

Chapitre 3 Structures et propriétés en chimie

Le cadre est la chimie, nous allons donc étudier « de plus près », plus en détail, les objets de la chimie et particulièrement les molécules et ions polyatomiques.

Pourquoi cet objectif ?

Car nous sommes confrontés à quelques observations qui demandent des explications (voir plus bas, partie « observer »).

Les explications les plus cohérentes nécessiterons sans doute de proposer des modèles de description de la matière à l'échelle de la chimie qui vont au-delà de la simple désignation des formules brutes des espèces chimiques étudiées.

La démarche scientifique habituelle est considérée :

- **observer, caractériser, ici certaines propriétés de la matière :**
 - *Pourquoi un filet d'eau est-il attiré par un objet chargé électriquement alors qu'un filet d'huile ne l'est pas ? (expérience)*
 - *Pourquoi le sel est-il soluble dans l'eau et pas dans l'huile ? (expérience)*
 - *Pourquoi le sucre est-il soluble dans l'eau ? (formules de l'eau et du glucose)*
 - *Pourquoi l'eau H_2O bout-elle à 100 °C, l'ammoniac NH_3 à - 33 °C et le méthane CH_4 à -162 °C alors que ces trois molécules ont à peu près la même masse ?*
 - *Pourquoi le diiode $I_{2(aq)}$ est-il peu soluble dans l'eau pure alors qu'il devient très soluble dans une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) et qu'il par ailleurs très soluble dans le cyclohexane ? (expérience)*
 - *Pourquoi le liquide vaisselle provoque-t-il le mélange de l'encre et du lait ? (expérience)*
- **Modéliser, ici à l'échelle des entités chimiques (molécules, ions), proposer une description de ces entités en accord avec les observations ?**
 - *Ecriture de formules développées*
 - *Respect de la géométrie des structures*
 - *Utiliser la notion d'électronégativité : description d'interactions entre molécules, entre ions ou entre ions et molécules.*
 - *Interpréter solubilités / miscibilités, écriture d'une équation de dissolution*
- **Prévoir des comportements :**
 - *Mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide*
 - *Mettre en œuvre un protocole de recristallisation*
 - *Utiliser les propriétés d'un tensioactif (catalyse par transfert de phase, détermination d'une CMC, etc.)*

Le programme :

A) De la structure à la polarité d'une entité

Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique.
Lacune électronique.
Géométrie des entités.

Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 , HCl , H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Cl^- , HO^- , O^{2-} .
On rajoutera au moins BH_3 et $AlCl_3$,

Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.

Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.

Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique.
Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.

Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes.
Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.

B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques

Cohésion dans un solide.
Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.
Dissolution des solides ioniques dans l'eau.
Équation de réaction de dissolution.

Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.

Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions.
Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq).
Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.

Extraction par un solvant.
Solubilité dans un solvant.
Miscibilité de deux liquides.

Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités.
Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).
Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants.
Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.

Hydrophilie/lipophilie/amphiphilie d'une espèce chimique organique.

Expliquer le caractère amphiphile et les propriétés lavantes d'un savon à partir de la formule semi-développée de ses entités. Citer des applications usuelles de tensioactifs.
Illustrer les propriétés des savons.

I – Formules développées des entités chimiques

1) Introduction : pourquoi faire ?

L'idée de passer de la formule brute (Lavoisier...) à la formule développée est liée à l'objectif d'expliquer certaines propriétés.

2) Formules développées de Lewis

a) Rappels (classe de 2^{nde})

Nous proposons dans un premier temps une présentation générale.

Tous les exemples seront présentés dans la partie b).

Dans le modèle de Lewis, nous considérons uniquement les électrons de valence et nous justifions la liaison, c'est-à-dire le maintien des atomes proches les uns des autres, par la réalisation d'une structure plus stable, plus favorable énergétiquement.

Pourquoi la structure (molécule, ion) dans laquelle les atomes sont convenablement liés est-elle stable ?

Parce que les configurations électroniques de chaque atome lié sont plus stables :

- à duet d'électrons de valence (externes) 1s pour les atomes d'hydrogène ;
- à octet d'électrons de valence ns et np pour la plupart des autres atomes que nous rencontrerons.

Comment ces configurations électroniques stables sont-elles obtenues ?

Par mise en commun, partage de certains électrons de valence des atomes qui se lient. C'est pour cela que les atomes impliqués restent à proximité les uns des autres et que nous désignons effectivement des liaisons chimiques. Ainsi nous pouvons considérer qu'un électron impliqué dans une liaison appartient à un nuage électronique qui entoure les deux atomes liés, nous pouvons compter cet électron aussi bien comme entourant le premier atome de la liaison que le deuxième.

Comment sont représentés ces nuages électroniques ?

Dans le modèle de Lewis, les électrons vont par deux, par doublets.

Un doublet est représenté par un trait :

- Ce trait va d'un atome à l'autre, tous deux représentés par leurs symboles respectifs : c'est une liaison (on peut dire « un doublet liant »)
- Ce trait est en quelque sorte représenté « posé » sur le symbole d'un atome, il s'agit alors d'un doublet non liant, fait d'électrons de valence qui n'ont pas été impliqués dans une liaison avec un autre atome.

Remarques

- Il existe des doubles ou triples liaisons
- Une liaison pourra se constituer avec deux électrons appartenant initialement à l'un des deux atomes liés.
- Les électrons externes étant aussi appelés électrons de valence, les liaisons que nous venons de modéliser sont appelées liaisons covalentes.
- Si malgré la réalisation des liaisons, un atome ne réalise pas son octet externe (de valence), c'est-à-dire qu'il lui manque des électrons, ce manque est toujours, dans le modèle de Lewis un manque d'un nombre pair d'électrons. Un doublet manquant est représenté par un petit rectangle « vide » : une lacune électronique.

b) Premiers exemples

Tous les exemples cités dans le programme seront traités et commentés et c'est l'occasion de réviser les configurations électroniques atomiques.

O₂, H₂, N₂, Cl₂, H₂O, CO₂, NH₃, CH₄, HCl, H⁺, H₃O⁺, NH₄⁺, Cl⁻, HO⁻, O²⁻, BH₃, AlCl₃,

Toutefois, nous ne traitons pas tout ici, car la discussion sur la géométrie des structures qui suit permettra de proposer des formules de Lewis améliorées, c'est-à-dire respectant aussi les angles entre liaisons...

3) Conséquence : géométrie des entités chimiques polyatomiques (à plus de deux atomes)

a. Présentation

Le critère : la répulsion électrostatique entre nuages électroniques entourant un chaque atome de la structure.

Ces nuages doivent pourtant rester à proximité les uns des autres, sinon cela reviendrait à casser la structure et à séparer les atomes, ce qui, nous le rappelons, mènerait à un état moins stable, plus haut en énergie (Un apport d'énergie est nécessaire pour casser les liaisons).

Les atomes restent donc liés, les nuages électroniques des liaisons et des doublets non-liants (tous les nuages réalisés à partir d'électrons de valence) se positionnent en s'éloignant au maximum les uns des autres, afin que l'interaction répulsive (de nature électrostatique) soit la plus faible possible.

La géométrie (la forme dans l'espace) d'une molécule ou d'un ion polyatomique peut donc être déduite de sa formule de Lewis.

Il faut toutefois ne rien oublier :

- Attention aux doublets non liants !
 - Ils sont à prendre en compte en tant que nuages participant aux répulsions électrostatiques.
 - Mais on ne les regarde plus lorsque l'on veut qualifier la géométrie de la structure étudiée, on ne regarde alors que la disposition des atomes dans l'espace.

Sans forcément aller au bout de la représentation, expliquons que les géométries de BH₃ et de NH₃ seront forcément différentes.

- Les doubles liaisons constituent des nuages indissociables de 4 électrons. Idem avec les 6 électrons d'une triple liaison.
- Nous compterons donc en nombre de « nuages électroniques indissociables » qui partent d'un atome et nous éloignerons au maximum ces nuages les uns des autres afin de découvrir la géométrie qui se dessine autour de chaque atome, c'est-à-dire la disposition spatiale des atomes, ou les angles que font entre elles les liaisons d'un atome donné.

Un vocabulaire cohérent (une nomenclature) servira à désigner les géométries les plus courantes pour les structures à petit nombre d'atomes, c'est-à-dire les structures dans lesquelles nous pouvons considérer un « atome central » autour duquel partent plusieurs liaisons vers d'autres atomes.

b. Validation et représentation avec utilisation de modèles moléculaires

Dioxyde de carbone CO_2 linéaire

Eau H_2O coudée

Méthanal H_2CO plan

Acide méthanoïque HCOOH plane

Ethène plan

1,2-dichloroéthène

Attention (stéréo)isomérisation ! Discussion

Ammoniac NH_3 pyramidal

Si respect de la géométrie, représentation 3D obligatoire ! Suivre les indications

Méthane tétraédrique

Idem

Etc.

c. Exercices

Formules de Lewis et géométrie :

BH_3 le borane

AlCl_3 le chlorure d'aluminium

NH_4^+ l'ion ammonium

H_3O^+ l'ion oxonium

NH_2^- l'ion amidure

Formules de Lewis sans souci de géométrie :

Ethane C_2H_6

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2 isomères)

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (4 isomères)

II – Electronégativités, structures chimiques polaires et apolaires

1) Principe

Dans la mesure où il existe différents éléments chimiques, constitués de noyaux portant des charges électriques (positives) différentes, entourés de nuages électroniques eux aussi différents, dans lesquels la répartition spatiale des électrons peut beaucoup changer, il est logique de considérer qu'une fois constituée la liaison entre deux atomes, le nuage électronique caractérisant celle-ci peut être différent selon la nature des atomes liés, en particulier si nous considérons la liaison entre deux atomes d'éléments différents. Il a en particulier été constaté que les atomes de certains éléments avaient clairement tendance à attirer vers eux les électrons des liaisons dans lesquelles ils sont impliqués.

La propriété correspondante est appelée électronégativité.

2) Electronégativité

Plus un élément chimique est électronégatif, plus un atome de cet élément a tendance à attirer vers lui les électrons des liaisons covalentes qu'il réalise avec d'autres atomes.

L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut de la classification périodique des éléments chimiques.

C et H : électronégativités voisines et assez faibles.

O, N, Cl : fortement électronégatifs.

Les métaux : souvent très faiblement électronégatifs, on peut les désigner avec le terme « électropositifs »

L'électronégativité a été modélisée et plusieurs formules permettent de disposer (par des calculs) d'échelles de valeurs d'électronégativités. La plus commune est l'échelle de Pauling (1932). On présente volontiers les valeurs de l'électronégativité à l'aide de la classification périodique des éléments :

Augmentation de l'électronégativité																							
H 2.20															B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98				
Li 0.98	Be 1.57													Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16					
Na 0.93	Mg 1.31	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96					
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66							
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2							
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus							
*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27								
**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3								

Augmentation de l'électro-négativité

D'après "<http://www.alloprof.qc.ca>"

(Pourquoi n'y a-t-il pas les gaz nobles ?)

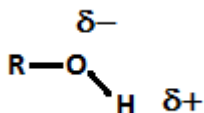
3) Polarité des liaisons

Conséquence de la différence d'électronégativité entre deux atomes liés : la liaison se polarise.

En effet, les électrons se trouvant en moyenne plus proche de l'atome de l'élément le plus électronégatif, il apparaît un excès de charge négative (noté δ^-) du côté de cet atome et un manque de charge négative, donc un excès de charge positive (noté δ^+), du côté de l'atome le moins électronégatif.

Remarquons bien que la valeur δ est indicative et représente une fraction de la charge élémentaire e . Si δ valait e , la liaison ne consisterait plus en un partage d'électrons, il se formerait un ion positif d'un côté et un ion négatif de l'autre.

Notation :



4) Molécules polaires, dipôles chimiques

En électricité, un segment aux extrémités duquel se trouvent des charges exactement opposées ($+q$ et $-q$) est appelé dipôle électrique (à deux pôles, « + » et « - »).

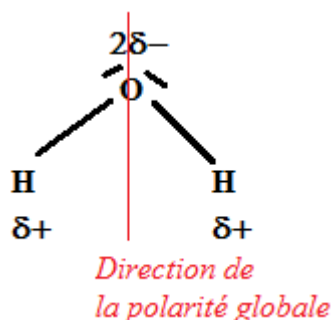
En chimie, toute liaison polarisée constitue donc un dipôle électrique (à pôles « $+\delta$ » et « $-\delta$ »).

Allons plus loin :

Considérant une molécule dans laquelle on trouve une ou plusieurs liaisons polarisées, on peut constater selon la géométrie générale de la molécule qu'il y a globalement une zone pauvre en électron (un « pôle + général ») et une zone riche en électrons (un « pôle - général »). La molécule dans son ensemble constitue un dipôle, elle peut être désignée comme « molécule polaire ». Nous commençons à entrevoir comment une telle molécule peut s'associer, interagir avec des molécules voisines, bien entendu en considérant des interactions électriques attractives entre zones « $+\delta$ » et zones « $-\delta$ », entre pôles + et pôles -.

Exemples :

L'eau molécule polaire :



Cl_2 , I_2 , O_2 et N_2 , sont des molécules parfaitement **apolaires**.

Un hydrocarbure à simples liaisons, du fait de la faible différence d'électronégativité entre C et H, peut être considéré comme parfaitement apolaire.

III Cohésion de la matière

1) Qu'est-ce que cela signifie ?

La matière dite cohérente sera la matière dans laquelle les entités constitutives sont maintenues proches les unes des autres par des forces d'attraction suffisantes.

Il s'agit donc de considérer la matière à l'état liquide ou solide.

Quels types de forces sont à l'œuvre pour maintenir l'eau à l'état liquide à 20 °C alors que le méthane, pourtant constitué de molécules de dimension voisine est gazeux à cette température ?

A l'échelle de la chimie, la force dominante sera la force électrique, que nous connaissons :

- Deux objets portant des charges électriques de même signe se repoussent.
- Deux objets portant des charges électriques de signes opposés s'attirent.

Nous allons développer des modèles expliquer la cohésion de la matière en termes d'attractions électriques mutuelles entre atomes, molécules ou ions dans un échantillon de matière liquide ou solide.

Ainsi, nous ne nous posons plus la question :

« Pourquoi une molécule d'eau existe ? »

(Nous y avons répondu en classe de seconde : les atomes se lient entre eux de manière à former un édifice plus stable)

Mais plutôt la suivante :

« Pourquoi deux molécules d'eau sont-elles plus fortement attirées l'une vers l'autre que deux molécules de méthane ? »

(Il faudrait préciser : « à distance donnée »)

Une dernière remarque avant de nous lancer : nous rappelons que la matière est globalement électriquement neutre.

2) Cohésion dans les composés ioniques

Dans la matière constituée d'ions, le modèle est facile à imaginer.

Prenons l'exemple du sel $\text{NaCl}_{(s)}$, constitué d'ions Na^+ et d'ions Cl^- en quantités égales (ainsi l'ensemble est électriquement neutre).

Notre seul critère sera l'interaction électrique attractive entre ions de charges opposées.

Modélisons la structure en partant par exemple d'un ion Na^+ .

Sur cet ion vont venir se coller quelques ions Cl^- qui vont l'entourer et former une couche négative.

Sur cette couche négative on formera une couche positive d'ions Na^+ .

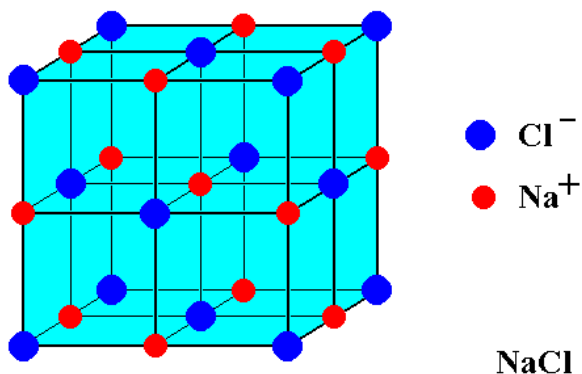
Etc.

De manière à obtenir des couches constituées de quantités croissantes d'ions.

Alors, certes, ils y aura des ions de même signes assez proches les uns des autres et donc en interaction répulsive, mais les ions les plus proches, c'est-à-dire interagissant le plus fort, seront toujours des ions de charges opposées.

Ainsi, la cohésion de $\text{NaCl}_{(s)}$ est assurée.

Le résultat peut être décrit sous un autre point de vue, sans contradiction avec ce qui vient d'être proposé et cet exemple vous a été détaillé en enseignement scientifique commun :



3) Cohésion de la matière moléculaire (solide ou liquide constitué de molécules identiques), interactions inter-moléculaires

a. Interactions dipôle-dipôle

Quelles interactions intermoléculaires ?

Si des dipôles chimiques sont constitués, les molécules vont s'attirer les unes les autres par leurs pôles opposés. Par ordre décroissant d'intensité (de valeur des forces mises en jeu) :

- i. Deux molécules polaires s'attirent (schéma, diaporama), le pôle δ^+ de l'une s'approchant du pôle δ^- de l'autre et inversement.
- ii. Deux molécules apolaires peuvent s'attirer, pourquoi ?

Parce qu'en s'approchant l'une de l'autre leurs nuages électroniques peuvent se déformer et se polariser ainsi la zone appauvrie du nuage électronique de l'une des molécules est attirée par la zone enrichie du nuage électronique de l'autre molécule. Cette interaction est plus faible que celle existant entre molécules qui sont déjà polaire par nature, à l'état de molécule isolée. Cette interaction est plus marquée si les nuages électroniques sont gros et donc faciles à déformer (par exemple dans I_2).

Les interactions i. et ii. Appartiennent à la catégorie interactions (ou liaisons intermoléculaires) de Van der Waals (il en existe une troisième, intermédiaire entre les deux) :

- **interaction dipôle permanent /dipôle permanent (forces de Keesom)** : énergie = 0,5 à 3 kJ.mol^{-1}
- **interaction dipôle permanent /dipôle induit (forces de Debye)** : énergie = 0,02 à 0,5 kJ.mol^{-1}
- **interaction dipôle induit /dipôle induit (forces de London)** : énergie = 0,5 à 30 kJ.mol^{-1}

b. La liaison hydrogène

Si dans une molécule, on trouve des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs, on peut constater l'existence d'une liaison intermoléculaire encore plus forte entre un H du type décrit précédemment d'une molécule et un atome très électronégatif d'une autre molécule (schéma).

La liaison hydrogène est plus forte que n'importe quelle liaison de VdW : 5 à 40 kJ.mol^{-1}

c. Remarque

Toutes les énergies de ces liaisons, c'est-à-dire les énergies qu'ils faut fournir pour casser (une mole de) ces liaisons sont :

- Nettement inférieures à l'énergie d'une liaison covalente qui vaut au moins 100 kJ.mol^{-1}
- Peuvent être comparées à l'énergie dite « thermique », l'énergie d'agitation des entités chimiques à température ambiante : de l'ordre de 10^0 à 10^1 kJ.mol^{-1} .

d. Bilan

Plus les liaisons intermoléculaires d'une espèce à l'état liquide ou solide sont fortes, plus il faut d'énergie pour séparer deux molécules de cette espèce.

Nous allons maintenant pouvoir répondre aux questions qui vont suivre.

4) Conséquences

a. Miscibilité /non miscibilité

Rappel (voir activité préliminaire) : Si deux substances liquides ou solides A et B sont non miscibles, cela signifie que les interactions entre A et A ou entre B et B sont plus fortement attractives que les interactions entre A et B. Exemple : si $A_{(s)}$ n'est pas soluble dans $B_{(l)}$, cela signifie que la force d'attraction entre deux molécules de $A_{(s)}$ est plus intense que la force d'attraction entre une molécule de $A_{(s)}$ et une molécule de $B_{(l)}$. Les molécules de l'échantillon de $A_{(s)}$ restent donc collées les unes aux autres et ne se retrouvent pas entourées de molécules de $B_{(l)}$, ce qui reviendrait à les cacher dans une sorte de cage de molécules de $B_{(l)}$ majoritaires (solvant) : la solvation.

Cette discussion peut aussi être proposée en termes de minimisation de l'énergie potentielle d'un système.

Dans un liquide polaire, les interactions sont plus fortes (entre dipôles permanents ou, encore mieux, par liaison H) que dans un liquide apolaire.

Ainsi lorsque l'on mélange un liquide polaire avec un liquide apolaire, ils restent séparés en deux phases distinctes, même après agitation du mélange.

Détaillez dans le cas suivant : pourquoi l'eau et le cyclohexane ne sont-ils pas miscibles ?

b. Température d'ébullition

Préliminaire : la température (macroscopique) peut être associée à l'énergie cinétique (microscopique) des molécules. Plus la température augmente, plus on donne d'énergie cinétique aux molécules, plus on les agite, plus on pourra les séparer les unes des autres.

Plus la température augmente, plus on donne d'énergie (dite thermique). Si cette énergie devient supérieure à l'énergie des liaisons intermoléculaires, les molécules peuvent être séparées les unes des autres, le système macroscopique passe de l'état solide à l'état liquide, puis de l'état liquide à l'état gazeux.

Répondez donc maintenant aux questions suivantes :

Pourquoi à température ambiante (25 °C) :

- L'eau est liquide alors que le méthane est gazeux ?
- Le butane est gazeux alors que l'hexane est liquide ?
- Le dichlore est gazeux alors que le diiode est solide ?

Pourquoi ces différences de température d'ébullition : dichlorométhane 35 °C, méthanol 63 °C, eau 100 °C ?

III Exploitations, applications, prévisions

1) Extraction liquide-liquide, mesure d'un coefficient de partage.

Principe

Une espèce chimique, initialement dissoute dans un solvant peut être transférée dans un solvant non miscible avec le premier si l'on mélange efficacement le tout. On dit alors que l'espèce a été extraite d'un solvant liquide vers l'autre.

Mais :

L'extraction ne peut pas être réalisée à 100 %. (Discussion)

- Il faut donc choisir un solvant d'extraction qui dissout beaucoup mieux l'espèce que le premier solvant dans lequel elle se trouve initialement.
- Il faut donc mettre en œuvre un protocole d'extraction le plus efficace possible.

Nous nous proposons d'étudier l'équilibre de dissolution du diiode I_2 entre deux solvants, l'eau et le cyclohexane, afin de mieux comprendre les problématiques soulevées précédemment.

Ce sera aussi l'occasion de valider les modèles décrits dans ce chapitre autour des notions d'électronégativité des éléments chimiques, de polarité des molécules et des ions polyatomiques.

Le dispositif d'extraction est une ampoule à décanter. Son utilisation sera rappelée pendant la séance et devra être décrite dans le compte rendu.

Les vérifications des quantités de diiode transférées d'un solvant à l'autre se font par dosage iodométrique classique.

Toutes les manipulations sont réalisées sous sorbonne ventilée.

Le diiode est initialement en solution dans le cyclohexane à la concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution est notée S_0 .

Nous envisageons de confronter cette solution à de l'eau déminéralisée afin de mesurer la fraction de diiode qui va être extraite vers l'eau. Grâce à nos connaissances sur l'électronégativité et la polarité des structures polyatomiques, nous pensons que I_2 est plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau mais notre objectif est de déterminer une grandeur appelée coefficient de partage qui traduit quantitativement la répartition du diiode entre les deux solvants.

Le coefficient de partage

Le coefficient de partage est une valeur qui traduit l'équilibre d'un soluté se partageant entre deux solvants mis en présence l'un de l'autre.

Son expression la plus simple est la suivante : $K = \frac{c_A}{c_B}$ avec c_A la concentration du soluté dans le solvant A et c_B la concentration du soluté dans le solvant B.

Pour un soluté donné (ici I_2), deux solvants donnés (ici le cyclohexane et l'eau) et à température donnée, K prend une valeur constante, quelles que soient les quantités de diiode, cyclohexane et eau mises en présence.

On peut présenter K de façon un peu plus développée.

Premier exemple :

Nous disposons initialement d'un volume V_A de solvant A, contenant le soluté à la concentration c_{A0} (soit $n = c_{A0}V_A$ mol de soluté)

Nous confrontons un volume V_B de solvant B.

Après un temps suffisamment long, l'équilibre de dissolutions du soluté c'est établi et il se trouve dissous dans A à la concentration c_A et dans B à la concentration c_B avec $\frac{c_A}{c_B} = K$.

On peut alors écrire $K = \frac{n_A V_B}{n_B V_A} = \frac{(n - n_B) V_B}{n_B V_A} = \left(\frac{n}{n_B} - 1 \right) \times \frac{V_B}{V_A}$

Manipulations

Chaque groupe prélèvera 20 mL de cette solution notée S_0 .

- Méthode 1 : une seule extraction avec 40 mL d'eau déminéralisée :
 - o Les 20 mL de S_0 sont placés dans une ampoule à décanter.
 - o On y ajoute 40 mL d'eau déminéralisée.
 - o On procède à l'extraction (tenue de l'ampoule / agitation / rééquilibrage des pressions/...)
 - o On sépare soigneusement les deux phases que l'on récupère dans deux béchers propres.
 - o On dose dans chacun des béchers le diiode présent à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_T = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (voir instructions)
- Méthode 2 : 4 extractions successives avec 4 portions de 10 mL d'eau déminéralisée :
 - o On réalise les 4 premières opérations comme dans la méthode 1 et on veille à réunir soigneusement les 4 phases aqueuses dans le même bécher.
 - o On dose le diiode restant dans la phase de cyclohexane, puis le diiode extrait dans l'ensemble des phases aqueuses à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_T = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (voir instructions)

N.B. : Le TP peut être mené plus simplement avec uniquement la méthode 1, dont la mise en œuvre pourra être réalisée avec le plus grand soin (voir remarque plus bas).

Conclusions :

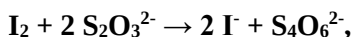
- La valeur de ce coefficient indique-t-elle une plus grande solubilité du diiode dans le cyclohexane ou dans l'eau ?
- Les structures moléculaires et les polarités respectives du diiode, du cyclohexane et de l'eau permettent-elles de prévoir ce résultat ?
- Si nous remplaçons l'eau déminéralisée par une solution S d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$), nous avons maintenant un coefficient de partage pour I_2 entre le cyclohexane et S qui vaut $K' = 0,1$. Commentez ce résultat :
 - o Echauffement : pourquoi l'eau et le cyclohexane ne sont-ils pas miscibles ?
 - o I_2 est-il plus soluble dans $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ou dans ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$) ?
 - o Proposer une explication en commençant par présenter une formule de Lewis de l'ion I_3^- qui se forme lorsque I_2 s'accroche à I^- .

Supplément

Pour des solvants donnés et une espèce à extraire donnée, le coefficient de partage est constant. Démontrer par un calcul le résultat expérimental obtenu précédemment : il est plus efficace de réaliser n extractions avec chaque fois un volume V de solvant qu'une seule extraction avec un volume $V_{\text{tot}} = n \times V$.

Annexe : aide pour le dosage (rappels) :

- Travail sous sorbonne ventilée
- Prélevez avec précaution la phase choisie.
- Ajoutez un peu d'un indicateur de diiode (couleur très marquée en présence de I_2 , même en très petite quantité)
- Verser petit à petit (à l'aide d'une burette graduée) la solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_T = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à apporter exactement la quantité nécessaire pour faire réagir le I_2 initialement présent selon la réaction : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Nous saurons que nous avons apporté la quantité souhaitée lorsque nous verrons la solution se décolorer (consommation complète de I_2).
- D'après la stoechiométrie de la réaction mise en œuvre :



expliquez que si vous avez versé V_E mL de solution de thiosulfate pour décolorer la phase testée, cela signifie que cette phase contenait $n_{\text{I}_2} = \frac{cV_E}{2}$ mol de I_2 .

- **Attention : lorsque vous dosez le diiode dissous dans le cyclohexane, il faut être patient et travailler sous agitation assez vive. En effet, étant donné que les deux réactifs sont présents dans deux phases liquides différentes, ils mettront plus de temps à se rencontrer efficacement. Si vous ne faites pas attention, vous allez largement dépasser l'équivalence bien que le milieu ne soit pas décoloré (vous risquez de verser trop, pensant que la décoloration n'a pas eu lieu, alors qu'elle va se réaliser au bout de quelques dizaines de secondes...)**

Premier bilan :

J'ai compris les différents résultats observés au cours des deux séances expérimentales proposées (miscibilité/non miscibilité, solubilités, extractions) en termes d'interactions intermoléculaires. Je rédige une synthèse en quelques lignes...

2) Recristallisation

a. Introduction

Il s'agit souvent de l'étape déterminante de purification d'un produit solide.

Le produit dit brut est accompagné d'impuretés diverses (souvent solides) : comment les éliminer ?

L'idée : disposer d'un solvant qui dissout les impuretés mais pas le produit !

Ainsi après filtration, on récupérera le produit pur sur le filtre...

... C'est un peu trop beau pour être vrai.

La même idée, mais plus proche de la réalité : disposer d'un solvant qui dissout les impuretés sans problème et qui ne dissout le produit que dans certaines conditions, en particulier des conditions de températures :

- Le produit est insoluble à froid et très soluble à chaud dans ce solvant (ou plutôt peu soluble à froid et assez soluble à chaud)
- Les impuretés y sont solubles à chaud comme à froid.

Le mode opératoire de la purification est donc le suivant :

- Dissoudre le produit brut dans le minimum de solvant chaud (bouillant).
 - o L'échantillon de produit brut, préalablement pesé, est placé dans un erlenmeyer sécurisé.
 - o L'ensemble est entouré d'un dispositif de chauffage (plaque chauffante/agitante) et surmonté d'un réfrigérant.
 - o On verse **un peu** de solvant (par le haut du réfrigérant), on porte le mélange à ébullition (*on peut alors cesser d'agiter*). La quantité de solvant doit être insuffisante pour dissoudre tout le produit une fois la température d'ébullition atteinte.
 - o On ajoute du solvant par petites portions, chaque fois en attendant que l'ébullition reprenne, jusqu'à constater la dissolution totale du produit : on a bien dissous le solide brut dans le minimum de solvant bouillant. C'est dans ces conditions que nous envisagerons d'obtenir un maximum de produit solide recristallisé lorsque nous aurons suffisamment refroidi.
- Refroidissement : réapparition d'un solide, le produit pur : **RECRISTALLISATION**
 - o On peut décider de transvaser le contenu de l'erlenmeyer encore chaud dans un bécher, ce qui permettra, après refroidissement, un transfert plus aisé de l'ensemble du milieu pour l'opération suivante.
- Filtration sur **entonnoir buchner** (*voir instructions*).
- Récupération du solide et **séchage** (*voir instructions*).
- Pesée du produit pur (**Pour calcul du rendement de la recristallisation**)
- Analyses du produit purifié.

C'est encore un peu idéal, il y a au moins deux objections :

- Tous les produits organiques ont-ils un solvant approprié pour leur recristallisation propre ? Non bien sûr !
- N'y a-t-il pas des impuretés plus délicates à éliminer, par exemple :
 - o tout le temps insolubles ?
 - o Se comportant comme le produit lui-même ?

Solution :

- Si nous ne trouvons pas de solvant ayant le comportement souhaité vis-à-vis de notre produit, nous travaillerons avec un mélange de solvants.
- Ce mélange est constitué d'un (très) bon solvant du produit et d'un (très) mauvais solvant du produit dans des proportions à déterminer. Attention, ces deux solvants doivent être miscibles.
- Le principe de protocole expérimental est le suivant (**en rouge, les nouveautés**):
 - o Dissoudre le produit brut dans le minimum de solvant chaud (bouillant).
 - L'échantillon de produit brut, préalablement pesé, est placé dans un erlenmeyer sécurisé.
 - L'ensemble est entouré d'un dispositif de chauffage (plaque chauffante/agitante) et surmonté d'un réfrigérant.
 - On verse **très peu du bon solvant** (par le haut du réfrigérant), on porte le mélange à ébullition (*on peut alors cesser d'agiter*). La quantité de solvant doit être insuffisante pour dissoudre tout le produit une fois la température d'ébullition atteinte. *Il se peut que toutefois tout le solide soit entièrement dissous ; ce ne sera pas trop problématique si la quantité initiale de bon solvant est suffisamment faible.*
 - Si, à l'ébullition il reste du solide non dissous, on ajoute du solvant par petites portions, chaque fois en attendant que l'ébullition reprenne, jusqu'à constater la dissolution totale du produit.
 - **On ajoute alors, par petite portions, le mauvais solvant. On note que là où le solvant (apporté à température ambiante) tombe dans le liquide, on observe un trouble. Lorsque le milieu s'homogénéise à une température proche de la température d'ébullition, ce trouble peut disparaître. Il faut persister dans l'ajout de mauvais solvant jusqu'à observer que le trouble est persistant.**
 - **On termine par l'addition d'une très petite quantité de bon solvant pour faire disparaître le trouble : Notre produit et ses impuretés sont dissous dans le minimum de mélange de solvants dans des proportions propices à une recristallisation la plus abondante possible.**
 - Refroidissement (éventuellement après transvasement dans un bécher : réapparition d'un solide, le produit pur : **RECRISTALLISATION**
 - Filtration sur **entonnoir buchner** (*voir instructions*).
 - Récupération du solide et **séchage** (*voir instructions*).
 - Pesée du produit pur (**Pour calcul du rendement de la recristallisation**)
 - Analyses du produit purifié.
- *Remarque : S'il y avait des impuretés vraiment gênantes, par exemple insolubles quelles que soient les conditions, nous pourrions les éliminer en additionnant à la solution chaude préparée (voir plus haut) un solide qui peut les adsorber (les capter, les accrocher...). Le noir de carbone (ou noir animal) est le plus courant. Il faudrait alors filtrer ce mélange en le maintenant à une température proche de l'ébullition puis reprendre le protocole tel qu'il a été précédemment décrit. **Nous ne nous confronterons pas à ce genre de difficulté.***

b. Application (TP)

- Peser 4,0 g d'acide benzoïque brut et le recristalliser dans un mélange éthanol (bon solvant) / eau (mauvais solvant).
- Peser le produit recristallisé, déterminer le rendement de la recristallisation.
- Analyser (température de fusion, spectre IR) le produit brut et le produit recristallisé, commenter l'efficacité de la recristallisation.

c. Questions

- Quels sont les avantages d'un montage à reflux lors qu'on travaille à chaud ?
- Pendant la dissolution à chaud, quand on ajoute du solvant (froid), on observe un trouble passager. Expliquer.
- Situation fictive : que se passe-t-il, que voit-on, que faire, lorsque l'on veut procéder à une recristallisation telle que la température d'ébullition du solvant est supérieure à la température de fusion du produit que l'on souhaite recristalliser ?

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 $\text{C}=\text{O}$ fortement polarisées.

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.

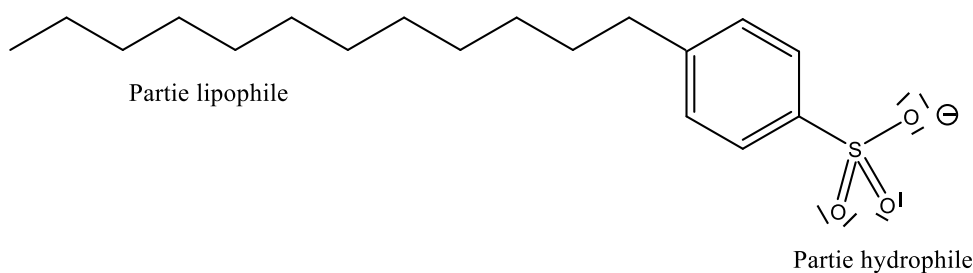
Il faut envisager quelque chose où ces deux parties, aux propriétés si différentes y soient nettement séparées :

Une structure à longue chaîne...

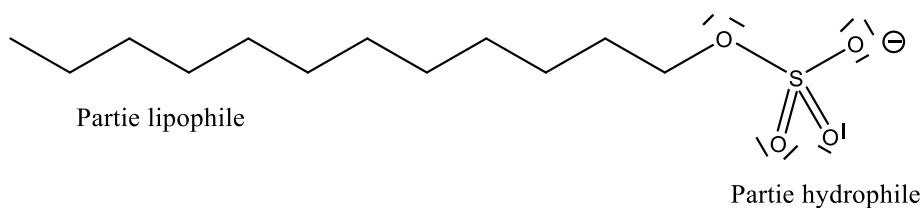
Une longue chaîne hydrocarbonée, qui jouera le rôle de la partie lipophile (hydrophobe) et à l'extrémité de laquelle on trouvera un groupe très polaire qui sera l'extrémité hydrophile.

c. Exemples

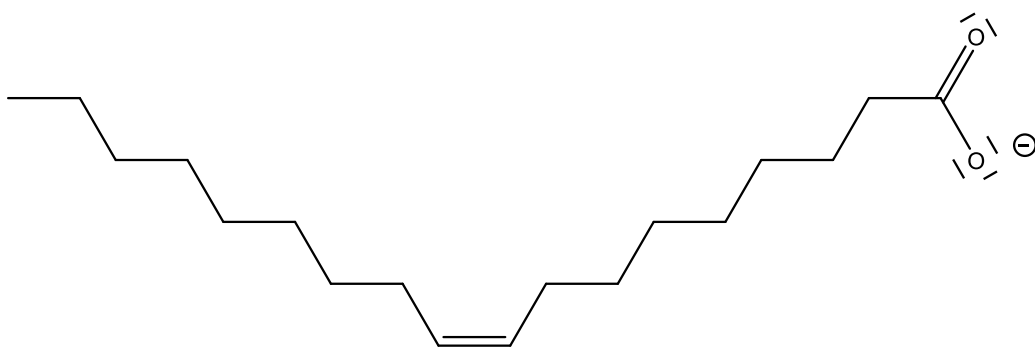
l'ion dodécylbenzènesulfonate :



L'ion laurylsulfate :



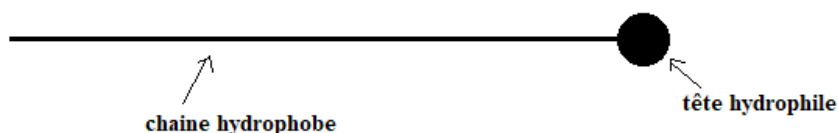
Ion oléate :



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).

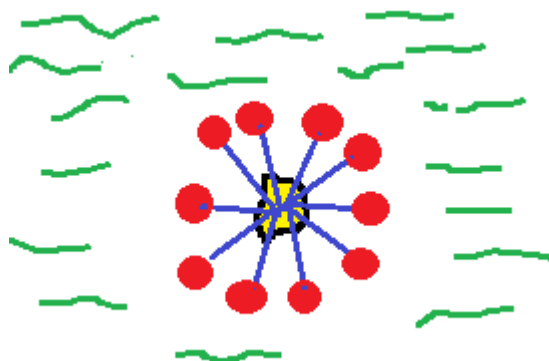
Nous apportons alors quelques molécules amphiphiles :

- 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 ?

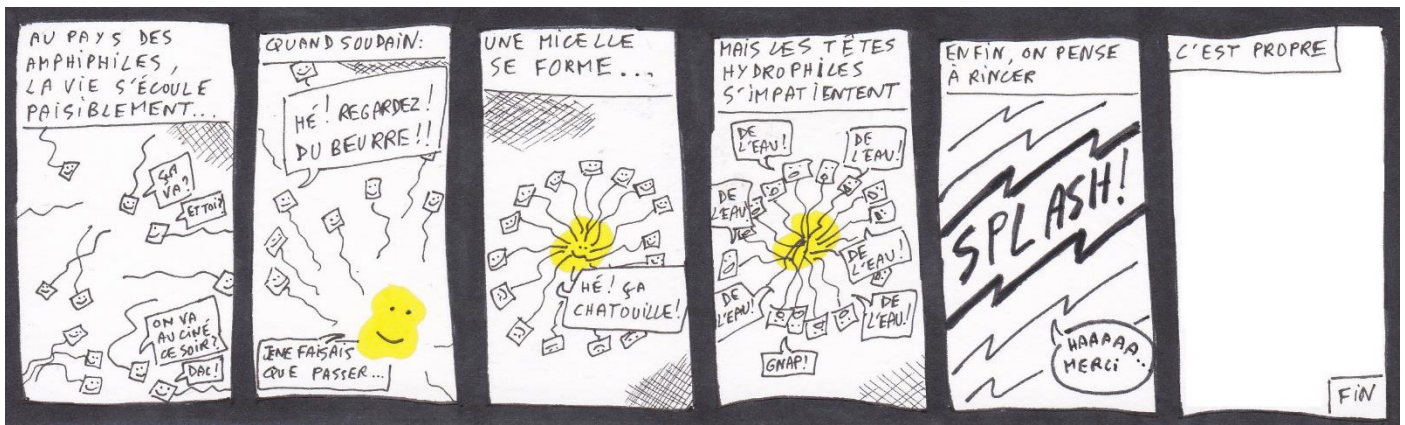
Non !

Tout est encore sur les mains !

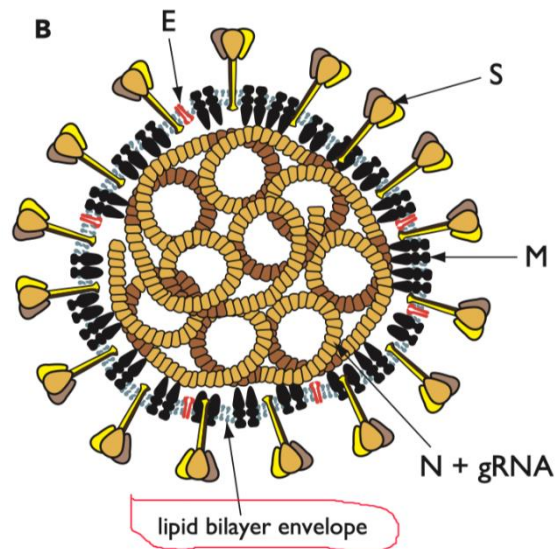
Mais ce qui se trouve sur nos mains, ce sont des boules (micelles) dont la surface est polaire et hydrophile. Les matières grasses qui étaient initialement posées sur notre peau sont maintenant en quelque sorte dissimulées à l'intérieur de ces micelles.

- 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 (Chaine 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 tenait 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-méthyléthananamide (cela vous oblige tout de même à des recherches... On rappelle qu'un document spécial nomenclature vous a été transmis)**
- 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. (Révisions)**
- 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 ? (« liaisons H » est, à nouveau, la clé)**
- « Membrane phospholipidique » : présentez un schéma de Lewis de l'extrémité hydrophile de ces phospholipides. (Recherches)**
- 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)**
- Différence entre ARN et ADN ? (Recherches)**
- Décrivez simplement les interactions Van der Waals entre les chaînes carbonées des phospholipides. (Révisions)**

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

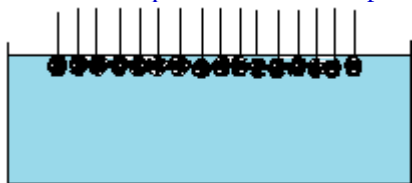
Nous pouvons schématiser une molécule d'huile de la même manière qu'une molécule ou un ion amphiphile :



- 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:

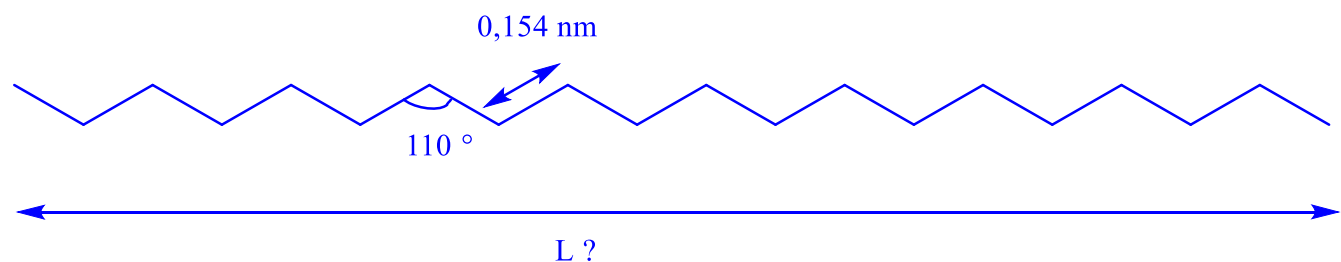
- elle est assimilable à un disque (un cylindre très aplati) ;
- on mesure son diamètre ;
- le volume occupé par l'huile **est le même** pour la goutte que l'on dépose ou pour la flaque étalée ;
- Nous pouvons en déduire l'épaisseur de la flaque.

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 !

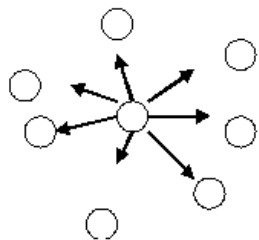
Rajoutez du liquide vaisselle (toujours par petites portions), improvisez vos motifs colorés.

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

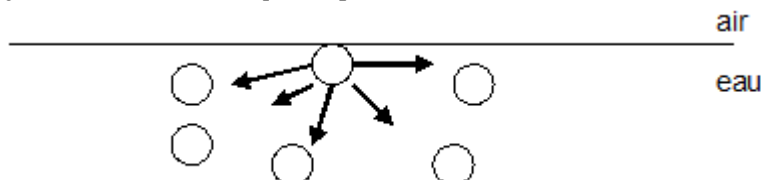
En quoi ce qui est observé montre que l'amphiphile présent dans le liquide vaisselle se mélange à la fois à l'eau et à l'huile ?

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 :



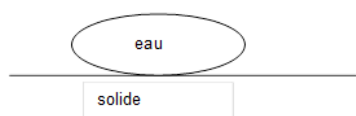
Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie : La résultante des forces s'exerçant sur la molécule n'est plus nulle et s'exerce vers l'intérieur. La tendance de la surface du liquide est donc de se restreindre et les forces en jeu à la surface des liquides portent souvent le nom de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



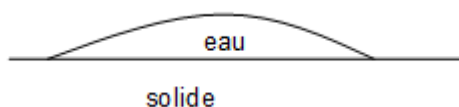
Nous avons vu dans la partie e. comment les ions amphiphiles pouvaient se disposer à la surface d'un liquide. Ils peuvent donc modifier les forces en surface s'exerçant entre les molécules. C'est de là que vient le terme « tensioactifs » (*C'est aussi pour cela qu'ils peuvent former les bulles dans les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

Exemple d'une goutte déposée sur un support solide

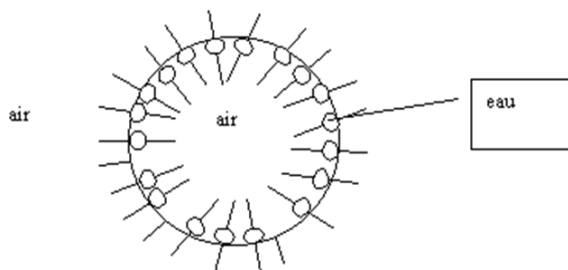
Sans tensioactif :



Avec tensioactif :



Principe de la bulle de savon :



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

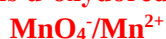
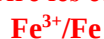
Expliquer ce que vous voyez sur le film :

<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, mais...
- ... 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.
- 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 :



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 $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{B}^+_{(\text{aq})}$: $\sigma = \lambda_{(\text{B}^+)}[\text{B}^+] + \lambda_{(\text{A}^-)}[\text{A}^-]$

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 :

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

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

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

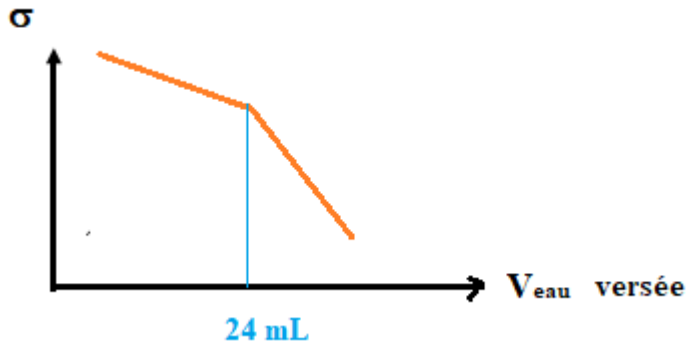
Si, alors la concentration continue d'augmenter, les termes $\lambda_{(\text{Na}^+)}[\text{Na}^+]$ et $\lambda_{(\text{Mi})}[\text{Mi}]$ continuent d'augmenter alors que le terme $\lambda_{(\text{SDBS})}[\text{SDBS}]$ reste constant.

σ augmente encore, mais différemment !

Procédons à la mesure.

La feinte étant que nous partons d'un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de détergent SDBS de concentration molaire $C_0 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) 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 ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) : 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** $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$

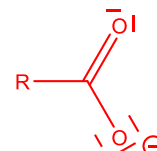
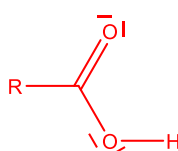
Quand on saponifie un tel ester, on obtient, on le rappelle, non pas l'acide gras, mais sa base conjuguée, c'est-à-dire la même structure que l'acide avec un ion H^+ en moins.

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)
- Ecrire la formule topologique de l'ion stéarate, base conjuguée de l'acide stéarique
Aide : si un acide carboxylique quelconque est noté : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ Alors sa base conjuguée est notée : $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$



- Pourquoi l'ion stéarate est-il amphiphile ?

