

Partie 1 : matériaux

Chapitre 1

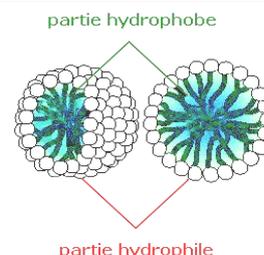
Exemples de relation structure/propriétés des matériaux

I Un exemple d'émulsion : le lait

documents tirés de : Marie Terrien, Josette Fournier, chimie du petit déjeuner, collection formation, p.95 et suivantes

Document 1 : les micelles

Lorsque la concentration des molécules amphiphiles augmente au sein d'une phase, l'adsorption aux interfaces peut atteindre une saturation. Au-dessus d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules amphiphiles en excès s'auto-associent au sein du liquide en **micelles sphériques** qui sont des microagrégats dans lesquels les parties de polarité différente des molécules amphiphiles évitent ou optimisent les contacts avec la partie dispersante. Le schéma ci-contre montre une micelle en coupe au sein d'une phase aqueuse. Dans une phase grasse, les queues lipophiles se trouveraient à l'extérieur.



Document 2 : composition du lait

Le lait est une émulsion huile dans l'eau avec environ 93% d'eau. La matière grasse est dispersée dans le lait sous forme de globules sphériques de 3 à 5 μm de diamètre. Il y en a entre $1,5 \cdot 10^{12}$ et $3,0 \cdot 10^{12}$ dans un litre de lait. Les agents tensioactifs naturellement présents, à la surface des globules gras, sont des phospholipides principalement (lécithines), des monoglycérides, des diglycérides, le cholestérol et des protéines comme la caséine. La membrane ainsi créée permet de maintenir dispersés les globules gras. La tension superficielle est diminuée permettant une plus grande surface entre les deux phases et donc l'apparition de nombreuses gouttelettes d'huile dans la phase aqueuse et comme les protéines, en milieu quasi neutre, ont leurs parties hydrophiles chargées négativement, les gouttelettes se repoussent.

En plus de gouttelettes d'huile, on trouve au sein de la phase liquide des micelles de caséine. Elles sont environ 40 fois plus petites que les globules gras avec un diamètre moyen de 0,1 μm . Le lait en a environ 10^{12} par millilitre de liquide. Une micelle contient typiquement $2 \cdot 10^4$ molécules de caséine.

Enfin, la phase aqueuse contient également des sels minéraux, des albumines, des globulines et du lactose, d'où son nom de lactosérum.

Ce sont les édifices en suspension comme les micelles ou les globules gras qui sont responsables des propriétés du lait : consistance, opalescence, couleur... La teinte blanche opaque du lait est due à la diffusion de la lumière par les micelles de caséine. Le lactosérum apparaît translucide et jaune-verdâtre à cause de la vitamine B2 (riboflavine) qui est un pigment fluorescent hydrosoluble.

Eau	89,2 g
Lactose	4,7 g
Protéines	3,2 g
Lipides	1,6 g
Calcium	0,1 g
Phosphore	0,1 g
Autre	1,1 g
Composition de 100 g de lait.	

Document 3 : déstabilisation du milieu colloïdal lait et caillage

Le pH du lait frais est voisin de 6,5.

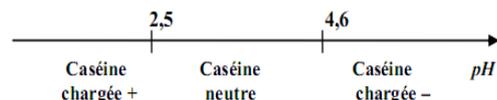
Le lait peut subir une déstabilisation et un caillage (rassemblement des caséines et des matières grasses en dehors du lactosérum sous la forme de flocons très denses et compacts de plus de 1 mm de large : c'est la floculation, le lait est dit « caillé ») avec plusieurs méthodes :

- en jouant assez progressivement sur le pH par exemple, tout en agitant, afin d'empêcher la répulsion entre micelles et/ou entre globules gras. Ces particules se réunissent alors sous forme de flocons. Le caillage a lieu à 40°C de façon optimale avec cette méthode.
- On peut aussi, afin d'avoir le même résultat, sans toucher aux charges micellaires ou globulaires, ajouter du sel : la force ionique du lait augmente, la répulsion entre micelles ou globules gras se fait moins sentir.
- L'ajout d'alcool dans le lait permet une diminution de la force coulombienne et on obtient le même effet.
- Enfin, l'ajout de présure (enzyme présente dans la caillette, quatrième estomac, du veau sevré) permet la coagulation : la partie hydrophile de la caséine est rompue, par l'enzyme, les micelles s'attirent alors et se restructurent ainsi que les globules gras. Le lait caillé à nouveau mais avec une perte en caséine déstructurée de l'ordre de 5% pour les fromages fabriqués de cette façon.

Document 4 : caséine et pH

La caséine est une très longue protéine (donc un polymère naturel puisqu'un enchaînement d'un grand nombre d'acides aminés) ayant la forme d'un tube dont une des extrémités est plutôt hydrophile et l'autre extrémité hydrophobe.

La caséine peut être chargée au niveau de sa partie hydrophile : cette charge de la caséine varie avec le pH. Ainsi, pour un pH supérieur à 4,6 la caséine est globalement chargée négativement. Elle est neutre entre un pH 2,5 et 4,6. Puis devient positive en milieu très acide.



Document 5 : données physicochimiques

Nom	Données physico-chimiques
Acide éthanoïque	<ul style="list-style-type: none">Soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétoneUn ajout de 20 mL d'acide éthanoïque à 20% en volume permet à 100mL de solution initialement à un pH de 6,5 de baisser le pH d'environ 3 unités.
Acétone	<ul style="list-style-type: none">Très soluble dans l'eauBon solvant des matières grasses, même à froid
Caséine	<ul style="list-style-type: none">Insoluble en solution aqueuse lorsqu'elle n'est pas chargéeInsoluble dans l'acétone, particulièrement à froidTempérature de fusion : environ 280 °C

Document 6 : différents modes de séparation d'une phase solide et d'une phase liquide au laboratoire

- Avec un tamis à gros trous, pour des particules excédant 3 mm de diamètre
- En utilisant une gaze de coton positionnée dans un tamis, pour des particules denses de plus de 0,5 mm de diamètre
- En utilisant une filtration sur Büchner si les particules ne sont pas trop denses ou pour un essorage poussé.
- En utilisant un papier filtre sur un entonnoir : si la quantité de solide n'est pas trop importante.

Document 7 : différents modes d'essorage et séchage d'une substance solide au laboratoire

- Sur filtre Büchner, avec éventuellement une feuille de papier d'aluminium au-dessus,
- Sur papier absorbant si c'est bien compact.
- Dans une étuve à une température inférieure à celle de fusion du solide à sécher, pour terminer.

Partie expérimentale

(*) Proposer un protocole complet et précis afin d'obtenir la caséine contenue dans 100 mL de lait demi-écrémé en vérifiant que le lait est bien frais au départ et en évaluant expérimentalement la masse de caséine sèche obtenue.

Matériel à disposition :

Lait demi-écrémé, acide éthanoïque à 20% en volume, acétone, glace pour bain glacé (dans capsule métallique), eau du robinet et eau distillée

pH mètre et solutions tampon, capsule métallique pour bain glacé, cristallisateur pour bain-marie, papier absorbant, système de filtration sur Büchner avec filtres ronds, tamis (passoire) et gaze de coton, étuve à 100°C, agitateur en verre, thermomètre, plaque chauffante.

éprouvette, bécher de différentes tailles, pipette graduée de 20,0 mL et sa poire, boîte de pétri, feutre à verre.

Une fois validé en classe, mettre en place le protocole afin d'obtenir la caséine.

Partie synthèse

Faire un grand schéma résumant et faisant visualiser les différents constituants du lait et leurs interactions entre eux. L'utilisation de la couleur est vivement conseillée.

II Fabrication d'une colle et utilisation

Références : Marie Terrien, Josette Fournier, chimie du petit déjeuner, collection formation, p.125 et suivantes
 Mireille Defranceschi, La chimie au quotidien, Bréal, chapitre 7 « Le bricolage »
 Alice Pedregosa et Béatrice Salviat, Matière et matériaux : de quoi est fait le monde ? Belin pour la science, 2010, p.247

Document 1 : pourquoi une colle colle-t-elle ?

La réponse n'est pas simple à donner. L'adhésion résulte de différents phénomènes tant physiques que chimiques et la science de l'adhésion reste un domaine de recherche de pointe.

L'image la plus simple d'une colle est celle d'un ensemble de longues molécules de polymères, dissoutes ou dispersées dans un solvant qui est un liquide volatil. Lorsque la colle est étalée, le solvant s'évapore, les molécules de polymères restent en place, leurs déplacements relatifs sont de plus en plus contraints et finissent par être complètement impossibles : la colle est solide (Figure 1). Ce cas est celui des colles dites à prise physique. Dans certaines colles, il se produit même des réactions de réticulation entre chaînes de polymères (ces réactions peuvent être dues à l'apport d'un durcisseur, comme c'est le cas des colles à deux composants), on parle alors de prise chimique (Figure 2). Lors du séchage, on perçoit généralement une odeur plus ou moins agréable, c'est celle du solvant. Ainsi un tube ou un bâton de colle doivent-ils être correctement fermés pour ne pas sécher. Lorsqu'un mince film de colle est étalé entre deux objets à coller, des interactions s'établissent entre les molécules de polymères et les sites de surface des objets. Dans certains cas ces interactions peuvent être de nature physique (forces de Van der Waals par exemple) ou bien de nature chimique (il y a création de véritables liaisons chimiques entre la colle et le support). Par exemple, dans le cas de la cellulose, les colles phénoliques réagissent en formant des liaisons hydrogène (Figure 3) alors que les colles isocyanates forment des liaisons chimiques avec les sites -OH de la cellulose (Figure 4).

La présence de telles liaisons est une des raisons justifiant l'existence de plusieurs familles de colles. Les physico-chimistes qui comprennent de mieux en mieux les principes fondamentaux de l'adhésion proposent des colles toujours mieux adaptées à des usages spécifiques.

Rappel : la cellulose est le composé majoritaire du bois et de ses dérivés (carton, papier...)

Figure 1 : Schéma des étapes de la prise physique d'une colle

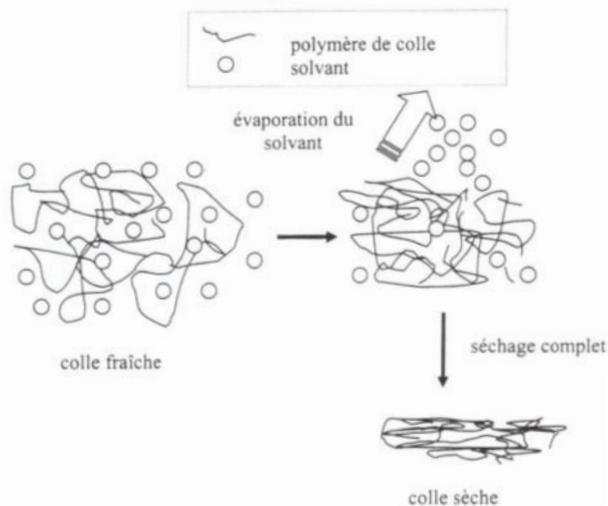


Figure 2 : Schéma de la prise chimique d'une colle

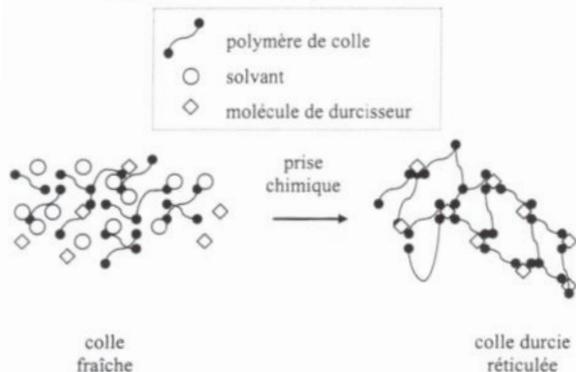


Figure 3 : Liaisons hydrogène fortes entre les fibres cellulose et les groupes -OH d'une colle phénolique.

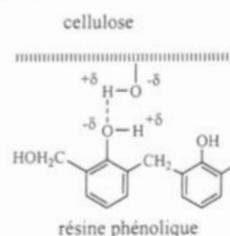
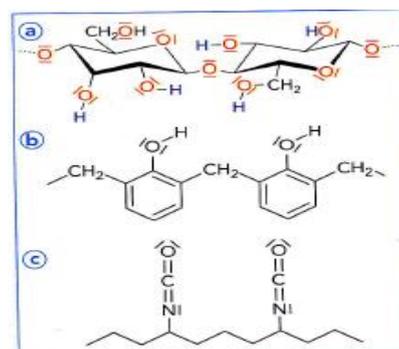
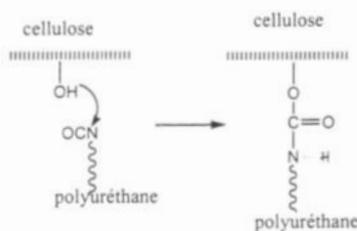


Figure 4 : Liaisons chimiques entre les groupes -OH des fibres cellulose et les groupes isocyanates des colles polyuréthanes.



Doc. 1 Motifs de la cellulose (a), d'adhésifs phénolique (b) ou isocyanate (c).

Document 2 : les propriétés d'une bonne colle ou d'un bon adhésif

- Avoir une bonne mouillabilité avec son support (voir fiche sur les relations entre structure et comportement)
- Un bon durcissement sans pour autant être cassant pour permettre de légères déformations et supporter les tensions (voir figures 1 et 2 du document précédent)
- Présenter une excellente adhésion à son support : les colles les plus fortes sont celles présentant des liaisons les plus fortes (voir figures 3 et 4 du document précédent pour quelques exemples)

Un test permettant de connaître la qualité d'une colle sur son support est décrit dans le texte ci-dessous :

La cohésion entre deux solides peut aisément être étudiée grâce à un de ces nombreux types de colles que nous proposons les magasins de bricolage. Pour distinguer un mauvais collage d'un bon (Fig. 4 où la colle est représentée en rouge), il suffit après application et séchage d'exercer une traction pour séparer les éléments A et B. Lorsque la colle se rompt trop facilement tout en collant bien à A et à B (a), c'est qu'elle manque de cohésion : le collage est mauvais. Il en est de même si la colle adhère bien à A mais pas à B (b). Le collage est déclaré bon lorsque la rupture a lieu dans l'un des deux solides (ici le matériau A) réunis par la colle, qui adhère bien à A et également à B (c). Ainsi, la qualité d'une colle tient à sa bonne adhésion aux substrats en regard, et à une cohésion suffisante. Dans le cas d'un bon collage, la rupture se fera à l'intérieur de l'un des deux solides. N'oublions pas le problème du choix de la colle. Il est fonction de nombreux

critères liés à la nature même (physique et chimique) des solides, aux conditions auxquelles sera soumis l'assemblage, à la forme liquide ou solide de l'adhésif, et à ses caractéristiques de mouillabilité.

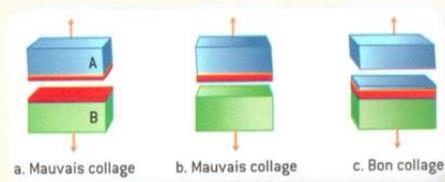


Fig. 4 Divers modes de clivage de deux solides collés entre eux. Dans le bon collage, la rupture ne se fait pas dans l'épaisseur de la colle représentée en rouge (a) ou au contact d'un solide (b), mais à l'intérieur d'un des deux solides A ou B (c).

Document 3 : fabrication d'une colle à la caséine et essai de collage

Cette recette est simple à mettre en œuvre, est garantie sans aucun solvant, est écologique et économique.

- Peser une certaine masse de la caséine. La mettre dans un petit gobelet en plastique.
- Diviser cette masse par 3 pour trouver la masse d'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) à rajouter. Produit très corrosif.
- Diviser toujours cette masse par 7 pour trouver la masse de carbonate de sodium anhydre à ajouter. Ne diviser la masse que par 2,6 si le carbonate de sodium est décahydraté.
- Touiller avec une touillette et rajouter quelques gouttes d'eau afin d'obtenir une pâte.
- Répartir le gel obtenu avec la touillette au centre d'une surface de carton, bois, plastique.
- Placer l'autre morceau de carton, bois plastique puis appuyer en effectuant une pression du centre vers le bord sur la paille. Si la mixture déborde, laver le pourtour immédiatement avec du papier absorbant.
- Laisser sécher 10 mn au moins avant de tester la qualité de la colle obtenue.

Document 4 : mécanisme de durcissement de la colle à la caséine

Après dissolution dans l'eau de la chaux éteinte, les groupements $-COOH$ présents sur la tête hydrophile de la caséine réagissent avec les ions hydroxydes en donnant des groupements carboxylates COO^- pour former des ions caséinates. Ces derniers réagissent alors avec les ions sodium Na^+ provenant de la dissolution de l'autre composé pour donner la caséinate de sodium solide par « réunion » d'ions. Celle-ci forme à cette étape un « sol » dans la phase dispersante eau liquide dans un premier temps. Puis les ions sodium sont rapidement remplacés par des ions calcium. Avec leurs charges $+II$, ils permettent de mettre en contact deux groupements carboxylates de deux caséinates différents, ce qui est à l'origine d'une *réticulation* de ces grands ions qui emprisonne l'eau dans ses « méandres » pour former un « gel » qui est la colle.

Lorsque l'eau s'évapore, les ions calcium jouent leur rôle de durcisseur : la colle réticulée durcit en séchant, le gel perdant toute son eau par évaporation et devenant solide.

Partie expérimentale

Préparer la colle à la caséine à partir d'une masse de 3,0 g de caséine fraîchement préparée et sortie de l'étuve et tester l'effet de cette colle sur du carton, du bois et du plastique. La colle à la caséine est-elle une bonne colle d'après l'expérience ?

Partie synthèse scientifique (à faire à la maison)

1) Colle à la caséine : établir une synthèse scientifique a) sur la fabrication de la colle à la caséine b) sur sa prise sur le carton en utilisant uniquement des schémas et des mots clefs à partir des documents fournis et des résultats de l'expérience de collage. On indique que la colle à la caséine ne possède pas de groupements pouvant réagir *chimiquement* avec son support. Elle possède des groupements pouvant former des liaisons H. La qualité du langage scientifique et la concision des idées seront grandement pris en compte.

2) Résine époxy a) Montrer, en utilisant la formule de Young-Dupré, qu'un liquide qui a moins d'affinité avec le solide, mouille moins sur ce solide. On illustrera notamment par deux schémas comparatifs.

b) Pour obtenir un bon collage, θ doit-il plutôt valoir 15° ou plutôt 85° ? Qu'est-ce qu'un mouillage parfait ? Que vaut alors θ ?

c) L'adhésion d'une résine époxy ($\gamma_{LV} = 44,0 \text{ mJ.m}^{-2}$) est-elle plus satisfaisante sur une surface en polyéthylène ($\gamma_{SV} = 31,0 \text{ mJ.m}^{-2}$; $\gamma_{SL} = 41,0 \text{ mJ.m}^{-2}$) ou sur une surface en aluminium ($\gamma_{SV} = 500 \text{ mJ.m}^{-2}$; $\gamma_{SL} = 456 \text{ mJ.m}^{-2}$) ?