

- Relation entre structures des entités chimiques et propriétés -

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| - Polarisabilité d'une entité polyatomique. | - Comparer qualitativement le caractère polarisable de deux entités chimiques polyatomiques. |
| - Interactions de van der Waals. - Liaisons hydrogène (interactions par pont hydrogène). - Interactions ion-ion et ion-dipôle. | - Citer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interactions de van der Waals et interactions ion-ion. - Prévoir, à partir de leur nature et leur structure, les interactions entre entités chimiques. |
| Changements d'état des corps purs - Température de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires. | - Prévoir ou interpréter l'évolution de températures de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires en s'appuyant sur l'analyse des interactions entre entités chimiques associées. |
| Solubilité, miscibilité - Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. - Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou d'un solide ionique. | - Utiliser des données expérimentales pour en déduire les propriétés d'un solvant moléculaire. - Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. - Interpréter les différences de rapports frontaux de deux espèces chimiques lors d'une chromatographie sur couche mince. - Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans un solvant donné. |
| Amphiphilie - Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. - Émulsions. | - Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure et interpréter sa solubilité dans un solvant. - Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). - Citer des exemples d'émulsions de la vie courante. - Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. - Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles. |

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié les gaz en les considérant systématiquement comme étant des gaz parfaits (voir cours **Physique 04**) : dans ce modèle, applicable à de nombreuses situations, on néglige notamment les interactions qui peuvent exister entre entités gazeuses. Mais parfois, on peut constater un écart non négligeable entre ce que prévoit le modèle du gaz parfait et le cas réel. Pour y remédier, le physicien hollandais Johannes Van Der Waals (1837-1923) a proposé en 1873 une équation caractérisant les gaz réels dans laquelle il ne néglige plus les interactions entre les entités gazeuses. Ces interactions, dites de Van Der Waals, sont un exemple d'interactions pouvant s'établir entre les entités chimiques et responsables de la cohésion de la matière.

Le but de ce chapitre est d'étudier les différentes interactions qui peuvent se créer entre les entités chimiques puis de comprendre comment elles peuvent influencer sur certaines propriétés physico-chimiques.

I- Les différentes interactions intermoléculaires

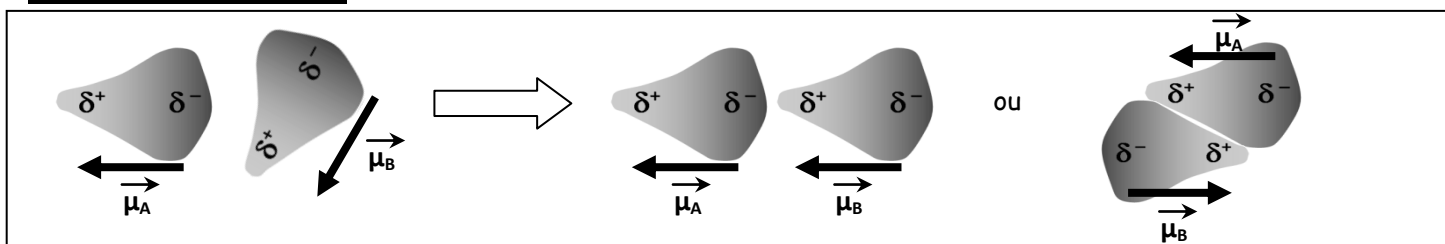
1) Interactions de Van Der Waals

Les interactions de Van Der Waals (VdW) sont des interactions intermoléculaires dites **non spécifiques** : en effet, elles concernent toutes les molécules.

Selon la nature des espèces chimiques mises en jeu, on distingue trois catégories : les interactions de Van Der Waals de type Keesom, de type Debye et de type London. Toutes les trois sont **ATTRACTIVES** et sont liées aux **interactions électrostatiques qui se produisent entre les nuages électroniques** des entités chimiques (interactions dipôle/dipôle).

a/ Les trois interactions « dipôle/dipôle » de Van der Waals

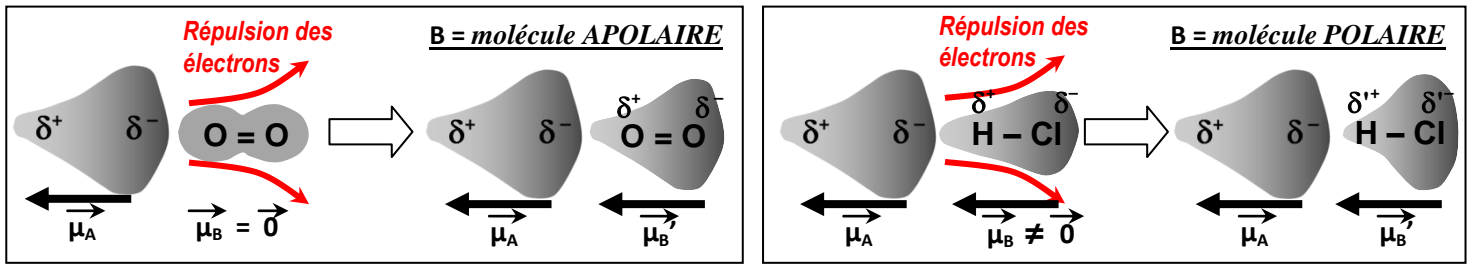
• **Interaction de KEESOM** : interaction attractive qui a lieu **uniquement entre molécules POLAIRES**



Si on note $\vec{\mu}_A$ et $\vec{\mu}_B$ le moment dipolaire respectif de la molécule A et de la molécule B, **les pôles opposés de chaque molécule ont tendance à s'attirer**, provoquant un alignement des moments dipolaires $\vec{\mu}_A$ et $\vec{\mu}_B$.

Interaction d'autant plus forte que les 2 molécules interagissant sont POLAIRES.
Energies mises en jeu de l'ordre du kJ.mol^{-1}

• **Interaction de DEBYE** : interaction attractive qui a lieu entre une molécule POLAIRE et une molécule QUELCONQUE



Imaginons qu'une molécule polaire A de moment dipolaire $\vec{\mu}_A$ s'approche d'une autre molécule B : que celle-ci soit polaire ou apolaire, **elle verra son nuage électronique se déformer** :

- si la molécule B était apolaire (ex : O_2), son moment dipolaire passe d'une valeur nulle à une valeur non nulle ;
- si la molécule B était déjà polaire (ex : HCl), son moment dipolaire passe d'une valeur non nulle à une valeur plus grande.

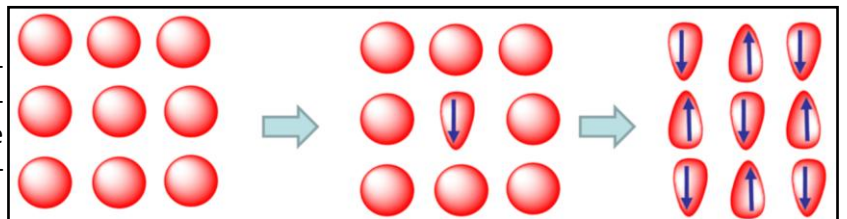
Dans les deux cas, on constate qu'après l'interaction, le moment dipolaire $\vec{\mu}'_B$ de la molécule B a une norme plus grande que le moment dipolaire $\vec{\mu}_B$ de cette même molécule avant interaction. Ce nouveau moment dipolaire $\vec{\mu}'_B$ (**moment dipolaire induit**) s'aligne alors avec le moment dipolaire $\vec{\mu}_A$ de la molécule A, comme le font deux molécules polaires.

Interaction d'autant plus forte que la 1^{ère} molécule est POLAIRE et que la 2^{nde} est POLARISABLE. Energies mises en jeu de l'ordre du $kJ.mol^{-1}$

• **Interaction de LONDON** : interaction attractive qui a lieu entre deux molécules QUELCONQUES

Cette interaction est liée au fait que les électrons d'une molécule sont en mouvement perpétuel : **à tout moment, la distribution du nuage électronique peut donc être différente de la distribution moyenne**. Par exemple, une molécule apolaire comme le dioxygène peut, à certains moments, avoir une répartition dissymétrique de son nuage électronique, les électrons étant plus près d'un des atomes d'oxygène que de l'autre. A ce moment là, la molécule présente un **moment dipolaire instantané** non nul. Pour une molécule polaire, la présence d'un moment dipolaire instantané non nul est évidemment plus courante.

A l'instar de ce qui se passait dans l'interaction de Debye, la présence de ce moment dipolaire instantané sur une molécule A peut ensuite changer la valeur du moment dipolaire d'une molécule B voisine.



Il peut alors s'en suivre un **alignement du moment dipolaire instantané** de la molécule A **avec le moment dipolaire induit** de la molécule B, comme le font deux molécules polaires, alignement qui peut se propager de proche en proche.

Interaction d'autant plus forte que les 2 molécules interagissant sont POLARISABLES. Energies mises en jeu de l'ordre du $kJ.mol^{-1}$

b/ Comparaison des 3 interactions de Van der Waals

Selon les molécules qui interagissent, la contribution des différents termes (Keesom, Debye, London) diffère, comme en témoigne ce tableau.

| Corps pur | Moment dipolaire (D) | % Keesom | % Debye | % London |
|------------------|----------------------|----------|---------|----------|
| Ar | 0 | 0 | 0 | 100 |
| CH ₄ | 0 | 0 | 0 | 100 |
| HI | 0,38 | 0,1 | 0,5 | 99,4 |
| HBr | 0,78 | 2 | 2 | 96 |
| HCl | 1,08 | 9 | 5 | 86 |
| NH ₃ | 1,49 | 45 | 5 | 50 |
| H ₂ O | 1,85 | 69 | 7 | 24 |

Entités apolaires (Ar, CH₄)
Molécules de plus en plus polaires (HI, HBr, HCl, NH₃, H₂O)

Interaction de VdW majoritaire (indicated by red circles around the London percentage values)

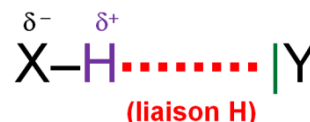
Sauf pour les molécules fortement polaires où l'interaction de Keesom a de l'importance, **c'est l'interaction de London qui prédomine sur les autres.**

2) La liaison hydrogène

Contrairement aux interactions de Van Der Waals, la liaison hydrogène est une **interaction spécifique** : en effet, elle ne concerne pas toutes les molécules car elle nécessite la présence d'atomes particuliers pour exister.

La liaison hydrogène est une interaction **ATTRACTIVE** qui s'établit entre :

- Un atome d'**hydrogène** polarisé δ^+ lié à un atome **X** très électronégatif ($X = N, O, F$) ;
- Un **doublet non liant** porté par un atome **Y** très électronégatif ($Y = N, O, S, \text{halogènes}$) ;



• **Vocabulaire** : Une molécule possédant des atomes d'hydrogène pouvant établir une liaison H est dite **PROTIQUE**.

• **Propriétés** :

- **Alignement des atomes** $X-H-Y$ pour limiter la répulsion des éléments **X** et **Y** très électronégatifs : on dit que **la liaison H est DIRECTIVE** ;

• **Energie de la liaison H** \approx Quelques **dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$**

$E(\text{VdW}) < E(\text{liaison H}) < E(\text{covalente})$

• **Application 1** : Dessiner une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

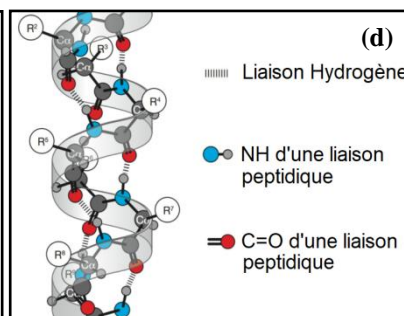
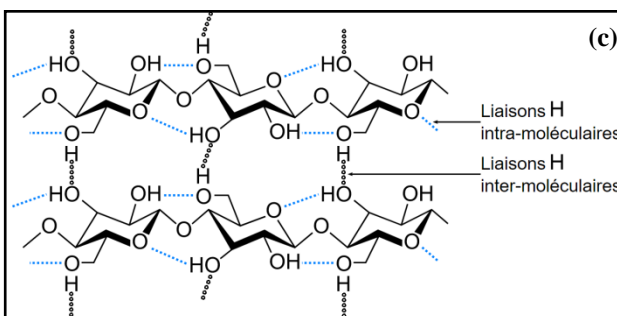
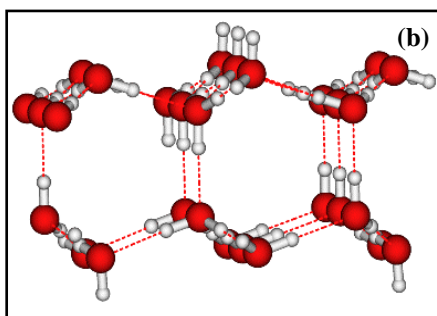
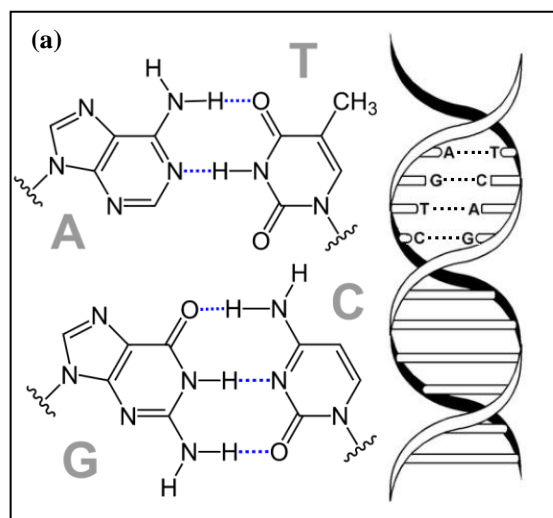
Un grand nombre de structures moléculaires doivent leur **forme particulière** à l'établissement de liaisons H :

(a) la structure en double hélice de l'ADN qui est assurée par l'appariement des paires de bases Adénine/Thymine et Cytosine/Guanine ;

(b) l'organisation spatiale très régulière des molécules d'eau dans la glace ;

(c) la structure des polysaccharides comme le cellulose dans lesquels on observe la formation de liaisons hydrogène à la fois intermoléculaires (entre atomes de molécules différentes) et intramoléculaires (entre atomes appartenant à la même molécule) ;

(d) la structure en hélice alpha et en feuillets bêta des protéines ; etc ...



II- Conséquences expérimentales

1) Températures de changement d'état

Lorsqu'un corps pur passe de l'état solide à l'état liquide ou de l'état liquide à l'état gazeux, les entités chimiques établissent moins d'interactions intermoléculaires. En effet, **l'énergie apportée au système pendant la fusion ou l'ébullition permet de rompre les interactions intermoléculaires**.

➔ On peut donc dire que **la température de fusion ou d'ébullition d'un corps pur est le reflet de la force des interactions intermoléculaires présentes dans ce corps pur** :

Plus la **température de changement d'état** d'un corps pur est **grande**, plus les **interactions intermoléculaires** entre molécules de corps pur sont **importantes**.



METHODE : Analyse des températures de changement d'état de différents corps purs :

- ❶ Raisonner sur les **interactions de VdW de type London** qui sont systématiquement présentes ; pour cela, comparer la polarisabilité des molécules pour déterminer entre lesquelles ces interactions sont les plus fortes.
- ❷ Si les molécules sont polaires, il s'établit en plus des **interactions de VdW de type Keesom et Debye**, équivalentes d'un point de vue énergétique ;
- ❸ Si les molécules sont protiques, il s'établit en plus des **liaisons H**, beaucoup plus fortes énergétiquement parlant !
- ❹ A structure comparable, un composé pouvant établir des liaisons H **inter**moléculaires et **intra**moléculaires établira moins de liaisons H **inter**moléculaires qu'un composé ne pouvant établir que des liaisons H **inter**moléculaires.

➤ **Application 2 :** Interpréter les différences de température d'ébullition des gaz nobles ci-dessous.

| | He | Ne | Ar | Kr |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Température d'ébullition à P = 1 bar (en °C) | - 269 | - 246 | - 189 | - 152 |

- ➔
- Entités de en grosses (on descend dans la colonne des gaz nobles)
 - Entités de en polarisables
 - Interactions de VdW London** de en fortes
 - Température de changement d'état qui

➤ **Application 3 :** Interpréter les différences de température d'ébullition des molécules ci-dessous, où l'atome central appartient à la 16^{ème} colonne du tableau périodique.

| | H ₂ O | H ₂ S | H ₂ Se | H ₂ Te |
|--|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Température d'ébullition à P = 1 bar (en °C) | 100 | - 60 | - 40 | 0 |

Comparaison de **H₂S**, **H₂Se** et **H₂Te** :

- ➔
- Entités de en grosses (on descend dans la 16^{ème} colonne)
 - Entités de en polarisables
 - Interactions de VdW London** de en fortes
 - Température de changement d'état qui

Comparaison de **H₂O** avec les autres :

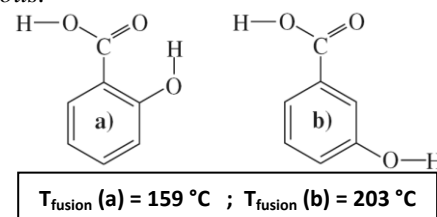
En plus des interactions de VdW, l'eau est **capable d'établir des beaucoup fortes** que les interactions de VdW.

Donc la température de changement d'état de l'eau est beaucoup plus

➤ **Application 4 :** Interpréter les différences de température de fusion des molécules ci-dessous.

➔ **(b)** ne peut établir que des liaisons H

➔ **(a)** peut établir des liaisons H et

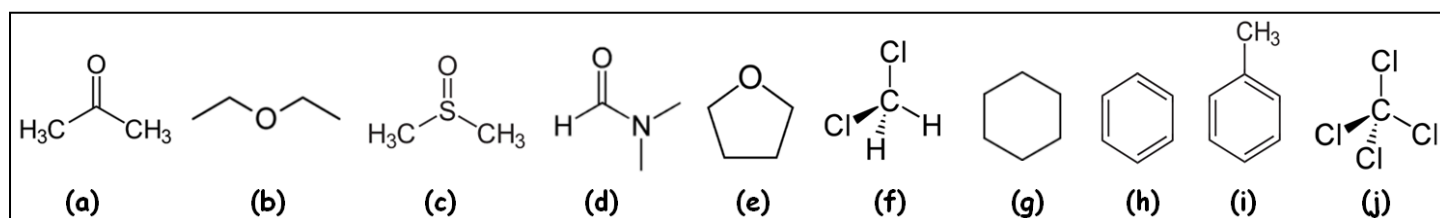


(a) établit donc de liaisons H intermoléculaires que (b) donc il y a de cohésion entre molécules (a) qu'entre molécules (b).

D'où **T_{éb}(a) < T_{éb}(b)**.

2) Solubilité dans un solvant

a/ Classification des solvants



Les solvants peuvent être classés selon leur **caractère polaire** ou non et selon leur **aptitude à former des liaisons hydrogène** entre molécules de solvants (caractère **protique**) :

- les solvants **POLAIRES PROTIQUES** : l'eau, l'ammoniac, les alcools, les acides carboxyliques ...

- les solvants **POLAIRES APROTIQUES** : l'acétone (propanone **(a)**), l'éthoxyéthane (diéthyléther **(b)**), le DMSO (diméthylsulfoxyde **(c)**), le DMF (diméthylformamide **(d)**), le THF (tétrahydrofurane **(e)**), le dichlorométhane **(f)**, ...

- les solvants **APOLAIRES APROTIQUES** : l'hexane, l'heptane, le cyclohexane **(g)**, le benzène **(h)**, le toluène **(i)**, le tétrachlorométhane CCl_4 **(j)**, ...

b/ Prédiction de la solubilité dans un solvant

La connaissance de ces caractéristiques permet de **prévoir la solubilité d'un composé A dans un solvant S** :

Une molécule **A** se dissout facilement dans un solvant **S** si **A** et **S** ont des **caractéristiques similaires** en terme de **POLARITE** et de **PROTICITE**.

Qui se ressemble s'assemble !

De cette manière, les interactions intermoléculaires qui s'établiront entre molécules A et molécules S dans le mélange seront du même type que les interactions intermoléculaires qui existaient entre molécules A (dans A pur) et entre molécules S (dans S pur).

Application 5 : Le méthanol $\text{H}_3\text{C-OH}$ est-il soluble dans l'eau ? Dans le cyclohexane ?

Le méthanol est une molécule et , comme l'eau : **le méthanol se dissout dans l'eau**. En revanche, **il se dissout dans le cyclohexane** qui est et

Application 6 : Le diiode I_2 est-il soluble dans l'eau ? Dans le cyclohexane ?

Le diiode est une molécule et , comme le cyclohexane : **le diiode se dissout dans le cyclohexane**. En revanche, **il se dissout dans l'eau** qui est et



Le **SOLUTE** : C'est l'espèce chimique qui est arrivée à se dissoudre dans le solvant.

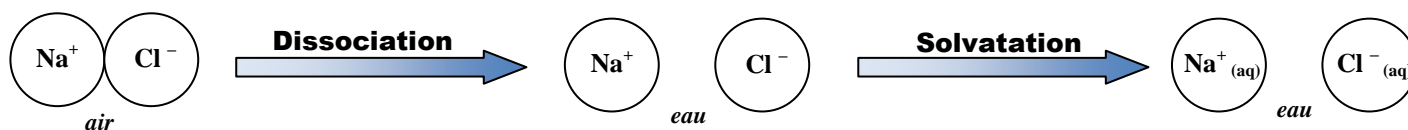
SOLUBILITE ou MISCIBILITE : Le terme **MISCIBILITE** est un synonyme du terme **SOLUBILITE** quand on réalise le mélange de deux liquides ; mais attention au français ! Si un liquide A ne se dissout pas dans un liquide S, on pourra indifféremment dire « le liquide **A** est **non soluble DANS** le liquide **S** » ou « le liquide **A** est **non miscible AVEC** le liquide **S** » ...

c/ Les étapes de la dissolution dans un solvant polaire

Dissolution d'un COMPOSE IONIQUE

Les composés ioniques sont des édifices constitués d'un mélange de cations et d'anions qui exercent les uns sur les autres des interactions électrostatiques attractives de forte intensité, dites **interactions « ION / ION »**. L'énergie de cette liaison ionique est de l'ordre de la **centaine de kJ.mol^{-1}** : elle est donc équivalente à l'énergie des liaisons covalentes.

Pour autant, certains solvants comme l'eau arrivent à casser cette structure ionique en agissant en deux étapes :



→ 1^{ère} étape: LA DISSOCIATION

En présence de solvant, la norme de la force électrostatique attractive entre deux ions de charge **q** et **q'** séparés d'une distance **d** est donnée par la relation ci-contre (formule fournie) :

Cette formule fait notamment intervenir le coefficient ϵ_r , une grandeur sans dimension appelée **permittivité relative du solvant**.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \times \frac{|q \cdot q'|}{d^2}$$

Plus ϵ_r est grand, plus l'attraction entre les ions de charge opposée est faible et plus ces ions se dissocient facilement.

Conclusion : plus la permittivité relative d'un solvant est grande, plus ce solvant est **DISSOCIANT**.

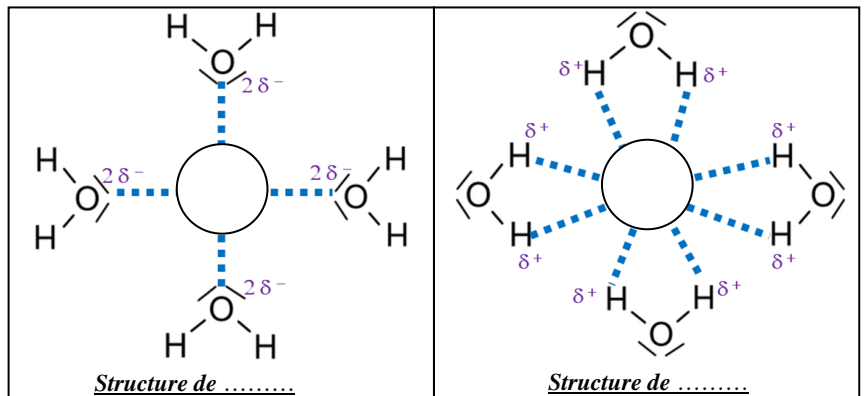
| Solvant | Eau | Méthanol | Ethanol | Acétone | Ethoxyéthane | Cyclohexane |
|--------------|------|----------|---------|---------|--------------|-------------|
| ϵ_r | 78,5 | 32,7 | 24,8 | 20,7 | 4,2 | 2,0 |

On comprend donc que la séparation des ions observée lors de **cette première étape de dissociation ne peut être réalisée que par des solvants TRES dissociants** comme l'eau.

→ **2^{ème} étape: LA SOLVATATION**

Une fois les ions séparés, **les molécules de solvants doivent réaliser avec eux des interactions** aussi intenses que les interactions électrostatiques attractives de type « ION/ION » qui régnaient dans le solide. Et il n'y a que les **solvants POLAIRES** qui en ont la possibilité : en effet, ils peuvent présenter leur pôle positif en direction des anions et leur pôle négatif en direction des cations. Se faisant, **ils réalisent des interactions de type « ION / DIPÔLE »** dont l'énergie est de l'ordre de la **centaine de kJ.mol⁻¹**.

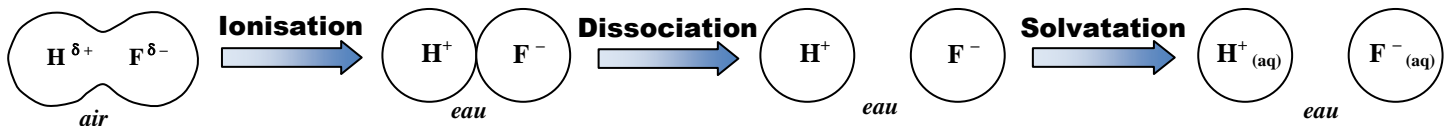
Les structures obtenues, dans lesquelles les ions s'entourent de quelques molécules de solvants ayant une orientation privilégiée, s'appellent des **ions solvatés** : dans le cas de l'eau, c'est ce qu'on note avec l'indice « **aq** ».



Application 7 : Légendez les cadres ci-dessus en indiquant lequel correspond à $\text{Na}^+_{(aq)}$ et lequel correspond à $\text{Cl}^-_{(aq)}$.

Dissolution d'un composé POLAIRE

Prenons l'exemple du fluorure d'hydrogène H-F qui est un gaz incolore à température et à pression ambiante. Celui-ci se dissout très facilement dans un solvant polaire comme l'eau selon les 3 étapes ci-dessous :



→ **1^{ère} étape: L'IONISATION**

Le soluté H-F qu'on veut dissoudre contient une **liaison fortement polarisée** (pourcentage d'ionité δ élevé) ; pour ce genre de soluté et à condition que **le solvant dans lequel on le dissout soit fortement polaire** (c'est le cas de l'eau), on constate que l'interaction entre le soluté et le solvant crée une **paire d'ions** : on dit que le solvant a un **pouvoir IONISANT**.

→ **2^{ème} étape: LA DISSOCIATION**

Comme vu dans le paragraphe traitant de la dissolution d'un composé ionique, cette étape de dissociation s'observe dans des **solvants à fort pouvoir DISSOCIANT**, caractérisés par une permittivité relative ϵ_r élevée.

→ **3^{ème} étape: LA SOLVATATION**

Comme vu dans le paragraphe traitant de la dissolution d'un composé ionique, cette étape de solvatation permet aux molécules de solvant de réaliser des **interactions de type « ION / DIPÔLE »** avec les ions formés, ces derniers devenant alors des **ions solvatés**, entourés de molécules de solvant prenant des directions privilégiées autour d'eux.



Et si le solvant utilisé n'est pas très polaire et/ou si le soluté ne possède pas de liaisons fortement polarisées ?

Dans ce cas, la 1^{ère} étape d'IONISATION et la 2^{ème} étape de DISSOCIATION ne sont pas observées ... **Seule l'étape de SOLVATATION a lieu** : le soluté ne devra sa dissolution dans le solvant polaire que grâce à des interactions de Van der Waals et éventuellement aussi à des liaisons hydrogène qu'il établira avec les molécules de solvant qui l'entoureront. C'est par exemple ce qu'on observe quand on mélange de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) avec de l'eau ...

d/ Un exemple d'application en chimie organique : la Chromatographie sur Couche Mince

La notion de solubilité d'une espèce est très utile en synthèse organique, et ce particulièrement lors des étapes de séparation, d'extraction et de purification : cela a été abordé lors du **TP de Chimie 02**, dans lequel nous avons notamment observé que pour réaliser une extraction liquide-liquide efficace, il fallait utiliser deux solvants non miscibles et, la molécule à extraire devait être plus soluble dans le solvant d'extraction ... Revenons ici plus en détail sur une autre technique : **la chromatographie sur couche mince (CCM)** abordée lors du **TP de Chimie 03**.

L'un des intérêts de cette technique est qu'elle permet de séparer les espèces chimiques d'un mélange en jouant sur l'affinité qu'ont ces espèces chimiques avec deux phases :

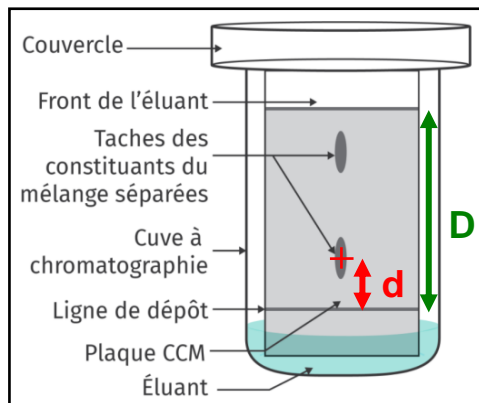
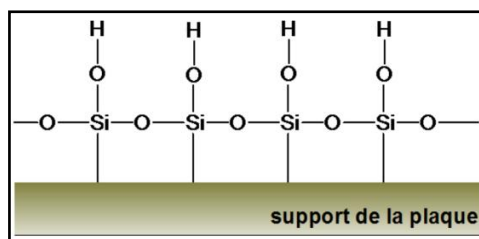
- **la phase fixe (ou phase stationnaire)** : les espèces chimiques sont en effet toutes déposées sur un support solide, généralement une plaque d'alumine Al_2O_3 ou de la silice SiO_2 présentant de nombreux groupements silanols $\text{Si}-\text{OH}$. Cette phase fixe est donc POLAIRE et PROTIQUE.

- **la phase mobile (= l'éluant)** : elle est constituée d'un solvant ou d'un mélange de solvants miscibles dont la polarité et la proticité peuvent être choisis par le chimiste.

Ainsi, lorsque l'éluant monte sur la phase stationnaire, les espèces chimiques qui ont été déposées sur celle-ci vont pouvoir établir, si elles le peuvent, des **interactions de Van der Waals et/ou des liaisons H** :

avec la phase stationnaire : une espèce migrera d'autant plus haut qu'elle réalise peu d'interactions avec cette phase ;

avec l'éluant : une espèce migrera d'autant plus haut qu'elle réalise beaucoup d'interactions avec l'éluant.



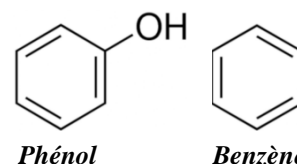
Généralement, les interactions avec la phase stationnaire sont prépondérantes et permettent de justifier la position relative des taches de différentes espèces.

Cela permet de définir le **Rapport Frontal R_F** d'une espèce chimique :

Le **rapport frontal R_F** d'une espèce chimique est le rapport entre la **distance d parcourue par l'espèce chimique** depuis la ligne de dépôt et la **distance D séparant la ligne de dépôt de la ligne de front de l'éluant** (rapport sans unité).

$$R_F = \frac{d}{D}$$

🔍 **Application 08** : Le chromatogramme reproduit ci-dessus est celui d'un mélange de phénol et de benzène élué par un mélange de cyclohexane et d'acétone dans les proportions 4/1. Quelle tache correspond au phénol ? au benzène ? Puis calculer le rapport frontal du phénol.



Phénol : POLAIRE et PROTIQUE

Benzène : APOLAIRE et APROTIQUE

Eluant : majorité de cyclohexane APOLAIRE et APROTIQUE

Phase fixe : silice POLAIRE et PROTIQUE

Le phénol est retenu **par la phase fixe** (car il a d'interactions avec elle) et entraîné **par l'éluant** (car il a d'interactions avec lui) : **le phénol migre donc le haut.**

Le benzène est retenu **par la phase fixe** (car il a d'interactions avec elle) et entraîné **par l'éluant** (car il a d'interactions avec lui) : **le phénol migre donc le haut.**

$$R_F(\text{phénol}) = \text{---}$$

3) Les molécules AMPHIPHILES

a/ Définition

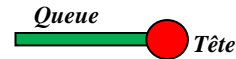
Une molécule **amphiphile** est une molécule qui possède un **groupe HYDROPHILE** (qui aime l'eau) et un **groupe HYDROPHOBE** (qui n'aime pas l'eau).



Le groupe **hydrophile** a la propriété d'être **LIPOPHOBE** (qui n'aime pas les graisses) alors que le groupe **hydrophobe** a la propriété d'être **LIPOPHILE** (qui aime les graisses).

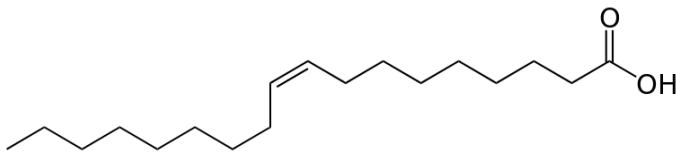
Le groupe hydrophile de cette molécule est généralement un **groupe polaire ou ionique** (on l'appelle **TÊTE hydrophile**) alors que le groupe hydrophobe est le plus souvent constitué d'une ou de plusieurs **longues chaînes carbonées** (on l'appelle **QUEUE hydrophobe**).

On peut ainsi représenter ces molécules par le symbole ci-dessous :

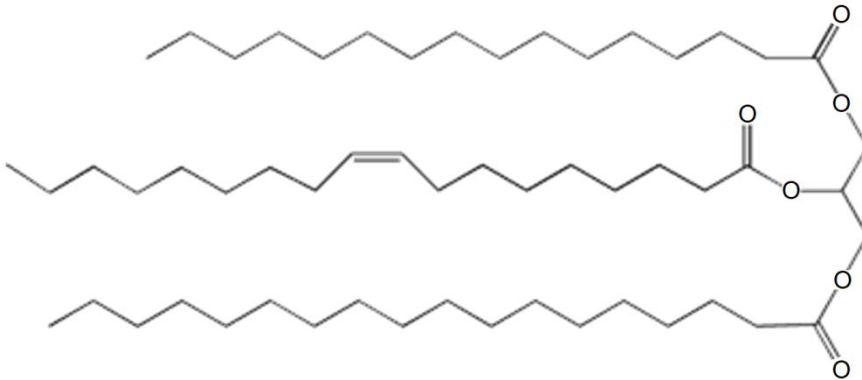


Application 09 : Les molécules ci-contre sont des molécules amphiphiles. Rappeler à quelle famille des molécules du vivant appartient chacune d'elle puis repérer la TÊTE hydrophile et la QUEUE hydrophobe.

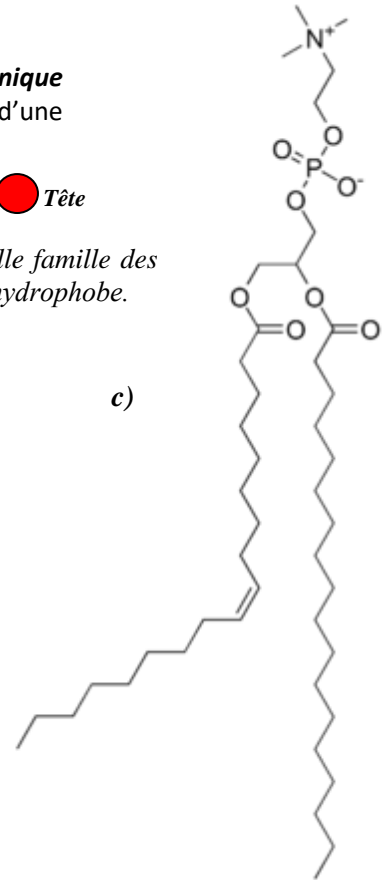
a)



b)



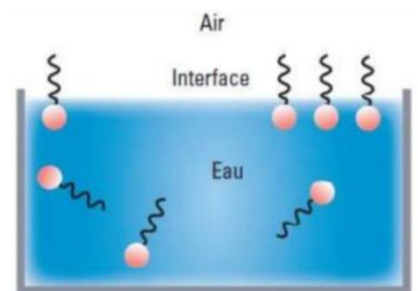
c)



b/ Mise en solution aqueuse

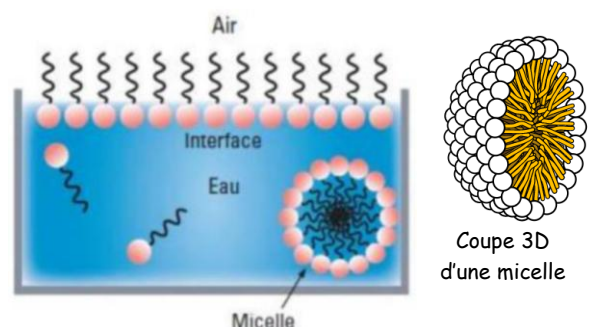
Si on plonge une molécule amphiphile dans l'eau, elle devient très malheureuse ! En effet, sa queue hydrophobe n'a qu'une idée en tête : fuir l'eau qu'elle exècre ... Aidée par l'agitation thermique, la molécule amphiphile parvient à la surface où la situation, sans être idéale, est déjà meilleure. La tête hydrophile peut rester immergée avec délice dans l'eau alors que la queue hydrophobe peut se sécher à l'air, perpendiculaire à la surface. Si elles sont plusieurs, elles se serrent les unes contre les autres à la surface de l'eau, comme les pingouins d'une rookerie !

Mise en solution aqueuse d'une FAIBLE quantité de molécules amphiphiles ➡



Mais à partir d'une certaine quantité de molécules amphiphiles apportées dans l'eau (appelée « concentration micellaire critique » quand on la rapporte au volume d'eau utilisé), la surface se retrouve entièrement nappée de molécules amphiphiles. Que deviennent alors les molécules amphiphiles qu'on rajouterait en plus ? Forcées et contraintes de rester dans l'eau, elles se regroupent sous forme d'agrégats de 30 à 100 molécules amphiphiles appelés **MICELLES** : toutes les queues hydrophobes de ces molécules amphiphiles se regroupent à l'intérieur des micelles, limitant ainsi leur contact avec l'eau et formant un milieu quasiment anhydre, alors que les têtes hydrophiles forment la surface extérieure de ces édifices, profitant de l'eau avec laquelle elles sont en contact.

Mise en solution aqueuse d'une GRANDE quantité de molécules amphiphiles



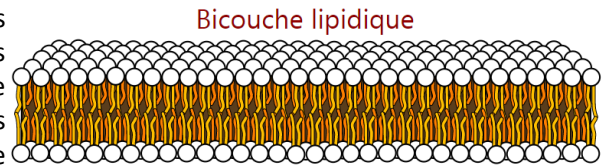
c/ Applications quotidiennes

Membranes des cellules

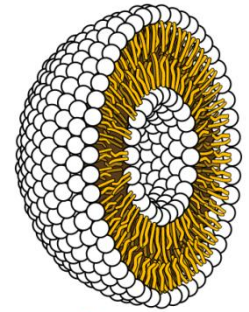
Les membranes cellulaires de presque tous les organismes vivants et de nombreux virus sont principalement constituées de phospholipides, dont les molécules amphiphiles, comprennent une tête polaire et deux queues hydrophobes. Ces molécules, lorsqu'elles se trouvent en milieu aqueux, s'organisent sous forme d'une **BICOUCHE LIPIDIQUE** (voir *photo en 2 dimensions* ci-contre)

dans laquelle, à la manière des micelles, toutes les queues hydrophobes des phospholipides se regroupent entre elles pour minimiser leur contact avec l'eau. Ces membranes forment une barrière continue autour des cellules et sont un élément essentiel permettant la régulation et la diffusion des ions et des molécules à travers elle.

Pour avoir une idée de la structure tridimensionnelle de la bicouche lipidique, on peut imaginer que celle-ci se referme sur elle-même : on obtient une structure appelée **LIPOSOME** (voir *photo en 3 dimensions* ci-contre) qui modélise parfaitement la membrane plasmique d'une cellule. C'est à dire une bicouche de phospholipide (lipide amphiphile) qui va isoler de façon relativement imperméable un micro-environnement interne : dans la cellule, il s'agit du cytoplasme.



Bicouche lipidique



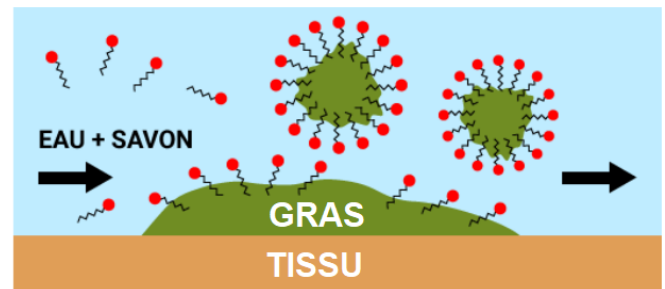
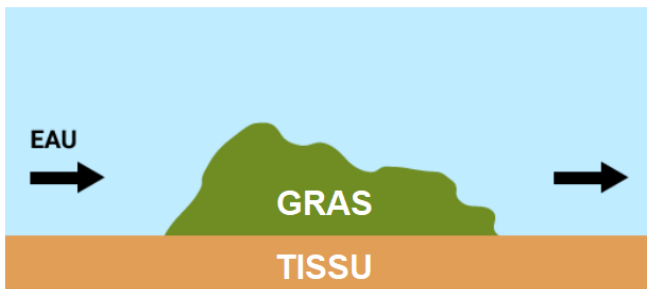
Liposome



En pharmacologie, on utilise ces liposomes comme vecteurs thérapeutiques : les principes actifs hydrosolubles sont « stockés » dans la petite cavité interne alors que les principes actifs hydrophobes sont « stockés » dans la double couche de queues hydrophobes.

Les savons et détergents

Les savons et les détergents sont constitués de molécules amphiphiles. Comment ces molécules permettent-elles de solubiliser les salissures, souvent organiques et hydrophobes ? Prenons l'exemple d'une tache de graisse sur un tissu ... Sans savon (figure de gauche), l'eau glisse sur le corps gras et ne s'y accroche pas ; elle ne nettoie donc pas le tissu.



🔗 **Application 10** : Avec des mots simples, expliquer comment l'utilisation de savon (figure de droite) permet de nettoyer la tache de gras.

Les molécules de savon solubilisent leur dans la tache de gras.

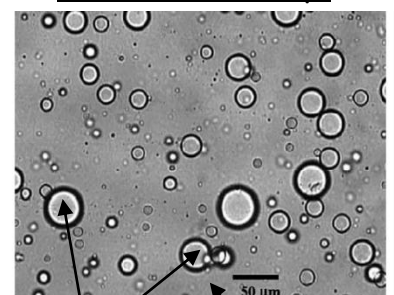
La tache de gras se désolidarise du tissu par agitation mécanique, formant ainsi une (emprisonnant le gras) qui est emportée par l'eau.

Stabilisation des émulsions

Quand on agite énergiquement un mélange contenant beaucoup d'eau et un peu d'huile, on observe au microscope un mélange hétérogène constitué de microgouttelettes d'huile dispersées au sein de la phase aqueuse ; dans ce mélange, appelé **EMULSION**, on distingue le liquide majoritaire (appelé **phase continue**) du liquide minoritaire, dispersé en microgouttelettes (appelé **phase discontinue**).

Mais la formation de ces microgouttelettes ne dure qu'un temps car dans cette situation, la surface de contact entre les deux phases augmente considérablement, ce qui n'est pas « naturel » pour deux liquides non miscibles comme l'eau et l'huile. Si on laisse reposer ce mélange, progressivement, les gouttelettes d'huile vont finir par se regrouper et former une phase huileuse distincte de la phase aqueuse ...

Emulsion d'huile dans l'eau observée au microscope



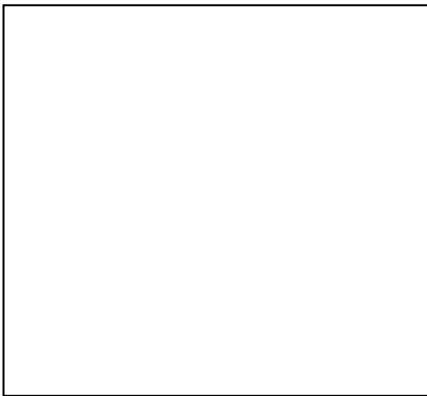
Phase discontinue Phase continue

On pourrait donc croire que toutes les émulsions sont instables : deux liquides non miscibles sont-ils pour autant inéluctablement voués à faire « phase à part » ? Non, rassurez-vous ... Certaines émulsions sont naturellement stables, mais pour cela, il faut l'intervention d'une tierce molécule afin de faire coexister deux liquides non miscibles, un peu comme un médiateur qui interviendrait pour faire s'entendre deux voisins qui ne peuvent pas se voir ! Cette molécule, c'est évidemment une molécule amphiphile. Voyons comment elle intervient dans la médiation ...

Pour cela, prenons l'exemple du lait qui est une émulsion d'un corps gras (phase discontinue) dans de l'eau (phase continue). Le lait contient aussi des phospholipides qui sont des molécules amphiphiles. Ainsi, chaque gouttelette de corps gras dispersée au sein de l'eau est un refuge pour les queues hydrophobes de ces molécules. Plusieurs d'entre elles peuvent ainsi planter leur queue au sein d'une même gouttelette, tout en maintenant leur tête hydrophile dans l'eau, formant ainsi un édifice déjà évoqué dans la partie **II-3.b**) : une **MICELLE**. Et celles-ci n'ont généralement pas tendance à se regrouper comme le feraient de simples gouttelettes d'huile car la périphérie de ces édifices est constituée de têtes hydrophiles, généralement chargées : ces micelles ont donc tendance à se repousser car elles portent la même charge. Les molécules amphiphiles permettent donc de stabiliser les émulsions : on dit qu'elles ont un **caractère émulsifiant**.

☞ **Application 11** : (Lait, vinaigrette, ...)

Dans le cadre ci-contre, dessiner le schéma d'une émulsion de corps gras dans l'eau stabilisée par des molécules amphiphiles.



☞ **Application 12** : (Beurre, mayonnaise, ...)

Dans le cadre ci-contre, dessiner le schéma d'une émulsion d'eau dans un corps gras stabilisée par des molécules amphiphiles.

