !

Questions

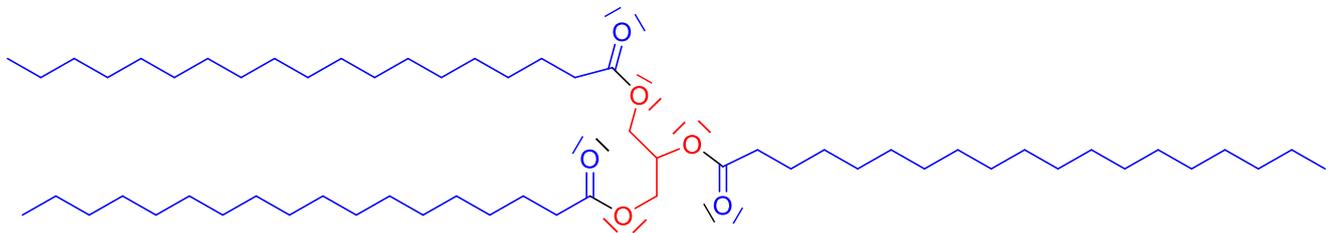
- Ecrire l'équation de la réaction (1) avec des formules topologiques (on laissera les chaînes symbolisées par les lettres R et R', mais on développera tout le reste).



- Ecrire la formule topologique du glycérol, appelé aussi propane-1,2,3-triol.



- Ecrire la formule topologique de la tristéarine (triester dérivant d'une part du glycérol et d'autre part de l'acide stéarique)

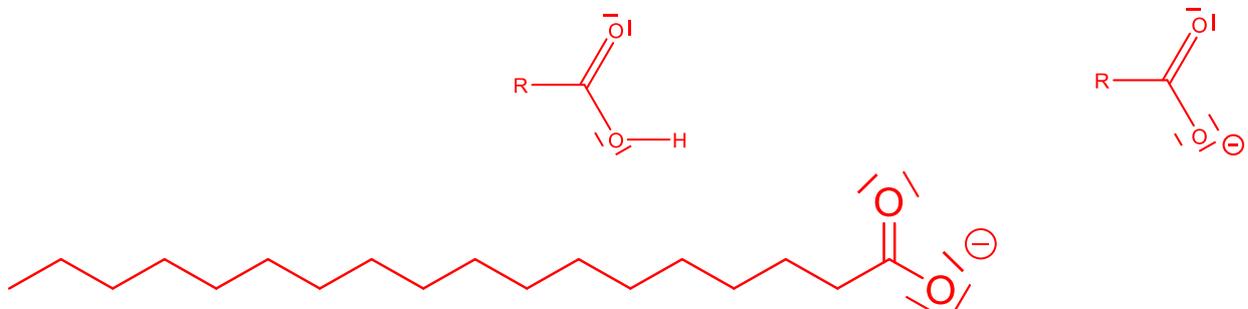


(La partie qui évoque le glycérol est en rouge...)

- Ecrire la formule topologique de l'ion stéarate, base conjuguée de l'acide stéarique

Aide : si un acide carboxylique quelconque est noté :

Alors sa base conjuguée est notée :



- Pourquoi l'ion stéarate est-il amphiphile ?

Voir cours qui précède...